

DIEGO FARAGO PASTEGA

Colisão de elétrons de baixa energia com
moléculas de acetona, acetaldeído e
glicolaldeído

Curitiba

2013

DIEGO FARAGO PASTEGA

**Colisão de elétrons de baixa energia com
moléculas de acetona, acetaldeído e
glicolaldeído**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Márcio Henrique Franco Bettega

Curitiba

2013

RESUMO

O interesse dos processos de colisão de elétrons por moléculas, e em especial biomoléculas, vem crescendo a cada dia a fim de compreender os processos pelo qual o elétron é capaz de dissociar moléculas de relevância biológica. Um dos processos de maior interesse é a dissociação por elétron aprisionado (DEA¹). A DEA é a dissociação de uma molécula mediada pela captura de um elétron do contínuo. Este fenômeno pode provocar a quebra de simples e dupla fita de DNA. O processo de DEA, é mediado pela formação de uma ressonância, sendo que, a caracterização da mesma é de grande interesse tanto do ponto de vista tecnológico, como no entendimento de processos como a quebra de DNA. Neste trabalho o leitor vai encontrar aplicações do método multicanal de Schwinger no estudo do espalhamento elástico de elétrons por moléculas de acetona, acetaldeído, e glicolaldeído sendo que, para o último, o estudo foi realizado para quatro de seus conformeros e duas formas de dímeros. Os cálculos de espalhamento foram efetuados nas aproximações estático-troca e estático-troca mais polarização, sendo que os elétrons de caroço dos átomos pesados foram substituídos pelos pseudopotenciais de Bachelet, Hamann e Schlüter. Para a acetona e acetaldeído apresentamos as seções de choque integrais, diferenciais e de transferência de momento, a fim de caracterizar as ressonâncias. É mostrada a influência da substituição de um hidrogênio por um grupo metil na seção de choque e posição da ressonância (efeito substitucional). Para estas moléculas foi empregado o procedimento de Born-closure para levar em conta o efeito do potencial produzido pelo dipolo elétrico. As ressonâncias destas moléculas não são observadas na seção de choque total, devido ao efeito de longo alcance do dipolo elétrico. Por fim os resultados obtidos são comparados com dados experimentais disponíveis na literatura. Para o glicolaldeído, apresentamos a seção de choque integral para caracterizar as ressonâncias comparando sua posição nos quatro conformeros da molécula, mostrando a influência da geometria da molécula na caracterização das mesmas. Comparamos os dados obtidos com dados experimentais de DEA. Por fim comparamos a seção de choque integral elástica para o espalhamento de elétrons por dímeros de cadeia cíclica e com ligação tipo hidrogênio, evidenciando as diferenças na formação de ressonâncias ao alterar as ligações da molécula.

¹do inglês *Dissociative electron attachment*

ABSTRACT

The interest in the collision processes of electrons with molecules, in particular biomolecules, is growing every day in order to understand the processes by which the electron is able to modify the structure of molecules of biological relevance. One of the processes of greatest interest is the Dissociative electron attachment (DEA). The DEA is the dissociation of a molecule mediated by the capture of an electron from the continuum. This phenomenon can lead to breakage of single and double stranded DNA. The DEA process, that has mostly aroused the interest of the scientific community, is mediated by the formation of a resonance, and the characterization of these is interesting from the technological point of view as well for the understanding of processes such as DNA break. In this work, the reader will find applications of the Schwinger multichannel method in the study of elastic electron scattering by molecules of acetone, acetaldehyde, glycolaldehyde, in which for the laster, the study was conducted for four of its conformers and two forms of dimers. The scattering calculations were performed on the static-exchange and static-exchange plus polarization approaches, and the core electrons of heavy atoms were replaced by pseudopotentials of Bachelet, Hamann and Schlüter. For acetone and acetaldehyde it is present the integral, differential and momentum transfer cross sections, in order to characterize the resonance. It is shown the influence of the replacement of a hydrogen by a methyl group in cross section and position of the resonance (substitutional effect). For these molecules we used the Born-closure procedure in order to take into account the effect of the potential produced by the electric dipole. The resonances of these molecules are not observed in the total cross-section, due to the effect of long-range dipole potential. Finally, the calculated results are compared to experimental data available in the literature. For glycolaldehyde we present the integral cross section in order to fully characterize the resonances, comparing its position in the four conformers of the molecule, showing the influence of the geometry of the molecule in the characterization of the same. The data obtained was compared with the experimental data of DEA. Finally we compare the elastic integral cross section for electron scattering by cyclic and hydrogen bounded dimers, showing the differences in the formation of resonances by changing the molecule bonds.

AGRADECIMENTOS

- Ao professor Dr. Márcio Henrique Franco Bettega, pela orientação, amizade e exemplo;
- Ao professor Dr. Sergio d'Almeida Sanchez;
- Ao professor Dr. Carlos de Carvalho, pelo suporte computacional;
- A CAPES pelo apoio financeiro;
- Aos colegas de grupo;
- Ao amigos: Guedes, Colodel, Gaucho, Paulo, Alexandre pelas discussões nas mesas de bar;
- Aos meus familiares.
- A minha filha.
- A Dani.

Sumário

Agradecimentos	iv
Sumário	v
Lista de Figuras	vii
1 Introdução	1
2 Descrição teórica	8
2.1 Descrição do espalhamento	8
2.1.1 Ressonâncias	9
2.2 O método multicanal de Schwinger	11
2.2.1 A equação de Lippmann-Schwinger	11
2.2.2 Obtendo a amplitude de espalhamento	14
2.3 Aproximações Estático-Troca e Estático-Troca mais Polarização	17
2.4 Seção de choque	19
2.5 Orbitais Virtuais Aprimorados	21
2.6 Os Pseudopotenciais	21
2.7 Born closure	23
3 Acetona e Acetaldeído	25
3.1 Introdução	25
3.2 Procedimentos Computacionais	26
3.3 Acetona	29
3.3.1 Resultados e Discussões	29
3.4 Acetaldeído	35
3.4.1 Resultados e Discussões	35
3.5 Efeito Substitucional	38
3.6 Conclusão	41
4 Glicolaldeído	42
4.1 Introdução	42
4.2 Monômeros de Glicolaldeído	43
4.2.1 Procedimentos Computacionais	43

4.2.2	Resultados e Discussões	45
4.2.3	Conclusão	49
4.3	Dímero de Glicaldeído	50
4.3.1	Procedimentos Computacionais	50
4.3.2	2,5-dihidroxi-1,4-dioxano - Resultados e discussões	51
4.3.3	Dímero com ligação tipo hidrogênio - Resultados e discussões	53
4.3.4	Conclusão	54
5	Conclusões	56
	Apêndice	59
A	Descrição do Alvo	59
A.1	Unidades Atômicas	59
A.2	O Método de Hartree-Fock	60
A.2.1	O procedimento auto-consistente	63
A.2.2	Funções de base	64
B	Método Variacional para a amplitude de espalhamento	65
	Referências Bibliográficas	67

Lista de Figuras

1.1	Esquema de DEA direta. Representação da captura do elétron (flecha vermelha), decaimento em processo elástico (flecha verde) e dissociação da molécula formando os fragmentos A e B^- (flecha preta). Figura extraída da referência de [7]	2
1.2	Esquema de DEA indireta. Gráfico ilustrativo do estado da molécula neutra, anion σ^* , e anion π^* da coordenada reativa A-B. Figura extraída da referência de [7]	2
1.3	Esquema representativo de simples fita de DNA. A unidade central citosina-açúcar-fosfato é representada no formato de esferas enquanto as demais camadas no formato de bastão. A seta indica o local de quebra da fita de DNA. Figura retirada de [7]	3
1.4	Molécula de acetona $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ a esquerda. Molécula de acetaldeído $(\text{CH}_3)\text{CHO}$ ao centro. Molécula de glicolaldeído $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)$ a direita.	5
2.1	Representação esquemática do processo de colisão	9
2.2	Representação esquemática de uma ressonância de forma.	10
2.3	Esquema do referencial da molécula e o vetor \mathbf{k}_i	19
3.1	Geometria da molécula de Acetona $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	26
3.2	Geometria da molécula de acetaldeído $(\text{CH}_3)\text{CHO}$	26
3.3	Decomposição por simetria da seção de choque integral da acetona	29
3.4	Primeiro orbital molecular desocupado da molécula de acetona. O orbital foi obtido a partir de um cálculo de estrutura eletrônica e foi gerado com o programa MacMolPlt.	30
3.5	Onda parcial $l = 2$ da seção de choque integral da simetria A_1	31
3.6	Onda parcial $l = 3$ da seção de choque integral da simetria A_1	32
3.7	Onda parcial $l = 3$ da seção de choque integral da simetria A_1	32
3.8	Seção de choque integral elástica para a molécula de acetona.	33
3.9	Seção de choque diferencial para molécula de acetona.	34
3.10	Decomposição por simetria da seção de choque integral da molécula de acetaldeído.	35
3.11	LUMO da molécula de acetaldeído.	36
3.12	Onda parcial $l = 3$ da seção de choque integral da simetria A_1	36
3.13	Seção de choque integral elástica para a molécula de acetaldeído.	37

3.14	Seção de choque diferencial para molécula de acetona.	38
3.15	Comparação entre a seção de choque integral elástica das moléculas de acetona e acetaldeído. A linha pontilhada foi obtida multiplicando a curva da seção de choque do acetaldeído por um fator de 1,3	39
3.16	Comparação entre a seção de choque total das moléculas de acetona e acetaldeído. A linha pontilhada foi obtida multiplicando a curva da seção de choque do acetaldeído por um fator de 1,3. Os dados, assim como o fator multiplicativo, foram retirados de [33].	40
3.17	Comparação entre a seção de choque de transferência momento sem correção de Born para as moléculas de acetona e acetaldeído	40
4.1	Estrutura geométrica dos conformeros do glicolaldeído: (a) cis-cis (cc); (b) trans-trans (tt); (c) trans-gauche (tg); (d) cis-trans (ct).	44
4.2	Seção de choque integral elástica nas aproximações SE e SEP para a simetria A' dos conformeros pertencentes ao grupo C_s . cc a esquerda, tt ao centro e ct a direita. Nos três conformeros	46
4.3	Seção de choque integral elástica nas aproximações SE e SEP para a simetria A'' dos conformeros pertencentes ao grupo C_s . Cc a esquerda, tt ao centro e ct a direita	46
4.4	Seção de choque integral elástica nas aproximações SE e SEP para o conformero tg.	47
4.5	Orbital π^* (LUMO) para o conformeros: (a) cc, (b) tt, (c) tg e (d) ct . . .	48
4.6	Orbital σ^* (LUMO+1) para o conformeros: (a) cc, (b) tt, (c) tg e (d) ct . .	48
4.7	Curva de eficiência dos fragmentos negativos $C_2H_3O_2^-$, $C_2H_2O_2^-$, CHO_2^- e H^- , formados por DEA por monômeros (linha tracejada) e dímeros (linha cheia) de glicolaldeído.	49
4.8	Geometria dos dímeros do glicolaldeído. 2,5-dihidroxi-1,4-dioxano a esquerda e dímero com ligação tipo hidrogênio (DLTH) a direita	50
4.9	Decomposição por simetria da seção de choque integral para o 2,5-dihidroxi-1,4-dioxano. Simetria A_g à esquerda e simetria A_u à direita.	52
4.10	Orbital σ^* (LUMO+2) do 2,5-dihidroxi-1,4-dioxano.	52
4.11	Decomposição por simetria da seção de choque integral para o DLTH. Simetria A à esquerda e simetria B à direita.	53
4.12	Primeiros orbitais desocupados do DLTH (a) LUMO; (b) LUMO+1; (c) LUMO+2; (d) LUMO+3.	54

CAPÍTULO 1

Introdução

"Quantum mechanics... underlies nearly all of modern science and technology. It governs the behavior of transistors and integrated circuits ...and its ...the basis of modern chemistry and biology"

Stephen Hawking - *A Brief History of Time*

Por muito tempo o grande foco do estudo de processos de colisão de elétrons de baixa energia por átomos e moléculas foi a aplicação industrial dos plasmas de processamento [1, 2]. Na modelagem de tais plasmas se faz necessário uma série de dados de entradas, sendo um deles a seção de choque de espalhamento de elétrons pelos átomos ou moléculas que constituem o meio. Nos plasmas de processamento um gás ionizado age sobre a superfície de um material a fim de modificar suas características. Este processo ocorre pois os elétrons ionizados do plasma colidem com as moléculas neutras do gás, gerando espécies secundárias que por sua vez interagem com a superfície do material. A interação das espécies secundárias com a superfície pode acarretar em corrosão, deposição de filmes, descontaminação da superfície e dopagem. Tal técnica é utilizada na fabricação de dispositivos semicondutores, produção de filme finos e fabricação de circuitos integrados [3].

Nos últimos treze anos, o interesse nos processos de colisão de elétrons de baixa energia com moléculas de relevância biológica teve um amplo crescimento, impulsionado pela descoberta de B.Boudaiffa, *et. al* [4] em que elétrons de baixa energia são capazes de provocar o rompimento de dupla e simples fita de DNA¹ (ácido desoxirribonucleico). Quando a radiação ionizante incide sobre o material biológico produz-se uma série de produtos secundários, e dentre estas espécies as mais abundantes são elétrons de baixa energia [5]. Os elétrons danificam o material genético através de um processo chamado dissociação pelo elétron aprisionado (DEA²) [6].

¹do inglês *deoxyribonuclei acid*

²do inglês *Dissociative Electron Attachment*

O processo de DEA é mediado pela formação de uma ressonância³. A ressonância é a formação de um íon negativo temporário onde o elétron vindo do contínuo é aprisionado temporariamente em um dos orbitais vazios da molécula. Uma vez que temos a ressonância, a mesma pode alterar a dinâmica vibracional dos núcleos levando a dissociação da molécula. Os subprodutos da dissociação dependem obviamente da dinâmica nuclear.

I. Anusiewicz *et. al* [7] propõem um modelo teórico para o DEA. Neste modelo, a dissociação de uma molécula pode se dar de forma direta ou indireta. Em linhas gerais, o elétron vindo do contínuo, colide com uma molécula $A - B$, onde os fragmentos A e B são quimicamente ligados. O elétron é aprisionado em um orbital vazio da molécula, sendo que os núcleos são lançados à uma nova curva de potencial de $N+1$ elétrons, como mostrado nas figuras 1.1 e 1.2.

Na dissociação direta, o elétron incidente é aprisionado diretamente em um orbital antiligante (orbital σ^* ⁴), subseqüentemente o íon $(A - B)^-$ pode decair em um processo elástico ou promover a quebra da ligação entre os fragmentos gerando $A + B^-$ conforme a figura 1.1.

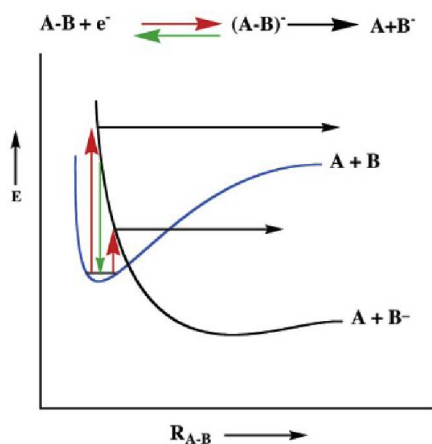
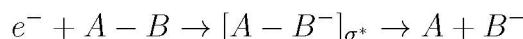


Figura 1.1: Esquema de DEA direta. Representação da captura do elétron (flecha vermelha), decaimento em processo elástico (flecha verde) e dissociação da molécula formando os fragmentos A e B^- (flecha preta). Figura extraída da referência de [7]

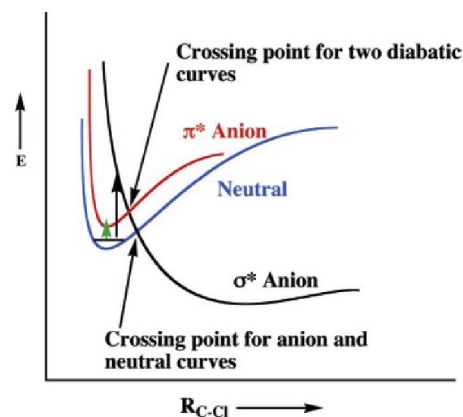


Figura 1.2: Esquema de DEA indireta. Gráfico ilustrativo do estado da molécula neutra, anion σ^* , e anion π^* da coordenada reativa $A-B$. Figura extraída da referência de [7]

Na dissociação indireta, o elétron é aprisionado em um orbital π^* , representado

³Vale chamar a atenção do leitor que o processo de DEA é mediado pela formação de uma ressonância, contudo nem toda ressonância acarreta uma DEA

⁴Orbital molecular anti-ligante do tipo sigma.

pela curva azul da figura 1.2. Uma vez que o íon é formado, os núcleos passam a se mover sobre uma nova curva de potencial (curva vermelha da figura 1.2). Para que ocorra a dissociação a curva de potencial do ânion π^* deve cruzar com um potencial σ^* . Com o acoplamento das curvas de potencial π^* e σ^* os núcleos do íon podem passar a mover-se na curva de potencial σ^* (representada pela curva preta na figura 1.2) que leva a uma dissociação dos fragmentos A e B . Vale notar que somente as curvas π^* e σ^* efetivamente se cruzam, pois são curvas de $N+1$ elétrons (N elétrons da molécula mais um do contínuo). A curva da molécula neutra é uma curva de N elétrons não podendo cruzar com as curvas do ânion [7].

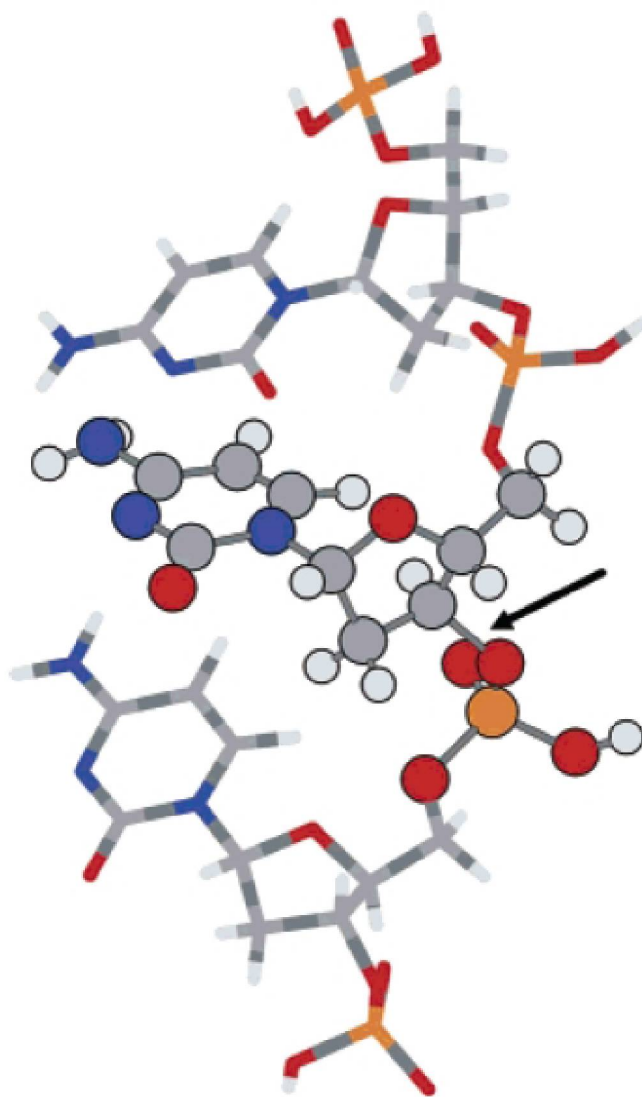
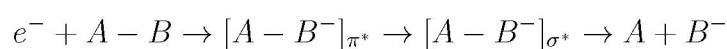


Figura 1.3: Esquema representativo de simples fita de DNA. A unidade central citosina-açúcar-fosfato é representada no formato de esferas enquanto as demais camadas no formato de bastão. A seta indica o local de quebra da fita de DNA. Figura retirada de [7]

No caso do DNA o aprisionamento do elétron (ressonância) ocorre localmente [5]. O elétron é aprisionado em uma de suas bases, e a dissociação ocorre no grupo fosfato do esqueleto do DNA como indicado na figura 1.3, não sendo necessário levar em conta toda a estrutura complexa do DNA [7]. O fato do aprisionamento ser local, levou a uma série de estudos de colisão de elétrons por subunidades do DNA, como bases nitrogenadas [8], grupos fosfatos [9], desoxirribose [10], e subunidades das bases nitrogenadas. Uma série de estudos ainda foram feitos com biomoléculas e sistemas simples que apresenta características semelhantes com o DNA, ou com suas subunidades, como dímeros e complexos que possuam ligações de hidrogênio [11]. Ainda faz-se necessário o estudo de sistemas que possam levar ao entendimento do processo completo de dissociação do material genético.

A interação entre elétrons livres com moléculas pode ainda, além de acarretar o processo de DEA, produzir a formação de íons negativos, dar início a reações químicas, a formação de radicais, entre outros processos que são de interesse em áreas como a ambiental, no estudo de gases poluentes [2], área energética e na produção de bioetanol [12].

Na Astrofísica uma das questões mais intrigantes no estudo da química do sistema solar primordial é: onde, como e quando estruturas orgânicas complexas e moléculas potencialmente pré bióticas são formadas. Algumas das espécies-chaves neste contexto, são os chamados precursores biológicos⁵, como os isômeros de $C_2H_4O_2$ [13]. Os isômeros de $C_2H_4O_2$ são considerados precursores biológicos, pois um de seus isômeros, o glicaldeído, é o mais simples dos açúcares, dando origem a açúcares mais complexos como a ribose[14].

No âmbito experimental [15, 16], coletar dados de colisão de elétrons com moléculas, como seção de choque, exige um trabalho cuidadoso, como na produção de alto vácuo, produção de um feixe de elétrons de energia bem definida, equipamentos bem calibrados, além de técnicas apropriadas para garantir as condições de colisão de um elétron com apenas uma molécula. Os métodos teóricos para colisão elétron-molécula são uma boa opção para o entendimento do fenômeno de colisão, podendo-se controlar efeitos de polarização das moléculas, negligenciar efeitos do dipolo permanente e produzir dados para comparação com experimentos.

Como o processo de colisão elétron-molécula é um processo de muitos corpos, não é possível obter uma solução analítica do problema, levando a uma série de aproximações para que o problema seja tratável computacionalmente. Existe hoje uma variedade de métodos teóricos capazes de descrever o processo de colisão elétron-molécula, que se diferenciam nas técnicas matemáticas, e aproximações efetuadas. Para o regime de colisão em baixas energias (até 50 eV) destacam-se os métodos *ab-initio*, como o método multicanal de Schwinger [17–19], o método de Kohn complexo [20], o método da matriz R [21] além de métodos que fazem uso de potenciais modelo [22].

⁵ do inglês *building blocks of life*

No presente trabalho, são apresentadas seções de choque de espalhamento elástico de elétrons por moléculas de acetona ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$), acetaldeído ($(\text{CH}_3)\text{CHO}$) e glicolaldeído ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$)⁶, com o intuito de identificar a existência de ressonâncias e suas características. As seções de choque foram calculadas na aproximação de Born-Oppenheimer, através do método multicanal de Schwinger fazendo uso de pseudopotenciais, nas aproximações estático troca e estático troca mais polarização.

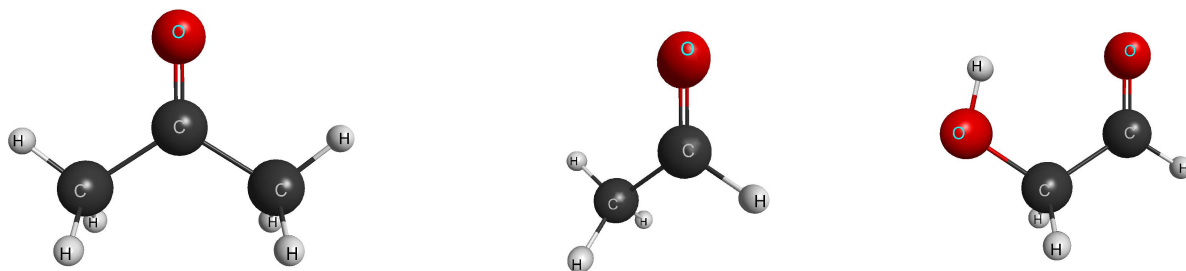


Figura 1.4: Molécula de acetona $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ a esquerda. Molécula de acetaldeído $(\text{CH}_3)\text{CHO}$ ao centro. Molécula de glicolaldeído $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)$ a direita.

O glicolaldeído é o açúcar mais simples e o primeiro produto intermediário na reação de formose [14] que inicia com o formaldeído (H_2CO) e termina com a formação de açúcares e ultimamente com a ribose, presente no esqueleto do RNA⁷ (ácido ribonucleico). Neste contexto o glicolaldeído é um importante indicador, no meio interestelar, de que há processos de formação de moléculas de relevância biológica.

Até 2009 o glicolaldeído só havia sido detectado na direção do centro da galaxia em SgrB2(N) [23] e em nuvens moleculares quentes de grande massa[24]. Em 2012 o glicolaldeído, assim como seu isômero formiato de metila, foram detectados em uma protoestrela tipo sol [25] através do Atacama Large Millimeter Array (ALMA), o que revela a complexidade química associada a formação de análogos ao sistema solar.

O glicolaldeído em sua forma monomérica apresenta quatro conforméros⁸ [26], sendo elas: Cis-Cis, Trans-Trans, Cis-Trans e Trans-Gauche. Em sua forma dimérica temos a forma cíclica com ligações covalentes 2,5-hidro-1,4-dioxano e uma forma menos estável com ligações de hidrogênio [27].

No caso do glicolaldeído, temos como objetivo identificar e caracterizar ressonâncias de seu monômero, comparando a energia das mesmas nos quatro conforméros. Comparamos ainda a formação de quatro ressonâncias de forma no dímero com ligação de hidrogênio com as duas ressonância de forma no dímero de cadeia cíclica. Compara-se ainda a posição das ressonâncias com dados de DEA para os monômeros e os dímeros de

⁶tanto em sua forma monomérica com em suas formas diméricas

⁷ do inglês *ribonucleic acid*

⁸Os conforméros são isômeros que podem ser obtidos uma a partir do outro por rotação de uma ligação simples

glicolaldeído [28].

Estudos experimentais de processos assistidos por elétrons envolvendo moléculas de acetona e acetaldeído em fase gasosa são abundantes. Para o acetaldeído, Dorman [29], Naff *et. al* [30] e Dressler e Allan [31] identificaram a formação de vários fragmentos negativos na faixa de 4-12 eV. A seção de choque de DEA para a formação do íon de CH_3^- estimada por Dressler e Allan, é da ordem de 10^{-23}m^2 , com energia de 6,3-7 eV. Dressler e Allan revelaram ainda, a formação de duas ressonâncias de Feshbach em 6,3 e 6,6 eV. Em estudo de excitação vibracional do acetaldeído [32], indicou-se a formação de uma ressonância de forma π^* em 1,3 eV, e outra ressonância de forma σ^* localizada em 6,8 eV. Mais recentemente Szmytkowski [33] utilizando a técnica experimental de transmissão eletrônica (do inglês *electron transmission*) forneceu dados de seção de choque total (TCS⁹) para moléculas de acetona e acetaldeído até 400 eV.

Para a acetona, Otvos e Stevenson [34], Harrison *et.al* [35] e Beran e Kevan [36] forneceram medidas de seção de choque até 75 eV. Recentemente Bull e Harland [37] obtiveram a TCS em uma faixa de energia de 15 a 285 eV. Dorman [29] em seu experimento de DEA determinou a existência de uma ressonância próxima de 1,6 eV. Mais recentemente Szmytkowski [33] atribuiu um leve ombro na seção de choque total da acetona entre 1,2 e 2,0 eV a ressonância observada anteriormente.

O objetivo no estudo da colisão de elétrons por moléculas de acetona e acetaldeído é localizar e caracterizar a ressonância de forma das duas moléculas que ocorre na faixa de energia até 15 eV. Comparamos os dados de seção de choque elástica integral com os dados obtidos por Szmytkowski para as duas moléculas. Por fim comparamos as seções de choque das duas moléculas afim de estudar o efeito substitucional.

O presente trabalho está estruturado da seguinte forma: No Cap. 2 fazemos uma abordagem do desenvolvimento matemático e aproximações feitas na descrição física do espalhamento elástico de moléculas por elétrons de baixa energia, o método Multicanal de Schwinger. O leitor deve, neste capítulo, se deparar com as dificuldades acerca do desenvolvimento do método e as ferramentas (matemáticas) e aproximações utilizadas para contorná-las, sendo que, ao final deste capítulo, deve-se ter a base para o entendimento dos resultados obtidos no presente trabalho. No Cap. 3 apresenta-se os resultados de seção de choque integral elástica para as moléculas de acetona e acetaldeído, assim como a comparação dos cálculos com dados experimentais disponíveis na literatura, sendo que ao final do capítulo comparamos o espectro de ressonância das duas moléculas. O Cap. 4 por sua vez, contém os resultados da colisão de elétrons pelos quatro confórmeros da molécula de glicolaldeído, assim como para seus dois dímeros. Finalmente no Cap. 5, o leitor vai encontrar as principais conclusões do presente trabalho. No Apêndice A os leitores que não são familiarizados com cálculo de estrutura eletrônica, podem encontrar as principais ideias em torno do método de Hartree-Fock, utilizado neste trabalho para

⁹do inglês *Total cross section*

descrever a estrutura eletrônica do alvo.

Descrição teórica

Este capítulo é dedicado a apresentar a descrição física do processo de espalhamento de elétrons por um alvo (molécula), assim como o desenvolvimento matemático para obtenção das expressões finais implementadas computacionalmente. Primeiramente são apresentadas as considerações gerais do processo de espalhamento elétron-molécula, juntamente com o fenômeno da formação de ressonância, foco do presente trabalho. Na sequência apresenta-se as principais ideias do método Multicanal de Schwinger, seguido pelas aproximações estático-troca e estático-troca mais polarização empregadas nos cálculos desta dissertação. Apresenta-se ainda os orbitais virtuais aprimorados utilizados na aproximação estático-troca mais polarização. Por fim na seção 2.6 temos a inclusão dos pseudopotenciais, utilizados a fim de diminuir o custo computacional dos cálculos.

2.1 Descrição do espalhamento

O problema em questão trata-se de um feixe colimado de elétrons de baixa energia (até 20 eV) não interagentes, incidindo em um alvo. O fato do feixe ser de baixa energia nos permite desconsiderar efeitos relativísticos, como interações spin-orbita [38]. O alvo consiste de uma amostra (gás) contendo um grande número de centros espalhadores (moléculas). A distância entre os centros do alvo é grande quando comparada ao comprimento de onda de de Broglie do elétron, o que permite desprezar qualquer efeito de interferência da função de onda do elétron incidente. Tomamos ainda um gás de baixa densidade para desprezar efeitos de múltiplo espalhamento. Neste caso temos basicamente o espalhamento de um elétron por uma única molécula.

Na colisão elétron-molécula uma série de processos podem ocorrer. Podemos dividir estes processos em três tipos, o espalhamento elástico, espalhamento inelástico e as reações. No espalhamento elástico o elétron encontra a molécula em um estado inicial e durante a colisão, não transfere energia para os graus de liberdade da mesma, deixando-a

no mesmo estado inicial após a colisão. No processo inelástico o elétron, durante a colisão, transfere à molécula parte de sua energia, e neste caso, podemos ter a excitação eletrônica, excitação vibracional ou excitação rotacional da molécula. As reações são processos em que temos uma alteração na estrutura da molécula, como a ionização ou ainda a dissociação da molécula.



Figura 2.1: Representação esquemática do processo de colisão, onde uma partícula (elétron) com momento inicial \mathbf{k}_i é espalhada pelo alvo deixando-o com momento \mathbf{k}_f . O ângulo entre \mathbf{k}_i e \mathbf{k}_f é θ . O detector está fora do alcance do potencial da molécula.

Cada um dos possíveis desdobramentos da colisão elétron-molécula é chamado de canal. No espalhamento elástico, por exemplo, temos um problema de um único canal. Durante a colisão a energia total do sistema elétron-molécula deve ser conservada. Os canais energeticamente acessíveis são chamados de canais abertos, enquanto os canais que não possuem energia para ocorrer (dada a energia total do sistema) são chamados de canais fechados.

2.1.1 Ressonâncias

Processos de grande interesse como o DEA, são iniciados através da formação de uma ressonância [7]. Uma ressonância é a formação de um íon negativo temporário devido à colisão do elétron incidente com a molécula alvo. Dependendo do tempo de vida deste íon e da estrutura interna do alvo, podemos ter o elétron aprisionado transferindo energia aos graus de liberdade do alvo, podendo ocasionar reações e processos inelásticos.

As ressonâncias podem ser divididas em três grupos, as ressonâncias de forma, as de caroço excitado e de Feshbach [39]. A ressonância de forma recebe este nome devido ao formato do potencial efetivo (potencial de interação + barreira de momento angular). O poço do potencial, só é acessado por um elétron de energia E_2 via tunelamento da barreira (ver figura 2.2). Em outras palavras, o elétron é aprisionado temporariamente em um orbital vazio da molécula devido à forma do potencial do mesmo.

De maneira pictórica, podemos entender a ressonância através do espalhamento por um potencial [38]. A figura 2.2 nos mostra como se dá o processo ressonante. O alvo apresenta um potencial atrativo (poço quadrado), ao levar em conta a barreira de momento angular, temos o potencial efetivo que age sobre a partícula. Como mostrado na figura 2.2 o poço do potencial efetivo só pode ser acessado por uma partícula de energia

E_2 via tunelamento. Uma vez que a partícula encontra-se na região do poço de potencial, temos a formação da ressonância.

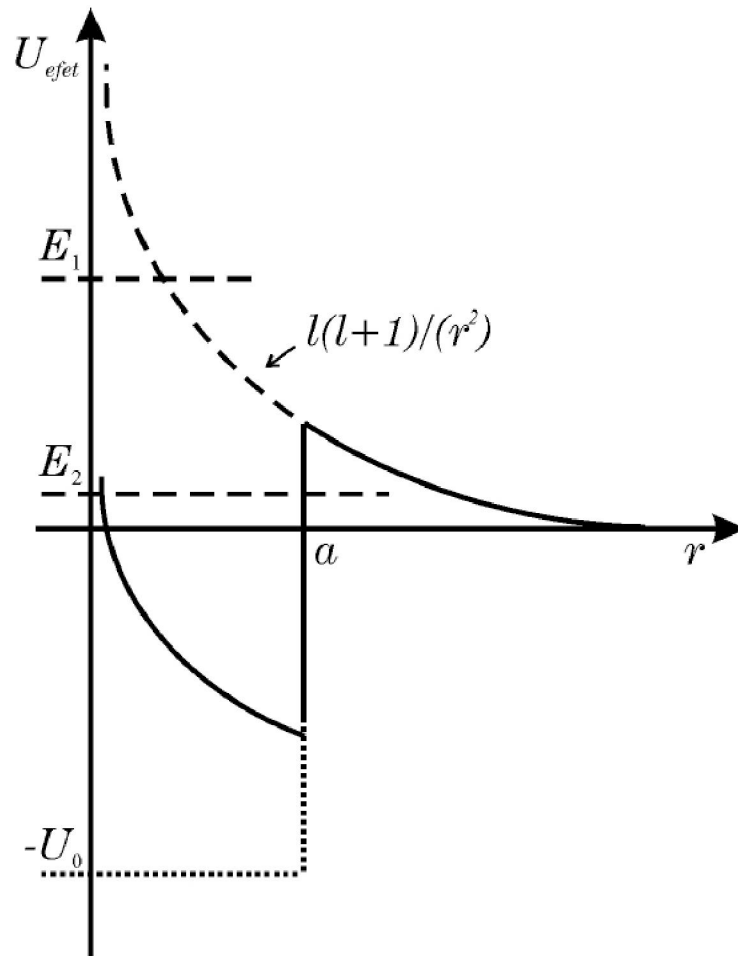


Figura 2.2: Representação esquemática de uma ressonância de forma. O poço quadrado somado a barreira de momento angular dão origem ao potencial efetivo sentido pelo elétron incidente, sendo que o poço só pode ser acessado via tunelamento da barreira de potencial.

Nos outros tipos de ressonância, o aprisionamento do elétron em um dos orbitais vazios da molécula, é acompanhado de uma excitação do alvo. Se o estado excitado, chamado estado pai, tiver energia acima do estado ressonante há a formação de uma ressonância de Feshbach, se por outro lado o estado pai tiver energia abaixo do estado ressonante, temos a formação de uma ressonância de forma de caroço excitado.

Nesta dissertação vamos verificar somente a presença de ressonâncias de forma, apesar do método adotado permitir verificar a formação de ressonâncias de Feshbach e de caroço excitado.

A assinatura da formação de uma ressonância, é o aumento na seção de choque na faixa de energia do elétron incidente que forma o íon negativo temporário. Este fato leva a formação de uma estrutura pronunciada na curva de seção de choque integral elástica. A estrutura é centrada em um dado valor de energia, que corresponde à energia

da ressonância, enquanto a largura da mesma está associada, pelo princípio de incerteza de Heisenberg ¹, com o tempo de vida do íon temporário. Em geral, quanto menor a energia da ressonância, maior será o tempo de vida da ressonância, o que deve acarretar em uma estrutura mais fina e mais intensa na seção de choque integral elástica.

2.2 O método multicanal de Schwinger

O método multicanal de Schwinger (SMC) [19] é uma extensão do princípio variacional de Schwinger [17] implementada para o estudo de espalhamento de elétrons por moléculas. Buscamos uma forma de calcular a amplitude de espalhamento, para o estudo de colisão de elétrons de baixa energia por moléculas. É a amplitude de espalhamento que carrega toda a informação do problema de espalhamento e está relacionada com a seção de choque de espalhamento como será mostrado nesta seção. No método SMC, interações estática (coulombiana), troca e polarização são levados em conta de maneira *ab-initio*.

2.2.1 A equação de Lippmann-Schwinger

Vamos iniciar a discussão do método SMC pelo operador Hamiltoniano do problema de um alvo de N elétrons e M núcleos e um elétron vindo do contínuo [38]: (Em todo o desenvolvimento matemático desta dissertação foi empregado o sistema de unidades atômicas como descrito no Apêndice A.1)

$$H_{N+1} = H_N + T_{N+1} + V = H_o + V \quad (2.1)$$

onde H_N é o hamiltoniano eletrônico do alvo², $T_{N+1} = -\frac{1}{2}\nabla_{N+1}^2$ é o operador energia cinética do elétron $(N+1)$ ³ incidente e V é o potencial de interação elétron-molécula, e é da forma:

$$V = \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_{N+1} - \mathbf{r}_i|} - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_{N+1} - \mathbf{r}_A|} \quad (2.2)$$

Sendo que o primeiro termo refere-se a repulsão do i -ésimo elétron com o elétron do contínuo e o segundo termo refere-se a atração do A -ésimo núcleo com o elétron do contínuo.

Buscamos obter a função de onda de espalhamento $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N+1})$. E esta por sua vez deve satisfazer a equação de Schrödinger:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N+1}) = 0 \quad (2.3)$$

¹ $\Delta\tau\Delta E \geq \hbar/2$

²toda a descrição do alvo, assim como as aproximações empregadas no mesmo, encontram-se no Apêndice A.2

³é importante observar que o sub índice $N+1$ refere-se ao $(N + 1)$ -ésimo elétron e não o operador energia cinética dos $N+1$ elétrons.

onde $\hat{H} = E - H_{N+1}$, e E é a energia total da colisão (energia do alvo + energia do elétron incidente). Neste caso vale lembrar que a energia E é conhecida, pois em princípio conhecemos a energia do elétron incidente.

Além de satisfazer a equação (2.3) a função de onda deve satisfazer a condição de contorno do problema, que neste caso quanto $\mathbf{r}_{N+1} \rightarrow \infty$, $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N+1})$ deve assumir a forma [38]:

$$\Psi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N+1}) = S_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N+1}) + \sum_f^{\text{abertos}} f(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) \Phi_f(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \frac{e^{i\mathbf{k}_f \mathbf{r}_{N+1}}}{r_{N+1}} \quad (2.4)$$

Na equação acima, os índices i e f denotam o estado inicial e final do sistema, e estes estados são relacionados da seguinte forma:

$$E = \frac{k_i^2}{2} + \epsilon_i = \frac{k_f^2}{2} + \epsilon_f \quad (2.5)$$

Sendo ϵ a energia da molécula, $\frac{k^2}{2}$ a energia do elétron e E a energia da colisão.

A função de onda de espalhamento na região assintótica, é dividida em dois termos, sendo que o primeiro é a solução do problema sem interação.

$$H_o S_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N+1}) = (k_i^2/2 + \epsilon_i) S_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N+1}) \quad (2.6)$$

A solução⁴ $S_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N+1})$ é o produto direto do estado da molécula e a solução da partícula livre para o elétron incidente.

$$S_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N+1}) = \Phi_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}_{N+1}} \quad (2.7)$$

O segundo termo da equação (2.4), carrega a informação da interação entre o elétron e o alvo. O somatório feito é sobre os canais abertos⁵. Este termo é o estado final do alvo multiplicado por uma onda esférica divergindo do alvo, modulada pela amplitude de espalhamento $f(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f)$ e a função do alvo. Como dito anteriormente, é a amplitude de espalhamento que contém toda a informação relativa ao processo de espalhamento. Nosso esforço daqui em diante é encontrar uma forma de calcular a amplitude de espalhamento que seja compatível com uma implementação computacional. Podemos relacionar a amplitude de espalhamento com a seção de choque [38] como segue:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(k_i, k_f) = \frac{k_f}{k_i} |f(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f)|^2 \quad (2.8)$$

⁴solução de H_o

⁵para o caso específico de espalhamento elástico, o único canal aberto é o elástico, e temos somente um termo na soma.

A solução geral da equação de Schrödinger de espalhamento é a solução da equação homogênea associada ($S_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N+1})$), somada a uma solução particular. A solução particular pode ser obtida pelo método da função de Green [38]. Desta forma temos a equação de Lippmann-Schwinger [40] (Daqui em diante optamos por utilizar a notação de Dirac):

$$|\Psi_{\mathbf{k}_i}^\pm\rangle = |S_{\mathbf{k}_i}\rangle + G_o^\pm V |\Psi_{\mathbf{k}_i}^\pm\rangle \quad (2.9)$$

Na equação acima, $|S_{\mathbf{k}_i}\rangle$ é a solução da equação homogênea (2.6), e o operador G_o^\pm é o operador de Green associado a hamiltoniana H_o da equação (2.3). O operador de Green assume a forma:

$$G_o^\pm = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{E - H_o \pm i\varepsilon} \quad (2.10)$$

Neste caso o super índice \pm está associado à forma da função de onda na região assintótica, o sinal $+$ corresponde a onda plana somada a uma onda esférica que diverge do alvo, enquanto o sinal $-$ corresponde a onda plana somada a uma onda esférica convergindo para o alvo. Embora os dois casos sejam matematicamente aceitos, a situação que corresponde a física do problema está associada ao índice $+$.

É conveniente escrever o operador de Green na base de autoestados do operador H_o :

$$G_o^\pm = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left(\sum_m \int d^3k \frac{|\Phi_m \mathbf{k}\rangle \langle \Phi_m \mathbf{k}|}{E - \epsilon_m - k^2/2 \pm i\varepsilon} + \int d\alpha \int d^3k \frac{|\Phi_\alpha \mathbf{k}\rangle \langle \Phi_\alpha \mathbf{k}|}{E - \epsilon_\alpha - k^2/2 \pm i\varepsilon} \right) \quad (2.11)$$

onde a soma é feita sobre os estados discretos do alvo indicados pelo índice m , e a integral é feita sobre os estados do contínuo indicados pelo índice α , e a integral em \mathbf{k} é feita sobre o momento do elétron incidente. Substituindo (2.5) em (2.11), escrevemos o operador de Green em função de k :

$$G_o^\pm = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left(\sum_m \int d^3k \frac{|\Phi_m \mathbf{k}\rangle \langle \Phi_m \mathbf{k}|}{(k_m^2 - k^2)/2 \pm i\varepsilon} + \int d\alpha \int d^3k \frac{|\Phi_\alpha \mathbf{k}\rangle \langle \Phi_\alpha \mathbf{k}|}{(k_\alpha^2 - k^2)/2 \pm i\varepsilon} \right) \quad (2.12)$$

Manipulando a equação de Lippmann-Schwinger⁶ e a comparando com a condição assintótica, obtemos duas formas para a amplitude de espalhamento. Uma para cada condição de contorno (\pm), como segue:

$$f = -\frac{1}{2\pi} \langle S_{\mathbf{k}_f} | V | \Psi_{\mathbf{k}_i}^+ \rangle \quad (2.13)$$

⁶os detalhes da manipulação podem ser encontrados em [38]

$$f = -\frac{1}{2\pi} \langle \Psi_{\mathbf{k}_f}^- | V | S_{\mathbf{k}_i} \rangle \quad (2.14)$$

2.2.2 Obtendo a amplitude de espalhamento

Nosso objetivo agora é escrever uma forma para a amplitude de espalhamento de modo que seja possível a implementação computacional, uma vez, que não é possível calcular a amplitude de espalhamento escrita na forma de (2.13) e (2.14), pois não conhecemos $|\Psi_{\mathbf{k}}^\pm\rangle$. O ponto de partida aqui é a equação de Lippmann-Schwinger (2.9). Atuando o operador V dos dois lados da equação (2.9) e reorganizando os termos temos:

$$A^\pm |\Psi_{\mathbf{k}_i}^\pm\rangle = V |S_{\mathbf{k}_i}\rangle \quad (2.15)$$

onde nosso novo operador A^\pm deve assumir a forma

$$A^\pm = V - VG_o^\pm V \quad (2.16)$$

Substituindo a equação (2.15) na equação (2.14), obtemos uma nova expressão para a amplitude de espalhamento que depende do operador A^+ :

$$f = -\frac{1}{2\pi} \langle \Psi_{\mathbf{k}_f}^- | A^+ | \Psi_{\mathbf{k}_i}^+ \rangle \quad (2.17)$$

Somando a equação (2.13) com a (2.14) e subtraindo a equação (2.17) escrevemos a amplitude de espalhamento como um funcional de $|\Psi_{\mathbf{k}}^\pm\rangle$ conhecida como forma bilinear da amplitude de espalhamento[38].

$$[f_{\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f}] = -\frac{1}{2\pi} [\langle S_{\mathbf{k}_f} | V | \Psi_{\mathbf{k}_i}^+ \rangle + \langle \Psi_{\mathbf{k}_f}^- | V | S_{\mathbf{k}_i} \rangle - \langle \Psi_{\mathbf{k}_f}^- | A^+ | \Psi_{\mathbf{k}_i}^+ \rangle] \quad (2.18)$$

Expandimos a função de onda em um conjunto conhecido de funções de base $\{\chi_\mu\}$ de $N+1$ partículas.

$$|\Psi_{\mathbf{k}_i}^\pm\rangle = \sum_{\mu} a_{\mu}^\pm(\mathbf{k}_i) |\chi_{\mu}\rangle \quad (2.19)$$

Determinamos os coeficientes a_{μ}^\pm variacionalmente, como detalhado no apêndice B, e escrevemos a amplitude de espalhamento como sendo:

$$[f_{\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f}] = -\frac{1}{2\pi} \sum_{\mu, \nu} \langle S_{\mathbf{k}_f} | V | \chi_{\mu} \rangle (d^{-1})_{\mu\nu} \langle \chi_{\nu} | V | S_{\mathbf{k}_i} \rangle \quad (2.20)$$

onde

$$d_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | A^+ | \chi_\nu \rangle \quad (2.21)$$

Nota-se que todos os elementos de matriz da equação (2.20) aparecem multiplicados pelo potencial V , em especial todas as funções de base $\{\chi_\mu\}$. O potencial V na região assintótica, tende a zero ($\lim_{r \rightarrow \infty} r^2 V(r) \rightarrow 0$). As funções de base precisam descrever corretamente a função de onda de espalhamento na região de alcance do potencial. Para um potencial de curto alcance, podemos utilizar funções de quadrado integrável (L^2) como funções de base, e deste modo, importamos todo o conhecimento do uso de funções gaussianas cartesianas empregadas no cálculo de estrutura eletrônica para o problema de espalhamento. Em contra partida, quando temos um potencial de longo alcance, as funções tipo (L^2) falham em descrever o efeito de tais potenciais. Neste caso o efeito de longo alcance do dipolo permanente do alvo (se este o tiver) será tratado através do procedimento *Born-closure* que será detalhado mais adiante.

Ao escrever a amplitude de espalhamento como na equação (2.20), levamos em conta a possibilidade de ionização do alvo, pois o operador de Green presente no operador A^+ contém os canais do contínuo do alvo. O operador de Green, deve conter os estados do contínuo do alvo para que tenhamos o lado esquerdo da equação (2.9) antissimétrica [41], isso pois, exigimos que a função de onda seja antissimétrica. O problema em considerar a ionização está no potencial Coulombiano gerado pelo cátion e o elétron após a colisão. O potencial Coulombiano é uma interação de longo alcance, e merece um tratamento especial [38]. Como visto anteriormente ao utilizar funções L^2 como funções de base não somos capazes de descrever interações de longo alcance, além disso, a condição de contorno deve ser modificada no caso da ionização.

Para contornar o problema da ionização do alvo sem abrir mão das funções L^2 , removemos os canais do contínuo do operador de Green. Para tanto, introduzimos o operador P , que projeta sobre os canais energeticamente acessíveis do alvo.

$$P = \sum_i^{\text{abertos}} |\Phi_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)\rangle \langle \Phi_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)| \quad (2.22)$$

O uso do operador P não faz com que nossa descrição do espalhamento seja ruim, isso pois, no regime de baixas energias o canal de ionização é pouco relevante quando comparado a outros canais, como o elástico.

Projetamos a equação de Lippmann-Schwinger no espaço definido por P , e atuamos V dos dois lados da equação para obter:

$$A^+ |\Psi_{\mathbf{k}_i}^+\rangle = V |S_{\mathbf{k}_i}\rangle \quad (2.23)$$

mas agora escrevemos o operador A^+ como sendo

$$A^+ = VP - VG_p^+V \quad (2.24)$$

onde G_p^+ é o operador de Green projetado no espaço definido por P .

$$G_p^+ = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left(\sum_l^{\text{aberto}} \int d^3k \frac{|\Phi_l \mathbf{k}\rangle \langle \Phi_l \mathbf{k}|}{(k_l^2 - k^2)/2 \pm i\varepsilon} \right) \quad (2.25)$$

Apesar de agora termos nos livrado do problema dos autoestados do alvo ionizado, isso nos gera um grande inconveniente, isso pois, a condição estacionária⁷ da amplitude de espalhamento não é mais necessariamente satisfeita, uma vez que

$$(A^+)^\dagger = A^- \rightarrow VP = PV \quad (2.26)$$

e em geral $[V, P] \neq 0$. Neste caso devemos recuperar a condição física acima ($(A^+)^\dagger = A^-$) que perdemos ao empregar o operador P . Para isso reescrevemos a equação de Schrödinger para o espalhamento da seguinte forma:

$$(E - H)[aP + (1 - aP)]|\Psi_{\mathbf{k}_i}^+\rangle = 0 \quad (2.27)$$

onde a é um parâmetro arbitrário a ser determinado. Nota-se que a equação acima tem de fato toda a informação física sobre o espalhamento. Ao adicionar o termo aP projetamos sobre os canais abertos, e ao adicionar o termo $(1 - aP)$ recuperamos os canais fechados.

Após uma boa manipulação algébrica da equação (2.27), recuperamos a equação de Lippmann-Schwinger

$$A^+|\Psi_{\mathbf{k}_i}^+\rangle = V|S_{\mathbf{k}_i}\rangle$$

mas agora com uma forma muito mais complexa do operador A

$$A^+ = \frac{(PV + VP)}{2} - VG_p^+V + \frac{1}{a} \left[\hat{H} - \frac{a(\hat{H}P + P\hat{H})}{2} \right] \quad (2.28)$$

Esta forma para o operador A^+ satisfaz a condição de estabilidade variacional $A^- = (A^+)^\dagger$ para todos os elementos de matriz que envolvem funções de quadrado integrável para qualquer valor do parâmetro a . Para elementos de matriz que envolvem funções do contínuo (onda plana por exemplo), devemos impor que:

$$\langle \Psi_f^- | 1/a[\hat{H} - a/2(\hat{H}P + P\hat{H})] | \Psi_i^+ \rangle = 0 \quad (2.29)$$

pois assim garantimos que o operador $1/a[\hat{H} - a/2(\hat{H}P + P\hat{H})]$ seja hermitiano. O

⁷ver apêndice B

problema encontra-se no operador energia cinética T_{N+1} que acopla as funções do contínuo do elétron, gerando termos de superfície nos elementos de matriz do operador A^+ . A igualdade (2.29) só será satisfeita se $a = N + 1$ [40]. Desta forma chegamos a uma expressão final para a amplitude de espalhamento, chamada de expressão de trabalho para amplitude de espalhamento:

$$[f_{\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f}] = -\frac{1}{2\pi} \sum_{\mu, \nu} \langle S_{\mathbf{k}_f} | V | \chi_\mu \rangle (d^{-1})_{\mu\nu} \langle \chi_\nu | V | S_{\mathbf{k}_i} \rangle \quad (2.30)$$

onde

$$d_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | A^+ | \chi_\nu \rangle \quad (2.31)$$

e

$$A^+ = \frac{(PV + VP)}{2} - VG_p^+V + \frac{1}{N+1} \left[\hat{H} - (N+1) \frac{(\hat{H}P + P\hat{H})}{2} \right] \quad (2.32)$$

2.3 Aproximações Estático-Troca e Estático-Troca mais Polarização

Nesta seção vamos discutir como construímos a base de $N + 1$ partículas $\{|\chi_\mu\rangle\}$ utilizada para representar a função de onda de espalhamento e por consequência no cálculo da amplitude de espalhamento. O conjunto de funções $\{|\chi_\mu\rangle\}$ é chamado de espaço de configurações, enquanto $|\chi_\mu\rangle$ é denominada função de estado configuracional. O quão boa é nossa descrição do espalhamento depende diretamente de como o espaço de configurações é construído, quanto maior este espaço, maior é a flexibilidade da função de onda de espalhamento.

Cada uma das configurações é obtida como um produto antissimétrico do estado do alvo (podendo ser o estado fundamental $|\Phi_o\rangle$ do alvo ou um estado excitado $|\Phi_i\rangle$ do mesmo) e de uma função para representar o elétron do contínuo, chamado de orbital de espalhamento. Os cálculos desta dissertação foram realizados em dois níveis de aproximação, a aproximação estático-troca (SE⁸), e a aproximação estático-troca mais polarização (SEP⁹).

Na aproximação estático-troca, levamos em conta somente a interação coulombiana e a interação de troca. Nesta aproximação o elétron incidente interage com uma configuração estática da nuvem eletrônica da molécula. Esta aproximação não está de acordo com a realidade a baixas energias (tipicamente abaixo de 10 eV). Neste regime o elétron incidente, através de interação coulombiana, distorce a nuvem eletrônica do alvo,

⁸do inglês *static-exchange*

⁹do inglês *static-exchange plus polarization*

este efeito é chamado de polarização do alvo. A aproximação estático-troca é uma boa aproximação para energias mais altas (tipicamente 10 eV), e nos permite identificar a presença de ressonâncias¹⁰, além de não trazer grandes custos computacionais, pois o espaço de configurações é pequeno (quando comparado com a aproximação estático-troca + polarização). As configurações nesta aproximação são da forma:

$$|\chi_\mu\rangle = \mathcal{A}_{N+1}|\Phi_o\rangle \otimes |\phi_\mu\rangle \quad (2.33)$$

sendo $|\Phi_o\rangle$ o estado fundamental da molécula, como já descrito anteriormente, $|\phi_\mu\rangle$ é o orbital de espalhamento, que representa o elétron do contínuo, e \mathcal{A}_{N+1} é o antissimetrizador de $N + 1$ partículas. Para os orbitais de espalhamento, nesta aproximação, utilizamos os orbitais virtuais (VO¹¹) da molécula, sendo que o número de orbitais virtuais depende da base escolhida.

No regime de baixas energias, se pretendemos ter uma melhor descrição da realidade, devemos levar em conta o efeito de polarização da nuvem eletrônica do alvo. No espalhamento elástico o alvo permanece no seu estado fundamental durante a colisão. Entretanto, a fim de dar maior flexibilidade a função de onda de espalhamento, aumentamos nosso espaço de configurações. Para aumentar o espaço de configurações, permitimos excitações simples do tipo buraco-partícula, onde retira-se um elétron de orbital ocupado (este recebe o nome de orbital de buraco) e o promovemos a um orbital vazio (orbital de partícula). Tais excitações são ditas virtuais, pois não são energeticamente acessíveis, de tal forma que, após o processo de colisão, a molécula retorna ao estado inicial.

Assim sendo, construímos as configurações SEP como segue:

$$|\chi_{\mu i}\rangle = \mathcal{A}_{N+1}|\Phi_i\rangle \otimes |\phi_\mu\rangle \quad (2.34)$$

sendo que $|\Phi_i\rangle$ representa uma excitação virtual simples de um elétron do i -ésimo orbital de buraco para um orbital de partícula. A priori, podem ser feitas todas as excitações simples possíveis do tipo buraco-partícula. Contudo isso torna os custos computacionais bastante elevados, sendo que na prática, escolhemos algumas configurações mais prováveis de ocorrer, pois estas devem dar mais peso a polarização do alvo. A escolha das excitações a serem selecionadas pode variar. Esta escolha pode ser por uma energia de corte nos orbitais de partícula, que neste caso utiliza-se todos os orbitais ocupados como orbitais de buraco e todos os orbitais virtuais com energia menor que um valor Δ .

¹⁰Em geral na aproximação estático-troca, as ressonâncias de baixa energia encontram-se em valores de energia superiores aos valores experimentais.

¹¹do inglês *virtual orbitals*

2.4 Seção de choque

A amplitude de espalhamento foi obtida no referencial fixo da molécula [18], pois assim podemos explorar as simetrias do sistema, reduzindo o custo computacional. Neste referencial o vetor \mathbf{k}_i está em uma direção arbitrária, como mostra a figura 2.3. Para de fato explorar a simetria do problema e comparar com os dados experimentais, devemos rotacionar o referencial de modo que o vetor \mathbf{k}_i fique na direção \hat{z} .

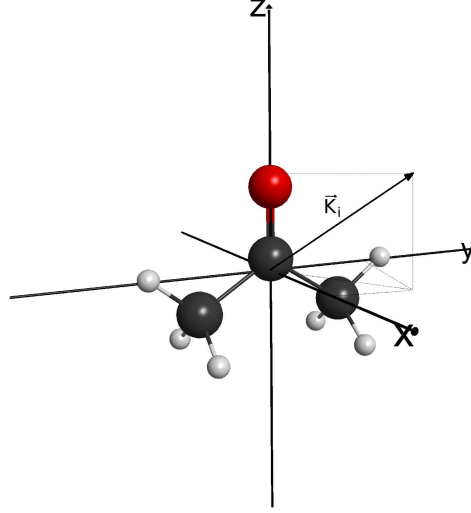


Figura 2.3: Esquema do referencial da molécula e o vetor \mathbf{k}_i

Podemos expandir a dependência em \mathbf{k}_f da amplitude espalhamento calculada pela equação 2.30 em harmônicos esféricos¹². Escrevemos então a amplitude de espalhamento no referencial da molécula como sendo:

$$f^{mol}(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) = \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^l f_{l,m}(k_f, \mathbf{k}_i) Y_l^m(\hat{k}_f) \quad (2.35)$$

Neste caso temos:

$$f_{l,m}(k_f, \mathbf{k}_i) = \int d\hat{k}_f Y_l^{m*}(\hat{k}_f) f(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) \quad (2.36)$$

Buscamos agora rotacionar o referencial de modo que a direção do feixe incidente \mathbf{k}_i coincida com o eixo z. Para tal utilizamos as matrizes de Wigner [42] $D_{\mu,m}^{(l)}(\phi_i, \theta_i, 0)$, onde ϕ_i e θ_i são os ângulos associados ao vetor \mathbf{k}_i . No referencial "rodado" os harmônicos

¹²Como o tratamos do espalhamento elástico, $|\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_f| = k$

esféricos são da forma:

$$Y_l^m(\hat{k}'_f) = \sum_{\mu} D_{\mu,m}^{(l)}(\phi_i, \theta_i, 0) Y_l^{\mu}(\hat{k}_f) \quad (2.37)$$

Invertendo a relação 2.35 e substituindo em 2.36 temos a amplitude de espalhamento "rodada", onde \mathbf{k}_i coincide com \hat{z} :

$$f(\mathbf{k}'_f, \mathbf{k}_i) = \sum_{l,m,\mu} f_{l,m}(k_f, \mathbf{k}_i) D_{\mu,m}^{(l)*}(\phi_i, \theta_i, 0) Y_l^{\mu}(\hat{k}'_f) \quad (2.38)$$

Estamos prontos agora para definir o foco da descrição do espalhamento, a seção de choque. Primeiramente vamos definir a seção de choque diferencial elástica, que de maneira geral nos dá a distribuição angular das partículas espalhadas, e pode ser obtida a partir da amplitude de espalhamento através da relação:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(d\Omega_f, k) = \frac{1}{4\pi} \int d\hat{k}_i |f(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f)|^2 \quad (2.39)$$

Na expressão acima a integral em $d\hat{k}_i$ é uma média sobre as orientações do feixe incidente, o que é equivalente a fazer uma média sobre as orientações espaciais da molécula. Isso é feito para que tenhamos algo compatível com a física do problema, uma vez que em um gás as moléculas possuem orientações arbitrárias. Podemos fazer ainda, por conveniência, uma média sobre a direção azimutal ϕ_f , uma média sobre os estados de spin inicial e uma soma sobre os estados de spin final. Assim teremos a seção de choque diferencial dependente somente do módulo do vetor de onda incidente (da energia) e da direção θ_f .

Integrando a seção de choque diferencial em θ_f obtemos a chamada seção de choque integral:

$$\sigma(k) = 2\pi \int_0^{\pi} d\theta_f \sin(\theta_f) \frac{d\sigma}{d\Omega} \quad (2.40)$$

Esta seção de choque de nos dá a medida da interação do projétil com o alvo e depende somente da energia do elétron incidente¹³

Definimos também a seção de choque de transferência de momento:

$$\sigma_{mt} = \int_0^{\pi} d\theta_f \sin(\theta_f) [1 - \cos(\theta_f)] \frac{d\sigma}{d\Omega} \quad (2.41)$$

¹³para o caso inelástico, a seção de choque integral deve depender da energia do elétron incidente e do elétron espalhado, sendo que a seção de choque integral passa a ser a probabilidade de haver a transição do canal i para o f após a interação do projétil com o alvo.

Ao incluir o fator $[1 - \cos(\theta_f)]$ estamos levando em conta o versor do momento transferido pelo elétron ($\hat{k}_f - \hat{k}_i$). Deste modo, ignoramos as partículas espalhadas na direção frontal ($\theta = 0$), e damos maior peso àquelas que transferem mais momento ao alvo, quando $\theta = \pi$.

2.5 Orbitais Virtuais Aprimorados

Como o estado da arte do método SMC é a descrição da polarização vista na seção 2.3, buscamos uma maneira de aprimorá-la. Em princípio poderíamos utilizar os VO's para representar os orbitais de espalhamento e de partícula. No entanto, estes orbitais não são uma boa representação para estados excitados da molécula e, desta forma, não são bons orbitais para representar $|\Phi_i\rangle$ na equação (2.37). Para tanto, fazemos uso dos orbitais virtuais aprimorados (IVO¹⁴) [43].

Os IVO's são os orbitais obtidos a partir de um campo de $N - 1$ elétrons, sendo N o número de elétrons do alvo. Em geral retira-se o elétron de mais alta energia, diagonaliza-se o operador de Fock do cátion, mantendo os orbitais do estado fundamental congelados, e estabelece-se o acoplamento de spin como sendo tripleto, pois este é o de mais baixa energia. O conjunto de orbitais resultantes são os IVO's.

No caso do espalhamento, adicionamos um elétron ao sistema de $(N - 1)$ elétrons descritos pelos IVO's. Pelo teorema de Koopmans [44] a energia para adicionar um elétron a um sistema de N elétrons é $-\varepsilon_r$ (energia do orbital onde o elétron sera adicionado). Neste caso, o negativo da energia do IVO é a energia necessária para adicionar um elétron ao sistema de $N - 1$ elétrons representando, desta forma, uma boa aproximação para a energia de excitação de um sistema de N elétrons.

2.6 Os Pseudopotenciais

Um dos grandes desafios no cálculo da amplitude de espalhamento é o custo computacional, que demanda muita memória e tempo de processamento, apesar das diversas técnicas de paralelismo [45], uso de clusters, GPU¹⁵ e o avanço diário da capacidade de processamento dos processadores. Para sistemas grandes, com átomos de muitos elétrons ou sistemas com muitos átomos o cálculo de espalhamento pode ser inviável. Parte do custo computacional advém das integrais de dois elétrons.

No regime de baixas energias do elétron incidente, este não é capaz de acessar o caroço atômico. Assim sendo toda a física do problema está nos elétrons de valência, responsáveis por ligações químicas e grande parte dos fenômenos eletrônicos [46]. É totalmente aceitável portanto, substituir os elétrons de caroço por um pseudopotencial,

¹⁴do inglês *improved virtual orbitals*

¹⁵unidade gráfica de processamento, do inglês *Graphics Processing Unit*

mantendo apenas os elétrons de valência. Isso faz com que o custo computacional para trabalhar com átomos de uma mesma família seja o mesmo.

Em nosso método, são empregados os pseudopotenciais de Bachelet, Hamann e Schlüter (BHS) [47], que foram gerados para quase todos os átomos da tabela periódica. Tais pseudopotenciais assumem a forma:

$$\hat{V}^{PP} = \hat{V}_{core} + \hat{V}_{ion} \quad (2.42)$$

O termo \hat{V}_{core} é um potencial local e nos dá o comportamento do potencial Coulombiano para grandes valores de r . O termo \hat{V}_{ion} é um potencial não local que nos descreve, a grosso modo, o potencial sentido pelos elétrons de valência.

$$\hat{V}_{core} = -\frac{Z_v}{r} \sum_{i=1}^2 c_i \text{erf}[(\rho_i)^{\frac{1}{2}} r] \quad (2.43)$$

e

$$\hat{V}_{ion} = \sum_{n=0}^1 \sum_{j=1}^3 \sum_{l=0}^2 A_{njl} r^{2n} e^{\sigma_{jl} r^2} \sum_{m=-l}^l |lm\rangle \langle lm|, \quad (2.44)$$

sendo Z_v o módulo da carga correspondente aos elétrons de valência. Os parâmetros A_{njl} , σ_{jl} , C_i e ρ_i definem a forma do pseudopotencial e são tabelados em [47].

Na prática, substituímos $\frac{-Z}{r}$ por $V_{\mu\nu}^{PP}$. Para o cálculo de estrutura eletrônica, substituímos $V_{\mu\nu}^{nuc}$, equação (A.16), por $V_{\mu\nu}^{PP}$ dado por:

$$V_{\mu\nu}^{PP} = \int d\mathbf{r} \phi_{\mu} V^{PP} \phi_{\nu}, \quad (2.45)$$

Bettega *et.al.* implementaram os pseudopotenciais de BHS no método SMC [48] dando origem ao chamado Método multicanal de Schwinger com pseudopotenciais (SMCPP), sendo esta implementação utilizada neste trabalho.

Nos cálculos de espalhamento as integrais envolvendo o potencial nuclear e onda plana são substituídas por:

$$V_{k\nu}^{PP} = \int d\mathbf{r} e^{-\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \hat{V}_{pp} \phi_{\nu} \quad (2.46)$$

2.7 Born closure - Levando em conta o potencial de longo alcance do dipolo permanente

Ao descrever o problema de espalhamento por moléculas polares, a seção de choque diferencial diverge para $\theta \approx 0$. Isso ocorre pois a interação elétron-dipolo cai muito lentamente com o aumento da distância. Além do mais, como já mencionado anteriormente, o método SMC falha na descrição de longo alcance do dipolo elétrico. A fim de contornar estes problemas, utilizamos um método híbrido para a amplitude de espalhamento[49]. Fazemos uso da expansão da amplitude de espalhamento em ondas parciais. Para as ondas parciais mais baixas, a maior contribuição vem da interação do elétron com o alvo a pequenas distâncias, já as ondas parciais mais altas são majoritariamente determinadas pela interação do elétron com o potencial de longo alcance. Em geral a interação a longa distância é tão fraca que a primeira aproximação de Born (FBA¹⁶) [42] pode ser utilizada.

No método SMC as ondas parciais mais altas não são levadas em conta de maneira adequada [12]. Isso ocorre, porque a expansão da função de onda em termos do momento angular (l) é truncada, por conta das funções L^2 utilizadas na implementação do método. Na FBA a expressão para a amplitude de espalhamento é exata, e contém todas as ondas parciais.

$$f^{FBA}(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) = 2i \frac{\mathbf{D} \cdot (\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f)}{|\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f|^2} \quad (2.47)$$

sendo \mathbf{D} o dipolo da molécula.

Na prática expandimos a dependência da amplitude de espalhamento em \mathbf{k}_f em harmônicos esféricos, tanto para a amplitude obtida pelo método SMC, quanto para a amplitude de espalhamento do potencial de dipolo. Para as ondas parciais com pequeno momento angular ($l < l_{max}$) a descrição do SMC é mais adequada, para as ondas parciais mais altas ($l > l_{max}$) consideramos as ondas parciais obtidas para o potencial de dipolo. A amplitude de espalhamento será escrita como uma combinação da amplitude obtida pelo método SMC e pelo potencial de dipolo na primeira aproximação de Born.

$$f(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) = f^{FBA}(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) + \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^{+l} [f_{lm}^{SMC}(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) - f_{lm}^{FBA}(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f)] Y_{lm}(\hat{k}_f) \quad (2.48)$$

onde $f^{FBA}(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f)$ é a amplitude de espalhamento para o potencial de dipolo na primeira aproximação de Born, equação (2.47), $f_{lm}^{SMC}(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f)$ é dado pela equação (2.38). O valor de l_{max} é escolhido de forma que as seções de choque diferenciais obtidas com e sem correção do dipolo sejam similares a partir de $\sim 20^\circ$, pois é a partir deste valores que,

¹⁶do inglês *first Born approximation*

tipicamente, as seções de choque se equivalem. O valor de l_{max} varia para cada valor de energia.

Para contornar o problema da divergência da seção de choque diferencial quando $\theta \approx 0$ consideramos a seção de choque diferencial a partir de um grau.

Acetona e Acetaldeído

3.1 Introdução

A acetona e o acetaldeído são importantes marcadores biológicos no meio estelar, por serem compostos orgânicos simples [13]. A molécula de acetona é a mais simples da classe das cetonas, e o acetaldeído é uma das moléculas mais simples da classe dos aldeídos. A importância da acetona e do acetaldeído na formação de moléculas orgânicas mais complexas há tempos vem despertado interesse nos processos de interação com elétrons. Ainda na década de sessenta, a seção de choque para ionização por impacto de elétrons na energia de 75 eV foi medido por Otvos e Stevenson [34], Harrison *et. al.* [35] e por Beran e Kevan [36]. Na década de noventa, Dressler e Allan [50], em um experimento de excitação vibracional, observaram a formação de duas ressonâncias de forma para o acetaldeído, uma π^* em 1,2 eV e uma σ^* em 6,8 eV. Bull e Harlan [37] obtiveram a seção de choque para as moléculas de acetona e acetaldeído na faixa de 15 à 285 eV. A formação de íons temporários por impacto de elétrons para as duas moléculas foi estudada por Dorman [29], Naff *et. al.* [30] e por Jordan e Burrow [51]. Mais recentemente Szmytkowski [33] em seu experimento de transmissão de elétrons forneceu dados de seção de choque total na faixa de energias de 0,7 à 400 eV para ambas as moléculas atribuindo um leve calombo em torno de 2 eV a uma possível ressonância. Para o acetaldeído foi estudado o DEA para energias de 4 à 48 eV [33].

Como visto, o estudo experimental de interação de elétrons por moléculas de acetona e acetaldeído é bastante vasto, contudo poucos são os trabalhos teóricos na área de colisão de elétrons para o acetaldeído e acetona. Ainda há a necessidade de descrever a colisão de elétrons por estas moléculas no regime de baixas energias, onde encontra-se uma dificuldade de caracterizar experimentalmente ressonâncias devido ao alto valor do momento de dipolo permanente das moléculas.

Neste capítulo mostramos um estudo de colisões elásticas de elétrons na faixa de 0,1

à 20 eV com moléculas de acetona e acetaldeído, mostrando a formação de uma ressonância π^* na região abaixo de 3 eV que é encoberta na curva de seção de choque integral pelo potencial de dipolo elétrico. O potencial de dipolo elétrico produz um crescimento abrupto na seção de choque integral nas regiões de baixas energias [33] do elétron incidente, fazendo com que ressonâncias nesta faixa de energia fiquem encobertas por tal efeito. Mostramos ainda, a formação de ressonâncias σ^* para energias acima de 6 eV.

3.2 Procedimentos Computacionais

As geometrias utilizadas nos cálculos de estrutura eletrônica e espalhamento para a acetona (figura 3.1) e acetaldeído (figura 3.2), foram obtidas através de um cálculo de otimização de geometria na aproximação Hartree-Fock com teoria de perturbação de Möller-Plesset de segunda ordem (MP2). Para tanto, utilizou-se o conjunto de base *triple-zeta valence* (TVZ), com duas funções adicionais tipo *d*, uma função difusa tipo *s* e outra tipo *p* para os átomos pesados, e para os Hidrogênios, adicionamos uma função do tipo *p* e uma função difusa do tipo *s* (TZV++(2*d*,1*p*)). Os cálculos foram efetuados com o uso do pacote GAMESS [52], as figuras das estruturas desta dissertação foram geradas com o programa MacMolPlt [53]. A base escolhida, assim como a aproximação utilizada, no cálculo, foram escolhidas após um teste de bases para o cálculo, a base utilizada para essas moléculas mostrou-se boa para descrever a geometria da acetona e acetaldeído.

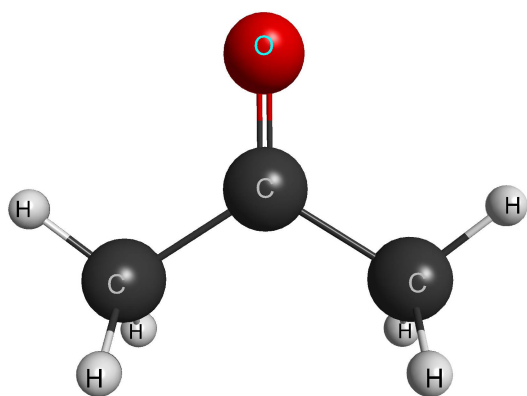


Figura 3.1: Geometria da molécula de Acetona $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$.

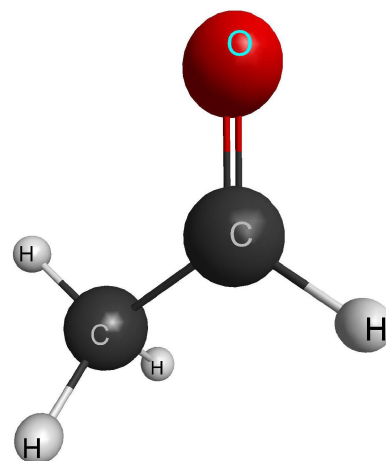


Figura 3.2: Geometria da molécula de acetaldeído $(\text{CH}_3)\text{CHO}$

Para o cálculo de estrutura eletrônica e espalhamento, as moléculas foram descritas na aproximação de Hartree-Fock e os elétrons de caroço dos átomos de carbono e oxigênio foram substituídos por pseudopotenciais de BHS [47]. O conjunto de funções de base

Tabela 3.1: Conjunto de funções de base gaussianas-cartesianas empregadas para os átomos de Carbono e Oxigênio

Tipo	Expoente Carbono	Expoente Oxigênio
s	12,49628	16,05878
s	2,470286	5,920242
s	0,614028	1,034907
s	0,184028	0,316843
s	0,039982	0,065203
p	5,228869	10,14127
p	1,592058	2,783023
p	0,568612	0,841010
p	0,210326	0,232990
p	0,072250	0,052211
d	1,794795	1,698024
d	0,420257	0,455259
d	0,101114	0,146894

Tabela 3.2: Conjunto de funções de base gaussianas-cartesianas empregadas para o átomo de Hidrogênio

Tipo	Expoente	Coefficiente
s	13,3615	0,130844
s	2,01330	0,921539
s	0,4538	1,000000
s	0,1233	1,000000
p	0,750000	1,000000

empregado para representar os elétrons de valência foi $5s5p3d^1$ para os átomos de carbono e oxigênio, gerados de acordo com [54]. Os expoentes desse conjunto de funções de base são mostrados na tabela 3.1. Para o Hidrogênio usamos a contração $4s/3s$ [55] com uma função adicional tipo p cujo os coeficientes são mostrados na tabela 3.2.

Para representar os orbitais de partícula e de espalhamento na aproximação estático-troca mais polarização, foram utilizados os IVO's. Consideramos excitações virtuais simples de todos os orbitais de valência (orbitais de buraco) para todos os IVO's com energias menores que 1,0 hartree. O valor de energia foi escolhido de modo a nos fornecer um número de configurações aproximadamente igual para a simetria ressonante, a fim de obter aproximadamente a mesma descrição para ambas as moléculas.

Os cálculos de espalhamento foram realizados separadamente para cada representação irredutível, dentro do grupo pontual de cada molécula. A acetona pertence ao grupo C_{2v} , apresentando as simetrias A_1 , A_2 , B_1 e B_2 . Em cada molécula, para a simetria ressonante (simetrias com a ressonância π^*), foram considerados apenas excitações simples com acoplamento de spin tipo singlete. Ao considerar apenas excitações com acoplamento

¹Cinco funções do tipo s , cinco funções do tipo p e três funções do tipo d

Tabela 3.3: Valores de l_{max} utilizados na equação 2.48 para a descrição do efeito do dipolo elétrico da molécula de acetona

Faixa de energia (eV)	l_{max}
0,1 à 1,5	2
1,6 à 3,0	3
3,5 à 6,0	4
6,5 à 8,0	5
8,5 à 10,0	6
11,0 à 20,0	7

Tabela 3.4: Valores de l_{max} utilizados na equação 2.48 para a descrição do efeito do dipolo elétrico da molécula de acetaldeído

Faixa de energia (eV)	l_{max}
0,1 à 3,0	3
3,5 à 7,0	4
7,5 à 8,5	5
9,0 à 12,0	6
13,0 à 20,0	7

singleto de spin buscamos evitar problemas de super-correlação, que consiste em situações onde os efeitos de polarização levam a ressonância à posições mais baixas que os valores experimentais. Eventualmente a super-correlação pode tornar a ressonância um estado ligado. Isso ocorre uma vez que o alvo no método SMC é descrito a nível Hartree-Fock (que por sua vez não considera efeitos de correlação). Para a acetona, totalizou-se 12.961 configurações (sendo 3463 na simetria A_1 , 3074 na A_2 , 3268 na B_1 e 3155 na B_2).

A molécula de acetaldeído, pertence ao grupo pontual (C_s), sendo que suas representações irredutíveis são A' e A'' , totalizando 10.852 configurações (7926 na simetria A' e 2826 na simetria A'').

O momento de dipolo calculado para a acetona foi de 3,44 D e para o acetaldeído 3,49 D, sendo que os valores na literatura [33] são de 2,88 D e 2,72 D, respectivamente. A discrepância entre os valores experimentais e calculados do momento de dipolo elétrico vem do método de Hartree-Fock, que superestima o dipolo elétrico. Para os cálculos de espalhamento na aproximação estático-troca e estático troca mais polarização esta discrepância nos valores do momento de dipolo não é relevante, uma vez que não levamos em conta o potencial de dipolo. Devemos ficar atentos ao incluir o efeito de longo alcance do dipolo, pois aí sim estaremos superestimando tal efeito.

Como visto na seção 2.7, equação (2.48), ao incluir os efeitos de longo alcance do potencial do dipolo elétrico devemos escolher o valor de l_{max} . Para as moléculas de acetona e acetaldeído os valores de l_{max} estão descritos na tabela 3.3 e 3.4

3.3 Acetona

3.3.1 Resultados e Discussões

Na figura 3.3 apresentamos o cálculo da seção de choque integral para cada uma das simetrias, o que chamamos de decomposição por simetria, nas aproximações SE e SEP na faixa de energia de 0,1 à 20 eV, sem o procedimento de Born-closure. Na simetria B_1 vemos uma estrutura bem pronunciada centrada em 4,0 eV para a aproximação SE. Quando incluímos o efeito de polarização (SEP), esta estrutura torna-se mais intensa e mais fina (em energia) e em energia mais baixa centrada em 2,4 eV. A essa estrutura, associamos a formação de uma ressonância.

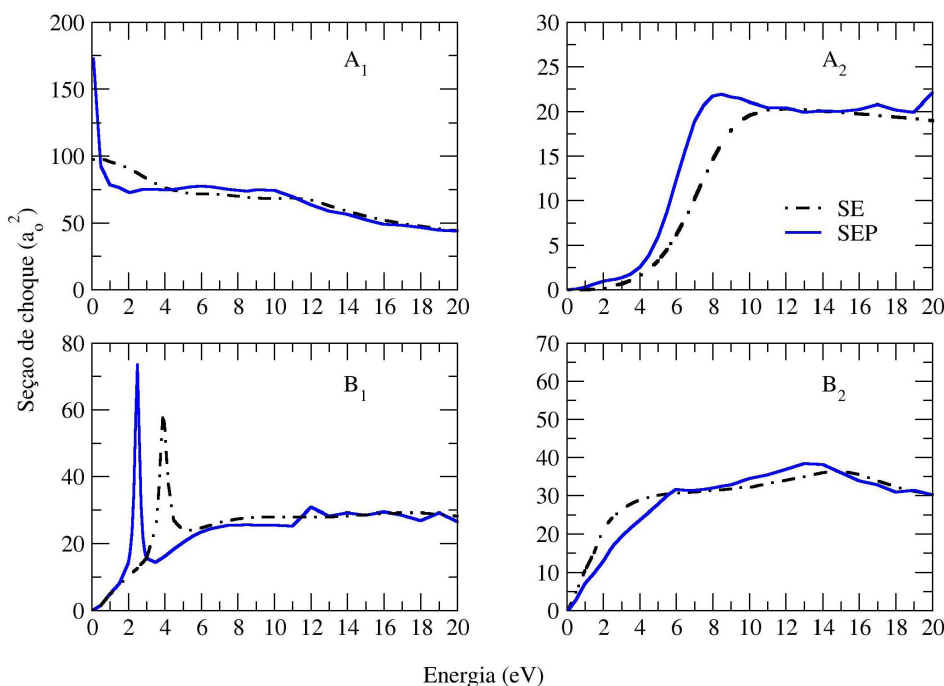


Figura 3.3: Decomposição por simetria da seção de choque integral da acetona. Para as quatro representações irredutíveis do grupo de simetria C_{2v} apresentamos os cálculos de seção de choque integral nas aproximações estático-troca (SE) e estático-troca mais polarização (SEP). Na simetria A_1 , entre 5 e 10 eV, temos uma sobreposição de ressonâncias σ^* . Na Simetria B_1 observamos uma ressonância π^* na posição de 4,0 eV na aproximação SE e 2,4 eV na aproximação SEP.

Ao incluir os efeitos de polarização, temos sistematicamente a ressonância indo para valores de menor energia. Isso ocorre pois ao distorcer a nuvem eletrônica, o elétron incidente passa a sentir um potencial efetivo mais atrativo do que no caso em que os elétrons encontram-se "congelados" (aproximação SE). Este fenômeno pode ser entendido pelo espalhamento por um potencial [38].

Representar um potencial mais atrativo para o elétron é o mesmo que fazer com que o poço da figura 2.2 fique mais fundo. Nesse caso o elétron quando aprisionado ficará mais tempo preso à molécula, se o tempo de aprisionamento é maior, a largura da ressonância deve ser menor. Ao afundar o poço (tornar o potencial mais atrativo) temos a posição da ressonância indo para energias mais baixas.

Para caracterizar as ressonâncias, foi efetuado um cálculo de estrutura eletrônica na aproximação Hartree-Fock utilizando um conjunto de base mínima (STO-3G) [44]. A figura 3.4 ilustra o último orbital molecular desocupado (LUMO²), que é um orbital π^* localizado na dupla ligação C=O. As cores representam o sinal da função na região. O orbital π^* é pertencente a simetria B_1 . Associamos a estrutura mostrada na figura 3.3 a uma ressonância de forma π^* .

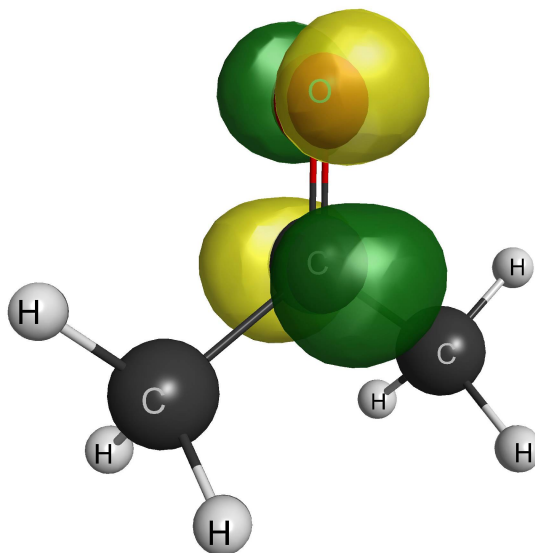


Figura 3.4: Primeiro orbital molecular desocupado da molécula de acetona. O orbital foi obtido a partir de um cálculo de estrutura eletrônica e foi gerado com o programa MacMolPlt.

Para a simetria A_1 observa-se dois ombros em torno de 7,5 e 10 eV, no cálculo estático-troca mais polarização. Para melhor investigar estas estruturas, olhamos a decomposição da seção de choque desta simetria em ondas parciais.

Para o espalhamento por um potencial podemos, de maneira geral, decompor a seção de choque de uma dada simetria em ondas parciais [38]:

$$\sigma(k) = \sum_{l=0}^{\infty} \sigma_l(k) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{4\pi}{k^2} (2l+1) \sin^2(\delta_l) \quad (3.1)$$

onde k é o módulo do vetor de onda do elétron incidente e δ_l é a auto-fase correspondente à onda parcial l . A auto-fase é dependente da energia do elétron incidente ($\delta_l(k)$).

²do inglês *Lowest unoccupied molecular orbital*

Quando há uma ressonância em um determinado l , na posição (energia) da ressonância, σ_l assume seu valor máximo. Da expressão 3.1, observamos que para um dado l , σ_l será máximo se a auto-fase for igual a $\pi/2$. Neste caso a assinatura de uma ressonância será a auto-fase passando por $\pi/2$ na energia da ressonância.

Nas figuras 3.5, 3.6 e 3.7 mostramos as ondas parciais $l = 2$, $l = 3$ e $l = 4$ da seção de choque integral para a simetria A_1 da molécula de acetona. Observamos uma estrutura para $l=2$ e $l=3$ em torno de 7,5 eV, o que sugere a contribuição destas ondas parciais na formação de uma ressonância σ^* nesta energia. Para a onda parcial $l=4$, observamos uma segunda ressonância σ^* em 9,5 eV.

Com o intuito de confirmar a formação destas ressonâncias, apresentamos, as auto-fases para as ondas parciais de $l = 1, 2$ e 3 . Observa-se que as auto-fases das ondas parciais $l=2$ e $l=3$ passam por $\pi/2$ em 7,5 eV. O que indica a formação de uma ressonância σ^* , com contribuição de ambas as ondas parciais, na energia de 7,5 eV. Para a onda parcial $l=4$ a auto-fase passa por $\pi/2$ em 9,5 eV, o que evidencia uma segunda ressonância σ^* .

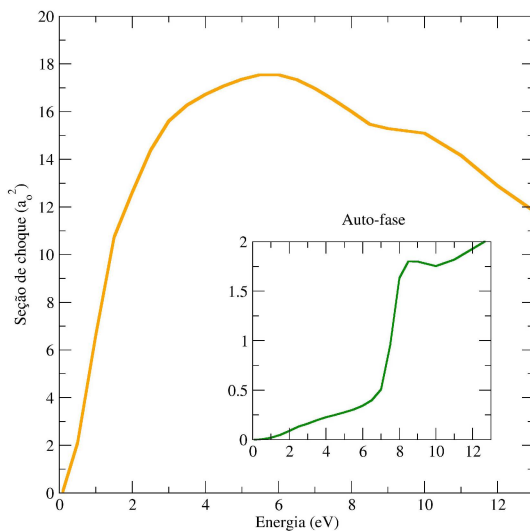


Figura 3.5: Onda parcial $l = 2$ da seção de choque integral da simetria A_1 . Observamos para esta onda parcial uma estrutura ressonante com pico em 6 eV. A respectiva auto-fase passa por $\pi/2$ em 7,5 eV, evidenciando a formação de uma ressonância σ^* .

A figura 3.8 nos mostra a seção de choque elástica integral para a molécula de acetona. A curva SEP foi obtida somando a contribuição de cada simetria para a seção de choque em uma dada energia. Percebemos a ressonância π^* bem pronunciada. Comparamos nosso cálculo com dados experimentais recentes [33], onde são bem visíveis duas estruturas, uma em 6,5 eV e outra em torno de 9 eV. Caracterizamos desta forma, a natureza das ressonâncias observadas nos dados experimentais.

É notória a diferença entre o cálculo apresentado e os dados experimentais. A primeira grande diferença encontra-se na magnitude da seção de choque, os dados expe-

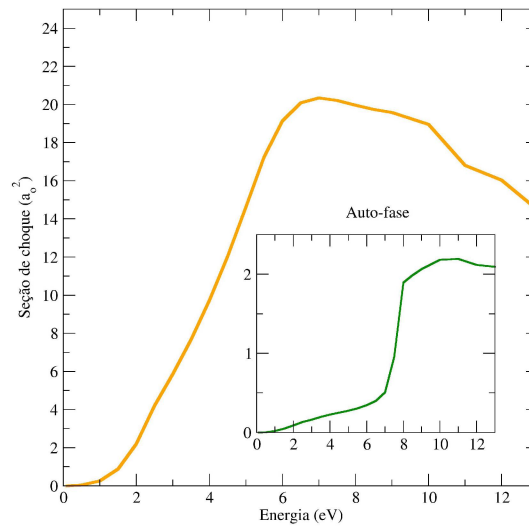


Figura 3.6: Onda parcial $l = 3$ da seção de choque integral da simetria A_1 . Observamos para esta onda parcial uma estrutura ressonante com pico em 7 eV. A respectiva auto-fase passa por $\pi/2$ em 7,5 eV, evidenciando a formação de uma ressonância σ^* .

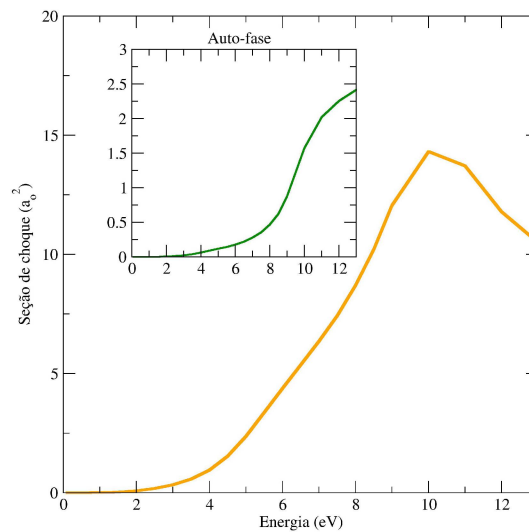


Figura 3.7: Onda parcial $l = 3$ da seção de choque integral da simetria A_1 . Observamos para esta onda parcial uma estrutura ressonante com pico em 9,5 eV. A respectiva auto-fase passa por $\pi/2$ em 9,5 eV, evidenciando a formação de uma ressonância σ^* .

rimentais estão acima do cálculo SEP. Devemos lembrar que o cálculo apresentado é de seção de choque elástica, enquanto o experimento nos trás uma seção de choque total (elástica + inelástica). Temos ainda o fato de que não consideramos no cálculo SEP o efeito de dipolo, que deve aumentar em magnitude a seção de choque integral. Sendo assim, a diferença de magnitude entre o cálculo SEP e os dados experimentais pode ser explicada.

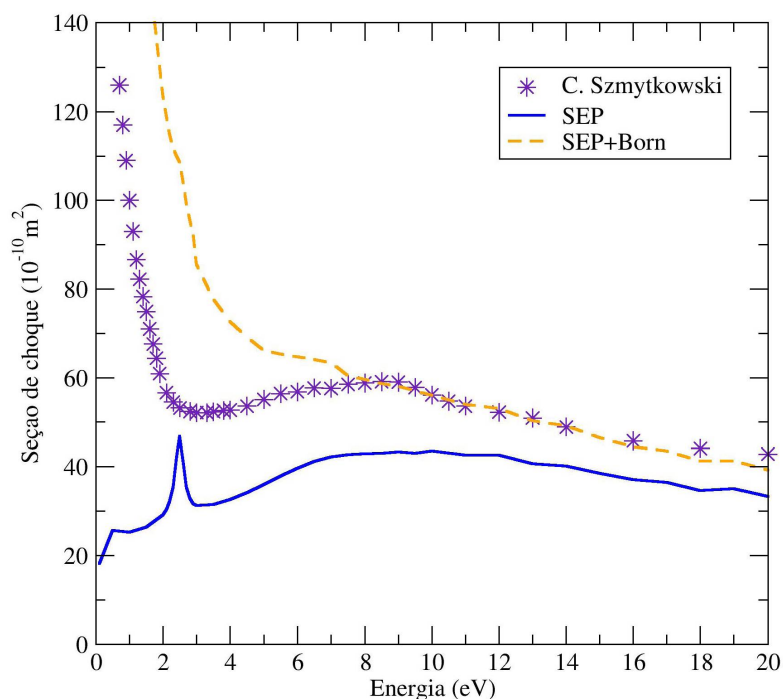


Figura 3.8: A curva azul (—), representa a seção de choque integral elástica na aproximação estático-troca mais polarização. Fica evidente a formação da ressonância π^* em 2,4 eV, um ombro largo em torno de 8,0 eV é originado da sobreposição das ressonâncias σ^* . Na curva violeta (*) apresentamos os dados experimentais obtidos em [33]. é possível observar duas estruturas em torno de 6,5 e 9,0 eV. Na curva laranja (- -) apresentamos a seção de choque integral elástica com correção de Born. Nesta curva fica evidente que o a ressonância π^* fica encoberta pelo efeito do potencial do dipolo elétrico.

Para valores acima de 3 eV o formato das curvas SEP e experimental seguem a mesma tendência. Para valores abaixo de 3 eV a diferença entre a curva experimental e a SEP é muito grande em magnitude. A assinatura de moléculas polares é um crescimento abrupto na seção de choque na direção de energias mais baixas, como mostram os dados experimentais.

Ainda na figura 3.8 mostramos um cálculo na aproximação SEP com a correção de Born (SEP+Born) para levar em conta o potencial do dipolo elétrico. Nota-se que ao incluir o potencial de dipolo, temos a seção de choque elástica crescendo em direção de energias mais baixas. Neste caso, perdemos um pouco do sentido físico, pois o cálculo SEP+Born está acima dos dados experimentais, o que não é fisicamente correto. O fato do cálculo SEP+Born estar acima dos dados experimentais é justificável pois, como mencionado anteriormente, o valor do dipolo elétrico calculado é bem superior ao valor experimental de forma que estamos superestimando o efeito de longo alcance do dipolo

elétrico.

Deve-se ficar atento a dois fatos importantes. Primeiramente temos um bom acordo com o experimento principalmente acima de 6 eV, onde as curvas encontram-se muito próximas. O segundo fato é que ao incluir o efeito do dipolo elétrico mascaramos a ressonância π^* , sendo que os experimentais não conseguem observá-la.

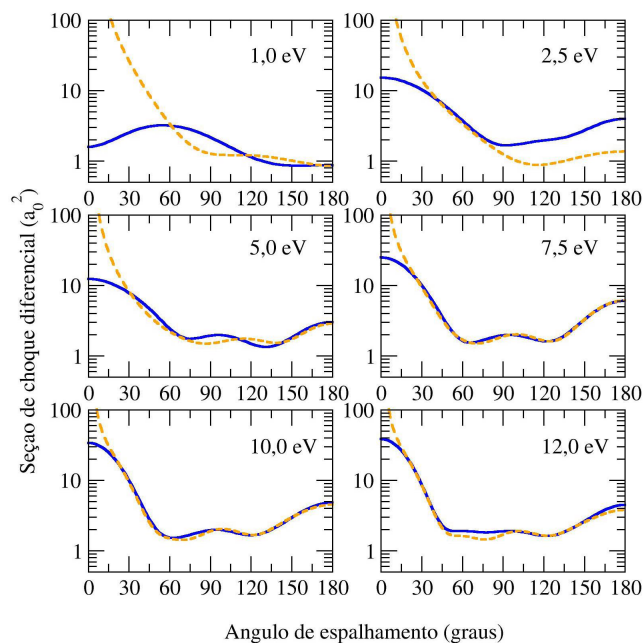


Figura 3.9: Seção de choque diferencial para molécula de acetona. (—) Seção de choque diferencial na aproximação estático-troca mais polarização. (- -) Seção de choque diferencial na aproximação estático troca com correção de Born.

A figura 3.9 apresenta a seção de choque diferencial (DCS³) para a molécula de acetona, nas aproximações SEP e SEP+born. Nota-se que para as energias de 1 eV e 2,5 eV as DCS com e sem correção de Born são completamente distintas, revelando a dificuldade de incluir o efeito do dipolo elétrico. Nesta faixa de energia o efeito do potencial de longo alcance predomina. Para energias a partir de 5 eV temos um bom acordo entre as curvas para ângulos acima de 20°.

Para energias de 5 à 10 eV temos prevalecendo para a seção de choque uma onda do tipo d ($l=2$). Esta denominação em onda s , p , $d...$ advém da expansão da amplitude de espalhamento em ondas parciais, sendo que as ondas que possuem maior contribuição em uma dada energia deixam sua assinatura na DCS, um mínimo associamos a uma onda de $l=1$ e a esta damos o nome de onda p , para onda de $l=2$ nomeamos de onda d e assim por diante.

³do inglês *differential cross section*

3.4 Acetaldeído

3.4.1 Resultados e Discussões

A figura 3.10 mostra a decomposição por simetria da seção de choque elástica integral para a molécula de acetaldeído nas aproximações SE e SEP. Na simetria A' vemos uma estrutura em 4,0 eV na aproximação SE, e a mesma passa para a energia de 1,4 eV na aproximação SEP.

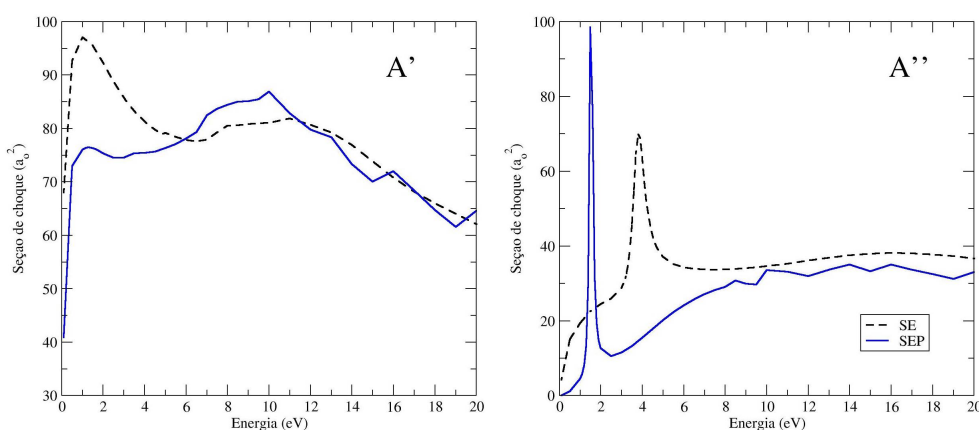


Figura 3.10: Decomposição por simetria da seção de choque integral da molécula de acetaldeído. Na simetria A' , observa-se uma ressonância σ^* em torno de 10 eV nas aproximações estático-troca e estático troca mais polarização. Para a simetria A'' , observa-se uma ressonância π^* em 4 eV na aproximação estático-troca, que na aproximação estático-troca mais polarização vai para a posição de 1,4 eV.

É possível notar, que para as duas representações irredutíveis, a seção de choque oscila a partir de 9 eV. Tais oscilações na seção de choque são chamadas de pseudo-ressonâncias, que ocorrem quando há energia para abertura de outros canais, mas que estão fechados em nosso cálculo. O mesmo fenômeno pode ser observado para a acetona em energias a partir de 11 eV.

Da mesma forma feita para a acetona, realizamos cálculo de estrutura eletrônica com base mínima (STO-3G) para caracterizar a ressonância da simetria A'' . O LUMO para a molécula de acetaldeído é apresentado na figura 3.11, e representa um orbital π^* associado a ressonância.

Para a simetria A' , observamos uma estrutura em torno de 9 eV no cálculo estático-troca mais polarização. Afim de caracterizar a ressonância, buscamos um orbital virtual obtidos em cálculo de estrutura eletrônica, contudo não encontramos nenhum orbital que claramente represente um orbital σ^* . Desta forma, como feito para a simetria A_1 da acetona, olhamos a decomposição da seção de choque em ondas parciais. Fica evidente a formação de uma ressonância ao olharmos a onda parcial $l = 3$ para esta simetria como mostrado na figura 3.12.

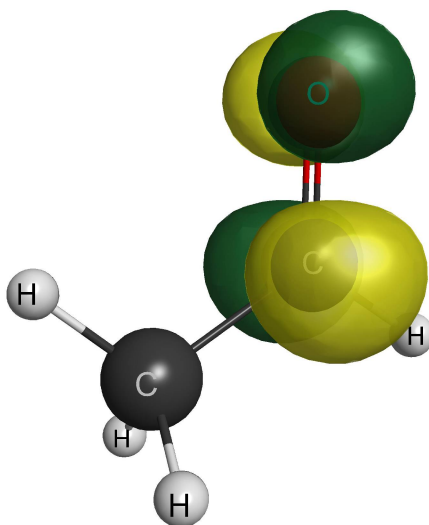


Figura 3.11: LUMO da molécula de acetaldeído.

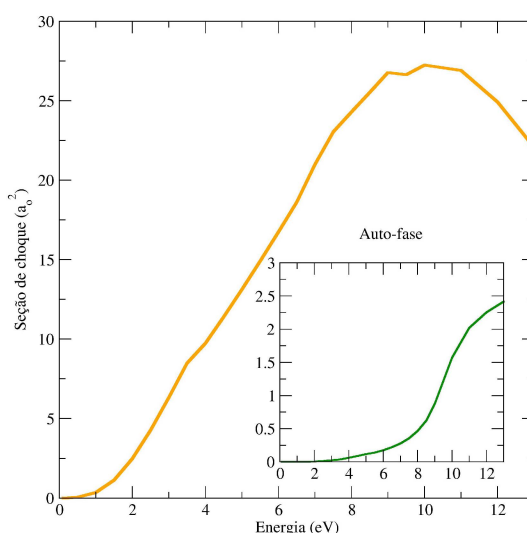


Figura 3.12: Onda parcial $l = 3$ da seção de choque integral da simetria A_1 . Observamos para esta onda parcial uma estrutura ressonante com pico em 10,0 eV. A respectiva auto-fase passa por $\pi/2$ em 10,0 eV, evidenciando a formação de uma ressonância σ^* .

Observamos uma estrutura ressonante em 10,0 eV para a onda parcial $l = 3$. A auto-fase da respectiva onda parcial passa por $\pi/2$ em 10,0 eV, evidenciando a formação de uma ressonância de forma σ^* em energia de 10 eV.

Na figura 3.13 apresenta-se a seção de choque elástica integral na aproximação SEP juntamente com os dados de seção de choque total disponíveis em [33] e o cálculo de seção de choque com a correção do dipolo elétrico. Semelhantemente a acetona, temos o cálculo SEP abaixo dos dados experimentais, sendo que a diferença fundamental está em energias abaixo de 5 eV, onde a seção de choque experimental cresce abruptamente.

Esta diferença como justificado anteriormente vem do fato de não incluirmos o potencial de dipolo em nosso cálculo SEP.

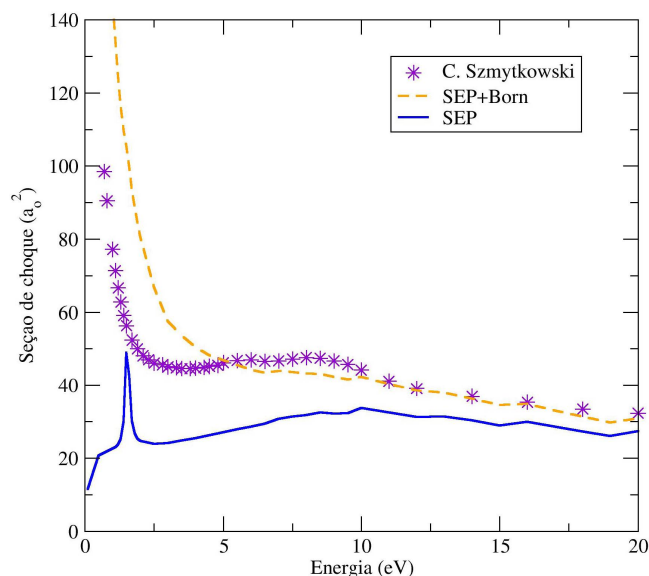


Figura 3.13: A curva azul (—), representa a seção de choque integral elástica na aproximação estático-troca mais polarização. Fica evidente a formação da ressonância π^* em 1,4 eV, um ombro largo em torno de 10,0 eV é originado pela ressonância σ^* . Na curva violeta (*) apresentamos os dados experimentais obtidos em [33]. É possível observar duas estruturas em torno de 6,6 e 8,5 eV. Na curva laranja (- -) apresentamos a seção de choque integral elástica com correção de Born. Nesta curva fica evidente que o a ressonância π^* fica encoberta pelo efeito do potencial do dipolo elétrico

Ao adicionar o efeito do dipolo no cálculo SEP+Born a seção de choque se aproxima dos dados experimentais entrando em bom acordo qualitativo com os mesmos. As duas estruturas em torno de 6,6 e 8,5 eV que estão associadas por Szmytkowski [33] a duas ressonâncias de Feshbach em 6,3 e 6,6 eV e uma ressonância de caroço excitado em 8,5 eV. É importante observar que além das ressonâncias de Feshbach e de caroço excitado, temos ainda uma ressonância de forma σ^* , que contribui na formação dos dois ombros observados nos dados experimentais.

Em cálculos de excitação vibracional do ion negativo do acetaldeído, Dressler e Allan [50] observaram a formação de um série de ressonâncias para a molécula como segue na tabela a seguir:

Na figura 3.14 é mostrada a seção de choque diferencial para as energias de 1,0, 2,5, 5,0, 7,5, 10,0 e 12,0 eV nas aproximações SEP e SEP+Born. Para as energias de 1,0 e 2,5 eV encontramos a mesma dificuldade em descrever a DCS apresentada para a acetona. Para o acetaldeído a partir de 10 eV temos uma contribuição majoritária de ondas tipo

Tabela 3.5: Ressonâncias da molécula de acetaldeído.

Tipo	Dressler e Allan	Presente cálculo
Forma (π^*)	1,3 eV	1,4 eV
Feshbach	6,3 eV	- -
Feshbach	6,6 eV	- -
Forma (σ^*)	6,8 eV	10,0 eV
Caroço excitado	8,1 eV	- -

f , enquanto a acetona na mesma energia apresenta maior contribuição de onda do tipo d

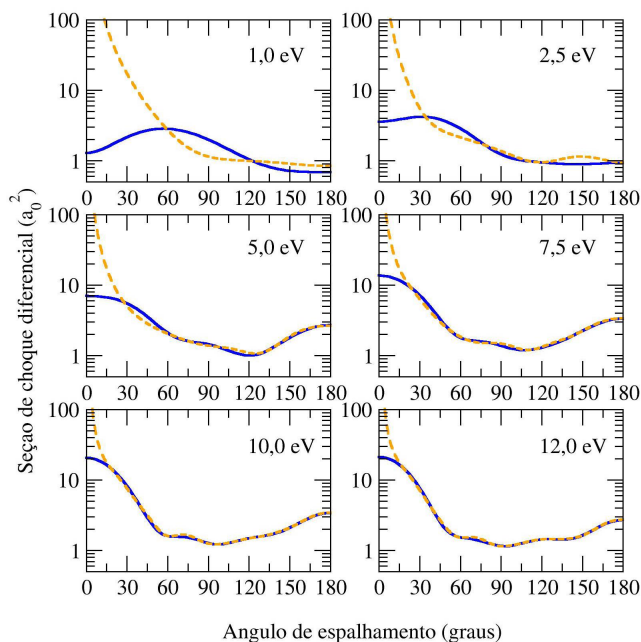


Figura 3.14: Seção de choque diferencial para molécula de acetona. (—) Seção de choque diferencial na aproximação estático-troca mais polarização. (- -) Seção de choque diferencial na aproximação estático troca com correção de Born.

3.5 Efeito Substitucional

Entente-se por efeito substitucional as diferenças nas seções de choque devido à substituição de um átomo ou radical como metil (CH_3), amina (NH_2), hidroxila (OH), etc, por outro. No presente caso substituímos um hidrogênio do acetaldeído por um grupo metil, e desta forma obtemos a acetona.

Na figura 3.15 e 3.16 comparamos as seções de choque integral elástica das duas moléculas, para o presente cálculo e os dados experimentais [33] respectivamente. Duas

são as diferenças principais: a primeira é na magnitude das seções de choque; o grupo metil não parece alterar o formato da curva, mas sim sua intensidade. Ao multiplicar a seção de choque do acetaldeído por um fator de 1.3 [33], vemos que para energias acima de 3 eV as curvas são bastante semelhantes, sendo o grupo metil responsável pelo acréscimo. De maneira simplista, a diferença na magnitude da seção de choque da acetona e do acetaldeído pode ser entendida, pois a acetona possui mais centros espalhadores. Espera-se então, que a seção de choque integral seja de fato maior do que a seção de choque do acetaldeído. A segunda é a posição da ressonância π^* , que difere em aproximadamente 1 eV de uma molécula para a outra. Neste caso o grupo metil de alguma forma altera o potencial efetivo sentido pelo elétron incidente, o que acarreta na mudança na posição da ressonância.

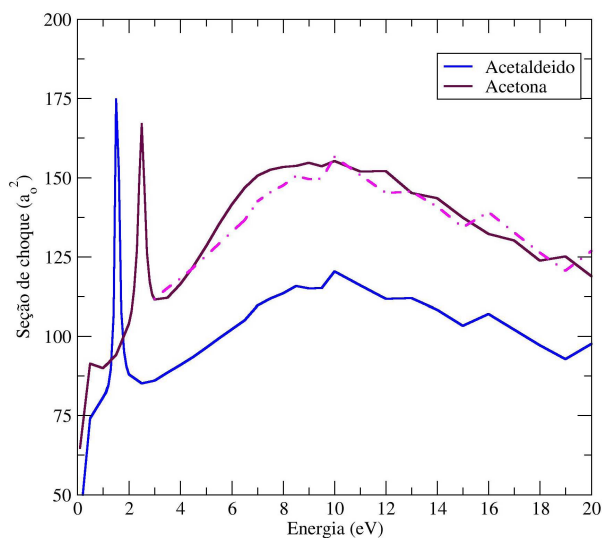


Figura 3.15: Comparação entre a seção de choque integral elástica das moléculas de acetona e acetaldeído. A linha pontilhada foi obtida multiplicando a curva da seção de choque do acetaldeído por um fator de 1,3

Outra diferença observada é na seção de choque diferencial, que para a energia de 10 eV apresenta padrão de onda *d* para a acetona e *f* para o acetaldeído. Podemos entender esta diferença uma vez que, para a acetona, temos uma ressonância σ^* nesta energia, que altera o padrão da onda parcial predominante.

Por fim na figura 3.17 apresentamos as diferenças entre as seções de choque de transferência de momento (MTCS) para as duas moléculas. Percebe-se que em geral a MTCS é maior para a acetona, exceto na energia de 1,5 eV onde a intensidade da seção de choque para a molécula de acetaldeído apresenta um pico de $145 a_0^2$.

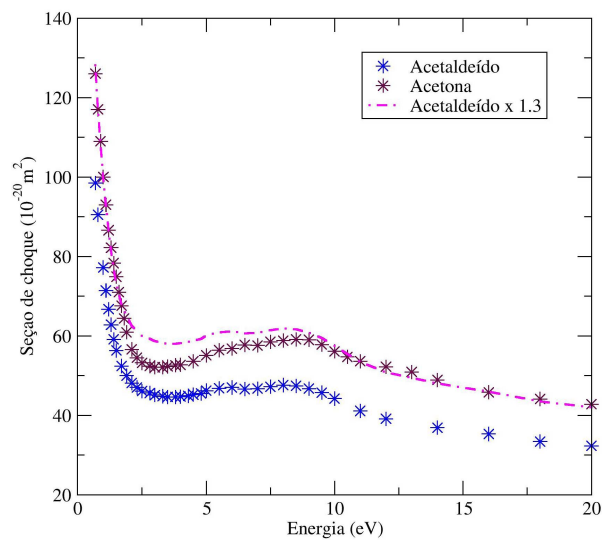


Figura 3.16: Comparação entre a seção de choque total das moléculas de acetona e acetaldeído. A linha pontilhada foi obtida multiplicando a curva da seção de choque do acetaldeído por um fator de 1,3. Os dados, assim como o fator multiplicativo, foram retirados de [33].

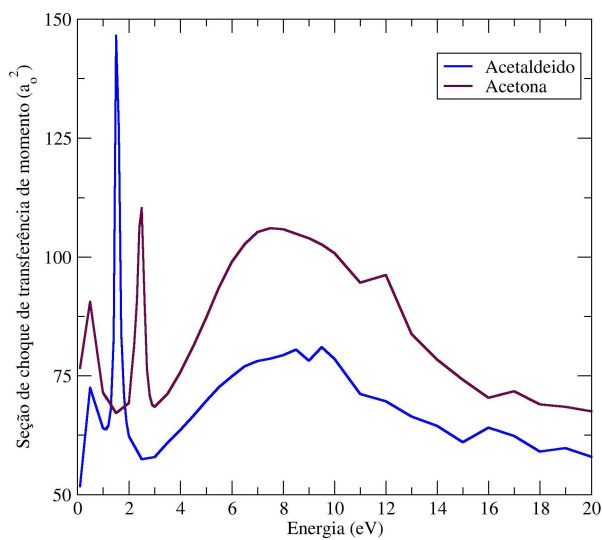


Figura 3.17: Comparação entre a seção de choque de transferência de momento sem correção de Born para as moléculas de acetona e acetaldeído

3.6 Conclusão

Apresentamos as seções de choque integral, de transferência de momento e diferencial para as moléculas de acetona e acetaldeído, identificando uma ressonância de forma π^* para cada molécula: $\pi^*(B_1)$ em 2,5 eV e $\pi^*(A'')$ em 1,5 eV respectivamente. Para a acetona, observamos a formação de duas ressonâncias de forma σ^* em 7,5 e 10 eV. Para o acetaldeído identificamos somente uma ressonância de forma σ^* em 9,0 eV.

De maneira geral com a inclusão do efeito do dipolo permanente temos um bom acordo dos cálculos apresentados com os dados experimentais, sendo que a estrutura observada nos resultados experimentais em torno de 2 eV para a molécula de acetona de fato representa a formação de uma ressonância.

Verificamos ainda a influência da substituição de um átomo de hidrogênio por um grupo metil, sendo que o mesmo provocou um aumento na seção de choque e alterou a energia de formação da ressonância π^* .

Glicocaldeído

4.1 Introdução

O glicocaldeído, por ser o açúcar mais simples e fazer parte da reação de formose [14], que inicia-se com o formaldeído e leva à formação de açúcares complexos assim com a ribose, ganhou muita atenção no estudo da formação de moléculas de relevância biológica. Ainda é incerto o surgimento de biomoléculas complexas, sendo que ainda hoje questões como: Onde, quando, e como moléculas pré-bióticas são formadas, são de grande relevância científica.

O sucesso da vida na terra é baseado na química e foto estabilidade das moléculas pré-bióticas, sem falar nos mecanismos de reprodução dos organismos e da eficiência e seletividade dos processos bioquímicos. Como mencionado anteriormente, uma das questões mais fundamentais é porque a natureza escolheu certas moléculas para tomar papel de pré-biótica e não tantas outras. Para compreender as preferências da natureza ao escolher suas moléculas se faz necessário o estudo de diferentes isômeros, confôrmeros, tautômeros, assim como o estudo de substituições de átomos e grupos funcionais [13].

Parte do desafio de compreender a formação destas biomoléculas é detectar seus precursores no meio interestelar. O glicocaldeído já havia sido detectado em dois locais no espaço, na direção do centro de nossa galáxia em uma nuvem molecular SgrB2(N) [23], e em um núcleo molecular quente G31.41+0.31 [24]. Recentemente esta molécula foi detectada em uma protoestrela tipo sol [25], revelando a complexidade química associada a formação de análogos ao sistema solar.

Para auxiliar no entendimento de processos de interação do glicocaldeído com elétrons, Ptasińska *et.al* [56] realizaram estudos de ionização por impacto de elétrons com o monômero e o dímero de glicocaldeído. Em outro trabalho Ptasińska e co-autores [28] forneceram dados de DEA para monômeros e dímeros de glicocaldeído (em fase gasosa) na faixa de energias até 12 eV.

O glicolaldeído possui quatro conformêros [26] e tem a tendência de formar dímeros estáveis na forma cíclica e com ligações tipo hidrogênio [27] revelando a complexidade estrutural desta molécula.

Neste capítulo o leitor vai encontrar um estudo de espalhamento elástico de elétrons pelos quatro conformêros do glicolaldeído e pelas duas formas de dímeros. Revelamos a formação de duas ressonâncias de forma para os monômeros, uma única ressonância para o dímero de cadeia fechada e quatro ressonâncias para o dímero com ligação de hidrogênio.

4.2 Monômeros de Glicolaldeído

4.2.1 Procedimentos Computacionais

As geometrias utilizadas nos cálculos de estrutura eletrônica, assim como nos cálculos de espalhamento, foram obtidas através de um cálculo de otimização de geometria na aproximação de Hartree-Fock com teoria de perturbação de Moller-Plesset de segunda ordem (MP2). Para o cálculo citado foi utilizado o conjunto de funções de base atômica aug-cc-PVDZ¹ realizado com o pacote GAMESS [52]. Utilizamos a mesma base para todas as moléculas deste capítulo, sendo que a base escolhida é a mesma base utilizada por Freitas *et. al.* [11] no estudo de dímeros de ácido fórmico e formamida.

As geometrias encontradas para os monômeros encontram em seus mínimos, evidência disto são as frequências vibracionais positivas encontradas nos cálculos para os quatro conformêros. O conformêro Cis-cis é o mais estável na fase gasosa, possuindo a menor energia total dentre os quatro conformêros estudados como segue na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Energia total (em elétron-volt) dos conformêros de glicolaldeído.

Conformêro	Energia total
cc	-227,8672424046
tt	-227,8640317111
tg	-227,8633186617
ct	-227,8602969655

Os conformêros Cis-cis (cc), Trans-trans (tt) e Cis-trans (ct) pertencem ao grupo de simetria C_s e possuem duas representações irredutíveis, A' e A'' enquanto o conformêro Trans-gauche (tg) pertence ao grupo pontual C_1 possuindo somente a operação de simetria identidade. A geometria dos conformêros é mostrada na figura 4.1.

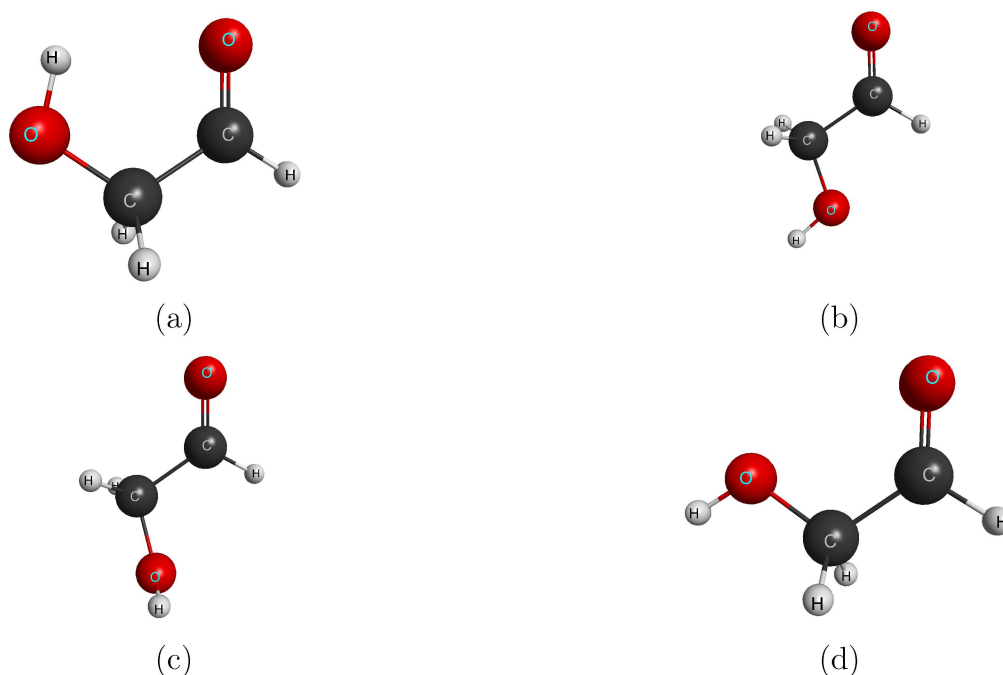
Para os cálculos de estrutura eletrônica e de espalhamento, foi utilizado o conjunto de funções gaussianas-cartesianas $5s5p3d$ (conforme tabela 4.2) para representar os elétrons de valência dos átomos de carbono e oxigênio. A fim de substituir os elétrons de caroço utilizamos pseudopotenciais de BHS. Para o Hidrogênio utilizamos a base $4s/3s$ com uma

¹do inglês *augmented correlation-consistent basis set*

Tabela 4.2: Conjunto de funções de base gaussianas-cartesianas empregadas para os átomos de Carbono e Oxigênio

Tipo	Expoente Carbono	Expoente Oxigênio
s	12,49628	16,05878
s	2,470286	5,920242
s	0,614028	1,034907
s	0,184028	0,316843
s	0,039982	0,065203
p	5,228869	10,14127
p	1,592058	2,783023
p	0,568612	0,841010
p	0,210326	0,232990
p	0,072250	0,052211
d	1,794795	1,698024
d	0,420257	0,455259
d	0,101114	0,146894

função do tipo p , os coeficientes das funções de base para o Hidrogênio encontram-se na tabela 4.3.

**Figura 4.1:** Estrutura geométrica dos conformêros do glicolaldeído: (a) cis-cis (cc); (b) trans-trans (tt); (c) trans-gauche (tg); (d) cis-trans (ct).

As diferentes estruturas foram tratadas de mesma forma (mesmo conjunto de funções de base). Contudo, os conformêros apresentam diferentes valores para o momento de dipolo permanente (tabela 4.4)

Nos cálculos de espalhamento na aproximação estático-troca mais polarização, fo-

Tabela 4.3: Conjunto de funções de base gaussiana-cartesiana empregadas para o átomo de Hidrogênio

Tipo	Expoente	Coefficiente
s	13,3615	0,130844
s	2,01330	0,921539
s	0,4538	1,000000
s	0,1233	1,000000
p	0,750000	1,000000

Tabela 4.4: Valores dos momentos de dipolo permanente dos conforméros de glicolaldeído.

Confórmero	Dipolo elétrico (D)
cc	3,03
tt	3,39
ct	4,89
tg	2,12

ram utilizados IVO's para representar os orbitais de partícula e de espalhamento. Foram selecionados todos os IVO's com energia menor que 0,9 hartree, gerando um total de 11.504 configurações para os conforméros pertencentes ao grupo pontual C_s . Sendo 6.181 configurações para a simetria A' e 5.323 configurações para a simetria A'' . Para as simetrias que possuem a ressonância π^* foram consideradas apenas excitações do tipo singlete. Para o conforméromo tg foi gerado um total de 10.646 configurações, tomamos para tanto a mesma energia de corte dos demais conforméros.

4.2.2 Resultados e Discussões

Na figura 4.2 apresentamos a seção de choque integral elástica na aproximação SE e SEP para a simetria A' dos conforméros do grupo pontual C_s na faixa de energia de 1 eV até 20 eV para aproximação SE e 15 eV para a aproximação SEP. Os três conforméros apresentam uma ressonância em torno de 12 eV na aproximação SE, esta estrutura acaba descendo em energia na aproximação SEP, ficando em torno de 10 eV.

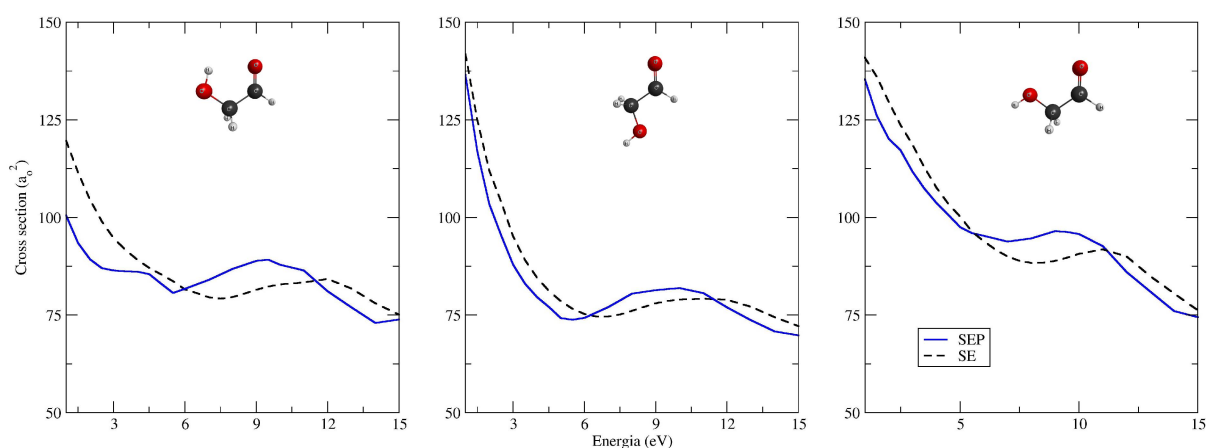


Figura 4.2: Seção de choque integral elástica nas aproximações SE e SEP para a simetria A' dos conforméros pertencentes ao grupo C_s . cc a esquerda, tt ao centro e ct a direita. Nos três conforméros

A figura 4.3 apresenta a seção de choque integral elástica na aproximação SE e SEP para a simetria A'' dos conforméros pertencentes ao grupo pontual C_s na faixa de energia de 0,1 eV até 10,0 eV. Os três conforméros apresentam uma ressonância em valores baixos de energia. Na aproximação SE as ressonâncias encontram-se em 2,8, 2,9 e 3,3 eV para os conforméros cc, tt e ct respectivamente. Ao incluir efeitos de polarização as estruturas tornam-se mais finas e mais pronunciadas indo sistematicamente para energias mais baixas. Na aproximação estático-troca mais polarização as ressonâncias encontram-se em 1,1, 1,3, e 1,6 eV para os conforméros cc, tt, ct respectivamente. Vale notar que para simetria A'' as curvas na aproximações SE e SEP se tornam semelhantes a partir de 9 eV.

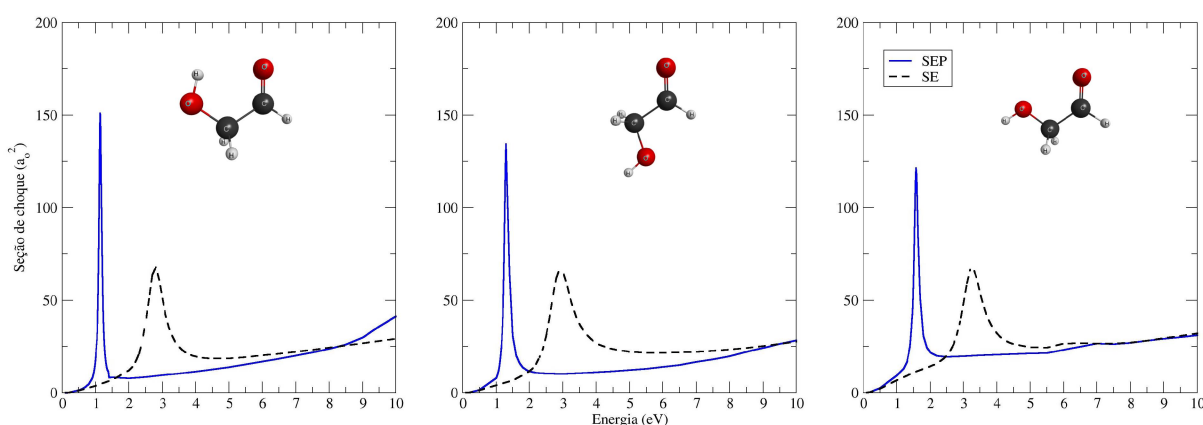


Figura 4.3: Seção de choque integral elástica nas aproximações SE e SEP para a simetria A'' dos conforméros pertencentes ao grupo C_s . Cc a esquerda, tt ao centro e ct a direita

Na figura 4.4 é mostrada a seção de choque integral para o conforméro tg, pertencente ao grupo pontual C_1 . Na aproximação SE, observa-se duas ressonâncias, a primeira em 2,7 eV e a segunda, mais larga, em torno de 12 eV. No cálculo SEP as ressonâncias,

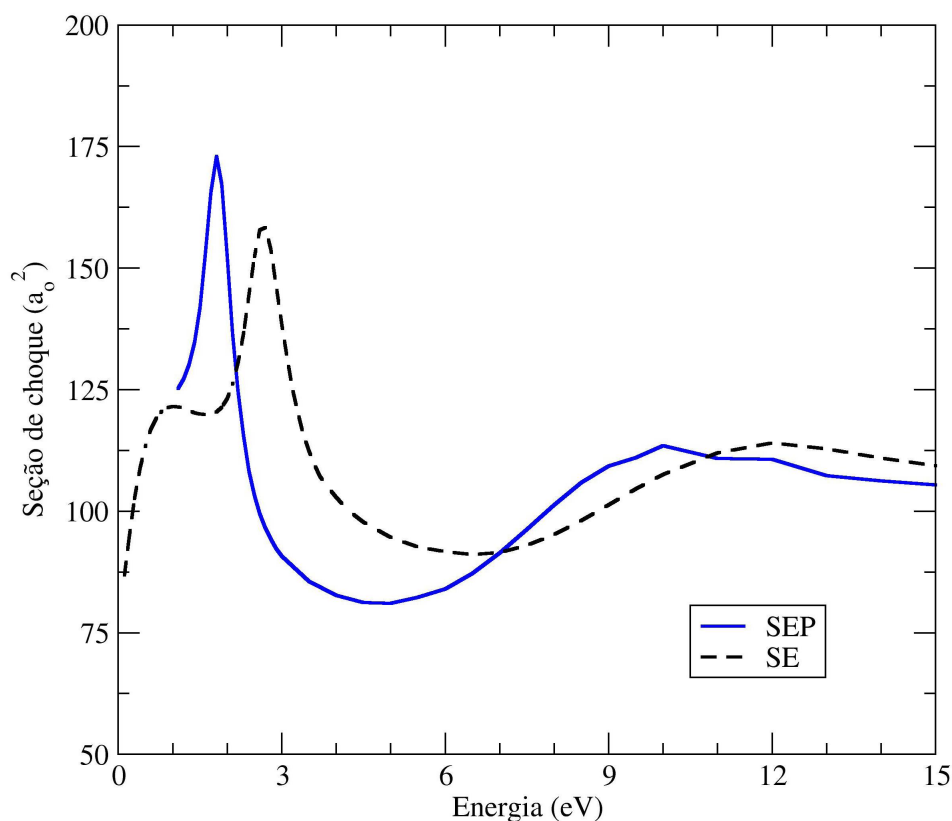


Figura 4.4: Seção de choque integral elástica nas aproximações SE e SEP para o conformero tg.

assim como nos outros conformeros, encontram-se em energias mais baixas quando comparado aos cálculos SE. Para o cálculo SEP as ressonâncias encontram-se em 1,85 e 10 eV.

A fim de caracterizar as ressonâncias presente nos conformeros, adotamos o mesmo processo de cálculo de estrutura eletrônica com base mínima (STO-3G) adotado para acetona e acetaldeído (Capítulo 3).

Na figura 4.5, apresentamos o LUMO para os conformeros de glicolaldeído. Associamos este orbital vazio à ressonância de menor energia. Este orbital é responsável pela captura do elétron e consequentemente pela formação de uma ressonância π^* na simetria A'' para os conformeros do grupo pontual C_s .

A figura 4.6 mostra o LUMO+1 para os conformeros do glicolaldeído associado às ressonâncias presentes na simetria A' nas moléculas pertencentes ao grupo pontual C_s . Vale notar que, apesar da semelhança entre os orbitais, as ressonâncias possuem energias distintas.

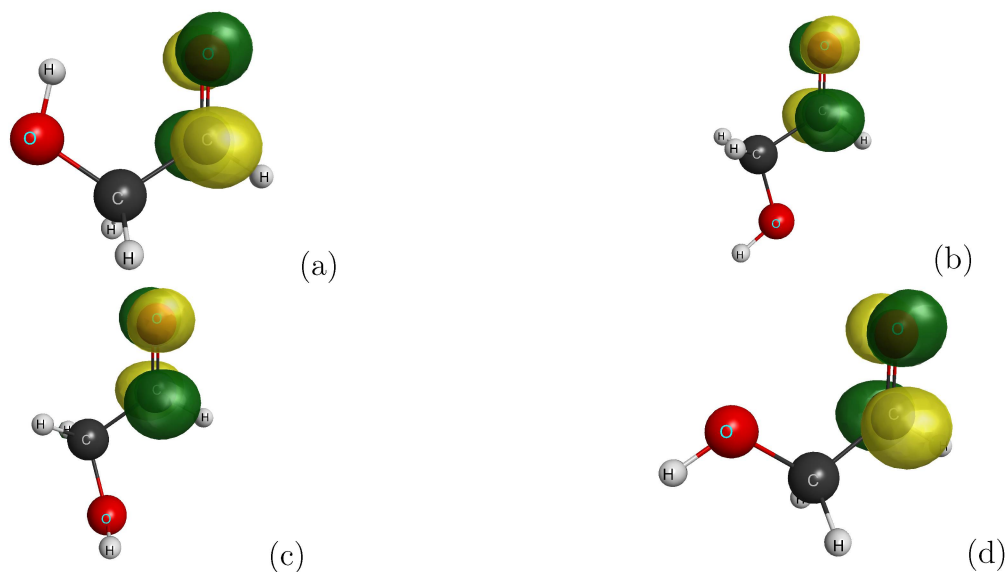


Figura 4.5: Orbital π^* (LUMO) para o conformeros: (a) cc, (b) tt, (c) tg e (d) ct .

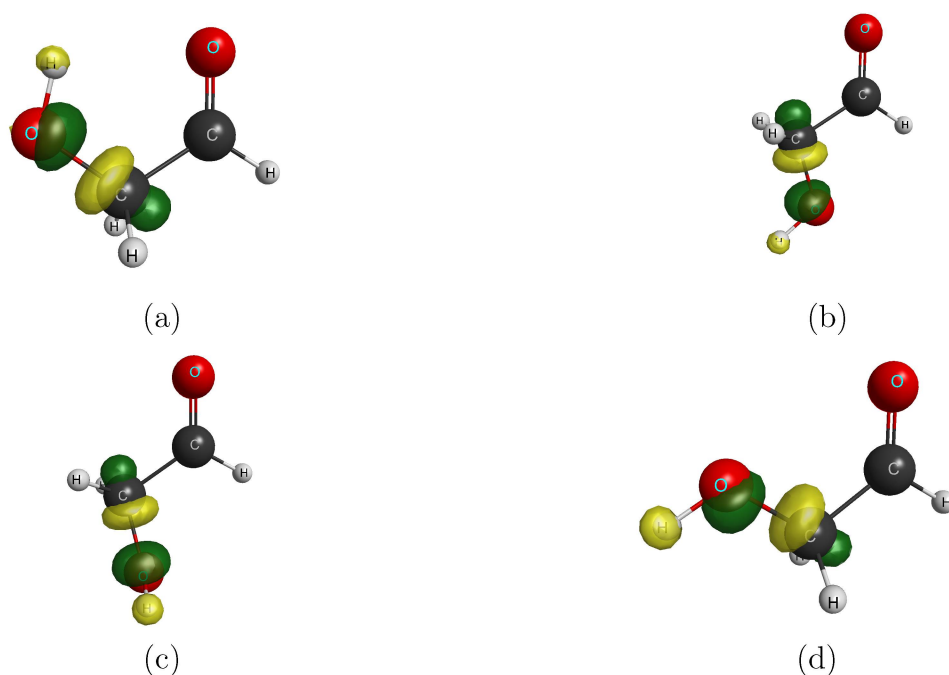


Figura 4.6: Orbital σ^* (LUMO+1) para o conformeros: (a) cc, (b) tt, (c) tg e (d) ct .

A figura 4.7 foi retirada de [28] e mostra resultados da contagem de íons no experimento de DEA com moléculas de glicolaldeído, sendo que a linha tracejada é referente ao monômero e a linha cheia ao dímero. Podemos observar que para o monômero existe um pico de dissociação em 1 eV, o qual associamos a formação da ressonância π^* , sendo que essa dissociação deve ser da forma indireta. Ao leitor atento, salta aos olhos que a energia do pico de dissociação é muito próximo da energia de formação da ressonância π^* do conformero cc, que justamente é o mais estável e abundante na fase gasosa [26].

Nota-se ainda que há um pico de DEA em torno de 10 eV, coincidente com a

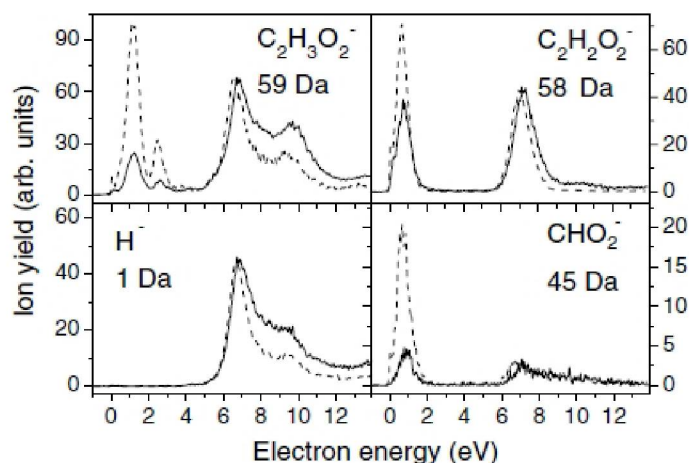


Figura 4.7: Curva de eficiência dos fragmentos negativos $C_2H_3O_2^-$, $C_2H_2O_2^-$, CHO_2^- e H^- , formados por DEA por monômeros (linha tracejada) e dímeros (linha cheia) de glicolaldeído.

energia da ressonância σ^* dos monômeros, sendo que podemos associar este pico a uma dissociação direta via ressonância σ^* .

Vale observar que o DNA tem um pico de DEA em torno de 10 eV [4] e que a quebra da fita se dá na ligação C-O da ribose com o grupo fosfato [7]. A quebra é originada pela captura do elétron na base nitrogenada via ressonância de forma. O glicolaldeído, assim como a ribose é um açúcar, e por apresentar ressonâncias π^* e σ^* , sendo a σ^* em 9,0 eV, constitui um sistema de interesse para o estudo do processo de DEA do DNA.

4.2.3 Conclusão

Mostramos a formação de duas ressonâncias de forma para os confórmeros de glicolaldeído, sendo uma π^* e outra σ^* . A geometria da molécula tem influência na posição da ressonância de baixa energia (π^*), como mostrato na tabela 4.5.

O mesmo não ocorre com a ressonância σ^* que fica centrada em 10 eV em todos os confórmeros. Caracterizando as ressonâncias do glicolaldeído podemos compreender melhor o processo de DEA sofrido pelo mesmo, e ganhamos com isso um modelo para estudar a dissociação do DNA.

Tabela 4.5: Energias em elétron-volt da ressonância π^* nas aproximações SE e SEP para os monômeros de glicolaldeído

	cc	tt	ct	tg
SE	2,8	2,9	3,3	2,7
SEP	1,1	1,3	1,6	1,8

4.3 Dímero de Glicolaldeído

4.3.1 Procedimentos Computacionais

Assim como para os monômeros, obtivemos a geometria dos dímeros com cálculo de estrutura eletrônica utilizando o mesmo nível de cálculo e o mesmo conjunto de funções de base atômica, sendo que a estrutura inicial do dímero com ligação de hidrogênio (DLTH) foi obtido a partir de [27]. Para os cálculos de estrutura eletrônica e espalhamento foi necessário diminuir o número de funções de base para representar os elétrons de valência, por serem sistemas grandes.² A base utilizada para descrever estes elétrons foi $5s5p1d$ para os átomos de carbono e oxigênio, cujos coeficientes estão na tabela 4.6 e para representar os elétrons do hidrogênio utilizamos apenas funções do tipo s cujos expoentes e coeficientes são mostrados na tabela 4.7.

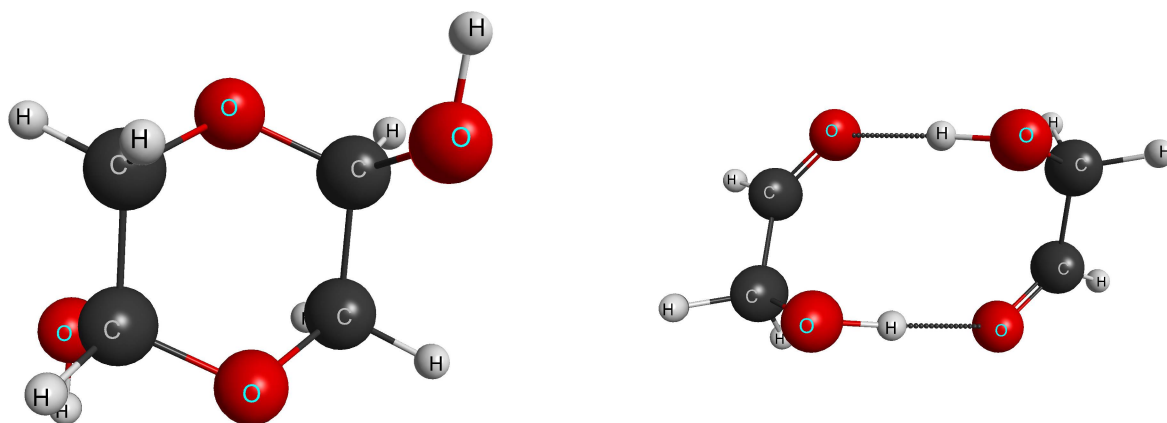


Figura 4.8: Geometria dos dímeros do glicolaldeído. 2,5-dihidroxi-1,4-dioxano a esquerda e dímero com ligação tipo hidrogênio (DLTH) a direita

A molécula 2,5-dihidroxi-1,4-dioxano pertence ao grupo pontual C_i tendo como única operação de simetria um ponto de inversão com representações irredutíveis A_u e A_g , e neste caso não possui momento de dipolo permanente. O DLTH pertence ao grupo de simetria C_2 com representações irredutíveis A e B . O momento de dipolo calculado foi de 4,27 D. Como objetivo aqui é caracterizar as ressonâncias, e tendo em vista o que aprendemos no capítulo 3 que o efeito do potencial de dipolo pode mascarar as mesmas, não foi adotado o procedimento de Bron-closure.

Para o cálculo de espalhamento na aproximação estático-troca mais polarização utilizamos os IVO's como orbitais de partícula e de espalhamento. Para a escolha dos IVO's procuramos obter o mesmo número de configurações de um monômero para cada simetria do dímero. Para cada representação irredutível dos dímeros foi totalizado um conjunto de 10008 configurações.

²entenda grande como um sistema que demanda muito em termos computacionais.

Tabela 4.6: Conjunto de funções de base gaussianas-cartesianas empregadas para os átomos de Carbono e Oxigênio

Tipo	Expoente Carbono	Expoente Oxigênio
s	12,49628	16,05878
s	2,470286	5,920242
s	0,614028	1,034907
s	0,184028	0,316843
s	0,039982	0,065203
p	5,228869	10,14127
p	1,592058	2,783023
p	0,568612	0,841010
p	0,210326	0,232990
p	0,072250	0,052211
d	0,168297	0,327744

Tabela 4.7: Conjunto de funções de base gaussianas-cartesianas empregadas para o átomo de Hidrogênio

Tipo	Expoente	Coefficiente
s	13,3615	0,130844
s	2,01330	0,921539
s	0,4538	1,000000
s	0,1233	1,000000

4.3.2 2,5-dihidroxi-1,4-dioxano - Resultados e discussões

Na Figura 4.9 mostramos a decomposição por simetria da seção de choque para o dímero de cadeia fechada do glicolaldeído. Na simetria *Ag* os cálculos SE e SEP nos resultam em valores de seção de choque semelhantes. É possível observar que nesta mesma simetria temos um largo ombro com máximo centrado em aproximadamente 14 eV que vai para 13 eV no cálculo SEP. Para a simetria *Au* é possível observar duas estruturas no cálculo SE, sendo a primeira centrada em 3 eV e a segunda em 12 eV, no cálculo SEP a primeira estrutura não se pronuncia tanto enquanto a segunda fica centrada em 9 eV.

Como vimos no capítulo 3, assim como para os monômeros do glicolaldeído, a presença de uma ressonância π^* está associada ao aprisionamento do elétron em um orbital localizado em uma dupla ligação. No caso do dímero de cadeia fechada, ao ligar dois monômeros, perde-se a dupla ligação e, portanto, já espera-se que não haverá a formação de ressonâncias π^* para esta molécula.

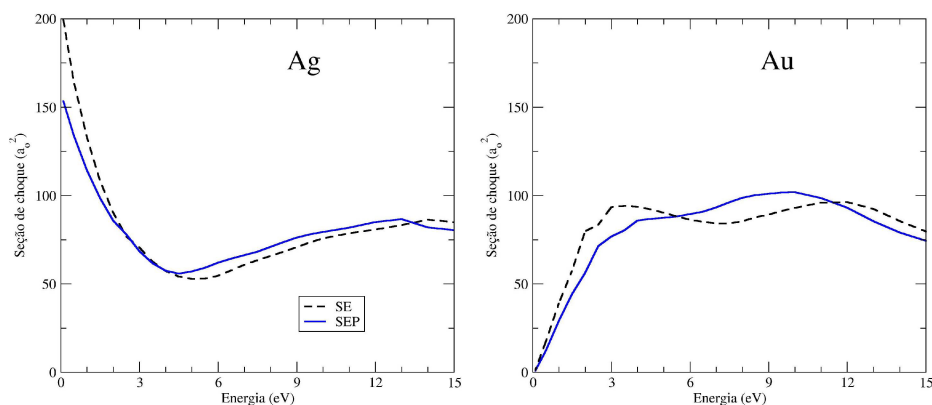


Figura 4.9: Decomposição por simetria da seção de choque integral para o 2,5-dihidroxi-1,4-dioxano. Simetria Ag à esquerda e simetria Au à direita.

Tomando com ponto de partida o monômero de glicolaldeído, mesmo que intuitivamente podemos buscar ao menos uma ressonância σ^* , e esta deve necessariamente aparecer na simetria Ag .

Na figura 4.10 mostramos o LUMO+2 para o dímero de glicolaldeído. Este orbital vazio possui um caráter anti ligante e pertence a simetria Ag . Como pode-se observar o orbital está basicamente localizado na ligação C-O, assim como o orbital responsável pela ressonância σ^* dos monômeros. Entretanto, não temos nenhuma evidência da formação de ressonâncias de forma para este dímero.

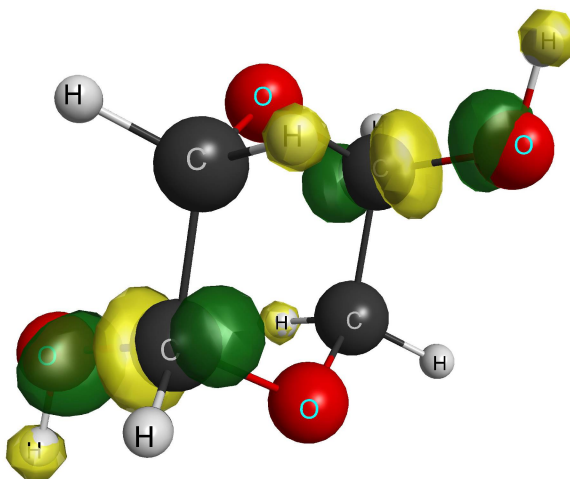


Figura 4.10: Orbital σ^* (LUMO+2) do 2,5-dihidroxi-1,4-dioxano.

4.3.3 Dímero com ligação tipo hidrogênio - Resultados e discussões

Na figura 4.11, mostramos a seção de choque elástica integral para as simetrias A e B do DLTH, dentro das aproximações SE e SEP para energias de 1 eV à 15 eV. Na simetria A vemos a formação de três estruturas: a primeira de intensidade $179 a_0^2$ e energia de 3,0 eV, a segunda centrada em 7,5 eV e a terceira em 11 eV. No cálculo SEP as ressonâncias estão localizadas em 1,88, 7,0 e 10,5 eV respectivamente.

Para a simetria B , vemos apenas uma ressonância em 3,0 e 2,5 eV para as aproximações SE e SEP respectivamente. É importante observar que, para esta mesma simetria, a partir de 7 eV temos o surgimento de pseudo ressonâncias, indicando que outros canais além do elástico já possuem energia para estar aberto, mas os consideramos fechados.

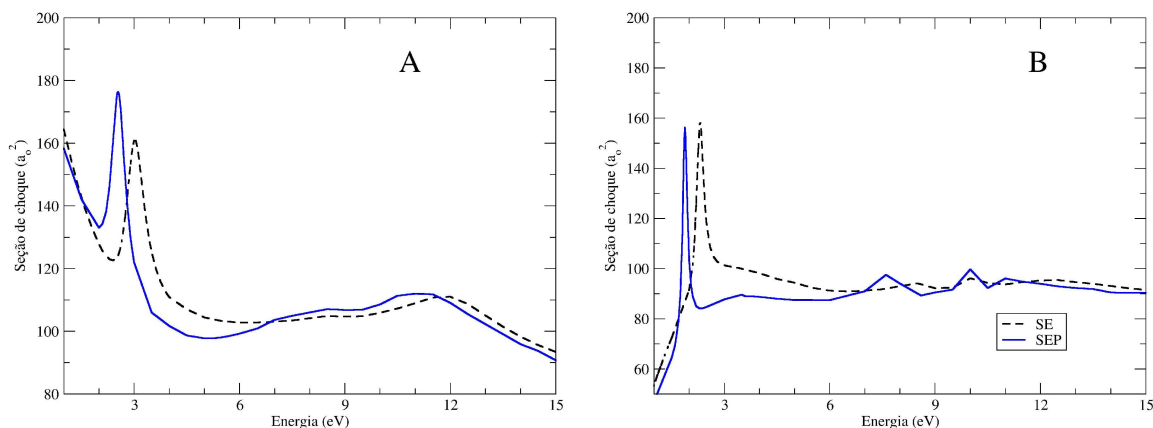


Figura 4.11: Decomposição por simetria da seção de choque integral para o DLTH. Simetria A à esquerda e simetria B à direita.

Novamente, apelamos para a intuição do leitor para esclarecer alguns detalhes. Como o DLTH é gerado a partir de dois monômeros sem alterar sua estrutura química (ligações químicas), seria natural esperar o aparecimento de duas ressonâncias π^* , uma em um monômero e a segunda no outro. O mesmo deveria ocorrer com as ressonâncias σ^* . Em estudo de espalhamento de elétrons por dímeros de ácido fórmico e formamida Freitas *et. al* [11] mostraram que os orbitais π^* do dímero formam-se a partir de uma sobreposição dos orbitais π^* dos monômeros. Para o dímero de ácido fórmico, as ressonâncias encontram-se uma acima e outra a baixo da posição da ressonância do monômero.

Como podemos ver na figura 4.12 o LUMO e o LUMO+1 do dímero (DLTH) estão localizados no dímero (os orbitais π^* na ligação C=O e os orbitais σ^* na ligação C-O), o LUMO pertence a simetria B enquanto o LUMO+1 à simetria A . O mesmo ocorre com os orbitais LUMO+2 e LUMO+3, que se localizam na molécula, mantendo-se na ligação C-O, assim como nos monômeros. Contudo estes dois orbitais pertencem a simetria A ,

apesar de não haver, a princípio, nenhuma proibição das duas ressonâncias ocorrerem na mesma simetria.

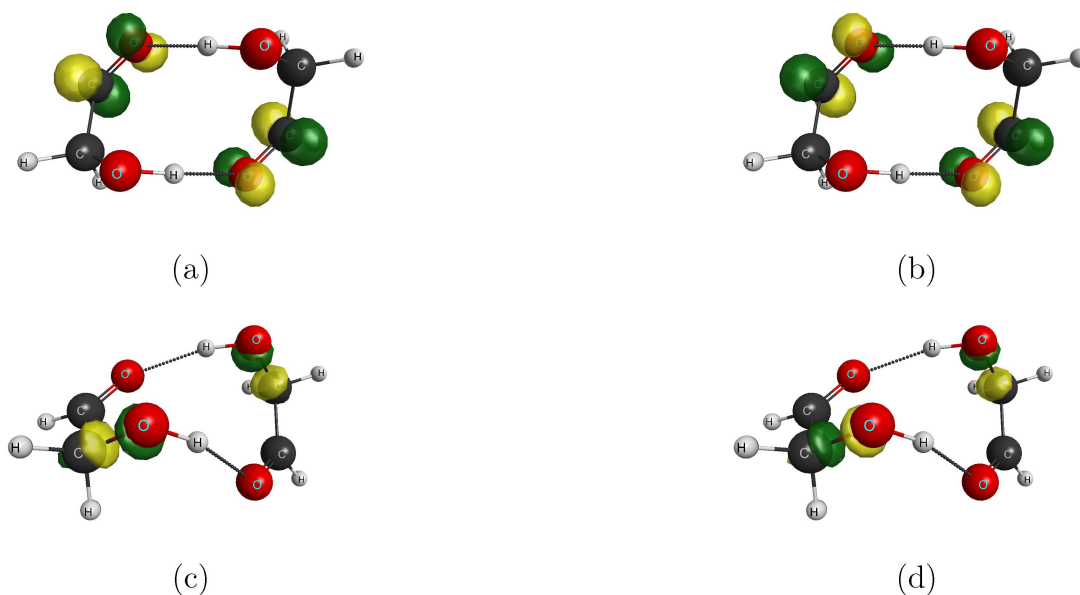


Figura 4.12: Primeiros orbitais desocupados do DLTH (a) LUMO; (b) LUMO+1; (c) LUMO+2; (d) LUMO+3.

Apesar de parecer natural comparar a energia das ressonâncias do DLTH com as do glicolaldeído, não a faremos pois o monômero que da origem ao DLTH não é nenhum dos conformêros apresentados na seção anterior. Neste caso o monômero que gera o DLTH seria algo entre os conformêros cc e ct, sendo que o hidrogênio da ligação OH deve estar fora do plano da molécula. Como vimos anteriormente o simples fato de tirar o hidrogênio do plano da molécula tem implicações na posição da ressonância. Basta perceber a diferença no valor da ressonância π^* dos monômeros tt e tg que é de aproximadamente 0,5 eV.

4.3.4 Conclusão

Não observamos a formação de ressonâncias σ^* na molécula 2,5-dihidroxi-1,4-dioxano, apesar de possuir um orbital virtual que encontra-se nas ligações C-O da molécula e possuem uma geometria semelhante ao orbital encontrado nos monômeros. Notamos a ausência de ressonâncias π^* nesta molécula decorrente da falta de duplas ligações na molécula.

Para o DLTH observamos a formação de quatro ressonâncias de forma, sendo duas π^* e duas σ^* conforme a tabela 4.8. Observou-se que a formação da ressonância π^* é oriunda da combinação das ressonância π^* dos monômeros, o mesmo ocorre com as ressonâncias σ^* , com a diferença de que estas se encontram na mesma simetria.

Tabela 4.8: Energia das ressoâncias do DLTH

Ressonância	SE (eV)	SEP (eV)
$\pi^*(B)$	2,3	1,88
$\pi^*(A)$	3,0	2,5
$\sigma_1^*(A)$	7,5	7,0
$\sigma_2^*(A)$	11,0	10,0

Conclusões

O método multicanal de Schwinger implementado com pseudopotenciais de BHS é uma ferramenta útil na descrição do processo de espalhamento elástico de elétrons de baixa energia por moléculas poliatômicas. Observou-se para todos os sistemas estudados a importância do efeito de polarização da nuvem eletrônica na caracterização de ressonâncias de baixa energia.

Foi observada a formação de uma ressonância de forma π^* localizada na ligação C=O para as moléculas de acetona e acetaldeído nas energias de 2,4 e 1,4 eV respectivamente. Uma análise dos LUMOS destas moléculas nos mostra que a forma do orbital responsável pelo aprisionamento do elétron é semelhante, centrado na ligação C=O. Para acetona, identificamos e caracterizamos duas ressonâncias de forma σ^* nas energias de 7,5 e 9,5 eV. Para o acetaldeído identificamos a formação de uma ressonância de forma σ^* com energia de 10,0 eV.

Para incluir o efeito de longo alcance do potencial de dipolo das moléculas utilizamos o procedimento Born-closure. Comparando com os dados experimentais notamos que este efeito tem grande importância na seção de choque no regime de baixa energia. O efeito do potencial de longo alcance da molécula pode mascarar a formação de ressonâncias, fazendo dos métodos teóricos uma grande ferramenta no estudo de colisões no regime de baixa energia.

Comparando a seção de choque integral, diferencial e de transferência de momento percebemos a influência do grupo metil na descrição do processo de espalhamento. A adição deste grupo na molécula de acetaldeído resulta na molécula de acetona fazendo com que a ressonância suba 1 eV em energia. Em geral esta adição provoca um aumento de 30% na seção de choque integral, mudando o padrão de onda d para onda f para a energia de 10 eV.

Em relação a molécula de glicolaldeído, observou-se a formação de duas ressonâncias de forma para cada um dos quatro conformeros da molécula, sendo que a ressonância

π^* apresentou energias de 1,1, 1,3, 1,6 e 1,8 eV para os conformeros cc, tt, ct e tg respectivamente, enquanto a ressonância σ^* ficou centrada em torno de 10 eV para todas as moléculas. A diferença encontrada na posição da ressonância π^* mostra a influência da geometria da molécula na caracterização das ressonâncias. Devido a ressonância σ^* do glicolaldeído na ligação C-O na energia de 10 eV, temos nesta molécula um bom objeto para o estudo da dissociação do DNA.

Ao formar o dímero de cadeia cíclica perde-se a dupla ligação C=O. Assim não encontramos a formação de ressonância π^* para esta molécula. Não foi observada a formação de ressonâncias de forma σ^* . Para o dímero com ligações tipo hidrogênio observou-se a formação de quatro ressonâncias: $\pi^*(B)$ em 1,88 eV, $\pi^*(A)$ em 2,5 eV, $\sigma_1^*(A)$ em 7,0 eV e $\sigma_2^*(B)$ em 10,1 eV. As ressonâncias deste dímero são uma combinação das ressonâncias do monômero que a gerou, sendo que os orbitais ficam localizados nas ligações C-O e C=O da molécula.

Apêndice

APÊNDICE A

Descrição do Alvo

A.1 Unidades Atômicas

Em todo o trabalho serão utilizadas unidades atômicas [46], salvo quando especificado o uso de outra unidade. O sistema de unidades atômicas advém da solução da equação de Schrodinger para o átomo de hidrogênio e a convertendo em uma equação adimensional, neste caso temos:

$$\hbar = e = m_e = 1 \tag{A.1}$$

onde \hbar é a constante de Plank dividida por 2π , e é o módulo da carga elementar e m_e é a massa do elétron.

Ao utilizar o sistema de unidades atômicas, a unidade de comprimento passa a ser o raio de Bohr (a_o), a unidade de seção de choque é raio de Bohr ao quadrado (a_o^2), sendo que eventualmente vamos encontrar neste trabalho a seção de choque sendo medida em ângstrom (Å), e a energia passa a ser medida em Hartree (E_h) ($1E_h = 27,2\text{eV}$).

Na tabela a seguir mostra-se a relação de algumas unidades no sistema atômico e no sistema internacional de medidas (SI).

Tabela A.1: Principais unidades atômicas e seus fatores de conversão para o SI

Grandeza	Fator	Valor no SI
Comprimento	a_o	$5,2918 \times 10^{-11}m$
Massa	m_e	$9,1095 \times 10^{-31}Kg$
Carga	e	$1,6022 \times 10^{-19}C$
Energia	E_h	$4,3598 \times 10^{-18}J$
Dipolo Elétrico	ea_o	$8,4784 \times 10^{-30}Cm$

A.2 O Método de Hartree-Fock

Em nossos cálculos de espalhamento de elétrons por moléculas, um dos passos iniciais, se não o primeiro, é a descrição eletrônica do alvo. Consideramos os núcleos da molécula fixos durante a colisão. De certa forma esta aproximação é consistente com a realidade uma vez que tipicamente o tempo da colisão é ordens de grandeza menor que o tempo de vibração nuclear (a não ser que haja a formação de uma ressonância [40]). Nos resta apenas descrever eletronicamente nosso alvo molecular que, genericamente, é constituído de N elétrons e M núcleos. O tratamento aqui feito será para sistemas de camada fechada, uma vez que o método para cálculo de espalhamento também é feito para sistemas de camada fechada.

Para a descrição do alvo, fazemos o uso do método de Hartree-Fock, dentro da aproximação de Born-Oppenheimer [46], que baseia-se no fato dos elétrons serem menos massivos que os núcleos e, assim sendo os elétrons possuem tempos característicos de seus movimentos menores que os do núcleo¹. Nesta aproximação os elétrons ficam sujeitos a interação com uma configuração estática dos núcleos, e os núcleos sujeitos a uma distribuição eletrônica média. Uma vez que podemos desprezar da hamiltoniana molecular os termos de energia cinética dos núcleos, a hamiltoniana eletrônica da molécula depende parametricamente das coordenadas nucleares. Escrevemos o hamiltoniano eletrônico da seguinte forma:

$$H_e = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{A.2})$$

onde o primeiro termo é o operador energia cinética do i -ésimo elétron, $-\frac{Z_A}{r_{iA}}$ é o operador energia potencial de interação do i -ésimo elétron como o A -ésimo núcleo e o termo $\frac{1}{r_{ij}}$ é o operador energia potencial de repulsão do i -ésimo elétron com o j -ésimo elétron.

A hamiltoniana da molécula na aproximação de Hartree-Fock é:

$$H = H_e + \sum_A \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (\text{A.3})$$

Na aproximação de Hartree-Fock, a função de onda eletrônica (Φ_o) é escrita como um determinante de Slater[46] de funções de uma partícula $\chi_i(x)$, os chamados spin-orbitais, que podem ainda ser escritos como o produto de de uma função espacial ($\psi_i(\mathbf{r})$), chamado orbital molecular, e uma função de spin, $\alpha(\omega)$ para spin up e $\alpha(\beta)$ para spin down.

Estamos interessados em encontrar um conjunto de spin-orbitais $\{\chi_i\}$ tal que o

¹O tempo de vida de uma ressonância é comparável com o tempo de vibração nuclear.

determinante de Slater formado por estes spin-orbitais seja a melhor aproximação possível para o estado fundamental $|\Phi_o\rangle$ de um sistema de N elétrons descritos pela hamiltoniana eletrônica (A.2).

De acordo com o princípio variacional [42], o "melhor" conjunto de spin-orbitais deve minimizar a energia eletrônica dada por:

$$E_o = \langle \Phi_o | H_e | \Phi_o \rangle \quad (\text{A.4})$$

Desta forma o conjunto de spin-orbitais que minimiza a energia eletrônica acima devem, individualmente, ser solução das equações de Hartree-Fock [46]:

$$F(1)\chi_i(\mathbf{r}_1, \omega) = \epsilon_i \chi_i(\mathbf{r}_1, \omega) \quad (\text{A.5})$$

Somando sobre os spins, reescrevemos a equação e obtemos um conjunto de N/2 equações para os orbitais moleculares $\psi_i(\mathbf{r})$

$$F(1)\psi_i(\mathbf{r}_1) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_1) \quad (\text{A.6})$$

Onde ϵ_i é a energia do i-ésimo orbital e $F(1)$ é o operador de Fock, o qual descreve o hamiltoniano efetivo para o elétron 1:

$$F(1) = h(1) + v^{HF}(1) \quad (\text{A.7})$$

onde

$$h(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (\text{A.8})$$

e $v^{HF}(1)$ é o potencial de Hartree-Fock, correspondente ao potencial efetivo de todos os elétrons sobre o elétron 1.

$$v^{HF}(1) = \sum_j^{N/2} [2J_j(1) - K_j(1)] \quad (\text{A.9})$$

onde $J_j(1)$ e $K_j(1)$ são, respectivamente, os operadores de Coulomb e de troca dados por:

$$J_j(1)\psi_i(\mathbf{r}_1) = \left[\int d\mathbf{r}_2 \psi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_j(\mathbf{r}_2) \right] \psi_i(\mathbf{r}_1), \quad (\text{A.10})$$

$$K_j(1)\psi_i(\mathbf{r}_1) = \left[\int d\mathbf{r}_2 \psi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_i(\mathbf{r}_2) \right] \psi_j(\mathbf{r}_1). \quad (\text{A.11})$$

Afim de solucionar o conjunto de $N/2$ equações integro-diferenciais não lineares acopladas na forma de (A.6), expandimos os orbitais moleculares ψ_i em uma base de orbitais atômicos $\{\phi_\mu\}$

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^k c_{\mu i} \phi_\mu. \quad (\text{A.12})$$

Uma vez que o conjunto de funções de base, não precisa ser necessariamente ortogonal, definimos a integral de overlap, que descreve a sobreposição entre dois orbitais atômicos.

$$S_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu(\mathbf{r}_1) \phi_\nu(\mathbf{r}_1). \quad (\text{A.13})$$

Introduzir as funções de base para descrever os orbitais moleculares, nos permite reescrever as equações integro diferenciais em um conjunto de equações algébricas, conhecidas como equações de Hartree-Fock-Roothaan[44]:

$$\sum_{\nu=1}^k F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \epsilon_i \sum_{\nu=1}^k S_{\mu\nu} C_{\nu i} \quad (\text{A.14})$$

$F_{\mu\nu}$ é a matriz de Fock, $C_{\nu i}$ é a matriz dos coeficientes de expansão, $S_{\mu\nu}$ é a matriz overlap e ϵ_i é a energia do i -ésimo orbital. A matriz de Fock, analogamente ao operador de Fock, corresponde ao operador hamiltoniano efetivo de uma partícula.

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + G_{\mu\nu}, \quad (\text{A.15})$$

onde $H_{\mu\nu}$ leva em conta as interações de um elétron, isto é, energia cinética do elétron e atração elétron-núcleo, enquanto $G_{\mu\nu}$ leva em conta a interação de dois elétrons.

$$H_{\mu\nu} = T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{nuc} \quad (\text{A.16})$$

Sendo que os termos que representam as contribuições da energia cinética ($T_{\mu\nu}$) e

da energia potencial nuclear ($V_{\mu\nu}^{nuc}$) são dados por:

$$T_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu(\mathbf{r}_1) \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 \right] \phi_\nu(\mathbf{r}_1), \quad (\text{A.17})$$

$$V_{\mu\nu}^{nuc} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu(\mathbf{r}_1) \left[\sum_{A=1}^M -\frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \phi_\nu(\mathbf{r}_1). \quad (\text{A.18})$$

Sendo que o termo de interação de dois elétrons é escrito da forma:

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} [(\mu\nu|\sigma\lambda) - 1/2(\mu\lambda|\sigma\nu)] \quad (\text{A.19})$$

sendo que o termo $P_{\mu\nu}$ é a matriz densidade o qual é escrito em termos dos coeficientes da expansão dos orbitais moleculares como segue:

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} c_{\lambda i} c_{\sigma i} \quad (\text{A.20})$$

e o termo $(\mu\nu|\sigma\lambda)$ denota [44] a integral de dois elétrons, da forma:

$$(\mu\nu|\sigma\lambda) = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \phi_\mu(\mathbf{r}_1) \phi_\nu(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \phi_\lambda(\mathbf{r}_2) \phi_\sigma(\mathbf{r}_2) \quad (\text{A.21})$$

A.2.1 O procedimento auto-consistente

Com toda a carga teórica adquirida na seção anterior podemos, brevemente, descrever como solucionamos o problema de estrutura eletrônica para sistemas (moléculas) de camada fechada utilizando o método de Hartree-Fock. Como o operador de Fock depende dos coeficientes da expansão $C_{\mu i}$ que, por sua vez, não são conhecidos, devemos resolver o problema de maneira auto consistente.

O procedimento do campo auto consistente está resumido a seguir:

- Especifica-se a molécula (Coordenadas nucleares ($\{\mathbf{R}_A\}$), carga nuclear (Z_A), e conjunto de base $\{\phi_\mu\}$).
- Calcula-se todas as integrais moleculares, $S_{\mu\nu}$, $H_{\mu\nu}$, e $(\mu\nu|\sigma\lambda)$.
- Diagonaliza-se a matriz densidade $P_{\lambda\sigma}$.
- Calcula-se a matriz $G_{\mu\nu}$.
- Adiciona-se a matriz $G_{\mu\nu}$ a hamiltoniana $H_{\mu\nu}$ para obter o operador de Fock, conforme (A.13).

- Diagonalizando-se a matriz do operador de fock, determina-se a matriz dos coeficientes e as respectivas energias.
- Partindo dos novos coeficientes calcula-se a nova matriz densidade e o novo operador de Fock até atingir a convergência.
- Calcula-se a energia eletrônica $E_o = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu})$.

A.2.2 Funções de base

Ao expandir os orbitais moleculares devemos escolher um conjunto de base atômica e determinar seus coeficientes, assim como explicitado na seção anterior. Hoje em dia cresce cada vez mais o número de conjunto de funções de base. Cada base serve à um propósito específico, seja descrever energia eletrônica, estados excitados, ou outras grandezas físicas. A construção de funções de base acaba sendo um área de pesquisa por si só, cabendo ao usuário dos pacotes de cálculo de estrutura eletrônica escolher a base que melhor lhe serve. A grande maioria do pacotes de cálculo de estrutura eletrônica, como Gamess [52], nos fornecem ao menos as funções de base mais utilizadas. Dentre toda a variedade de conjunto de funções de base, as que aqui utilizamos são as funções gaussianas-cartesianas, que por sua vez assumem a forma:

$$\lambda_{lmn}(\mathbf{r}) = N_o(x - x_o)^l(y - y_o)^m(z - z_o)^n e^{-\alpha|\mathbf{r}-\mathbf{r}_o|^2} \quad (\text{A.22})$$

onde \mathbf{r}_o é a posição onde a função está centrada, N_α é o fator de normalização, α o expoente da parte gaussiana e o conjunto de números l, m, n são os expoentes da parte cartesiana, podendo assumir valores inteiros. Caso $l + m + n = 0$ é dito que a função é do tipo s , caso $l + m + n = 1$ a função é dita do tipo p , caso $l + m + n = 2$ temos uma função do tipo d , e assim por diante. Apesar das funções gaussianas-cartesianas não serem a melhor descrição para os orbitais atômicos², elas facilitam o cálculo das integrais de dois elétrons, sendo que estas funções são amplamente utilizadas.

²as gaussianas não são a melhor descrição para os orbitais atômicos principalmente por que tendem a zero muito rapidamente quando $r \rightarrow \infty$, mas também pelo seu comportamento quando $r \rightarrow 0$

Método Variacional para a amplitude de espalhamento

O objetivo aqui é deixar claro como obtivemos a expressão (2.20) do Cap. 2. Partimos da forma bilinear da amplitude de espalhamento:

$$[f_{\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f}] = -\frac{1}{2\pi} [\langle S_{\mathbf{k}_f} | V | \Psi_{\mathbf{k}_i}^+ \rangle + \langle \Psi_{\mathbf{k}_f}^- | V | S_{\mathbf{k}_i} \rangle - \langle \Psi_{\mathbf{k}_f}^- | A^+ | \Psi_{\mathbf{k}_i}^+ \rangle] \quad (\text{B.1})$$

lembrando que :

$$A^\pm | \Psi_{\mathbf{k}_i}^\pm \rangle = V | S_{\mathbf{k}_i} \rangle \quad (\text{B.2})$$

Primeiramente, vamos impor que o funcional seja estacionário para pequenas variações de $| \Psi_{\mathbf{k}_i}^\pm \rangle$. Assim escrevemos:

$$| \bar{\Psi}_{\mathbf{k}_i}^+ \rangle = | \Psi_{\mathbf{k}_i}^+ \rangle + | \delta \Psi_{\mathbf{k}_i}^+ \rangle \quad (\text{B.3})$$

Impondo que $\delta [f_{\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f}] = 0$, temos:

$$\delta [f_{\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f}] = -\frac{1}{2\pi} [\langle S_{\mathbf{k}_f} | V - \langle \Psi_{\mathbf{k}_f}^- | A^+] \quad (\text{B.4})$$

Na equação acima $\delta [f_{\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f}]$ só será igual a zero, ou seja a amplitude de espalhamento só será estacionária, se:

$$\langle S_{\mathbf{k}_f} | V = \langle \Psi_{\mathbf{k}_f}^- | A^+ \quad (\text{B.5})$$

E isto só será verdadeiro se

$$A^+ = (A^-)^\dagger \quad (\text{B.6})$$

O leitor deve ter em mente que o mesmo ocorre para pequenas variações do *bra*, e que vai acarretar na mesma condição imposta acima.

Como a forma bilinear da amplitude de espalhamento é variacionalmente estável, podemos escrever $|\Psi_{\mathbf{k}_i}^\pm\rangle$ como uma combinação linear de funções de base $\{\chi_\mu\}$. Utilizaremos os coeficientes desta expansão como parâmetros variacionais.

$$|\Psi_{\mathbf{k}_i}^+\rangle = \sum_{\mu} a_{\mu}^+ |\chi_{\mu}\rangle \quad (\text{B.7})$$

e

$$\langle\Psi_{\mathbf{k}_f}^-| = \sum_{\nu} a_{\nu}^- \langle\chi_{\nu}| \quad (\text{B.8})$$

Substituindo (B.7) e (B.8) em (B.1) temos:

$$[f_{\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f}] = -\frac{1}{2\pi} \sum_{\mu, \nu} [a_{\mu}^+ \langle S_{\mathbf{k}_f} | V | \chi_{\mu} \rangle + a_{\nu}^- \langle \chi_{\nu} | V | S_{\mathbf{k}_i} \rangle - a_{\nu}^- a_{\mu}^+ \langle \chi_{\nu} | A^+ | \chi_{\mu} \rangle] \quad (\text{B.9})$$

Derivando $[f_{\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f}]$ em relação a_{ν}^+ temos:

$$a_{\nu}^- = \frac{\langle S_{\mathbf{k}_f} | V | \chi_{\nu} \rangle}{\langle \chi_{\nu} | A^+ | \chi_{\nu} \rangle} \quad (\text{B.10})$$

Analogamente, derivando $[f_{\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f}]$ em relação a_{μ}^- temos

$$a_{\mu}^+ = \frac{\langle \chi_{\mu} | V | S_{\mathbf{k}_i} \rangle}{\langle \chi_{\mu} | A^+ | \chi_{\mu} \rangle} \quad (\text{B.11})$$

Substituindo (B.10) e (B.11) em (B.9) obtemos:

$$[f_{\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f}] = -\frac{1}{2\pi} \sum_{\mu, \nu} \langle S_{\mathbf{k}_f} | V | \chi_{\mu} \rangle (d^{-1})_{\mu\nu} \langle \chi_{\nu} | V | S_{\mathbf{k}_i} \rangle \quad (\text{B.12})$$

com

$$d_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | A^+ | \chi_{\nu} \rangle \quad (\text{B.13})$$

Referências Bibliográficas

- [1] L. G. CHRISTOPHOROU ; J. K. OLTHOFF. Electron interactions with plasma processing gases: present status and future needs. **Applied Surface Science**, 192(1–4):309 – 326, 2002. Advance in Low Temperature Plasmas.
- [2] L. G. CHRISTOPHOROU ; J. K. OLTHOFF. Electron interactions with plasma processing gases: An update for cf_4 , chf_3 , c_2f_6 , and c_3f_8 . **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, 28(4):967–982, 1999.
- [3] CW ; VITKAVAGE DJ GOTTSCHO, RA ; JURGENSEN. Microscopic uniformity in plasma-etching. **Journal of Vacuum Science & Technology B**, 10(5):2133–2147, SEP-OCT 1992.
- [4] BOUDAIFFA. B ; CLOUTIER. P ; HUNTING. D ; HUELS. M.A. ; SANCHE. L. Resonant formation of DNA strand breaks by low-energy (3 to 20 eV) electrons. **Science**, 287(5458):1658–1660, 2000.
- [5] SIMONS. J. How do low-energy (0.1-2 eV) electrons cause DNA-strand breaks? **Accounts of chemical research**, 39(10):772–779, 2006.
- [6] MARTIN. F ; BURROW. P.D. ; CAI. Z.L. ; CLOUTIER. P. ; HUNTING. D. ; SANCHE. L. DNA strand breaks induced by 0-4 eV electrons: The role of shape resonances. **Physical review letters**, 93(6), 2004.
- [7] ANUSIEWICZ. I ; SOBCZYK. M ; BERDYS-KOCHANSKA. J ; SKURSKI. P. ; SIMONS. J. A theoretical model for indirect dissociative electron attachment. **The Journal of Physical Chemistry A**, 109(3):484–492, 2005.
- [8] WINSTEAD. C. ; MCKOY. V. and SANCHEZ. S. A. Interaction of low-energy electrons with the pyrimidine bases and nucleosides of DNA. **Journal of chemical physics**, 127(8), 2007.

- [9] BURROW. P. D. ; GALLUP. G. A ; MODELLI. A. Are there π^* shape resonances in electron scattering from phosphate groups? **The Journal of Physical Chemistry A**, 112(17):4106–4113, 2008. PMID: 18366196.
- [10] C. WINSTEAD ; V. MCKOY. Low-energy electron scattering by deoxyribose and related molecules. **The Journal of Chemical Physics**, 125(7):074302, 2006.
- [11] FREITAS. T. C. ; SANCHEZ. S. D. ; VARELLA. M. T. DO N. ; BETTEGA. M. H. F. Electron collisions with hydrogen-bonded complexes. **Phys. Rev. A**, 84:062714, Dec 2011.
- [12] M. A. P. ; VARELLA M. T. DO N. DE OLIVEIRA. E. M. ; DA COSTA. R. F. ; SANCHEZ. S. D. ; NATALENSE. A. P. P. ; BETTEGA, M. H. F. ; LIMA. Low-energy electron scattering by cellulose and hemicellulose components. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 15:1682–1689, 2013.
- [13] WEINKAUF. R. ; SCHERMANN. J.P. ; DE VRIES. M.S. ; KLEINERMANNNS. K. Molecular physics of building blocks of life under isolated or defined conditions. **The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics**, 20(3):309–316, 2002.
- [14] Y. SHIGEMASA ; M. KAWAHARA ; C. SAKAZAWA ; R. NAKASHIMA ; T MATSUURA. Formose reactions: Ix. selective formation of branched sugar alcohols in a modified formose reaction and factors affecting the selectivity. **Journal of Catalysis** , 62(1):107 – 116, 1980.
- [15] S.J. BRUNGER, M.J. ; BUCKMAN. Electron-molecule scattering cross-sections. I. Experimental techniques and data for diatomic molecules. **Physics reports-review section of physics letters**, 357(3-5):215–458, JAN 2002.
- [16] E. ; KOPYRA. J. BACCARELLI. I. ; BALD, I. ; GIANTURCO. F. A. ; ILLENBERGER. Electron-induced damage of DNA and its components: Experiments and theoretical models. **Physics reports-review section of physics letters**, 508(1-2):1–44, NOV 2011.
- [17] K. TAKATSUKA ; V. MCKOY. Extension of the schwinger variational principle beyond the static-exchange approximation. **Phys. Rev. A**, 24:2473, 1981.
- [18] M. A. P. LIMA ; T. L. GIBSON ; K. TAKATSUKA ; V. MCKOY. Multichannel schwinger variational cross sections for electron-impact excitation of the $b^3\sigma_u^+$ state in h_2 . **Phys. Rev. A**, 30:1741, 1984.

- [19] M. A. P. LIMA; L. M. BRESCANSIN ; A. J. R. DA SILVA ; C. WINSTEAD ; V. MCKOY. Application of the schwinger multichannel method to the electron-molecule collisions. **Phys. Rev. A**, 41:327, 1990.
- [20] SCHNEIDE. B. I. ; RESCIGNO. T. N. Complex kohn variational method: Application to low-energy electron-molecule collisions. **Phys. Rev. A**, 37:3749–3754, May 1988.
- [21] J. TENNYSON. Electron–molecule collision calculations using the -matrix method. **Physics Reports**, 491(2–3):29 – 76, 2010.
- [22] F. A. GIANTURCO ; R. R. LUCCHESI. One-electron resonances and computed cross sections in electron scattering from the benzene molecule. **The Journal of Chemical Physics**, 108(15):6144–6159, 1998.
- [23] HOLLIS. J.M. ; LOVAS. F.J. ; JEWELL. P.R. Interstellar glycolaldehyde: The first sugar. **Astrophysical journal**, 540(2, 2):L107–L110, SEP 10 2000.
- [24] BELTRAN. M. T. ; CODELLA. C. ; VITI. S. ; NERI. R. ; CESARONI. R. The discovery of glycolaldehyde in a star forming region. In Corbett, IF, editor, **highlights of astronomy, vol 15**, volume 15 of *IAU Symposium Proceedings Series*, pages 701–702, 2010. 27th IAU General Assembly, Ctr Convencoes SulAmerica, Rio de Janeiro, BRAZIL, AUG 03-14, 2009.
- [25] JORGENSEN. J. K. ; FAVRE. C. ; BISSCHOP. S. E. ; BOURKE. T. L. ; VAN DISHOECK. E. F. ; SCHMALZL. M. **Detection of the simplest sugar, glycolaldehyde, in a solar-type protostar with alma.** *ASTROPHYSICAL JOURNAL LETTERS*, 757(1), SEP 20 2012.
- [26] C. CARBONNIERE, P. ; POUCHAN. Modelization of vibrational spectra beyond the harmonic approximation from an iterative variation-perturbation scheme: the four conformers of the glycolaldehyde. **Theoretical chemistry accounts**, 131(3), MAR 2012.
- [27] J. ALTNODER ; J. J. LEE; K. E. OTTO ; M. A. SHUHM. Molecular Recognition in Glycolaldehyde, the simplest Sugar: Two Isolated Hydrogen Bonds Win Over On Cooperative Pair. **Open Access**, 1(3), MAR 2012.
- [28] PTASINSKA. S ; LIMA-VIEIRA. P ; DENIFL. S ; SCHEIER. P ; MARK. T.D. Electron attachment to monomeric and dimeric forms of glycolaldehyde. **Chemical physics letters**, 401(1-3):227–231, JAN 1 2005.
- [29] DORMAN. F.H. Negative fragment ions from resonance capture processes. **Journal of chemical physics**, 44(10):3856, 1966.

- [30] NAFF. W.T. ; COOPER. C.D. ; COMPTON. R.N. Electron attachment and excitation processes in selected carbonyl-compounds. **Journal of Chemical Physics**, 57(3):1303, 1972.
- [31] DRESSLER. R ; ALLAN. M. Energy partitioning in the O-CO₂ dissociative attachment. **Chemical physics**, 92(2-3):449–455, 1985.
- [32] DRESSLER. R ; ALLAN. M. CH₃⁻ formation through predissociation of feshbach resonances in acetaldehyde. **Chemical physics letters**, 118(1):93–96, 1985.
- [33] C. Szmytkowski. Scattering of electrons from acetaldehyde and acetone. **Journal of physics B-atomic molecular and optical physics**, 43(5), MAR 14 2010.
- [34] D.P OTVOS, J.W ; STEVENSON. Cross-sections of molecules for ionization by electrons. **Journal of the american chemical society**, 78(3):546–551, 1956.
- [35] HARRISON. A.G. ; JONES. E.G. ; GUPTA. S.K. ; NAGY. G.P. Total cross sections for ionization by electron impact. **Canadian journal of chemistry**, 44(16):1967–&, 1966.
- [36] L. BERAN, J.A. ; KEVAN. Molecular electron ionization cross sections at 70-ev. **Journal of physical chemistry**, 73(11):3866–&, 1969.
- [37] J. N. BULL ; P. W. HARLAND. Absolute electron impact ionization cross-sections and polarisability volumes for c₂ to c₄ aldehydes, c₄ and c₆ symmetric ethers and c₃ to c₆ ketones. **International Journal of Mass Spectrometry**, 273(1–2):53 – 57, 2008.
- [38] C. J. JOACHAIN. *Quantum Collision Theory*. North-Holland Publishing Company, 1975.
- [39] G. J. SCHULZ. Resonances in electron impact on diatomic molecules. **Reviews of Modern Physics**, 45:423, 1973.
- [40] M. T. DO N. VARELLA. O método multicanal de schwinger aplicado ao espalhamento de elétrons i: Aspectos formais. **Physicae**, 1:1741, 2000.
- [41] S. GELTMAN. *Topics in Atomic Collision Theory*. Krieger, 1997.
- [42] J. NAPOLITANO J. J. SAKURAI. *Modern Quantum Mechanics, 2nd. ed.* Pearson, 1975.
- [43] HUNT. W. J. ; GODDARD. W. A. Excited states of H₂O using improved virtual orbitals. **Chemical physics letters**, 3(6):414–418, 1969.

- [44] N. S. Szabo, A. ; Ostlound. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* . Dover Publications, 1996.
- [45] V WINSTEAD, C ; MCKOY. Parallel computational studies of electron-molecule collisions. **Computer physics communication**S, 128(1-2):386–398, JUN 2000.
- [46] I. N. Levine. *Quantum Chemistry*. Prentice Hall, 1999.
- [47] G. B. BACHELETE ; D. R. HAMMAN ; M. SCHÜTER. Pseudopotentials that work: From h to pu. **Phys. Rev. B**, 26:4199, 1982.
- [48] L. G. ; LIMA M. A. P. BETTEGA, M. H. F. ; FERREIRA. Transferability of local-density norm-conserving pseudopotentials to electron-molecule-collision calculations. **Phys. Rev. A**, 47:1111–1118, Feb 1993.
- [49] Y ITIKAWA. The Born closure approximation for the scattering amplitude of an electron-molecule collision. **theoretical chemistry accounts**, 105(2):123–131, DEC 2000.
- [50] DRESSLER. R ; ALLAN. M. Energies and decay channels of negative ion resonances in acetaldehyde. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, 41(1):275–287, 1986.
- [51] P. D. JORDAN, K. D. ; BURROW. Studies of the temporary anion states of unsaturated hydrocarbons by electron transmission spectroscopy. **Accounts of Chemical Research**, 11(9):341–348, 1978.
- [52] J.M.H. ; VAN LENTHE. J.H. ; HAVENITH. R.W.A. ; KENDRICK. J GUEST. M.F. ; BUSH. I.J. ; VAN DAM. H.J.J. ; SHERWOOD, P ; THOMAS. The gamess-uk electronic structure package: algorithms, developments and applications. **Molecular physics**, 103(6-8):719–747, MAR-APR 2005.
- [53] B. M. BODE ; M. S. GORDON. Macmolplt: a graphical user interface for gamess. **Journal of Molecular Graphics and Modelling**, 16(3):133 – 138, 1998.
- [54] A. P. P. ; LIMA M. A. P. ; FERREIRA L. G. BETTEGA, M. H. F. ; NATALENSE. Note on the generation of gaussian bases for pseudopotential calculations. **International Journal of Quantum Chemistry**, 60(4):821–824, 1996.
- [55] THOM H. ; DUNNING JR. Gaussian basis functions for use in molecular calculations. i. contraction of (9s5p) atomic basis sets for the first-row atoms. **The Journal of Chemical Physics**, 53(7):2823–2833, 1970.

-
- [56] S. PTASIŃSKA ; S. DENIFL ; P. SCHEIER and T. D. MÄRK. Electron impact ionization of glycolaldehyde. **International Journal of Mass Spectrometry** , 243(2):171 – 176, 2005.