

**ESPECTROSCOPIA "PUMP-PROBE" DE  
INFRAVERMELHO+RAIOS-X APLICADA A  
ESTUDOS DA DINÂMICA NUCLEAR DE  
SISTEMAS MOLECULARES EM ESTADOS  
ELETRÔNICOS EXCITADOS DE CAMADA  
INTERNA**

Viviane Costa Felicíssimo

UFMG-ICEEx/DQ.635

T.244

Viviane Costa Felicíssimo

**ESPECTROSCOPIA "PUMP-PROBE" DE  
INFRAVERMELHO+RAIOS-X APLICADA A  
ESTUDOS DA DINÂMICA NUCLEAR DE  
SISTEMAS MOLECULARES EM ESTADOS  
ELETRÔNICOS EXCITADOS DE CAMADA  
INTERNA**

Tese apresentada ao Curso de Doutorado do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química.

Área de concentração: Físico Química Teórica.

Orientador: Prof. Dr. Amary Cesar Ferreira.

Universidade Federal de Minas Gerais

Belo Horizonte

Departamento de Química/ICEEx – UFMG

2006

---

F314e Felicíssimo, Viviane Costa  
2006 Espectroscopia "pump-probe" de infravermelho+  
T raios-X aplicada a estudos da dinâmica nuclear  
de sistemas moleculares em estados eletrônicos ex-  
citados de camada interna. — Belo Horizonte:  
UFMG/Departamento de Química — ICEX, 2006.

108p.: il.

Tese (doutorado) UFMG. ICEX. Dep. de Química  
Orientador: Amary Cesar Ferreira

1- Espectroscopia. 2- Pump-probe. 3- Raios-X.

I- .Título II- Orientador

## DEDICATÓRIA

---

*Este trabalho é dedicado aos meus queridos pais Antonio Carlos Felicíssimo e Maria da Glória Costa Felicíssimo.*

### AGRADECIMENTOS

- Ao bom Deus pelas bênçãos concedidas.
- Ao Prof. Amary Cesar, os meus sinceros agradecimentos pelo valioso conhecimento transmitido e por todo trabalho dedicado na orientação desta tese de doutorado.
- Ao Prof. Faris Gel'mukhanov pela orientação e por todo ensinamento dado durante o período de doutorado sanduíche.
- Ao Prof. Hans Ågren por ter permitido que eu o fizesse parte do seu grupo de pesquisa durante o período de doutorado sanduíche.
- Meus sinceros agradecimentos ao Freddy pelos trabalhos desenvolvidos em colaboração e, principalmente, pelo trabalho dedicado à programação do programa *eSPec*.
- Ao Ivo e Viktor pela colaboração em trabalhos desenvolvidos.
- Meus profundos agradecimentos a Katia e Márcia pela amizade e pela força dadas nos momentos difíceis.
- Aos amigos Jarbas e Marcelo por promoverem um ambiente de trabalho harmonioso.
- Ao Ivanildo pela amizade e pelas valiosas discussões científicas.
- Às queridas amigas Tati e Flavinha por estarem sempre me presenteando com momentos de alegria.
- À Cláudia pela amizade sacramentada desde a infância por momentos inquecíveis.
- À Danielle, Susan, Denise e Rejane pela amizade constante.
- Ao Óscar, Barbara, Cornel, Matteo, Teresa e Hendrina por estarem ao meu lado em momentos tão difíceis, tornando os meus dias mais felizes.

## AGRADECIMENTOS

---

- A todas as pessoas que contribuíram de alguma forma para o desenvolvimento deste trabalho.
- A todos os meus amigos e familiares pelo carinho constante.
- Aos meus amados pais e irmãos, as alegrias da minha vida, pelo amor incessante.
- À Mariana, *minha querida* sobrinha, pela paz infinita que sinto quando te carrego nos braços e por todos sorrisos concedidos.
- Ao meu amado Jader pelo o apoio, força e compreensão dados em todos os momentos durante o desenvolvimento deste trabalho.
- Ao CNPq pela bolsa de doutorado e à CAPES pela bolsa de doutorado sanduíche concedidas.

*"O homem é aquilo em que acredita."*

**Anton Chekhov**

### ARTIGOS INCLUÍDOS NESTA TESE

1. F.F. Guimarães, V. Kimberg, V.C. Felicíssimo, F. Gel'mukhanov, A. Cesar, e H. Ågren, *IR - X-ray pump-probe spectroscopy of the NO molecule*, Phys. Rev. A **72**, 012714 (2005).
2. F.F. Guimarães, V. Kimberg, V.C. Felicíssimo, F. Gel'mukhanov, A. Cesar, e H. Ågren, *Phase sensitive X-ray absorption driven by strong infrared fields*, Phys. Rev. A **71**, 043407 (2005).
3. V.C. Felicíssimo, I. Minkov, F.F. Guimarães, F. Gel'mukhanov, A. Cesar, e H. Ågren, *A theoretical study of the role of the hydrogen bond on core ionization of the water dimer*, Chem. Phys. **312**, 311 (2005).
4. V.C. Felicíssimo, F.F. Guimarães, F. Gel'mukhanov, A. Cesar, e H. Ågren, *The principles of IR - X-ray pump-probe spectroscopy. Applications on proton transfer in core ionized water dimer*, J. Chem. Phys. **122**, 094319 (2005).
5. V.C. Felicíssimo, F.F. Guimarães, A. Cesar, F. Gel'mukhanov, e H. Ågren, *Proton transfer mediated by the vibronic coupling in OK core ionized states of glyoxalmonoxime studied by infrared - x-ray pump-probe spectroscopy*, (em manuscrito).

### ARTIGOS NÃO INCLUÍDOS NESTA TESE

1. V.C. Felicíssimo, F.F. Guimarães e F. Gel'mukhanov, *Enhancement of the recoil effect in x-ray photoelectron spectra of molecules driven by a strong ir field*, Phys. Rev. A **72**, 023414 (2005).
2. V. Kimberg, F.F. Guimarães, V.C. Felicíssimo e F. Gel'mukhanov, *Phase sensitive wave packet dynamics caused by break down of rotating wave approximation*, Phys. Rev. A **73**, 023409 (2005).



## PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

---

### DISSERTAÇÃO DE LICENCIATURA EM FILOSOFIA

V.C. Felicíssimo, *Infrared - X-ray pump-probe spectroscopy*. Dissertação defendida e aprovada no Instituto Real de Tecnologia - KTH, Estocolmo, Suécia, 2005. Orientador: Faris Gel'mukhanov. Chefe do grupo de Química Teórica: Prof. Hans Ågren. Parte desta dissertação de licenciatura é composta pelos artigos 1, 3 e 4 incluídos na presente tese de doutorado.

### ARTIGOS INCLUÍDOS NESTA TESE

1. Participação nas discussões pertinentes à elaboração do problema, ao desenvolvimento do trabalho e à análise dos resultados.
2. Participação nas discussões pertinentes à elaboração do problema, ao desenvolvimento do trabalho e à análise dos resultados.
3. Participação nas discussões pertinentes à elaboração do problema. Participação no desenvolvimento do trabalho, execução dos cálculos, análise dos resultados e redação do artigo.
4. Participação nas discussões pertinentes à elaboração do problema. Participação direta no desenvolvimento do trabalho. Responsável pela execução dos cálculos, análise dos resultados, e redação do artigo.
5. Responsável pela elaboração do problema. Participação no desenvolvimento da teoria. Responsável pelo desenvolvimento do trabalho, execução dos cálculos, análise dos resultados e redação do artigo.

# Sumário

Lista de Figuras . . . . .	xv
Lista de Tabelas . . . . .	xxi
Lista de Símbolos . . . . .	xxii
Resumo . . . . .	xxiii
Abstract . . . . .	xxiv
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Teoria da Espectroscopia Pump-Probe de IV+Raios-X</b>	<b>6</b>
2.1 Teoria de Perturbação Dependente do Tempo . . . . .	8
2.2 Interação da Radiação com a Matéria . . . . .	12
2.3 Amplitude e Probabilidade de Transições Quânticas Induzidas por Radiação Eletromagnética . . . . .	15
2.3.1 Interação de Primeira Ordem: Processos de um Fóton . . . . .	15
2.3.2 Interação de Segunda Ordem: Processos de Dois Fótons . . . . .	18
2.4 Amplitude de Transição Quântica Para o Processo Pump-Probe de IV+RX . . . . .	20
2.5 Tempo de Meia Vida de Estados Excitados . . . . .	24
2.6 Amplitude de Transição Quântica Para o Processo Pump-Probe de IV+Raios-X para uma Molécula . . . . .	25
2.7 Interferência Vibracional na Espectroscopia Pump-Probe de IV+RX .	32
<b>3 Métodos Computacionais</b>	<b>35</b>
3.1 Hartree-Fock . . . . .	35
3.2 Multiconfiguracional do Campo Autoconsistente (MCSCF) . . . . .	38
3.3 Teoria do Funcional de Densidade (DFT) . . . . .	39

<b>4</b>	<b>Espectros Pump-Probe de IV+Raios-X do Monóxido de Nitrogênio</b>	<b>42</b>
4.1	Introdução . . . . .	42
4.2	Detalhes de Cálculos . . . . .	44
4.3	A Absorção de Raios-X $O1s \rightarrow 2\pi$ do NO na Presença da Radiação IV	47
4.3.1	O Papel da Fase do IV sobre a Trajetória do Pacote de Onda e o Efeito do Renascimento . . . . .	47
4.3.2	As Oscilações de Rabi . . . . .	50
4.3.3	O Espectro de Absorção de Raios-X do NO na Presença de uma Radiação IV Incoerente . . . . .	52
4.3.4	O Espectro de Absorção de Raios-X do NO na Presença da Radiação IV Coerente . . . . .	54
<b>5</b>	<b>Aplicação da Espectroscopia Pump-Probe de IV+Raios-X no Estudo da Transferência de Próton no Dímero de Água em seu Estado Eletrônico Ionizado de Camada Interna</b>	<b>60</b>
5.1	Introdução . . . . .	60
5.2	Aspectos Computacionais . . . . .	62
5.3	Resultados e Discussão . . . . .	65
5.3.1	O Dímero de Água e a Fotoionização de Raios-X sem o IV . . . . .	65
5.3.2	A Fotoionização de Raios-X com o IV . . . . .	71
<b>6</b>	<b>Acoplamento Vibrônico entre Estados Eletrônicos Ionizados de Camada Interna Intermediado pela Dinâmica de Transferência de Próton Intramolecular na Glioxalmonoxima</b>	<b>81</b>
6.1	O Modelo Teórico . . . . .	83
6.1.1	Os Estados Eletrônicos Ionizados de Camada Interna . . . . .	84
6.1.2	Probabilidade de Fotoionização de Raios-X Guiada por uma Intensa Radiação IV . . . . .	85
6.1.3	O Operador Hamiltoniano $\mathcal{H}$ . . . . .	86
6.1.4	A Magnitude da Constante de Acoplamento $A$ e a Relação entre as Representações Diabática e Adiabática . . . . .	87
6.2	Aspectos Computacionais . . . . .	88
6.3	Resultados e Discussão . . . . .	91

## SUMÁRIO

---

6.3.1	As Curvas de Energia Potencial dos Estados Eletrônicos Fundamental e Ionizados de Camada Interna . . . . .	91
6.3.2	As Energias Orbitais versus o Acoplamento Vibrônico . . . . .	92
6.3.3	A Orientação Molecular . . . . .	94
6.3.4	A Duração do Pulso de Radiação Infravermelho . . . . .	95
6.3.5	A Fotoionização de Raios-X . . . . .	96
<b>7</b>	<b>Conclusões</b>	<b>102</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>104</b>

## Lista de Figuras

2.1	Interação das radiações de IV e RX com os estados quânticos da matéria.	29
2.2	Interferência entre os canais de excitação do elétron de camada interna por um e dois fótons. . . . .	34
4.1	Formação do espectro de absorção de raios-X $O1s$ do monóxido de nitrogênio ( $X^2\Pi \rightarrow ^2\Sigma^-$ ) excitado vibracionalmente por um pulso de radiação infravermelho de alta intensidade. $\Omega = \omega_X - \omega_{c0}, \omega_{c0} = 531,30$ eV. $\varphi_L = 0$ . $\omega_L = \omega_{10} = 0,241$ eV. $\mathbf{e}_L \uparrow\uparrow \mathbf{d}$ . $\tau_L = 100$ fs. Os pacotes de onda em diferentes tempos da propagação do estado fundamental e os espectros de raios-X correspondentes são indicados por A, B e C. (A) $I_L = 0$ , $\tau_X = 15$ fs. (B) $I_L = 2,3 \times 10^{12}$ Wcm $^{-2}$ , $\tau_X = 3$ fs, $\Delta t = 1035$ fs. (C) $I_L = 2,3 \times 10^{12}$ Wcm $^{-2}$ , $\tau_X = 3$ fs, $\Delta t = 1025$ fs. (D) $I_L = 2,3 \times 10^{12}$ Wcm $^{-2}$ , $\tau_X = 15$ fs, $\Delta t > 2(\tau_L + \tau_X)$ . . .	43
4.2	Variação do momento de dipolo permanente do estado eletrônico fundamental do NO calculado para dois conjuntos distintos de bases atômicas, aug-cc-pVDZ (linha com asteriscos) e aug-cc-pVTZ (linha com circunferências), em função da distância internuclear $r$ . A curva de energia potencial em u.a. está representada em linha contínua. . .	47
4.3	Trajetória (valor esperado da posição ( $\bar{r}(t)$ ) ao longo do tempo $t$ ) do pacote de onda do estado fundamental do NO orientado no espaço ( $\mathbf{d} \uparrow\uparrow \mathbf{e}_L$ ) para diferentes fases ( $\varphi_L$ ) do pulso de radiação IV. Os parâmetros do pulso de IV são: $t_L=700$ fs, $\tau_L=100$ fs, $k_L=1$ , $I_L=2,3 \times 10^{12}$ Wcm $^{-2}$ e $\omega_L = \omega_{10}=0,241$ eV. $T_a \approx 1210$ fs é o tempo de renascimento. . . . .	48

- 4.4 Dependência das contribuições  $\bar{a}_\nu$  dos estados vibracionais  $\nu=0,1,2,3$  no pacote de onda do estado eletrônico fundamental ( $\phi(t)$ ) com a fase da radiação IV em função do tempo:  $\Delta a_\nu = \bar{a}_\nu(\varphi_L = 0, t) - \bar{a}_\nu(\varphi_L = \pi/2, t)$ .  $I_L=2,3 \times 10^{12} \text{ Wcm}^{-2}$ ,  $\omega_L = \omega_{10}=0,241 \text{ eV}$ ,  $t_L=700 \text{ fs}$ ,  $\tau_L=100 \text{ fs}$  e  $k_L=1$ . As setas verticais indicam o tempo em que a intensidade da radiação IV é duas vezes menor que o seu valor máximo  $I_L$ . Os gráficos da esquerda e direita mostram, respectivamente, as partes real e imaginária de  $\Delta a_\nu$ . . . . . 49
- 4.5 População ( $\rho_\nu(t) = |\langle \nu | \phi(t) \rangle|^2$ ) dos níveis vibracionais ( $\nu = 0, 1, 2, 3$ ) do estado fundamental do NO espacialmente orientado ( $\mathbf{e}_L \uparrow \uparrow \mathbf{d}$ ) para pulsos de IV ( $\zeta_L$ ) com diferentes tempos de duração ( $\tau_L$ ) e diferentes formas ( $k_L$ ): (a)  $\tau_L=100 \text{ fs}$  (pulso curto),  $t_L=700 \text{ fs}$  e  $k_L=1$  (pulso na forma de uma Gaussiana); (b)  $\tau_L=1 \text{ ps}$  (pulso longo),  $t_L=2 \text{ ps}$  e  $k_L=3$  (pulso retangular). No caso (b) o pulso de IV é desligado lentamente com o tempo de desligamento  $\Delta T \approx 715 \text{ fs}$ . Os parâmetros comuns aos pulsos de IV (a) e (b) são  $I_L=2,3 \times 10^{12} \text{ Wcm}^{-2}$  e  $\omega_L = \omega_{10}=0,241 \text{ eV}$ . . . . . 51
- 4.6 Espectros de absorção de raios-X O1s do NO excitado vibracionalmente nos níveis  $\nu = 0, 1, 2$  do estado eletrônico fundamental ( $X^2\Pi$ ) para os diferentes estados excitados de camada interna:  $^2\Sigma^-$ ,  $^2\Delta$ ,  $^2\Sigma^+$ . 53
- 4.7 Probabilidade de absorção de raios-X O1s do NO ( $X^2\Pi \rightarrow ^2\Sigma^-$ ) em função de  $\Omega$  para diferentes fases da radiação IV. As curvas  $\langle \varphi_L(0) \rangle$  e  $\langle \varphi_L(\pi/2) \rangle$  são uma média das probabilidades de absorção de raios-X para diferentes orientações da molécula com relação à polarização do IV que equivalem às fases do IV diferindo por um fator de  $\pi$ , ( $\varphi_L$  e  $\varphi_L + \pi$ ).  $\Omega = \omega_X - \omega_{c0}$ ,  $\omega_{c0} = 531,30 \text{ eV}$ . (a)  $I_L=1,5 \times 10^{12} \text{ Wcm}^{-2}$  e (b)  $I_L=2,3 \times 10^{12} \text{ Wcm}^{-2}$ . Os demais parâmetros do pulso de IV e raios-X são:  $\omega_L = \omega_{10}=0,241 \text{ eV}$ ,  $\Delta t=610 \text{ fs}$  e  $\tau_X=3 \text{ fs}$ . . . . . 55

4.8	Probabilidade de absorção de raios-X $O1s$ do NO ( $X^2\Pi \rightarrow ^2\Sigma^-$ ) em função de $\Omega$ para diferentes fases da radiação IV. As curvas $\langle\varphi_L(0)\rangle$ e $\langle\varphi_L(\pi/2)\rangle$ são uma média das probabilidades de absorção de raios-X para diferentes orientações da molécula com relação à polarização do IV que equivalem às diferentes fases do IV, $\varphi_L = 0$ e $\varphi_L = \pi/2$ . $\Omega = \omega_X - \omega_{c0}, \omega_{c0} = 531,30$ eV. Os parâmetros do pulso de IV e raios-X são: $I_L=3,0966 \times 10^{13}$ Wcm <sup>-2</sup> , $\omega_L = \omega_{20}=0,4717$ eV, $\Delta t=610$ fs e $\tau_X=3$ fs. . . . .	56
4.9	Diferença entre as probabilidades de absorção de raios-X de fases do IV $\varphi_L = 0$ e $\varphi_L = \pi/2$ em função de $\Omega$ ( $\Omega = \omega_X - \omega_{c0}, \omega_{c0} = 531,30$ eV), para diferentes durações do pulso de raios-X ( $\tau_X$ ). $I_L=2,3 \times 10^{12}$ Wcm <sup>-2</sup> e $\Delta t=610$ fs. . . . .	57
4.10	Probabilidade de absorção de raios-X $O1s$ do NO ( $X^2\Pi \rightarrow ^2\Sigma^-$ ) em função da duração do pulso de raios-X ( $\tau_X$ ) para diferentes fases ( $\varphi_L$ ) da radiação IV (gráfico inferior). O gráfico superior mostra a diferença entre probabilidades de absorção de raios-X de fases $\varphi_L = 0$ e $\varphi_L = \pi/2$ em função de $\tau_X$ para diferentes valores de $\Omega$ . $I_L=2,3 \times 10^{12}$ Wcm <sup>-2</sup> e $\Delta t=610$ fs. No gráfico inferior $\Omega=0,4$ eV. . . . .	58
5.1	Estrutura de equilíbrio do estado eletrônico fundamental do dímero de água. . . . .	61
5.2	Superfícies de energia potencial dos estados eletrônicos fundamental e ionizados de camada interna $O_d(1s^{-1})$ e $O_r(1s^{-1})$ do dímero de água. . . . .	63
5.3	Variação das componentes cartesianas do momento de dipolo permanente do dímero de água em função da coordenada nuclear $r(O-H)$ . . . . .	64



5.4	Curvas de energia potencial ao longo das distâncias interatômicas $r(\text{O-H})$ e $R(\text{O-O})$ para os estados eletrônicos fundamental e ionizados de camada interna do dímero de água. As curvas de energia potencial dos estados eletrônicos com vacância de um elétron nos átomos de oxigênio doador e receptor são mostradas, respectivamente, por linhas contínua e tracejada. Dois canais qualitativamente diferentes de ionização $\text{O}_d(1s^{-1})$ são representados: (I) fotoionização de raios-X direta e (II) ionização de camada interna na região de transferência do próton a partir do estado eletrônico fundamental vibracionalmente excitado. . . . .	67
5.5	Espectro fotoeletrônico de raios-X do dímero de água. A seta vertical indica o potencial de ionização $\text{O}(1s^{-1})$ teórico (538,83 eV) para o monômero de água. . . . .	68
5.6	Espectro fotoeletrônico de raios-X da molécula de água. $\Gamma=0,08$ eV. Parâmetros espectroscópicos experimentais retirados da ref.[51]. . . .	69
5.7	Propagação do pacote de onda sobre a superfície de energia potencial do estado ionizado de camada interna $\text{O}_d(1s^{-1})$ do dímero de água. .	71
5.8	Formação do espectro de fotoionização $\text{O}_d(1s^{-1})$ do dímero de água na presença de um pulso de IV de alta intensidade. A, TP e B representam os pacotes de onda do estado fundamental e as respectivas bandas no espectro de fotoionização de raios-X para diferentes tempos de atraso, $\Delta t = t_X - t_L$ : (A) $\Delta t = -20$ fs, (TP) $\Delta t = 7,54$ fs e (B) $\Delta t = 12,11$ fs. Foram usados os seguintes parâmetros nas simulações: $t_L = 60$ fs, $\tau_L = 7,9$ fs, $I_L = 5,4 \times 10^{14}$ $\text{Wcm}^{-2}$ , $\varphi = 0$ , $\theta = \pi/2$ , $\varphi_L = 3,8$ rad, $\omega_L = 0,45$ eV e $\tau_X = 2,2$ fs. . . . .	72
5.9	População ( $\rho_\nu(t) =  \langle \nu   \phi(t) \rangle ^2$ ) dos níveis vibracionais ( $\nu = 0, 1, 2, \dots, 24$ ) dos modos de estiramento O-H em diferentes tempos da propagação do pacote de onda do estado fundamental do dímero de água espacialmente orientado ( $\varphi = 0$ e $\theta = \pi/2$ ). Os parâmetros do pulso de IV são: $t_L = 60$ fs, $\tau_L = 7,9$ fs, $I_L = 5,4 \times 10^{14}$ $\text{Wcm}^{-2}$ , $\varphi_L = 3,8$ rad e $\omega_L = 0,45$ eV. . . . .	74

5.10 Trajetória (valor esperado da posição ( $\bar{r}(t)$ )) do pacote de onda do estado fundamental do dímero de água orientado no espaço ( $\varphi=0$ e $\theta = \pi/2$ ) para diferentes fases ( $\varphi_L$ ) do pulso de radiação IV. Os parâmetros do pulso de IV são: $t_L=60$ fs, $\tau_L=7,9$ fs, $I_L=5,4 \times 10^{14}$ Wcm <sup>-2</sup> e $\omega_L=0,45$ eV. . . . .	75
5.11 Espectros pump-probe de IV+RX do dímero de água para diferentes tempos de atraso ( $\Delta t$ ), diferentes fases ((a) $\varphi_L = 3,8$ rad e (b) $\varphi_L = 3,8 - \pi/2$ rad) e diferentes orientações do sistema molecular com relação ao vetor polarização do IV: $\varphi = 0$ (linha contínua) e $\varphi = \pi$ (linha tracejada) para $\theta = \pi/2$ . $\tau_L=7,9$ fs, $I_L=5,4 \times 10^{14}$ Wcm <sup>-2</sup> , $\omega_L=0,45$ eV e $\tau_X=2,2$ fs. . . . .	77
5.12 Espectros pump-probe de IV+RX do dímero de água orientado aleatoriamente no espaço de acordo com as equações (5.5) e (5.6) para os painéis (a) e (b), respectivamente. São considerados diferentes tempos de atraso ( $\Delta t$ ). São utilizados os seguintes parâmetros: $\tau_L=7,9$ fs, $I_L=5,4 \times 10^{14}$ Wcm <sup>-2</sup> , $\omega_L=0,45$ eV e $\tau_X=2,2$ fs. No painel (a) $\varphi_L=3,8$ rad. No painel (b) são consideradas diferentes fases da radiação IV: $\varphi_L=3,8$ rad (linha contínua) e $\varphi_L=(3,8-\pi/2)$ rad (linha tracejada). . . . .	78
5.13 Espectros pump-probe de IV+RX do dímero de água para diferentes tempos de atraso ( $\Delta t$ ) usando um pulso longo de raios-X ( $\tau_X=10$ fs). $\tau_L=7,9$ fs, $I_L=5,4 \times 10^{14}$ Wcm <sup>-2</sup> , $\varphi_L=3,8$ rad e $\omega_L=0,45$ eV. a) Espectros do dímero de água orientado aleatoriamente (veja eq.(5.6)). b) Espectros para diferentes orientações do dímero de água. $\theta = \pi/2$ . A intensidade do espectro de raios-X para $I_L = 0$ foi reduzida pela metade. Os espectros para $\varphi = \pi/2$ e $\varphi = 3\pi/2$ e $\theta = 0$ , não são mostrados porque eles quase coincidem com espectro para $I_L = 0$ . . . . .	79
6.1 Glioxalmonoxima (GM) e 2-nitrosoetenol (NE). . . . .	82
6.2 Curvas de energia potencial dos estados fundamental e ionizados de camada interna ao longo da coordenada nuclear $q$ relacionada com o canal de transferência do próton. . . . .	83

6.3	População dos níveis vibracionais ( $\nu = 0, 1, 2, \dots, 9$ ) devido à atuação do pulso de IV sobre o estado eletrônico fundamental da molécula (GM) espacialmente orientada: $\vec{e}_L \parallel x$ . $t_L=200$ fs, $\tau_L=10$ fs, $I_L=2,3 \times 10^{14}$ Wcm <sup>-2</sup> , $\varphi_L=0,53$ rad e $\omega_L = \omega_{10}=0,33$ eV. Esta é a composição constante do pacote de onda após o pulso de IV ter deixado o sistema molecular. . . . .	90
6.4	Variação da energia orbital DFT ao longo da coordenada nuclear $q$ para o conjunto de orbitais ocupados do estado fundamental da GM. . . . .	93
6.5	Orbitais de simetria $\sigma$ da glioxalmonoxima. . . . .	94
6.6	Dependência das componentes cartesianas do vetor momento de dipolo permanente com a coordenada nuclear $q$ da glioxalmonoxima no estado eletrônico fundamental. . . . .	95
6.7	População dos níveis vibracionais devido a atuação do pulso de IV na glioxalmonoxima espacialmente orientada ( $\vec{e}_L \parallel x$ ) no seu estado eletrônico fundamental em função tempo. $I_L=2,3 \times 10^{14}$ Wcm <sup>-2</sup> e $\omega_L = \omega_{40}=0,88$ eV (a) $\varphi_L=4,44$ rad e $t_L=1200$ fs, (b) $\varphi_L=4,34$ rad e $t_L=4000$ fs, (c) $\varphi_L=3,17$ rad e $t_L=6000$ fs, (d) $\varphi_L=4,18$ rad e $t_L=8200$ fs e (e) $\varphi_L=2,75$ rad e $t_L=10500$ fs. As contribuições dos níveis vibracionais $\nu = 0$ e $\nu = 4$ são explicitamente mostradas nesta figura. A contribuição restante é dada principalmente pelos estados vibracionais $\nu = 3$ e $\nu = 5$ . . . . .	97
6.8	Trajetória do pacote de onda no estado eletrônico fundamental da molécula GM espacialmente orientada ( $\vec{e}_L \parallel x$ ) em função do tempo. Os parâmetros do pulso de IV são $t_L=200$ fs, $\tau_L=10$ fs, $I_L=2,3 \times 10^{14}$ Wcm <sup>-2</sup> , $\varphi_L=0,53$ rad e $\omega_L = \omega_{10}=0,33$ eV. . . . .	99
6.9	Espectros pump-probe de IV+raios-X da glioxalmonoxima espacialmente orientada ( $\vec{e}_L \parallel x$ ) para diferentes valores do acoplamento vibrônico entre os estados ionizados de camada interna $O_1(1s^{-1})$ e $O_2(1s^{-1})$ . Os parâmetros da radiação IV são $I_L=2,3 \times 10^{14}$ Wcm <sup>-2</sup> , $t_L=200$ fs, $\tau_L=10$ fs, $\varphi_L=0,53$ rad e $\omega_L = \omega_{10}=0,33$ eV. A duração do pulso de raios-X é $\tau_X=4$ fs. As linhas pontilhada e tracejada são, respectivamente, as probabilidades de fotoionização parciais $P_1(\Omega)$ e $P_2(\Omega)$ definidas na seção 6.1.2. . . . .	100

## Lista de Tabelas

- 4.1 Constantes espectroscópicas [39] usadas nas simulações do monóxido de nitrogênio: frequências vibracionais, constantes anarmônicas, distâncias internucleares, probabilidades de transições  $O1s \rightarrow 2\pi$ ,  $f$ . . . 46

## Lista de Símbolos

DFT	Teoria do funcional de densidade
GM	Glioxalmonoxima
IV	Infravermelho
MCSCF	Multiconfiguracional do campo autoconsistente
NE	2-Nitrosoetenol
NO	Monóxido de nitrogênio
RX	Raios-X
TP	Transferência do próton
TS	Estado de transição
XAS	Espectroscopia de absorção de raios-X
XPS	Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X

## Resumo

Neste trabalho de tese é apresentado um novo tipo de espectroscopia - a espectroscopia pump-probe de IV+raios-X - com resolução temporal que permite o acompanhamento do movimento dos núcleos durante uma reação química ocorrendo na região dos raios-X macios. A espectroscopia pump-probe de IV+raios-X faz uso do conjunto de pulsos pump (bombeador) e probe (de sonda) com tempos de duração da ordem de femtosegundos, onde, primeiramente, o pulso pump de IV excita vibracionalmente o sistema molecular, criando um pacote de onda nuclear que propaga na superfície de energia potencial do estado eletrônico fundamental. Em seguida, para certos tempos de atraso a contar da incidência do pulso IV, um pulso de raios-X promove o pacote de onda para um certo ponto da superfície de energia potencial do estado eletrônico excitado/ionizado de camada interna. O esquema pump-probe desta nova técnica espectroscópica apresentada, permite que os espectros pump-probe de IV+RX sejam dependentes do tempo de atraso entre os pulsos de IV e raios-X, intensidade e fase da radiação IV coerente e duração dos pulsos pump e probe.

A análise ampla da física decorrente da interação dos raios-X com um sistema molecular governado por um laser de IV, bem como o desenvolvimento da teoria que descreve a espectroscopia pump-probe de IV+RX constituem procedimentos necessários à identificação das possíveis aplicações desta técnica espectroscópica.

O trabalho de tese presente inclui o desenvolvimento teórico da espectroscopia pump-probe de IV+RX, bem como as simulações numéricas de aplicações a estudos de propriedades moleculares através do acompanhamento da dinâmica dos átomos de uma molécula durante uma reação fotoquímica. Os diferentes aspectos físicos que podem ser extraídos deste novo tipo de espectroscopia são estudados detalhadamente para a molécula do monóxido de nitrogênio. Nesta tese são apresentadas duas aplicações da espectroscopia pump-probe de IV+RX nos estudos da dinâmica de transferência de próton no dímero de água e na glioxalmonoxima. Na glioxalmonoxima, a transferência do próton intramolecular é acompanhada pelo acoplamento vibrônico entre dois estados ionizados de camada interna  $O(1s^{-1})$ .

## Abstract

In the present thesis it is presented a new type of time resolved spectroscopy - the infrared+x-ray pump-probe spectroscopy - which allows to follow the nuclear motion during a chemical reaction at the soft X-ray region in the electro-magnetic spectrum. The infrared+X-ray pump-probe spectroscopy makes use of a pair of pump and probe pulses with duration in the femtosecond scale. Firstly, the IR pulse excites vibrationally the molecular system, creating a nuclear wave packet which propagates on the ground state potential surface. After that, at a certain delay time from the IR perturbation, a X-ray probe pulse promotes the wave packet to a certain point of the core excited/ionized potential. The pump-probe scheme of this new spectroscopic technique makes the IR+X-ray pump-probe spectra to be very sensitive to the delay time between the IR and X-ray pulses, intensity and phase of the IR coherent light and duration of both pump and probe pulses.

The extensive analysis of the physics behind the interaction of the X-ray field with a molecular system driven by a IR radiation, as well as the theoretical development which describes the IR+X-ray pump-probe spectroscopy are important procedures to identify the possible applications of this spectroscopic technique.

The work of the present thesis includes the theoretical development of the IR+X-ray pump-probe spectroscopy, as well as the theoretical simulations applied to study the molecular properties following the nuclear dynamics during a chemical reaction. The different physical aspects which can be extracted from this new spectroscopic tool are studied in detail for the nitrogen monoxide. Two applications of the IR+X-ray pump-probe spectroscopy in the study of the proton transfer dynamics in water dimer and glyoxalmonoxime are presented. For the glyoxalmonoxime, the intramolecular proton transfer is mediated by the vibronic coupling between two different  $O(1s^{-1})$  core ionized states.

# Capítulo 1

## Introdução

Um dos problemas interessantes da química é a possibilidade de se poder acompanhar passo a passo os movimentos dos átomos que formam uma molécula durante uma reação química. O conhecimento das espécies químicas intermediárias cujas estruturas moleculares unem reagentes e produtos em uma reação, por exemplo as espécies correspondentes a um estado de transição, abre a possibilidade para um entendimento detalhado da dinâmica de reações químicas do ponto de vista microscópico. As espécies de transição de reações químicas elementares são conhecidas existirem por um período de tempo ultracurto, da ordem de algumas dezenas de femtosegundos [1] ( $1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$ ). Somente em meados da década de 80, quando Zewail e colaboradores desenvolveram a técnica de produção e detecção de pulsos de lasers ultra-rápidos, foi possível detectar experimentalmente os estados intermediários de algumas reações químicas [2]. O primeiro resultado experimental obtido por Zewail e colaboradores foi para a dissociação unimolecular do  $\text{ICN} \rightarrow \text{I} + \text{CN}$  cuja dinâmica de fotofragmentação foi acompanhada na escala de femtosegundos [3]. Uma espécie intermediária correspondente ao estado de transição  $\text{I} \cdots \text{CN}$  foi determinada existir por um tempo da ordem ou menor que 50 fs [4]. Assim, pela primeira vez, foi possível conduzir observações experimentais para os movimentos dos núcleos atômicos em escala de tempo menor que um período típico de oscilação ( $\sim 10^{-12} \text{ s}$ ).

A introdução de fontes de pulsos de lasers ultra-rápidos, com duração da ordem de femtosegundos, precipitou um novo ramo da química, a femtoquímica. A femtoquímica pode ser definida como sendo a área da química que permite determinar, em tempo real, a dinâmica seguida pelos átomos de uma molécula em uma reação



## Introdução

---

química, em especial, acompanhar detalhadamente a formação ou quebra de uma ligação de uma molécula. No estudo de processos femtoquímicos é usualmente empregado um sistema de lasers sucessivos que utiliza um pulso bombeador ("pump") e um pulso de prova ou sonda ("probe"). Primeiramente, o pulso bombeador perturba uma molécula, iniciando um processo químico. O pulso de prova atinge essa molécula alguns femtosegundos mais tarde registrando as características do sistema perturbado. Uma seqüência de pulsos de prova, com tempos de atraso controlados, determina, então, a evolução no tempo do(s) processo(s) físico(s) ou químico(s) sob investigação [1, 2]. Este procedimento origina a técnica espectroscópica com resolução temporal conhecida pelo termo em inglês "pump-probe"<sup>1</sup>.

A condução de experimentos utilizando pulsos de lasers de femtosegundos requer não somente uma alta resolução temporal para se acompanhar os movimentos dos núcleos de uma molécula, mas também, mecanismos de excitações adequados para que os estados intermediários de uma reação química possam ser detectados [5]. O mais importante desses mecanismos é o uso de uma radiação coerente, como, por exemplo, a gerada por um laser. Uma radiação é dita ser coerente quando os fótons emitidos por uma fonte estão em sincronia espacial e temporal entre si. Na produção de uma radiação coerente, a emissão de um novo fóton é estimulada por um fóton emitido anteriormente. Desta maneira, os novos fótons emitidos manterão sempre uma diferença de fase constante com relação aos seus antecessores.

Um pulso de laser com duração menor que um período de vibração molecular cria uma superposição coerente dos estados quânticos vibracionais de uma molécula, isto é, um pacote de onda nuclear. Esse pacote de onda também representa um estado coerente do *ensemble* de moléculas excitadas pelo pulso de laser por unidade de tempo e de volume da região de interação. A evolução desse pacote de onda corresponde a uma dinâmica coerente descrita como uma trajetória simples dos movimentos dos núcleos de uma única molécula.

Desde o surgimento da femtoquímica, estudos experimentais e análises teóricas e numéricas da dinâmica dos núcleos em moléculas, têm sido realizados utilizando como ferramenta de análise a espectroscopia do tipo pump-probe abrangendo a região do espectro eletromagnético desde o infravermelho até o visível-ultravioleta [6,

---

<sup>1</sup>Nesta tese, a expressão em inglês "pump-probe" será usada para denominar a ação sucessiva dos pulsos bombeador e de prova de radiação eletromagnética.

7, 8, 9].

A extensão do esquema pump-probe à região dos raios-X é um grande avanço para o campo da ciência de raios-X atual [10]. Os estados eletrônicos de camada interna excitados e/ou ionizados da matéria (átomos e/ou moléculas em fase gasosa, líquida ou sólida), produzidos com o emprego dos raios-X macios (energias entre 100 eV e 1000 eV), são estados quânticos que possuem tempos de meia-vida ultra-curtos, da ordem de  $10^{-16}$  -  $10^{-15}$  segundos. Os orbitais de camada interna correspondem aos orbitais  $1s$  dos átomos do segundo período da tabela periódica,  $2s$  e  $2p$  dos átomos do terceiro período, etc. Por exemplo, o tempo de meia-vida de um estado de camada interna  $1s$  para os elementos do segundo período da tabela periódica, é da ordem de 10 fs [11]. Esses estados eletrônicos altamente energéticos decaem, basicamente, por dois processos eletrônicos [12]. Sucintamente, a vacância criada na camada interna pela absorção de um fóton de raios-X é ocupada por um elétron vindo da camada de valência. Por conservação de energia do processo total, um fóton ou um elétron secundário é emitido com uma energia igual a diferença das energia dos estados eletrônicos final e inicial (com uma vacância na camada interna). Esses são, respectivamente, os processos de decaimento radiativo, onde há a emissão de um fóton de raios-X, e não radiativo, onde um elétron Auger é emitido por vacância interna preenchida.

A dinâmica de relaxação dos núcleos atômicos em moléculas, que leva, por exemplo, a uma fragmentação molecular, constitui um outro processo físico concorrente aos decaimentos eletrônicos radioativos ou não-radioativos. Este processo pode ocorrer também na escala de tempo de femtosegundos. Em geral, entretanto, a dinâmica de relaxação dos núcleos atômicos nos estados excitados/ionizados de camada interna é muito restrita devido aos tempos de meia-vida extremamente curtos desses estados eletrônicos. Nesse caso, o decaimento eletrônico ocorre antes que o sistema molecular tenha um tempo efetivo para apresentar uma relaxação significativa nos movimentos nucleares. Ainda assim, alguns sistemas moleculares como os ácidos fluorídrico [13], clorídrico [14, 15] e bromídrico [16], bem como, a água [17, 18, 19], excitados por uma radiação de raios-X macios, decaem por processos onde há uma franca competição entre uma fragmentação molecular e um decaimento eletrônico. A dinâmica de relaxação dos estados eletrônicos excitados na região dos raios-X macios podem, assim, apresentar uma certa complexidade devido a esses processos

concorrentes, o que faz esta região do espectro eletromagnético ser de grande interesse para se estudar uma dinâmica correlacionada dos elétrons e dos movimentos dos núcleos atômicos de uma molécula.

Os resultados de uma formulação teórica adequada e as simulações numéricas realizadas para a dinâmica de moléculas em estados eletrônicos produzidos na região dos raios-X macios são apresentados neste trabalho de tese. As dificuldades para se acompanhar o movimento dos átomos de uma molécula em um estado eletrônico excitado/ionizado de camada interna, levando a conformações moleculares além daquelas permitidas pelo seu curto tempo de meia-vida, pode ser superada se, antes da absorção dos raios-X (RX), um pulso de radiação infravermelho (IV) for usado para se excitar vibracionalmente o sistema molecular no seu estado eletrônico fundamental. O pulso da radiação IV promove uma redistribuição de população nos níveis vibracionais de uma molécula, anteriormente descrita por uma distribuição de Boltzmann, criando um estado não estacionário – um pacote de onda – que se propaga na superfície de energia potencial do estado eletrônico fundamental. A dinâmica desse pacote de onda permite que um maior número de conformações moleculares sejam visitadas continuamente além daquelas geradas por uma pequena distorção em torno da geometria de equilíbrio. Esta característica do pacote de onda possibilita que, para tempos de atraso diferentes contados a partir da incidência do pulso de IV, o processo de excitação/ionização com um fóton de raios-X ocorra efetivamente para regiões distintas da superfície de energia potencial de uma molécula. Deste modo, mudanças drásticas são esperadas ocorrerem no perfil das bandas vibrônicas de interesse nos espectros de absorção (XAS) ou fotoeletrônico (XPS) de raios-X.

As espectroscopias de XAS ou XPS combinadas com um pulso de radiação infravermelho leva à espectroscopia pump-probe de IV+RX [28, 29, 20]. Essa é uma técnica espectroscópica com resolução temporal destinada a descrever e elucidar detalhes da dinâmica nuclear de sistemas moleculares em estados eletrônicos excitados/ionizados de camada interna. O pulso de IV usado para excitar vibracionalmente o sistema molecular em seu estado eletrônico inicial constitui o ponto chave dessa espectroscopia, porque permite o mapeamento de diferentes regiões da superfície de energia potencial do estado eletrônico excitado/ionizado de camada interna, que não podem ser exploradas por técnicas convencionais XAS e XPS, devido ao curto tempo de meia-vida destes estados eletrônicos. O desenvolvimento da teoria que

descreve a espectroscopia pump-probe de IV+RX e a análise da física decorrente da interação dos raios-X com um sistema molecular previamente preparado pela ação de um laser de IV são tarefas fundamentais cujos resultados são importantes para a identificação de diversas aplicações práticas desta técnica espectroscópica, servindo como um guia para a pesquisa experimental.

Esta tese é organizada em seis capítulos e uma conclusão final. No Capítulo 2 é apresentada a teoria que descreve a espectroscopia pump-probe de IV+RX. No Capítulo 3 um breve resumo é elaborado para os métodos de cálculos de estruturas eletrônicas utilizados na obtenção das curvas de energia potencial dos estados eletrônicos fundamental e excitados/ionizados de camada interna. Os diferentes aspectos físicos que podem ser extraídos desta nova espectroscopia proposta são explorados detalhadamente no Capítulo 4 usando como sistema molecular modelo o monóxido de nitrogênio. Nesse capítulo são mostrados como os espectros pump-probe de IV+RX para a transição  $O(1s) \rightarrow 2\pi$  do NO são sensíveis (*i*) à duração dos pulsos de IV e raios-X, (*ii*) ao tempo de atraso decorrido entre a aplicação destes dois pulsos, (*iii*) à intensidade, fase e forma do pulso de IV e, finalmente, (*iv*) à orientação da molécula com relação ao vetor de polarização da radiação IV. Duas aplicações da espectroscopia pump-probe de IV+RX foram investigadas para a dinâmica de transferência de um átomo de hidrogênio que participa de uma ligação de hidrogênio intra ou intermolecular. O dímero da água,  $(H_2O)_2$ , em fase gasosa, foi escolhido como um sistema apresentando uma dinâmica de transferência do próton na ligação de hidrogênio intermolecular para o estado ionizado de camada interna  $O(1s^{-1})$  da água doadora na ligação de hidrogênio, e é tratado no Capítulo 5. No Capítulo 6 é desenvolvido um estudo da transferência de um átomo de hidrogênio participante da ligação de hidrogênio intramolecular na molécula de glioxalmonoxima ( $HONCH-CHO$ ) após a ionização  $O(1s^{-1})$  carbonílico ( $C=O$ ) e oxímico ( $HO-N=C<$ ). Neste sistema a transferência do próton é intermediada por um acoplamento vibrônico entre os dois estados ionizados de camada interna  $O(1s^{-1})$ . As conclusões finais do trabalho de tese são, então, apresentadas no Capítulo 7.

## Capítulo 2

# Teoria da Espectroscopia Pump-Probe de IV+Raios-X

Neste capítulo é apresentada a teoria da espectroscopia pump-probe de IV+raios-X através do formalismo da teoria de perturbação dependente do tempo, que é adequado para descrever os fenômenos decorrentes do processo de interação de uma fonte de radiação eletromagnética com a matéria. As expressões para as aproximações de zero, primeira e segunda ordens desta serão desenvolvidas e adaptadas para descrever explicitamente os movimentos dos núcleos de uma molécula. Parte dos desenvolvimentos aqui seguidos podem ser encontrados em livros textos de mecânica quântica [21, 22, 23, 24].

Os métodos de cálculos quânticos independentes do tempo, desenvolvidos para estudos de estruturas eletrônicas de átomos e moléculas e suas propriedades elétricas, magnéticas e estruturais, são fundamentados na solução da equação de Schrödinger independente do tempo

$$H^0\psi_k^0 = E_k^0\psi_k^0. \quad (2.1)$$

Na equação (2.1),  $H^0$  é o operador Hamiltoniano do sistema de elétrons e núcleos atômicos interagindo entre si por forças elétricas e magnéticas independentes do tempo.  $E_k^0$  e  $\psi_k^0$  são, respectivamente, as auto-energias e autofunções de  $H^0$ . O índice  $k$  corresponde a um conjunto de números quânticos discretos.

Em situações onde ocorrem perturbações dependente do tempo ao sistema isolado como, por exemplo, em processos de interação da radiação eletromagnética com a matéria, a inclusão explícita da variável tempo é necessária. Essa interação introduz um termo de energia potencial  $V(t)$  com uma dependência explícita no

tempo ao Hamiltoniano  $H^0$  do sistema não perturbado. A solução para a equação de Schrödinger dependente do tempo

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} = (H^0 + V(t))\Psi(t) \quad (2.2)$$

é, então, procurada. Além da dependência no tempo indicada,  $H^0$ ,  $V(t)$  e  $\Psi(t)$  dependem também das coordenadas espaciais e, eventualmente, de spin das partículas que definem o sistema a ser estudado. Essas coordenadas serão, em geral, omitidas por simplicidade de notação, exceto onde se fizerem necessárias as suas indicações explícitas. Nestes casos elas serão representadas coletivamente por  $r$ .

A solução formal da equação de Schrödinger dependente do tempo (2.2) pode ser escrita, para um Hamiltoniano arbitrário dependente do tempo como

$$\Psi(t) = T\{e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t H(\tau) d\tau}\} \Psi(t_0) = U(t, t_0)\Psi(t_0), \quad (2.3)$$

onde  $T$  é o operador de ordenamento no tempo [23]. A interpretação da equação (2.3) é imediata: dada a função de onda  $\Psi(t_0)$  de um sistema quântico no tempo inicial  $t_0$ , a sua evolução para um tempo  $t$  posterior,  $\Psi(t)$  é obtida pela ação do operador evolução  $U(t, t_0)$ . Entre algumas propriedades do operador evolução tem-se que  $U(t, t_0)$

1. satisfaz a equação de Schrödinger dependente do tempo,

$$i\hbar \frac{\partial U(t, t_0)}{\partial t} = H(t)U(t, t_0); \quad (2.4)$$

2. pode ser fatorizado no tempo de acordo com

$$U(t_2, t_0) = U(t_2, t_1)U(t_1, t_0); \quad (2.5)$$

3. e, para tempos iguais, corresponde ao operador identidade,

$$U(t, t) = 1. \quad (2.6)$$

Das equações (2.5) e (2.6) a inversa do operador evolução é obtida como

$$U^{-1}(t, t_0) = U(t_0, t). \quad (2.7)$$

Finalmente, a exigência da conservação da norma de  $\Psi(t)$  para qualquer tempo  $t$ , implica que o operador evolução seja um operador unitário, isto é

$$U^\dagger(t, t_0) = U^{-1}(t, t_0). \quad (2.8)$$

A solução formal da equação de Schrödinger dependente do tempo, eq. (2.3), é de pouca utilidade computacional. Entretanto, ela pode ser escrita de uma forma alternativa, mais útil, utilizando os argumentos da teoria de perturbação dependente do tempo, como apresentada a seguir.

## 2.1 Teoria de Perturbação Dependente do Tempo

Na ausência do potencial de interação  $V(t)$ , a equação de Schrödinger, eq. (2.2), reduz à equação de Schrödinger independente do tempo eq. (2.1), cuja solução é um conjunto ortogonal de autofunções  $\{\tilde{\psi}_0^0(r, t), \tilde{\psi}_1^0(r, t), \tilde{\psi}_2^0(r, t), \dots, \}$ ,

$$\tilde{\psi}_k^0(r, t) = e^{-iE_k^0 t/\hbar} \psi_k^0, \quad (2.9)$$

e auto-energias  $\{E_0^0, E_1^0, E_2^0, \dots\}$ . O índice sobrescrito zero nas funções de onda e auto-energias indicam as soluções não perturbadas ( $V(t) = 0$ ) do problema quântico. Estaremos, aqui, considerando apenas os casos correspondentes ao espectro não degenerado de  $H^0$ . Para situações onde subconjuntos degenerados de  $H^0$  ocorram, os procedimentos usuais de ortogonalização das autofunções desses subespaços devem preceder o emprego das expressões da teoria de perturbação.

Com a introdução da perturbação  $V(t)$ , a solução da equação de Schrödinger dependente do tempo eq. (2.2) pode ser procurada como uma expansão no conjunto de funções de onda não perturbadas  $\tilde{\psi}_k^0(r, t)$ ,

$$\Psi(t) = \sum_k c_k(t) \tilde{\psi}_k^0(r, t) = \sum_k c_k(t) e^{-iE_k^0 t/\hbar} \psi_k^0, \quad (2.10)$$

com os coeficientes  $c_k(t)$ , cuja dependência no tempo é causada pela presença da perturbação dependente do tempo  $V(t)$ . Se necessário, a soma sobre os números quânticos discretos  $k$  deve também incluir integrais adequadas nas variáveis  $\varepsilon$  que descrevem os estados quânticos que pertencem ao espaço contínuo de funções de onda  $\{\psi_\varepsilon^0(t)\}$ .

Substituindo a função de onda (eq. (2.10)) na equação (2.2), observando a equação (2.1), multiplicando o resultado por  $(\psi_m^0)^*$ , integrando sobre as coordenadas espaciais e de spin, e considerando a propriedade de ortonormalidade das funções de onda não perturbadas, chega-se ao conjunto de equações diferenciais acopladas de primeira ordem

$$\frac{dc_m(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \sum_k c_k(t) e^{i\omega_{mk}t} \langle \psi_m^0 | V(t) | \psi_k^0 \rangle \quad (2.11)$$

que os coeficientes  $c_m(t)$  devem satisfazer. Na equação (2.11)  $\omega_{mk} = (E_m^0 - E_k^0)/\hbar$  é a frequência natural de oscilação e

$$\langle \psi_m^0 | V(t) | \psi_k^0 \rangle = \int_V dr (\psi_m^0(r))^* V(r, t) \psi_k^0(r)$$

são os elementos da matriz de transição quântica entre os estados eletrônicos não perturbados  $\psi_k^0$  e  $\psi_m^0$  induzidas por  $V(t)$ . Em geral, os elementos de matriz  $\int_V dr (\psi_m^0(r))^* O(r, t) \psi_k^0(r)$  para um operador  $O(r, t)$  arbitrário dependente do tempo e das coordenadas espaciais serão representados por  $\langle \psi_m^0 | O(t) | \psi_k^0 \rangle$ .

As condições de contorno a serem satisfeitas pelas soluções da equação (2.11) são especificadas pela descrição física da inclusão da perturbação  $V(t)$  ao sistema não perturbado. Nas situações mais usuais a perturbação  $V(t)$  é introduzida no tempo  $t = 0$ . Para um tempo qualquer anterior a esta perturbação ( $t < 0$ ), o sistema se encontra em um estado estacionário descrito por  $\psi_n^0$  com a energia  $E_n^0$ . Desta forma, os coeficientes de expansão podem ser escolhidos tal que  $c_n(t = 0) = 1$  e  $c_k(t = 0) = 0$  para  $k \neq n$ . Introduzindo o símbolo  $\delta_{mn}$ , o chamado delta de Kronecker, os coeficientes  $c_m(t)$  mais compactamente são escritos como  $c_m(0) = \delta_{mn}$ . O delta de Kronecker assume o valor 1, se  $m = n$ ; e zero, para  $m \neq n$ . Com estas condições iniciais, a integração direta da equação (2.11) fornece

$$c_m(t) = \delta_{mn} + \frac{1}{i\hbar} \sum_k \int_0^t c_k(t_0) e^{i\omega_{mk}t_0} \langle \psi_m^0 | V(t_0) | \psi_k^0 \rangle dt_0. \quad (2.12)$$

A solução para os coeficientes  $c_m(t)$  acima é exata para as condições iniciais estabelecidas, e sendo inserida na equação (2.10), leva à função de onda  $\Psi(t)$  idêntica à solução formal da equação (2.3). A equação (2.12) deve, entretanto, ser resolvida iterativamente, pois os coeficientes  $c_k(t)$  presentes no integrando do lado direito do sinal de igualdade não são conhecidos.



Um esquema perturbativo é então introduzido. Neste procedimento os coeficientes  $c_m(t)$  são expandidos em uma série de potências em um parâmetro arbitrário  $\lambda$ ,

$$c_m(t) = \lambda^0 c_m^{(0)}(t) + \lambda^1 c_m^{(1)}(t) + \lambda^2 c_m^{(2)}(t) + \dots \quad (2.13)$$

Uma expansão análoga é escrita para o operador Hamiltoniano  $H$ ,

$$H = H_0 + \lambda V(t), \quad (2.14)$$

onde a perturbação  $V(t)$  é introduzida através de um comportamento linear em  $\lambda$ . Substituindo os coeficientes de expansão da equação (2.13) na equação (2.12) e considerando a dependência linear do termo  $V(t)$  em  $\lambda$ , ordem a ordem, obtêm-se:

$$c_m^{(0)} = \delta_{mn} \quad (2.15)$$

que é a solução de ordem zero;

$$c_m^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_k \int_0^t c_k^{(0)}(t_0) e^{i\omega_{mk}t_0} \langle \psi_m^0 | V(t_0) | \psi_k^0 \rangle dt_0, \quad (2.16)$$

a correção em primeira ordem, e em geral,

$$c_m^{(q)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_k \int_0^t c_k^{(q-1)}(t_0) e^{i\omega_{mk}t_0} \langle \psi_m^0 | V(t_0) | \psi_k^0 \rangle dt_0, \quad (2.17)$$

a correção de ordem  $q$ ,  $q = 2, 3, \dots$ . Neste esquema perturbativo o coeficiente de correção  $c_m^{(q)}$ , de ordem  $q$ , é obtido a partir do seu antecessor,  $c_m^{(q-1)}$ , de ordem  $q-1$ . Assim, a partir das condições iniciais especificadas por  $c_m^{(0)}$  obtêm-se o coeficiente de correção em primeira ordem,

$$c_m^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{mn}t_0} \langle \psi_m^0 | V(t_0) | \psi_n^0 \rangle dt_0, \quad (2.18)$$

que levado à eq. (2.17) define o coeficiente para a correção em segunda ordem

$$c_m^{(2)}(t) = \left( \frac{1}{i\hbar} \right)^2 \sum_k \int_0^t dt_1 e^{i\omega_{mk}t_1} \langle \psi_m^0 | V(t_1) | \psi_k^0 \rangle \int_0^{t_1} dt_0 e^{i\omega_{kn}t_0} \langle \psi_k^0 | V(t_0) | \psi_n^0 \rangle, \quad (2.19)$$

e, continuando este procedimento, os coeficientes de  $q$ -ésima ordem podem ser escritos como

$$\begin{aligned} c_m^{(q)}(t) = & \left( \frac{1}{i\hbar} \right)^q \sum_a \cdots \sum_j \sum_k \int_0^t dt_{q-1} e^{i\omega_{ma}t_{q-1}} \langle \psi_m^0 | V(t_{q-1}) | \psi_a^0 \rangle \times \cdots \\ & \cdots \times \int_0^{t_2} dt_1 e^{i\omega_{jk}t_1} \langle \psi_j^0 | V(t_1) | \psi_k^0 \rangle \int_0^{t_1} dt_0 e^{i\omega_{kn}t_0} \langle \psi_k^0 | V(t_0) | \psi_n^0 \rangle. \end{aligned} \quad (2.20)$$

A teoria de perturbação dependente do tempo é uma ferramenta conveniente para se expressar e interpretar a equação de Schrödinger dependente do tempo para os fenômenos introduzidos pela perturbação  $V(t)$  em primeira ordem, segunda ordem, etc., como será visto nas próximas seções.

Pelas condições de contorno estabelecidas, o sistema não perturbado se encontra no estado quântico puro descrito por  $\psi_n^0$ . Após a perturbação  $V(t)$  ser introduzida, e eventualmente ter sido cessada, o sistema pode ser encontrado em um estado quântico misto descrito por  $\Psi(t)$  da equação (2.10). A contribuição de cada estado puro  $\psi_m^0$  para  $\Psi(t)$  é determinada pelos coeficientes de expansão  $c_m(t)$  que correspondem às projeções de  $\Psi(t)$  em cada  $\psi_m^0$  individual, isto é,  $\langle \psi_m^0 | \Psi \rangle$ . Esta projeção recebe a interpretação física de uma amplitude de transição quântica entre os estados  $\psi_n^0$  (o estado inicial) e  $\psi_m^0$  induzida por  $V(t)$ . O módulo quadrado da amplitude de transição fornece a densidade de probabilidade de se encontrar o sistema no estado  $\psi_m^0$  no tempo  $t$ , quando este foi inicialmente preparado no estado  $\psi_n^0$ .

Em primeira ordem, a probabilidade de transição  $\psi_n^0$  para  $\psi_m^0$ , ou simplesmente,  $n \rightarrow m$ , é dada por

$$|c_m^{(1)}(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t e^{i\omega_{nm}t_0} \langle \psi_m^0 | V(t_0) | \psi_n^0 \rangle dt_0 \right|^2 \quad (2.21)$$

para  $m \neq n$ . Para  $m = n$ , a probabilidade do sistema permanecer no estado inicial  $\psi_n^0$  em um tempo  $t$  após a aplicação da perturbação  $V(t)$  é dado por

$$|c_n^{(1)}(t)|^2 = 1 - \sum_{m \neq n} |c_m^{(1)}(t)|^2 \quad (2.22)$$

que decorre da relação de fecho resultante da normalização de  $\Psi(t)$ . Expressões análogas são obtidas para as probabilidades de transição  $|c_m^{(q)}(t)|^2$  de ordens superiores.

Para prosseguir é necessário estabelecer adequadamente o tipo de problema que se quer investigar, pela definição correta do problema não perturbado, através de  $H^0$  e da forma explícita do operador de perturbação  $V(t)$ . Estamos interessados aqui em descrever o processo da interação entre um campo de radiação eletromagnética com uma molécula.

## 2.2 Interação da Radiação com a Matéria

Na descrição do processo de interação de uma onda eletromagnética com a matéria, a matéria é considerada como sendo constituída por uma distribuição de partículas com cargas positivas  $+q$  e negativas  $-q$  em permanente movimento interno, e que interagem entre si através de um potencial eletrostático Coulombiano. Em alguns casos, interações magnéticas residuais são também introduzidas. Por simplicidade, entretanto, serão derivadas, a seguir, expressões para a interação da radiação eletromagnética com apenas uma partícula de carga genérica  $q$ . Nos casos mais gerais, somas adequadas sobre as contribuições de cada partícula devem ser, portanto, realizadas.

A forma do potencial de interação de uma partícula carregada com um campo de radiação eletromagnética pode ser obtida através de uma descrição clássica. A força que essa partícula sofre é determinada pelos campos elétrico  $\mathbf{E}$  e magnético  $\mathbf{B}$ , e é conhecida como a força de Lorentz,

$$\mathbf{F} = q \left( \mathbf{E} + \frac{\mathbf{v} \times \mathbf{B}}{c} \right) \quad (2.23)$$

onde  $\mathbf{v}$  é o vetor velocidade associado à partícula e  $c$  é a velocidade da luz [22]. A quantidade de movimento  $\mathbf{\Pi}$  desta partícula de massa  $m$ , o seu momento canônico ou eletromagnético, é dado por [22]

$$\mathbf{\Pi} = \mathbf{p} + \frac{q}{c} \mathbf{A}, \quad (2.24)$$

onde  $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$  é o momento cinético da partícula e  $\mathbf{A}$  é o vetor potencial eletromagnético. O potencial  $\mathbf{A} \equiv \mathbf{A}(r, t)$  é determinado pelo par de equações diferenciais

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (2.25)$$

e

$$\mathbf{E} = -\nabla\phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}, \quad (2.26)$$

para os campos  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{B}$  conhecidos, e para o potencial eletromagnético escalar  $\phi \equiv \phi(r, t)$ . A função de Hamilton  $H$  para a carga  $q$  na presença de um campo eletromagnético e sujeito a um potencial extra  $U(r)$  (mecânico, elétrico, magnético, etc.) é dada por [23, 22]

$$H = \frac{1}{2m} \left( \mathbf{p} + \frac{q}{c} \mathbf{A} \right)^2 + U(r). \quad (2.27)$$

Um análogo quântico simples para a função de Hamilton  $H$  pode ser conseguido pela aproximação semi-clássica. Nessa aproximação a partícula é descrita quanticamente enquanto que os efeitos da radiação eletromagnética são descritos classicamente pelos campos elétrico e magnético, que satisfazem as equações de Maxwell com as devidas condições de contorno. Substituindo o momento cinético  $\mathbf{p}$  por  $-i\hbar\nabla$ , escrevendo o termo quadrático explicitamente e escolhendo gauge Coulombiano (veja abaixo) para o vetor potencial  $\mathbf{A}$  chega-se a

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(r) - \frac{i\hbar q}{mc}\mathbf{A} \cdot \nabla + \frac{q^2}{2mc^2}\mathbf{A} \cdot \mathbf{A}. \quad (2.28)$$

Os fatores que entram na equação (2.28) têm uma interpretação física clara: os dois primeiros termos correspondem, respectivamente, às energias cinética e potencial (outra que a causada pela interação com a radiação eletromagnética) sentidas pela carga  $q$  e são coletados para a construção do Hamiltoniano independente do tempo não perturbado

$$H^0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(r). \quad (2.29)$$

Os termos remanescentes

$$V(t) = -\frac{i\hbar q}{mc}\mathbf{A} \cdot \nabla \quad (2.30)$$

e

$$W(t) = \frac{q^2}{2mc^2}\mathbf{A} \cdot \mathbf{A}, \quad (2.31)$$

representam, então, a interação da radiação eletromagnética com a partícula de carga  $q$ .

De acordo com a formulação da teoria de perturbação, os efeitos produzidos pelo termo  $W(t)$ , quadrático em  $\mathbf{A}$ , é identificado como sendo de segunda ordem no parâmetro de perturbação  $\lambda$ , e é, usualmente, pequeno comparado aos efeitos introduzidos pelo termo  $V(t)$  de primeira ordem, linear em  $\mathbf{A}$ . Por esta razão  $W(t)$  é normalmente desprezado, o que também será feito aqui.

A forma final do potencial de interação  $V(t)$  é obtida introduzindo explicitamente o vetor potencial  $\mathbf{A}(r, t)$  clássico. No espaço vazio, na ausência de fontes de cargas elétricas, os campos elétrico  $\mathbf{E}$  e magnético  $\mathbf{B}$  associados a uma radiação eletromagnética são quantidades vetoriais dependentes das coordenadas espacial e temporal, e satisfazem as equações de Maxwell

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0 \quad (2.32)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (2.33)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (2.34)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0. \quad (2.35)$$

Uma família de vetores potenciais  $\mathbf{A}$ , que diferem entre si pelo gradiente de uma função arbitrária  $f(r, t)$ , que satisfaz a equação (2.25) pode ser encontrada. Um vetor potencial particular desta família é usualmente escolhido tal que ele satisfaça a condição extra de ter o seu divergente nulo, ou seja,  $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ . Este vetor potencial é dito ser do tipo gauge Coulombiano. Vetores potenciais do tipo gauge Coulombiano serão utilizados no que se segue. Para regiões isotrópicas do espaço, não contendo densidade de cargas ou correntes elétricas, é possível escolher o potencial escalar  $\phi(r, t)$  cujo gradiente seja nulo, isto é,  $\nabla \phi = 0$ .

Tomando o rotacional de  $\mathbf{B}$  na equação (2.25) e utilizando as equações de Maxwell tem-se a equação de onda

$$\nabla^2 \mathbf{A} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} \quad (2.36)$$

para o vetor potencial  $\mathbf{A}(r, t)$ .

Uma solução dessa última equação é obtida para o vetor potencial  $\mathbf{A}$  representado por uma onda plana

$$\mathbf{A}(r, t) = \mathbf{e} A_0 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t - \varphi) \quad (2.37)$$

para o vetor número de onda  $\mathbf{k}$ , o vetor polarização  $\mathbf{e}$ , amplitude  $A_0$  e a fase da radiação eletromagnética  $\varphi$ . A frequência  $\omega$  de propagação de  $\mathbf{A}(r, t)$  é relacionada ao módulo do vetor número de onda  $|\mathbf{k}|$  pela relação de dispersão  $|\mathbf{k}| = \omega/c$ . Em casos mais gerais, a amplitude  $A_0$  pode depender da frequência  $\omega$  e em lugar da onda plana monocromática da equação (2.37) teremos um pulso ou pacote de onda cuja envoltória é definida pela distribuição de frequências dada por  $A_0(\omega)$ , isto é,

$$\mathbf{A}(r, t) = \mathbf{e} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega A_0(\omega) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t - \varphi). \quad (2.38)$$

No domínio do tempo, a distribuição  $A_0(t)$  é obtida como uma transformada de Fourier de  $A_0(\omega)$ .

Finalmente, substituindo o vetor potencial da equação (2.37) na equação (2.30) chega-se a

$$V(t) = \frac{qA_0}{2mc} (e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t - \varphi)} + e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t - \varphi)}) \mathbf{e} \cdot \mathbf{p}. \quad (2.39)$$

que é a expressão procurada para o potencial de interação entre a partícula de carga  $q$  com um campo de radiação eletromagnética.

## 2.3 Amplitude e Probabilidade de Transições Quânticas Induzidas por Radiação Eletromagnética

### 2.3.1 Interação de Primeira Ordem: Processos de um Fóton

O operador  $V(t)$  da interação radiação-matéria permite, agora, o cálculo dos elementos de matriz de transição entre dois estados quânticos  $n$  e  $m$ :

$$\langle \psi_m^0 | V(t) | \psi_n^0 \rangle = \frac{qA_0}{2mc} (\langle \psi_m^0 | e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | \psi_n^0 \rangle e^{-i\omega t} e^{-i\varphi} + \langle \psi_m^0 | e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | \psi_n^0 \rangle e^{i\omega t} e^{i\varphi}). \quad (2.40)$$

Esta equação pode ser simplificada considerando a expansão de  $e^{\pm i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$  em uma série de Taylor e retendo apenas o primeiro termo,  $e^{\pm i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \approx 1$ . Esta aproximação é válida para os casos em que a razão entre a dimensão  $r$  do sistema de partículas em estudo e o comprimento de onda da radiação incidente  $\lambda = 2\pi/k$  é muito pequeno,  $R/\lambda \ll 1$ . Para moléculas que possuem dimensões lineares da ordem de 10 a 100 Å, esta aproximação se aplica para radiações eletromagnéticas com energia menores ou próximas dos raios-X macios. Em processos de fotoionização de raios-X, este fator de fase espacial depende também do momento do fotoelétron ejetado,  $\mathbf{p}_f$ , introduzido pelo termo  $e^{i(\mathbf{p}_f - \mathbf{k})\cdot\mathbf{r}}$ . Entretanto, para os casos em que a frequência dos raios-X está em ressonância com o potencial de ionização de camada interna, a aproximação  $e^{i\mathbf{p}_f\cdot\mathbf{r}} \approx 1$  é válida. Esta aproximação foi certificada em um estudo da influência do fator  $e^{i\mathbf{p}_f\cdot\mathbf{r}}$  nos espectros pump-probe de IV+RX para diferentes valores da energia cinética do fotoelétron ejetado nos processos de fotoionização C( $1s^{-1}$ ) e O( $1s^{-1}$ ) do monóxido de carbono [25].

A amplitude de probabilidade de transição em primeira ordem  $c_m^{(1)}(t)$  entre os estados  $m$  e  $n$ , de acordo com as equações (2.40) e (2.16) é, então, encontrada

$$c_m^{(1)}(t) = -\frac{iqA_0}{2m\hbar} \langle \psi_m^0 | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | \psi_n^0 \rangle \left( \frac{e^{i(\omega_{mn}-\omega)t}-1}}{i(\omega_{mn}-\omega)} \right) e^{-i\varphi} - \frac{iqA_0}{2m\hbar} \langle \psi_m^0 | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | \psi_n^0 \rangle \left( \frac{e^{i(\omega_{mn}+\omega)t}-1}}{i(\omega_{mn}+\omega)} \right) e^{i\varphi}. \quad (2.41)$$

Esta amplitude de transição em primeira ordem assintoticamente tende a infinito

para as diferenças de frequências dos denominadores tendendo à zero. Para  $\omega \approx \omega_{mn}$  a primeira fração tende a infinito enquanto a segunda retém um valor finito; por outro lado, para  $\omega \approx -\omega_{mn}$ , o segundo termo tende a infinito enquanto o primeiro permanece finito. O primeiro termo de  $c_m^{(1)}(t)$  representa a absorção de um fóton de energia  $\hbar\omega$ , causado por uma transição entre os níveis de energia  $E_n^0$  e  $E_m^0$  do sistema quântico definido por  $H^0$ , enquanto que o segundo termo descreve o processo de emissão de um fóton pelo decaimento entre  $E_m^0$  e  $E_n^0$ . Uma radiação eletromagnética pode provocar ambos os tipos de transições com uma mesma amplitude de probabilidade. Quando se deseja estudar somente um desses efeitos separadamente, basta considerar apenas a amplitude de transição adequada. Esta aproximação é chamada de aproximação ressonante ou aproximação da onda rotativa (do inglês *rotating wave approximation*), e é válida para  $|\omega_{mn}| \gg \Gamma_{rad}/2$ , onde  $\Gamma_{rad}$  é a largura de linha da radiação eletromagnética. Essa condição é equivalente a requerer que os termos ressonante ( $\omega_{mn} - \omega$ ) e anti-ressonante ( $\omega_{mn} + \omega$ ) estejam suficientemente afastados entre si para não produzir efeitos de interferência entre os processos de absorção e emissão de um fóton.

Para prosseguir, considerando apenas o processo de absorção de luz, a probabilidade de transição dependente do tempo entre os estados  $n$  e  $m$  é dada pelo módulo quadrado de  $c_m^{(1)}(t)$ , e é encontrada ser

$$|c_m^{(1)}(t)|^2 = \frac{q^2 |A_0|^2}{4m^2 c^2 \hbar^2} |\langle \psi_m^0 | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | \psi_n^0 \rangle|^2 \frac{t^2 \text{sen}^2[(\omega_{mn} - \omega)t/2]}{[(\omega_{mn} - \omega)t/2]^2}. \quad (2.42)$$

A função  $\frac{t \text{sen}^2[(\omega_{mn} - \omega)t/2]}{[(\omega_{mn} - \omega)t/2]^2}$  mostra um máximo de altura  $t$  centrado em  $\omega = \omega_{mn}$  e largura (separação entre os dois primeiros zeros simétricos)  $4\pi/t$ . Para  $t$  tendendo a infinito, esta função torna-se uma representação da função delta de Dirac  $\delta(\omega_{mn} - \omega)$ ,

$$\delta(\omega_{mn} - \omega) = \frac{1}{2\pi} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{t \text{sen}^2[(\omega_{mn} - \omega)t/2]}{[(\omega_{mn} - \omega)t/2]^2}. \quad (2.43)$$

Assim, a probabilidade de transição  $P_{mn}(\infty)$  em primeira ordem é conhecida por

$$P_{mn}(\infty) = \lim_{t \rightarrow \infty} |c_m^{(1)}(t)|^2 = \frac{q^2 |A_0|^2}{4m^2 c^2 \hbar^2} |\langle \psi_m^0 | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | \psi_n^0 \rangle|^2 2\pi t \delta(\omega_{mn} - \omega). \quad (2.44)$$

Esta probabilidade de transição cresce linearmente com o tempo de aplicação da perturbação que leva  $|c_m^{(1)}(t)|^2$  ser divergente para  $t \rightarrow \infty$ . Este resultado não físico

pode ser resolvido definindo-se a taxa de probabilidade de transição por unidade de tempo

$$w_{mn} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} |c_m^{(1)}(t)|^2 = \frac{q^2 |A_0|^2}{4m^2 c^2 \hbar^2} |\langle \psi_m^0 | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | \psi_n^0 \rangle|^2 2\pi \delta(\omega_{mn} - \omega), \quad (2.45)$$

que é o resultado desejado. A equação (2.45) é conhecida como regra de ouro de Fermi [23] para transições quânticas induzidas por uma perturbação periódica dependente do tempo.

Dois comentários a respeito do resultado (2.45) merecem ser feitos. Primeiro, a expressão (2.45) deve ser somada sobre todas as direções possíveis da orientação entre o vetor polarização  $\mathbf{e}$  da radiação eletromagnética com o vetor momento de dipolo linear  $\mathbf{p}$  da distribuição de carga. Como, experimentalmente, a radiação é mantida fixa em uma direção, enquanto a distribuição de carga se orienta em todas as direções possíveis com relação ao sistema de coordenadas fixo no laboratório, pode-se fazer a aproximação  $|\langle \psi_m^0 | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | \psi_n^0 \rangle|^2 \approx \overline{|\langle \psi_m^0 | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | \psi_n^0 \rangle|^2}$ , em que uma média é realizada. A média sobre todas as direções do vetor de polarização é encontrada ser  $\overline{|\langle \psi_m^0 | \mathbf{p} | \psi_n^0 \rangle|^2} = \frac{1}{3} |\langle \psi_m^0 | \mathbf{p} | \psi_n^0 \rangle|^2$ . Entretanto, de acordo com o procedimento adotado neste trabalho, os cálculos das amplitudes de probabilidade de transição serão realizados para uma orientação fixa da distribuição de carga com o vetor polarização da radiação eletromagnética, e, eventualmente, uma média numérica sobre diferentes orientações será realizada. Segundo, nas aplicações práticas, a interação da radiação eletromagnética com a matéria é usualmente representada através da sua contribuição dominante: a interação do campo elétrico  $\mathbf{E}$  com o momento de dipolo elétrico  $\mathbf{d}$  da distribuição de carga da matéria. Desta forma, o potencial de interação pode ser obtido através de dois procedimentos padrões. (1) O momento linear  $\mathbf{p}$  da partícula é representado por uma expressão equivalente utilizando o comutador  $\frac{im}{\hbar} [H^0, \mathbf{r}]$  e, (2) a determinação do campo elétrico da radiação é feita a partir do vetor potencial utilizando a equação (2.26) para o gradiente do potencial escalar  $\phi(r, t)$  nulo,

$$\mathbf{E} = \frac{i\omega A_0}{2c} (e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} - e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}) \mathbf{e} = \frac{\tilde{E}_0}{2} (e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} - e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}) \mathbf{e}. \quad (2.46)$$

De acordo com este procedimento, temos então que realizar a substituição

$$\frac{q^2}{m^2 c^2} |A_0|^2 |\langle \psi_m^0 | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | \psi_n^0 \rangle|^2 \longrightarrow \frac{\omega_{mn}^2}{\omega^2} |\tilde{E}_0|^2 |\langle \psi_m^0 | \mathbf{e} \cdot \mathbf{d} | \psi_n^0 \rangle|^2 \quad (2.47)$$

na expressão que define a taxa de probabilidade quântica (2.45) para obtê-la na sua forma mais tradicional.



Experimentalmente, o espectro final de transições de um fóton é obtido como a soma sobre todos os estados finais  $m$  presentes na taxa de transição de probabilidade, eq. (2.45). Também uma convolução deve ser feita utilizando uma função instrumental  $G(\omega - \omega_0; \Gamma_{rad})$  que introduz a resolução total do equipamento de medida (espectrômetro) utilizado. Esta resolução instrumental causa uma barra de erro nas medidas das energias espectrais proporcionais à largura  $\Gamma_{rad}$ . Por exemplo, para  $G(\omega - \omega_0; \Gamma_{rad})$  tendo a forma de uma distribuição Gaussiana centrada em  $\omega_0$ , a função espectral  $F(\omega; \Gamma_{rad})$  será,

$$\begin{aligned} F(\omega; \Gamma_{rad}) &= \sqrt{\pi\Gamma_{rad}} \sum_m \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' e^{-\left(\frac{\omega' - \omega}{\Gamma_{rad}}\right)^2} w_{mn}(\omega') \\ &= 2\pi\sqrt{\pi\Gamma_{rad}} \frac{q^2 |A_0|^2}{4m^2 c^2 \hbar^2} \sum_m |\langle \psi_m^0 | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | \psi_n^0 \rangle|^2 e^{-\left(\frac{\omega - \omega_{mn}}{\Gamma_{rad}}\right)^2}. \end{aligned} \quad (2.48)$$

Temos, então, um espectro formado por um conjunto de estruturas (picos) de absorção tendo, todas, a forma de uma Gaussiana com uma largura à meia altura (FWHM, do inglês Full Width at Half Maximum) igual a  $2\sqrt{\ln 2}\Gamma_{rad}$ .

### 2.3.2 Interação de Segunda Ordem: Processos de Dois Fótons

Os fenômenos de segunda ordem são descritos pelos coeficientes de correção de segunda ordem da teoria de perturbação dependente do tempo  $c_m^{(2)}(t)$ , equação (2.19). Para o caso em que o agente perturbador é uma fonte de radiação eletromagnética, os fenômenos de segunda ordem correspondem às transições quânticas induzidas pela participação de dois fótons. Seguindo os procedimentos equivalentes que levaram à amplitude de probabilidade de primeira ordem, eq. (2.41), introduzindo os elementos de matriz da equação (2.40) na expressão da amplitude de probabilidade  $c_m^{(2)}(t)$ , equação (2.19), e fazendo as integrações indicadas obtém-se:

$$\begin{aligned} c_m^{(2)}(t) &= \left(\frac{iqA_0}{2m\hbar c}\right)^2 \sum_k \langle \psi_m^0 | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | \psi_k^0 \rangle \langle \psi_k^0 | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | \psi_n^0 \rangle \\ &\left\{ \frac{1}{i(\omega_{kn} + \omega)} \left[ \frac{e^{i(\omega_{mn} + 2\omega)t - 1}}{i(\omega_{mn} + 2\omega)} - \frac{e^{i(\omega_{mk} + \omega)t - 1}}{i(\omega_{mk} + \omega)} \right] e^{2i\varphi} + \frac{1}{i(\omega_{kn} + \omega)} \left[ \frac{e^{i\omega_{mn}t - 1}}{i\omega_{mn}} - \frac{e^{i(\omega_{mk} - \omega)t - 1}}{i(\omega_{mk} - \omega)} \right] \right. \\ &\left. + \frac{1}{i(\omega_{kn} - \omega)} \left[ \frac{e^{i\omega_{mn}t - 1}}{i\omega_{mn}} - \frac{e^{i(\omega_{mk} + \omega)t - 1}}{i(\omega_{mk} + \omega)} \right] + \frac{1}{i(\omega_{kn} - \omega)} \left[ \frac{e^{i(\omega_{mn} - 2\omega)t - 1}}{i(\omega_{mn} - 2\omega)} - \frac{e^{i(\omega_{mk} - \omega)t - 1}}{i(\omega_{mk} - \omega)} \right] e^{-2i\varphi} \right\}. \end{aligned} \quad (2.49)$$

A expressão acima descreve os processos simultâneos em que um sistema quântico arbitrário inicialmente no estado estacionário  $\psi_n^0$  é excitado para um estado

intermediário  $\psi_k^0$  pela ação de um fóton com frequência  $\omega$  e um segundo fóton com a mesma frequência leva o sistema do estado  $k$  para o estado final descrito por  $\psi_m^0$ . O efeito líquido observado no sistema é a transição quântica do estado inicial de energia  $E_n^0$  para o estado final de energia  $E_m^0$ .

Os termos da equação (2.49) são identificados como três fenômenos distintos entre si: (a) absorção e (b) emissão de dois fótons e, (c) processos de espalhamento. Neste último, operam simultaneamente uma absorção seguida de uma emissão de um fóton ou vice-versa. Individualmente temos: (a) os processos de absorção de dois fótons são descritos pelas amplitudes de probabilidade cujos denominadores possuem o sinal negativo para as frequências  $\omega$  ou  $2\omega$ ,

$$c_m^{(2)}(t) = \left(\frac{iqA_0}{2m\hbar}\right)^2 \sum_k \langle \psi_m^0 | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | \psi_k^0 \rangle \langle \psi_k^0 | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | \psi_n^0 \rangle \cdot \frac{1}{i(\omega_{kn}-\omega)} \left[ \frac{e^{i(\omega_{mn}-2\omega)t}-1}{i(\omega_{mn}-2\omega)} - \frac{e^{i(\omega_{mk}-\omega)t}-1}{i(\omega_{mk}-\omega)} \right] e^{-2i\varphi}; \quad (2.50)$$

(b) analogamente os processos de emissão de dois fótons correspondem às amplitudes de probabilidade com os sinais positivos para as frequências  $\omega$  e  $2\omega$ ,

$$c_m^{(2)}(t) = \left(\frac{iqA_0}{2m\hbar}\right)^2 \sum_k \langle \psi_m^0 | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | \psi_k^0 \rangle \langle \psi_k^0 | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | \psi_n^0 \rangle \cdot \frac{1}{i(\omega_{kn}+\omega)} \left[ \frac{e^{i(\omega_{mn}+2\omega)t}-1}{i(\omega_{mn}+2\omega)} - \frac{e^{i(\omega_{mk}+\omega)t}-1}{i(\omega_{mk}+\omega)} \right] e^{2i\varphi}; \quad (2.51)$$

(c) os termos remanescentes dão origem ao processo de espalhamento de luz Rayleigh. Este processo pode ser detectado observando a luz espalhada com o detector usualmente posicionado em um ângulo de 90 graus relativo à direção do feixe luz incidente.

Uma interpretação pode ser dada para cada um dos dois termos coletados nos colchetes das equações (2.50) e (2.51). O primeiro termo, tem um denominador de frequências que introduz uma correlação entre os dois fótons absorvidos ou emitidos e é independente da existência ou não do estado intermediário descrito por  $\psi_k^0$ . Isto significa que estes dois fótons devem ser absorvidos ou emitidos simultaneamente, em um processo envolvendo uma única etapa. O segundo termo representa a absorção ou emissão de dois fótons descrita como um processo ocorrendo em duas etapas; este é o processo análogo à fluorescência. Para situações onde  $\omega = \omega_{mk}$ , para algum estado intermediário  $k$  e  $2\omega > \omega_{mn}$ , o análogo à fluorescência é o termo dominante

na amplitude de probabilidade de segunda ordem. Por outro lado, para  $\omega \neq \omega_{mk}$  e  $2\omega = \omega_{mn}$ , prevalece o processo de absorção ou emissão simultânea. Para todos os outros casos, em particular o caso ressonante ( $2\omega = \omega_{mn}$  e  $\omega = \omega_{mk} = \omega_{kn}$ ), as duas contribuições devem necessariamente ser consideradas para o cálculo da probabilidade de transição quântica.

Expressões mais gerais podem ser escritas para a amplitude de probabilidade de segunda ordem  $c_m^{(2)}(t)$  envolvendo dois vetores potenciais distintos dependendo das frequências  $\omega_1$  e  $\omega_2$ , estado de polarização  $\mathbf{e}_1$  e  $\mathbf{e}_2$  e amplitudes  $A_{01}$  e  $A_{02}$  diferentes. Neste caso, os processos de absorção e emissão de dois fótons dependeriam das frequências  $\mp\omega_1$  e  $\mp\omega_2$  e de suas combinações  $\mp(\omega_1 \mp \omega_2)$ . Sendo assim, um novo processo de espalhamento de luz, o espalhamento Raman, é identificado. Os processos de espalhamento Raman incluem as contribuições Raman Stokes e Raman anti-Stokes. No espalhamento Raman Stokes, o estado final do sistema quântico possui uma energia maior que a do estado inicial. Por outro lado, no espalhamento anti-Stokes a energia do estado final é menor que a do estado inicial. Assim, um espalhamento Raman Stokes corresponde a uma absorção líquida de energia pelo sistema no processo de espalhamento inelástico, enquanto o espalhamento anti-Stokes corresponde a um processo onde o sistema perde energia para o campo de radiação eletromagnética [12].

A probabilidade de transição em segunda ordem é obtida de maneira equivalente à realizada para contribuição em primeira ordem, efetuando-se o módulo quadrado da amplitude de transição  $c_m^{(2)}(t)$  e somando-se sobre todos os estados finais  $m$ , ou seja,  $\sum_m |c_m^{(2)}(t)|^2$ . Esta probabilidade de transição em segunda ordem, convolucionada utilizando uma função instrumental que introduz a resolução total do espectrômetro, reproduz o espectro experimental.

## 2.4 Amplitude de Transição Quântica Para o Processo Pump-Probe de IV+RX

A espectroscopia pump-probe de IV+RX pode ser descrita pela probabilidade de transição total de um sistema quântico perturbado simultaneamente por dois campos de radiação eletromagnética operando nas regiões de IV e RX. Nesta espectroscopia, o pulso pump de IV é responsável por promover transições quânticas vibracionais

a partir do estado eletrônico fundamental  $\psi_n^0$  de uma molécula, enquanto o pulso probe de RX promove a absorção de um fóton de raios-X para o estado eletrônico excitado/ionizado de camada interna,  $\psi_m^0$ .

Os pulsos pump de radiação IV ( $L$ ) e probe de RX ( $X$ ) são representados, de acordo com os resultados da seção 2.2, pelos campos elétricos

$$\mathbf{E}_\alpha(t) = \tilde{\mathbf{E}}_\alpha(t) \cos(\omega_\alpha t + \varphi_\alpha), \quad \alpha = L, X, \quad (2.52)$$

onde  $\tilde{\mathbf{E}}_\alpha(t) = \tilde{E}_\alpha(t)\mathbf{e}_\alpha$ . Os pulsos de radiação IV e RX são modulados no tempo através das funções amplitudes  $\tilde{E}_\alpha(t)$  que possuem uma forma ( $k_\alpha$ ), duração ( $\tau_\alpha$ , meia largura à meia altura) e são centradas no tempo  $t_\alpha$  através de especificações adequadas. Adicionalmente, um intervalo de tempo ( $\Delta t$ ) é introduzido entre os tempos em que  $\mathbf{E}_L(t)$  e  $\mathbf{E}_X(t)$  experimentam as suas amplitudes máximas. Os potenciais de interação dos pulsos de radiação IV e RX com a matéria são, respectivamente,

$$V_L = \mathbf{d} \cdot \mathbf{E}_L \quad \text{e} \quad V_X = \mathbf{D} \cdot \mathbf{E}_X, \quad (2.53)$$

onde  $\mathbf{d}$  e  $\mathbf{D}$  são as notações que representam o momento de dipolo elétrico do sistema quântico quando perturbados pelos pulsos de radiação IV e RX, respectivamente.

A amplitude total de transição pode ser obtida, ordem a ordem, seguindo os procedimentos da teoria de perturbação dependente do tempo. Para utilizarmos os resultados da seção 2.1 o operador de perturbação da radiação

$$V(t) = V_L(t) + V_X(t), \quad (2.54)$$

é introduzido. Deve ser observado que na teoria a ser desenvolvida, as perturbações devidas às radiações IV e RX entram, convenientemente, em uma mesma ordem perturbativa no parâmetro  $\lambda$ . Utilizando a notação

$$\begin{aligned} & \langle \psi_m^0 | \overbrace{V_Q(t) \cdots V_B(t_2) V_A(t_1)}^{q \text{ vezes}} | \psi_n^0 \rangle = \\ & = \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^q \sum_a \cdots \sum_j \sum_k \int_0^t dt_{q-1} e^{i\omega_{ma}t_{q-1}} \langle \psi_m^0 | V(t_{q-1}) | \psi_a^0 \rangle \times \cdots \\ & \cdots \times \int_0^{t_2} dt_1 e^{i\omega_{jk}t_1} \langle \psi_j^0 | V(t_1) | \psi_k^0 \rangle \int_0^{t_1} dt_0 e^{i\omega_{kn}t_0} \langle \psi_k^0 | V(t_0) | \psi_n^0 \rangle = \quad (2.55) \\ & = \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^q \langle \psi_m^0 | \int_0^t dt_{q-1} e^{iH^0 t_{q-1}/\hbar} V(t_{q-1}) e^{-iH^0 t_{q-1}/\hbar} \times \cdots \\ & \cdots \times \int_0^{t_2} dt_1 e^{iH^0 t_1/\hbar} V(t_1) e^{-iH^0 t_1/\hbar} \int_0^{t_1} dt_0 e^{iH^0 t_0/\hbar} V(t_0) e^{-iH^0 t_0/\hbar} | \psi_n^0 \rangle, \end{aligned}$$

as amplitudes de probabilidade de transição em primeira ordem,

$$c_m^{(1)}(t) = \langle \psi_m^0 | \overline{\overline{V_L(t)}} | \psi_n^0 \rangle + \langle \psi_m^0 | \overline{\overline{V_X(t)}} | \psi_n^0 \rangle, \quad (2.56)$$

segunda ordem,

$$\begin{aligned} c_m^{(2)}(t) &= \langle \psi_m^0 | \overline{\overline{V_L(t)V_L(t_1)}} | \psi_n^0 \rangle + \langle \psi_m^0 | \overline{\overline{V_L(t)V_X(t_1)}} | \psi_n^0 \rangle \\ &+ \langle \psi_m^0 | \overline{\overline{V_X(t)V_L(t_1)}} | \psi_n^0 \rangle + \langle \psi_m^0 | \overline{\overline{V_X(t)V_X(t_1)}} | \psi_n^0 \rangle, \end{aligned} \quad (2.57)$$

terceira ordem,

$$\begin{aligned} c_m^{(3)}(t) &= \langle \psi_m^0 | \overline{\overline{\overline{V_L(t)V_L(t_2)V_L(t_1)}}} | \psi_n^0 \rangle + \langle \psi_m^0 | \overline{\overline{\overline{V_L(t)V_L(t_2)V_X(t_1)}}} | \psi_n^0 \rangle \\ &+ \langle \psi_m^0 | \overline{\overline{\overline{V_L(t)V_X(t_2)V_L(t_1)}}} | \psi_n^0 \rangle + \langle \psi_m^0 | \overline{\overline{\overline{V_X(t)V_L(t_2)V_L(t_1)}}} | \psi_n^0 \rangle \\ &+ \langle \psi_m^0 | \overline{\overline{\overline{V_X(t)V_X(t_2)V_L(t_1)}}} | \psi_n^0 \rangle + \langle \psi_m^0 | \overline{\overline{\overline{V_X(t)V_L(t_2)V_X(t_1)}}} | \psi_n^0 \rangle \\ &+ \langle \psi_m^0 | \overline{\overline{\overline{V_L(t)V_X(t_2)V_X(t_1)}}} | \psi_n^0 \rangle + \langle \psi_m^0 | \overline{\overline{\overline{V_X(t)V_X(t_2)V_X(t_1)}}} | \psi_n^0 \rangle, \end{aligned} \quad (2.58)$$

etc. são, então, obtidas. Cada um dos termos destas amplitudes será denominado diagrama. Os diagramas de primeira ordem contêm informações de transições quânticas envolvendo a ação de um fóton (IV ou RX); de segunda ordem, dois fótons estarão presentes no processo (dois IV ou dois RX ou um IV e um RX); três fótons em terceira ordem (três IV ou três RX ou dois IV e um RX ou um IV e dois RX), etc. Estes termos incluem também as contribuições correspondentes aos processos de absorção, emissão e espalhamento de luz.

Algumas aproximações devem ser feitas para chegarmos a uma expressão adequada para a amplitude de probabilidade da espectroscopia pump-probe de IV+RX. Primeiramente, estaremos interessados apenas no processo de absorção de um fóton da radiação RX. Desta forma, todos os diagramas contendo um produto de dois ou mais fatores no potencial de interação  $V_X$  serão ignorados. Segundo, a radiação IV não poderá atuar no estado excitado ou ionizado de camada interna. Assim, todos os diagramas onde o potencial de interação  $V_X$  não está atuando diretamente na função de onda do estado quântico final  $\psi_m^0$  (que será identificado como um estado excitado/ionizado de camada interna) serão também desprezados. Por exemplo, os diagramas de quinta ordem  $\langle \psi_m^0 | \overline{\overline{\overline{\overline{V_L(t)V_L(t_4)V_X(t_3)V_L(t_2)V_L(t_1)}}}} | \psi_n^0 \rangle$  ou de terceira ordem  $\langle \psi_m^0 | \overline{\overline{\overline{V_L(t)V_L(t_2)V_X(t_1)}}} | \psi_n^0 \rangle$  que têm o estado  $\psi_m^0$  interagindo diretamente com o campo de radiação IV, e não com o da radiação RX, não são de interesse. Isto porque, fisicamente, esse diagrama de terceira ordem, por exemplo, descreve uma

excitação do estado fundamental  $\psi_n^0$  para um estado intermediário  $\psi_k^0$  de camada interna seguido por duas transições causadas pela radiação IV chegando ao estado final de camada interna  $\psi_m^0$ . Seguindo estas aproximações, a amplitude total para transições IV+RX poder ser escrita como

$$\begin{aligned} c_m(t) = & \langle \psi_m^0 | \overline{\overline{V_X(t)}} | \psi_n^0 \rangle \\ & + \langle \psi_m^0 | \overline{\overline{V_X(t)V_L(t_1)}} | \psi_n^0 \rangle \\ & + \langle \psi_m^0 | \overline{\overline{V_X(t)V_L(t_2)V_L(t_1)}} | \psi_n^0 \rangle \\ & + \langle \psi_m^0 | \overline{\overline{V_X(t)V_L(t_3)V_L(t_2)V_L(t_1)}} | \psi_n^0 \rangle \dots \end{aligned} \quad (2.59)$$

O termo em  $V_X(t)$  pode ser fatorizado e as contribuições em  $V_L$  coletadas em uma soma,

$$\begin{aligned} c_m(t) = & \frac{1}{i\hbar} \langle \psi_m^0 | \int_0^t d\tau e^{iH^0\tau/\hbar} V_X(\tau) e^{-iH^0\tau/\hbar} \\ & \times [1 + \overline{\overline{V_L(\tau)}} + \overline{\overline{V_L(\tau)V_L(t_1)}} + \overline{\overline{V_L(\tau)V_L(t_2)V_L(t_1)}} + \dots] | \psi_n^0 \rangle. \end{aligned} \quad (2.60)$$

A soma acima é imediatamente reconhecida como sendo a solução iterativa da equação de Schrödinger dependente do tempo na representação das interações para o campo de radiação eletromagnética  $V_L(t)$  perturbando o Hamiltoniano  $H^0$ ,

$$\begin{aligned} \Phi_I(t) = T \{ e^{\frac{1}{i\hbar} \int_0^t V_{I,L}(\tau) d\tau} \} \psi_n^0 = \psi_n^0 e^{iE_n^0 t/\hbar} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t d\tau V_{I,L}(\tau) \Phi_I(\tau) \\ V_{I,L}(t) = e^{iH^0 t/\hbar} V_L(t) e^{-iH^0 t/\hbar}. \end{aligned} \quad (2.61)$$

Desta forma,

$$c_m(t) = \frac{1}{i\hbar} \langle \psi_m^0 | \int_0^t d\tau e^{i\Omega\tau} \left( \frac{\mathbf{D} \cdot \tilde{\mathbf{E}}_X(\tau)}{2} \right) e^{-iH^0\tau/\hbar} | \Phi_I(\tau) \rangle, \quad (2.62)$$

onde  $\Omega = \omega_X - \omega_{mn}$ . Em geral, a função  $\Phi_I(t)$  pode ser obtida pela integração numérica da equação de Schrödinger para o problema quântico definido por  $H^0 + V_L(t)$  perturbado pela radiação IV. A solução para este problema onde  $V_L(t)$  é um potencial de interação simples pode, eventualmente, ser obtida de forma analítica. Nas simulações tratadas nos Capítulos 4, 5 e 6, estará sendo adotado o procedimento numérico na solução da equação de Schrödinger dependente do tempo, eq. (2.61).

A amplitude de transição da eq. (2.62) pode ser escrita como a transformada de Fourier  $c_m(-\Omega)$ , no limite de  $t \rightarrow +\infty$ . O limite inferior da integração pode ser levado a  $-\infty$  porque, por definição, a interação da matéria com a radiação RX é nula para  $t < 0$ . Finalmente, a probabilidade de transição  $P(\Omega)$  é obtida pela norma do pacote de onda excitado/ionizado de camada interna no espaço de frequência

$$P(\Omega) = |c_m(-\Omega)|^2. \quad (2.63)$$

## 2.5 Tempo de Meia Vida de Estados Excitados

A dificuldade para o uso da equação (2.45) como uma função espectral é a existência de singularidades em  $\omega_{mn} = \omega$ , características da função delta de Dirac  $\delta(\omega_{mn} - \omega)$ . Assim, nenhuma absorção ocorre a menos que a radiação incidente possua a frequência  $\omega$  exatamente igual à  $\omega_{mn}$ . A probabilidade de transição, nesta condição, torna-se infinita! Experimentalmente, as bandas de absorção possuem formas que exibem tanto uma largura como altura finitas. Isto ocorre porque o estado excitado  $m$  não é um estado rigorosamente estacionário, mas decai com um tempo de meia-vida característico  $\tau_m$ . Em especial, os estados eletrônicos altamente excitados, com uma vacância eletrônica formada em camada interna, possuem um tempo de meia-vida bastante curto, como discutido no Capítulo 1. Assim, a forma de uma banda espectral com intensidade e largura finitas corretas é obtida somente com a inclusão deste tempo de meia-vida finito.

Uma maneira de se incluir o tempo de meia-vida na regra de ouro de Fermi é considerando um decaimento exponencial para a densidade de probabilidade  $|\psi_m^0|^2$  do estado excitado. Fazendo  $\psi_m^0 \rightarrow e^{-\gamma_m t/2} \psi_m^0$  em (2.40), e substituindo o resultado em (2.18), obtém-se para o coeficiente de primeira ordem

$$c_m^{(1)}(t) = \frac{ie}{2m\hbar} \langle \psi_m^0 | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | \psi_n^0 \rangle A_0 \left( \frac{e^{i(\omega_{mn}-\omega)t-\gamma_m t/2} - 1}{i(\omega_{mn} - \omega) - \gamma_m/2} + \frac{e^{i(\omega_{mn}+\omega)t-\gamma_m/2} - 1}{i(\omega_{mn} + \omega) - \gamma_m/2} \right). \quad (2.64)$$

O parâmetro  $\gamma_m$  corresponde à largura à meia altura da banda de absorção e é proporcional ao inverso do tempo de meia vida  $\tau_m$  do estado excitado  $\psi_m^0$ ,

$$\gamma_m = \hbar/\tau_m. \quad (2.65)$$

Nas simulações dos espectros pump-probe de IV+RX, o alargamento devido ao tempo de meia-vida dos estados vibracionais do estado eletrônico fundamental é normalmente desconsiderado. Esta aproximação é justificada pelo tempo de meia-vida bastante longo dos estados vibracionais de moléculas diatômicas em fase gasosa ( $\lesssim 1$  ms), quando comparados com os tempos de atraso e duração dos pulsos de raios-X (da ordem de algumas unidades ou dezenas de femtosegundos) considerados neste trabalho.

A partir da equação (2.64) obtém-se a probabilidade total de transição para o

processo de absorção de luz,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \sum_m |c_m^{(1)}(t)|^2 = \frac{q^2 |A_0|^2}{4m^2 c^2 \hbar^2} \sum_m |\langle \psi_m^0 | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | \psi_n^0 \rangle|^2 \frac{\gamma_m}{2\pi} \frac{1}{(\omega_{mn} - \omega)^2 + \gamma_m^2/4} \quad (2.66)$$

que gera um conjunto de picos convolucionados com a forma de uma função de Lorentz (ou, mais comumente, Lorentzianas) de largura à meia altura (FWHM) igual a  $\gamma_m$ .

## 2.6 Amplitude de Transição Quântica Para o Processo Pump-Probe de IV+Raios-X para uma Molécula

As expressões para as probabilidades de transição em primeira e segunda ordens foram desenvolvidas para o caso geral da interação da radiação eletromagnética com um sistema quântico representado por uma carga  $q$  sob a ação de um potencial de interação  $U(r)$  arbitrário. A especificação exata da natureza do sistema leva, portanto, aos diversos casos particulares de interesse.

No tratamento quântico de estruturas e propriedades de moléculas é conveniente distinguir dois grupos de partículas que as constituem: os núcleos atômicos e os elétrons. A função de onda total de um sistema molecular de um estado quântico  $M$  pode ser escrita como uma soma do produto simples das funções de onda descrevendo o movimento dos núcleos atômicos e dos elétrons,

$$\psi_M^0(r, R) = \sum_m \psi_m^{el}(r; R) \phi_M^{(m)}(R). \quad (2.67)$$

A função de onda eletrônica  $\psi_m^{el}(r; R)$  depende das coordenadas espaciais de todos os elétrons, coletivamente referidas como  $r$ , e parametricamente das coordenadas dos núcleos atômicos, coletivamente representadas por  $R$ . A função de onda para o movimento dos núcleos atômicos  $\phi_M^{(n)}(R)$  depende somente de suas coordenadas espaciais  $R$ .

A função de onda (2.67) satisfaz a equação de Schrödinger independente do tempo, eq. (2.1),

$$H^0 \psi_M^0(r, R) = E_M^0 \psi_M^0(r, R), \quad (2.68)$$



para o operador Hamiltoniano total

$$H^0 = H^{el} + T_N. \quad (2.69)$$

Acima,  $T_N = -\sum_A \frac{1}{2m_A} \nabla_A^2$  é o operador energia cinética dos núcleos,  $\nabla^2$  é o operador Laplaciano e a soma em  $A$  é sobre todos os núcleos atômicos que compõem o sistema molecular.  $H^{el}$  é o operador Hamiltoniano que contém os termos de energia cinética dos elétrons e energias potenciais de repulsão elétron-elétron e atração elétron-núcleo.

A função de onda  $\psi_m^{el}(r; R)$  satisfaz a equação de Schrödinger independente do tempo para o problema eletrônico definido por  $H^{el}$ , isto é,

$$H^{el} \psi_m^{el}(r; R) = E_m^{el}(R) \psi_m^{el}(r; R). \quad (2.70)$$

O auto-valor  $E_m^{el}(R)$  da equação de Schrödinger do problema eletrônico do estado  $m$  depende das coordenadas dos núcleos e é obtido para um conjunto de conformações moleculares previamente escolhidas, entre os diversos arranjos espaciais que os núcleos atômicos podem assumir.

Substituindo a expansão (2.67) em (2.68), levando em consideração a fatorização (2.69) do Hamiltoniano molecular e a equação (2.70), a seguir, multiplicando o resultado à esquerda por  $(\psi_n^{el})^*$  e integrando nas coordenadas de todos os elétrons, obtém-se

$$[T_N + E_n^{el}(R) + \langle \psi_n^{el} | T_N | \psi_n^{el} \rangle - E_M^0] \phi_M^{(n)}(R) = - \sum_{m \neq n} \langle \psi_n^{el} | T_N | \psi_m^{el} \rangle \phi_M^{(m)}(R). \quad (2.71)$$

Este conjunto de equações acopladas define a dinâmica dos núcleos atômicos através das funções nucleares  $\{\phi_M^{(1)}(R), \phi_M^{(2)}(R), \phi_M^{(3)}(R), \dots\}$ . O conjunto das energias eletrônicas  $\{E_1^{el}(R), E_2^{el}(R), E_3^{el}(R), \dots\}$  faz o papel das curvas ou superfícies de energia potencial guiando os movimentos nucleares. As integrais  $\langle \psi_n^{el} | T_N | \psi_m^{el} \rangle$  diagonais ( $n = m$ ) do lado esquerdo e não diagonais ( $n \neq m$ ) do lado direito do sinal de igualdade são, respectivamente, as chamadas constantes de acoplamento adiabático e não-adiabático dos estados eletrônicos  $n$  e  $m$  devido a interação elétrons-núcleos, interações vibrônicas, desprezadas na equação (2.70).

No caso mais geral, quando  $\phi_M^{(n)}(R)$  for um pacote de onda, portanto tem uma dependência explícita na variável tempo, ou quando alguma energia potencial depen-

dente do tempo  $V_{nm}(R, t)$  for incluída na equação de Schrödinger do movimento nuclear, então o conjunto de equações de Schrödinger acopladas dependente do tempo,

$$i\hbar \frac{\partial \phi_M^{(n)}(R)}{\partial t} = [T_N + E_n^{el}(R) + \langle \psi_n^{el} | T_N | \psi_n^{el} \rangle] \phi_M^{(n)}(R) + \sum_{m \neq n} \langle \psi_n^{el} | T_N | \psi_m^{el} \rangle \phi_M^{(m)}(R) + \sum_{mn} V_{nm}(R, t) \phi_M^{(m)}(R). \quad (2.72)$$

deve ser resolvida.

As equações de Schrödinger acopladas independente do tempo, eq. (2.71), ou dependente do tempo, eq. (2.72), podem ser resolvidas numérica ou mesmo, para alguns casos simples, analiticamente. Os ingredientes necessários para se definir os vários problemas de interesse são as curvas (superfícies) de energia potencial e as constantes de acoplamento vibrônico adiabáticas e não-adiabáticas. As curvas de energia potencial são atualmente obtidas de forma rotineira por métodos de cálculos correlacionados ou não correlacionados de estruturas eletrônicas da Química Quântica. Alternativamente, elas podem ser parametrizadas para alguma função adequada com parâmetros obtidos experimentalmente ou modelados a partir de argumentos teóricos. As constantes de acoplamento vibrônico são, em geral, mais difíceis de serem obtidas pelos métodos da Química Quântica. É uma prática comum representá-las por uma função parametrizada. Por exemplo, nas aproximações linear [26] ou Gaussiana [27] temos, respectivamente,

$$\langle \psi_n^{el} | T_N | \psi_m^{el} \rangle = \lambda_{nm} R \quad \text{e} \quad \langle \psi_n^{el} | T_N | \psi_m^{el} \rangle = A_{nm} e^{-\sigma(R-R_{nm})^2}, \quad (2.73)$$

para alguma distância crítica  $R_{nm}$ . Uma aplicação da espectroscopia pump-probe de IV+RX para um problema envolvendo dois estados eletrônicos com vacância interna  $O(1s^{-1})$  acoplados por uma interação vibrônica é apresentado no Capítulo 6 para a molécula da glioxalmonoxima.

A adaptação das expressões que permitem o cálculo das probabilidades das transições quânticas entre os estados eletrônicos  $\psi_n^{el}$  e  $\psi_m^{el}$  e nucleares  $\phi_M^{(n)}$  e  $\phi_M^{(m)}$  de uma molécula, pode ser feita, sem muitas dificuldades, utilizando a expansão da função de onda total (2.67) e o Hamiltoniano molecular (2.69). Para tanto, considere os elementos das matrizes do potencial de interação e do operador Hamiltoniano para o movimento nuclear,

$$(V_X(\tau))_{mn} \equiv (V_X(R, \tau))_{mn} = \frac{1}{i\hbar} \langle \psi_m^{el}(r; R) | V_X(R, r, \tau) | \psi_n^{el}(r; R) \rangle$$

$$\begin{aligned} H_{mn} \equiv (H(R))_{mn} &= \langle \psi_m^{el}(r; R) | T_N + H^{el} | \psi_n^{el}(r; R) \rangle \\ &= [T_N + E_n^{el}(R)] \delta_{nm} + \langle \psi_n^{el} | T_N | \psi_m^{el} \rangle \end{aligned} \quad (2.74)$$

projetados no espaço das funções de onda eletrônicas, isto é, obtidas após as integrações nas coordenadas dos elétrons. Estes elementos de matriz são, de fato, operadores que atuam no espaço das funções de onda nucleares  $\phi_M^{(n)}$  (daqui em diante a dependência nas coordenadas  $R$  das funções de onda nucleares será omitida, exceto quando se fizer necessário o seu uso explícito). Assim, da equação (2.62),

$$\begin{aligned} c_M(t) &= \\ & \frac{1}{i\hbar} \sum_m \sum_n \langle \phi_M^{(m)}(R) | \langle \psi_m^{el}(r; R) | \int_0^t d\tau e^{i\Omega\tau} \frac{1}{2} (\mathbf{D} \cdot \tilde{\mathbf{E}}_X)(R, r, \tau) e^{-iH^0\tau/\hbar} | \psi_n^{el}(r; R) \rangle \Phi^{(n)}(R, \tau) \rangle \\ &= \sum_m \sum_n \sum_k \langle \phi_M^{(m)} | \int_0^t d\tau e^{i\Omega\tau} \frac{1}{2} (\mathbf{D}_{mk} \cdot \tilde{\mathbf{E}}_X)(R, r, \tau) e^{-iH_{kn}\tau/\hbar} | \Phi^{(n)}(\tau) \rangle, \end{aligned} \quad (2.75)$$

que é o resultado desejado.  $\Omega = \omega_X - \omega_{mn}$ , como definido anteriormente. A função de onda nuclear  $\Phi^{(n)}(\tau)$  é obtida pela solução da equação de Schrödinger dependente do tempo definida na presença do campo de radiação eletromagnética IV,

$$i\hbar \frac{\partial \Phi^{(n)}(t)}{\partial t} = \sum_k \sum_l e^{iH_{nk}t/\hbar} (V_L(t))_{kl} e^{-iH_{kl}t/\hbar} \Phi^{(l)}(t) \quad (2.76)$$

ou

$$i\hbar \frac{\partial \tilde{\phi}^{(n)}(t)}{\partial t} = \sum_m [H_{nm} + (V_L(t))_{nm}] \tilde{\phi}^{(m)}(t) \quad (2.77)$$

para  $\Phi^{(n)}(t) = \sum_m e^{iH_{nm}t/\hbar} \tilde{\phi}^{(m)}(t)$ .

Um procedimento prático para a obtenção de um espectro pump-probe de IV+RX, para um problema envolvendo  $p$  estados eletrônicos acoplados por interação vibrônica envolvendo  $q$  coordenadas de uma molécula, segue o seguinte roteiro. Inicialmente, (1) o conjunto de superfícies de energia potencial  $\{E_0(R_1, R_2, \dots, R_q), E_1(R_1, R_2, \dots, R_q), \dots, E_p(R_1, R_2, \dots, R_q)\}$  ao longo das coordenadas nucleares escolhidas (distâncias, ângulos de ligação ou ângulos de torção) são determinadas. Também devem ser obtidos todos as constantes de acoplamento vibrônico. Os estados eletrônicos selecionados são aqueles que estarão interagindo mutuamente pela ação das radiações IV ou RX. Para os propósitos deste exemplo, os  $l$  estados eletrônicos do subconjunto  $L$ ,  $\{E_0^L(R_1, R_2, \dots, R_q), E_1^L(R_1, R_2, \dots, R_q), \dots, E_l^L(R_1, R_2, \dots, R_q)\}$  estarão interagindo com a radiação IV enquanto que os  $x$  elementos do subconjunto  $X$ ,  $\{E_1^X(R_1, R_2, \dots, R_q), E_2^X(R_1, R_2, \dots, R_q), \dots, E_x^X(R_1, R_2, \dots, R_q)\}$  serão populados pela ação da radiação RX a partir dos estados eletrônicos do primeiro subcon-

junto, veja Fig. 2.1. As interações vibrônicas estarão atuando apenas entre os estados eletrônicos de um mesmo subconjunto. (2) A equação de Schrödinger dependente

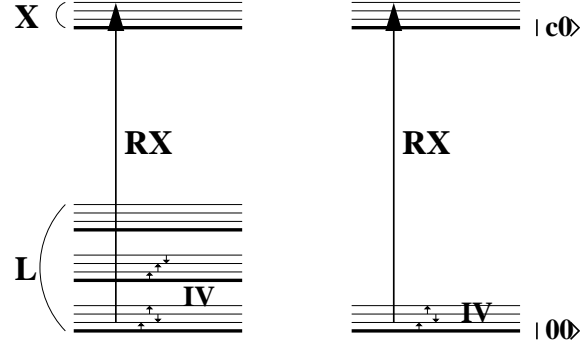


Figura 2.1: Interação das radiações de IV e RX com os estados quânticos da matéria.

do tempo (2.77) para o movimento acoplado dos núcleos atômicos nas superfícies de potencial dos estados eletrônicos do conjunto  $L$  na presença radiação IV é então resolvida, por exemplo na aproximação do dipolo elétrico. Nesta aproximação, a energia de interação radiação-matéria  $(V_L(t))_{mn}$  é aproximada como

$$(V_L^i(\{R\}, t))_{mn} = (d^i(\{R\}))_{nm} E(t) \cos(\omega_L t + \varphi_L), \quad (2.78)$$

para cada estado de polarização  $i = x, y, z$  da radiação e  $(\mathbf{d}(\{R\}))_{nm}$  é um elemento de matriz do vetor momento de dipolo elétrico da molécula. As condições iniciais a serem usadas, naturalmente, dependem de caso a caso. Uma das mais simples é ter o estado eletrônico-vibracional fundamental  $|00\rangle$  com a população 1 no tempo  $t = 0$  e todos os outros estados excitados não populados, veja Fig. 2.1. Realizadas estas integrações, os pacotes de onda nucleares  $\Phi^{(n)}(t)$ ,  $n = 1, 2, \dots, l$  estarão então determinados. Na próxima etapa, (3), estes pacotes de onda são propagados nas superfícies de potencial dos estados eletrônicos do subconjunto  $X$ ; um tempo suficientemente grande é utilizado ( $\approx 1000$ ) fs. Esta propagação está indicada pelo termo  $e^{-iH_{kn}t/\hbar}\Phi^{(n)}(t)$  na equação (2.75) e é a etapa que consome a maior parte do tempo computacional. Isto porque, pelas condições iniciais impostas ao problema, a propagação deve ser repetida para cada pacote de onda registrado no tempo  $t_k$ , da sucessão  $t_k = t_0 + k\Delta t$  para o passo  $\Delta t$  de avanço no tempo. Tipicamente,  $\Delta t \approx 10^{-5}$  fs. Finalmente, (4) uma multiplicação e uma integração no tempo numéricas do potencial de interação da radiação RX  $(V_X(t))_{nm}$  com os pacotes de onda determinados

na etapa (3) são realizadas, e a amplitude de transição do espectro pump-probe de IV+RX para este problema está calculado. O espectro, é então obtido pela módulo quadrado desta amplitude de probabilidade.

A expressão para amplitude de probabilidade de transição eq. (2.75) pode ser grandemente simplificada se a aproximação de Born-Oppenheimer for satisfeita para uma molécula de interesse. Na aproximação de Born-Oppenheimer qualquer tipo de acoplamento entre os movimentos dos elétrons e dos núcleos atômicos são desconsiderados. Isto significa que todas as constantes de acoplamento vibrônico são feitas identicamente nulas. Assim, os elementos da matriz do operador Hamiltoniano para os movimentos nucleares tornam-se diagonais,

$$H_{mn} = [T_N + E_n^{el}(R)] \delta_{nm}, \quad (2.79)$$

e somente as equações de Schrödinger dependente do tempo,

$$i\hbar \frac{\partial \phi^{(n)}(R, t)}{\partial t} = [T_N + E_n^{el}(R) + (V_L(R, t))_{nn}] \phi^{(n)}(R, t), \quad (2.80)$$

para a molécula na presença do pulso radiação IV deve ser resolvida separadamente para cada estado eletrônico  $n$  desejado.

Para situações típicas, a energia IV não é suficiente para promover excitações entre os níveis eletrônicos de uma molécula; somente transições entre os seus modos vibracionais são possíveis. Também, para as condições ordinárias de temperatura e pressão, a molécula se encontra no seu estado eletrônico e vibracional fundamental. Assim, na espectroscopia pump-probe, inicialmente, é criado apenas um pacote de onda  $\phi(t) \equiv \phi^{(n)}(R, t)$  (eq. (2.80)) para os movimentos dos núcleos atômicos ao longo da curva (superfície) de energia potencial  $E_0^{el}$  definida para o estado eletrônico fundamental da molécula. Com a introdução da radiação de RX, este pacote de onda é excitado, passo a passo no tempo, para um estado eletrônico com uma vacância em camada interna. Desta forma, a espectroscopia pump-probe de IV+RX torna-se uma técnica onde somente dois estados eletrônicos e os seus respectivos subníveis vibracionais estão envolvidos. Finalmente, a expressão para amplitude de probabilidade de transição, neste caso, se reduz a

$$c_{IV+RX}^{BO}(t) = \langle \phi^{(c)} | \int_0^t d\tau e^{i\Omega\tau} \frac{\mathbf{D}_{c0} \cdot \tilde{\mathbf{E}}_X(\tau)}{2} e^{-iH_c\tau/\hbar} | \phi(\tau) \rangle. \quad (2.81)$$

O pacote de onda  $\phi(t)$  é obtido como uma solução da equação de Schrödinger (2.80) e é, então, levado a propagar na curva de energia potencial  $E_c^0$  do estado com vacância interna incluída no operador Hamiltoniano  $H_c$  de acordo com

$$|\phi_c(t)\rangle = e^{iH_c t/\hbar} \left( \frac{\mathbf{D}_{c0} \cdot \mathbf{e}_X}{2} \right) |\phi(t)\rangle. \quad (2.82)$$

A amplitude de transição da eq. (2.81) no limite de  $t \rightarrow +\infty$  fornece a transformada de Fourier  $c_{IV+RX}^{BO}(-\Omega)$ . O limite inferior da integração pode ser levado a  $-\infty$  porque, por definição, a interação da matéria com a radiação RX é nula para  $t < 0$ . Finalmente, a probabilidade de excitação/ionização de camada interna  $P(\Omega)$  é obtida pela norma do pacote de onda excitado/ionizado de camada interna no espaço de frequência [28, 29]

$$P(\Omega) = |c_{IV+RX}^{BO}(-\Omega)|^2. \quad (2.83)$$

A variável  $\Omega$  é definida, para processos de excitação do elétron de camada interna, como  $\Omega = \omega_X - \omega_{c0}$ , onde  $\omega_X$  é a frequência do fóton de raios-X e  $\omega_{c0} = E_c^0(r_e^c) - E_0^0(r_e^0)$  é a energia de excitação adiabática entre os estados fundamental e excitado de camada interna. Nos processos de ionização de um elétron em camada interna,  $\Omega = \text{BE} - I_{1s}$ , onde  $\text{BE} = \omega_X - \varepsilon$  é a energia de ligação do fotoelétron, sendo  $\varepsilon$  a energia cinética do fotoelétron ionizado, e  $I_{1s}$  é o potencial de ionização adiabático.

A transição causada a partir do estado eletrônico fundamental para o estado eletrônico com vacância interna da molécula, devido à absorção de um fóton da radiação RX, é governada, na aproximação do dipolo elétrico, pelo momento de dipolo de transição  $\mathbf{D}_{c0}$ . Ainda na aproximação do dipolo elétrico, as miríades de transições entre os modos vibracionais no estado eletrônico fundamental, são induzidas pela interação entre o campo elétrico da radiação IV com o momento de dipolo permanente  $\mathbf{d}$  da molécula. Obviamente, moléculas diatômicas apolares no seu estado eletrônico fundamental são insensíveis à radiação IV e, conseqüentemente, os espectros pump-probe de IV+RX se comparam aos espectros convencionais XAS ou XPS.

Normalmente os momentos de dipolo elétricos permanente e de transição são funções das coordenadas nucleares. Entretanto, se a aproximação de Born-Oppenheimer é razoavelmente satisfeita para os estados eletrônicos de interesse, então tanto  $\mathbf{d}$  quanto  $\mathbf{D}_{c0}$  são esperados variar muito lentamente nas coordenadas nucleares, pelo

menos para um pequeno intervalo de variação destas em torno da posição de equilíbrio da geometria da molécula. Para as aplicações da espectroscopia IV+RX não é uma boa aproximação considerar apenas pequenas distorções moleculares causadas pela ação de um pulso de laser intenso operando na região do IV. Porém a transição induzida pela radiação RX pode ser considerada como ocorrendo em um tempo muito curto ( $< 10^{-15}$  s). Desta forma, esta transição pode ser considerada como uma transição vertical, quando a molécula efetivamente não muda a sua estrutura geométrica. Neste caso, o momento de dipolo de transição  $\mathbf{D}_{c0}$  pode ser, portanto, considerado uma constante. Esta é a aproximação de Franck-Condon. Nas aplicações da espectroscopia pump-probe de IV+RX para os sistemas moleculares apresentados nos Capítulos 4, 5,6 estaremos empregando a aproximação de Franck-Condon na descrição das transições causadas pelos raios-X mas, a correta dependência nas coordenadas nucleares dos momentos de dipolo permanente dos estados eletrônicos serão devidamente determinadas por métodos da Química Quântica.

## 2.7 Interferência Vibracional na Espectroscopia Pump-Probe de IV+RX

Vários parâmetros definem o perfil do espectro pump-probe de IV+RX resolvido no tempo, entre eles, os parâmetros controlados externamente como a intensidade, forma, duração dos pulsos de radiação IV e RX e o tempo de atraso entre eles. Um outro parâmetro importante é a fase da radiação IV. Estes aspectos serão detalhadamente estudados no Capítulo 4. Nesta seção, estaremos interessados em focalizar o papel da fase da radiação IV que introduz um efeito interessante no espectro final que tem uma correspondência direta com o efeito de interferência entre os níveis vibracionais da molécula no seu estado eletrônico fundamental.

A equação de Schrödinger (eq. (2.77)) é resolvida usando a aproximação da onda rotativa (sec. 2.3) para o processo de absorção  $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$  entre os estados estacionários vibracionais  $|0\rangle$  e  $|1\rangle$  do estado eletrônico fundamental, com a radiação IV de frequência  $\omega_L = \omega_{10}$ . Assim, temos que

$$a_1(t) = i e^{-i\varphi_L} \int_{-\infty}^t dt_1 (\mathbf{d}_{10} \cdot \tilde{\mathbf{E}}_L(t_1)) = e^{-i\varphi_L} c_1(t), \quad a_0(t) \approx 1, \quad (2.84)$$

onde  $\mathbf{d}_{10} = \langle 0|\mathbf{d}|1\rangle$ . Na eq. (2.84), ao contrário de  $a_0(t) \approx 1$ , a amplitude de probabilidade do primeiro estado vibracional ser populado depende da fase  $\varphi_L$  da radiação IV. Usando teoria de perturbação dependente do tempo, como na eq. (2.84), é possível entender como o pacote de onda (eq. (2.61)) depende da fase quando  $\omega_L = \omega_{10}$

$$|\phi(t)\rangle \approx |0\rangle c_0(t) e^{-i\epsilon_0 t} + |1\rangle c_1(t) e^{-i(\varphi_L + \epsilon_1 t)} + |2\rangle c_2(t) e^{-i(2\varphi_L + \epsilon_2 t)} + \dots, \quad (2.85)$$

onde  $c_0(t) \approx 1$ ,  $c_1(t)$  é definido na eq. (2.84), e  $c_2(t) \sim c_1^2(t)$ . Os coeficientes  $c_\nu(t)$  não dependem da fase  $\varphi_L$  na aproximação da onda rotativa. A eq. (2.85) mostra a grande dependência de  $\phi(t)$  com a fase.

A equação (2.85) é interpretada como sendo uma superposição coerente dos estados vibracionais criada pela interação da radiação IV coerente com o sistema molecular. Esta dependência do pacote de onda nuclear  $\phi(t)$  com a fase da radiação IV resulta nos espectros pump-probe de IV + raios-X também dependentes da fase  $\varphi_L$ . A dependência dos espectros pump-probe de IV + raios-X com relação à fase será mostrada nos Capítulos 4 e 5. Entretanto, neste momento, é explicado como a dependência do pacote de onda nuclear do estado eletrônico fundamental  $\phi(t)$  com a fase  $\varphi_L$  sobrevive durante os processos de absorção/ionização de raios-X. Para isto, consideremos a probabilidade total de absorção/ionização de raios-X guiada pela radiação IV sendo proporcional ao módulo quadrado do pacote de onda (2.85). Desta maneira, o primeiro e o segundo termos do lado direito da eq. (2.85) dão uma interpretação alternativa e muito útil sobre o efeito da fase [30]. A dependência com a fase surge da interferência dos canais de absorção/ionização de um e dois fótons: absorção direta de um fóton de raios-X do estado vibracional fundamental ( $\nu=0$ ) e absorção de um fóton de raios-X do estado vibracional excitado ( $\nu=1$ ) que é previamente populado pela ação de um fóton de IV, veja Fig. 2.2.

Os dois canais de absorção de raios-X de um e dois fótons mostrados na Fig. 2.2 diferem entre si somente pela fase do pulso pump. Assim, a fase  $\varphi_X$  do pulso probe de raios-X não influencia a interferência, que depende somente da fase  $\varphi_L$  do pulso pump de IV. A razão para isto é que o mesmo fóton de raios-X participa dos dois canais de absorção. Desta maneira, a coerência da radiação IV é o elemento chave da espectroscopia pump-probe de IV+RX discutida neste trabalho de tese, fazendo com que o perfil dos espectros de absorção/ionização de raios-X sejam sensíveis à



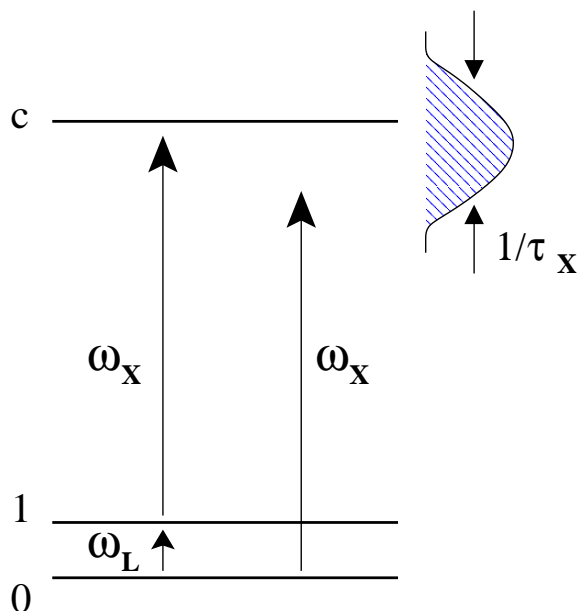


Figura 2.2: Interferência entre os canais de excitação do elétron de camada interna por um e dois fótons.

fase  $\varphi_L$ . Na Fig. 2.2 podemos notar que os espectros de absorção/ionização de raios-X serão sensíveis à fase  $\varphi_L$  da radiação IV, quando a duração do pulso de raios-X não for maior que  $\pi/\omega_L$ . A duração do pulso de raios-X desta ordem, resultará nos espectros de raios-X com as bandas de absorção largas o suficiente para registrar o efeito de interferência entre os canais de um e dois fótons, como mostrado na Fig. 2.2.

## Capítulo 3

# Métodos Computacionais

O estudo da dinâmica desenvolvida pelos átomos em um sistema molecular utilizando técnicas de propagação de pacotes de onda necessita da obtenção prévia das curvas de energia potencial dos estados eletrônicos envolvidos, por exemplo, em um processo fotoquímico. Um procedimento alternativo e bastante usado para se obter as curvas de energia potencial necessárias faz uso dos métodos de cálculos de estrutura eletrônica. Neste trabalho são utilizados os métodos multiconfiguracional do campo auto-autoconsistente (MCSCF) [31] e da Teoria do Funcional de Densidade (DFT) [32]. A seguir, é apresentada, primeiramente, a essência do método Hartree-Fock (HF) [31], seguida por um breve resumo dos métodos computacionais MCSCF e DFT.

### 3.1 Hartree-Fock

O Hamiltoniano  $H$  que descreve o movimento de um sistema de  $n$  elétrons é escrito, de acordo com a aproximação de Born-Oppenheimer, como uma soma simples de  $n$  operadores de um elétron, que contêm a energia cinética do elétron  $i$  e o termo de atração deste com o núcleo  $A$ , mais  $n(n - 1)/2$  termos de duas partículas devido às contribuições da repulsão potencial Coulombiana entre os elétrons  $i$  e  $j$ . A solução do problema eletrônico é determinada pela equação de Schrödinger,  $H\Psi = E\Psi$ , para a função de onda  $\Psi \equiv \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_m)$ , que depende explicitamente do conjunto de coordenadas  $\{\mathbf{r}_i\}$  dos  $n$  elétrons do sistema e parametricamente do conjunto de coordenadas  $\{\mathbf{R}_A\}$  dos  $m$  núcleos atômicos do sistema molecular, além das condições de contorno adequadas para estados ligados.

$E$  é o auto-valor total do problema eletrônico. Exceto para os casos de sistemas eletrônicos simples, como o átomo de hidrogênio, a equação de Schrödinger não tem uma solução exata conhecida. Desta forma, torna-se necessário que sejam usados os métodos alternativos de soluções aproximadas, para que os resultados da mecânica quântica, aqui representada pela equação de Schrödinger, possam ser explorados de forma útil. Um destes métodos de solução aproximada é o método de Hartree-Fock.

A teoria de Hartree-Fock é desenvolvida na sua forma mais simples para os sistemas eletrônicos restritos de camada fechada. Nestes, é mantida uma completa simetria com relação aos elétrons de spins diferentes  $\alpha$  e  $\beta$ . Na aproximação de Hartree-Fock, a função de onda total  $\Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \dots, \mathbf{r}_n\sigma_n; \{\mathbf{R}_A\})$  é escrita na forma aproximada de um único determinante de Slater, o qual é descrito por um produto anti-simétrico de spin-orbitais de um elétron  $\psi_i(\mathbf{r}_i\sigma_i; \{\mathbf{R}_A\})$ , onde  $\sigma_i$  corresponde à coordenada de spin de um elétron. Uma função de onda eletrônica escrita como um determinante de Slater satisfaz o princípio de exclusão de Pauli para os  $n$  elétrons do sistema.

O melhor conjunto de spin-orbitais  $\{\psi_i(\mathbf{r}_i, \sigma_i)\}$  (daqui em diante, a dependência paramétrica com o conjunto de coordenadas dos núcleos atômicos  $\{\mathbf{R}_A\}$  será omitida) é escolhido de acordo com um critério variacional aplicado ao funcional  $E[\Psi] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle$ , para a função de onda  $\Psi$  mantida normalizada. Este critério implica em encontrar o conjunto de funções que fornece um valor mínimo para  $E[\Psi]$ , o qual é conseguido igualando a zero a variação  $\delta E[\Psi]$  do funcional  $E[\Psi]$ . A solução deste problema resulta na equação de Hartree-Fock restrita,

$$\mathbf{F}\psi_\mu(\mathbf{r}) = \varepsilon_\mu\psi_\mu(\mathbf{r}). \quad (3.1)$$

O operador de Fock,  $\mathbf{F}$ , é definido como

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}) = \mathbf{h}(\mathbf{r}) + v^{\text{HF}}(\mathbf{r}) = \mathbf{h}(\mathbf{r}) + \sum_{\nu} [\mathbf{J}_{\nu}(\mathbf{r}) - \mathbf{K}_{\nu}(\mathbf{r})], \quad (3.2)$$

para os operadores de repulsão Coulombiana clássica,

$$\mathbf{J}_{\nu}(\mathbf{r})\psi_\mu(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \int \psi_{\nu}^*(\mathbf{r}') \left[ \frac{e^2}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \right] \psi_{\nu}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \psi_\mu(\mathbf{r}), \quad (3.3)$$

e de troca ou permuta,

$$\mathbf{K}_{\nu}(\mathbf{r})\psi_\mu(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \int \psi_{\nu}^*(\mathbf{r}') \left[ \frac{e^2}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \right] \psi_{\mu}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \psi_{\nu}(\mathbf{r}), \quad (3.4)$$

onde  $\mathbf{r}$  e  $\mathbf{r}'$  são coordenadas espaciais dos dois elétrons que sofrem uma repulsão eletrostática. Este último operador, (3.4), tem origem no requerimento de se usar uma função de onda anti-simétrica para um sistema eletrônico, ou, o que é equivalente, no princípio de exclusão de Pauli. Na equação (3.2), a soma sobre o índice  $\nu$ , varre todos os orbitais de um elétron ocupados pelos  $n$  elétrons do sistema,  $\mathbf{h}(\mathbf{r})$  é o operador de um elétron (energia cinética mais energia de atração com os núcleos atômicos, para o elétron  $\mathbf{r}$ ) e  $v^{\text{HF}}(\mathbf{r})$  representa o operador efetivo de repulsão elétron-elétron, o potencial médio de Hartree-Fock.

Devido à natureza não linear da equação de Hartree-Fock (3.1), suas soluções são determinadas de forma iterativa auto-consistente. A partir de um conjunto de funções iniciais  $\{\psi_\mu^{(0)}\}$ , o operador de Fock de ordem zero,  $\mathbf{F}^{(0)}$ , é formado. Com este operador, resolve-se a equação de Hartree-Fock (3.1) e um novo conjunto de orbitais  $\{\psi_\mu^{(1)}\}$  resultantes desta primeira iteração é produzido. Estes, por sua vez, são utilizados na construção do operador de Fock atualizado,  $\mathbf{F}^{(1)}$ , que, via a equação de Hartree-Fock (3.1), gera o conjunto de orbitais de segunda iteração  $\{\psi_\mu^{(2)}\}$ . O procedimento iterativo é então continuado para  $\mathbf{F}^{(2)}$ , formado a partir de  $\{\psi_\mu^{(2)}\}$ , até que a densidade eletrônica  $\rho^{(i)}$  da  $i$ -ésima iteração seja diferente da densidade de ordem  $(i - 1)$ ,  $\rho^{(i-1)}$ , para um erro de convergência  $\eta(>0)$  especificado, isto é, até que uma auto-consistência seja alcançada. Usualmente  $\eta$  é da ordem de  $10^{-12}$ . A densidade eletrônica  $\rho^{(i)}$  é definida como sendo a soma do módulo quadrado dos  $n/2$  orbitais  $\psi_\mu^{(i)}$  de menor energia (os orbitais ocupados com elétrons).

Do ponto de vista computacional, uma forma conveniente de se obter uma solução das equações de Hartree-Fock (3.1) é expandindo os orbitais  $\psi_\mu$  em uma base conhecida  $\xi_\nu$  de funções (atômicas),  $\psi_\mu(\mathbf{r}) = \sum_\nu c_{\mu\nu}\xi_\nu$ . Neste caso, o conjunto de equações integro-diferenciais acopladas de Hartree-Fock (3.1) é transformado em um conjunto de equações algébricas não-lineares acopladas nos coeficientes lineares  $\{c_{\mu\nu}\}$ , que são determinados de forma iterativa, em um procedimento análogo ao esquematizado acima para a determinação de  $\psi_\mu$ .

A aproximação de Hartree-Fock trata os elétrons de forma independente. A repulsão eletrônica sentida por um elétron escolhido  $k$  é incluída como uma média para o movimento dos outros  $n - 1$  elétrons do sistema eletrônico. Para que a correlação eletrônica presente no operador Hamiltoniano original possa ser recuperada, é necessário que métodos pós-Hartree-Fock ou, por exemplo, o método DFT sejam

utilizados. Os métodos MCSCF e DFT, a serem apresentados nas próximas seções, são exemplos de métodos correlacionados.

## 3.2 Multiconfiguracional do Campo Autoconsistente (MCSCF)

A estrutura eletrônica do estado fundamental da maioria dos sistemas moleculares simples, possui a função de onda dominada por uma única configuração, a configuração Hartree-Fock. Esta situação muda quando são tratados os estados excitados, embora casos análogos também ocorram, de forma menos freqüente, com estados eletrônicos fundamentais de átomos e moléculas. Desta maneira, estes estados eletrônicos excitados devem ser tratados por meio de um método de cálculo que inclua as respectivas peculiaridades multiconfiguracionais. Os métodos multiconfiguracionais foram designados para este propósito.

O método MCSCF considera uma função de onda de  $n$ -elétrons expandida em um número de determinantes de Slater. Um conjunto de determinantes de Slater representa uma configuração eletrônica específica, para uma simetria espacial e de spin desejada. Os determinantes de Slater são descritos em termos de conjuntos distintos de orbitais de um elétron não ortogonais (linearmente independentes). A solução das equações do método MCSCF então re-otimiza, de forma acoplada, cada conjunto distinto de orbitais de um elétron de cada configuração eletrônica incluída na expansão da função de onda de  $n$ -elétrons, além dos coeficientes lineares da expansão no conjunto de determinantes de Slater.

O método multiconfiguracional possui a dificuldade da grande dimensão das equações do trabalho executado. Para superar ou amenizar esta dificuldade, os cálculos multiconfiguracionais são conduzidos com a construção de um esquema de um número reduzido de orbitais de correlação. Estes irão compor o chamado espaço de orbitais ativos. A função de onda de  $n$ -elétrons é, então, expandida em todos os determinantes de Slater formados a partir dos orbitais selecionados no espaço ativo. Sendo este espaço considerado grande o suficiente para incluir todas as configurações importantes do estado eletrônico desejado, ele é considerado um espaço completo de funções de base de  $n$ -elétrons, os determinantes de Slater. Daí, este espaço selecionado de funções ser considerado um espaço completo de funções de estado,

ou CAS (complete active space).

### 3.3 Teoria do Funcional de Densidade (DFT)

Nas últimas décadas tem se tornado bastante popular o uso de um método alternativo no tratamento da correlação eletrônica, o método da teoria do funcional de densidade (DFT - Density Functional Theory). Uma grande vantagem do método DFT é que ele necessita de uma demanda computacional menor que os outros métodos pós-Hartree-Fock.

A idéia básica do método DFT é que a energia eletrônica de um sistema atômico ou molecular pode ser escrita em termos da densidade de probabilidade eletrônica,  $\rho$ . Para um sistema de  $n$  elétrons,  $\rho(\mathbf{r})$  denota a densidade eletrônica total em um ponto  $\mathbf{r}$  específico no espaço. A energia eletrônica  $E$  é um funcional da densidade eletrônica, ou seja, para uma dada função  $\rho(\mathbf{r})$ , existe somente uma energia correspondente  $E[\rho]$ .

A energia eletrônica exata do estado eletrônico fundamental de um sistema de  $n$  elétrons pode ser escrita como

$$E(\rho) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \int \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \nabla_1^2 \psi_i(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 - \sum_{A=1}^N \int \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{A1}} \rho(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \quad (3.5)$$

$$+ \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{XC}[\rho],$$

onde  $r_{12}$  é a distância entre os elétrons de coordenadas espaciais  $\mathbf{r}_1$  e  $\mathbf{r}_2$ . O primeiro termo do lado direito do sinal de igualdade na equação (3.5) representa a energia cinética dos elétrons; o segundo termo representa a atração elétron-núcleo com a soma sobre todos os núcleos  $N$  com índice  $A$  e número atômico  $Z_A$ ; o terceiro termo representa a interação de Coulomb entre a distribuição de carga total (somada sobre todos os orbitais) em  $\mathbf{r}_1$  e  $\mathbf{r}_2$ ; o último termo,  $E_{XC}$ , é a energia de correlação de troca do sistema, cuja forma analítica exata é desconhecida. Desta maneira, formas analíticas aproximadas são usadas para  $E_{XC}$ .

Na equação (3.5) a densidade de carga exata  $\rho$  do estado eletrônico fundamental, em uma posição  $\mathbf{r}$ , é dada por

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (3.6)$$

onde onde  $\psi_i (i = 1, 2, \dots, n)$  são os orbitais espaciais de 1-elétron chamados de orbitais de Kohn-Sham.

Os orbitais de Kohn-Sham são obtidos resolvendo as equações de Kohn-Sham que podem ser derivadas aplicando um princípio variacional à energia eletrônica  $E[\rho]$  com a densidade de carga dada pela equação (3.6). As equações de Kohn-Sham para os orbitais de 1-elétron  $\psi_i(\mathbf{r}_1)$  têm a forma

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{A1}} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2) e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\mathbf{r}_2 + \frac{\delta E_{XC}[\rho](\mathbf{r}_1)}{\delta\rho} \right\} \psi_i(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_1). \quad (3.7)$$

Vários esquemas diferentes têm sido desenvolvidos para se obter uma forma aproximada do funcional de energia de correlação e troca. A principal fonte de erro do método DFT surge usualmente da natureza aproximada de  $E_{XC}$ . Desta maneira, o desenvolvimento de um eficiente funcional de correlação e troca é a chave para o bom êxito do método DFT. Um dos mais acurados e, portanto, mais populares funcionais é o funcional de troca de Becke [33](a) de três parâmetros com a correlação de Lee-Yang-Parr [33](b) (B3LYP):

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_0) E_X^{LSDA} + a_0 E_X^{HF} + a_X \Delta E_X^{B88} + a_C E_C^{LYP} + (1 - a_C) E_C^{VWN}, \quad (3.8)$$

onde  $E_X^{LSDA}$  é a energia de troca sob a aproximação da densidade local de spin [33](c).  $E_X^{HF}$  é a energia de troca obtida do procedimento HF.  $\Delta E_X^{B88}$  representa a correção de troca semi-local de Beck, que é o funcional B88 sem o termo de Dirac [33](d).  $E_C^{LYP}$  é o funcional de correlação de Lee, Yang e Parr [33](b) e  $E_C^{VWN}$  é o funcional de correlação eletrônica local de Vosko-Wilk-Nusair [33](e).  $a_0, a_X$  e  $a_C$  são coeficientes empíricos obtidos por dados experimentais.

No estudo dos espectros pump-probe de IV+RX da glioxalmonoxima que será apresentado no Capítulo 6, as curvas de energia potencial dos estados eletrônicos de interesse, bem como a dependência do momento de dipolo permanente do estado eletrônico fundamental com a coordenada nuclear foram obtidos empregando o método de cálculos de estrutura eletrônica DFT com o funcional B3LYP. O método DFT-B3LYP aplicado a estudos de cálculos de energias eletrônicas e/ou propriedades da ligação de hidrogênio no dímero de água tem sido explorado e relatado [34, 35] como sendo capaz de gerar resultados comparáveis com dados experimentais. O método DFT-B3LYP também tem sido usado para se calcular os potenciais de ionização  $O(1s^{-1})$  de vários aglomerados de água, e tem reproduzido corretamente os valores

---

experimentais [36]. Desta maneira, o método DFT-B3LYP foi escolhido para se calcular as curvas de energia potencial da glicoxalmonoxima com uma boa descrição qualitativa da ligação de hidrogênio, e quantitativa dos potenciais de ionização  $O(1s^{-1})$ .



## Capítulo 4

# Espectros Pump-Probe de IV+Raios-X do Monóxido de Nitrogênio

### 4.1 Introdução

Neste capítulo são analisados e discutidos os princípios da espectroscopia pump-probe de infravermelho (IV)+raios-X (RX), bem como o amplo conjunto de informações que podem ser extraídas desta inédita técnica espectroscópica.

A técnica espectroscópica pump-probe de IV+RX é composta por duas etapas, como ilustrado na Fig.4.1. Na primeira etapa um pulso de radiação infravermelho de alta intensidade excita vibracionalmente o sistema molecular iniciando assim, a propagação do pacote de onda sobre a superfície de energia potencial do estado eletrônico fundamental. A seguir, para um dado tempo de atraso  $\Delta t$  após a aplicação do pulso de IV, um pulso de raios-X de curto tempo de duração promove o pacote de onda em uma certa região da superfície de energia potencial do estado eletrônico excitado/ionizado de camada interna. A variação do tempo de atraso entre os pulsos de IV e RX permite o mapeamento de diferentes regiões da superfície de energia potencial do estado excitado de camada interna, como pode ser visto na Fig.4.1. As fotografias ultra-rápidas de raios-X do pacote de onda na superfície de energia potencial do estado eletrônico fundamental mostram a grande dependência dos espectros pump-probe de IV+RX com a fase do pulso de IV, duração dos pulsos de IV e raios-X e o tempo de atraso entre eles.

As novas propriedades moleculares decorrentes da espectroscopia pump-probe de IV+RX são exploradas, neste capítulo, para a molécula diatômica do monóxido

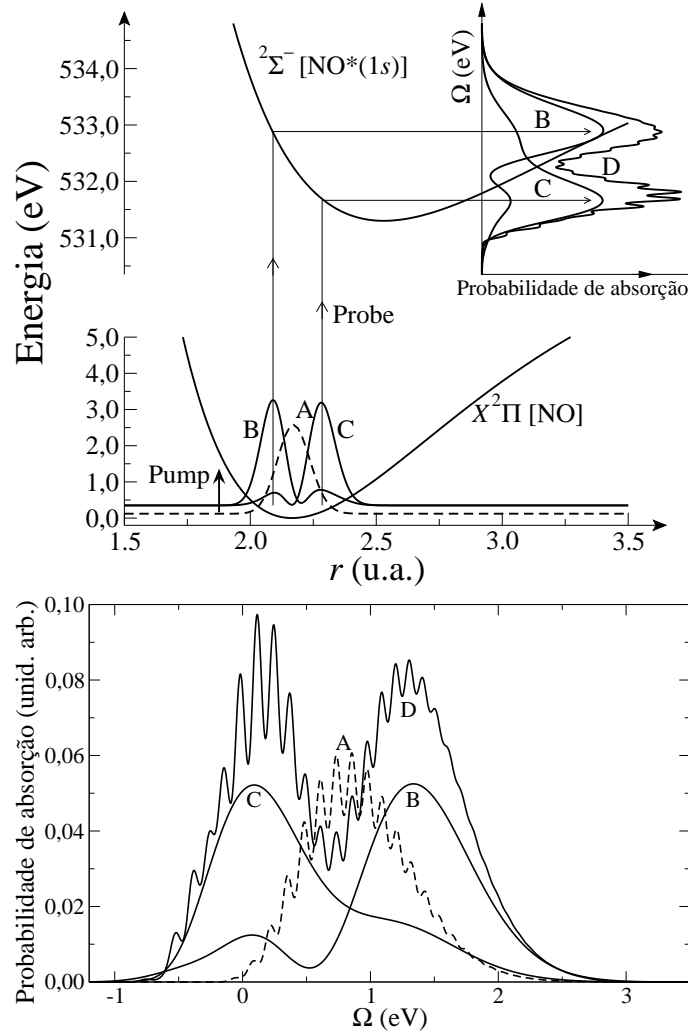


Figura 4.1: Formação do espectro de absorção de raios-X O1s do monóxido de nitrogênio ( $X^2\Pi \rightarrow 2\Sigma^-$ ) excitado vibracionalmente por um pulso de radiação infravermelho de alta intensidade.  $\Omega = \omega_X - \omega_{e0}, \omega_{e0} = 531,30$  eV.  $\varphi_L = 0$ .  $\omega_L = \omega_{10} = 0,241$  eV.  $\mathbf{e}_L \uparrow \uparrow \mathbf{d}$ .  $\tau_L = 100$  fs. Os pacotes de onda em diferentes tempos da propagação do estado fundamental e os espectros de raios-X correspondentes são indicados por A, B e C. (A)  $I_L = 0$ ,  $\tau_X = 15$  fs. (B)  $I_L = 2,3 \times 10^{12}$  Wcm $^{-2}$ ,  $\tau_X = 3$  fs,  $\Delta t = 1035$  fs. (C)  $I_L = 2,3 \times 10^{12}$  Wcm $^{-2}$ ,  $\tau_X = 3$  fs,  $\Delta t = 1025$  fs. (D)  $I_L = 2,3 \times 10^{12}$  Wcm $^{-2}$ ,  $\tau_X = 15$  fs,  $\Delta t > 2(\tau_L + \tau_X)$ .

de nitrogênio (NO). A molécula NO, em seu estado eletrônico fundamental neutro  $X^2\Pi$  apresenta a configuração eletrônica  $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^2 2\pi^1$ . Os orbitais moleculares  $1\sigma$  e  $2\sigma$  correspondem aos orbitais de maior caráter atômico  $O1s$  e  $N1s$ , respectivamente. A transição de um elétron do orbital  $O1s$  para o orbital anti-ligante e parcialmente ocupado,  $2\pi$ , gera quatro estados eletrônicos excitados de camada interna  $^4\Sigma^-$ ,  $^2\Sigma^-$ ,  $^2\Delta$  e  $^2\Sigma^+$ , originados dos acoplamentos eletrônicos da configuração  $1\sigma^1 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^2 2\pi^2$ . Somente os estados dupletos são observados nos espectros de absorção de raios-X, devido às restrições impostas pelas regras de seleção do tipo dipolo elétrico. Neste estudo, as simulações dos espectros pump-probe de IV+raios-X são realizadas especificamente para a transição eletrônica de camada interna envolvendo o estado excitado  $^2\Sigma^-$ .

## 4.2 Detalhes de Cálculos

Nas simulações dos espectros pump-probe de IV+RX do NO, primeiramente, é calculado o pacote de onda nuclear  $\phi(t)$  do estado eletrônico fundamental através da solução numérica da equação de Schrödinger dependente do tempo, eq. (2.80). Em seguida, o pacote de onda nuclear  $\phi_c(t)$  (eq. (2.82)) é avaliado propagando sobre a curva de energia potencial do estado excitado de camada interna. No próximo passo, é calculada a transformada de Fourier do pacote de onda  $\phi_c(t)$  (eq. (2.81)); e, finalmente, a probabilidade de absorção de raios-X  $P(\Omega)$  é obtida pela equação (2.63). Todas estas etapas de cálculos foram executadas utilizando o programa *eSPec* [37].

Para se controlar a contribuição individual de cada um dos níveis vibracionais no pacote de onda,

$$\bar{a}_\nu(t; \varphi_L) = \langle \nu | \phi(t) \rangle, \quad \rho_\nu = |\bar{a}_\nu(t; \varphi_L)|^2, \quad (4.1)$$

foram calculadas também as frequências vibracionais e as funções de onda estacionárias do estado eletrônico fundamental  $|\nu\rangle$ , resolvendo a equação de Schrödinger  $H_0|\nu\rangle = \epsilon_\nu|\nu\rangle$ .  $\rho_\nu$  é a população do  $\nu$ -ésimo nível vibracional do estado eletrônico fundamental.

Um esquema de diferenciação em segunda ordem (SOD) [38] é aplicado na propagação do pacote de onda com um passo no tempo de  $5 \times 10^{-5}$  fs. Este parâmetro é pequeno o suficiente para que a norma do pacote  $\phi(t)$  seja preservada durante a

propagação.

Nas simulações dos espectros pump-probe de IV+raios-X, o alargamento ( $\Gamma \approx 0,08$  eV) causado pelo tempo de meia-vida do estado eletrônico excitado de camada interna  $X^2\Pi \rightarrow ^2\Sigma^-$  da molécula NO é negligenciado (exceto no cálculo do espectro da Fig. 4.6). Esta é uma aproximação razoável considerando o curto tempo de duração do pulso de raios-X,  $\tau_X \approx 3$  a 15 fs, que produz uma largura espectral de aproximadamente 0,4 a 0,09 eV.

As curvas de energia potencial (Fig. 4.1) dos estados eletrônicos fundamental,  $X^2\Pi$ , e excitado de camada interna,  $^2\Sigma^-$ , da molécula NO foram computadas como um potencial de Morse, cujos parâmetros moleculares [39] (distância de equilíbrio,  $r_e$ , frequência vibracional harmônica,  $\omega_e$ , e constante de anarmonicidade,  $\omega_e x_e$ ) são apresentados na Tab. 4.1. As curvas de energia potencial são calculadas no intervalo de 0,5 a 2,8 Å usando uma discretização espacial de 256 pontos.

A dinâmica do pacote de onda do estado fundamental,  $\phi(t)$ , é simulada usando a dependência em  $r$  do momento de dipolo permanente  $d = d(r)$  (Fig. 4.2), calculada pelo método de multiconfiguracional do campo autoconsistente (MCSCF) usando um espaço ativo completo (CAS) como implementado no programa DALTON [40]. O espaço ativo é formado por 11 elétrons em 10 orbitais compreendendo os orbitais da segunda camada dos átomos de nitrogênio e oxigênio. Os elétrons NK e OK são mantidos inativos neste esquema de correlação. Dois conjuntos de bases atômicas diferentes, aug-cc-pVDZ e aug-cc-pVTZ, forneceram resultados bastante semelhantes (veja Fig. 4.2). Neste estudo é usada a aproximação de Franck-Condon, onde a dependência em  $r$  do momento de dipolo de transição  $D_{e0}$  é desconsiderada.

As formas temporais dos pulsos de IV ( $\alpha = L$ ) e raios-X ( $\alpha = X$ ) são modeladas nestes cálculos por uma Gaussiana

$$I_\alpha \exp \left[ - \left( \frac{t - t_\alpha}{\bar{\tau}_\alpha} \right)^{2k_\alpha} \right], \quad \bar{\tau}_\alpha = \frac{\tau_\alpha}{(\ln 2)^{1/2k_\alpha}}, \quad (4.2)$$

onde  $I_\alpha = c\varepsilon_0 |E_\alpha(t)|^2/2$  é a intensidade da radiação eletromagnética,  $\tau_\alpha$  é meia largura à meia altura (HWHM - Half Width at Half Maximum, em inglês),  $t_\alpha$  é a posição de máximo dos pulsos de IV e RX e  $k_\alpha = 1, 2, \dots$ . Esta expressão é adequada para descrever a transição gradual da forma dos pulsos pump e probe desde uma Gaussiana ( $k_\alpha = 1$ ) até uma função retangular ( $k_\alpha \gg 1$ ).

Os parâmetros do pulso de IV utilizados para criar o pacote de onda propagando

sobre a curva de energia potencial do estado eletrônico fundamental são  $t_L = 700$  fs,  $\tau_L=100$  fs,  $I_L = 2,3 \times 10^{12} \text{Wcm}^{-2}$ ,  $k_L=1$  e  $\omega_L = \omega_{10} = 0,241$  eV, onde  $\omega_{10}$  é a frequência ressonante com a diferença de energia dos níveis vibracionais  $\nu=0$  e  $\nu=1$  do estado eletrônico fundamental do NO. Na Fig. 4.5(B) são usados  $\tau_L=1$  ps e  $k_L=3$ . Na Fig. 4.8  $\omega_L = \omega_{20} = 0,4717$  eV. Diferentes valores da fase  $\varphi_L$  da radiação IV foram usados. Em todas as simulações, exceto nas Figs. 4.7 e 4.8, a molécula NO foi considerada estar espacialmente orientada, com o seu vetor momento de dipolo permanente alinhado paralelamente ao vetor polarização da radiação IV, isto é,  $\mathbf{d} \uparrow \uparrow \mathbf{e}_L$ .

Foi utilizado um pulso probe de raios-X com tempo de duração  $\tau_X = 3$  fs. O tempo de atraso usado entre os pulsos pump e probe é  $\Delta t = 610$  fs. Este tempo de atraso é longo o suficiente para que não haja superposição entre os pulsos pump e probe ao longo da coordenada tempo.

Tabela 4.1: Constantes espectroscópicas [39] usadas nas simulações do monóxido de nitrogênio: frequências vibracionais, constantes anarmônicas, distâncias inter-nucleares, probabilidades de transições  $O1s \rightarrow 2\pi, f$ .

Const. Spectr.	NO	Estados Excitados NO*		
	( $X^2\Pi$ )	( $^2\Sigma^-$ )	( $^2\Delta$ )	( $^2\Sigma^+$ )
$\omega_e$ (meV)	241	139	159	162
$\omega_e x_e$ (meV)	1,7	1,2	1,1	1,2
$r_e$ (Å)	1,146	1,339	1,295	1,290
$\Gamma$ (eV)		0,0870	0,0875	0,0865
$f/f(^2\Sigma^+)$		3,52	2,13	1,00
$\omega_{e0}$ (eV)		531,30	532,20	533,64

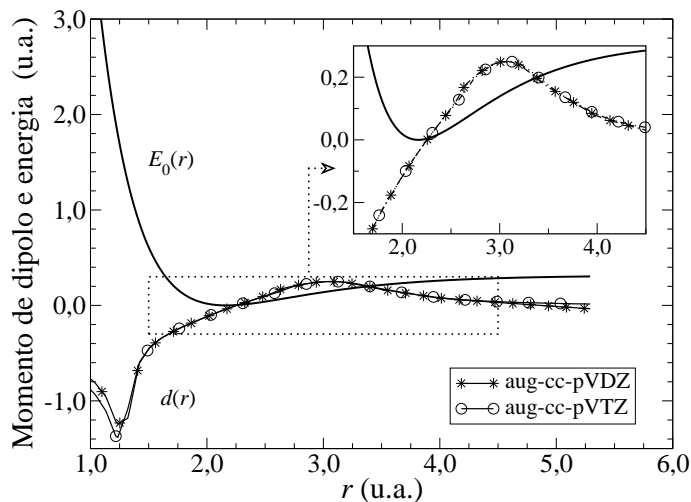


Figura 4.2: Variação do momento de dipolo permanente do estado eletrônico fundamental do NO calculado para dois conjuntos distintos de bases atômicas, aug-cc-pVDZ (linha com asteriscos) e aug-cc-pVTZ (linha com circunferências), em função da distância internuclear  $r$ . A curva de energia potencial em u.a. está representada em linha contínua.

### 4.3 A Absorção de Raios-X $O1s \rightarrow 2\pi$ do NO na Presença da Radiação IV

#### 4.3.1 O Papel da Fase do IV sobre a Trajetória do Pacote de Onda e o Efeito do Renascimento

O pulso pump coerente de IV induz transições entre os níveis vibracionais do estado eletrônico fundamental criando um pacote de onda nuclear (eq. (2.61)) que se movimenta sobre a curva de energia potencial de acordo com o valor esperado da posição  $r$  ao longo do tempo  $t$ , dado por

$$\bar{r}(t) = \langle \phi(t) | r | \phi(t) \rangle. \quad (4.3)$$

A evolução no tempo de  $\bar{r}(t)$  é interpretada como sendo a trajetória desenvolvida pelo pacote de onda nuclear sobre a curva de energia potencial do estado eletrônico

fundamental devido à perturbação causada pelo pulso de radiação IV. Esta trajetória depende da fase do pulso de IV,  $\varphi_L$  (Fig. 4.3). Como pode ser visto na Fig. 4.3, o pacote de onda executa rápidas oscilações do tipo "vai e volta" em um período de tempo inversamente proporcional à frequência harmônica de vibração  $\omega_e$ , veja Tab.4.1. Observando a trajetória do pacote de onda durante um intervalo de tempo longo (gráfico à esquerda na Fig. 4.3) verifica-se que estas oscilações são moduladas pela anarmonicidade da curva de energia potencial do estado fundamental. O intervalo de tempo entre dois nodos consecutivos da trajetória do pacote de onda fornece diretamente o tempo de renascimento [41]  $T_a = \frac{2\pi}{\Delta\omega_a} = \frac{2\pi}{\omega_{10}-\omega_{21}} = \frac{2\pi}{2\omega_e x_e} = \frac{2\pi}{2 \times 13,71 \text{ cm}^{-1}} \approx 1210 \text{ fs}$ . Esta é uma maneira para se medir a constante de anarmonicidade da vibração do sistema molecular.

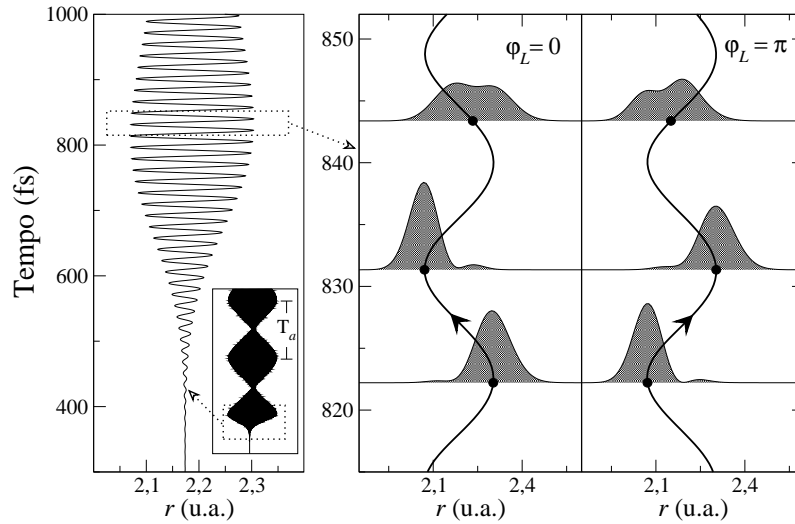


Figura 4.3: Trajetória (valor esperado da posição ( $\bar{r}(t)$ ) ao longo do tempo  $t$ ) do pacote de onda do estado fundamental do NO orientado no espaço ( $\mathbf{d} \parallel \mathbf{e}_L$ ) para diferentes fases ( $\varphi_L$ ) do pulso de radiação IV. Os parâmetros do pulso de IV são:  $t_L=700$  fs,  $\tau_L=100$  fs,  $k_L=1$ ,  $I_L=2,3 \times 10^{12} \text{ Wcm}^{-2}$  e  $\omega_L = \omega_{10}=0,241$  eV.  $T_a \approx 1210$  fs é o tempo de renascimento.

A dependência da trajetória do pacote de onda com a fase da radiação IV pode ser melhor entendida observando-se a variação das projeções do pacote de onda  $\phi(t)$  sobre os estados vibracionais estacionários,  $\bar{a}_\nu$  (eq. (4.1)), para diferentes fases da

radiação IV:  $\varphi_L = 0$  e  $\pi/2$ . A diferença ( $\Delta a_\nu$ ) entre as amplitudes de probabilidades  $\bar{a}_\nu(\varphi_L = 0)$  e  $\bar{a}_\nu(\varphi_L = \pi/2)$  para os níveis vibracionais  $\nu=0, 1, 2$  e  $3$  são mostradas na Fig. 4.4.

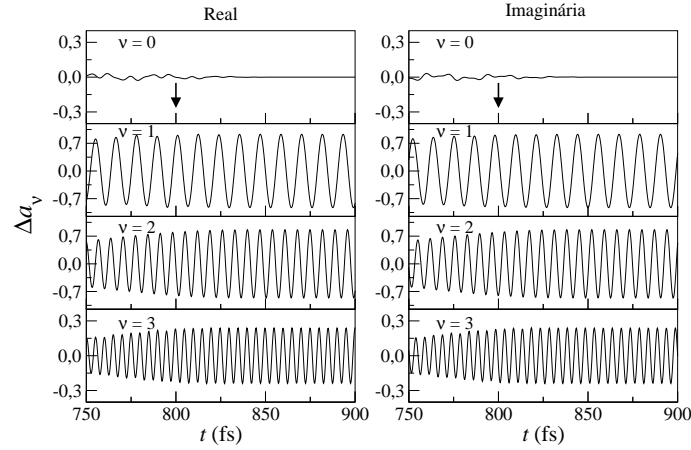


Figura 4.4: Dependência das contribuições  $\bar{a}_\nu$  dos estados vibracionais  $\nu=0,1,2,3$  no pacote de onda do estado eletrônico fundamental ( $\phi(t)$ ) com a fase da radiação IV em função do tempo:  $\Delta a_\nu = \bar{a}_\nu(\varphi_L = 0, t) - \bar{a}_\nu(\varphi_L = \pi/2, t)$ .  $I_L=2,3 \times 10^{12}$   $\text{Wcm}^{-2}$ ,  $\omega_L = \omega_{10}=0,241$  eV,  $t_L=700$  fs,  $\tau_L=100$  fs e  $k_L=1$ . As setas verticais indicam o tempo em que a intensidade da radiação IV é duas vezes menor que o seu valor máximo  $I_L$ . Os gráficos da esquerda e direita mostram, respectivamente, as partes real e imaginária de  $\Delta a_\nu$ .

As simulações apresentadas na Fig. 4.4 mostram um bom acordo com a equação (2.85). De acordo com a eq. (2.85), a amplitude  $\bar{a}_0$  não depende da fase. Entretanto, na Fig. 4.4 é observada uma pequena variação de  $\bar{a}_0$  com a fase da radiação IV. A explicação provável para este pequeno desacordo é o uso da aproximação da onda rotativa (sec. 2.3) na equação 2.85. Por outro lado, as amplitudes de probabilidade para níveis vibracionais mais energéticos ( $\bar{a}_1, \bar{a}_2$  e  $\bar{a}_3$ ) mostram uma grande dependência com a fase  $\varphi_L$ , veja Fig. 4.4. A Fig. 4.4 mostra a dependência das amplitudes de probabilidade  $\bar{a}_\nu$ , e conseqüentemente, do pacote de onda  $\phi(t)$  com a



fase  $\varphi_L$  durante a interação da radiação IV com a molécula, e também, após o pulso ter deixado o sistema molecular. A principal razão para esta longa memória sobre a fase da radiação IV, deve-se ao longo tempo de meia-vida dos estados vibracionais excitados do estado eletrônico fundamental (este tempo é considerado ser infinito quando comparado com a escala de tempo considerada neste trabalho, sendo da ordem de algumas unidades ou dezenas de femtosegundos). Este efeito é definido como o efeito da memória.

### 4.3.2 As Oscilações de Rabi

Nesta seção serão mostradas a evolução no tempo das populações  $\rho_\nu = |\bar{a}_\nu|^2$  dos níveis vibracionais  $\nu = 0, 1, 2$ , e 3 da molécula NO devido à interação com um pulso de radiação IV, veja Fig. 4.5. A Fig. 4.5 mostra também a distribuição no tempo do campo elétrico do pulso pump normalizado para o seu valor máximo a 1, isto é,  $\zeta_L(t) = E_L(t)/E_L^{\max}(t)$ .

As populações  $\rho_\nu$  na Fig. 4.5(a) mostram uma pequena modulação ao longo do tempo com um período de oscilação igual ao inverso do dobro da frequência do IV. Estas oscilações originam-se da interação não ressonante com a radiação IV. A ausência de oscilações no período de tempo em que a intensidade do IV é muito fraca (Fig. 4.5(a)) constitui uma evidência de que a pequena modulação das populações com a frequência de  $2\omega_L$  está relacionada com a frequência de Rabi. A frequência de Rabi é a frequência com que as populações de dois estados quânticos oscilam, ou são trocadas entre si, devido aos processos de excitação e emissão estimulada que ocorrem durante a interação com a radiação eletromagnética em ressonância com a transição quântica em questão. Este ciclo de excitação/emissão define as chamadas oscilações de Rabi, que acontecem com uma frequência proporcional à força do campo elétrico da radiação eletromagnética, dada por

$$G_R = |\tilde{\mathbf{E}}_L \cdot \mathbf{d}_{10}|, \quad T_R = \frac{2\pi}{G_R}. \quad (4.4)$$

A intensidade da radiação IV usada nestas simulações ( $I_L = 2.3 \times 10^{12} \text{Wcm}^{-2}$ ) corresponde a um período de Rabi (eq. 4.4) de aproximadamente 750 fs. O período de Rabi  $T_L = 750$  fs é maior que o tempo de duração do pulso de IV  $\tau_L = 100$  fs. Este corresponde ao caso em que a radiação IV é desligada repentinamente e a interação do sistema molecular com a radiação IV é finalizada em um período de tempo mais

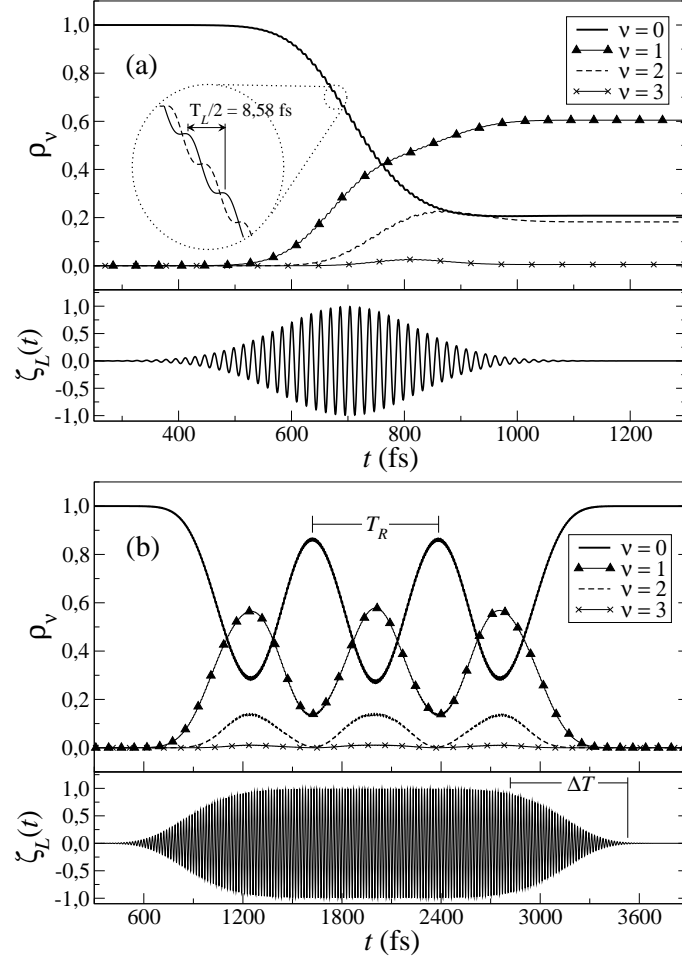


Figura 4.5: População ( $\rho_\nu(t) = |\langle \nu | \phi(t) \rangle|^2$ ) dos níveis vibracionais ( $\nu = 0, 1, 2, 3$ ) do estado fundamental do NO espacialmente orientado ( $\mathbf{e}_L \uparrow \uparrow \mathbf{d}$ ) para pulsos de IV ( $\zeta_L$ ) com diferentes tempos de duração ( $\tau_L$ ) e diferentes formas ( $k_L$ ): (a)  $\tau_L = 100$  fs (pulso curto),  $t_L = 700$  fs e  $k_L = 1$  (pulso na forma de uma Gaussiana); (b)  $\tau_L = 1$  ps (pulso longo),  $t_L = 2$  ps e  $k_L = 3$  (pulso retangular). No caso (b) o pulso de IV é desligado lentamente com o tempo de desligamento  $\Delta T \approx 715$  fs. Os parâmetros comuns aos pulsos de IV (a) e (b) são  $I_L = 2,3 \times 10^{12}$   $\text{Wcm}^{-2}$  e  $\omega_L = \omega_{10} = 0,241$  eV.

curto que o período de Rabi. Neste caso, a molécula permanece vibracionalmente excitada mesmo após o pulso de IV ter deixado o sistema, mantendo, assim, a memória da sua interação com o IV.

Irradiando o sistema molecular com um pulso pump de IV de longo tempo de duração é possível observar as oscilações de Rabi, veja Fig. 4.5(b). Nas simulações da Fig. 4.5(b) é considerado que o campo elétrico da radiação IV é desligado vagarosamente, sendo o tempo de desligamento  $\Delta T \approx 715$  fs comparável com o período de Rabi. Neste caso, o sistema molecular segue adiabaticamente o lento decaimento da intensidade da luz até atingir o valor zero, quando somente o estado vibracional fundamental está populado, não guardando memória da interação com o pulso de IV.

### 4.3.3 O Espectro de Absorção de Raios-X do NO na Presença de uma Radiação IV Incoerente

Quando a radiação infravermelho usada para excitar vibracionalmente o sistema molecular é incoerente, ou seja, possui uma fase que flutua no tempo aleatoriamente,  $\varphi_L(t)$ , o seu único papel na espectroscopia pump-probe de IV+RX é mudar a distribuição de população  $\rho_\nu$  (eq. (4.1)) dos níveis vibracionais  $\nu$ . Neste caso, a probabilidade de excitação eletrônica de camada interna é uma soma incoerente das probabilidades parciais  $P^{(\nu)}(\Omega)$  de um certo nível vibracional  $\nu$

$$P(\Omega) = \sum_{\nu} \rho_{\nu} P^{(\nu)}(\Omega). \quad (4.5)$$

A probabilidade total de absorção de raios-X (eq. (4.5)) não depende da fase da radiação IV, uma vez que, no caso de luz incoerente, as populações  $\rho_\nu$  são independentes da fase.

A Fig. 4.6 mostra os espectros de absorção de raios-X parciais,  $P^{(\nu)}(\Omega)$ , para três transições eletrônicas de camada interna diferentes,  $X^2\Pi \rightarrow ({}^2\Sigma^-, {}^2\Delta \text{ e } {}^2\Sigma^+)$ , partindo dos estados vibracionais estacionários  $|\nu\rangle = |0\rangle, |1\rangle \text{ e } |2\rangle$ . A soma das probabilidades parciais de absorção de cada estado eletrônico é também apresentada na Fig. 4.6 para as três contribuições vibracionais,  $\nu = 0, 1 \text{ e } 2$ . Os espectros de absorção de raios-X calculados para  $\Gamma = 0$  são mostrados na Fig. 4.6 para a transição eletrônica envolvendo o estado de camada interna  ${}^2\Sigma^-$ . Os parâmetros

espectroscópicos [39] usados nestas simulações são coletados na Tab.4.1. Na Fig. 4.6 são observados perfis espectrais bastante distintos para as transições eletrônicas de raios-X a partir de estados vibracionais estacionários diferentes. Esta distinção se deve, principalmente, ao fato de que a probabilidade de absorção de raios-X, partindo de estados vibracionais diferentes, são modificadas refletindo o número de nós da função de onda vibracional inicial.

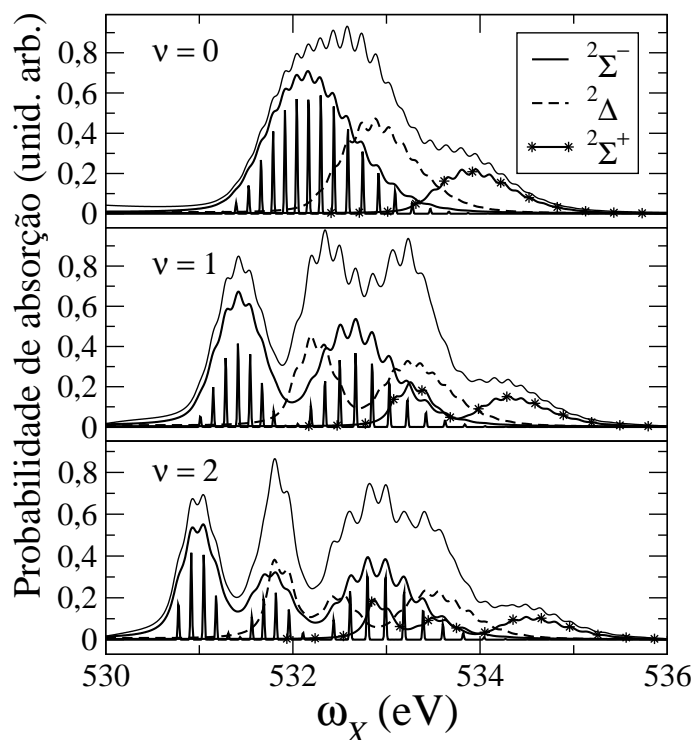


Figura 4.6: Espectros de absorção de raios-X  $O1s$  do NO excitado vibracionalmente nos níveis  $\nu = 0, 1, 2$  do estado eletrônico fundamental ( $X^2\Pi$ ) para os diferentes estados excitados de camada interna:  $^2\Sigma^-$ ,  $^2\Delta$ ,  $^2\Sigma^+$ .

### 4.3.4 O Espectro de Absorção de Raios-X do NO na Presença da Radiação IV Coerente

Nesta seção são investigados os espectros de absorção de raios-X do NO sob a perturbação de uma radiação IV coerente. Para focalizar a nossa atenção nos aspectos físicos decorrentes desta nova técnica espectroscópica serão estudados os espectros de absorção de raios-X do NO somente para a transição eletrônica de camada interna envolvendo o estado  $^2\Sigma^-$ .

#### A Influência da Fase da Radiação IV na Probabilidade de Absorção de Raios-X

A fase da radiação IV mostra uma grande influência nos espectros de absorção de raios-X da molécula NO perturbada por um pulso de IV. Nas Figs. 4.7 e 4.8 são apresentados os espectros pump-probe de IV+RX do NO para diferentes fases da radiação IV:  $\varphi_L = 0, \pi/2, \pi$  e  $3\pi/2$ . As Figs. 4.7 e 4.8 mostram claramente a grande sensibilidade dos espectros pump-probe de IV+RX com a fase do pulso de IV. A influência causada nos espectros pump-probe de IV+RX pela fase do IV está diretamente relacionada com a dependência da dinâmica do pacote de onda do estado eletrônico fundamental com a fase do pulso de IV. Nas simulações das Figs. 4.7 e 4.8, o pulso de raios-X incide sobre o sistema molecular somente depois do pulso pump de IV ter deixado o sistema. Desta maneira, as Figs. 4.7 e 4.8 evidenciam o efeito da memória da fase do IV discutido anteriormente na seção 4.3.1.

A Fig. 4.7 mostra os espectros de absorção de raios-X guiados pela interação com o pulso pump de IV quando  $\omega_L = \omega_{10} = 0,241$  eV, para duas intensidades diferentes do IV: Fig. 4.7(a)  $I_L = 1,5 \times 10^{12}$  Wcm $^{-2}$  e Fig. 4.7(b)  $I_L = 2,3 \times 10^{12}$  Wcm $^{-2}$ . O pulso de IV de intensidade mais fraca popula, principalmente, os dois primeiros estados vibracionais criando a seguinte distribuição de população nos estados vibracionais:  $\rho_0 = 0,374$ ,  $\rho_1 = 0,527$ ,  $\rho_2 = 0,097$  e  $\rho_3 = 0,002$ . A distribuição de população causada pelo pulso de IV mais intenso,  $\rho_0 = 0,208$ ,  $\rho_1 = 0,605$ ,  $\rho_2 = 0,182$  e  $\rho_3 = 0,005$ , atinge também o nível vibracional  $\nu = 2$ . A influência da fase é grande nos dois casos. Entretanto, esta observação não se aplica aos espectros do sistema molecular orientado aleatoriamente, apresentados nas Figs. 4.7(a) e (b) por  $\langle \varphi_L \rangle$ .

Para simular os espectros pump-probe de IV+RX da molécula NO orientada

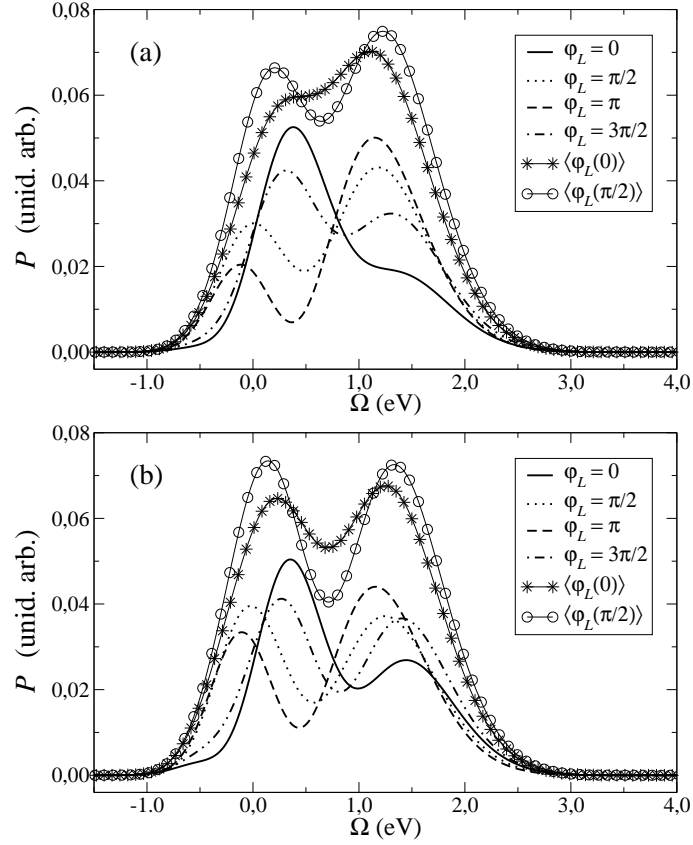


Figura 4.7: Probabilidade de absorção de raios-X  $O1s$  do NO ( $X^2\Pi \rightarrow ^2\Sigma^-$ ) em função de  $\Omega$  para diferentes fases da radiação IV. As curvas  $\langle \phi_L(0) \rangle$  e  $\langle \phi_L(\pi/2) \rangle$  são uma média das probabilidades de absorção de raios-X para diferentes orientações da molécula com relação à polarização do IV que equivalem às fases do IV diferindo por um fator de  $\pi$ , ( $\phi_L$  e  $\phi_L + \pi$ ).  $\Omega = \omega_X - \omega_{e0}$ ,  $\omega_{e0} = 531,30 \text{ eV}$ . (a)  $I_L = 1,5 \times 10^{12} \text{ Wcm}^{-2}$  e (b)  $I_L = 2,3 \times 10^{12} \text{ Wcm}^{-2}$ . Os demais parâmetros do pulso de IV e raios-X são:  $\omega_L = \omega_{10} = 0,241 \text{ eV}$ ,  $\Delta t = 610 \text{ fs}$  e  $\tau_X = 3 \text{ fs}$ .

aleatoriamente com relação ao vetor polarização da radiação IV, foi realizada uma média com as duas mais importantes orientações moleculares,  $\mathbf{d} \uparrow \uparrow \mathbf{e}_L$  e  $\mathbf{d} \uparrow \downarrow \mathbf{e}_L$ . Como podemos ver na eq. (2.52), trocar o sinal de  $\mathbf{d} \cdot \mathbf{e}_L$  é equivalente a trocar a

fase  $\varphi_L$  por  $\varphi_L + \pi$ . Assim, podemos escrever a expressão aproximada para a média sobre as orientações moleculares como

$$\bar{P}(\Omega, \varphi_L) \approx \frac{1}{2} (P(\Omega, \varphi_L) + P(\Omega, \varphi_L + \pi)). \quad (4.6)$$

Comparando as probabilidades de absorção representadas por  $\langle \varphi_L(0) \rangle$  e  $\langle \varphi_L(\pi/2) \rangle$  nas Figs. 4.7 (a) e (b), é observado que os espectros obtidos com o pulso de IV de maior intensidade ( $I_L=2,3 \times 10^{12} \text{ Wcm}^{-2}$ ) mostram uma maior dependência com a fase. Isto ocorre porque o pulso de maior intensidade promove excitações vibracionais mais eficazes, fazendo com que o pacote de onda formado no estado eletrônico fundamental tenha uma composição bastante mixta dos estados vibracionais excitados sendo, então, mais influenciado pela fase do pulso de IV.

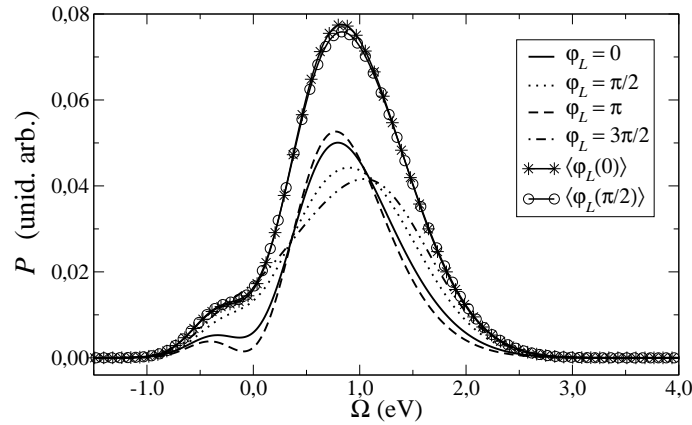


Figura 4.8: Probabilidade de absorção de raios-X  $O1s$  do NO ( $X^2\Pi \rightarrow ^2\Sigma^-$ ) em função de  $\Omega$  para diferentes fases da radiação IV. As curvas  $\langle \varphi_L(0) \rangle$  e  $\langle \varphi_L(\pi/2) \rangle$  são uma média das probabilidades de absorção de raios-X para diferentes orientações da molécula com relação à polarização do IV que equivalem às diferentes fases do IV,  $\varphi_L = 0$  e  $\varphi_L = \pi/2$ .  $\Omega = \omega_X - \omega_{c0}$ ,  $\omega_{c0} = 531,30 \text{ eV}$ . Os parâmetros do pulso de IV e raios-X são:  $I_L=3,0966 \times 10^{13} \text{ Wcm}^{-2}$ ,  $\omega_L = \omega_{20}=0,4717 \text{ eV}$ ,  $\Delta t=610 \text{ fs}$  e  $\tau_X=3 \text{ fs}$ .

Quando a frequência da radiação IV do pulso pump é colocada em ressonância

com o segundo nível vibracional (Fig. 4.8), ou seja,  $\omega_L = \omega_{20} = 0,4717$  eV, a eficiência de população nos estados vibracionais excitados decresce consideravelmente devido ao pequeno momento de dipolo de transição  $\langle 0|d(r)|2\rangle=0,00615$  debye, quando comparado com  $\langle 0|d(r)|1\rangle=0,07284$  debye. Para se popular estados vibracionais mais energéticos, foi usada uma radiação IV mais intensa, onde  $I_L = 3,0966$  Wcm<sup>-2</sup>. Neste caso, somente o estado vibracional fundamental ( $\nu=0$ ) e o segundo estado vibracional ( $\nu=2$ ) são populados eficientemente, apresentando a seguinte distribuição populacional:  $\rho_0=0,817$ ,  $\rho_1=0,000$ ,  $\rho_2=0,182$  e  $\rho_3=0,001$ . Os espectros mostrados na Fig. 4.8 mostram uma pequena dependência com a fase  $\varphi_L$ , principalmente no caso da molécula NO aleatoriamente orientada com relação ao vetor polarização da radiação IV. A baixa dependência dos espectros pump-probe de IV+RX com a fase do IV se deve à ineficaz excitação vibracional causada pelo pulso de IV, onde 81,7 % do sistema molecular permanece no estado vibracional fundamental.

### O Efeito da Fase em Função da Freqüência e da Duração dos Raios-X e do Tempo de Atraso entre os Pulsos Pump e Probe

Na seção 2.7 foi introduzido que os espectros pump-probe de IV+RX dependem

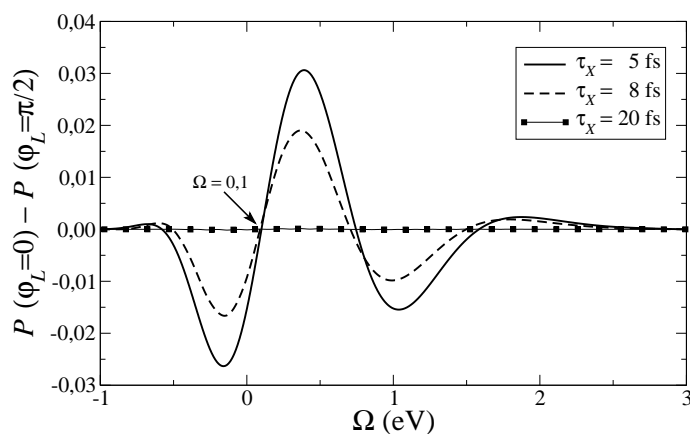


Figura 4.9: Diferença entre as probabilidades de absorção de raios-X de fases do IV  $\varphi_L = 0$  e  $\varphi_L = \pi/2$  em função de  $\Omega$  ( $\Omega = \omega_X - \omega_{c0}$ ,  $\omega_{c0} = 531,30$  eV), para diferentes durações do pulso de raios-X ( $\tau_X$ ).  $I_L=2,3 \times 10^{12}$  Wcm<sup>-2</sup> e  $\Delta t=610$  fs.



da fase do IV devido ao fenômeno de interferência entre os canais de absorção de raios-X de um e muitos fótons. Isto significa que a interferência, e conseqüentemente, o efeito da fase são influenciados pela frequência dos raios-X  $\omega_X$ . Esta afirmação é claramente ilustrada na Fig. 4.9. Na Fig. 4.9 são mostradas as diferenças entre as probabilidades de absorção de raios-X de fases  $\varphi_L = 0$  e  $\pi/2$  em função de  $\Omega$ , para três durações diferentes do pulso de raios-X,  $\tau_X$ .

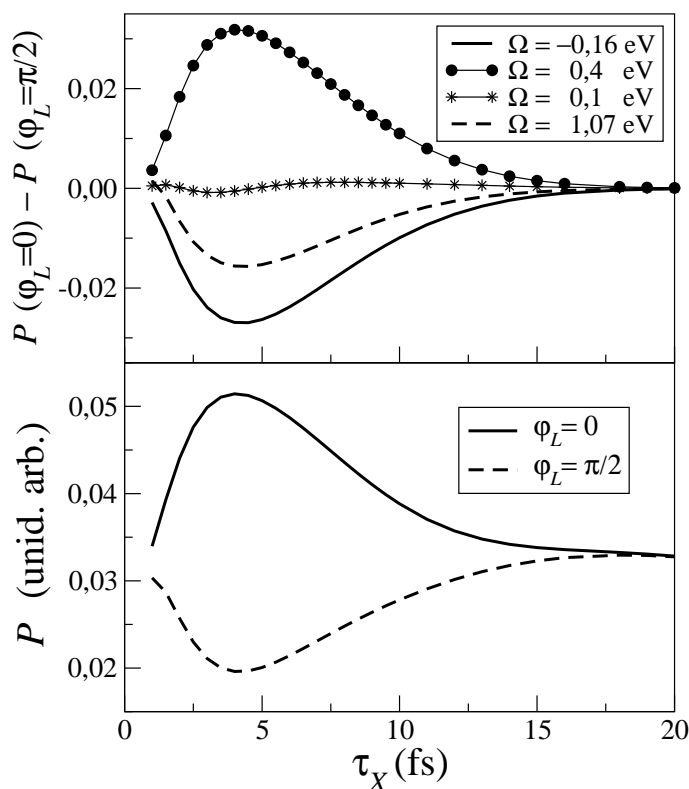


Figura 4.10: Probabilidade de absorção de raios-X  $O1s$  do NO ( $X^2\Pi \rightarrow ^2\Sigma^-$ ) em função da duração do pulso de raios-X ( $\tau_X$ ) para diferentes fases ( $\varphi_L$ ) da radiação IV (gráfico inferior). O gráfico superior mostra a diferença entre probabilidades de absorção de raios-X de fases  $\varphi_L = 0$  e  $\varphi_L = \pi/2$  em função de  $\tau_X$  para diferentes valores de  $\Omega$ .  $I_L=2,3 \times 10^{12} \text{ Wcm}^{-2}$  e  $\Delta t=610 \text{ fs}$ . No gráfico inferior  $\Omega=0,4 \text{ eV}$ .

Na Fig. 4.9 pode ser observado, também, como a dependência da probabilidade de absorção com a fase  $\varphi_L$  é sensível com o tempo de duração do pulso probe de raios-X,  $\tau_X$ . A variação das probabilidades de absorção para diferentes fases  $\varphi_L$  em função de  $\tau_X$  é apresentada na Fig. 4.10. Na seção 2.7 foi discutido que a fase do pulso pump influencia o espectro de raios-X quando  $\tau_X \lesssim \pi/\omega_{10} = 8,58fs$ . Esta simples estimativa está de acordo com os resultados das simulações apresentada na Fig. 4.10, que mostra que a dependência com a fase começa a diminuir para  $\tau_X \gtrsim 4fs$ . Para pulsos de raios-X muito curtos, também é observado um decréscimo da dependência com a fase. Isto ocorre porque o pulso de raios-X muito curto gera um grande alargamento nas bandas espectrais de absorção, fazendo com que os espectros de raios-X percam resolução, não mais apresentando dependência com a fase.

## Capítulo 5

# Aplicação da Espectroscopia Pump-Probe de IV+Raios-X no Estudo da Transferência de Próton no Dímero de Água em seu Estado Eletrônico Ionizado de Camada Interna

### 5.1 Introdução

Reações de transferência de hidrogênio (H) em ligações de hidrogênio têm sido foco de extensos estudos teóricos e experimentais devido à grande importância que estas reações apresentam em vários processos químicos e biológicos. Durante as últimas duas décadas, a busca de uma descrição acurada para o movimento do H na água líquida [8] tem sido estímulo de inúmeras investigações, o que tem levado à grandes avanços nesta área. Estudos teóricos e experimentais modernos têm sido dedicados a vários aglomerados de água com o objetivo de proporcionar um melhor entendimento sobre a ligação de hidrogênio que é a base de propriedades extraordinárias da água líquida. Em particular, a natureza da ligação de hidrogênio no dímero de água, Fig. 5.1, tem sido sujeito de crescente atenção [42], devido a este ser o protótipo mais simples para aglomerados maiores. Reações de transferência do próton em estados eletrônicos ionizados na camada de valência do dímero de água têm sido investigadas em vários estudos teóricos [43, 44, 45] e também experimentais [46, 47]. Na região dos raios-X são encontrados experimentos [48] usando

espectroscopias de absorção e fotoeletrônica de raios-X para clusters livres de água com tamanhos de 5 a 250 moléculas.

A vantagem da espectroscopia de raios-X de se poder determinar as características de um elemento específico em sistemas moleculares, oferece a possibilidade de se realizar um estudo mais aprofundado sobre a ligação de hidrogênio e as condições que propiciam a reação de transferência do H no dímero de água. Um estudo deste tipo visa contribuir para um melhor entendimento do papel da ligação de hidrogênio da dinâmica de transferência de H em sistemas mais complexos de moléculas água.

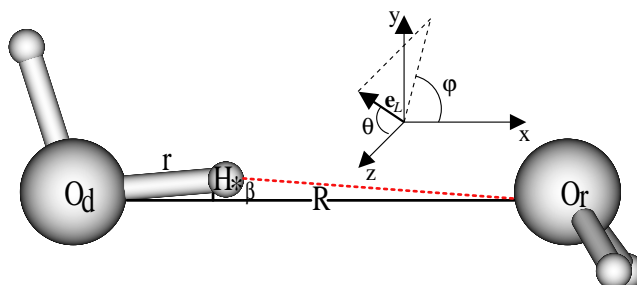


Figura 5.1: Estrutura de equilíbrio do estado eletrônico fundamental do dímero de água.

O dímero de água (Fig. 5.1) difere qualitativamente dos aglomerados de água maiores por ser formado de duas moléculas de água não equivalentes quimicamente, das quais uma é puramente doadora de hidrogênio (a que contém o átomo de oxigênio doador,  $O_d$ ), enquanto a outra é puramente receptora de hidrogênio (a que contém o átomo de oxigênio receptor,  $O_r$ ). Isto faz do dímero de água um sistema adequado para se estudar separadamente o papel que cada espécie, doadora ou receptora, desempenha na formação da ligação de hidrogênio. Desta maneira, o dímero de água é o único aglomerado de água cujo espectro fotoeletrônico de raios-X (XPS) fornece informações não ambíguas sobre o caráter doador ou receptor de cada molécula constituinte. Infelizmente, a espectroscopia XPS convencional não representa uma ferramenta adequada para se estudar a dinâmica de transferência do H no dímero de água. Isto se deve ao fato de que a espectroscopia XPS permite o mapeamento da superfície de energia potencial do estado eletrônico ionizado de camada interna, somente nas vizinhanças da configuração onde sucede-se a transição eletrônica vertical. No caso do dímero de água, a região de transferência do H para o

estado eletrônico ionizado no orbital  $O1s$  do oxigênio doador, encontra-se distante da configuração da transição vertical, não sendo possível o seu mapeamento utilizando a espectroscopia XPS convencional.

O principal objetivo deste estudo é investigar os espectros pump-probe de IV+RX do dímero de água, bem como, mostrar que a espectroscopia fotoeletrônica de raios-X guiada por uma radiação de IV intensa constitui a ferramenta adequada para se evidenciar a dinâmica de transferência do H no estado ionizado de camada interna do oxigênio doador do dímero de água. A grande vantagem do emprego desta nova técnica espectroscópica no estudo da transferência do H no dímero de água ionizado de camada interna está associada ao uso da radiação IV intensa, que promove uma distribuição de população nos estados vibracionais excitados estendendo-se até a região de transferência do H na superfície de energia potencial do estado eletrônico fundamental. A preparação prévia do estado eletrônico fundamental excitado vibracionalmente fornece a oportunidade adequada para que a fotoionização de raios-X ocorra diretamente na região de transferência do H.

## 5.2 Aspectos Computacionais

Os cálculos dos espectros pump-probe de IV+RX do dímero de água consistem em cinco etapas. (1) Cálculo do pacote de onda nuclear  $\phi(t)$  do estado eletrônico fundamental através da solução numérica da equação de Schrödinger dependente do tempo (2.80). (2) Avaliação do pacote de onda nuclear  $\phi_c(t)$  sobre a curva de energia potencial do estado ionizado de camada interna (eq. (2.82)). (3) Cálculo da transformada de Fourier do pacote de onda  $\phi_c(t)$  (eq. (2.81)). (4) Cálculo da probabilidade de fotoionização de raios-X  $P(\Omega)$  (eq. (2.63)). (5) Cálculo da média da probabilidade de fotoionização de raios-X para diferentes orientações do sistema molecular com relação ao vetor polarização da radiação IV, veja as equações (5.4), (5.5). O alargamento da banda espectral ( $\Gamma \approx 0,08$  eV) causado pelo curto tempo de meia-vida do estado eletrônico ionizado de camada interna no átomo de oxigênio  $O_d$  é negligenciado neste estudo, devido aos pulsos de raios-X extremamente curtos  $\tau_X=2,2$  fs e 10 fs usados nas simulações, que implicam em bandas espectrais bastante largas  $1/\tau_X \approx 0,3$  eV e 0,07 eV, respectivamente.

As superfícies de energia potencial dos estados eletrônicos fundamental e ioniza-

dos de camada interna do dímero de água (Fig. 5.2) foram calculadas pelo método de multiconfiguracional campo autoconsistente (MCSCF) usando um espaço ativo completo (CAS) como implementado no programa DALTON [40]. Estes cálculos foram realizados assumindo a simetria do grupo de ponto  $C_s$  do dímero de água. Nestes cálculos foi empregado o conjunto de bases atômicas aug-cc-pVDZ [49, 50], com exceção da Fig. 5.5 onde é usada a base aug-cc-pCVTZ [49, 50]. Um espaço ativo de correlação eletrônica (CAS) de 12 orbitais ( $4\pi$  e  $8\sigma$ ) foi selecionado para acomodar 12 elétrons de valência ( $4\pi$  e  $8\sigma$ ). Os orbitais internos  $1s$  e  $2s$  dos átomos de oxigênio, por serem orbitais localizados sobre os núcleos atômicos, foram mantidos inativos, com exceção do orbital  $1s$  do átomo de oxigênio ionizado de camada interna que é incluído neste esquema de correlação.

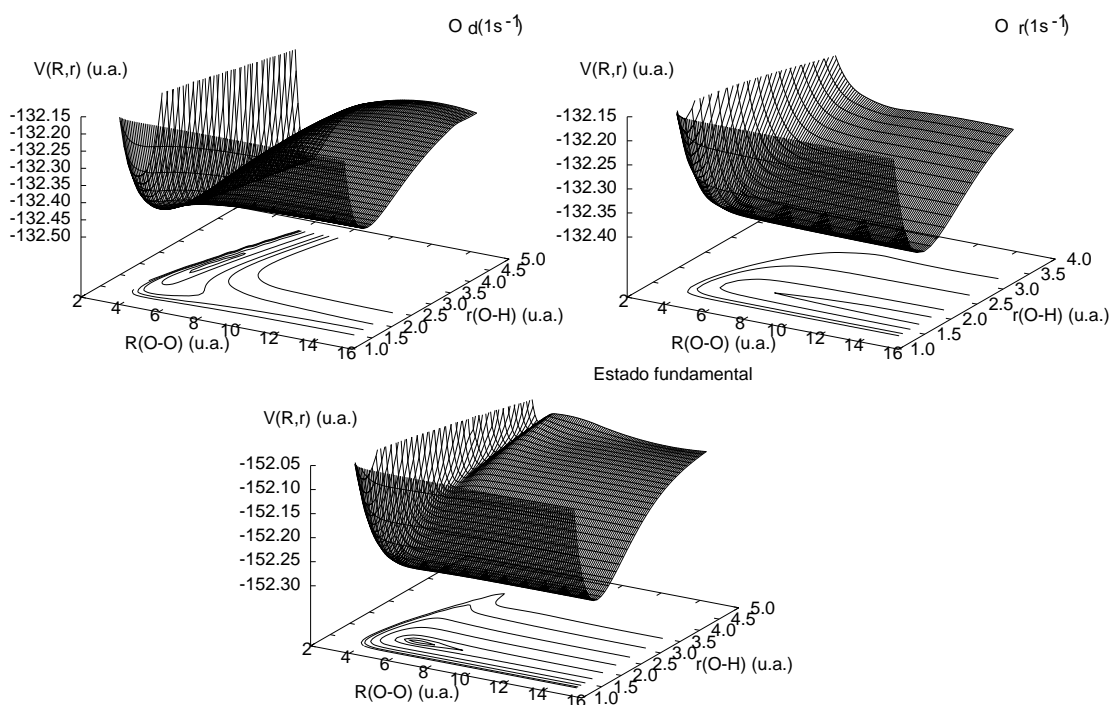


Figura 5.2: Superfícies de energia potencial dos estados eletrônicos fundamental e ionizados de camada interna  $O_d(1s^{-1})$  e  $O_r(1s^{-1})$  do dímero de água.

A interação do pulso de radiação IV com os modos de vibração do dímero de água acontece com a dependência em  $r(\text{O-H})$  do momento de dipolo permanente,  $\mathbf{d}(r)$ , do estado eletrônico fundamental do dímero de água. Este momento de dipolo

permanente é computado de maneira semelhante à descrita acima para as superfícies de energia potencial. A Fig. 5.3 mostra que somente as componentes x e y de  $\mathbf{d}(\mathbf{r})$  mostram dependência em  $r(\text{O-H})$ . Isto significa que a radiação IV não interage com

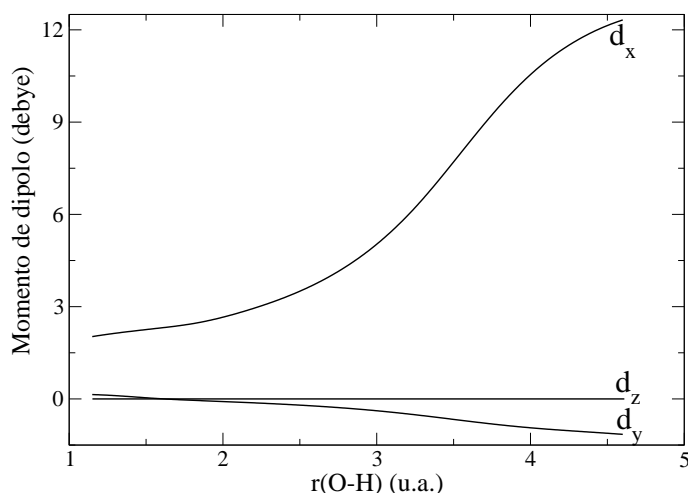


Figura 5.3: Variação das componentes cartesianas do momento de dipolo permanente do dímero de água em função da coordenada nuclear  $r(\text{O-H})$ .

o sistema molecular quando  $\mathbf{e}_L \parallel \mathbf{z}$ . Neste caso, a fotoionização de raios-X não é influenciada pelo IV.

Os espectros fotoeletrônicos de raios-X governados pela radiação IV são calculados utilizando o programa *eSPec* [37] de propagação de pacotes de onda. Um esquema de diferenciação em segunda ordem (SOD) [38] é aplicado nos cálculos dos pacotes de onda com um passo no tempo de  $2,93 \times 10^{-2}$  fs. As curvas de energia potencial ao longo de  $r(\text{O-H})$  foram calculadas no intervalo de 1,15 a 4,6 u.a. discretizada em 350 pontos. Devido às curvas de energia de potencial ao longo de  $r(\text{O-H})$  apresentarem nas duas extremidades da extensão considerada uma barreira alta em energia, não atingindo o limite de dissociação, a norma dos pacotes de onda do estado eletrônico fundamental e ionizado de camada interna são mantidas constante durante a propagação.

A forma temporal dos pulsos de IV e raios-X são modeladas nos cálculos por

uma Gaussiana

$$I_{\alpha} \exp \left[ - \left( \frac{t - t_{\alpha}}{\bar{\tau}_{\alpha}} \right)^2 \right], \quad \bar{\tau}_{\alpha} = \frac{\tau_{\alpha}}{\sqrt{\ln 2}}, \quad (5.1)$$

onde  $I_{\alpha} = c\epsilon_0 |E_{\alpha}(t)|^2/2$  é a intensidade da radiação,  $\tau_{\alpha}$  é a meia largura a meia altura (HWHM, do inglês, Half Width at Half Maximum).

Os parâmetros do pulso pump de IV usados nas simulações são: intensidade  $I_L=5,4 \times 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$ , duração  $\tau_L=7,9$  fs, fase  $\varphi_L= 3,8$  rad e  $3,8-\pi/2$  rad, tempo em que a forma de Gaussiana do pulso tem o seu valor máximo  $t_L= 60$  fs e frequência  $\omega_L = \omega_{10}=0,45$  eV, onde  $\omega_{10}$  é a diferença de energia entre os dois primeiros níveis vibracionais,  $\nu = 0$  e  $\nu = 1$ , ao longo do modo de estiramento O-H. O curto tempo de duração do pulso de IV,  $\tau_L = 7,9$  fs, é usado devido a grande anarmonicidade dos níveis vibracionais de mais alta energia, os quais são excitados para se atingir a região de transferência do próton na curva de energia potencial (veja sec. 5.3.2). A duração do pulso de IV é comparável com o período de oscilação vibracional do estiramento O-H. Nestas circunstâncias, o pulso de IV usado nas simulações possui apenas alguns ciclos.

A energia de ligação do fotoelétron (BE, do inglês, Binding Energy),  $\Omega = \text{BE} - \omega_{c0}$ , é definida com relação ao potencial de ionização adiabático do oxigênio doador,  $I_{1s}=538,8$  eV. Nos cálculos foram empregados pulsos de raios-X de diferentes durações:  $\tau_X=2,2$  fs (curta duração) e  $\tau_X=10$  fs (longa duração). Nas simulações foram considerados diferentes tempos de atraso entre os pulsos pump de IV e probe de raios-X:  $\Delta t=-10,22, 5,53, 0,70, 4,28, 7,54$  e  $12,11$  fs. O tempo de atraso  $\Delta t=-10,22$  fs significa que o pulso de raios-X foi aplicado anteriormente ao pulso de IV. No estudo presente, a interação do pulso de raios-X acontece enquanto o sistema molecular é perturbado pela radiação IV. Isto significa que para os tempos de atraso considerados, a população dos níveis vibracionais varia com o tempo, veja sec. 5.3.2.

## 5.3 Resultados e Discussão

### 5.3.1 O Dímero de Água e a Fotoionização de Raios-X sem o IV

A estrutura de equilíbrio do estado fundamental eletrônico do dímero de água é ilustrada na Fig. 5.1. O átomo de hidrogênio que participa da ligação de hidrogênio é



representado na Fig. 5.1 por  $H_*$ , entretanto, a notação mais simples O-H é usada para se referir à ligação  $O_d-H_*$ . A estrutura de equilíbrio do dímero de água é classificada como sendo pertencente ao grupo de simetria  $C_s$ , onde o plano de simetria molecular definido pelo plano que contém a molécula de água doadora de hidrogênio (veja Fig. 5.1). A configuração eletrônica do dímero de água em seu estado eletrônico fundamental neutro é  $(1a')^2 (2a')^2 (3a')^2 (4a')^2 (5a')^2 (1a'')^2 (6a')^2 (2a'')^2 (7a')^2 (8a')^2$ . Os orbitais moleculares  $1a'$  e  $2a'$  são os dois orbitais de maior caráter atômico do dímero de água, correspondendo aos orbitais  $1s$  localizados sobre os átomos de oxigênio  $O_r$  e  $O_d$ , respectivamente. A ionização de um elétron no orbital de camada interna  $1a'$  ou  $2a'$  resulta em uma drástica mudança da superfície de energia potencial, veja Fig. 5.2.

A superfície de energia potencial do estado eletrônico fundamental ao longo das distâncias interatômicas  $r(O-H)$  e  $R(O-O)$  mostra um mínimo de energia que representa a estrutura de equilíbrio  $H_2O \cdots H_2O$ , como ilustrada na Fig. 5.1. Entretanto, quando o átomo de oxigênio doador é ionizado em camada interna, o ponto de energia mínima na superfície de energia potencial desloca-se para a região de transferência do próton levando à formação do produto mais estável  $HO^* \cdots H_3O^+$  (Fig. 5.2). O asterisco sobrescrito representa a vacância interna formada no átomo de oxigênio. Por outro lado, a superfície de energia potencial referente à ionização em camada interna do átomo de oxigênio receptor mostra-se dissociativa ao longo da distância interatômica  $R(O-O)$ . A discussão acima mostra que o estudo da dinâmica de transferência do próton intermolecular no dímero de água ionizado em camada interna está associado diretamente ao processo de ionização no átomo de oxigênio doador.

Cortes nas superfícies de energia potencial paralelos aos eixos das coordenadas interatômicas  $r(O-H)$  e  $R(O-O)$  e que interceptam na configuração de equilíbrio do estado eletrônico fundamental, resultam nas curvas de energia potencial mostradas na Fig.5.4. A curva de energia potencial do estado eletrônico fundamental, ao longo de  $r(O-H)$  (veja Fig.5.4), apresenta uma forma assimétrica mostrando o mínimo de energia em  $r(O-H)=1,84$  u.a. Exibindo um comportamento diferente, a curva de energia potencial do estado ionizado de camada interna em  $O_d(1s^{-1})$ , possui a forma de mínimo duplo, sendo que o mínimo mais estável em energia é deslocado para a região de transferência do próton em  $r(O-H)=4,06$  u.a. As curvas de energia potencial ao longo da coordenada  $r(O-H)$  (Fig.5.4) exibem formas semelhantes na região ver-

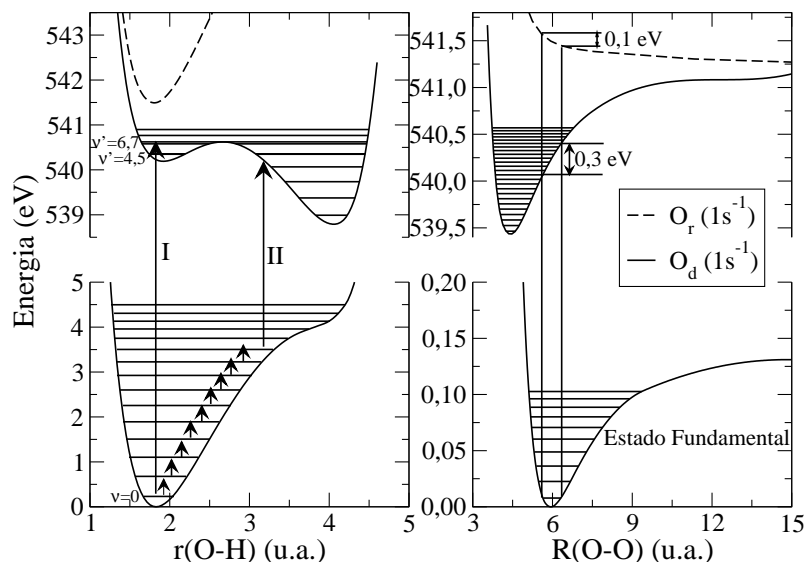


Figura 5.4: Curvas de energia potencial ao longo das distâncias interatômicas  $r(\text{O-H})$  e  $R(\text{O-O})$  para os estados eletrônicos fundamental e ionizados de camada interna do dímero de água. As curvas de energia potencial dos estados eletrônicos com vacância de um elétron nos átomos de oxigênio doador e receptor são mostradas, respectivamente, por linhas contínua e tracejada. Dois canais qualitativamente diferentes de ionização  $\text{O}_d(1s^{-1})$  são representados: (I) fotoionização de raios-X direta e (II) ionização de camada interna na região de transferência do próton a partir do estado eletrônico fundamental vibracionalmente excitado.

tical à configuração de equilíbrio do estado eletrônico fundamental. Desta maneira, nenhum alargamento das bandas espectrais  $\text{O}_d(1s^{-1})$  e  $\text{O}_r(1s^{-1})$  no espectro XPS do dímero de água é esperado ser causado pelo modo vibracional de estiramento O-H. Porém, o mesmo não é observado para as curvas de energia potencial ao longo da coordenada  $R(\text{O-O})$ , onde as formas das curvas de energia potencial dos estados ionizados de camada interna diferem drasticamente da curva do estado eletrônico fundamental na região vertical à configuração de equilíbrio. Assim, o modo de vibra-

ção intermolecular de estiramento O-O é previsto contribuir com um alargamento de 0,3 eV e 0,1 eV nas bandas de absorção  $O_d(1s^{-1})$  e  $O_r(1s^{-1})$  do espectro XPS do dímero de água.

As observações feitas no parágrafo anterior são certificadas pela análise do espectro XPS do dímero de água, Fig. 5.5. O espectro XPS do dímero de água, apresentado na Fig. 5.5, mostra duas bandas distintas em 537,97 eV e 539,26 eV referentes à ionização de camada interna dos átomos de oxigênio doador e receptor, respectivamente. O aparecimento destas duas bandas separadas por uma energia de 1,29 eV constitui a primeira característica da existência da ligação de hidrogênio no dímero de água. Isto porque, os papéis doador e receptor dos átomos de oxigênio na ligação de hidrogênio do dímero de água conferem, respectivamente, uma diminuição e um aumento em seus potenciais de ionização  $O(1s^{-1})$  quando comparado com o valor de 538,83 eV para o monômero de água (representado pela seta vertical na Fig. 5.5).

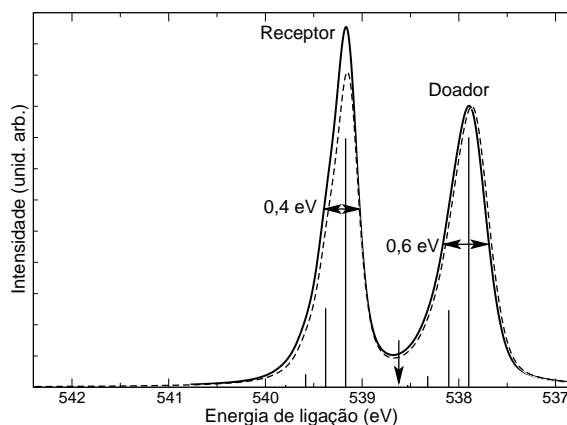


Figura 5.5: Espectro fotoeletrônico de raios-X do dímero de água. A seta vertical indica o potencial de ionização  $O(1s^{-1})$  teórico (538,83 eV) para o monômero de água.

O espectro XPS do monômero de água (Fig. 5.6) apresenta uma banda de absorção com uma largura a meia altura de 0,3 eV e resolução vibracional causadas principalmente pelo modo vibração de deformação angular [51] que é ativado durante o processo de fotoionização de camada interna. De maneira semelhante, no

espectro XPS do dímero de água, as duas bandas de absorção também mostram a principal contribuição do alargamento vibracional como sendo causada pelo modo intramolecular de deformação angular. Porém, o espectro XPS do dímero de água não apresenta resolução vibracional. O motivo do desaparecimento das estruturas vibracionais nas bandas de absorção do espectro XPS do dímero de água, se deve a um alargamento extra causado pelos modos de vibração intermoleculares, de baixas frequências [52], também ativados no processo de fotoionização  $O(1s^{-1})$ , como, por exemplo, o modo de estiramento O-O representado na Fig. 5.4. Desta maneira, a falta de resolução vibracional das bandas de absorção no espectro XPS do dímero de água constitui a segunda característica espectral atribuída à presença da ligação de hidrogênio no dímero de água.

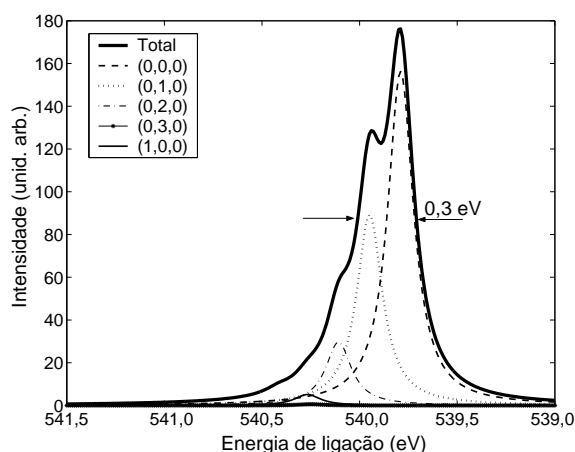


Figura 5.6: Espectro fotoeletrônico de raios-X da molécula de água.  $\Gamma=0,08$  eV. Parâmetros espectroscópicos experimentais retirados da ref.[51].

Apesar das características espectrais observadas no espectro XPS do dímero de água que evidenciam a formação da ligação de hidrogênio, nenhuma informação extra é obtida sobre a reação de transferência do próton no dímero de água. Isto mostra que a espectroscopia fotoeletrônica de raios-X não é a ferramenta adequada para se estudar a dinâmica de transferência do próton no dímero de água. A razão para esta afirmação está associada ao fato de que a região de transferência do próton na superfície de energia potencial do estado eletrônico  $O_d(1s^{-1})$  se encontra

bem afastada da configuração vertical a posição de equilíbrio no estado eletrônico fundamental.

A Fig. 5.7 mostra a propagação do pacote de onda na superfície de energia de energia do estado eletrônico  $O_d(1s^{-1})$  ao ser excitado na posição referente à geometria de equilíbrio do estado fundamental. Existem três caminhos de reação possíveis para que o pacote de onda atinja a região de transferência do próton: caminho clássico (representado pela seta tracejada na Fig. 5.7), tunelamento e propagação acima da barreira (este dois representados na Fig. 5.7 pela seta contínua). As simulações da Fig. 5.7 mostram que o caminho clássico não pode ser seguido durante a dinâmica de transferência do próton, uma vez que o tempo de meia-vida do estado eletrônico  $O_d(1s^{-1})$ ,  $\approx 8$  fs, é extremamente curto comparado com o tempo de reação de  $\approx 28$  a 34 fs. A reação de transferência do próton por tunelamento ou propagação acima da barreira ocorre em um período de tempo mais curto ( $\approx 8$  a 16 fs). Entretanto, o alargamento extra causado pelos modos vibracionais intermoleculares no dímero de água impede que alguma informação sobre a dinâmica de transferência do H por tunelamento ou propagação acima da barreira seja registrada [52].

O pacote de onda de duas dimensões propagando sobre a superfície de energia potencial do estado ionizado de camada interna  $O_d(1s^{-1})$ , foi calculado de acordo com a equação

$$|\phi_c(t)\rangle = e^{iH_c t} \zeta |0\rangle, \quad \zeta = \frac{1}{2}(\mathbf{e}_X \cdot \mathbf{D}_{c0}). \quad (5.2)$$

Na equação (5.2), o Hamiltoniano nuclear independente do tempo é escrito como

$$H_c = -\frac{1}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{1}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{\cos \beta}{\mu} \frac{\partial^2}{\partial R \partial r} + V(R, r), \quad (5.3)$$

onde  $V(R, r)$  é a superfície de energia potencial do estado eletrônico  $O_d(1s^{-1})$ . Na equação (5.3), o operador da energia cinética dos núcleos consiste de três termos com as massas efetivas  $\mu_R \approx m_O/2$ ,  $\mu_r \approx m_H/2$  e  $\mu \approx m_O$ . O ângulo  $\beta = 4,788^\circ$  é o ângulo entre as ligações  $O_d-H_*$  e  $O_d-O_r$ .

Na equação (5.2), o estado estacionário vibracional fundamental,  $|0\rangle$ , é calculado para o Hamiltoniano nuclear independente do tempo similar à eq. (5.3), onde  $V(R, r)$  é, neste caso, a superfície de energia potencial do estado eletrônico fundamental.

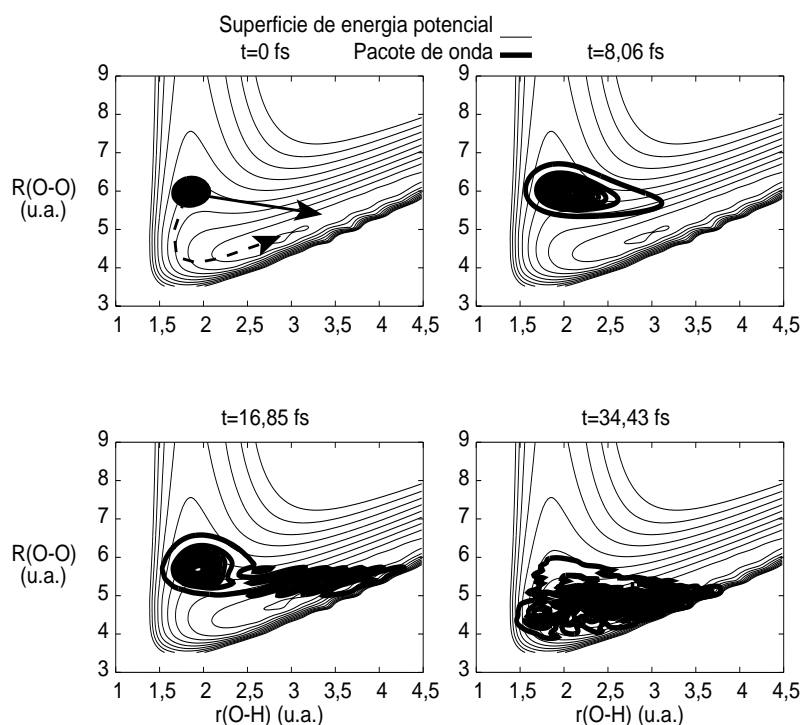


Figura 5.7: Propagação do pacote de onda sobre a superfície de energia potencial do estado ionizado de camada interna  $O_d(1s^{-1})$  do dímero de água.

### 5.3.2 A Fotoionização de Raios-X com o IV

O estudo da dinâmica de transferência do próton no dímero de água em seu estado ionizado de camada interna  $O_d(1s^{-1})$  se torna possível com o emprego da espectroscopia pump-probe de IV+RX. Na espectroscopia pump-probe de IV+RX o dímero de água interage com um pulso de radiação IV criando um estado não-estacionário, ou seja, um pacote de onda que propaga na curva de energia potencial do estado eletrônico fundamental (veja Fig. 5.8). Para um certo tempo de atraso, a contar da aplicação do pulso IV, em que o pacote de onda se encontra localizado na região de transferência do próton, o pulso de raios-X incide sobre o sistema molecular promovendo a fotoionização de raios-X diretamente na região de transferência do próton da curva de energia potencial do estado ionizado de camada interna  $O_d(1s^{-1})$ . Desta maneira, observa-se uma nova banda (TP) no espectro pump-probe de IV+RX que é atribuída ao produto formado na reação de transferência do próton (veja

Fig. 5.8).

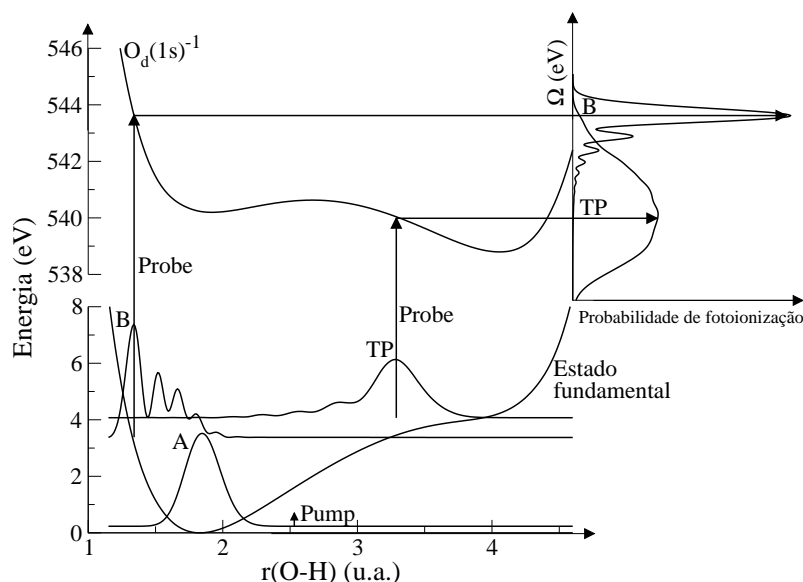


Figura 5.8: Formação do espectro de fotoionização  $O_d(1s^{-1})$  do dímero de água na presença de um pulso de IV de alta intensidade. A, TP e B representam os pacotes de onda do estado fundamental e as respectivas bandas no espectro de fotoionização de raios-X para diferentes tempos de atraso,  $\Delta t = t_X - t_L$ : (A)  $\Delta t = -20$  fs, (TP)  $\Delta t = 7,54$  fs e (B)  $\Delta t = 12,11$  fs. Foram usados os seguintes parâmetros nas simulações:  $t_L = 60$  fs,  $\tau_L = 7,9$  fs,  $I_L = 5,4 \times 10^{14}$  Wcm $^{-2}$ ,  $\varphi = 0$ ,  $\theta = \pi/2$ ,  $\varphi_L = 3,8$  rad,  $\omega_L = 0,45$  eV e  $\tau_X = 2,2$  fs.

### A Excitação Vibracional do Dímero de Água em seu Estado Eletrônico Fundamental

As simulações dos espectros pump-probe de IV+raios-X no estudo da transferência intermolecular do próton no dímero de água são realizadas para um modelo unidimensional. A coordenada nuclear considerada neste estudo está associada ao importante modo de vibração do estiramento O-H do átomo de hidrogênio que participa da ligação de intermolecular ( $H_*$ ) que está diretamente relacionado com o canal de transferência do próton. Na espectroscopia pump-probe de IV+raios-X,

primeiramente, um pulso de luz IV intensa ( $I_L=5.4 \times 10^{14} \text{Wcm}^{-2}$ ) excita o dímero de água vibracionalmente, promovendo uma distribuição de população nos níveis vibracionais do estado eletrônico fundamental.

A interação da radiação IV com o dímero de água tem origem na dependência do momento de dipolo permanente  $\mathbf{d}(\mathbf{r})$  com relação à coordenada  $r(\text{O-H})$  (Fig. 5.3). Na Fig. 5.3 observa-se que a componente  $d_x$  do momento de dipolo permanente  $\mathbf{d}(\mathbf{r})$  é a grande contribuinte no processo de excitação vibracional do dímero de água. No intervalo de  $r(\text{O-H})=1,5$  u.a. até  $4,5$  u.a., a componente  $d_x$  sofre um aumento de aproximadamente 10 debye. A explicação para esta grande variação da componente  $d_x$  do momento de dipolo permanente  $\mathbf{d}(\mathbf{r})$  está no fato de que a medida que o comprimento de ligação  $r(\text{O-H})$  aumenta, o próton, e não o átomo de hidrogênio, é transferido para a molécula de água receptora na ligação de hidrogênio. Desta maneira, a dinâmica de transferência do próton no estado eletrônico fundamental do dímero de água, favorece a formação do sistema iônico  $\text{HO}^- \cdots \text{H}_3\text{O}^+$ .

A grande variação do momento de dipolo permanente ao longo da distância de ligação  $r(\text{O-H})$  permite que níveis vibracionais mais energéticos sejam populados, apesar do emprego de uma radiação IV de intensidade razoável,  $I_L=5,4 \times 10^{14} \text{Wcm}^{-2}$ . A dinâmica de transferência do próton no estado eletrônico fundamental é possível somente se os níveis vibracionais de alta energia ( $\nu \gtrsim 9$ ) são populados. Entretanto, devido à grande anarmonicidade da curva de energia potencial na região de transferência do próton, os níveis vibracionais de alta energia ( $\nu \gtrsim 9$ ) somente são populados com o uso de um pulso de IV de curto tempo de duração  $\tau_L = 7,9$  fs. A duração do pulso de IV de 7,9 fs cria a incerteza na energia necessária para que a anarmonicidade da curva de energia potencial seja superada. Desta maneira, um pulso de IV de intensidade  $I_L=5,4 \times 10^{14} \text{Wcm}^{-2}$ , duração  $\tau_L=7,9$  fs e frequência  $\omega_L = \omega_{10}=0,45$  eV, possui os parâmetros ajustados para promover a distribuição de população entre os níveis vibracionais  $\nu \gtrsim 9$  apresentada na Fig. 5.9.

Uma importante característica da radiação IV é a sua coerência. A luz IV coerente, possuindo uma fase ( $\varphi_L$ ) absoluta bem definida, exerce a propriedade de promover uma superposição coerente dos estados vibracionais, criando, assim, um pacote de onda que propaga coerentemente na curva de energia potencial do estado eletrônico fundamental. O valor esperado da posição,  $\bar{r}(t) = \langle \phi(t) | r | \phi(t) \rangle$ , é, então, interpretado como sendo a trajetória desenvolvida pelo pacote de onda ao longo do



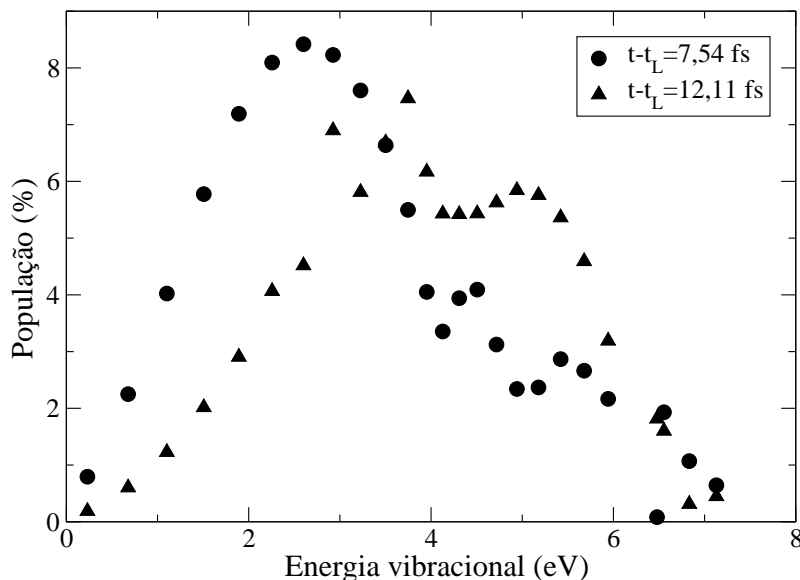


Figura 5.9: População ( $\rho_\nu(t) = |\langle \nu | \phi(t) \rangle|^2$ ) dos níveis vibracionais ( $\nu = 0, 1, 2, \dots, 24$ ) dos modos de estiramento O-H em diferentes tempos da propagação do pacote de onda do estado fundamental do dímero de água espacialmente orientado ( $\varphi=0$  e  $\theta = \pi/2$ ). Os parâmetros do pulso de IV são:  $t_L=60$  fs,  $\tau_L=7,9$  fs,  $I_L=5,4 \times 10^{14}$  Wcm $^{-2}$ ,  $\varphi_L=3,8$  rad e  $\omega_L=0,45$  eV.

tempo, veja Fig. 5.10. O pacote de onda representado na Fig. 5.10 desempenha rápidas oscilações do tipo "vai e volta" em um período de tempo proporcional ao período de oscilação vibracional do sistema molecular. Na Fig. 5.10 é mostrada a influência da fase da radiação IV coerente sobre a trajetória do pacote de onda nuclear do estado eletrônico fundamental.

### Média Sobre a Orientação Molecular

A teoria da espectroscopia pump-probe de IV+RX, apresentada no Capítulo 2, é válida para sistemas moleculares orientados no espaço com relação ao vetor polarização da radiação IV ( $\mathbf{e}_L$ ) e fornece a probabilidade de fotoionização de raios-X  $P(\Omega) \equiv \mathcal{P}(\Omega; \theta, \varphi)$  (eq. 2.63), onde  $\theta$  e  $\varphi$  são, respectivamente, os ângulos polar e azi-

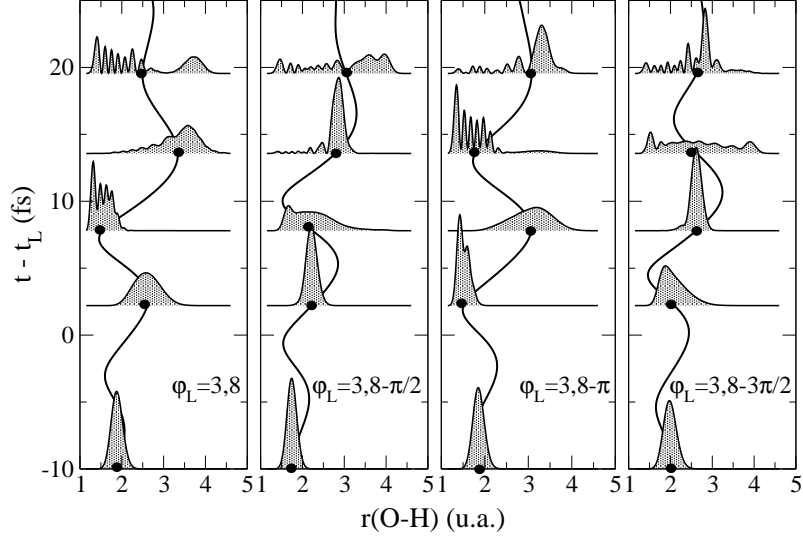


Figura 5.10: Trajetória (valor esperado da posição ( $\bar{r}(t)$ )) do pacote de onda do estado fundamental do dímero de água orientado no espaço ( $\varphi=0$  e  $\theta = \pi/2$ ) para diferentes fases ( $\varphi_L$ ) do pulso de radiação IV. Os parâmetros do pulso de IV são:  $t_L=60$  fs,  $\tau_L=7,9$  fs,  $I_L=5,4 \times 10^{14}$  Wcm $^{-2}$  e  $\omega_L=0,45$  eV.

mutal que determinam a orientação do vetor polarização da radiação IV no sistema de coordenadas que define a orientação do sistema molecular (veja Fig. 5.1). Entretanto, moléculas de uma substância nas fases líquida e gasosa estão aleatoriamente orientadas no espaço. Deste modo, é necessário realizar uma média da probabilidade de ionização de raios-X (eq. (2.63)) sobre todas as possíveis orientações moleculares com relação ao vetor polarização da radiação IV.

Neste trabalho a média da probabilidade de ionização de raios-X é tratada de forma aproximada considerando apenas algumas orientações do sistema molecular com relação ao vetor polarização da radiação. Para isto, escrevemos a expressão

$$\bar{\mathcal{P}}(\Omega) = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin\theta \mathcal{P}(\Omega; \theta, \varphi) \approx \frac{1}{2} \left( \bar{\mathcal{P}}(\Omega; 0) + \bar{\mathcal{P}}(\Omega; \frac{\pi}{2}) \right), \quad (5.4)$$

onde  $\bar{\mathcal{P}}(\Omega; \theta) = \int_0^{2\pi} \mathcal{P}(\Omega; \theta, \varphi) d\varphi / 2\pi$  é a média da probabilidade de ionização de ca-

mada interna para diferentes valores do ângulo  $\varphi$ ,

$$\bar{\mathcal{P}}(\Omega; \frac{\pi}{2}) \approx \frac{1}{4} \left[ \mathcal{P}(\Omega; \frac{\pi}{2}, 0) + \mathcal{P}(\Omega; \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}) + \mathcal{P}(\Omega; \frac{\pi}{2}, \pi) + \mathcal{P}(\Omega; \frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2}) \right]. \quad (5.5)$$

Quando  $\theta = 0$ , a componente do vetor momento de dipolo permanente ao longo do eixo  $z$  perpendicular ao plano da molécula é nula (veja Fig. 5.3). Isto resulta em  $\mathbf{d} \cdot \mathbf{e}_L = d_z = 0$ . Desta maneira, o sistema molecular não sofre excitações vibracionais e a probabilidade de ionização de raios-X  $\bar{\mathcal{P}}(\Omega; 0)$  coincide, então, com a probabilidade de fotoionização de raios-X,  $\mathcal{P}_0(\Omega)$ , para  $I_L=0$ .

Para se estudar as mudanças causadas pela radiação pump no espectro convencional de fotoionização de raios-X é conveniente usar a seguinte diferença para a probabilidade de fotoionização de raios-X

$$\Delta\mathcal{P}(\Omega) = \frac{\mathcal{P}(\Omega)}{S} - \frac{\mathcal{P}_0(\Omega)}{S_0}, \quad (5.6)$$

onde  $S$  e  $S_0$  são as áreas sob as probabilidades de fotoionização de raios-X com ( $\mathcal{P}(\Omega)$ ) e sem ( $\mathcal{P}_0(\Omega)$ ) o IV, respectivamente.

### **Pulso de Raios-X de Curto Tempo de Duração**

Primeiramente são analisados os espectros pump-probe de IV+RX simulados usando pulsos de raios-X de curto tempo de duração,  $\tau_X = 2,2$  fs. Os espectros fotoeletônicos de raios-X  $O_d(1s^{-1})$  do dímero de água excitado vibracionalmente por um pulso de radiação IV são mostrados nas Figs. 5.11 e 5.12. Na Fig. 5.12 são apresentados os espectros pump-probe de IV+RX para diferentes orientações do dímero de água com relação ao vetor polarização da radiação IV:  $\varphi = 0$  ou  $\mathbf{e}_L \uparrow\uparrow x$  (linha contínua) e  $\varphi = \pi$  ou  $\mathbf{e}_L \uparrow\downarrow x$  (linha tracejada). Os espectros apresentados na Fig. 5.12 mostram uma grande sensibilidade com relação à orientação molecular. O pacote de onda induzido pelo pulso de IV desempenhando uma propagação do tipo "vai e volta"(Fig. 5.10) faz com que o perfis espectrais dos espectros pump-probe de IV+RX sejam dependentes do tempo de atraso ( $\Delta t$ ) entre os pulsos de IV e raios-X. Desta maneira, a escolha do tempo de atraso adequado,  $\Delta t \approx 12$  fs, quando o pacote de onda está localizado na região de transferência do próton (Fig. 5.10), permite que a banda de transferência do próton (TP) no dímero de água seja registrada no espectro pump-probe de IV+RX, veja Fig. 5.12.

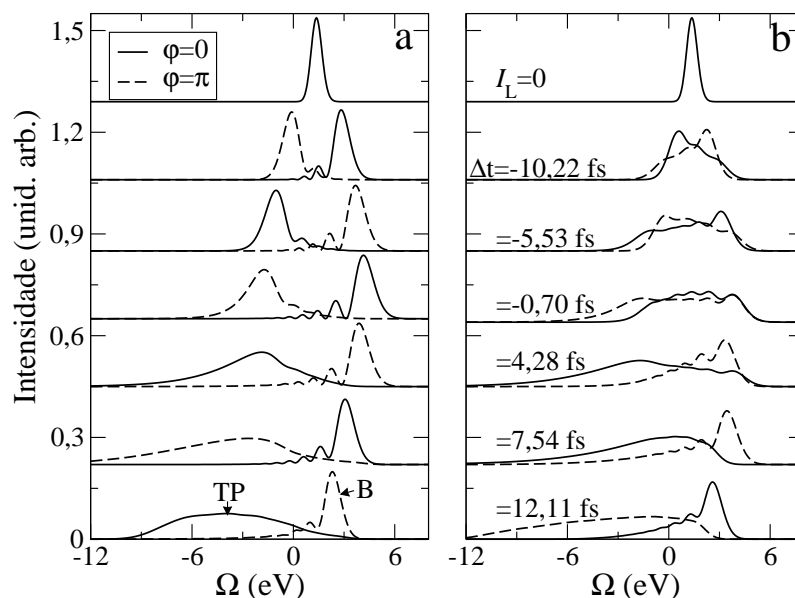


Figura 5.11: Espectros pump-probe de IV+RX do dímero de água para diferentes tempos de atraso ( $\Delta t$ ), diferentes fases ((a)  $\varphi_L = 3,8$  rad e (b)  $\varphi_L = 3,8 - \pi/2$  rad) e diferentes orientações do sistema molecular com relação ao vetor polarização do IV:  $\varphi = 0$  (linha contínua) e  $\varphi = \pi$  (linha tracejada) para  $\theta = \pi/2$ .  $\tau_L = 7,9$  fs,  $I_L = 5,4 \times 10^{14}$  Wcm $^{-2}$ ,  $\omega_L = 0,45$  eV e  $\tau_X = 2,2$  fs.

Além da dependência com a orientação do vetor polarização da luz IV com o sistema molecular e com o tempo de atraso entre os pulsos de IV e RX, os espectros pump-probe de IV+RX do dímero de água também mostram uma grande sensibilidade com relação à fase da radiação IV coerente. Esta dependência com a fase é observada comparando-se os espectros nas Figs. 5.12 (a) e (b).

A oportunidade de se obter os espectros pump-probe de IV+RX dependendo do tempo de atraso e fase da radiação IV somente é possível com o uso de pulsos de raios-X com tempos de duração curtos, da ordem ou menor que um período de oscilação vibracional do sistema molecular, ou seja,  $\tau_X \lesssim \pi/\omega$ .

Na Fig. 5.12 são apresentados os espectros pump-probe de IV+RX para o dímero de água fixo no espaço. Entretanto, as moléculas de água nas fases líquida ou gás

possuem uma orientação aleatória no espaço. Para simular os espectros pump-probe de IV+RX do dímero de água é feita uma média numérica como discutido na seção anterior. Na Figs. 5.12 (a) e (b), são mostrados os espectros pump-probe de IV+RX que apresentam a probabilidade de transição média, para diferentes orientações moleculares, dadas pelas equações (5.5) e (5.6), respectivamente. Na Fig. 5.12 é observado que os espectros pump-probe de IV+RX médios mantêm a sensibilidade com relação ao tempo de atraso  $\Delta t$  entre os pulsos de IV e raios-X. No painel (b) da Fig. 5.12 é observado a influência da fase da radiação IV na probabilidade média de fotoionização de raios-X.

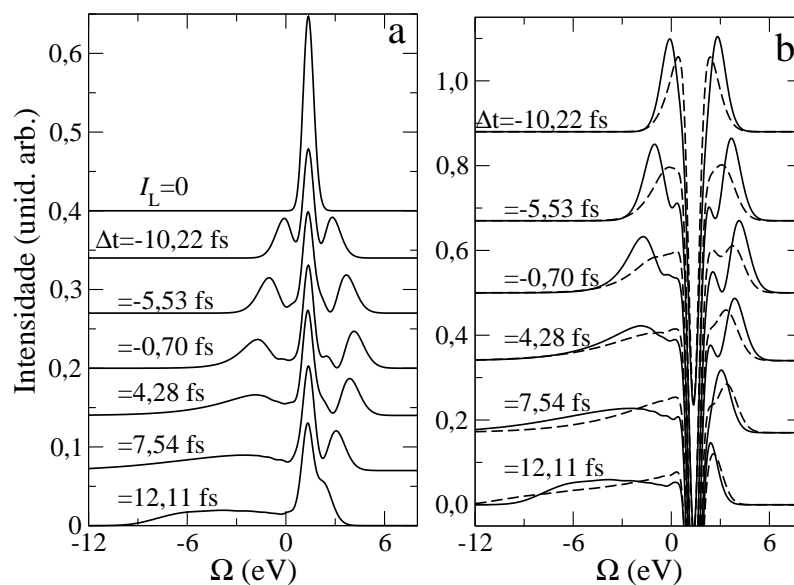


Figura 5.12: Espectros pump-probe de IV+RX do dímero de água orientado aleatoriamente no espaço de acordo com as equações (5.5) e (5.6) para os painéis (a) e (b), respectivamente. São considerados diferentes tempos de atraso ( $\Delta t$ ). São utilizados os seguintes parâmetros:  $\tau_L=7,9$  fs,  $I_L=5,4 \times 10^{14}$  Wcm $^{-2}$ ,  $\omega_L=0,45$  eV e  $\tau_X=2,2$  fs. No painel (a)  $\varphi_L=3,8$  rad. No painel (b) são consideradas diferentes fases da radiação IV:  $\varphi_L=3,8$  rad (linha contínua) e  $\varphi_L=(3,8-\pi/2)$  rad (linha tracejada).

### Pulso de Raios-X de Longo Tempo de Duração

O tempo de duração do pulso de raios-X mais longo,  $\tau_X = 10$  fs, resulta no aparecimento de estruturas finas nos espectros pump-probe de IV+RX causadas pelo movimento vibracional, como pode ser visto na Fig. 5.13. A razão para este

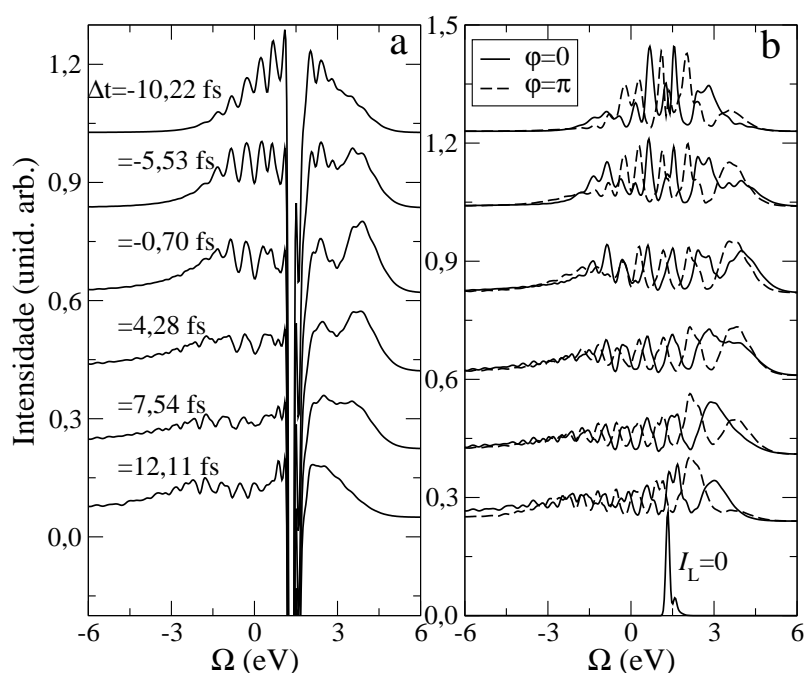


Figura 5.13: Espectros pump-probe de IV+RX do dímero de água para diferentes tempos de atraso ( $\Delta t$ ) usando um pulso longo de raios-X ( $\tau_X=10$  fs).  $\tau_L=7,9$  fs,  $I_L=5,4 \times 10^{14}$  Wcm $^{-2}$ ,  $\varphi_L=3,8$  rad e  $\omega_L=0,45$  eV. a) Espectros do dímero de água orientado aleatoriamente (veja eq.(5.6)). b) Espectros para diferentes orientações do dímero de água.  $\theta = \pi/2$ . A intensidade do espectro de raios-X para  $I_L = 0$  foi reduzida pela metade. Os espectros para  $\varphi = \pi/2$  e  $\varphi = 3\pi/2$  e  $\theta = 0$ , não são mostrados porque eles quase coincidem com espectro para  $I_L = 0$ .

aumento da resolução espectral se deve à pequena largura espectral do pulso de raios-X longo,  $\approx 1/\tau_X$ . Esta resolução vibracional desaparece se os outros modos

vibracionais do dímero água são considerados [52]. A discussão apresentada na seção 5.3.1 mostra que o alargamento na banda de absorção  $O_d(1s^{-1})$  do espectro XPS do dímero de água (Fig. 5.5) causado por outros modos de vibração é bastante significativo,  $\approx 0,6$  eV.

A Fig. 5.13 mostra uma menor dependência do espectro pump-probe de IV+RX com relação ao tempo de atraso  $\Delta t$  com o uso do pulso longo de raios-X,  $\tau_X = 10$  fs. Nos espectros da Fig. 5.13(b) é importante notar que a mudança na orientação espacial do dímero por um fator de  $\pi$ , é equivalente a mudar a fase da radiação IV pelo mesmo fator  $\pi$ , veja equação (2.52). Desta maneira, é observada uma pequena influência da fase  $\varphi_L$  e da orientação molecular sobre o perfil espectral dos espectros pump-probe de IV+RX, veja Fig. 5.13(b). Esta influência se torna ainda menor se o alargamento causado pelos outros modos vibracionais é considerado.

## Capítulo 6

# Acoplamento Vibrônico entre Estados Eletrônicos Ionizados de Camada Interna Intermediado pela Dinâmica de Transferência de Próton Intramolecular na Glioxalmonoxima

Neste capítulo é apresentado o estudo da dinâmica de transferência de próton intramolecular no estado eletrônico ionizado de camada interna da glioxalmonoxima (GM) levando à formação do tautômero 2-nitrosoetenol (NE), Fig. 6.1. Dentre as várias conformações estruturais [53] das moléculas GM e NE, são consideradas neste estudo aquelas ilustradas na Fig. 6.1, as quais propiciam a formação da ligação de hidrogênio intramolecular. A glioxalmonoxima contém dois átomos de oxigênio não equivalentes quimicamente,  $O_1$  e  $O_2$ , os quais desempenham papéis distintos na ligação de hidrogênio, sendo  $O_1$  e  $O_2$  doador e receptor de hidrogênio, respectivamente.

A ionização de um elétron em orbital de camada interna  $1s$  localizados sobre os átomos de oxigênio doador ou receptor leva à formação de dois estados eletrônicos de simetria  $^2A'$ , os quais mostram um cruzamento de suas curvas de energia potencial ao longo da coordenada nuclear  $q$  relacionada com o canal de transferência do próton na GM, veja Fig. 6.2. Estas são as curvas de energia potencial diabáticas que descrevem os dois estados eletrônicos independentes, não havendo interação entre eles. Por outro lado, a presença de um acoplamento radial entre os dois estados eletrônicos de mesma simetria é representada pelas curvas de energia potencial adiabáticas



## Acoplamento Vibrônico entre Estados Eletrônicos Ionizados de Camada Interna Intermediado pela Dinâmica de Transferência de Próton Intramolecular na Glioxalmonoxima

---

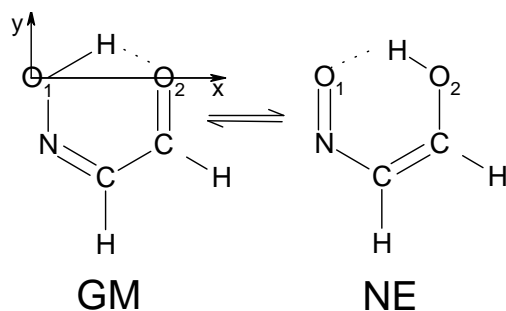


Figura 6.1: Glioxalmonoxima (GM) e 2-nitrosoetanol (NE).

nas quais o cruzamento é evitado. Quanto maior for o acoplamento entre os dois estados eletrônicos, maior será a separação de energia entre as duas curvas de energia potencial adiabáticas nas proximidades do ponto de cruzamento. No ponto de cruzamento, os dois estados eletrônicos ionizados de camada interna estão acoplados mais fortemente. O acoplamento radial entre os dois estados eletrônicos ionizados de camada interna na GM é um acoplamento do tipo vibrônico pois ocorre via o modo de vibração dos núcleos associado ao canal de transferência intramolecular do próton.

Neste trabalho é estudada a dinâmica de transferência do próton sendo intermediada pelo acoplamento vibrônico entre os estados eletrônicos ionizados de camada interna  $O(1s^{-1})$  da glioxalmonoxima excitada vibracionalmente por um pulso de radiação IV. Os parâmetros do pulso de IV são ajustados adequadamente para se produzir o tautômero NE que é, então, registrado no espectro fotoeletrônico de raios-X. Informações sobre a formação do tautômero NE nos espectros pump-probe de IV+raios-X somente são obtidas devido à não eqüivalência química dos dois átomos de oxigênio na GM que possuem diferentes potenciais de ionização  $O(1s^{-1})$ . Desta maneira, a GM constitui um sistema molecular adequado para ser empregado neste tipo estudo. Também será estudada aqui, a eficiência do acoplamento vibrônico entre os estados eletrônicos de camada interna  $O_1(1s^{-1})$  e  $O_2(1s^{-1})$  através da análise de suas contribuições parciais na probabilidade total de fotoionização de raios-X. A diferença de energia entre os potenciais de ionização  $O_1(1s^{-1})$  e  $O_2(1s^{-1})$  na GM é grande o suficiente para que seja possível estudar a deslocalização ou transferência da vacância em camada interna [54] usando como método de análise a espectroscopia

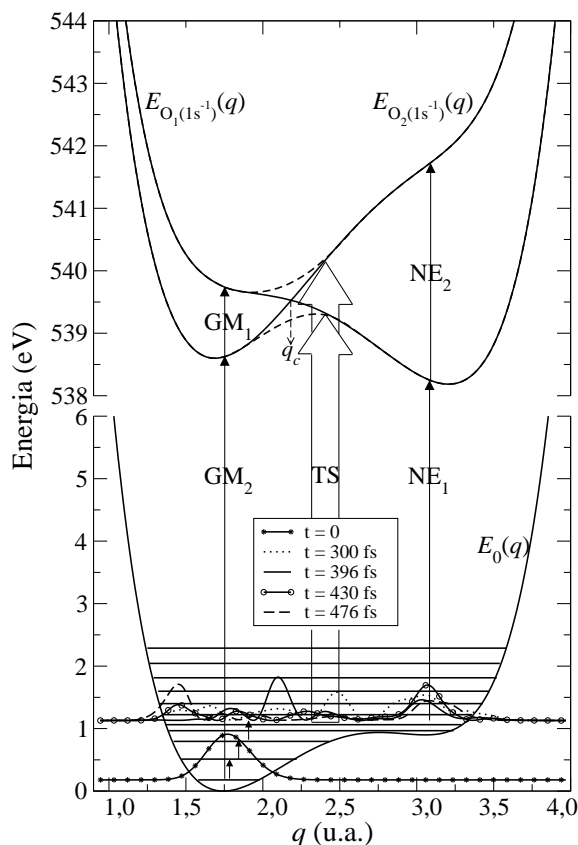


Figura 6.2: Curvas de energia potencial dos estados fundamental e ionizados de camada interna ao longo da coordenada nuclear  $q$  relacionada com o canal de transferência do próton.

fotoeletrônica de raios-X.

## 6.1 O Modelo Teórico

A teoria que descreve a geração do pacote de onda no estado eletrônico fundamental devido à interação da molécula com um pulso de radiação IV é descrita no Capítulo 2. Nesta seção são apresentadas as equações pertinentes à segunda etapa da espectroscopia pump-probe de IV+RX, as quais são adaptadas para descrever a excitação simultânea, causada pelo pulso probe de raios-X, do pacote de onda do

estado fundamental para o par acoplado de estados eletrônicos ionizados de camada interna. O desenvolvimento teórico das equações que governam o acoplamento vibrônico entre os estados eletrônicos ionizados de camada interna é também apresentado nesta seção.

### 6.1.1 Os Estados Eletrônicos Ionizados de Camada Interna

A ionização de um elétron em orbital  $O_1(1s)$  ou  $O_2(1s)$  da glioxalmonoxima gera, respectivamente, os estados eletrônicos diabáticos  $|\psi_1\rangle$  e  $|\psi_2\rangle$  que mostram um cruzamento de suas respectivas curvas de energia potencial,  $E_{O_1(1s^{-1})}(q) \equiv E_1(q)$  e  $E_{O_2(1s^{-1})}(q) \equiv E_2(q)$ , na coordenada nuclear  $q = q_c$ , veja Fig. 6.2. A função de onda total dos estados ionizados de camada interna é escrita como

$$\Psi_c = (\psi_1\phi_1 + \psi_2\phi_2)e^{-iE_c t}, \quad (6.1)$$

onde  $E_c$  é a energia mínima entre os dois potenciais  $E_1(q)$  e  $E_2(q)$ ;  $\psi_1$  e  $\psi_2$  são as funções de onda eletrônicas dos estados ionizados de camada interna na aproximação de Born-Oppenheimer; e  $\phi_1$  e  $\phi_2$  são os pacotes de onda nucleares dos estados eletrônicos  $|\psi_1\rangle$  e  $|\psi_2\rangle$ , respectivamente.

Na espectroscopia pump-probe de IV+RX, em um certo tempo de atraso a partir da incidência do pulso de IV, um pulso de raios-X de curto tempo de duração excita o sistema molecular para o par acoplado dos estados eletrônicos que possuem a vacância de um elétron nos orbitais de camada interna  $O_1(1s^{-1})$  e  $O_2(1s^{-1})$ . O pulso de RX age promovendo o pacote de onda do estado fundamental para as curvas de energia potencial dos estados ionizados de camada interna onde é iniciada a propagação do pacote de onda de raios-X

$$|\phi_c(t)\rangle = e^{i\mathcal{H}t}\zeta|\phi(t)\rangle, \quad \zeta = \begin{pmatrix} \zeta_1 \\ \zeta_2 \end{pmatrix}, \quad \zeta_n = \frac{1}{2}(\mathbf{D}_{n0} \cdot \mathbf{e}_X), \quad n = 1, 2. \quad (6.2)$$

Nesta equação,  $\mathbf{D}_{n0}$  é o momento de dipolo de transição do processo de ionização de camada interna, e  $\mathbf{e}_X$  é o vetor polarização da radiação de raios-X.  $\mathcal{H}$  é a matriz Hamiltoniana que introduz a interação entre os dois estados adiabáticos ionizados de camada interna, veja seção 6.1.3.

A equação de Schrödinger dependente do tempo que governa o movimento do pacote de onda nuclear sobre as duas curvas de energia potencial dos estados ionizados

de camada interna no processo de fotoionização de raios-X é escrita como

$$i\frac{\partial}{\partial t}\phi_c(t) = \mathcal{H}\phi_c(t) + \mathbf{V}\phi(t), \quad \mathbf{V} = \begin{pmatrix} V_{10} \\ V_{20} \end{pmatrix}, \quad V_{n0} = -(\mathbf{D}_{n0} \cdot \mathbf{E}_X) \cos(\omega_X t), \quad n = 1, 2, \quad (6.3)$$

onde  $\omega_X$  é a frequência da radiação de raios-X. Considerando a aproximação de Franck-Condon, os momentos de dipolo de transição  $\mathbf{D}_{10}$  e  $\mathbf{D}_{20}$ , na eq. (6.3), são feitos iguais a 1.

O pacote de onda nuclear (eq. (6.2)) é escrito como um vetor de duas componentes, de acordo com

$$|\phi_c(t)\rangle = \begin{pmatrix} |\phi_1(t)\rangle \\ |\phi_2(t)\rangle \end{pmatrix}. \quad (6.4)$$

O pacote de onda de duas componentes (eq. (6.4)) é solução da equação de Schrödinger (eq. (6.3)) desconsiderando o termo de interação dos raios-X com a molécula, isto é,

$$i\frac{\partial}{\partial t}\phi_c(t) = \mathcal{H}\phi_c(t). \quad (6.5)$$

### 6.1.2 Probabilidade de Fotoionização de Raios-X Guiada por uma Intensa Radiação IV

A transformada de Fourier da equação (6.2) leva ao pacote de onda de duas componentes no domínio da frequência

$$|\phi_c(-\Omega)\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\Omega t} E_X(t) |\phi_c(t)\rangle, \quad (6.6)$$

ou para cada componente

$$|\phi_n(-\Omega)\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\Omega t} E_X(t) |\phi_n(t)\rangle, \quad n = 1, 2. \quad (6.7)$$

Na eq. (6.7),  $\Omega = \text{BE} - I_{1s}$  é a energia de ligação relativa ( $\text{BE} = \omega_X - \varepsilon$ ), onde  $\varepsilon$  é a energia do fotoelétron e  $I_{1s}$  é o menor dos potenciais de ionização adiabáticos dos dois estados eletrônicos diabáticos de camada interna  $O_1(1s^{-1})$  e  $O_2(1s^{-1})$ .

Finalmente, a probabilidade de fotoionização do elétron em camada interna  $P(\Omega)$ , onde a largura da banda espectral determinada pelo tempo de meia-vida do

estado eletrônico de camada interna é negligenciada ( $\Gamma_c = 0$ ), é calculada pela norma do pacote de onda de raios-X no domínio da frequência [29]

$$P(\Omega) = \langle \phi_c(-\Omega) | \phi_c(-\Omega) \rangle = \langle \phi_1(-\Omega) | \phi_1(-\Omega) \rangle + \langle \phi_2(-\Omega) | \phi_2(-\Omega) \rangle = P_1(\Omega) + P_2(\Omega). \quad (6.8)$$

A eq. (6.8) mostra que os espectros pump-probe de IV+RX são, então, obtidos pela soma das probabilidades parciais  $P_1(\Omega)$  e  $P_2(\Omega)$  associadas aos processos de fotoionização  $O_1(1s^{-1})$  e  $O_2(1s^{-1})$  na GM, respectivamente. As probabilidades parciais de fotoionização  $P_1(\Omega)$  e  $P_2(\Omega)$  são calculadas a partir de diferentes condições iniciais da propagação do pacote de onda sobre o par de curvas de energia potencial acopladas, dadas pelas transições para os estados eletrônicos  $|\psi_1\rangle$  e  $|\psi_2\rangle$ , respectivamente.

### 6.1.3 O Operador Hamiltoniano $\mathcal{H}$

O Hamiltoniano  $\mathcal{H}$  é escrito na forma da matriz [26]:

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix}. \quad (6.9)$$

Na matriz (6.9), os termos da diagonal são dados por

$$H_{nn} = T_{nuc} + \langle \psi_n | H_{el} | \psi_n \rangle = -\frac{1}{2m_H} \frac{d^2}{dq^2} + E_n(q), \quad n = 1, 2, \quad (6.10)$$

onde  $T_{nuc}$  é o operador da energia cinética dos núcleos e  $E_n(q)$  é a energia potencial diabática do estado eletrônico  $|\psi_n\rangle$ .

Os termos fora da diagonal  $H_{nm}$ , na matriz da eq. (6.9), fornecem o acoplamento entre os estados eletrônicos diabáticos  $|\psi_1\rangle$  e  $|\psi_2\rangle$ , o qual acontece via o movimento dos núcleos ao longo da coordenada  $q$ . A interação radial entre estes dois estados eletrônicos diabáticos é levada em consideração com a inclusão dos termos não-adiabáticos de primeira e segunda ordens negligenciados na aproximação de Born-Oppenheimer, ou seja,

$$H_{nm} = -\frac{1}{2m_H} \left( 2 \langle \psi_n | \frac{d}{dq} | \psi_m \rangle \frac{d}{dq} + \langle \psi_n | \frac{d^2}{dq^2} | \psi_m \rangle \right). \quad (6.11)$$

Em geral, o operador de acoplamento vibrônico,  $H_{nm}$ , é tratado de forma aproximada sendo descrito por uma certa função (reta [26] ou Gaussiana [27], por exemplo) que satisfaça a condição de manter a hermiticidade da matriz Hamiltoniana  $\mathcal{H}$  (eq. (6.9)).

Neste trabalho é usada a aproximação linear sugerida por Cederbaum [26] para descrever o acoplamento vibrônico entre os dois estados eletrônicos ionizados de camada interna.

Desta maneira, os termos cruzados na matriz Hamiltoniana  $\mathcal{H}$  (eq. (6.9)) são aproximados de acordo com

$$H_{nm} \approx \lambda q. \quad (6.12)$$

Desta maneira, a equação de Schrödinger (eq. (6.3)) é explicitamente escrita como o par de equações acopladas

$$\begin{aligned} i\frac{\partial}{\partial t}|\phi_1(t)\rangle &= \left[ -\frac{1}{2m_H}\frac{d^2}{dq^2} + E_1(q) \right] |\phi_1(t)\rangle + \lambda q|\phi_2(t)\rangle + V_{10}|\phi(t)\rangle e^{-iEt} \\ i\frac{\partial}{\partial t}|\phi_2(t)\rangle &= \left[ -\frac{1}{2m_H}\frac{d^2}{dq^2} + E_2(q) \right] |\phi_2(t)\rangle + \lambda q|\phi_1(t)\rangle + V_{20}|\phi(t)\rangle e^{-iEt}. \end{aligned} \quad (6.13)$$

Fazendo  $\lambda = -\frac{A}{2m_H}$ , temos que

$$\begin{aligned} i\frac{\partial}{\partial t}|\phi_1(t)\rangle &= -\frac{1}{2m_H} \left[ \frac{d^2}{dq^2} |\phi_1(t)\rangle + Aq|\phi_2(t)\rangle \right] + E_1(q)|\phi_1(t)\rangle + V_{10}|\phi(t)\rangle e^{-iEt} \\ i\frac{\partial}{\partial t}|\phi_2(t)\rangle &= -\frac{1}{2m_H} \left[ \frac{d^2}{dq^2} |\phi_2(t)\rangle + Aq|\phi_1(t)\rangle \right] + E_2(q)|\phi_2(t)\rangle + V_{20}|\phi(t)\rangle e^{-iEt}. \end{aligned} \quad (6.14)$$

#### 6.1.4 A Magnitude da Constante de Acoplamento $A$ e a Relação entre as Representações Diabática e Adiabática

Neste caso a matriz Hamiltoniana  $\mathcal{H}$  (eq. (6.9)) é reescrita como

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_1 & \lambda q \\ \lambda q & E_2 \end{pmatrix}, \quad (6.15)$$

onde  $E_n$  é a energia potencial do estado eletrônico diabático  $|\psi_n\rangle$ , e  $\lambda q$  é o acoplamento vibrônico entre os dois estados eletrônicos diabáticos  $|\psi_1\rangle$  e  $|\psi_2\rangle$ .

A matriz (6.15) pode ser transformada da representação diabática para a adiabática através de uma transformação unitária resultando na matriz diagonal

$$\begin{aligned} C^{-1}\mathcal{H}C &= \begin{pmatrix} \mathcal{E}_- & 0 \\ 0 & \mathcal{E}_+ \end{pmatrix} = \\ &= \begin{pmatrix} \frac{E_1+E_2}{2} - \sqrt{(\lambda q)^2 + \left(\frac{E_2-E_1}{2}\right)^2} & 0 \\ 0 & \frac{E_1+E_2}{2} + \sqrt{(\lambda q)^2 + \left(\frac{E_2-E_1}{2}\right)^2} \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (6.16)$$

onde  $C$  é a matriz transformação definida como

$$C = \begin{pmatrix} \cos \beta & \text{sen} \beta \\ -\text{sen} \beta & \cos \beta \end{pmatrix}, \quad (6.17)$$

e a condição de ortogonalização é

$$\text{tg}(2\beta) = \frac{2\lambda q}{E_2 - E_1}. \quad (6.18)$$

O parâmetro do acoplamento vibrônico pode ser estimado para uma dada diferença de energia adiabática no ponto de cruzamento  $q_c$ , ou seja,

$$\Delta \mathcal{E}(q_c) = \mathcal{E}_+(q_c) - \mathcal{E}_-(q_c) = 2\lambda q_c. \quad (6.19)$$

Como  $\sqrt{\lambda^2} = \frac{A}{2m_H}$ , temos que

$$A = \frac{m_H \Delta \mathcal{E}}{q_c}. \quad (6.20)$$

O valor estimado da constante de acoplamento  $A$  para gerar as curvas de energia potencial adiabáticas com uma separação de 0,6 eV no ponto de cruzamento ( $q_c$ ), como mostrado na Fig. 6.2, é de 18,5 u.a.

Da mesma maneira, os estados eletrônicos adiabáticos ( $|\psi_-\rangle$  e  $|\psi_+\rangle$ ) estão relacionados com os estados diabáticos ( $|\psi_1\rangle$  e  $|\psi_2\rangle$ ) através do par de equações

$$\begin{aligned} |\psi_-\rangle &= \cos \beta |\psi_1\rangle - \text{sen} \beta |\psi_2\rangle \\ |\psi_+\rangle &= \text{sen} \beta |\psi_1\rangle + \cos \beta |\psi_2\rangle \end{aligned}, \quad (6.21)$$

onde  $\beta$  é obtido pela equação (6.18).

A representação adiabática descreve os estados eletrônicos nos quais a vacância em camada interna está deslocalizada em ambos os átomos de oxigênio  $O_1$  e  $O_2$ . Esta deslocalização eletrônica é interpretada como uma mistura dos estados diabáticos  $|\psi_1\rangle$  e  $|\psi_2\rangle$ , veja eq. (6.21).

## 6.2 Aspectos Computacionais

Nas simulações dos espectros pump-probe de IV+RX, primeiramente, o pacote de onda nuclear do estado eletrônico fundamental  $\phi(t)$  é calculado resolvendo numericamente a equação de Schrödinger (eq. (2.80)). Em seguida, a propagação do

pacote de onda nuclear  $\phi_c(t)$  é avaliada nas superfícies de energia potencial diabáticas dos estados eletrônicos ionizados de camada interna. O acoplamento vibrônico entre os estados eletrônicos diabáticos é incluído introduzindo termos fora da diagonal na matriz Hamiltoniana  $\mathcal{H}$  durante a solução do par de equações acopladas, eq. (6.13). A propagação de raios-X é feita para as duas condições iniciais dadas definidas na seção 6.1.2. A transformada de Fourier do pacote de onda  $\phi_c(t)$  é calculada para cada uma das condições iniciais discutidas na seção 6.1.2. Na etapa final, é calculado o espectro total como sendo a soma das probabilidades de fotoionização de raios-X  $P(\Omega)$  (eq. (6.8)) de cada uma das condições iniciais da propagação de raios-X.

Os espectros pump-probe de IV+RX foram simulados empregando técnicas de propagação de pacotes de onda como implementado no programa *eSPec* [37]. Um esquema de diferenciação em segunda ordem (SOD) [38] é usado nos cálculos dos pacotes de onda fundamental e de raios-X com um passo no tempo de  $5 \times 10^{-5}$  fs, ao longo da coordenada nuclear  $q$  no intervalo de 0,95 a 3,97 u.a. usando uma discretização espacial de 310 pontos.  $q$  é a coordenada nuclear ao longo da componente cartesiana  $x$  do átomo de hidrogênio da ligação de hidrogênio quando a molécula GM está contida no plano  $xy$  e orientada com  $O_1$  na origem do sistema de coordenadas cartesianas e com a distância  $O_1 \cdots O_2$  ao longo do eixo  $x$ , como mostrado na Fig. 6.1. As curvas de energia potencial do estado fundamental e ionizados de camada interna (Fig. 6.2) e também as componentes cartesianas do momento de dipolo permanente do estado fundamental (Fig. 6.6) foram computadas ponto a ponto usando a teoria do funcional de densidade [33] (DFT/B3LYP) como implementado no programa GAMESS. O conjunto de bases atômicas 6-311++G\*\* [55] foi empregado na execução de todos os cálculos.

As formas temporais dos pulsos de IV ( $\alpha = L$ ) e raios-X ( $\alpha = X$ ) são modeladas nestes cálculos por uma Gaussiana

$$I_\alpha \exp \left[ - \left( \frac{t - t_\alpha}{\bar{\tau}_\alpha} \right)^2 \right], \quad \bar{\tau}_\alpha = \frac{\tau_\alpha}{\sqrt{\ln 2}}, \quad (6.22)$$

onde  $I_\alpha = c\epsilon_0 |E_\alpha(t)|^2 / 2$  é a intensidade da radiação,  $\tau_\alpha$  é meia largura à meia altura (HWHM) e  $t_\alpha$  é a posição de máximo dos pulsos de IV e RX.

Os parâmetros do pulso IV usados para gerar o pacote de onda do estado fundamental são  $t_L=200$  fs,  $\tau_L=10$  fs,  $I_L=2.3 \times 10^{14}$  Wcm<sup>-2</sup>,  $\varphi_L=0.53$  rad e  $\omega_L=\omega_{10}=0.33$



eV, onde  $\omega_{10}$  é considerada estar em ressonância com a diferença de energia entre os dois níveis vibracionais menos energéticos do movimento nuclear ao longo da coordenada  $q$ . A fase ( $\varphi_L$ ) foi ajustada para ter o valor máximo da intensidade da radiação IV no tempo  $t_L$  em que a forma da função Gaussiana tem o seu máximo. Depois do pulso de IV ter deixado o sistema molecular, a composição do pacote de onda se torna constante mostrando uma seletividade de 57% do estado vibracional  $\nu=4$ , veja Fig. 6.3. Um pulso de IV de curto tempo de duração ( $\tau_L = 10$  fs) com poucos ciclos foi usado para superar a grande anarmonicidade dos estados vibracionais de mais altas energias que devem ser excitados para que a região de transferência do próton na superfície de energia potencial do estado fundamental seja alcançada, veja Fig. 6.2.

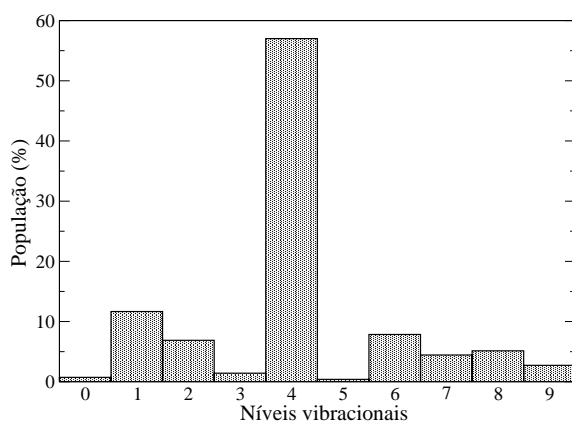


Figura 6.3: População dos níveis vibracionais ( $\nu = 0, 1, 2, \dots, 9$ ) devido à atuação do pulso de IV sobre o estado eletrônico fundamental da molécula (GM) espacialmente orientada:  $\vec{e}_L \parallel x$ .  $t_L=200$  fs,  $\tau_L=10$  fs,  $I_L=2,3 \times 10^{14}$  Wcm $^{-2}$ ,  $\varphi_L=0,53$  rad e  $\omega_L = \omega_{10}=0,33$  eV. Esta é a composição constante do pacote de onda após o pulso de IV ter deixado o sistema molecular.

Os potenciais de ionização adiabáticos  $I_{1s} = 538,19$  eV ( $O_1$ ) e  $I_{1s} = 538,60$  eV ( $O_2$ ) foram calculados usando teoria do funcional de densidade - DFT - (B3LYP). Foi

utilizado um pulso probe de raios-X com tempo de duração  $\tau_X = 4$  fs. Diferentes tempos de atraso ( $t_X = 300, 396, 430$  e  $476$  fs) entre os pulsos de IV e raios-X, quando a composição do pacote de onda do estado fundamental é constante, foram considerados para se acompanhar a dinâmica de transferência intramolecular do próton mediada pelo acoplamento vibrônico.

## **6.3 Resultados e Discussão**

### **6.3.1 As Curvas de Energia Potencial dos Estados Eletrônicos Fundamental e Ionizados de Camada Interna**

A curva de energia potencial do estado eletrônico fundamental da molécula GM ao longo da coordenada nuclear  $q$  mostra uma forma de mínimo duplo assimétrica, como pode ser visto na Fig. 6.2. Os dois mínimos de energia ocorrem em  $q=1,74$  u.a. e  $q=3,05$  u.a. e correspondem, respectivamente, às formas tautoméricas GM e NE, onde a GM é  $0,899$  eV mais estável em energia que o NE. O poço do potencial referente ao tautômero NE é bastante raso, sendo somente  $0,04$  eV mais estável em energia que o estado de transição (TS - transition state, em inglês) posicionado aproximadamente em  $q=2,75$  u.a.

Ao contrário do estado fundamental, as curvas de energia potencial dos estados eletrônicos ionizados de camada interna  $O_1(1s^{-1})$  e  $O_2(1s^{-1})$  exibem uma forma assimétrica possuindo somente um mínimo de energia, como mostrado na Fig. 6.2. Na curva de energia potencial do estado eletrônico com vacância  $O_2(1s^{-1})$ , o mínimo de energia é localizado em  $q=1,69$  u.a sendo quase paralelo à posição de equilíbrio do estado fundamental. De maneira adversa, a posição de mínimo da curva de energia potencial do estado eletrônico  $O_1(1s^{-1})$  é deslocado para  $q=3,20$  u.a., na região de transferência do próton, sendo  $0,41$  eV mais estável em energia que o mínimo de energia potencial do estado  $O_2(1s^{-1})$ . Os potenciais de ionização  $O_2(1s^{-1})$  e  $O_1(1s^{-1})$  verticais na posição de equilíbrio do estado eletrônico fundamental da GM são, respectivamente,  $538,61$  eV e  $539,72$  eV.

A ionização de um elétron do orbital  $O_2(1s)$  da GM em seu estado fundamental implica em uma transição vertical diretamente na posição de mínimo da curva de energia potencial do estado eletrônico ionizado de camada interna. Assim, o estado

$O_2(1s^{-1})$  mantém estabilizada a estrutura do tautômero GM. Por outro lado, quando a transição vertical ocorre para o estado diabático  $O_1(1s^{-1})$ , a molécula tende a transferir o próton na ligação de hidrogênio, levando à formação do produto mais estável NE na curva de energia potencial  $E_{O_1(1s^{-1})}$ .

Entretanto, quando as curvas de energia potencial diabáticas  $E_{O_1(1s^{-1})}$  e  $E_{O_2(1s^{-1})}$  interagem entre si via o acoplamento vibrônico, o cruzamento é evitado, levando à formação das curvas de energia potencial adiabáticas representadas por  $\mathcal{E}_-$  (potencial de mínimo duplo) e  $\mathcal{E}_+$  (potencial de um único mínimo), como pode ser visto na Fig. 6.2. No caso em que a fotoionização de raios-X ocorre para os estados eletrônicos adiabáticos, ambos os processos de estabilização nuclear (transferência intramolecular do próton) e eletrônica (deslocalização da vacância em camada interna) podem acontecer simultaneamente. Concluindo, a reação de tautomerização ( $GM \rightleftharpoons NE$ ) desempenha o papel de uma "ponte" intermediando a transferência da vacância em camada interna entre os estados eletrônicos ionizados OK da GM.

As ionizações de camada interna  $O_1(1s^{-1})$  e  $O_2(1s^{-1})$  na GM, com a aplicação prévia de um pulso de IV, promove excitações de raios-X em diferentes regiões das curvas de energia potenciais dos estados ionizados de camada interna. Isto nos permite obter informações sobre a magnitude do acoplamento vibrônico em diferentes regiões das curvas de energia potencial dos estados ionizados de raios-X.

### **6.3.2 As Energias Orbitais versus o Acoplamento Vibrônico**

O acoplamento entre dois estados eletrônicos que mostram um cruzamento de suas curvas de energia potencial é estritamente descrito pelos termos não adiabáticos (eq. (6.11)) desconsiderados na aproximação de Born-Oppenheimer. Como pode ser visto na eq. (6.11), o termo de acoplamento vibrônico entre diferentes estados eletrônicos contém a derivada explícita das funções de onda eletrônicas com relação às coordenadas dos núcleos. Assim, quanto maior for a variação das funções de onda eletrônicas  $\psi_1$  e  $\psi_2$  ao longo de  $q$ , maior será o acoplamento entre estes estados eletrônicos.

A contribuição de cada orbital na dependência em  $q$  da função de onda eletrônica total pode ser interpretada através de uma análise simples da variação das energias dos orbitais moleculares ao longo da coordenada nuclear  $q$ , como pode ser visto na Fig. 6.4. Nesta figura, é possível observar que os orbitais de números 6 e 7 são

aqueles que mostram a maior dependência de suas energias com relação a  $q$ , com uma variação de aproximadamente 0,2 u.a. no intervalo de  $1 \lesssim q \lesssim 4$  u.a. Os orbitais 6 e 7 são formados pela combinação ligante dos orbitais atômicos  $2s$  localizados sobre os grupos NO e CO, respectivamente, como mostrado na Fig. 6.5. Durante a reação de transferência intramolecular do próton a partir da molécula GM para o NE, a ligação interatômica NO é alterada de simples para dupla, enquanto para o grupo CO ocorre o inverso. Esta mudança drástica no esqueleto molecular durante a reação de transferência do próton explica a grande variação das energias dos orbitais 6 e 7 com relação a  $q$ .

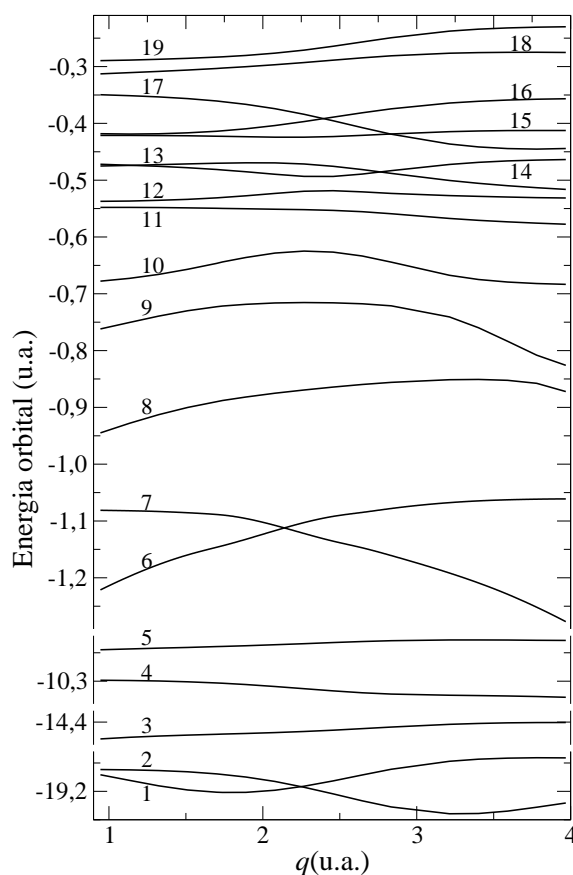


Figura 6.4: Variação da energia orbital DFT ao longo da coordenada nuclear  $q$  para o conjunto de orbitais ocupados do estado fundamental da GM.

Seguindo um comportamento mais suave, outros oito orbitais moleculares de

simetria  $\sigma$  (Fig. 6.5) mostram uma variação de suas energias orbitais de 1 u.a. ao longo do intervalo  $\lesssim q \lesssim 4$  u.a., veja Fig. 6.4. Dentre estes oito orbitais, os de números 10, 16, 17 e 19 exibem um caráter deslocalizado sobre toda a estrutura molecular cobrindo significativamente toda a região da ligação de hidrogênio. É importante ressaltar que os orbitais 1 e 2 de caráter atômico  $1s$  localizados sobre os átomos  $O_1$  e  $O_2$ , respectivamente, apresentam uma dependência em  $q$  grande o bastante para proporcionar um acoplamento radial efetivo entre os dois estados eletrônicos ionizados de camada interna,  $O_1(1s^{-1})$  e  $O_2(1s^{-1})$ .

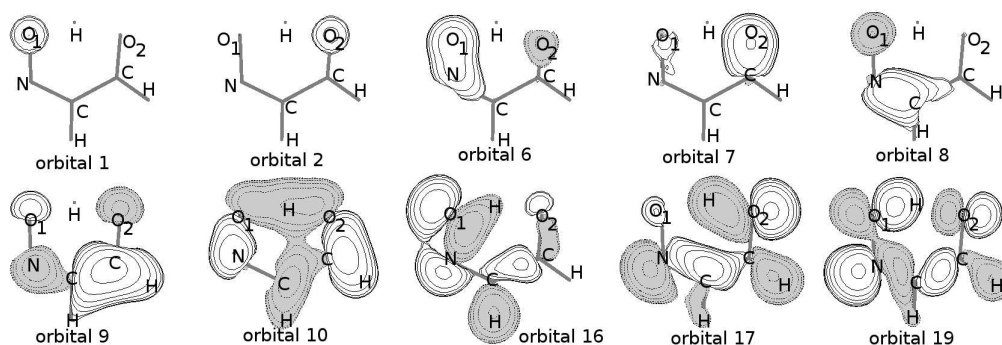


Figura 6.5: Orbitais de simetria  $\sigma$  da glioxalmonoxima.

### 6.3.3 A Orientação Molecular

A excitação vibracional do estado eletrônico fundamental da GM devido a perturbação causada pela radiação IV depende da variação do momento de dipolo permanente  $d(q)$  ao longo da coordenada nuclear  $q$ . A dependência em que  $q$  das componentes cartesianas do momento de dipolo permanente total do estado fundamental da GM é mostrado na Fig. 6.6. Nesta figura é observado que a componente  $d_z$  não depende da coordenada nuclear  $q$ , e  $d_y$  mostra uma dependência em  $q$  muito pequena quando comparado com a componente  $d_x$ . Isto mostra que o modo vibracional relacionado com a dinâmica de transferência intramolecular do próton ao longo da coordenada  $q$  é excitado com uma eficiência máxima quando o vetor polarização da radiação IV está orientado paralelamente ao eixo  $x$  que passa pelos dois átomos de oxigênio da molécula GM. Por outro lado, uma excitação vibracional bastante pequena e nula são observadas para a polarização da luz IV ao longo dos eixos  $y$  e  $z$ , respectivamente.

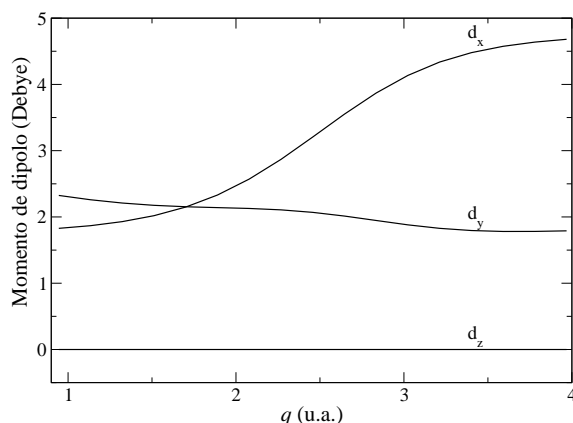


Figura 6.6: Dependência das componentes cartesianas do vetor momento de dipolo permanente com a coordenada nuclear  $q$  da glioxalmonoxima no estado eletrônico fundamental.

A espectroscopia pump-probe de IV+RX difere da espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) convencional devido à preparação prévia do estado eletrônico fundamental vibracionalmente excitado. Desta maneira, para a molécula GM orientada no espaço, as mudanças mais significativas observadas no espectro pump-probe de IV+RX com relação ao espectro XPS, ocorrem quando o vetor polarização da radiação IV estiver orientado paralelamente ao eixo  $O_1-O_2$  da GM.

### 6.3.4 A Duração do Pulso de Radiação Infravermelho

Neste estudo é usado um pulso de radiação IV de curto tempo de duração ( $\tau_L=10$  fs) e com frequência  $\omega_L = \omega_{10} = 0,33$  eV para criar o pacote de onda do estado fundamental mostrando uma composição constante e seletiva de 57% do nível vibracional  $\nu=4$  (Fig. 6.3) após a perturbação eletromagnética ter deixado o sistema molecular. Este pacote de onda tem energia suficiente (1,13 eV) para atingir a região de transferência do próton na curva de energia potencial do estado fundamental, levando à formação do tautômero NE.

Uma outra maneira de gerar estados vibracionalmente excitados apresentando uma composição constante e de alta seletividade mesmo após a perturbação causada

pela radiação IV ter sido cessada, é utilizando pulsos IV de longa duração e com a frequência sintonizada para a transição vibracional desejada. Na Fig. 6.7 são apresentadas as variações das populações dos níveis vibracionais do estado eletrônico fundamental da GM em função do tempo quando um pulso de radiação IV cada vez mais longo e de frequência  $\omega_L = \omega_{40} = 0,88$  eV é incidido sobre a molécula.

Analisando a Fig. 6.7 observa-se que durante o período de tempo em que a radiação IV atua sobre a molécula GM, as populações dos níveis vibracionais oscilam com a frequência de Rabi (já discutida na seção 4.3.1). Devido às oscilações de Rabi, os tempos de duração dos pulsos de IV para os cinco gráficos apresentados na Fig. 6.7 foram todos ajustados adequadamente para que o nível vibracional  $\nu=4$  apresentasse a sua maior população durante o período de tempo após a radiação ter deixado de agir sobre a molécula. Assim sendo, a molécula permanece vibracionalmente excitada mesmo após a radiação IV ter sido desligada. Neste caso, dizemos que o sistema molecular guardou a memória da sua interação com a radiação eletromagnética. Este efeito é chamado de efeito da memória (veja seções 4.3.1 e 4.3.2).

Na sequência de espectros da Fig. 6.7 observa-se que a seletividade do estado  $\nu=4$  na composição do pacote de onda criado pela perturbação causada pela radiação IV aumenta para maiores tempos de duração do pulso IV.

### **6.3.5 A Fotoionização de Raios-X**

Os espectros pump-probe de IV+raios-X da glioxalmonoxima são apresentados na Fig. 6.9. Na Fig. 6.9, a seqüência horizontal de espectros foi calculada para valores diferentes da constante de acoplamento vibrônico  $A$ . Para acompanhar o desenvolvimento da dinâmica dos núcleos na GM durante o processo de fotoionização de camada interna, foram considerados diferentes tempos de atraso ( $\Delta t$ ) entre os pulsos pump e probe. O conjunto de espectros pump-probe variando-se os tempos de atraso entre os pulsos de IV e raios-X é mostrado na seqüência vertical de espectros da Fig. 6.9. Na Fig. 6.9 são apresentadas as contribuições parciais  $P_1(\Omega)$  (linha pontilhada) e  $P_2(\Omega)$  (linha tracejada) da probabilidade total de fotoionização  $P(\Omega)$  (linha contínua). A posição  $\Omega = 0$  nos espectros mostrados na Fig. 6.9 equivale ao potencial de ionização adiabático  $O_2(1s^{-1})$  da GM.

O espectro fotoeletrônico de raios-X convencional da GM é mostrado na Fig. 6.9

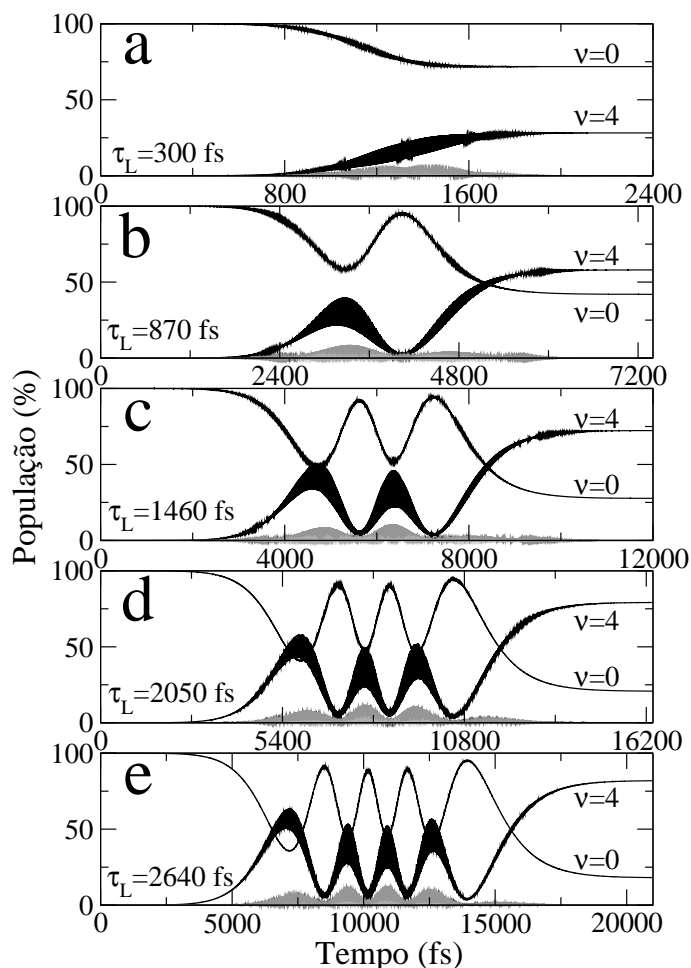


Figura 6.7: População dos níveis vibracionais devido a atuação do pulso de IV na glioxalmonoxima espacialmente orientada ( $\vec{e}_L \parallel x$ ) no seu estado eletrônico fundamental em função tempo.  $I_L = 2,3 \times 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$  e  $\omega_L = \omega_{40} = 0,88 \text{ eV}$  (a)  $\varphi_L = 4,44 \text{ rad}$  e  $t_L = 1200 \text{ fs}$ , (b)  $\varphi_L = 4,34 \text{ rad}$  e  $t_L = 4000 \text{ fs}$ , (c)  $\varphi_L = 3,17 \text{ rad}$  e  $t_L = 6000 \text{ fs}$ , (d)  $\varphi_L = 4,18 \text{ rad}$  e  $t_L = 8200 \text{ fs}$  e (e)  $\varphi_L = 2,75 \text{ rad}$  e  $t_L = 10500 \text{ fs}$ . As contribuições dos níveis vibracionais  $\nu = 0$  e  $\nu = 4$  são explicitamente mostradas nesta figura. A contribuição restante é dada principalmente pelos estados vibracionais  $\nu = 3$  e  $\nu = 5$ .



para  $I_L = 0$ . O espectro fotoeletrônico de raios-X da glioxalmonoxima, para o caso em que o acoplamento vibrônico entre os dois estados eletrônicos de camada interna é nulo ( $A=0$ ), mostra duas bandas em 0,44 eV ( $GM_2$ ) e 1,11 eV ( $GM_1$ ), as quais são atribuídas às transições do estado eletrônico e vibracional fundamental para os estados diabáticos ionizados de camada interna  $|\psi_1\rangle$  e  $|\psi_2\rangle$ , respectivamente. A banda em 0,44 eV, referente à ionização de camada interna do  $O_2$ , apresenta um perfil espectral pobre em transições vibracionais onde predomina a transição  $\nu=0$  (estado eletrônico fundamental)  $\rightarrow \nu' = 0$  ( $O_2(1s^{-1})$ ), seguida pela transição de intensidade baixa  $\nu = 0 \rightarrow \nu' = 1$ . Por outro lado, a transição para o estado eletrônico  $O_1(1s^{-1})$  resulta em uma banda espectral rica em transições vibracionais. Isto ocorre porque na coordenada de equilíbrio  $q_e$  do estado eletrônico fundamental, a forma das curvas de energia potencial dos estados eletrônicos envolvidos na transição mostram uma grande diferença qualitativa.

A existência do acoplamento vibrônico entre os estados eletrônicos ionizados de camada interna da GM ( $A \neq 0$ ) diminui gradativamente a assimetria molecular com relação aos dois átomos de oxigênio  $O_1$  e  $O_2$  para maiores valores da constante de acoplamento  $A$ . Neste caso, as fotoionizações de raios-X ocorrem para os estados eletrônicos adiabáticos  $|\psi_-\rangle$  e  $|\psi_+\rangle$ . Com a presença do acoplamento vibrônico, a curva de energia potencial  $|\psi_-\rangle$ , na coordenada de equilíbrio  $q_e$  do estado eletrônico fundamental, é praticamente inalterada. Assim, o perfil vibracional da banda espectral  $GM_2$  não é modificado. Por outro lado, a curva de energia potencial do estado eletrônico adiabático  $|\psi_+\rangle$  é bastante alterada nas proximidades de  $q_e$ , possuindo um mínimo de energia próximo a  $q_e$ . Desta maneira, a transição eletrônica passa a acontecer do estado vibracional  $\nu = 0$  do estado eletrônico fundamental para  $\nu' = 0$  do estado eletrônico adiabático  $|\psi_+\rangle$ . Isto faz com que a banda  $GM_1$  perca o seu perfil espectral rico em transições vibracionais. Observando a Fig. 6.9 podemos concluir que à medida que a constante de acoplamento  $A$  aumenta até o valor de 40 u.a., a transição para o estado eletrônico adiabático descrito pela curva de energia potencial  $\mathcal{E}_-$  se torna proibida pelas regras de seleção do tipo dipolo elétrico, enquanto a banda em mais alta energia (1,11 eV) passa a exibir contribuições de ambos os estados eletrônicos de camada interna  $O_1(1s^{-1})$  e  $O_2(1s^{-1})$ . Esta observação mostra que no estado adiabático  $|\psi_+\rangle$  a vacância de um elétron em camada interna se encontra deslocalizada sobre ambos os átomos de oxigênio  $O_1$  e  $O_2$  na GM. No

estado eletrônico adiabático  $|\psi_+\rangle$  os processos de relaxação eletrônico e nuclear são concorrentes entre si durante a interconversão  $\text{GM}[\text{O}_1(1s^{-1})] \rightleftharpoons \text{NE}[\text{O}_2(1s^{-1})]$ .

No caso da perturbação prévia à fotoionização de raios-X, causada por um pulso de radiação IV intensa, a molécula GM ganha energia suficiente para promover a transferência intramolecular do próton levando à formação do tautômero NE. Observando a trajetória do pacote de onda sobre a curva de energia potencial do estado eletrônico fundamental (Fig. 6.8), nós podemos ver que no tempo em que a intensidade do pulso de IV é máxima, o sistema molecular se encontra com a coordenada nuclear  $q$  média na região do estado de transição (TS) atingindo também o poço que se refere ao tautômero NE. Devido a isto, duas novas bandas em -0,84

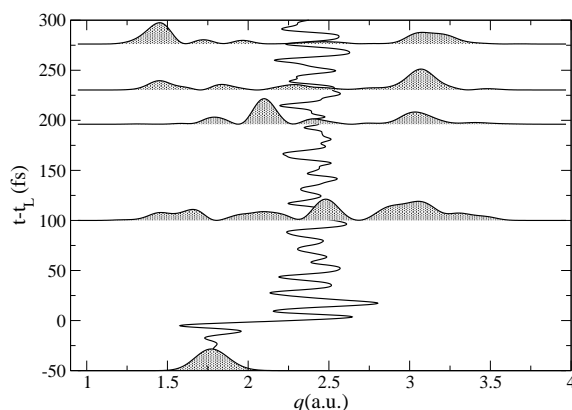


Figura 6.8: Trajetória do pacote de onda no estado eletrônico fundamental da molécula GM espacialmente orientada ( $\vec{e}_L \parallel x$ ) em função do tempo. Os parâmetros do pulso de IV são  $t_L=200$  fs,  $\tau_L=10$  fs,  $I_L=2,3 \times 10^{14}$   $\text{Wcm}^{-2}$ ,  $\varphi_L=0,53$  rad e  $\omega_L = \omega_{10}=0,33$  eV.

eV ( $\text{NE}_1$ ) e 2,63 eV ( $\text{NE}_2$ ) são observadas nos espectros pump-probe de IV+raios-X, as quais são atribuídas à transferência do próton na GM. A fotoionização de raios-X na região do estado de transição ocorre na região espectral entre as bandas  $\text{GM}_1$  e  $\text{GM}_2$ . Para o tempo de atraso  $\Delta t=230$  fs, é observado que a banda  $\text{NE}_1$  é composta por apenas uma única transição vibracional para o nível  $\nu' = 0$  do

estado eletrônico  $O_1(1s^{-1})$ . Ao contrário, a banda  $NE_2$  mostra-se rica em transições vibracionais, devido à grande diferença qualitativa das curvas de energia potencial dos estados fundamental e ionizado de camada interna  $O_2(1s^{-1})$  nas proximidades da coordenada nuclear  $q$  onde o tautômero NE é formado. Em torno desta posição, as formas das curvas de energia potencial adiabáticas não são modificadas com a inclusão do acoplamento vibrônico. Isto faz com que o perfil vibracional das bandas  $NE_1$  e  $NE_2$  não sejam alterados para maiores valores da constante de acoplamento  $A$ .

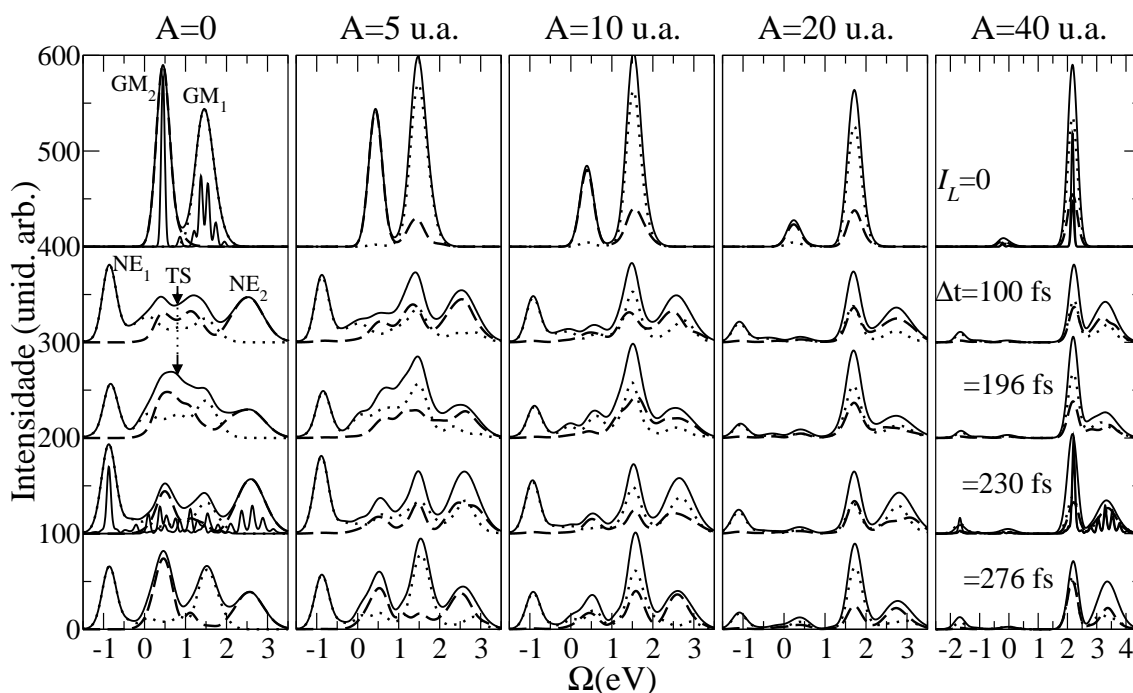


Figura 6.9: Espectros pump-probe de IV+raios-X da glioalmonoxima espacialmente orientada ( $\vec{e}_L \parallel x$ ) para diferentes valores do acoplamento vibrônico entre os estados ionizados de camada interna  $O_1(1s^{-1})$  e  $O_2(1s^{-1})$ . Os parâmetros da radiação IV são  $I_L=2,3 \times 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$ ,  $t_L=200 \text{ fs}$ ,  $\tau_L=10 \text{ fs}$ ,  $\varphi_L=0,53 \text{ rad}$  e  $\omega_L = \omega_{10}=0,33 \text{ eV}$ . A duração do pulso de raios-X é  $\tau_X=4 \text{ fs}$ . As linhas pontilhada e tracejada são, respectivamente, as probabilidades de fotoionização parciais  $P_1(\Omega)$  e  $P_2(\Omega)$  definidas na seção 6.1.2.

A deslocalização da vacância em camada interna para maiores valores da constante de acoplamento  $A$  também é observada nos espectros pump-probe de IV+raios-

X, onde são vistos que toda a probabilidade de fotoionização da banda  $NE_1$  é transferida gradualmente para  $NE_2$  para maiores valores de  $A$ . Analisando o conjunto de espectros da Fig. 6.9, é possível observar que aparentemente a magnitude do acoplamento vibrônico não depende da região da curva de energia potencial em que as excitações eletrônicas aconteceram.

## Capítulo 7

# Conclusões

Neste trabalho de tese é apresentada uma nova técnica espectroscópica com resolução temporal na escala de femtosegundos - espectroscopia pump-probe de IV+RX - que permite o estudo da dinâmica nuclear em moléculas durante uma reação química ocorrendo na região dos raios-X macios. O ponto chave da espectroscopia pump-probe de IV+RX é o emprego de uma radiação IV coerente usada para excitar vibracionalmente o sistema molecular, criando, assim, um pacote de onda nuclear que propaga na curva de energia potencial do estado eletrônico fundamental. Para um certo tempo de atraso a partir da aplicação do pulso IV, um pulso de raios-X promove o pacote de onda em um certo ponto da curva de energia potencial do estado excitado/ionizado de camada interna. Desta maneira, a dinâmica coerente desempenhada pelo pacote de onda nuclear é então registrada nos espectros pump-probe de IV+RX, os quais mostram-se sensíveis ao tempo de atraso entre os pulsos pump e probe e à fase da radiação IV.

A dependência dos espectros pump-probe de IV+RX com a fase da radiação IV foi mostrada ser influenciada pela intensidade e forma do pulso de radiação IV, tempo de atraso entre os pulsos pump e probe, duração do pulso de raios-X e orientação molecular com relação ao vetor polarização da radiação IV. Para os estudos dos diferentes aspectos físicos que podem ser extraídos da espectroscopia pump-probe de IV+RX foi usado como sistema molecular modelo o monóxido de nitrogênio.

Neste trabalho foi mostrado que a espectroscopia fotoeletrônica de raios-X convencional não é a ferramenta de análise adequada para se estudar a dinâmica de transferência do próton no estado eletrônico  $O_d(1s^{-1})$  do dímero de água. Isto porque, a região de transferência do próton na curva de energia potencial do estado

## Conclusões

---

$O_d(1s^{-1})$  se encontra bem afastada da configuração correspondente à geometria de equilíbrio do estado eletrônico fundamental. Entretanto, utilizando a espectroscopia pump-probe de IV+RX foi possível estudar a dinâmica de transferência do próton no dímero de água em seu estado eletrônico ionizado em  $O_d(1s^{-1})$ . Neste estudo, o dímero de água no estado eletrônico fundamental é preparado na configuração de transferência do próton, sendo, então, registrada no processo de fotoionização de raios-X. Assim, foi observada no espectro pump-probe de IV+RX, a banda de absorção relacionada com o produto da reação de transferência do próton no dímero de água. Os espectros pump-probe de IV+RX do dímero de água mostraram-se sensíveis à duração dos pulsos de IV e raios-X, ao tempo de atraso entre os pulsos pump e probe, à fase e à orientação molecular com relação vetor da radiação IV.

A espectroscopia pump-probe de IV+RX foi também empregada com sucesso no estudo da dinâmica de transferência intramolecular do próton na glioxalmonoxima (GM) mediando o acoplamento vibrônico entre dois estados ionizados de camada interna,  $O_1(1s^{-1})$  e  $O_2(1s^{-1})$ . Neste estudo foi possível registrar a competição entre a reação de transferência do próton, levando à formação do tautômero 2-nitrosoetenol (NE), e a dinâmica de transferência da vacância formada em camada interna, de acordo com a reação  $GM[O_1(1s^{-1})] \rightleftharpoons NE[O_2(1s^{-1})]$ .

A espectroscopia pump-probe de IV+RX constitui uma nova oportunidade para se estudar a dinâmica dos núcleos atômicos de sistemas moleculares fornecendo espectros com perfis espectrais mais ricos em informações sobre as propriedades moleculares que os obtidos pelas técnicas convencionais XAS e XPS.

## Referências Bibliográficas

- [1] J. Manz, L. Wöste, *Femtosecond Chemistry*. New York: VCH Publishers, 1995. v.1.
- [2] A.H. Zewail, *Femtochemistry: Ultrafast Dynamics of the Chemical Bond*. Singapore: World Scientific, 1994. v.1.
- [3] N.F. Scherer, J.L. Knee, D.D. Smith, e A.H. Zewail, *J. Phys. Chem.* **89** 5141 (1985).
- [4] M. Dantus, M.J. Rosker, e A.H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **89** 6128 (1988).
- [5] A.H. Zewail, *J. Phys. Chem. A* **104** 5660 (2000).
- [6] E.T.J. Nibbering, e T. Elsaesser, *Chem. Rev.* **104**, 1887 (2004).
- [7] M.-C. Heitz, G. Durand, e F. Spiegelman, *J. Chem. Phys.* **118**, 1282 (2003).
- [8] H.J. Bakker, e H.-K. Nienhuys, *Science* **297**, 587 (2002).
- [9] T.S. Rose, M.J. Rosker, e A.H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **88**, 6672 (1988).
- [10] C. Bressler, e M. Chergui, *Chem. Rev.* **104**, 1781 (2004).
- [11] D.M. Hanson, *Adv. Chem. Phys.* **77**, 1 (1990).
- [12] F. Gel'mukhanov, e H. Ågren, *Phys. Rep.* **312**, 87 (1999).
- [13] A. Baev, P. Sałek, F. Gel'mukhanov, H. Ågren, A.N. Brito, O. Björneholm, e S. Svensson, *Chem. Phys.* **289**, 51 (2003).
- [14] R. Feifel, F. Burmeister, P. Sałek, M.N. Piancastelli, M. Bäessler, S.L. Sorensen, C. Miron, H. Wang, I. Hjelte, O. Björneholm, A.N. Brito, F. Gel'mukhanov, H. Ågren, e S. Svensson, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3133 (2000).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [15] O. Björneholm, S. Sundin, S. Svensson, R.R.T. Marinho, A.N. Brito, F. Gel'mukhanov, e H. Ågren, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3150 (1997).
- [16] P. Morin, e I. Nenner, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1913 (1986).
- [17] A.N. Brito, R. Feifel, A. Mocellin, A.B. Machado, S.Sundin, I. Hjelte, S.L. Sorensen, e O. Björneholm, *Chem. Phys. Lett.* **309**, 377 (1999).
- [18] M.N. Piancastelli, A. Hempelmann, F. Heiser, O. Gessner, A. Rüdell, e U. Becker, *Phys. Rev. A* **59**, 300 (1999).
- [19] I. Hjelte, M.N. Piancastelli, R.F. Fink, O. Björneholm, M. Bäessler, R. Feifel, A. Giertz, H. Wang, K. Wiesner, A. Ausmees, C. Miron, S.L. Sorensen, e S. Svensson, *Chem. Phys. Lett.* **334**, 151 (2001).
- [20] F.F. Guimarães, V. Kimberg, V.C. Felicíssimo, F. Gel'mukhanov, A. Cesar, e H. Ågren, *Phys. Rev. A* **71**, 043407 (2005).
- [21] I.N. Levine, *Quantum Mechanics*. Englewood Cliff: Prentice-Hall, 1983. 3.ed.
- [22] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, e F. Laloë, *Quantum Mechanics*. Paris: Hermann, 1977. v.2. 2.ed.
- [23] G.C. Schatz, e M.A. Ratner, *Quantum Mechanics in Chemistry*. London: Prentice-Hall International, 1993. 1.ed.
- [24] E. Merzbacher, *Quantum Mechanics*. New York: John Wiley, 1961.
- [25] V.C. Felicíssimo, F.F. Guimarães, F. Gel'mukhanov, e H. Ågren, *Phys. Rev. A* **72**, 023414 (2005).
- [26] S.A. Malinovskaya, e L.S. Cederbaum, *Phys. Rev. A* **61**, 042706 (2000).
- [27] E.F. van Dishoeck, M.C. van Hemert, A.C. Allison, e A. Dalgarno, *J. Chem. Phys.* **81**, 5709 (1984).
- [28] V.C. Felicíssimo, F.F. Guimarães, F. Gel'mukhanov, A. Cesar, e H. Ågren, *J. Chem. Phys.* **122**, 094319 (2005).



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [29] F.F. Guimarães, V. Kimberg, V.C. Felicíssimo, F. Gel'mukhanov, A. Cesar, e H. Ågren, *Phys. Rev. A* **72**, 012714 (2005).
- [30] F.F. Guimarães, V. Kimberg, F. Gel'mukhanov, e H. Ågren, *Phys. Rev. A* **70**, 062504 (2004).
- [31] A. Szabo, e N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry - introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, London: Collier Macmillan Publishers, 1982.
- [32] R.G. Parr, e W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, New York: Oxford Iniversity Press, 1989.
- [33] (a) A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993), (b) C. Lee, W. Yang, and R.G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988), (c) U. von Barth, e L. Hedin, *J. Phys. C: Solid State* **5**, 1629 (1972), (d) A.D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988) e (e) S.J. Vosko, L. Wilk, e M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [34] X. Xu, e W.A. Goddard, III, *J. Phys. Chem. A* **108**, 2305 (2004).
- [35] K. Kim, e K.D. Jordan, *J. Phys. Chem.* **98**, 10089 (1994).
- [36] P. Aplincourt, C. Bureau, J.-L. Anthoine, e D.P. Chong, *J. Phys. Chem. A* **105**, 7364 (2001).
- [37] F.F. Guimarães, V.C. Felicíssimo, V. Kimberg, A. Cesar, e F. Gelmukhanov. *eSPec Wave Packet Propagation Program*, Universidade Federal de Minas Gerais (Brazil) e Royal Institute of Technology (Sweden), 2004. Veja <http://www.theochem.kth.se/people/freddy/>
- [38] C. Leforestier, R.H. Bisseling, C. Cerjan, M.D. Feit, R. Friesner, A. Guldberg, A. Hammerich, G. Jolicard, W. Karrlein, H.-D. Meyer, N. Lipkin, O. Roncero, e R. Kosloff, *J. Comput. Phys.* **94**, 59 (1991).
- [39] R. Fink, *J. Chem. Phys.* **106**, 4038 (1997).
- [40] T. Helgaker, H.J.Aa. Jensen, P. Jørgensen, J. Olsen, K. Ruud, H. Ågren, A.A. Auer, K.L. Bak, V. Bakken, O. Christiansen, S. Coriani, P. Dahle, E.K. Dalskov, T. Enevoldsen, B. Fernandez, C. Hättig, K. Hald, A. Halkier, H. Heiberg, H.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- Hettema, D. Jonsson, S. Kirpekar, R. Kobayashi, H. Koch, K.V. Mikkelsen, P. Norman, M.J. Packer, T.B. Pedersen, T.A. Ruden, A. Sanchez, T. Saue, S.P.A. Sauer, B. Schimmelpfenning, K.O. Sylvester-Hvid, P.R. Taylor, e O. Vahtras, Dalton, a molecular electronic structure program, Versão 1.2, 2001. Veja <http://www.kjemi.uio.no/software/dalton/dalton.html>
- [41] F.F. Guimarães, F. Gel'mukhanov, A. Cesar, e H. Ågren, Chem. Phys. Lett. A **405**, 398 (2005).
- [42] T.K. Ghanty, V.N. Staroverok, P.R. Koren, e E.R. Davidson, J. Am. Chem. Soc. **122**, 1210 (2000).
- [43] M. Kowal, S. Roszak, e J. Leszczynski, J. Chem. Phys. **114**, 8251 (2001).
- [44] H. Tachikawa, J. Phys. Chem. **106**, 6915 (2002).
- [45] S. Tomoda, e K. Kimura, Chem. Phys. **82**, 215 (1983).
- [46] S.P. de Visser, L.J. de Koning, e N.M.M. Nibbering, J. Phys. Chem. **99**, 15444 (1995).
- [47] P.P. Radi, P. Beaud, D. Franzke, H.-M. Frey, T. Gerber, e B. Mischler, J. Chem. Phys. **111**, 512 (1999).
- [48] O. Björneholm, F. Federmann, S. Kakar, e T. Möller, J. Chem. Phys. **111**, 546 (1999).
- [49] T.H. Dunning Jr., J. Chem. Phys. **90**, 1007 (1989).
- [50] R.A. Kendall, T.H. Dunning Jr., e R.J. Harrison, J. Chem. Phys. **96**, 6796 (1992).
- [51] R. Sankari, M. Ehara, H. Nakatsuji, Y. Senba, K. Hosokawa, H. Yoshida, A. De Fanis, Y. Tamenori, S. Aksela e K. Ueda, Chem. Phys. Lett. **380**, 647 (2003).
- [52] V.C. Felicíssimo, I. Minkov, F.F. Guimarães, F. Gel'mukhanov, A. Cesar, e H. Ågren, Chem. Phys. **312**, 311 (2005).
- [53] M. Ramalingam, P. Venuvanalingan, J. Swaminathan, and G. Buemi, J. Mol. Struct. **712**, 175 (2004).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [54] R. Guillemin, O. Hemmers, D. Rolles, S.W. Yu, A. Wolska, I. Tran, A. Hudson, J. Baker, and D.W. Lindle, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 223002 (2004).
- [55] R. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger e J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **72**, 650 (1980).