

Fernanda Brandalise Nunes

**Influência do efeito de transferência de carga inter e intramolecular na captura eletrônica por moléculas de interesse biológico**

Curitiba

2017

Fernanda Brandalise Nunes

**Influência do efeito de transferência de carga inter e intramolecular na captura eletrônica por moléculas de interesse biológico**

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

Universidade Federal do Paraná

Setor de Ciências Exatas

Programa de Pós-Graduação em Física

Orientador: Prof. Dr. Sergio d'Almeida Sanchez

Curitiba

2017

---

N972i

Nunes, Fernanda Brandalise

Influência do efeito de transferência de carga inter e intramolecular na  
captura eletrônica por moléculas de interesse biológico / Fernanda  
Brandalise Nunes. – Curitiba, 2017.  
98 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas,  
Programa de Pós-Graduação em Física, 2017.

Orientador: Sergio d'Almeida Sanchez  
Bibliografia: p. 91-96.

1. Física. 2. Espalhamento (Física). 3. Elétrons. 4. DNA. I. Universidade  
Federal do Paraná. II. Sanchez, Sergio d'Almeida. III. Título.

CDD: 539.7

---



**ATA DE SESSÃO PÚBLICA DE DEFESA DE MESTRADO PARA A OBTENÇÃO DO  
GRAU DE MESTRE EM FÍSICA**

No dia vinte e tres de Fevereiro de dois mil e dezessete às 10:00 horas, na sala PE04, Departamento de Física - Bloco II - Centro Politécnico, foram instalados os trabalhos de arguição da mestranda **FERNANDA BRANDALISE NUNES** para a Defesa Pública de sua dissertação intitulada **Influência do Efeito de Transferência de Carga Inter e Intramolecular na captura Eletrônica por Moléculas de interesse Biológico**. A Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em FÍSICA da Universidade Federal do Paraná, foi constituída pelos seguintes Membros: SERGIO D'ALMEIDA SANCHEZ (UFPR), MARLUS KOEHLER (UFPR), ROMARLY FERNANDES DA COSTA (UFES). Dando início à sessão, a presidência passou a palavra a discente, para que a mesma expusesse seu trabalho aos presentes. Em seguida, a presidência passou a palavra a cada um dos Examinadores, para suas respectivas arguições. A aluna respondeu a cada um dos arguidores. A presidência retomou a palavra para suas considerações finais e, depois, solicitou que os presentes e a mestranda deixassem a sala. A Banca Examinadora, então, reuniu-se sigilosamente e, após a discussão de suas avaliações, decidiu-se pela aprovação da aluna. A mestranda foi convidada a ingressar novamente na sala, bem como os demais assistentes, após o que a presidência fez a leitura do Parecer da Banca Examinadora. Nada mais havendo a tratar a presidência deu por encerrada a sessão, da qual eu, SERGIO D'ALMEIDA SANCHEZ, lavrei a presente ata, que vai assinada por mim e pelos membros da Comissão Examinadora.

Curitiba, 23 de Fevereiro de 2017.

SERGIO D'ALMEIDA SANCHEZ

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

MARLUS KOEHLER

Avaliador Interno, (UFPR)

ROMARLY FERNANDES DA COSTA

Avaliador Externo (UFES)



## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **FERNANDA BRANDALISE NUNES** intitulada: **Influência do Efeito de Transferência de Carga Inter e Intramolecular na captura Eletrônica por Moléculas de interesse Biológico**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua

aprovação

Curitiba, 23 de Fevereiro de 2017.

SERGIO D'ALMEIDA SANCHEZ

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

MARLUS KOEHLER

Avaliador Interno (UFPR)

ROMARLY FERNANDES DA COSTA

Avaliador Externo (UFES)

# Agradecimentos

Muitos de vocês sabem que eu tenho certa dificuldade em lidar com sentimentos e agradecer de maneira apropriada o que cada um fez por mim. Talvez, com esses curtos (mas sinceros) agradecimentos, fique mais claro que cada um de vocês teve um papel fundamental ao longo desses anos.

Em primeiro lugar, agradeço ao Prof. Sergio Sanchez pelos (longos) seis anos de orientação. Foi um inferno, mas também foi incrível (eu sei que você concorda!). Ter que ser orientada por alguém tão parecido comigo me ensinou a, mais do que tudo, ter paciência. Obrigada por ouvir meus desabafos, por aguentar meu surtos, e por ter aprendido a lidar com o meu ritmo de trabalho. Depois desses seis anos eu posso afirmar, com certeza, que eu não podia ter tido um orientador melhor.

Agradeço também ao Professor Márcio Bettega, pelos ensinamentos, paciência e "co-orientação" ao longo de todos esses anos. Pela conversa que tivemos assim que eu entrei na Física, que me ajudou a enfrentar muitas coisas, e também pela outra no último churrasco do grupo. Sua presença ao longo desses anos foi de extrema importância!

Paula, Rapha e meu companheirinho, Ramon. Vocês não têm ideia de como o apoio e companheirismo de vocês foi fundamental ao longo desses anos. Obrigada, de verdade, por me ouvirem sempre. Aos meus pais, pela formação que me proporcionaram desde sempre.

Nada disso teria sido possível sem a pessoa que me acompanhou diariamente ao longo dos últimos três anos. Sua paciência, parceria e força são coisas pelas quais eu jamais conseguirei agradecer. Muito obrigada por tudo, Du!

Aos professores Romarly da Costa, Rodrigo Mossanek e Marlus Koehler pelas preciosas sugestões que tornaram esse trabalho melhor. Agradeço também a todos os professores do Departamento de Física que foram, de alguma maneira, responsáveis pela minha formação. Em especial ao Prof. Renato que, com suas incríveis aulas de Mecânica Clássica I, me convenceu a largar de vez a Engenharia Química.

Os colegas de grupo foram todos extremamente importantes, mas vale a menção ao Diego e à Alessandra, que me ajudaram incontáveis vezes. O auxílio de vocês foi desde problemas nos cálculos, até como ter paciência com o meu orientador (talvez essa seja a parte mais importante).

Agradeço ao CNPq pela bolsa (que poderia ser um pouquinho maior...). Ao Prof. Carlos de Carvalho pelo suporte computacional, e por não derrubar minhas contas mesmo quando eu lotava as máquinas de cálculo.

Agradeço também à Marina, que desde os primeiros meses de mestrado tem me ajudado a entender como a minha cabeça funciona. Obrigada por ter me ensinado a lidar comigo mesma, e por me acompanhar durante esse período (que agora parece que foi fácil) da minha vida. À Amélia, que entrou na minha vida nos últimos meses, mas que não por isso é menos importante. Obrigada por ter me dado o empurrão que eu precisava no fim do mestrado.

# Resumo

Neste trabalho são apresentados resultados do espalhamento elástico de pósitrons e elétrons pelos aminoácidos glicina e alanina, bem como o espalhamento elástico de elétrons pelas bases do DNA citosina (C), guanina (G), pelo par citosina-guanina (CG), e também pelas modificações epigenéticas da base C, 5-metilcitosina (5mC), 5-hidroximetilcitosina (5hmC), 5-formilcitosina (5fC) e 5-carboxilcitosina (5caC). O objetivo principal desta dissertação é o estudo das posições das ressonâncias em moléculas de relevância biológica. Para isso, os cálculos de espalhamento foram feitos utilizando o método Schwinger multicanal implementado para o espalhamento de pósitrons na aproximação estático mais polarização, e o método Schwinger multicanal implementado com pseudopotenciais de Bachelet, Hamann e Schlüter nas aproximações estático-troca e estático-troca mais polarização para elétrons. No espalhamento de elétrons pelas bases C, G e pelo par CG, é avaliada a influência que uma base exerce sobre a outra quando elas estão ligadas, e de que forma isso altera as posições das ressonâncias na seção de choque integral. No caso dos aminoácidos glicina e alanina são mostradas as diferenças que a troca de um átomo de hidrogênio da molécula de glicina por um grupo metil, de modo a obter a molécula de alanina, produz nas seções de choque do espalhamento de pósitrons e elétrons. Além disso, uma hipótese é elaborada para explicar os efeitos que o grupo metil gera no nas ressonâncias, através da análise da densidade eletrônica das moléculas. Seguindo a mesma análise, foram feitos cálculos de espalhamento de elétrons pela citosina e suas modificações epigenéticas, a fim de estudar o efeito de diversos substituintes nas seções de choque e posições de ressonâncias. Uma hipótese semelhante à feita no caso dos aminoácidos é estudada neste caso, utilizando as diferentes densidades eletrônicas nas moléculas para explicar os deslocamentos das posições das ressonâncias em relação a suas modificações.

# Abstract

In this work we present the results of positron and electron elastic scattering by amino acids glycine and alanine; the electron elastic scattering by the DNA bases cytosine (C), guanine (G), and the cytosine-guanine (CG) base pair; and also by the cytosine epigenetic modifications, 5-methylcytosine (5mC), 5-hydroxymethylcytosine (5hmC), 5-formylcytosine (5fC), and 5-carboxylcytosine (5caC). The main purpose of this work is the study of resonances positions in biologically relevant molecules. The scattering calculations were performed using the Schwinger multichannel method implemented for positron scattering in the static plus polarization (SP) approximation, and the Schwinger multichannel method implemented with pseudopotentials of Bachelet, Hamann and Schlüter for electron scattering, in the static-exchange (SE) and in the static-exchange plus polarization (SEP) approximations. In the electron scattering by C and G bases, and CG pair, the influence of one base pair into the other, when they are bonded, and how it affects the resonances positions in the integral cross section is shown. For the amino acids glycine and alanine, the differences in positron and electron scattering cross sections due to the methylation effect are shown. Moreover, an electronic density analysis is performed in order to explain the shifts of the resonances positions when a hydrogen atom of the glycine molecule is substituted by a methyl group to form the alanine molecule. In order to study the effects of different substituents in the cross sections and resonances positions, electron scattering calculations by cytosine and its epigenetic modifications were performed. An analysis of the electronic density of the molecules were also performed in this case to explain the shifts in the resonances positions according to the respective modification in the molecule.

# Lista de ilustrações

Figura 1.1 – Esquema da captura eletrônica dissociativa direta, na qual o elétron do contínuo é aprisionado em um orbital do tipo $\sigma^*$ . As setas vermelhas indicam a captura do projétil, a seta verde o decaimento elástico, e as setas pretas a dissociação da molécula $AB$ . Imagem adaptada de [8]. . . . .	15
Figura 1.2 – Esquema de captura dissociativa indireta, na qual o elétron incidente é aprisionado em um orbital do tipo $\pi^*$ . Imagem adaptada de [8]. . . . .	15
Figura 1.3 – Estrutura em dupla hélice do DNA. As bases complementares se unem através de ligações intermoleculares de hidrogênio. Imagem adaptada de [25]. . . . .	16
Figura 1.4 – Moléculas de citosina e 5-metilcitosina (5mC). . . . .	17
Figura 1.5 – Moléculas de citosina (C), 5-metilcitosina (5mC), 5-hidroximetilcitosina (5hmC), 5-formilcitosina (5fC) e 5-carboxilcitosina (5caC). Em vermelho estão destacados os substituintes adicionados na citosina para formar cada uma das modificações epigenéticas. As porcentagens indicam a quantidade de cada uma das bases presente no cérebro de ratos. Imagem adaptada de [45]. . . . .	18
Figura 1.6 – Moléculas de glicina e alanina. Em vermelho está destacado o substituinte metil. . . . .	19
Figura 2.1 – Representação esquemática do processo de espalhamento de um feixe de partículas com energia inicial (final) $k_i^2/2$ ( $k_f^2/2$ ) e um alvo molecular. $\theta$ é o ângulo entre os vetores $\vec{k}_i$ e $\vec{k}_f$ . . . . .	21
Figura 2.2 – Representação esquemática do processo de espalhamento de um feixe de partículas com energia inicial $k_i^2/2$ e um potencial $V$ , representado na imagem por "alvo". $\theta$ é o ângulo entre os vetores $\vec{k}_i$ e $\hat{r}$ . . . . .	23
Figura 3.1 – Representação dos ângulos utilizados na mudança de referencial. No referencial do laboratório, o vetor de que mostra a direção de incidência do feixe de partículas $\vec{k}_i$ é colocado na direção do eixo $z'$ . . . . .	34
Figura 3.2 – Representação esquemática de um átomo (esquerda) com núcleo, elétrons de caroço ( $e_{car}$ ) e elétrons de valência ( $e_{val}$ ), e de um pseudoátomo (direita), no qual o núcleo e os elétrons de caroço são substituídos por pseudopotenciais (PP). . . . .	36
Figura 3.3 – Comparação entre as pseudofunções (linha sólida) e funções de onda reais (linha tracejada) para o átomo de molibdênio. O painel inferior esquerdo mostra o pseudopotencial do caroço iônico. Imagem adaptada de [74]. . . . .	36
Figura 3.4 – Quadrado dos polinômios de Legendre para $l = 1, 2$ e $3$ . Para $l = 1$ (ciano) há um mínimo em $90^\circ$ ; para $l = 2$ (laranja) há um mínimo em $55^\circ$ e outro em $126^\circ$ ; e para $l = 3$ (magenta) há um mínimo em $39^\circ$ , um em $90^\circ$ e outro em $141^\circ$ . . . . .	39
Figura 3.5 – Espalhamento por uma esfera rígida de raio $r_0$ . No caso de uma partícula incidindo com parâmetro de impacto $b$ , o ângulo de espalhamento será dado por $\theta$ . . . . .	40
Figura 3.6 – Representação esquemática de uma ressonância de forma. O potencial efetivo ao qual o elétron incidente está submetido é dado pela combinação soma do potencial atrativo $-V_0$ e da barreira de momento angular. . . . .	42

Figura 3.7 – Representação esquemática de uma ressonância na seção de choque integral (esquerda) e autofase (direita) variando de $\pi$ radianos na mesma região. Imagem adaptada de [72]. . . . .	42
Figura 5.1 – Moléculas de glicina e alanina. Em vermelho está destacado o substituinte metil.	51
Figura 6.1 – Estrutura do par citosina-guanina. As ligações intermoleculares de hidrogênio são representadas por linhas pontilhadas e nomeadas como (1), (2) e (3). A guanina (esquerda) atua como doadora de prótons nas ligações (2) e (3), enquanto a citosina (direita) atua como doadora de prótons na ligação (1). Em cinza estão representados os átomos de carbono, em azul os átomos de nitrogênio, em vermelho os átomos de oxigênio, e em branco os átomos de hidrogênio. . . . .	53
Figura 6.2 – Seção de choque integral (SCI) da simetria $A''$ do espalhamento elástico de elétrons pelas bases isoladas C (linha tracejada magenta) e G (linha pontilhada roxa), e pelo par CG (linha sólida alaranjada). Os cálculos foram feitos na aproximação ET. . . . .	56
Figura 6.3 – Orbitais virtuais $a''$ de mais baixa energia da citosina (direita) e guanina (esquerda), obtidos com o conjunto de base 6-31G(d). Os orbitais estão nomeados de acordo com as ressonâncias $\pi_1^*(C)$ , $\pi_2^*(C)$ , $\pi_1^*(G)$ e $\pi_2^*(G)$ . . . . .	58
Figura 6.4 – Orbitais virtuais $a''$ de mais baixa energia do par CG, obtidos com o conjunto de base 6-31G(d). Os orbitais estão nomeados de acordo com as ressonâncias $\pi_{1C}^*(CG)$ , $\pi_{1G}^*(CG)$ , $\pi_{2C}^*(CG)$ , e $\pi_{2G}^*(CG)$ . . . . .	58
Figura 7.1 – Estrutura dos confôrmeros mais estáveis da glicina (esquerda) e alanina (direita). Em cinza estão representados os átomos de carbono, em azul os átomos de nitrogênio, em vermelho os átomos de oxigênio, e em branco os átomos de hidrogênio. . . . .	61
Figura 7.2 – Seção de choque integral (SCI) do espalhamento elástico de pósitrons (linha pontilhada roxa) e elétrons (linha ponto-tracejada magenta) pela glicina, com a inclusão do procedimento de <i>Born-closure</i> . Os cálculos de pósitrons e elétrons foram obtidos nas aproximações EP e ETP, respectivamente. . . . .	65
Figura 7.3 – Seção de choque integral (SCI) da simetria $A''$ do espalhamento elástico de elétrons (linha sólida magenta) pela glicina, sem a inclusão do procedimento de <i>Born-closure</i> , na aproximação ETP. São mostrados também um dos resultados de dos Santos e coautores [56] (linha pontilhada azul), e um dos resultados de Tashiro [54] (linha tracejada alaranjada). . . . .	65
Figura 7.4 – Seção de choque integral (SCI) da simetria $A'$ do espalhamento elástico de pósitrons (linha pontilhada roxa) e elétrons (linha ponto-tracejada magenta) pela glicina, sem a inclusão do procedimento de <i>Born-closure</i> , nas aproximações EP e ETP, respectivamente. São mostrados também um dos resultados de dos Santos e coautores [56] (linha tracejada azul), e um dos resultados de Tashiro [54] (linha tracejada alaranjada). . . . .	66
Figura 7.5 – Autofase (painéis superiores) e seção de choque para $l=0$ (painéis inferiores) do espalhamento elástico de pósitrons (esquerda) e elétrons (direita) pela glicina, sem a inclusão do procedimento de <i>Born-closure</i> . . . . .	67

Figura 7.6 – Seção de choque integral (SCI) do espalhamento elástico de pósitrons (linha tracejada alaranjada) e elétrons (linha ponto-ponto-tracejada violeta) pela alanina, com a inclusão do procedimento de <i>Born-closure</i> . Os cálculos de pósitrons e elétrons foram obtidos nas aproximações EP e ETP, respectivamente.	68
Figura 7.7 – Seção de choque integral (SCI) do espalhamento elástico de elétrons pela alanina, sem a inclusão do procedimento de <i>Born-closure</i> , nas aproximações ET (linha pontilhada magenta) e ETP (linha cheia violeta). É também mostrado o resultado de Fujimoto e coautores [55] (linha tracejada alaranjada).	69
Figura 7.8 – Seção de choque integral (SCI) do espalhamento elástico de pósitrons e elétrons pela glicina e pela alanina, com a inclusão do procedimento de <i>Born-closure</i> . Os cálculos de pósitrons e elétrons foram feitos na aproximações EP e ETP, respectivamente. No caso do espalhamento de pósitrons, a linha pontilhada azul corresponde à SCI da glicina, e a linha tracejada alaranjada à SCI da alanina. Para o espalhamento de elétrons, a linha ponto-tracejada magenta corresponde à SCI da glicina, e a linha ponto-ponto-tracejada violeta corresponde à SCI da alanina.	70
Figura 7.9 – Orbitais responsáveis pela ressonância $\pi^*$ da glicina (esquerda) e alanina (direita), e densidade de carga em ambas as moléculas. O vermelho indica uma densidade de carga positiva, o azul de carga negativa, e o verde nula.	71
Figura 8.1 – Estrutura da citosina e suas modificações. Em ordem, na primeira linha: citosina, 5-metilcitosina, 5-hidroximetilcitosina; na segunda linha: 5-formilcitosina, 5-carboxilcitosina.	73
Figura 8.2 – Seção de choque integral por simetria do espalhamento elástico de elétrons pela citosina. As curvas em magenta se referem aos cálculos na aproximação ET, e as curvas em violeta se referem aos cálculos na aproximação ETP. Em tracejado estão as curvas da simetria $A'$ e as linhas sólidas são as curvas da simetria $A''$ .	76
Figura 8.3 – Orbitais virtuais $a''$ de mais baixa energia da citosina. Os orbitais são nomeados de acordo com as ressonâncias $\pi_1^*$ e $\pi_2^*$ .	78
Figura 8.4 – Seção de choque integral por simetria do espalhamento elástico de elétrons pela 5-metilcitosina. As curvas em magenta se referem aos cálculos na aproximação ET, e as curvas em violeta se referem aos cálculos na aproximação ETP. Em tracejado estão as curvas da simetria $A'$ e as linhas sólidas são as curvas da simetria $A''$ .	78
Figura 8.5 – Orbitais virtuais $a''$ de mais baixa energia da 5-metilcitosina. Os orbitais são nomeados de acordo com as ressonâncias $\pi_1^*$ e $\pi_2^*$ .	79
Figura 8.6 – Seção de choque integral por simetria do espalhamento elástico de elétrons pela 5-hidroximetilcitosina. As curvas em magenta se referem aos cálculos na aproximação ET, e as curvas em violeta se referem aos cálculos na aproximação ETP. Em tracejado estão as curvas da simetria $A'$ e as linhas sólidas são as curvas da simetria $A''$ .	80
Figura 8.7 – Orbitais virtuais $a''$ de mais baixa energia da 5-hidroximetilcitosina. Os orbitais são nomeados de acordo com as ressonâncias $\pi_1^*$ e $\pi_2^*$ .	80

Figura 8.8 – Seção de choque integral por simetria do espalhamento elástico de elétrons pela 5-formilcitosina. As curvas em magenta se referem aos cálculos na aproximação ET, e as curvas em violeta se referem aos cálculos na aproximação ETP. Em tracejado estão as curvas da simetria $A'$ e as linhas sólidas são as curvas da simetria $A''$ . . . . .	81
Figura 8.9 – Orbitais virtuais $a''$ de mais baixa energia da 5-formilcitosina. Os orbitais são nomeados de acordo com as ressonâncias $\pi_1^*$ , $\pi_2^*$ e $\pi_3^*$ . . . . .	82
Figura 8.10–Seção de choque integral por simetria do espalhamento elástico de elétrons pela 5-carboxilcitosina. As curvas em magenta se referem aos cálculos na aproximação ET, e as curvas em violeta se referem aos cálculos na aproximação ETP. Em tracejado estão as curvas da simetria $A'$ e as linhas sólidas são as curvas da simetria $A''$ . . . . .	82
Figura 8.11–Orbitais virtuais $a''$ de mais baixa energia da 5-carboxilcitosina. Os orbitais são nomeados de acordo com as ressonâncias $\pi_1^*$ , $\pi_2^*$ e $\pi_3^*$ . . . . .	83
Figura 8.12–Densidade eletrônica nas moléculas de citosina, 5-metilcitosina, 5-hidroximetilcitosina, 5-formilcitosina e 5-carboxilcitosina. A cor azul indica densidade de carga negativa, a cor vermelha positiva, e a verde nula. . . . .	84
Figura 8.13–Densidade eletrônica nas moléculas de citosina, 5-metilcitosina e 5-hidroximetilcitosina, juntamente com os orbitais responsáveis pelas ressonâncias $\pi^*$ da 5mC e da 5hmC. Na imagem da densidade eletrônica, a cor azul indica densidade de carga negativa, a cor vermelha positiva, e a verde nula. . . . .	85
Figura 8.14–Densidade eletrônica nas moléculas de citosina, 5-formilcitosina e 5-carboxilcitosina, juntamente com os orbitais responsáveis pelas ressonâncias $\pi^*$ da 5fC e da 5caC. Na imagem da densidade eletrônica, a cor azul indica densidade de carga negativa, a cor vermelha positiva, e a verde nula. . . . .	86

# Lista de tabelas

Tabela 6.1 – Expoentes das funções gaussianas cartesianas descontraídas utilizadas para descrever os elétrons de valência dos átomos de carbono, nitrogênio e oxigênio.	54
Tabela 6.2 – Expoentes e coeficientes das funções gaussianas cartesianas utilizadas para descrever os elétrons dos átomos de hidrogênio.	55
Tabela 6.3 – Posições das ressonâncias (em unidades de eV) das bases isoladas citosina e guanina obtidas na aproximação ETP, em comparação com os resultados presentes na literatura.	55
Tabela 6.4 – Posições das ressonâncias (em unidades de eV) das bases citosina e guanina isoladas, e do par citosina-guanina, obtidos na aproximação ET.	57
Tabela 6.5 – Energias de aprisionamento vertical (em unidades de eV) para as bases isoladas citosina e guanina, e para o par citosina-guanina.	57
Tabela 7.1 – Momentos de dipolo calculados na aproximação HF para as moléculas glicina e alanina em comparação com os resultados experimentais.	62
Tabela 7.2 – Expoentes das funções gaussianas cartesianas descontraídas utilizadas para descrever os elétrons de valência dos átomos de carbono, nitrogênio e oxigênio.	63
Tabela 7.3 – Expoentes e coeficientes das funções gaussianas cartesianas utilizadas para descrever os elétrons dos átomos de hidrogênio.	63
Tabela 7.4 – $l_{SMC}$ escolhidos para a glicina para incluir os efeitos de longo alcance causados pelo momento de dipolo permanente da molécula alvo.	64
Tabela 7.5 – $l_{SMC}$ escolhidos para a alanina para incluir os efeitos de longo alcance causados pelo momento de dipolo permanente da molécula alvo.	64
Tabela 8.1 – Expoentes das funções gaussianas cartesianas descontraídas utilizadas para descrever os elétrons de valência dos átomos de carbono, nitrogênio e oxigênio.	75
Tabela 8.2 – Expoentes e coeficientes das funções gaussianas cartesianas utilizadas para descrever os elétrons dos átomos de hidrogênio.	75
Tabela 8.3 – Número de orbitais utilizados nas excitações dos alvos e de configurações obtidas.	76
Tabela 8.4 – Posições das ressonâncias (em unidades de eV) da citosina obtidas nas aproximações ET e ETP, em comparação com os resultados presentes na literatura.	77
Tabela 8.5 – Posições das ressonâncias (em unidades de eV) da 5-metilcitosina obtidas nas aproximações ET e ETP, em comparação com o resultado presente na literatura.	79
Tabela 8.6 – Posições das ressonâncias (em unidades de eV) da 5-formilcitosina obtidas nas aproximações ET e ETP, em comparação com o resultado disponível na literatura.	80
Tabela 8.7 – Posições das ressonâncias (em unidades de eV) das moléculas C, 5mC, 5hmC, 5fC e 5caC obtidas na aproximação ET. Entre parênteses estão as posições das ressonâncias na aproximação ETP.	83
Tabela 8.8 – EAVs (em unidades de eV) das moléculas C, 5mC, 5hmC, 5fC e 5caC obtidas através da lei de escala (8.1).	84

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>O Processo de espalhamento</b>	<b>21</b>
2.1	Considerações gerais	21
2.2	Espalhamento por um potencial	22
2.3	O Princípio Variacional de Schwinger	25
<b>3</b>	<b>O método Schwinger multicanal</b>	<b>28</b>
3.1	As aproximações estático-troca e estático-troca mais polarização	32
3.2	Mudança de referencial	33
3.3	Orbitais virtuais modificados	35
3.4	Pseudopotenciais	35
3.5	Ondas parciais	38
3.6	Potencial de dipolo: o procedimento de <i>Born-closure</i>	39
3.7	Ressonâncias	41
3.8	O SMC para o espalhamento de pósitrons	43
<b>4</b>	<b>Descrição do alvo</b>	<b>45</b>
4.1	O Hamiltoniano molecular	45
4.2	O método de Hartree-Fock-Roothaan	46
<b>5</b>	<b>Efeitos indutivo e mesomérico</b>	<b>51</b>
5.1	Efeito indutivo	51
5.2	Efeito mesomérico	52
<b>6</b>	<b>Citosina, Guanina e par CG</b>	<b>53</b>
6.1	Introdução	53
6.2	Procedimentos Computacionais	54
6.3	Resultados	55
6.4	Conclusão	59
<b>7</b>	<b>Glicina e Alanina</b>	<b>61</b>
7.1	Introdução	61
7.2	Procedimentos Computacionais	62
7.3	Resultados	64
7.3.1	Glicina	64
7.3.2	Alanina	68
7.3.3	Comparação entre glicina e alanina	70
7.4	Conclusão	71
<b>8</b>	<b>Citosina e suas modificações epigenéticas</b>	<b>73</b>
8.1	Introdução	73
8.2	Procedimentos Computacionais	74
8.3	Resultados	76
8.3.1	Citosina	76
8.3.2	5-metilcitosina	78

8.3.3	5-hidroximetilcitosina . . . . .	79
8.3.4	5-formilcitosina . . . . .	80
8.3.5	5-carboxilcitosina . . . . .	82
8.3.6	Comparação entre as moléculas . . . . .	83
8.3.6.1	Citosina, 5-metilcitosina e 5-hidroximetilcitosina . . . . .	84
8.3.6.2	Citosina, 5-formilcitosina e 5-carboxilcitosina . . . . .	86
8.4	Conclusão . . . . .	87
<b>9</b>	<b>Conclusões . . . . .</b>	<b>88</b>
	<b>Conclusão . . . . .</b>	<b>90</b>
	<b>Referências . . . . .</b>	<b>90</b>
	<b>Apêndices . . . . .</b>	<b>96</b>
	<b>APÊNDICE A Artigos publicados . . . . .</b>	<b>97</b>

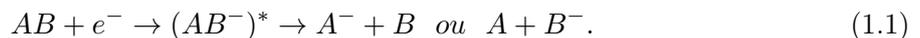
# 1 Introdução

Processos de colisão de elétrons por átomos e moléculas têm aplicações em diversas áreas conhecimento, como as áreas tecnológica e biológica. Na área tecnológica, o interesse se dá devido aos chamados plasmas de processamento, que são utilizados na produção de dispositivos em microeletrônica [1; 2]. Plasmas de processamento são gases parcialmente ionizados, nos quais os elétrons livres interagem com as moléculas neutras dando origem a íons e radicais. Deste modo, para a modelagem desses plasmas, seções de choque referentes a processos de espalhamento de elétrons com as espécies presentes no meio são de fundamental importância.

No caso da colisão de pósitrons por átomos e moléculas, o estudo da radiação proveniente da aniquilação de pósitrons é uma importante ferramenta no estudo de meios interestelares [3; 4]. Além disso, houve um grande avanço no que diz respeito ao uso de pósitrons devido à tomografia por emissão de pósitrons (TEP), importante ferramenta no diagnóstico de doenças como Alzheimer, na identificação da origem de convulsões e na localização de células tumorais. O estudo de propriedades de certos materiais também faz o uso de técnicas baseadas na aniquilação de pósitrons como, por exemplo, a cristalização de superfícies [5] e a análise de defeitos em semicondutores [6].

Na área biológica, o interesse de processos de colisão de elétrons com biomoléculas teve um grande aumento desde o trabalho de Boudaïffa e coautores [7], no qual é mostrado que elétrons de baixa energia (EBEs) são capazes de gerar quebra na simples e dupla fita de DNA. Esses elétrons são as espécies secundárias em maior abundância, que resultam do processo de interação da radiação ionizante com material biológico. Segundo os autores, as quebras das fitas são iniciadas devido ao aprisionamento dessas espécies em algum componente do DNA, como bases nitrogenadas e açúcares, gerando um processo conhecido como captura eletrônica dissociativa (CED).

O processo de CED é mediado pelo aprisionamento do elétron livre  $e^-$  em um orbital vazio da molécula  $AB$ , dando origem a um íon negativo temporário  $(AB^-)^*$ , em um processo conhecido como ressonância. Esquemáticamente, o processo pode ser escrito como:



Em uma ressonância, um elétron é temporariamente aprisionado em um orbital vazio da molécula. Essa ressonância pode ter três classificações distintas de acordo com o tipo de aprisionamento do projétil. Na ressonância de forma, o aprisionamento do elétron está relacionado ao estado fundamental da molécula, enquanto nas ressonâncias de caroço excitado e de Feshbach o aprisionamento do elétron incidente está acompanhado de uma excitação do alvo. Ainda é possível definir a natureza da ressonância de acordo com o orbital que o elétron passa a ocupar quando é aprisionado. Se este for do tipo  $\pi^*$ , a ressonância é de forma  $\pi^*$ ; se o orbital for do tipo  $\sigma^*$ , a ressonância recebe o nome de  $\sigma^*$ .

O tipo de orbital no qual o elétron incidente é aprisionado é de grande importância ao se determinar o tipo de CED que pode ocorrer. No modelo proposto por Anusiewicz e coautores [8], a dissociação pode ocorrer de maneira direta ou indireta. No primeiro caso, o elétron é aprisionado em um orbital do tipo  $\sigma^*$ , de modo que o íon temporário  $(AB^-)^*$  pode decair em um processo elástico, ou promover a quebra da ligação gerando fragmentos da molécula  $AB$ , como mostrado na Figura 1.1.

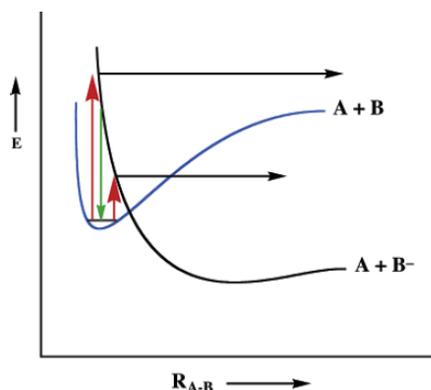


Figura 1.1 – Esquema da captura eletrônica dissociativa direta, na qual o elétron do contínuo é aprisionado em um orbital do tipo  $\sigma^*$ . As setas vermelhas indicam a captura do projétil, a seta verde o decaimento elástico, e as setas pretas a dissociação da molécula  $AB$ . Imagem adaptada de [8].

Já no processo indireto, o elétron do contínuo é aprisionado em um orbital do tipo  $\pi^*$  da molécula, formando um íon negativo temporário. Neste caso, os núcleos passam a se mover sobre uma nova curva de potencial, mostrada em vermelho na Figura 1.2. Para que a dissociação ocorra, deve haver cruzamento entre as curvas de potencial  $\sigma^*$  e  $\pi^*$  pois, desta maneira, os núcleos do íon  $(AB^-)^*$  passam a se mover sobre a curva  $\sigma^*$ , que leva à dissociação da molécula  $AB$ . Além disso, vale notar que somente as curvas correspondentes aos íons  $\sigma^*$  e  $\pi^*$  se cruzam, pois ambas correspondem à sistemas de  $N + 1$  elétrons, enquanto a curva da molécula neutra corresponde a um sistema  $N$  elétrons.

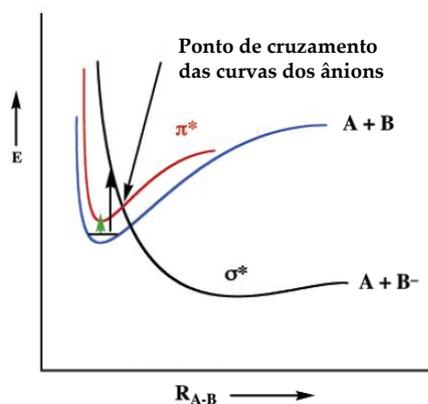


Figura 1.2 – Esquema de captura dissociativa indireta, na qual o elétron incidente é aprisionado em um orbital do tipo  $\pi^*$ . Imagem adaptada de [8].

No caso particular do DNA, o processo de aprisionamento ocorre localmente [9], isto é, o elétron livre é aprisionado em uma subunidade da cadeia, de modo que não é necessário levar em conta toda a estrutura da dupla hélice. Com isso, de modo a entender melhor o processo de interação de elétrons de baixa energia com o DNA, diversos trabalhos envolvendo moléculas de relevância biológica, tanto teóricos quanto experimentais, vêm sendo publicados. Os sistemas estudados incluem moléculas mais simples [10; 11], precursores do DNA [12–16], subunidades como bases nitrogenadas e açúcares [7; 9; 17–21], e até sistemas mais complexos, que buscam entender a influência do meio no processo de formação das ressonâncias [22; 23].

No modelo de dupla hélice de James Watson, Francis Crick e Rosalind Franklin, a cadeia principal de DNA é formada por fosfatos e resíduos de açúcares, chamados de 2-desoxirribose, dispostos de maneira alternada [24]. O esqueleto de fosfato-desoxirribose se liga às bases formando a simples fita de DNA. As bases, por sua vez, se ligam às suas complementares através ligações intermoleculares de hidrogênio, como mostra a Figura 1.3. A adenina (A) se liga à timina (T) através de duas ligações, e a citosina (C) se liga à guanina (G) através de três.

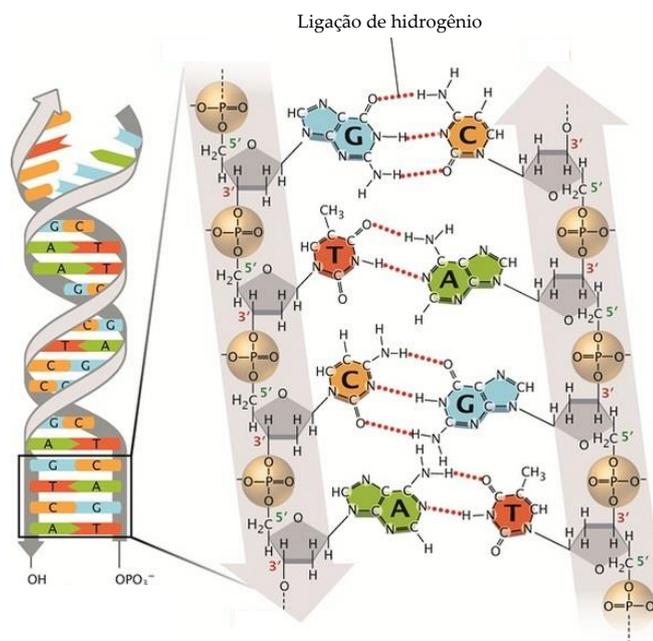


Figura 1.3 – Estrutura em dupla hélice do DNA. As bases complementares se unem através de ligações intermoleculares de hidrogênio. Imagem adaptada de [25].

Diversos trabalhos publicados nos últimos anos envolvem o estudo de bases do DNA isoladas. Posições de ressonâncias desses sistemas foram obtidas por cálculos de espalhamento utilizando o método Schwinger multicanal [17; 18], o método da matriz-R [26; 27] e com o uso de potenciais modelo [28–30]. Energias de aprisionamento vertical (EAVs) também foram obtidas através de cálculos de estrutura eletrônica [31; 32]. Além dos estudos teóricos, existe uma série de trabalhos experimentais sobre o assunto [33; 34]. Aflatooni e coautores [31] obtiveram as posições das ressonâncias das bases do DNA e da uracila utilizando espectroscopia de transmissão de elétrons. Pan e coautores [35] demonstraram que os danos no DNA, devido a elétrons de baixa energia, envolvem o processo de dissociação ocasionado pelo aprisionamento do elétron incidente,

e Martin e coautores [36], estudando espalhamento de filmes finos de DNA, descobriram que EBEs produzem quebra na simples fita do DNA.

O aprisionamento local do elétron justifica o estudo de subunidades do DNA, e o fato de as bases nitrogenadas serem sistemas bastante complexos, e muitas vezes difíceis de serem tratados de maneira apropriada, tornam válidos os trabalhos teóricos com moléculas menores, porém com alguma semelhança com os sistemas originais. Desta forma, estudos com protótipos dessas moléculas funcionam como boas referências. Um exemplo de sistemas menores, mas com características semelhantes às do DNA, são os dímeros de ácido fórmico e de formamida, e do complexo ácido fórmico-formamida (AFF) [22], nos quais uma molécula está ligada à outra através de duas ligações de hidrogênio. Além disso, o estudo desses sistemas é bastante relevante, uma vez que eles se assemelham às bases do DNA devido à presença de uma ressonância de forma  $\pi^*$  que é afetada quando os sistemas encontram-se ligados. O estudo da influência de uma molécula sobre a outra, devido às ligações de hidrogênio, serve como base e como fonte de comparação ao se estudar as bases do DNA ligadas aos seus respectivos pares.

A influência que uma molécula exerce sobre a outra quando elas estão ligadas motivou o estudo teórico de espalhamento pelo par citosina-guanina. Além disso, não existe nenhum trabalho na literatura que envolva algum dos pares de bases do DNA. Esse tipo de estudo aproxima um pouco mais o sistema tratado na teoria com a condição real em que ele é encontrado.

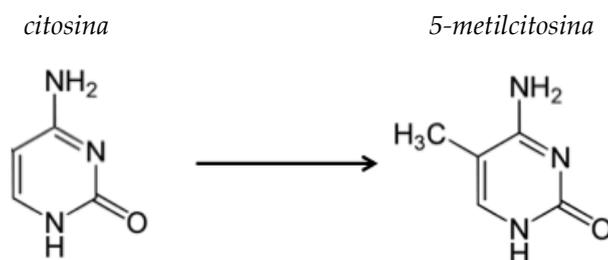


Figura 1.4 – Moléculas de citosina e 5-metilcitosina (5mC).

Além dos diversos estudos envolvendo as quatro bases do DNA, adenina, timina, citosina e guanina, trabalhos que incluem modificações epigenéticas<sup>1</sup> dessas bases, especialmente da citosina, vêm crescendo nos últimos anos. A metilação do DNA, por exemplo, conhecida desde 1944 [37; 38], é responsável por diversas atividades no corpo humano, e foi a primeira alteração epigenética reconhecida como estável [39]. Nesse processo, o átomo de hidrogênio ligado ao carbono na posição 5 da molécula de citosina é substituído por um grupo metil ( $-\text{CH}_3$ ), como mostra a Figura 1.4. O predomínio de metilação no genoma apresenta diferenças significantes de um tipo de organismo para outro: enquanto é bastante encontrado em vertebrados, é inexistente em nematóides. Além disso, a metilação do DNA está relacionada à ocorrência de várias doenças, incluindo câncer [40; 41] e, portanto, é foco de diversos trabalhos. Outros trabalhos envolvendo metilação do DNA estão relacionados ao tamanho de insetos, como abelhas e formigas, e a quantidade de DNA metilada que estes apresentam. Os autores do referido estudo descobriram que reduzir a metilação resulta em insetos operários maiores nas colônias [42]. Além disso, recentemente foi feita uma

<sup>1</sup> A epigenética é uma modificação no genoma que não gera diferenças no sequenciamento do DNA.

análise do DNA de dois astronautas gêmeos [43]. Enquanto um deles passou 340 dias no espaço, o outro permaneceu na Terra neste mesmo período. No primeiro, foi observada uma diminuição na quantidade de bases metiladas em seu DNA, enquanto no último foi notado um aumento.

A metilação, contudo, não é a única modificação epigenética estável. Recentemente [44–47], três variantes oxidadas da citosina foram descobertas: 5-hidroximetilcitosina (5hmC), 5-formilcitosina (5fC) e 5-carboxilcitosina (5caC), mostradas na Figura 1.5. Para formar essas três bases é necessário que o hidrogênio ligado ao carbono da posição 5 da molécula de citosina seja trocado pelos grupos  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{CHO}$  e  $-\text{COOH}$ , respectivamente. A 5hmC e a 5fC são encontradas em diversos tipos de células e nos principais órgãos, como cérebro e coração [48; 49]. Contudo, a 5caC é detectada apenas em alguns tipos de células, e em uma porcentagem cerca de dez vezes menor que a 5fC [49; 50].

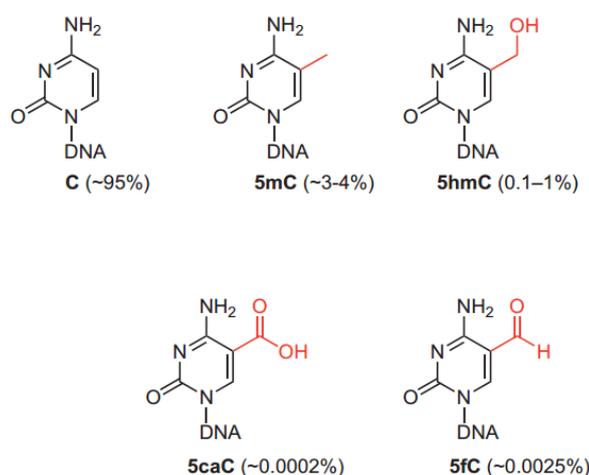


Figura 1.5 – Moléculas de citosina (C), 5-metilcitosina (5mC), 5-hidroximetilcitosina (5hmC), 5-formilcitosina (5fC) e 5-carboxilcitosina (5caC). Em vermelho estão destacados os substituintes adicionados na citosina para formar cada uma das modificações epigenéticas. As porcentagens indicam a quantidade de cada uma das bases presente no cérebro de ratos. Imagem adaptada de [45].

Apesar da grande importância das modificações epigenéticas da citosina, existem poucos trabalhos nas áreas de física e química envolvendo esses sistemas. Essa escassez provavelmente está relacionada ao fato de ser uma descoberta relativamente recente, e à dificuldade de trabalhar com essas moléculas, devido ao número de átomos pesados<sup>2</sup> que elas possuem, o que dificulta o tratamento apropriado dos sistemas nos cálculos de espalhamento. Existe somente um trabalho que relata posições de ressonâncias de duas dessas modificações [51]. Embora seja um trabalho que envolve cálculos de estrutura eletrônica, Kanazawa e coautores recentemente obtiveram as posições e larguras das ressonâncias das bases do DNA e de algumas modificações da citosina, incluindo a 5mC e a 5fC. O trabalho teórico foi feito utilizando o método CAP/SAC-CI projetado (do inglês, *complex absorbing potential/symmetry-adapted cluster-configuration interaction*).

Devido ao elevado custo computacional que cálculos envolvendo moléculas como essas demandam, o uso de protótipos surge como uma boa alternativa para o estudo de efeitos gerados

<sup>2</sup> Átomo pesado nos cálculos de espalhamento é qualquer átomo diferente do hidrogênio.

pelos substituintes<sup>3</sup> nas seções de choque, e fornecem uma estimativa para o possível deslocamento das posições das ressonâncias.

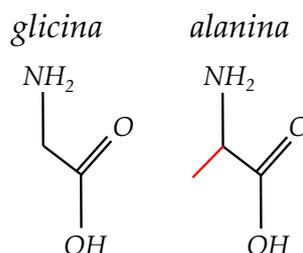


Figura 1.6 – Moléculas de glicina e alanina. Em vermelho está destacado o substituinte metil.

Glicina e alanina são os dois menores aminoácidos existentes, e ambos são utilizados na síntese de proteínas pelo corpo humano. Além de serem moléculas com funções químicas semelhantes às encontradas no DNA, as duas moléculas diferem apenas por um grupo metil, assim como a citosina e a 5-metilcitosina. Enquanto a glicina possui um átomo de hidrogênio como grupo lateral, a alanina possui um grupo metil ligado ao grupo  $-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ . Além de serem ótimos protótipos para as bases do DNA, a glicina e a alanina são biomoléculas, o que faz com que sejam sistemas de interesse em muitos estudos. Além disso, ambas as moléculas apresentam estados ressonantes do tipo  $\pi^*$  e  $\sigma^*$  que podem eventualmente levar à dissociação, de modo que se tornaram moléculas bastante estudadas como forma de entender a interação da radiação com o corpo humano do ponto de vista da colisão de elétrons [52–56].

Para as moléculas de glicina e alanina também foram feitos cálculos de espalhamento de pósitrons. Resultados de espalhamento de pósitrons, tanto teóricos quanto experimentais, são bastante escassos na literatura, embora sejam de extrema importância, uma vez que suas seções de choque podem ser utilizadas para futura simulação de traço de pósitrons em tecidos biológicos [57]. Em relação às moléculas apresentadas nesse trabalho, existe apenas um estudo teórico sobre a interação de pósitrons com aminoácidos [58], no qual são calculadas as energias de ligação desses a moléculas como glicina e alanina.

Contudo, não existem aminoácidos com os demais substituintes semelhantes aos das modificações epigenéticas das citosinas. Desta forma, os cálculos utilizando esses protótipos auxiliam na análise apenas do caso da C e da 5mC. Com isso, o estudo das demais modificações das citosinas ainda se faz necessário para entender as diferenças que substituintes mais complexos produzem nas seções de choque e nas posições das ressonâncias.

O processo de colisão de elétrons com moléculas é um problema de muitos corpos e, desta forma, apresenta uma série de dificuldades que inviabilizam a obtenção de uma solução analítica. Desta forma, para tornar o problema viável computacionalmente, são necessárias algumas aproximações. Existem diversos métodos teóricos que tratam o problema de espalhamento. No processo de colisão à baixas energias destacam-se o método Schwinger multicanal [59], o método da matriz-R [60], o método de Kohn complexo [61], e métodos que usam potenciais modelo [62;

<sup>3</sup> Substituinte é uma espécie orgânica que substitui um ou mais átomos de hidrogênio em uma cadeia. No caso das moléculas de glicina e alanina, o substituinte em questão é o grupo metil, que está destacado em vermelho na Figura 1.6.

63]. Esse trabalho foi inteiramente desenvolvido utilizando o método Schwinger multicanal, que se baseia no princípio variacional de Schwinger. Ele foi inicialmente desenvolvido para tratar o espalhamento de elétrons por moléculas [64; 65], e posteriormente foi adaptado para o estudo de colisão de pósitrons [66].

O objetivo desse trabalho é analisar a influência da redistribuição de carga inter e intramolecular, e as conseqüentes diferenças geradas nas seções de choque do espalhamento de pósitrons e elétrons pelas seguintes moléculas de interesse biológico: glicina, alanina, citosina, guanina, par citosina-guanina, e as modificações epigenéticas da citosina 5mC, 5hmC, 5fC e 5caC. Para isso, a primeira parte do trabalho trata de explicar os métodos teóricos empregados na obtenção das seções de choque de espalhamento. O Capítulo 2 apresenta a teoria do processo de espalhamento de um elétron por um potencial, e faz a descrição do Princípio Variacional de Schwinger, que é utilizado para se obter a amplitude de espalhamento no método Schwinger multicanal. No Capítulo 3 é feita a descrição do método Schwinger multicanal, que é empregado para se obter as seções de choque apresentadas neste trabalho. A parte de teoria segue no Capítulo 4 com a descrição do alvo, que utiliza o método de Hartree-Fock-Roothaan, e termina no Capítulo 5 com uma breve explicação dos efeitos indutivo e mesomérico, que serão de fundamental importância para a análise dos resultados apresentados.

Em seguida são apresentados os resultados, a começar pelo Capítulo 6, no qual serão apresentadas as seções de choque do espalhamento de elétrons pelas bases do DNA citosina e guanina, e pelo par citosina-guanina. O objetivo desse estudo é obter uma relação entre as posições das ressonâncias das bases isoladas e quando elas estão ligadas ao seu par conjugado. Além disso, é utilizada uma lei semi-empírica de escala que relaciona as energias de aprisionamento dos elétrons com as energias dos orbitais virtuais, obtidas através de um cálculo Hartree-Fock.

A discussão segue apresentando o resultado do espalhamento elástico de pósitrons e elétrons pelos aminoácidos glicina e alanina. O objetivo desse trabalho é servir de protótipo para o estudo da citosina e da 5-metilcitosina, pois ambos os pares diferem apenas por um grupo metil. Esse estudo permitiu analisar as diferenças obtidas nas seções de choque de diferentes projéteis, e também devido à metilação da molécula de glicina. Além disso, foi feita uma análise utilizando a densidade eletrônica das moléculas para explicar o deslocamento nas posições das ressonâncias.

O último capítulo de resultados apresenta as seções de choque do espalhamento de elétrons pela citosina e suas modificações epigenéticas: 5-metilcitosina, 5-hidroximetilcitosina, 5-formilcitosina e 5-carboxilcitosina. O objetivo desse trabalho foi mostrar as diferenças que diversos substituintes produzem nas seções de choque, e como a inclusão dos mesmos desloca as ressonâncias de posição. A análise envolvendo a densidade eletrônica das moléculas foi repetida nesse caso, a fim de explicar porque os deslocamentos das ressonâncias ocorrem. Por fim, no Capítulo 9, são apresentadas as conclusões desse trabalho.

## 2 O Processo de espalhamento

### 2.1 Considerações gerais

O processo de espalhamento pode ser descrito basicamente como um feixe de partículas que interage com um alvo, podendo sofrer ou não desvio de sua trajetória original. Restringindo ao caso de um alvo molecular, uma série de processos pode ocorrer quando há interação deste com o feixe. Considerando agora um feixe composto por elétrons, o espalhamento é dito elástico quando o projétil não transfere energia para o alvo. Quando há transferência de energia da partícula espalhada para a molécula, resultando em excitações eletrônicas, por exemplo, o espalhamento é chamado de inelástico. Por fim, quando há transformação do alvo e do projétil em objetos diferentes, como no caso de uma dissociação, tem-se uma reação. Cada um dos estados finais possíveis do sistema alvo + projétil é chamado de canal, e este é dito aberto quando conserva a energia total da colisão, em unidades atômicas<sup>1</sup>, mostrada na equação (2.1):

$$E = \frac{k_i^2}{2} + E_i^{alvo} = \frac{k_f^2}{2} + E_f^{alvo}, \quad (2.1)$$

onde  $k_i^2/2$  ( $k_f^2/2$ ) é a energia inicial (final) da partícula incidente, e  $E_i^{alvo}$  ( $E_f^{alvo}$ ) é a energia inicial (final) do alvo molecular. Quando a equação (2.1) é violada, o processo não ocorre e o canal é dito fechado.

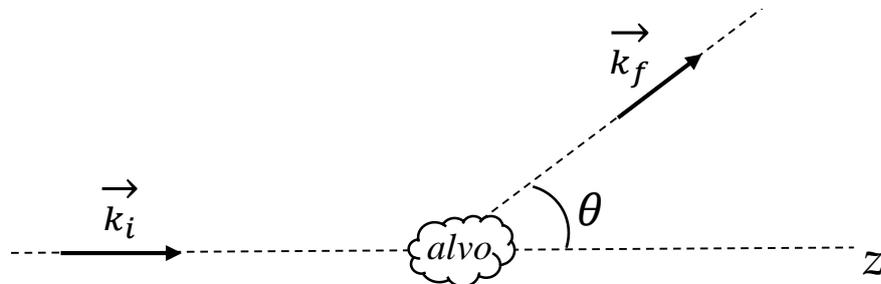


Figura 2.1 – Representação esquemática do processo de espalhamento de um feixe de partículas com energia inicial (final)  $k_i^2/2$  ( $k_f^2/2$ ) e um alvo molecular.  $\theta$  é o ângulo entre os vetores  $\vec{k}_i$  e  $\vec{k}_f$ .

No caso do espalhamento de elétrons teórico, é considerado o espalhamento de apenas um projétil por um alvo molecular. Essa consideração é válida devido às condições nas quais os experimentos de colisão são realizados. Neles, o alvo consiste de uma amostra no estado gasoso que contém um grande número de moléculas que agem como centros espalhadores. Essa amostra gasosa possui baixa densidade, de modo que efeitos de múltiplo espalhamento sejam desprezados. As distâncias entre os alvos moleculares é grande quando comparada ao comprimento

<sup>1</sup> No sistema de unidades atômicas tem-se que  $e = m_e = \hbar = 4\pi\epsilon_0 = 1$ . Nesse sistema, a unidade de comprimento passa a ser o raio de Bohr ( $1 a_0 = 0,52918 \times 10^{-10}$  m), e a unidade de energia passa a ser o hartree ( $1 \text{ hartree} = 27,211$  eV).

de onda de de Broglie do elétron, o que permite desprezar efeitos de interferência das funções de onda espalhadas por cada um dos centros espalhadores. Além disso, como o elétron considerado possui baixa energia (até  $\sim 20$  eV), não é preciso levar em conta efeitos relativísticos [67], e o Hamiltoniano do problema de  $N + 1$  elétrons pode ser escrito de maneira geral como:

$$H = T_{N+1} + H_{alvo} + V, \quad (2.2)$$

onde  $T_{N+1} = -\frac{1}{2}\nabla_{N+1}^2$  é o operador energia cinética do elétron incidente,  $H_{alvo}$  é o Hamiltoniano da molécula neutra, e  $V$  é o potencial de interação entre a molécula e o elétron incidente.

Para resolver o problema é preciso encontrar os autoestados do Hamiltoniano mostrado na equação (2.2). Para que isso seja feito, é necessário que o alvo molecular seja descrito, e os autoestados de  $H_{alvo}$  encontrados. Desta forma, nesse capítulo será feita a descrição teórica do processo de espalhamento de elétrons por um alvo molecular. Inicialmente, será feita a descrição do processo de espalhamento por um potencial. No capítulo seguinte, será feita uma descrição geral sobre o espalhamento de elétrons<sup>2</sup> por moléculas, e então será apresentado o método Schwinger multicanal, utilizado no processo de obtenção das seções de choque aqui apresentadas. O capítulo segue com a descrição do potencial de dipolo, que deve ser levado em conta no procedimento de *Born-closure*. Para que seja possível prosseguir com os cálculos de espalhamento, é necessário que seja feita a descrição do alvo molecular, que é feita utilizando o método Hartree-Fock-Roothaan, que será discutido no fim do capítulo. Por fim, é feita uma breve descrição sobre os efeitos indutivo e mesomérico que serão utilizados na análise dos resultados.

## 2.2 Espalhamento por um potencial

O Hamiltoniano que descreve o processo de espalhamento de uma partícula não-relativística sem spin por um potencial real  $V$  pode ser escrito como:

$$H = \frac{k^2}{2} + V, \quad (2.3)$$

onde  $k^2/2$  é a energia cinética do projétil. A partir desse Hamiltoniano, pode-se escrever a equação de Schrödinger independente do tempo:

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle, \quad (2.4)$$

onde  $E$  é a energia total do processo de colisão, e  $|\Psi\rangle$  é o autoestado da partícula espalhada.

Projetando (2.4) na base de coordenadas  $|\vec{r}\rangle$ , e supondo um potencial local tal que  $\langle \vec{r}' | V | \vec{r} \rangle = V(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}')$ , pode-se reescrever a equação de Schrödinger, em unidades atômicas, como:

$$\left[ \frac{\nabla_{\vec{r}}^2}{2} + \frac{k^2}{2} - V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = 0, \quad (2.5)$$

<sup>2</sup> As modificações que devem ser feitas para tratar o espalhamento de pósitrons utilizando o método multicanal do Schwinger serão brevemente descritas na Seção 3.8.

onde  $k$  é o módulo do momento linear do projétil.

No caso de o potencial espalhador  $V(\vec{r})$  tender a zero mais rapidamente que  $1/r$  quando  $r \rightarrow \infty$ , a função de onda de espalhamento deve satisfazer a condição de contorno:

$$\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \xrightarrow{r \rightarrow \infty} A \left[ e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + f(k, \theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \right], \quad (2.6)$$

onde  $f(k, \theta, \phi)$  é a amplitude de espalhamento,  $A$  é uma constante que independe de  $r$  e os ângulos  $\theta$  e  $\phi$  são mostrados na Figura 2.2.

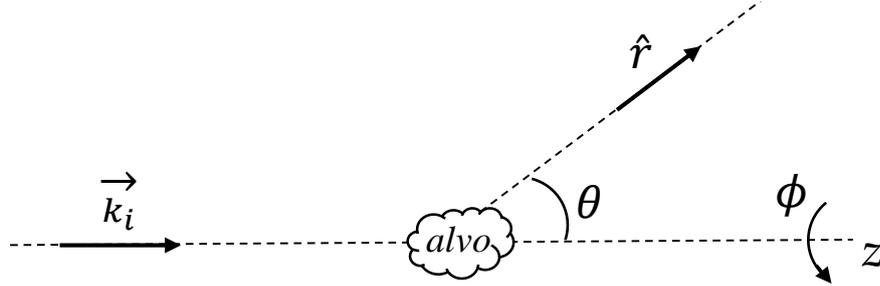


Figura 2.2 – Representação esquemática do processo de espalhamento de um feixe de partículas com energia inicial  $k_i^2/2$  e um potencial  $V$ , representado na imagem por "alvo".  $\theta$  é o ângulo entre os vetores  $\vec{k}_i$  e  $\hat{r}$ .

A partir da análise da equação (2.6), é possível notar que quando  $r \rightarrow \infty$  a função de onda de espalhamento é uma sobreposição de uma onda plana incidente e de uma onda esférica modulada pela amplitude de espalhamento  $f(k, \theta, \phi)$ . A partir da amplitude de espalhamento podemos obter a seção de choque diferencial do processo de espalhamento, dada por:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(k, \theta, \phi)|^2. \quad (2.7)$$

Integrando (2.7) em relação a  $\theta$  e  $\phi$ , obtemos a seção de choque integral:

$$\sigma = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin\theta |f(k, \theta, \phi)|^2. \quad (2.8)$$

As soluções gerais da equação (2.5) têm a forma:

$$\Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}(\vec{r}) = S(\vec{k}_i, \vec{r}) + \int G_0^{(\pm)}(k, \vec{r}, \vec{r}') V(\vec{r}') \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}(\vec{r}') d\vec{r}', \quad (2.9)$$

onde  $S(\vec{k}_i, \vec{r}) = e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}$  é solução da equação homogênea

$$(\nabla_{\vec{r}}^2 + k^2) S(\vec{k}, \vec{r}) = 0, \quad (2.10)$$

e  $G_0(k, \vec{r}, \vec{r}')$  é a função de Green correspondente ao operador  $\nabla_{\vec{r}}^2$  e ao número  $k$ , solução de:

$$(\nabla_{\vec{r}}^2 + k^2) G_0(k, \vec{r}, \vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (2.11)$$

Resolvendo a equação (2.11), obtemos as soluções para  $G_0^{(\pm)}(k, \vec{r}, \vec{r}')$ , dadas por:

$$G_0^{(\pm)}(k, \vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{\pm ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|}. \quad (2.12)$$

A equação (2.9) é chamada de equação de Lippmann-Schwinger do espalhamento por um potencial. Ela incorpora a equação de Schrödinger (2.5) e a condição assintótica do problema (2.6), agora contida na função de Green  $G_0^{(+)}(k, \vec{r}, \vec{r}')$ . Essa função de Green representa o fenômeno de espalhamento, pois descreve um elétron (onda plana) chegando na região do alvo, a uma onda esférica saindo dessa mesma região. A função de Green  $G_0^{(-)}(k, \vec{r}, \vec{r}')$  não representa um resultado físico do problema, apesar de ser obtida formalmente, pois descreve ondas esféricas entrando na região do alvo, e uma onda plana saindo dessa mesma região.

O primeiro termo da equação (2.9) satisfaz a condição assintótica do problema. Desta forma, analisando apenas o segundo termo da equação (2.9), e apenas a condição (+), pode-se concluir se este também satisfaz (2.6).

$$J = \int \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} V(\vec{r}') \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}') d\vec{r}'. \quad (2.13)$$

No caso de  $r$  muito grande (mantendo  $k$  e  $r'$  finitos), é possível reescrever  $|\vec{r}-\vec{r}'|$  como:

$$|\vec{r}-\vec{r}'| = \sqrt{(r^2 - 2\vec{r} \cdot \vec{r}' + r'^2)} \simeq r - \hat{r} \cdot \vec{r}' + \frac{1}{2r} (\hat{r} \times \vec{r}')^2 + \dots \quad (2.14)$$

E portanto,

$$\frac{e^{\pm ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{e^{ikr} e^{-ik\hat{r} \cdot \vec{r}'}}{r} \left[ 1 + \frac{\hat{r} \cdot \vec{r}'}{r} + \frac{ik}{2r} (\hat{r} \times \vec{r}')^2 + O(r^{-2}) \right] \quad (2.15)$$

As contribuições de potenciais com um alcance finito  $a$  passam a ser desprezíveis a medida que  $r'$  se torna maior que  $a$ , uma vez que nessa região  $V(\vec{r}') \simeq 0$ . Com isso, faz-se  $r_{max} \simeq a$ . No caso de  $r \gg a$ ,  $J$  é escrito como:

$$J \simeq \frac{e^{ikr}}{r} \int e^{-ik\hat{r} \cdot \vec{r}'} V(\vec{r}') \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}') d\vec{r}'. \quad (2.16)$$

Portanto, tem-se que

$$\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^3}} e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + \frac{e^{ikr}}{r} \left( -\frac{1}{4\pi} \right) \int e^{-i\vec{k}_f \cdot \vec{r}'} V(\vec{r}') \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (2.17)$$

onde  $\vec{k}_f \equiv k\hat{r}$ , que aponta na direção do detector.

Escolhendo  $A = \sqrt{(2\pi)^3}$  na equação (2.6), obtemos:

$$\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \sqrt{(2\pi)^3} \left[ e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + f(k, \theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \right]. \quad (2.18)$$

Comparando as equações (2.17) e (2.18), obtém-se a representação integral da amplitude de espalhamento (2.19).

$$f(k, \theta, \phi) = -\frac{1}{2\pi} \int e^{-i\vec{k}_f \cdot \vec{r}'} V(\vec{r}') \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}') d\vec{r}' = -\frac{1}{2\pi} \langle S_{\vec{k}_f}^- | V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle. \quad (2.19)$$

Repetindo o processo no caso da condição  $(-)$  da equação (2.9), obtém-se a seguinte expressão:

$$f(k, \theta, \phi) = -\frac{1}{2\pi} \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | S_{\vec{k}_i}^- \rangle. \quad (2.20)$$

Além das duas expressões mostradas acima, é possível obter uma terceira expressão para a amplitude de espalhamento. Reescrevendo a equação de Lippmann-Schwinger (2.9) na notação de bra-ket, e escolhendo apenas a condição  $(+)$ , tem-se:

$$|S_{\vec{k}_i}^- \rangle = |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle - G_0^{(+)} V |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle. \quad (2.21)$$

Substituindo a equação (2.21) na equação (2.20), obtém-se:

$$f(k, \theta, \phi) = -\frac{1}{2\pi} \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | [V - V G_0^{(+)} V] | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle = -\frac{1}{2\pi} \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle, \quad (2.22)$$

onde foi definido  $A^{(+)} = V - V G_0^{(+)} V$ .

### 2.3 O Princípio Variacional de Schwinger

Combinando as equações (2.19), (2.20) e (2.22) obtém-se o funcional para a amplitude de espalhamento  $f$ , conhecido como a forma bilinear do Princípio Variacional de Schwinger [68], dado por:

$$[f] = -\frac{1}{2\pi} \left[ \langle S_{\vec{k}_f}^- | V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle + \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | S_{\vec{k}_i}^- \rangle - \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \right]. \quad (2.23)$$

Vale ressaltar que a equação (2.23) representa de fato a amplitude de espalhamento, e que caso as funções de onda  $\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}$  e  $\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}$  sejam exatas, a amplitude de espalhamento obtida também será.

Impondo que  $\delta[f] = 0$ , são feitas variações arbitrárias do bra  $\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} |$  e do ket  $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle$  em torno de seus valores corretos. Variando inicialmente o bra  $\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} |$  de uma quantidade  $\langle \delta \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} |$ , obtém-se:

$$\delta[f] = \langle \delta \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | S_{\vec{k}_i}^- \rangle - \langle \delta \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle = \langle \delta \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | [V | S_{\vec{k}_i}^- \rangle - A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle]. \quad (2.24)$$

Repetindo o processo no caso do ket  $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$ , obtém-se:

$$[f] = \langle S_{\vec{k}_f} | V |\delta\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle - \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} |\delta\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = \left[ \langle S_{\vec{k}_f} | V - \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} \right] |\delta\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle. \quad (2.25)$$

Das equações (2.24) e (2.25), para que o funcional  $f$  seja estacionário é necessário que:

$$V |S_{\vec{k}_i}\rangle = A^{(+)} |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle, \quad (2.26)$$

que é a equação (2.21) multiplicada por  $V$ , e

$$\langle S_{\vec{k}_f} | V = \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)}. \quad (2.27)$$

Tomando o conjugado hermitiano da equação (2.27), obtém-se:

$$V |S_{\vec{k}_i}\rangle = [A^{(+)}]^\dagger |\Psi_{\vec{k}_i}^{(-)}\rangle, \quad (2.28)$$

que é satisfeita somente se  $[A^{(+)}]^\dagger = A^{(-)}$ , onde  $A^{(-)} = V - VG_0^{(-)}V$ . Desta forma, é garantida a estabilidade variacional e, assim, o Princípio Variacional de Schwinger pode ser aplicado.

Ao expandir as funções  $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$  e  $\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} |$  em termos de uma base conhecida  $\{\chi_m\}$ , pode-se escrever:

$$|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = \sum_n a_n^{(+)}(\vec{k}_i) |\chi_m\rangle, \quad (2.29)$$

e

$$\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | = \sum_n a_n^{(-)}(\vec{k}_f) \langle \chi_m |, \quad (2.30)$$

onde  $a_n^{(+)}(\vec{k}_i)$  e  $a_n^{(-)}(\vec{k}_f)$  são os parâmetros variacionais do problema. Substituindo essas expressões na equação do funcional da amplitude de espalhamento (2.23), e impondo as condições de que a amplitude seja estacionária

$$\frac{\partial [f]}{\partial a_n^{(+)}} = \frac{\partial [f]}{\partial a_n^{(-)*}} = 0 \quad (2.31)$$

é possível obter as expressões para os coeficientes  $a_n^{(+)}(\vec{k}_i)$  e  $a_n^{(-)*}(\vec{k}_f)$ , dadas por:

$$a_m^{(+)}(\vec{k}_i) = \sum_k \langle \chi_k | V |S_{\vec{k}_i}\rangle (d^{-1})_{km}, \quad (2.32)$$

e

$$a_n^{(-)*}(\vec{k}_f) = \sum_l \langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_l \rangle (d^{-1})_{ln}, \quad (2.33)$$

onde  $d_{mn} = \langle \chi_m | V | \chi_n \rangle$ . Substituindo as expressões (2.32) e (2.33) na equação (2.23) obtém-se a expressão para a amplitude de espalhamento, obtida através do Princípio Variacional de Schwinger:

$$f = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_m \rangle (d^{-1})_{mn} \langle \chi_n | V | S_{\vec{k}_i} \rangle \quad (2.34)$$

Na equação (2.34), nota-se que as funções  $\{\chi_m\}$  aparecem sempre multiplicadas pelo potencial  $V$ , e portanto precisam ser bem descritas somente na região de influência do potencial, o que permite o uso de funções de quadrado integrável ( $L^2$ ) na representação das funções de base. Além disso, o fato de toda a informação sobre as condições de contorno do problema estar contida na função de Green também torna possível o uso de funções  $L^2$ .

### 3 O método Schwinger multicanal

No caso do espalhamento de um elétron por um alvo molecular com  $N$  elétrons e  $M$  núcleos, o Hamiltoniano do problema é escrito como:

$$H_{N+1} = H_N + T_{N+1} + V = H_0 + V, \quad (3.1)$$

onde  $H_N$  é o Hamiltoniano da molécula neutra (que será tratado no Capítulo 4),  $T_{N+1} = -\frac{1}{2}\nabla_{N+1}^2$  é o operador energia cinética do elétron incidente, e  $V$  é o potencial de interação entre a molécula e o elétron do contínuo, dado por:

$$V = \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_i|} - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_A|}, \quad (3.2)$$

onde o primeiro termo descreve a repulsão entre o  $i$ -ésimo elétron do alvo e o elétron incidente, e o segundo termo descreve a atração entre esse mesmo elétron e o núcleo  $A$ .

É possível notar que o Hamiltoniano do problema em questão (3.1) difere de (2.3) apenas por conter o Hamiltoniano da molécula  $H_N$ , uma vez que no problema anterior foi analisado o caso de espalhamento apenas por um potencial, e partir de agora o alvo passa a ter estrutura interna. Deste modo, é possível utilizar as equações obtidas no Capítulo 2, fazendo as adaptações necessárias. O objetivo é encontrar a função de onda do espalhamento  $\Psi_{\vec{k}_i}$ , que deve satisfazer à equação de Schrödinger associada ao Hamiltoniano (3.1), e também à condição de contorno (3.3) quando  $r_{N+1} \rightarrow \infty$  [69; 70].

$$\begin{aligned} \Psi_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{r}_{N+1}) \xrightarrow{r_i \rightarrow \infty} & \left[ \Phi_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_{N+1}} \right] + \\ & + \sum_f^{abertos} f(\vec{k}_i, \vec{k}_f) \left[ \Phi_{\vec{k}_f}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \frac{e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}_{N+1}}}{r_{N+1}} \right], \end{aligned} \quad (3.3)$$

onde  $\Phi$  é um autoestado do alvo, e os índices  $i$  e  $f$  denotam os estados inicial e final, respectivamente, da molécula e do elétron incidente. Os estados finais possíveis são aqueles que satisfazem a conservação de energia:

$$E = \frac{k_i^2}{2} + E_i^{alvo} = \frac{k_f^2}{2} + E_f^{alvo}, \quad (3.4)$$

onde  $k_i^2/2$  ( $k_f^2/2$ ) é a energia inicial (final) do elétron incidente,  $E_i^{alvo}$  ( $E_f^{alvo}$ ) é a energia inicial (final) do alvo molecular, e  $E$  é a energia total da colisão.

O interesse desse trabalho é apenas no caso do espalhamento elástico, no qual não ocorre transferência de energia do projétil para os graus de liberdade da molécula. Nesse caso, o estado final do alvo deve ser  $\Phi_{\vec{k}_i}$ , e o momento linear final  $\vec{k}_f$  do elétron deve ter mesmo módulo que

seu momento linear inicial  $\vec{k}_i$ , ou seja,  $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f| = k$  e a condição de contorno (3.3) pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned} \Psi_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{r}_{N+1}) \xrightarrow{r_i \rightarrow \infty} S_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) + \\ + f(\vec{k}_i, \vec{k}_f) \left[ \Phi_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \frac{e^{ikr_{N+1}}}{r_{N+1}} \right], \end{aligned} \quad (3.5)$$

onde  $S_{\vec{k}_i}$  é definido como:

$$S_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \Phi_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_{N+1}}, \quad (3.6)$$

e é a solução do problema sem interação, ou seja:

$$H_0 S_{\vec{k}_i} = \left( \frac{k_i^2}{2} + E_i^{alvo} \right) S_{\vec{k}_i}, \quad (3.7)$$

e o segundo termo da equação (3.5) carrega toda a informação da interação entre o elétron do contínuo e o alvo molecular. No caso do espalhamento elástico, o somatório mostrado na expressão (3.3) contém apenas um termo, pois o canal elástico é o único aberto nesse tipo de espalhamento.

Na notação de bra-ket, a equação de Lippmann-Schwinger para o espalhamento de elétrons por uma molécula é escrita como:

$$|\Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}\rangle = |S_{\vec{k}_i}\rangle + G_0^{(\pm)} V |\Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}\rangle, \quad (3.8)$$

onde o operador de Green  $G_0^{(\pm)}$  é dado por:

$$G_0^{(\pm)} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{E - H_0 \pm i\varepsilon}, \quad (3.9)$$

e  $H_0 = H_N + T_{N+1}$ .

A função de onda de  $N + 1$  elétrons deve ser antissimétrica e, para que isso ocorra, os autoestados do contínuo do alvo também devem ser incluídos ao expandir o operador de Green na base dos autoestados de  $H_0$ , além dos autoestados do elétron incidente e do alvo [71]. Portanto, expandindo  $G_0^{(\pm)}$  obtém-se:

$$G_0^{(\pm)} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \sum_n \int d^3k \frac{|\Phi_n \vec{k}\rangle \langle \Phi_n \vec{k}|}{E - E_n - \frac{k^2}{2} \pm i\varepsilon}, \quad (3.10)$$

onde  $\sum$  representa uma soma sobre os estados discretos e uma integral sobre os estados contínuos do alvo, e a integral em  $\vec{k}$  é feita sobre a base de ondas planas. Substituindo a equação (3.4)

em (3.10), obtém-se:

$$G_0^{(\pm)} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \sum_n^f \int d^3k \frac{|\Phi_n \vec{k}\rangle \langle \Phi_n \vec{k}|}{\frac{k_n^2}{2} - \frac{k^2}{2} \pm i\varepsilon}. \quad (3.11)$$

Desta forma, manipulando a equação de Lippmann-Schwinger e comparando com a condição de contorno assintótica do problema, as amplitudes de espalhamento (2.19) e (2.20) podem ser reescritas, no caso do espalhamento de elétrons por moléculas, como:

$$f = -\frac{1}{2\pi} \langle S_{\vec{k}_f} | V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle, \quad (3.12)$$

e

$$f = -\frac{1}{2\pi} \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle. \quad (3.13)$$

Uma terceira expressão pode também ser obtida nesse caso. Utilizando apenas o sinal (+) da equação (3.8) em (3.13) obtém-se:

$$f = -\frac{1}{2\pi} \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | [V - VG_0^{(+)}V] | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle. \quad (3.14)$$

Com isso, o funcional para a amplitude de espalhamento na sua forma bilinear, no caso do espalhamento de elétrons por moléculas, pode ser escrito como:

$$f = -\frac{1}{2\pi} \left[ \langle S_{\vec{k}_f} | V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle + \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle - \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | [V - VG_0^{(+)}V] | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \right]. \quad (3.15)$$

Como dito anteriormente, o operador de Green  $G_0^{(+)}$  engloba os autoestados do contínuo do alvo permitindo, portanto, a sua ionização. Com isso, a descrição do íon gerado após a colisão do elétron com o alvo passa a necessitar do potencial de Coulomb, que é um potencial de longo alcance e necessita de outro tipo de tratamento. Desta maneira, para que o problema relativo à função de Green seja resolvido, é introduzido um operador de projeção  $P$

$$P \equiv \sum_l^{\text{abertos}} |\Phi_l(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \cdots \vec{r}_N)\rangle \langle \Phi_l(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \cdots \vec{r}_N)|, \quad (3.16)$$

cuja função é projetar os estados sobre os canais energeticamente acessíveis do alvo. Na equação (3.16),  $\Phi_l$  são autoestados do Hamiltoniano molecular  $H_N$ .

Projetando a equação de Lippmann-Schwinger (3.8) no espaço definido por  $P$  a fim de retirar a contribuição dos estados do contínuo do alvo da equação, obtém-se:

$$P |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = |S_{\vec{k}_i}\rangle + G_P^{(+)} V |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle, \quad (3.17)$$

onde  $G_P^{(+)}$  é o operador de Green projetado nos canais abertos do alvo, e é dado por:

$$G_P^{(+)} = P G_0^{(+)} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \sum_l^{\text{abertos}} \int d^3k \frac{|\Phi_l \vec{k}\rangle \langle \Phi_l \vec{k}|}{\frac{k_l^2}{2} - \frac{k^2}{2} + i\varepsilon}. \quad (3.18)$$

Multiplicando (3.17) por  $V$ , e rearranjando os termos é possível obter:

$$V|S_{\vec{k}_i}\rangle = A^{(+)}|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle, \quad (3.19)$$

onde o operador  $A^{(+)} = VP - VG_P^{(+)}V$ . Nesse caso, contudo, não é mais garantida a estabilidade variacional de  $f$ , uma vez que  $[A^{(+)}]^\dagger \neq A^{(-)}$ , pois em geral  $VP$  não é hermitiano. Para recuperar a condição de estabilidade e as informações perdidas ao projetar a equação de Lippmann-Schwinger no espaço definido por  $P$ , define-se um projetor  $(1 - aP)$ , complementar ao espaço definido por  $P$ , onde  $a$  é uma constante arbitrária. Com isso, a função de onda do espalhamento pode ser reescrita como:

$$|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = aP|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle + (1 - aP)|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle, \quad (3.20)$$

que deve continuar satisfazendo à equação de Schrödinger, agora escrita como:

$$(E - H)[aP - (1 - aP)]|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = 0. \quad (3.21)$$

Substituindo (3.17) em (3.20), e então a função de onda obtida em (3.21), obtém-se após certa manipulação da expressão:

$$\left\{ (PV + VP) - VG_P^{(+)}V + \frac{1}{a} \left[ \hat{H} - \frac{a}{2}(\hat{H}_0P + P\hat{H}_0) \right] \right\} |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = V|S_{\vec{k}_i}\rangle, \quad (3.22)$$

onde foi utilizado que:

$$\hat{H} = E - H = E - H_0 - V = \hat{H}_0 - V, \quad (3.23)$$

e

$$[\hat{H}_0, P] = 0. \quad (3.24)$$

Sabendo que  $\hat{H}_0 = \hat{H} + V$ , e substituindo em (3.22), obtém-se:

$$\left\{ \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(+)}V + \frac{1}{a} \left[ \hat{H} - \frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H}) \right] \right\} |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = V|S_{\vec{k}_i}\rangle, \quad (3.25)$$

de modo que  $A^{(+)}$  é agora dado por:

$$A^{(+)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(+)}V + \frac{1}{a} \left[ \hat{H} - \frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H}) \right]. \quad (3.26)$$

De maneira análoga, é possível obter, no caso de  $|\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}\rangle$ ,

$$A^{(+)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(-)}V + \frac{1}{a} \left[ \hat{H} - \frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H}) \right]. \quad (3.27)$$

A partir da análise das equações (3.26) e (3.27), conclui-se que a condição de estabilidade variacional é satisfeita para qualquer valor de  $a$  quando os elementos de matriz envolvem apenas funções de quadrado integrável, uma vez que nesse caso  $[A^{(+)}]^\dagger = A^{(-)}$ . No caso de elementos de matriz que envolvam funções do contínuo, é necessário que o parâmetro  $a$  seja escolhido de modo a satisfazer a condição:

$$\left\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} \left| \frac{1}{a} \left[ \hat{H} - \frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H}) \right] \right| \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \right\rangle = 0, \quad (3.28)$$

evitando assim acoplamento entre funções do contínuo através do operador  $T_{N+1}$ , isto é, fazendo com que os termos de superfície nos elementos de matriz do operador  $A^{(+)}$  vão à zero. Essa condição será satisfeita somente quando  $a = N + 1$ . Com isso, a amplitude de espalhamento é escrita como:

$$f = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_m \rangle (d^{-1})_{mn} \langle \chi_n | V | S_{\vec{k}_i} \rangle, \quad (3.29)$$

onde os elementos de matriz  $d_{mn}$  são dados por:

$$d_{mn} = \langle \chi_m | A^{(+)} | \chi_n \rangle, \quad (3.30)$$

e o operador  $A^{(+)}$  é escrito como:

$$A^{(+)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(+)}V + \frac{1}{(N+1)} \left[ \hat{H} - \frac{(N+1)}{2}(\hat{H}P + P\hat{H}) \right]. \quad (3.31)$$

### 3.1 As aproximações estático-troca e estático-troca mais polarização

Com a descrição do método, é preciso determinar o conjunto de base de  $(N+1)$  partículas que será utilizado nos cálculos de espalhamento. A função  $|\chi_m\rangle$  é chamada configuração, enquanto o conjunto dessas configurações,  $\{|\chi_m\rangle\}$ , é denominado espaço de configurações. Por se tratar de um método variacional, quanto maior o conjunto de base escolhido, mais flexível é a função de onda de espalhamento e, portanto, melhor é a descrição do processo. Nessa dissertação, os cálculos de espalhamento de elétrons por moléculas foram feitos utilizando duas aproximações distintas, estático-troca (ET) e estático-troca mais polarização (ETP), que dependem da maneira como foi construído o espaço de configurações.

A aproximação estático-troca é a mais simples das duas. Nela, os efeitos de distorção da nuvem eletrônica da molécula devido à aproximação do elétron incidente não são levados em conta, ou seja, o projétil interage com uma configuração eletrônica estática do alvo. Nessa aproximação, o espaço de configurações é construído através do produto direto entre um autoestado do alvo e um orbital de espalhamento, função que representa o elétron incidente:

$$|\chi_m\rangle = \mathcal{A}_{N+1} (|\Phi_0\rangle \otimes |\phi_m\rangle). \quad (3.32)$$

Nesse caso, o autoestado do alvo  $|\Phi_0\rangle$  descreve o estado fundamental da molécula,  $|\phi_m\rangle$  é o orbital de espalhamento, e  $\mathcal{A}_{N+1}$  é o operador que antissimetriza o estado de  $N + 1$  elétrons. A baixas energias (até cerca de 10 eV), o elétron espalhado gera de fato distorção da nuvem eletrônica do alvo ao interagir com a molécula. Dessa maneira, é necessário o uso de espaço de configurações que permita a inclusão desses efeitos, e que represente o espalhamento de elétrons de baixa energia de maneira mais realista. Para isso, é utilizada a aproximação estático-troca mais polarização, que leva em conta os efeitos de polarização da nuvem eletrônica do alvo devido ao elétron incidente. Nesse caso, apesar de a molécula permanecer no seu estado fundamental<sup>1</sup>, são permitidas excitações virtuais simples do alvo, a fim de aumentar o espaço de configurações, fornecer maior flexibilidade para a função de onda de espalhamento, e descrever corretamente os efeitos sentidos pelo alvo devido à aproximação do elétron incidente.

$$|\chi_{im}^r\rangle = \mathcal{A}_{N+1} (|\Phi_i^r\rangle \otimes |\phi_m\rangle). \quad (3.33)$$

Assim, na aproximação ETP, o espaço de configurações é aumentado, e passa incluir funções como mostra a equação (3.33), onde  $|\Phi_i^r\rangle$  representa uma excitação virtual do  $i$ -ésimo orbital de buraco para o  $r$ -ésimo orbital de partícula da molécula<sup>2</sup>. A princípio, podem ser feitas todas as excitações simples possíveis para se construir a base que será utilizada nos cálculos de espalhamento. Contudo, a utilização de um número elevado de configurações demanda um alto poder computacional, de modo que torna-se necessário fazer uma escolha eficiente de orbitais de partícula e de espalhamento.

## 3.2 Mudança de referencial

Para que a comparação das seções de choque teóricas com as experimentais seja possível, é necessário que a amplitude de espalhamento seja calculada no referencial do laboratório. Contudo, a equação (3.29) foi obtida no referencial da molécula, pois dessa maneira é possível explorar a simetria do alvo, o que diminui o custo computacional.

No referencial da molécula, cujas coordenadas serão representadas sem linha, o vetor de onda  $\vec{k}_i$  possui direção arbitrária. No referencial do laboratório, cujas coordenadas são  $(x', y', z')$ , a direção desse vetor é escolhida de modo que coincida com a orientação do eixo  $z'$ . Para isso,

<sup>1</sup> Aqui é considerado somente o caso de espalhamento elástico.

<sup>2</sup> Em uma excitação eletrônica, o orbital do qual o elétron é removido é chamado de orbital de buraco, e o orbital vazio que ele passa a ocupar é chamado de orbital de partícula.

inicialmente expande-se a amplitude de espalhamento em harmônicos esféricos  $Y_l^m(\hat{k}_f)$ , sendo escrita como:

$$f^{mol}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^{+l} f_{lm}(\vec{k}_i, k_f) Y_l^m(\hat{k}_f), \quad (3.34)$$

onde os coeficientes da expansão  $f_{lm}(\vec{k}_i, k_f)$  são dados por:

$$f_{lm}(\vec{k}_i, k_f) = \int d\hat{k}_f Y_l^{m*}(\hat{k}_f) f^{mol}(\vec{k}_i, \vec{k}_f). \quad (3.35)$$

Então, faz-se o uso das matrizes de Wigner [72]  $D_{m,m'}^{(l)}(\varphi_i, \theta_i, 0)$ , onde  $\varphi_i$  e  $\theta_i$  são os ângulos associados ao vetor  $\vec{k}_i$ , como mostrado na Figura 3.1.

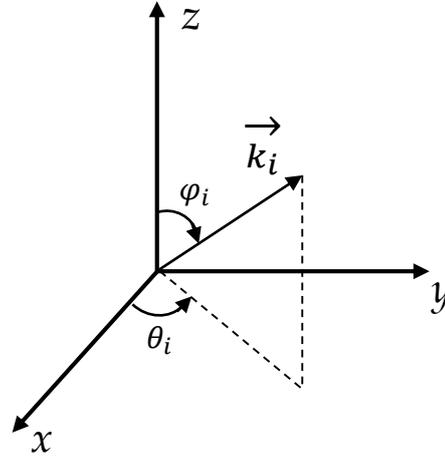


Figura 3.1 – Representação dos ângulos utilizados na mudança de referencial. No referencial do laboratório, o vetor de que mostra a direção de incidência do feixe de partículas  $\vec{k}_i$  é colocado na direção do eixo  $z'$ .

No referencial do laboratório, os harmônicos esféricos podem ser escritos como:

$$Y_l^{m'}(\hat{k}_f) = \sum_{m=-l}^{+l} D_{m,m'}^{(l)}(\varphi_i, \theta_i, 0) Y_l^m(\hat{k}_f). \quad (3.36)$$

Invertendo a relação (3.36), e substituindo na equação (3.34), obtém-se a expressão para a amplitude de espalhamento no referencial do laboratório, dada por:

$$f^{lab}(\vec{k}'_f, \vec{k}_i) = \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^{+l} \sum_{m'=-l}^{+l} f_{lm}(\vec{k}_i, k_f) D_{m',m}^{(l)*}(\varphi_i, \theta_i, 0) Y_l^m(\hat{k}'_f). \quad (3.37)$$

Com a expressão da amplitude de espalhamento escrita no referencial correto, é possível obter a expressão para a seção de choque diferencial, dada pela equação (3.38).

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)^L(\theta_f, \phi_f, k_i, k_f) = \frac{1}{4\pi} \frac{k_f}{k_i} \int d\hat{k}_i |f^{lab}(\vec{k}_f, \vec{k}_i)|^2. \quad (3.38)$$

Na expressão (3.38),  $d\hat{k}_i$  representa uma média sobre todas as direções possíveis de incidência do elétron espalhado. Isso é feito pois em um experimento de espalhamento, os alvos moleculares estão orientados de maneira aleatória. Pode ainda ser feita uma média sobre a direção  $\phi_f$ , uma média sobre os estados iniciais de spin e uma soma sobre os estados finais de spin, de modo que seção de choque passe a depender somente de  $\theta_f$ , e das energias inicial e final do elétron espalhado <sup>3</sup>.

Integrando a seção de choque diferencial em relação a  $\theta_f$ , obtém-se a seção de choque integral, dada pela equação (3.39), que indica a probabilidade de que o projétil e o alvo interajam.

$$\sigma(k) = 2\pi \int_0^\pi d\theta_f \sin \theta_f \frac{d\sigma}{d\Omega}. \quad (3.39)$$

### 3.3 Orbitais virtuais modificados

Cálculos que incluem efeitos de polarização necessitam de uma melhor descrição dos estados excitados da molécula estudada e, por esse motivo, geralmente é utilizado um conjunto de orbitais diferente daquele obtido através do cálculo Hartree-Fock (que será mostrado no Capítulo 4). Ao incluir efeitos de polarização, são feitas excitações virtuais simples do alvo. Idealmente, para uma melhor descrição do problema, seria necessário fazer a excitação envolvendo todos os elétrons em orbitais ocupados para todos os orbitais virtuais da molécula. Contudo, os cálculos se tornariam impraticáveis, uma vez que o número de configurações seria extremamente elevado. Sendo assim, se faz o uso de orbitais diferentes dos virtuais com o intuito de acelerar o processo de cálculo.

Uma vez que o interesse desse trabalho é o estudo dos processos ressonantes das moléculas, fez-se o uso dos orbitais virtuais modificados (OVMs) [73], que são gerados em um campo de um cátion de carga  $+n$ , onde  $n$  é o número de orbitais duplamente ocupados removidos, de modo a manter o sistema com camada fechada. O fato de esses orbitais serem gerados em um campo de carga positiva os torna bastante localizados sobre a molécula alvo, fornecendo uma descrição eficiente dos orbitais responsáveis pelas ressonâncias.

### 3.4 Pseudopotenciais

Cálculos de espalhamento e de estrutura eletrônica geralmente possuem um elevado custo computacional, advindo em grande parte das integrais de dois elétrons que devem ser calculadas. Portanto, quanto maior o número de elétrons que um sistema molecular possui, maior o esforço computacional. No caso do método SMC, as integrais têm a forma mostrada pela equação (3.40), envolvendo três gaussianas cartesianas ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ) e uma onda plana.

$$\langle \alpha \beta | V | \gamma \vec{k} \rangle = \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \alpha(\vec{r}_1) \beta(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \gamma(\vec{r}_2) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_2}, \quad (3.40)$$

<sup>3</sup> No caso do espalhamento elástico,  $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f| = k$ , de modo que a dependência em  $k_i$  e  $k_f$  da equação (3.38) seja removida.

No caso do espalhamento à baixas energias, a partícula incidente possui energia suficiente para interagir apenas com os elétrons de valência. Dessa maneira, o uso de pseudopotenciais (PP) para representar os elétrons de caroço e os núcleos dos átomos é uma maneira efetiva de diminuir os custos computacionais, permitindo que apenas os elétrons de valência, responsáveis pelas propriedades químicas dos átomos e pelas ligações químicas, sejam computados nos cálculos. Assim, os átomos são substituídos por pseudoátomos, compostos pelos elétrons de valência e pelos pseudopotenciais, como esquematizado na Figura 3.2.

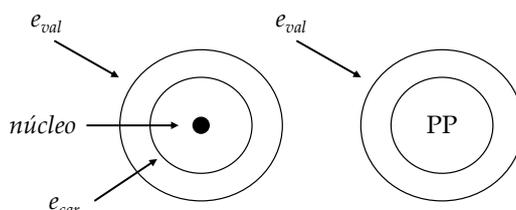


Figura 3.2 – Representação esquemática de um átomo (esquerda) com núcleo, elétrons de caroço ( $e_{car}$ ) e elétrons de valência ( $e_{val}$ ), e de um pseudoátomo (direita), no qual o núcleo e os elétrons de caroço são substituídos por pseudopotenciais (PP).

Com o uso de PP, as integrais de dois elétrons passam a ser escritas como na equação (3.41).

$$\langle \alpha | V^{PP} | \vec{k} \rangle = \int d\vec{r} \alpha(\vec{r}) V^{PP} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (3.41)$$

Uma grande vantagem do uso de PP vem do fato de as pseudofunções de onda geradas pelos pseudopotenciais não possuírem nós na região de caroço, como é possível observar na Figura 3.3, uma vez que a descrição destes requer um grande número de funções gaussianas cartesianas.

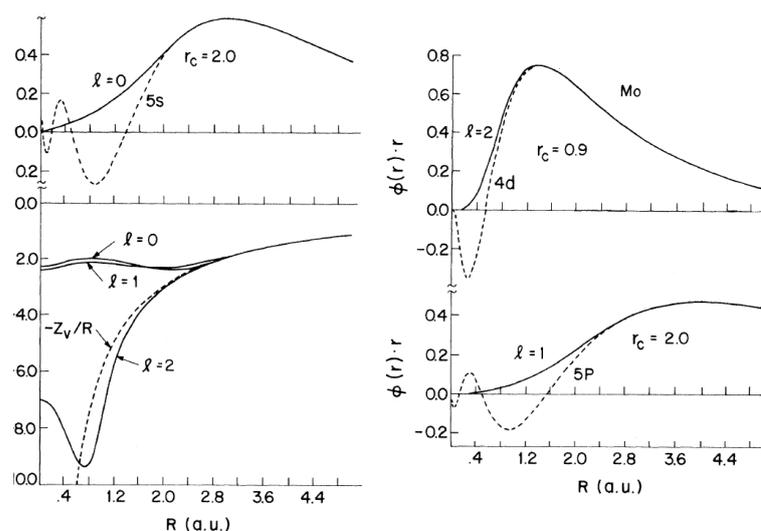


Figura 3.3 – Comparação entre as pseudofunções (linha sólida) e funções de onda reais (linha tracejada) para o átomo de molibdênio. O painel inferior esquerdo mostra o pseudopotencial do caroço iônico. Imagem adaptada de [74].

A construção de pseudopotenciais que satisfazem a seguinte condição

$$\int_0^{r_c} \psi_{AE}^*(r) \psi_{AE}(r) dr = \int_0^{r_c} \psi_{PP}^*(r) \psi_{PP}(r) dr, \quad (3.42)$$

onde  $\psi_{AE}(r)$  é a função de onda real, e  $\psi_{PP}(r)$  é a pseudofunção de onda, garantem a igualdade das funções de onda fora da região de caroço [74; 75], cujo raio é dado por  $r_c$  (ver Figura 3.3). Quando isso ocorre, o pseudopotencial é dito de norma conservada. Além dessa propriedade, outras interessantes podem ser listadas para esse tipo de PP:

1. A pseudo autoenergia é igual à real para uma determinada configuração eletrônica escolhida;
2. A integral de 0 a  $r$  da pseudodensidade de carga e da densidade de carga real concordam para  $r > r_c$ , o que garante concordância entre as derivadas logarítmicas e entre as primeiras derivadas das pseudofunções e das funções de onda reais;
3. Pseudopotenciais de norma conservada possuem alto grau de transferabilidade, propriedade que garante que as características do PP sejam idênticas às do caroço iônico em diversos ambientes atômicos em cálculos autoconsistentes, nos quais a pseudodensidade de carga é tratada como um objeto físico real [74].

No caso do SMCPP [76] faz-se o uso de pseudopotenciais de norma conservada de Bachelet, Hamann e Schlüter (BHS) [77], que são operadores não locais de uma partícula utilizados para representar o caroço atômico. A forma desses pseudopotenciais é dada por:

$$\hat{V}_{PP} = \hat{V}_{core} + \hat{V}_{ion}, \quad (3.43)$$

onde a parte local  $\hat{V}_{core}$  é escrita como:

$$\hat{V}_{core} = -\frac{Z_v}{r} \sum_{i=1}^2 c_i \text{erf}(\rho_i^{1/2} r), \quad (3.44)$$

e a parte não local  $\hat{V}_{ion}$  é dada por:

$$\hat{V}_{ion} = \sum_{n=0}^1 \sum_{j=1}^3 \sum_{l=0}^2 A_{njl} r^{2n} e^{-\sigma_{jl} r^2} \sum_{m=-l}^{+l} |ml\rangle \langle ml|. \quad (3.45)$$

Nas equações (3.44) e (3.45),  $Z_v$  corresponde ao módulo da carga dos elétrons de valência do átomo cujo pseudopotencial correspondente será calculado, e  $c_i$ ,  $\rho_i$ ,  $A_{njl}$  e  $\sigma_{jl}$  são os parâmetros que definem a forma do pseudopotencial<sup>4</sup>. O operador  $\hat{V}_{PP}$  representa o potencial produzido pelo átomo quando não são considerados seus elétrons de valência.

Nos cálculos de estrutura eletrônica e de espalhamento que fazem a utilização dos PP, o potencial nuclear  $-Z/r$  é substituído por  $\hat{V}_{PP}$ . Além disso, a base utilizada para descrever os elétrons de valência deve levar em conta a forma do pseudopotencial empregado, e o procedimento utilizado para gerar essas funções segue a referência [78]. Todos os cálculos de espalhamento

<sup>4</sup> Esses parâmetros estão listados na referência [77].

de elétrons por moléculas apresentados nessa dissertação foram realizados utilizando o método Schwinger multicanal implementado com pseudopotenciais (SMCPP) [76].

### 3.5 Ondas parciais

Utilizando a expansão em ondas parciais (descrita em detalhes em [67]), é possível reescrever a amplitude de espalhamento como:

$$f(k, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) a_l(k) P_l(\cos \theta), \quad (3.46)$$

onde as amplitudes  $a_l(k)$  são dadas por:

$$a_l(k) = \frac{1}{2ik} [e^{2i\delta_l(k)} - 1] = \frac{1}{k} e^{i\delta_l(k)} \sin \delta_l(k), \quad (3.47)$$

e os polinômios de Legendre  $P_l(\cos \theta)$  são escritos como:

$$P_l(\cos \theta) = \left( \frac{4\pi}{2l+1} \right)^{1/2} Y_l^0(\theta). \quad (3.48)$$

Nas expressões acima, é possível notar que conhecendo a quantidade  $\delta_l(k)$ , é possível obter a amplitude de espalhamento do problema. Essa quantidade é conhecida como desvio de fase ou autofase.

Através da amplitude de espalhamento dada pela equação (3.46), é possível obter as seções de choque diferencial e integral do problema, dadas respectivamente por:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega}(k, \theta) &= |f(k, \theta)|^2 = \frac{1}{k^2} (2l+1) (2l'+1) e^{i[\delta_l(k) - \delta_{l'}(k)]} \times \\ &\quad \times \sin \delta_l(k) \sin \delta_{l'}(k) P_l(\cos \theta) P_{l'}(\cos \theta) \\ &\propto P_l(\cos \theta) P_{l'}(\cos \theta) \end{aligned} \quad (3.49)$$

e,

$$\sigma(k) = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l(k) = \sum_{l=0}^{\infty} \sigma_l(k), \quad (3.50)$$

onde cada uma das seções de choque parciais  $\sigma_l$  é dada por:

$$\sigma_l(k) = \frac{4\pi}{k^2} (2l+1) \sin^2 \delta_l(k). \quad (3.51)$$

Um fenômeno que pode ser observado nas seções de choque é o mínimo de Ramsauer-Townsend [67]. Quando esse efeito ocorre, a seção de choque para  $l=0$  vai a zero, e é dito que a partícula incidente não é espalhada. Isso acontece devido à inversão do sinal do potencial ao qual o projétil está submetido. Nesse caso, a autofase para a onda  $s$  vai a zero, gerando o mínimo na seção de choque.

Observando as expressões da amplitude de espalhamento e da seção de choque diferencial, é possível notar que ambas dependem dos polinômios de Legendre  $P_l(\cos \theta)$ . Com a análise do comportamento dessas funções, é possível concluir qual a onda parcial que mais contribui para o espalhamento em determinadas energias. Para  $l = 1, 2, 3$ , os polinômios são escritos como:

$$P_1(\cos \theta) = \cos \theta, \quad P_2(\cos \theta) = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1), \quad P_3(\cos \theta) = \frac{1}{2}(5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta). \quad (3.52)$$

Na Figura 3.4 são mostrados os gráficos para o quadrado de cada um dos três polinômios mostrados acima. É possível observar a presença de mínimos nas curvas das três funções. No caso de  $l = 1$ , há um mínimo centrado em  $90^\circ$ ; para  $l = 2$  existem dois mínimos, um em  $55^\circ$  e outro em  $126^\circ$ ; e finalmente para  $l = 3$  nota-se a presença de três mínimos, localizados em  $39^\circ$ ,  $90^\circ$  e  $141^\circ$ .

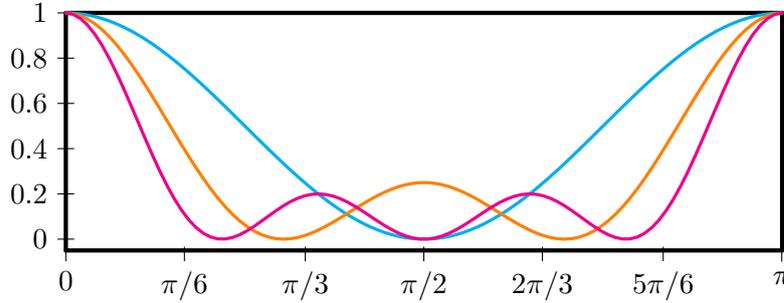


Figura 3.4 – Quadrado dos polinômios de Legendre para  $l = 1, 2$  e  $3$ . Para  $l = 1$  (ciano) há um mínimo em  $90^\circ$ ; para  $l = 2$  (laranja) há um mínimo em  $55^\circ$  e outro em  $126^\circ$ ; e para  $l = 3$  (magenta) há um mínimo em  $39^\circ$ , um em  $90^\circ$  e outro em  $141^\circ$ .

Desta forma, a quantidade e posições de mínimos presentes nas seções de choque diferenciais são indicativo do padrão de onda que mais contribui para o espalhamento na energia analisada. Quando  $l = 1$ , a onda é do tipo  $p$ ; quando  $l = 2$ , a onda é dita do tipo  $d$ ; quando  $l = 3$ , é dita do tipo  $f$ , e assim por diante.

### 3.6 Potencial de dipolo: o procedimento de *Born-closure*

O método SMC emprega funções de quadrado integrável como funções de base, de modo que uma descrição apropriada do potencial é feita somente nas proximidades da molécula. Contudo, quando o alvo possui momento de dipolo permanente, acaba surgindo uma interação de longo alcance, cuja descrição não é bem feita uma vez que a base possui alcance limitado.

Para que a descrição do potencial de longo alcance seja levada em conta de maneira apropriada, faz-se o uso da primeira aproximação de Born (FBA, do inglês, *first Born approximation*) [67], que fornece a amplitude de espalhamento de uma molécula com momento de dipolo  $\vec{D}$ , dada por:

$$f^{FBA}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = 2i \frac{\vec{D} \cdot (\vec{k}_i - \vec{k}_f)}{|\vec{k}_i - \vec{k}_f|^2}. \quad (3.53)$$

As amplitudes de espalhamento obtidas através da FBA,  $f^{FBA}$ , e do método SMC,  $f^{SMC}$ , são expandidas em harmônicos esféricos. As ondas parciais que possuem pequeno momento angular ( $l < l_{SMC}$ ) são bem descritas pelo método SMC. No caso de ondas parciais com maior momento angular ( $l > l_{SMC}$ ), a descrição apropriada é feita através do uso da FBA. Dessa maneira, a expressão para a amplitude de espalhamento é dada por:

$$f(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = f^{FBA}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) + \sum_{l=0}^{l_{SMC}} \sum_{m=-l}^{+l} \left[ f_{lm}^{SMC}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) - f_{lm}^{FBA}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) \right] Y_l^m(\hat{k}_f), \quad (3.54)$$

onde  $f_{lm}$  são os coeficientes da expansão. O valor de  $l_{SMC}$  é escolhido de modo que as seções de choque diferenciais obtidas com e sem a correção de dipolo sejam similares a partir de um determinado ângulo. Vale ressaltar que o valor de  $l_{SMC}$  depende da energia da partícula incidente.

A principal manifestação do momento de dipolo permanente se dá na subida abrupta da seção de choque diferencial a baixos ângulos, e da seção de choque integral à baixas energias. Nesse trabalho, apesar de o foco principal ser o estudo das posições das ressonâncias (no qual a FBA não tem influência alguma), são apresentados alguns cálculos nos quais esse procedimento é empregado, a fim de se obter uma descrição correta do processo de espalhamento à baixas energias.

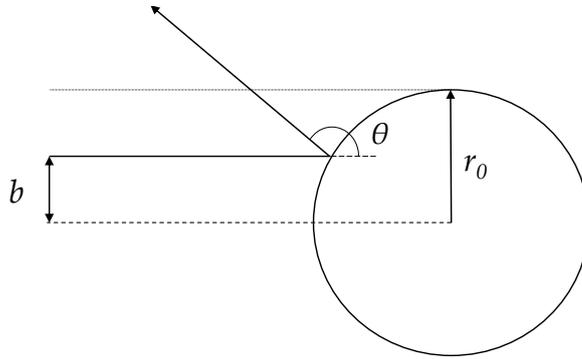


Figura 3.5 – Espalhamento por uma esfera rígida de raio  $r_0$ . No caso de uma partícula incidindo com parâmetro de impacto  $b$ , o ângulo de espalhamento será dado por  $\theta$ .

Para tornar mais claro o entendimento em relação às ondas parciais que são utilizadas em cada uma das amplitudes de espalhamento, pode ser feito o uso da teoria semiclassical. Supondo uma esfera rígida de raio  $r_0$ <sup>5</sup>, mostrada na Figura 3.5. O parâmetro de impacto  $b$  fornece a distância perpendicular entre a linha que indica a trajetória da partícula incidente e o eixo da esfera, e o ângulo de espalhamento é indicado por  $\theta$ . Quanto maior for o parâmetro de impacto  $b$ , menor será o ângulo de espalhamento  $\theta$  [79].

O momento angular é dado por  $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ , onde  $\vec{r}$  é o vetor posição, e  $\vec{p}$  é o momento linear da partícula incidente. Em módulo, tem-se que  $L = rp \sin \alpha$ , onde  $\alpha$  é o ângulo entre os

<sup>5</sup> O raio  $r_0$  da esfera rígida é análogo ao alcance do potencial no caso do espalhamento tratado nesse capítulo.

vetores  $\vec{r}$  e  $\vec{p}$ . No caso da Figura 3.5, pode-se mostrar que:

$$L = bp, \quad (3.55)$$

de modo que o parâmetro de impacto pode ser escrito como:

$$b = L/p. \quad (3.56)$$

Quantizando os momentos angular  $L$  e linear  $p$ , pode-se escrever:

$$b = \frac{\sqrt{l(l+1)\hbar^2}}{\hbar k} \sim \frac{l}{k}. \quad (3.57)$$

Desta forma, tem-se que  $l \sim kb$ . Com isso, mantendo a energia  $k$  do projétil fixa, quanto maior o parâmetro de impacto  $b$ , maior será  $l$ . Este é o valor que determinará quantos termos serão incluídos na expansão em ondas parciais no cálculo da amplitude de espalhamento. Tomando o caso limite em que  $r_0 = b$ , tem-se  $l \sim kr_0$ . Com isso, é fácil notar que para descrever o potencial de dipolo, que é de longo alcance, é necessário a inclusão de valores maiores do número quântico  $l$  do que para potenciais de curto alcance. Potenciais de curto alcance necessitam de valores menores do número quântico  $l$ , que são melhor descritos pelo método SMC. Assim, para uma boa descrição de todo o potencial, faz-se o uso de  $l$ 's menores do método SMC, e de  $l$ 's maiores da FBA.

### 3.7 Ressonâncias

No processo de espalhamento de elétrons por moléculas, pode ocorrer o aprisionamento temporário do projétil na região da molécula, em um processo conhecido como ressonância. A ressonância é um estado metaestável, no qual o sistema alvo + elétron possui energia maior do que a molécula neutra. A largura da ressonância ( $\Gamma$ ) e seu tempo de vida ( $\tau$ ) se relacionam através do princípio da incerteza:  $\Delta E \Delta t = \Gamma \tau \approx \hbar$  [67].

As ressonâncias podem ser classificadas em três tipos: de forma, de caroço excitado ou de Feshbach<sup>6</sup>. As ressonâncias de forma possuem esse nome pois o elétron incidente fica aprisionado devido à forma do potencial, e o projétil fica conectado ao estado fundamental da molécula pelo potencial de interação [80]. A Figura 3.6 mostra de maneira simplificada o modelo capaz de descrever ressonâncias de forma.

O potencial atrativo ( $V(r) = -V_0$ ), combinado com a barreira de momento angular ( $l(l+1)/r^2$ ), cujo caráter é repulsivo, fornece o potencial efetivo ( $V_{efet}$ ) que age sobre o elétron incidente. Uma partícula com energia  $E_n$  é capaz de acessar a região atrativa de  $V_{efet}$  através de tunelamento, e quando isso ocorre é formada a ressonância.

<sup>6</sup> Neste trabalho o foco é no espalhamento elástico de elétrons e, portanto, serão estudadas apenas ressonâncias de forma.

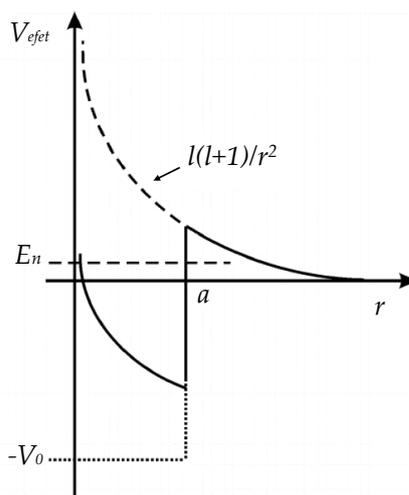


Figura 3.6 – Representação esquemática de uma ressonância de forma. O potencial efetivo ao qual o elétron incidente está submetido é dado pela combinação soma do potencial atrativo  $-V_0$  e da barreira de momento angular.

Ressonâncias de caroço excitado têm relação com um estado excitado do alvo molecular, chamado de estado pai. O elétron do contínuo perde energia ao excitar a molécula, e não possui energia suficiente para ser emitido. Com isso, há a formação de um orbital de buraco (normalmente ocupado por um elétron), e dois orbitais de partícula (normalmente desocupados). As ressonância de caroço excitado são classificadas de acordo com suas energias em relação ao estado pai. Quando a ressonância está localizada abaixo do estado pai, é dita de Feshbach ou do tipo I; quando está localizada acima do estado pai, é chamada de ressonância de forma de caroço excitado ou do tipo II.

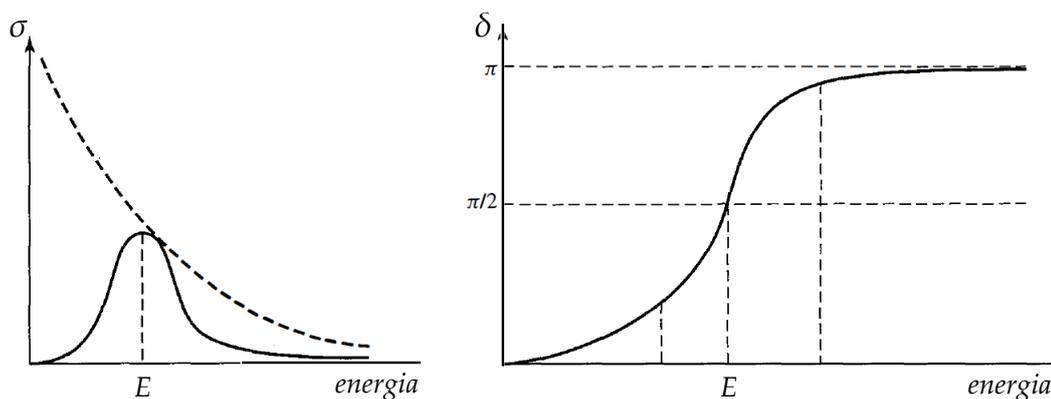


Figura 3.7 – Representação esquemática de uma ressonância na seção de choque integral (esquerda) e autofase (direita) variando de  $\pi$  radianos na mesma região. Imagem adaptada de [72].

Ressonâncias são identificadas nas seções de choque através de estruturas pronunciadas. É possível verificar se essas estruturas pronunciadas são de fato ressonâncias analisando a autofase. Em um caso ideal, essa quantidade varia de  $\pi$  radianos na região da ressonância, como é possível observar na Figura 3.7, com a posição em energia da ressonância sendo determinada onde a autofase atinge o valor de  $\pi/2$  [81].

Além disso, leis semi-empíricas de escala [82] são bastante utilizadas para estimar as posições de ressonâncias. Elas são obtidas para um conjunto de moléculas com funções químicas e número de átomos semelhantes, cujas energias das ressonâncias são conhecidas experimentalmente. Essas leis geralmente têm a forma:

$$\text{EAV} = a \times \text{EOV} + b, \quad (3.58)$$

onde EAV são as energias de aprisionamento vertical dos elétrons, isto é, as energias das ressonâncias, e EOV são as energias dos orbitais virtuais da molécula. Conhecendo a posição experimental das ressonâncias, cálculos de estrutura eletrônica são feitos de modo a determinar os valores das EOVs. Assim, os parâmetros  $a$  e  $b$  são determinados, e a expressão pode ser utilizada para estimar as posições de ressonâncias de moléculas cujos dados experimentais não estão disponíveis.

Leis de escala dessa forma serão utilizadas nos Capítulos 6 e 8 para prever as energias das ressonâncias de forma  $\pi^*$  das bases do DNA.

### 3.8 O SMC para o espalhamento de pósitrons

O foco dessa dissertação é o espalhamento de elétrons por moléculas de relevância biológica. Contudo, cálculos para duas moléculas foram feitos utilizando também o pósitron como partícula incidente. Deste modo, nessa seção será feita uma breve descrição das mudanças que devem ser feitas para tratar o espalhamento de pósitrons com o método Schwinger multicanal [66].

Uma das principais diferenças entre o espalhamento de elétrons e pósitrons vem do fato de que, no espalhamento de pósitrons, não há necessidade de satisfazer o princípio de Pauli, pois pósitron e elétron são distinguíveis. Portanto, neste caso não é necessário anti-simetrizar a função de onda projétil em relação à do alvo molecular. Com isso, surge uma diferença na definição do operador  $A^{(\pm)}$ . No método SMC para pósitrons ele é dado por:

$$A^{(\pm)} = PVP + Q\hat{H}Q - VG_P^{(\pm)}V, \quad (3.59)$$

onde  $P$  permanece sendo o operador de projeção nos canais abertos do alvo,  $Q = (1 - P)$  é definido como o projetor nos canais fechados do alvo, e  $\hat{H} = H - E$ .

Outra grande diferença é o caráter do potencial de interação entre o pósitron e o alvo quando não são incluídos efeitos de polarização. De maneira geral, pode-se escrever o potencial de interação como sendo a soma do potencial estático (estático-troca) no caso de pósitrons (elétrons), com o potencial de polarização. O último é atrativo independentemente do projétil utilizado, uma vez que a deformação da nuvem eletrônica será diferente nos dois casos: enquanto para o pósitron a nuvem se deforma no sentido de se aproximar do projétil, no caso do elétron ela se desloca no sentido de se afastar da partícula incidente. Contudo, por argumentos de lei de Gauss, é fácil notar que o potencial estático é repulsivo para o pósitron incidente, enquanto que no caso de elétrons ele é atrativo. Portanto, os potenciais no caso do espalhamento de elétrons terão o mesmo sinal, enquanto no caso do espalhamento de pósitrons terão sinais contrários. Com isso, pode-se concluir que é mais complicado tratar o potencial de interação entre o pósitron

incidente e a molécula, do que o potencial de interação quando o projétil é um elétron, uma vez que um erro em uma subtração é muito mais grave do que um erro em uma soma. Então, escrever o potencial real sentido pelo pósitron é muito mais complicado do que o potencial real sentido pelo elétron, e isso se torna ainda mais difícil em baixas energias, onde a deformação da nuvem eletrônica da molécula é de extrema importância. Desta forma, cálculos envolvendo o espalhamento de pósitrons necessitam de uma melhor descrição dos efeitos de polarização e, como consequência, demandam um maior poder computacional, a fim de minimizar os erros. Apesar disso, a utilização do método Schwinger multicanal tem obtido resultados satisfatórios para o espalhamento de pósitrons, como é possível observar em [83; 84].

A construção do espaço de configurações no caso do espalhamento de pósitrons também é feita de maneira diferente. A expressão para a configuração na aproximação estática mais polarização é mostrada na equação (3.60).

$$|\chi_m\rangle = |\Phi_0\rangle \otimes |\phi_m\rangle \oplus |\Phi_n\rangle \otimes |\phi_m\rangle \quad (3.60)$$

Neste caso,  $|\Phi_0\rangle$  corresponde ao estado fundamental do alvo,  $|\Phi_n\rangle$  é um estado do alvo com excitação simples, e  $|\phi_m\rangle$  corresponde ao orbital de espalhamento do pósitron.

Dependendo da energia do projétil, no espalhamento de pósitrons por moléculas pode haver dissociação e ionização do alvo, assim como no espalhamento de elétrons, e também pode ocorrer um rearranjo do sistema molecular. Neste caso, o pósitron incidente se liga a um dos elétrons do alvo, formando um pseudoátomo, chamado de positrônio. Contudo, a sua formação não está implementada no método SMC. Deste modo, acima da energia de formação do positrônio ( $E_{Ps}$ )<sup>7</sup>, não é esperado um bom acordo entre as seções de choque teórica e experimental, uma vez que o processo não será descrito de maneira apropriada teoricamente [85].

<sup>7</sup> Essa energia pode ser estimada utilizando a expressão  $E_{Ps} = PI - 6,8$  eV, onde PI é o potencial de ionização da molécula, e será discutido em mais detalhes no Capítulo 4.

## 4 Descrição do alvo

Uma vez que o processo de espalhamento esteja descrito, é necessário fazer a descrição do alvo molecular, pois para que o desenvolvimento teórico do método Schwinger multicanal esteja completo, é necessário obter os estados estacionários da molécula. Com isso, nessa seção será tratada a descrição do alvo molecular. Primeiramente será feita uma breve descrição do Hamiltoniano molecular e de todas as aproximações utilizadas a fim de obter tal operador na sua forma final. Então, será tratado o método de Hartree-Fock-Roothaan, utilizado nos cálculos de estrutura eletrônica do alvo.

### 4.1 O Hamiltoniano molecular

Pode-se classificar uma molécula como um sistema de muitos corpos, uma vez que essa é uma junção de átomos, que aqui podem ser tratados como basicamente núcleos e elétrons. Como estamos interessados em encontrar a energia do estado fundamental desse sistema, precisamos do Hamiltoniano que o descreve. De maneira geral, em unidades atômicas, ele é dado por:

$$H = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (4.1)$$

onde o primeiro termo corresponde à energia cinética de cada um dos  $N$  elétrons, o segundo termo à energia cinética de cada um dos  $M$  núcleos, o terceiro termo à atração entre os  $i$ -ésimo elétron e o núcleo  $A$ , o quarto termo à repulsão entre os elétrons  $i$  e  $j$ , e o último termo à repulsão entre os núcleos  $A$  e  $B$ . Utilizando a aproximação de Born-Oppenheimer é possível simplificar o Hamiltoniano dado pela equação (4.1). A maior massa dos núcleos, quando comparada à massa dos elétrons, faz com que os níveis de energia do primeiro possuam um espaçamento menor em relação ao espaçamento entre os níveis de energia do último. Como a frequência de transição  $\omega$  entre os níveis é diretamente proporcional à variação de energia  $\Delta E$ , e inversamente proporcional à escala de tempo  $\tau$  na qual acontecem os movimentos nucleares e eletrônicos ocorrem, pode-se concluir que  $\tau_{el} < \tau_{nuc}$ . Com isso, pode-se supor que as posições nucleares variam muito pouco na escala de tempo eletrônica, de modo que é possível considerar que os elétrons se movem em um campo de núcleos fixos. Desta maneira, o termo da energia cinética dos núcleos pode ser desprezado, e uma vez que suas posições são consideradas fixas, a equação torna-se paramétrica em relação às coordenadas nucleares, e o último termo do Hamiltoniano (4.1) passa a ser constante. Portanto, o Hamiltoniano que descreve o movimento dos  $N$  elétrons em um campo de  $M$  núcleos fixos é dado por:

$$H_{el} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (4.2)$$

A solução da equação de Schrödinger para o Hamiltoniano (4.2) é uma função de onda que depende explicitamente das coordenadas eletrônicas, e parametricamente das coordenadas nucleares, assim como a energia eletrônica  $E_{el}$  obtida. A energia total do sistema é então obtida através de:

$$E_{total} = E_{el} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (4.3)$$

e a função de onda total que descreve o problema pode ser escrita como:

$$\Phi(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_A\}) = \Phi_{el}(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_A\}) \Phi_{nuc}(\{\vec{R}_A\}). \quad (4.4)$$

## 4.2 O método de Hartree-Fock-Roothaan

O método Hartree-Fock é um método variacional que tem como objetivo encontrar a função de onda e a energia do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons. Apesar de se tratar de um problema de muitos-corpos, o método se baseia na "troca" de um problema de  $N$ -elétrons por  $N$  problemas de um elétron, de tal maneira que cada um desses elétrons interaja indiretamente com um potencial efetivo gerado pelos demais. Considera-se que cada elétron ocupa um orbital de uma partícula, e a partir desses orbitais é construída a função de onda do problema.

$$\Phi_0(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \chi_1(\vec{x}_1) \chi_2(\vec{x}_2) \cdots \chi_N(\vec{x}_N) \quad (4.5)$$

Para a descrição de um elétron estar completa, além de definir a sua posição no espaço, é necessário definir também a sua coordenada de spin. Portanto, em (4.5), a função de onda eletrônica  $\Phi_0$  é escrita em termos do produto direto dos spin-orbitais  $\chi_i$ , que por sua vez são descritos a partir das coordenadas spin-espaciais  $\vec{x}_i = \{\vec{r}_i; \omega\}$ , onde  $\omega$  representa a coordenada de spin. Contudo, observando a forma da função de onda (4.5), pode-se concluir que ela não satisfaz o princípio da exclusão de Pauli, uma vez que, perante a troca de coordenadas, não ocorre uma mudança no sinal da função de onda. Quando lida-se com um sistema de muitos elétrons, tem-se que a função de onda que o descreve deve ser antissimétrica em relação à troca de coordenadas spin-espaciais de quaisquer dois elétrons. Para adequar a função de onda à essa exigência, faz-se o uso do determinante de Slater. De maneira geral, para um sistema de  $N$  elétrons, ele é escrito como:

$$\langle \vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N | \Phi_0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} = |\chi_1 \chi_2 \cdots \chi_N \rangle = \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_3) & \chi_2(\vec{x}_3) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_3) \end{vmatrix}. \quad (4.6)$$

Com isso, pode-se obter o valor médio de  $H_{el}$  (eq. (4.2)) no estado  $|\Phi_0\rangle$ , que é dado por:

$$E_0 = \langle \Phi_0 | H_{el} | \Phi_0 \rangle - E(\langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle - 1) \quad (4.7)$$

e quanto melhor o conjunto de spin-orbitais  $\{\chi_i\}$ , mais baixo é o valor de  $E_0$  obtido. Esse valor  $E_0$  é a aproximação de Hartree-Fock para a energia do estado fundamental do sistema descrito por  $H_{el}$ . A partir da minimização de  $E_0$ , obtêm-se as equações de Hartree-Fock:

$$f(\vec{x}_i)\chi_j(\vec{x}_i) = \varepsilon_j\chi_j(\vec{x}_i), \quad (4.8)$$

onde  $j$  varia de 1 até  $N$ , e o operador de Fock  $f(\vec{x}_i)$  é dado por:

$$f(\vec{x}_i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + v^{HF}(\vec{x}_i). \quad (4.9)$$

O operador  $v^{HF}(\vec{x}_i)$  é chamado de potencial de Hartree-Fock, e é tal que fornece a interação a qual o  $i$ -ésimo elétron é submetido devido à presença dos demais elétrons do sistema. Os sistemas que serão tratados nessa dissertação são todos de camada fechada, ou seja, apresentam todos os orbitais duplamente ocupados, e spin total nulo. Dessa forma, é possível realizar a soma sobre os spins no conjunto de equações (4.8). Assim, obtêm-se um conjunto de  $N/2$  equações acopladas para os orbitais espaciais  $\psi_j(\vec{r}_i)$ :

$$f(\vec{r}_i)\psi_j(\vec{r}_i) = \varepsilon_j\psi_j(\vec{r}_i). \quad (4.10)$$

O operador de Fock  $f(\vec{r}_i)$  é dado por:

$$f(\vec{r}_i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{a=1}^{N/2} [2J_a(\vec{r}_i) - K_a(\vec{r}_i)], \quad (4.11)$$

onde os operadores de Coulomb e de troca  $J_a(\vec{r}_i)$  e  $K_a(\vec{r}_i)$ , respectivamente, são definidos como:

$$J_a(\vec{r}_i)\psi_b(\vec{r}_i) = \left[ \int d\vec{r}_j \psi_a^*(\vec{r}_j) r_{ij}^{-1} \psi_a(\vec{r}_j) \right] \psi_b(\vec{r}_i), \quad (4.12)$$

$$K_a(\vec{r}_i)\psi_b(\vec{r}_i) = \left[ \int d\vec{r}_j \psi_a^*(\vec{r}_j) r_{ij}^{-1} \psi_b(\vec{r}_j) \right] \psi_a(\vec{r}_i). \quad (4.13)$$

Para resolver o conjunto de equações acopladas (4.10), expandimos os orbitais espaciais  $\psi_j(\vec{r})$  em um conjunto de orbitais atômicos  $\{\phi_\mu(\vec{r})\}$  conhecido:

$$\psi_j(\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^k C_{\mu j} \phi_\mu(\vec{r}). \quad (4.14)$$

onde  $C_{\mu j}$  são os coeficientes de expansão.

Substituindo a expansão (4.14) no conjunto de equações (4.10), obtêm-se:

$$f(\vec{r}_i) \sum_{\mu=1}^k C_{\mu j} \phi_{\mu}(\vec{r}_i) = \varepsilon_j \sum_{\mu=1}^k C_{\mu j} \phi_{\mu}(\vec{r}_i), \quad (4.15)$$

que quando multiplicado pela esquerda por  $\phi_{\nu}^*(\vec{r}_i)$  e integrada, fornece uma equação matricial a partir da qual é possível definir a matriz de Sobreposição  $\mathbf{S}$  e a matriz de Fock  $\mathbf{F}$ . Os elementos  $S_{\nu\mu}$  da primeira são dados por:

$$S_{\nu\mu} = \int d\vec{r}_i \phi_{\nu}^*(\vec{r}_i) \phi_{\mu}(\vec{r}_i), \quad (4.16)$$

enquanto que os elementos  $F_{\nu\mu}$  da segunda podem ser escritos como:

$$F_{\nu\mu} = \int d\vec{r}_i \phi_{\nu}^*(\vec{r}_i) f(\vec{r}_i) \phi_{\mu}(\vec{r}_i). \quad (4.17)$$

Com as definições de  $S_{\nu\mu}$  e  $F_{\nu\mu}$  torna-se possível escrever:

$$\sum_{\mu=1}^k F_{\nu\mu} C_{\mu j} = \varepsilon_j \sum_{\mu=1}^k S_{\nu\mu} C_{\mu j}, \quad \nu = 1, 2, \dots, k. \quad (4.18)$$

que formam um conjunto de  $k$  equações, conhecidas como equações de Hartree-Fock-Roothaan. Como a matriz de Fock depende da solução do problema, que são os coeficientes  $C_{\mu j}$ , as equações (4.18) devem ser resolvidas de maneira autoconsistente.

A matriz de Fock  $\mathbf{F}$  é a representação matricial do operador de Fock  $f(\vec{r}_i)$ , e seus elementos  $F_{\nu\mu}$  podem ser separados em:

$$F_{\nu\mu} = H_{\nu\mu}^{core} + G_{\nu\mu}, \quad (4.19)$$

onde  $H_{\nu\mu}^{core}$  é a matriz do Hamiltoniano de caroço, que envolve apenas interações de uma partícula, isto é, descreve a energia cinética e a atração nuclear de um elétron. Desta forma,  $H_{\nu\mu}^{core}$  pode ser escrita como:

$$H_{\nu\mu}^{core} = \int d\vec{r}_i \phi_{\nu}^*(\vec{r}_i) \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} \right] \phi_{\mu}(\vec{r}_i). \quad (4.20)$$

$G_{\nu\mu}$  é a matriz que envolve as interações de dois elétrons, e é dada por:

$$G_{\nu\mu} = \sum_{a=1}^{N/2} \int d\vec{r}_i \phi_{\nu}^*(\vec{r}_i) [2J_a(\vec{r}_i) - K_a(\vec{r}_i)] \phi_{\mu}(\vec{r}_i). \quad (4.21)$$

Utilizando as equações (4.12), (4.13) e (4.14), pode-se reescrever  $G_{\nu\mu}$  em termos da matriz densidade  $\mathbf{P}$  e das integrais de dois elétrons ( $\nu\mu|\sigma\lambda$ ):

$$G_{\nu\mu} = \sum_{\lambda=1}^k \sum_{\sigma=1}^k P_{\lambda\sigma} \left[ (\nu\mu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\nu\lambda|\sigma\nu) \right]. \quad (4.22)$$

Os elementos  $P_{\lambda\sigma}$  e as integrais de dois elétrons, por sua vez, são dados respectivamente por:

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{a=1}^{N/2} C_{\lambda a} C_{\sigma a}^* \quad (4.23)$$

e,

$$(\nu\mu|\sigma\lambda) = \int d\vec{r}_i d\vec{r}_j \phi_\nu^*(\vec{r}_i) \phi_\mu(\vec{r}_i) r_{ij}^{-1} \phi_\sigma^*(\vec{r}_j) \phi_\lambda(\vec{r}_j). \quad (4.24)$$

Para que seja possível resolver o conjunto de equações de Hartree-Fock-Roothaan é necessário fornecer uma série de dados sobre o sistema escolhido. No caso de uma molécula, deve-se fornecer as coordenadas nucleares e os números atômicos de cada um dos átomos, além do número de elétrons. Deve-se então especificar o conjunto de base a ser utilizado nos cálculos, que normalmente é composto por funções gaussianas cartesianas, cuja forma é dada, de maneira geral, por:

$$\lambda_{lmn}^\alpha(\vec{r}) = N_{lmn} (x - R_x)^l (y - R_y)^m (z - R_z)^n e^{-\alpha|\vec{r}-\vec{R}|^2}. \quad (4.25)$$

Na equação (4.25), a função está centrada em  $\vec{R}$ , posição do átomo que ela descreve.  $N_{lmn}$  é o fator de normalização,  $\alpha$  é o expoente da função gaussiana, e o conjunto  $(l, m, n)$  são os expoentes cartesianos da função. A soma  $l + m + n$  determina o tipo de função utilizada: quando resulta em 0 a função é dita do tipo  $s$ , quando resulta em 1 é dita do tipo  $p$ , quando resulta em 2 é dita do tipo  $d$ , e assim por diante.

Uma vez que a base é escolhida, isto é, os coeficientes  $C_{\mu j}$  são determinados, é possível prosseguir com os cálculos para se obter os elementos  $F_{\nu\mu}$ . Com auxílio da matriz de Fock obtém-se os autovalores  $\varepsilon_j$  e um novo conjunto de coeficientes  $C_{\mu j}$ . Utilizando esse novo conjunto de coeficientes a matriz de Fock é recalculada, e fornece um novo conjunto de autovalores e coeficientes. Esse cálculo é repetido até que seja atingida a convergência da energia eletrônica do sistema, dada por:

$$E_{el} = \frac{1}{2} \sum_{\nu} \sum_{\mu} P_{\nu\mu} (H_{\nu\mu}^{core} + F_{\nu\mu}). \quad (4.26)$$

Quando a convergência é atingida, é possível extrair propriedades relevantes do sistema, como a energia total, dada pela equação (4.3), e o potencial de ionização (PI) e a afinidade eletrônica (AE) do sistema através do teorema de Koopmans [86]. Nessa aproximação os orbitais do íon são considerados idênticos aos orbitais da molécula neutra, ou seja, os orbitais ocupados da molécula permanecem congelados.

A energia relacionada à remoção um elétron do sistema é chamada de potencial de ionização, e é dada pela equação (4.27).

$$\text{PI} = E_c^{(N-1)} - E_0^N = -\varepsilon_c \quad (4.27)$$

Nela,  $E_c^{(N-1)}$  é o valor esperado de  $H_{el}$  no estado de  $(N - 1)$  elétrons,  $E_0^N$  é o valor esperado de  $H_{el}$  no estado de  $N$  elétrons, e  $\varepsilon_c$  é a energia do orbital do qual o elétron foi arrancado (nesse caso,  $c$ ).

Já a afinidade eletrônica é a energia relacionada à adição de um elétron ao sistema. Sua expressão é dada por:

$$\text{AE} = E_0^N - E_r^{(N+1)} = -\varepsilon_r, \quad (4.28)$$

onde  $E_r^{(N+1)}$  é o valor esperado de  $H_{el}$  no estado de  $(N + 1)$  elétrons,  $E_0^N$  é o valor esperado de  $H_{el}$  no estado de  $N$  elétrons, e  $\varepsilon_r$  é a energia do orbital no qual o elétron foi adicionado (nesse caso,  $r$ ).

Como mencionado no Capítulo 3, é necessário ter em mãos os autoestados do Hamiltoniano molecular para seguir com a descrição do espalhamento, uma vez que o alvo passa a ter estrutura interna. Desta forma, os orbitais moleculares obtidos através do cálculo Hartree-Fock são utilizados na descrição do alvo e como orbitais de espalhamento. A partir deles são construídas as configurações mostradas nas equações (3.32) e (3.33). No caso do espalhamento de pósitrons tanto os orbitais de partícula quanto os de buraco são orbitais de espalhamento. Já no caso do espalhamento de elétrons, apenas os orbitais de partícula são utilizados como orbitais de espalhamento devido à antissimetriação.

## 5 Efeitos indutivo e mesomérico

Os efeitos indutivo e mesomérico são efeitos que átomos ou grupos funcionais podem gerar em um composto, e dependem da valência, das ligações químicas e da eletronegatividade desses átomos. Eles são normalmente estudados em análise de velocidade em reações orgânicas após a adição de um substituinte em uma molécula. É importante mencionar que um substituinte é qualquer radical orgânico que ocupa o lugar de um átomo de hidrogênio em uma molécula. No caso das moléculas de glicina e alanina mostradas na Figura 5.1, por exemplo, o substituinte é o grupo  $-\text{CH}_3$  (em vermelho). Um dos átomos de hidrogênio da molécula de glicina é trocado por um radical metil, e com isso é formada a molécula de alanina.

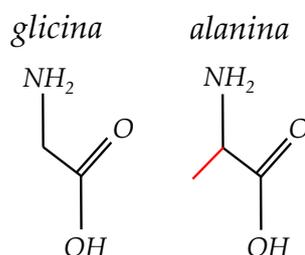


Figura 5.1 – Moléculas de glicina e alanina. Em vermelho está destacado o substituinte metil.

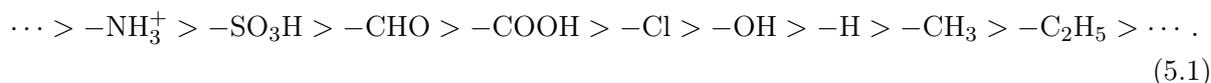
Os efeitos indutivo e mesomérico são de extrema relevância ao estudar moléculas que sofrem alteração em suas estruturas devido à inclusão de um ou mais substituintes, como no caso dos aminoácidos glicina e alanina, que será tratado no Capítulo 7 e no caso da base do DNA citosina e de suas modificações, que será tratado no Capítulo 8.

### 5.1 Efeito indutivo

Segundo a IUPAC (do inglês, *International Union of Pure and Applied Chemistry*) [87], o efeito indutivo é um efeito experimentalmente observável, no qual há a transmissão de carga pela cadeia de átomos de uma molécula, através da indução eletrostática. Essa transmissão de carga se dá quando os átomos de uma cadeia estão ligados através de ligações covalentes do tipo  $\sigma$ . Todos os substituintes apresentam efeito indutivo positivo (+ I) ou negativo (– I), e o sinal do efeito depende principalmente da eletronegatividade do substituinte. Átomos mais eletronegativos do que o hidrogênio (como o oxigênio, o nitrogênio etc) têm caráter atrator de elétrons, e acabam atraindo pra si a densidade eletrônica de molécula. Esses átomos geralmente apresentam efeito indutivo – I. Átomos e grupos funcionais que têm tendência a doar elétrons (como hidrocarbonetos) apresentam efeito indutivo + I.

O efeito indutivo é medido em relação ao hidrogênio, e os substituintes, em ordem

decrecente a partir do grupo com maior caráter atrator de elétrons ( $-I$ ), são dados por:



## 5.2 Efeito mesomérico

Segundo a IUPAC [87], o efeito mesomérico é atribuído a um substituinte devido à sobreposição de seus orbitais do tipo  $\pi$  com os orbitais do tipo  $\pi$  do restante da molécula. A delocalização é, desta forma, introduzida no sistema ou então aumentada, e as cargas fluem pelo composto. Para que o efeito mesomérico ocorra é necessário que o sistema apresente ligações duplas e simples intercaladas (conjugação), ou ligação dupla seguida de simples e um átomo com pelo menos um par de elétrons livres.

O efeito mesomérico é indicado pela letra M, e os substituintes podem apresentar o efeito positivo ( $+M$ ) ou negativo ( $-M$ ). No primeiro caso, o grupo tem tendência a doar elétrons para o restante da molécula, uma vez que possui um ou mais pares de elétrons livres, como por exemplo  $-\text{OH}$ ,  $-\text{Cl}$  etc. No caso do efeito  $-M$ , o substituinte tem tendência a atrair elétrons da molécula pois possui ligações múltiplas. Fazem parte desse grupo radicais como  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CHO}$  etc.

É importante ressaltar que os efeitos indutivo e mesomérico de um determinado substituinte não têm necessariamente o mesmo sentido, como é o caso da hidroxila ( $-\text{OH}$ ). Por ter um átomo eletronegativo, esse substituinte tem tendência a atrair elétrons para si devido ao efeito indutivo. Contudo, o oxigênio do grupo possui dois pares de elétrons livres, isto é, que não participam de ligações químicas, o que faz com que, devido ao efeito mesomérico, ele tenha tendência a fornecer elétrons ao restante da molécula. No caso do oxigênio, o efeito mesomérico tende a prevalecer sobre o indutivo, pois os elétrons que participam do primeiro são elétrons  $\pi$ , cujo potencial de ionização é menor do que os de elétrons  $\sigma$ , que são os que participam do efeito indutivo. Com isso, quando o substituinte é a hidroxila, seu efeito resultante é fornecer elétrons para o restante da molécula.

## 6 Citosina, Guanina e par CG

### 6.1 Introdução

A interação de elétrons de baixa energia (EBEs) com moléculas biológicas atraiu atenção desde o trabalho de Boudaïffa e coautores [7]. Esses EBEs podem ficar aprisionados nos orbitais desocupados de biomoléculas formando íons temporários negativos (ressonâncias), podendo levar a processos de dissociação potencialmente danosos ao DNA [88].

O aprisionamento de elétrons às bases do DNA pode envolver a ocupação de orbitais virtuais do tipo  $\pi^*$  ou  $\sigma^*$ , levando a mecanismos de dissociação distintos. No caso direto, a dissociação resulta da formação de um estado aniônico  $\sigma^*$  repulsivo, resultante da ocupação de um orbital  $\sigma^*$ , enquanto no caso indireto há a formação de um estado aniônico  $\pi^*$  acoplado a um estado dissociativo  $\sigma^*$  [89]. Desta forma, caracterizar ressonâncias em bases do DNA geradas por elétrons de baixa energia é crucial para tentar entender os mecanismos que levam a danos no DNA.

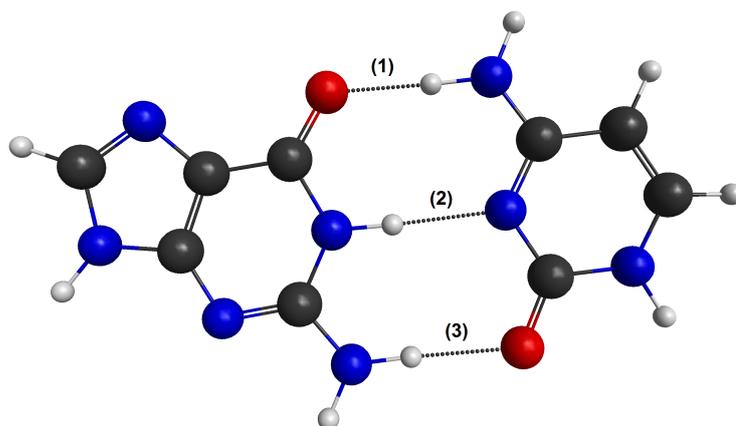


Figura 6.1 – Estrutura do par citosina-guanina. As ligações intermoleculares de hidrogênio são representadas por linhas pontilhadas e nomeadas como (1), (2) e (3). A guanina (esquerda) atua como doadora de prótons nas ligações (2) e (3), enquanto a citosina (direita) atua como doadora de prótons na ligação (1). Em cinza estão representados os átomos de carbono, em azul os átomos de nitrogênio, em vermelho os átomos de oxigênio, e em branco os átomos de hidrogênio.

O processo de aprisionamento de elétrons no DNA é local [9], ou seja, ocorre em uma subunidade da fita. Devido a esse fato, diversos trabalhos foram feitos utilizando as bases ou açúcares do DNA [17–19; 88; 90]. Contudo, é importante analisar se a presença da base conjugada não causa nenhuma diferença no processo de aprisionamento dos elétrons. Pensando nisso, alguns estudos foram feitos em sistemas unidos por ligações de hidrogênio, a fim de estudar possíveis deslocamentos das posições das ressonâncias de um sistema devido à presença de outra molécula [22].

Devido à importância da caracterização das ressonâncias não somente das bases isoladas, mas também do par, o foco deste capítulo é apresentar os resultados do espalhamento elástico de elétrons, utilizando o método Schwinger multicanal, pelas bases isoladas do DNA citosina (C) e guanina (G), e também pelo par citosina-guanina (CG), mostrado na Figura 6.1. O objetivo desse estudo é analisar a diferença entre as seções de choque das bases isoladas e do par CG, de modo a verificar se é possível estabelecer uma relação entre as posições das ressonâncias nos dois casos.

## 6.2 Procedimentos Computacionais

As geometrias das bases isoladas C e G, e do par CG foram otimizadas utilizando o pacote GAMESS, com os efeitos de correlação eletrônica incluídos através da teoria de perturbação de segunda ordem de Møller-Plesset (MP2), e o conjunto de base 6-31G(*d*). Todas as moléculas possuem uma geometria aproximadamente planar, sofrendo um pequeno desvio apenas no grupo  $-NH_2$ . Desta maneira, foi imposto que as moléculas tivessem estrutura planar, e todos os cálculos foram feitos utilizando o  $C_s$  como grupo pontual, uma vez que esse possibilita o uso de um plano de simetria e, conseqüentemente, a decomposição nas representações irreduzíveis  $A'$  e  $A''$ , o que proporciona uma melhor descrição do processo de espalhamento.

Tabela 6.1 – Expoentes das funções gaussianas cartesianas descontraídas utilizadas para descrever os elétrons de valência dos átomos de carbono, nitrogênio e oxigênio.

	Carbono (C)	Nitrogênio (N)	Oxigênio (O)
<i>s</i>	12,49628	17,56734	16,05878
<i>s</i>	2,470286	3,423615	5,920242
<i>s</i>	0,614028	0,884301	1,034907
<i>s</i>	0,184028	0,259045	0,316843
<i>s</i>	0,039982	0,055708	0,065203
<i>p</i>	4,911060	7,050692	10,14120
<i>p</i>	1,339766	1,910543	2,782999
<i>p</i>	0,405869	0,579261	0,841004
<i>p</i>	0,117446	0,165395	0,232939
<i>d</i>	0,603592	0,403039	0,756793
<i>d</i>	0,156753	0,091192	0,180759

Os cálculos de espalhamento de elétrons pelas bases isoladas C e G, e pelo par CG, foram realizados utilizando pseudopotenciais de norma conservada de Bachelet, Hamann e Schlüter [77] para representar os elétrons de caroço dos átomos de carbono, nitrogênio e oxigênio. O conjunto de base escolhido para representar os elétrons de valência desses átomos possui  $5s4p2d$  funções gaussianas cartesianas descontraídas, cujos expoentes são mostrados na Tabela 6.1. Para os átomos de hidrogênio foi utilizado o conjunto de base  $4s/3s$  de Dunning [91], com a adição de uma função do tipo *p* com expoente 0,75. Os expoentes e coeficientes das funções utilizadas para descrever os átomos de hidrogênio são mostrados na Tabela 6.2. Essa base possui um total de 611 orbitais atômicos contraídos para o par CG, que são reduzidos a 573 após a remoção das

combinações  $d_{xx} + d_{yy} + d_{zz}$  de orbitais  $d$ . Esse processo de remoção é feito de modo a evitar dependência linear nos cálculos de espalhamento.

Tabela 6.2 – Expoentes e coeficientes das funções gaussianas cartesianas utilizadas para descrever os elétrons dos átomos de hidrogênio.

	Expoente	Coeficiente
$s$	13,3615	0,130844
$s$	2,0133	0,921539
$s$	0,4538	1,0
$s$	0,1233	1,0
$p$	0,75	1,0

Os cálculos de espalhamento de elétrons pelas bases isoladas C e G foram feitos nas aproximações estático-troca (ET) e estático-troca mais polarização (ETP). O cálculo de espalhamento pelo par CG foi feito apenas na aproximação ET, uma vez que a inclusão de efeitos de polarização nessa molécula teria um elevado custo computacional.

### 6.3 Resultados

Tabela 6.3 – Posições das ressonâncias (em unidades de eV) das bases isoladas citosina e guanina obtidas na aproximação ETP, em comparação com os resultados presentes na literatura.

	$\pi_1^*$	$\pi_2^*$	$\pi_3^*$	$\pi_4^*$
<b>Citosina</b>				
Trabalho atual	0,6	1,7	5,5	
SMC [18]	0,5	2,4	6,3	
matriz-R [26]	0,71	2,66	6,29	
ETE [31]	0,32	1,53	4,50	
<b>Guanina</b>				
Trabalho atual	0,9	2,7	4,0	
SMC [17]	1,55	2,4	3,75	
matriz-R [27]	1,83	3,3	4,25	7,36
ETE [31]	0,46	1,37	2,36	

A Tabela 6.3 mostra as posições das ressonâncias obtidas através do espalhamento elástico de elétrons pelas bases do DNA isoladas citosina e guanina na aproximação ETP. Além dos resultados obtidos nesse trabalho, são mostrados os resultados já existentes na literatura. É possível observar que as posições das ressonâncias obtidas nesse trabalho estão em bom acordo com os resultados obtidos através da técnica de espectroscopia de transmissão de elétrons (ETE) [31], principalmente no caso da citosina. Para a guanina, é possível observar uma certa discrepância entre os valores obtidos nesse estudo e os valores experimentais. Por conter o grupo carbonila (C=O) na sua cadeia, a molécula de guanina apresenta um tipo de isomeria funcional dinâmica, chamada de tautomeria ceto-enólica, na qual há um equilíbrio químico (coexistência) entre as

formas cetônica e enólica da molécula. O tautômero predominante da guanina em sua forma gasosa (na qual é realizado o experimento) é o enólico. Contudo, os cálculos são feitos com o tautômero cetônico, uma vez que é essa a forma tautomérica que se liga à C para formar o par CG. Além disso, de maneira geral, há um melhor acordo entre as posições das ressonâncias  $\pi_1^*$  e  $\pi_2^*$ . Os primeiros estados,  $\pi_1^*$  e  $\pi_2^*$ , são ressonâncias de forma geradas pelo aprisionamento do elétron nos orbitais do tipo  $\pi^*$  de mais baixa energia da molécula, enquanto os estados  $\pi_3^*$  podem ter uma maior contribuição de ressonâncias de caroço excitado. O acordo entre a posição da terceira ressonância não era esperado, uma vez que não é feita uma descrição apropriada desses estados nos cálculos. Além disso, os valores encontrados neste trabalho estão em bom acordo quando comparados aos demais cálculos já existentes na literatura. A única exceção ocorre para o caso da quarta ressonância encontrada por Dora e coautores [27] em uma energia ainda mais alta que o estado  $\pi_3^*$ , cujo caráter já não é bem definido.

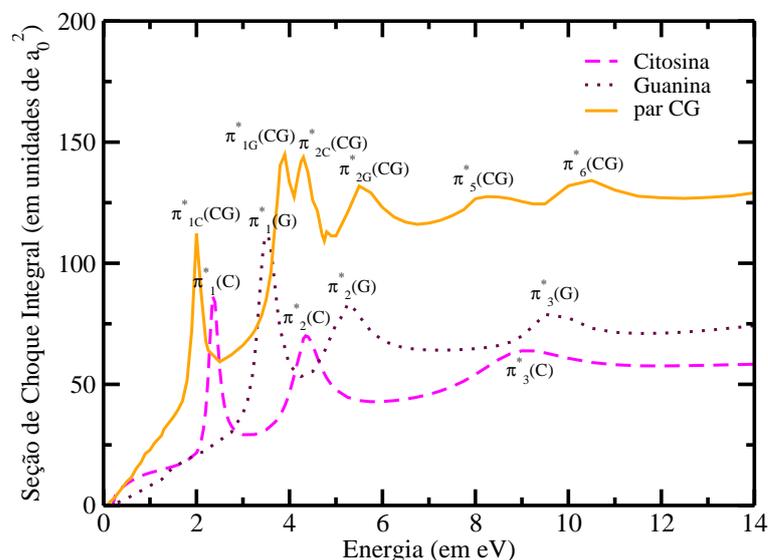


Figura 6.2 – Seção de choque integral (SCI) da simetria  $A''$  do espalhamento elástico de elétrons pelas bases isoladas C (linha tracejada magenta) e G (linha pontilhada roxa), e pelo par CG (linha sólida alaranjada). Os cálculos foram feitos na aproximação ET.

Como o interesse do trabalho são as ressonâncias de forma  $\pi^*$ , e por se tratar de um cálculo que requer menor custo computacional do que o cálculo para a simetria  $A'$ , será apresentada apenas a SCI da simetria  $A''$  das moléculas de citosina, guanina e do par CG. Assim, na Figura 6.2 são mostradas as seções de choque integrais da simetria  $A''$  do espalhamento elástico de elétrons pelas bases isoladas C e G, e pelo par CG, obtidas na aproximação ET. Como esperado, o par CG possui seis ressonâncias, que surgem das três ressonâncias de cada uma das bases isoladas C e G. Na discussão a seguir, as ressonâncias da base isolada C serão chamadas de  $\pi_1^*(C)$ ,  $\pi_2^*(C)$  e  $\pi_3^*(C)$ , começando pela de mais baixa energia. A mesma nomenclatura será utilizada para as ressonâncias da base isolada G. Com o intuito de relacionar as posições das ressonâncias do par CG com as das bases isoladas, os quatro primeiros estados do par vão ser chamados de  $\pi_{1C}^*(CG)$ ,  $\pi_{1G}^*(CG)$ ,  $\pi_{2C}^*(CG)$ ,  $\pi_{2G}^*(CG)$ . Essa notação mostra a relação entre a ressonância de mais baixa energia do par,  $\pi_{1C}^*(CG)$ , com a ressonância  $\pi_1^*(C)$  da citosina; da segunda ressonância do par, com a ressonância  $\pi_1^*(G)$  da guanina; e assim por diante com as ressonâncias  $\pi_2^*$ . A relação entre

as ressonâncias das bases isoladas e do par é obtida analisando os orbitais virtuais de mais baixa energia mostrados nas Figuras 6.3 e 6.4. Como o caráter das ressonâncias  $\pi_3^*$  das bases isoladas não é bem definido, espera-se o mesmo para o quinto e sexto estados do par, que por esse motivo serão chamados apenas de  $\pi_5^*(CG)$  e  $\pi_6^*(CG)$ .

É possível observar na Figura 6.2, e também na Tabela 6.4, que as ressonâncias  $\pi_{1C}^*(CG)$  e  $\pi_{2C}^*(CG)$  correspondem às ressonâncias  $\pi_1^*(C)$  e  $\pi_2^*(C)$  e, de maneira análoga, as ressonâncias  $\pi_{1G}^*(CG)$  e  $\pi_{2G}^*(CG)$  correspondem às ressonâncias  $\pi_1^*(G)$  e  $\pi_2^*(G)$ .

Tabela 6.4 – Posições das ressonâncias (em unidades de eV) das bases citosina e guanina isoladas, e do par citosina-guanina, obtidos na aproximação ET.

	$\pi_1^*$	$\pi_2^*$	$\pi_3^*$
C	2,4	4,4	9,0
G	3,5	5,3	9,7
CG	2,0 ( $\pi_{1C}^*$ )	4,3 ( $\pi_{2C}^*$ )	8,2 ( $\pi_5^*$ )
	3,8 ( $\pi_{1G}^*$ )	5,6 ( $\pi_{2G}^*$ )	10,3 ( $\pi_6^*$ )

Com o intuito de investigar se o mesmo comportamento em relação às posições das ressonâncias seria esperado no caso da aproximação ETP, foi utilizada uma lei de escala empírica que relaciona as energias dos orbitais virtuais (EOVs) com as energias de aprisionamento vertical (EAVs), proposta por Staley e Strnad [82]:

$$EAV = 0,64795 \times EOV - 1,4298. \quad (6.1)$$

Nessa expressão, as EOVs (em unidades de eV) são obtidas através de cálculos de estrutura eletrônica utilizando o pacote GAMESS. O conjunto de base utilizado foi o 6-31G(*d*) na aproximação Hartree-Fock, com as geometrias otimizadas com o mesmo conjunto de base e na aproximação MP2. As energias de aprisionamento vertical obtidas através desse procedimento são mostradas na Tabela 6.5.

Tabela 6.5 – Energias de aprisionamento vertical (em unidades de eV) para as bases isoladas citosina e guanina, e para o par citosina-guanina.

	$\pi_1^*$	$\pi_2^*$	$\pi_3^*$
C	0,54	1,86	4,71
G	1,21	1,39	2,37
CG	0,27 ( $\pi_{1C}^*$ )	1,51 ( $\pi_{2C}^*$ )	2,66 ( $\pi_5^*$ )
	1,47 ( $\pi_{1G}^*$ )	1,74 ( $\pi_{2G}^*$ )	4,34 ( $\pi_6^*$ )

As EAVs, mostradas na Tabela 6.5, indicam a mesma tendência que os cálculos de espalhamento na aproximação ET, com as ressonâncias  $\pi_i^*(C)$  ( $\pi_i^*(G)$ ) sendo deslocadas para mais baixas (altas) energias, correspondendo aos estados  $\pi_{iC}^*(CG)$  ( $\pi_{iG}^*(CG)$ ), com  $i = 1, 2$ . Esse comportamento é observado tanto na aproximação ET quanto nas estimativas das EAVs, apesar de as posições relativas entre as ressonâncias  $\pi_2^*(C)$  e  $\pi_2^*(G)$  serem diferentes nos dois casos. Vale

ainda mencionar que, assim como ocorre nos cálculos de espalhamento, as estimativas das EAVs são mais confiáveis no caso dos estados  $\pi_1^*$  e  $\pi_2^*$  pelos motivos já citados.

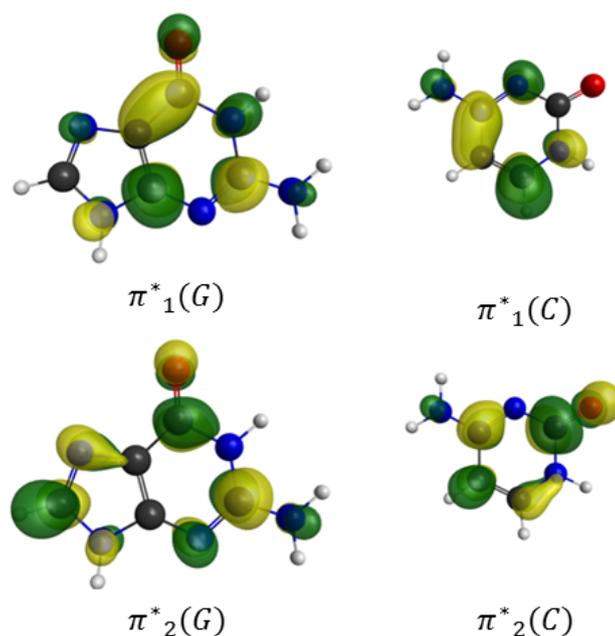


Figura 6.3 – Orbitais virtuais  $a''$  de mais baixa energia da citosina (direita) e guanina (esquerda), obtidos com o conjunto de base 6-31G(d). Os orbitais estão nomeados de acordo com as ressonâncias  $\pi_1^*(C)$ ,  $\pi_2^*(C)$ ,  $\pi_1^*(G)$  e  $\pi_2^*(G)$ .

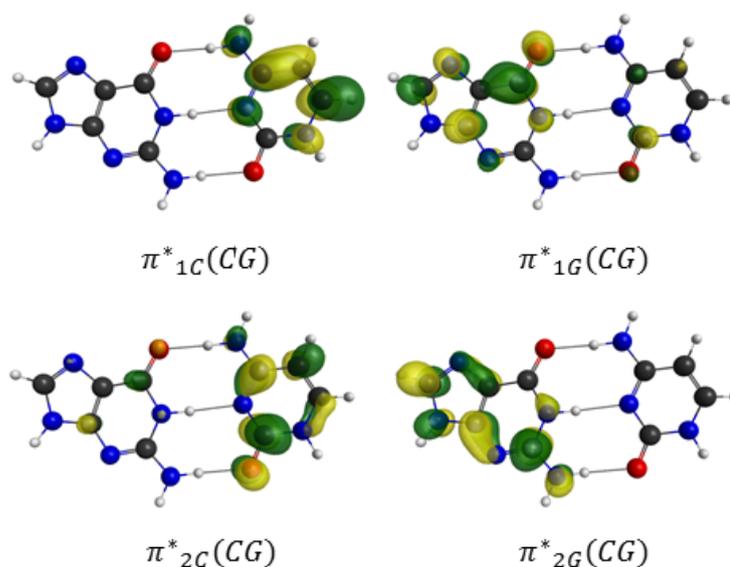


Figura 6.4 – Orbitais virtuais  $a''$  de mais baixa energia do par CG, obtidos com o conjunto de base 6-31G(d). Os orbitais estão nomeados de acordo com as ressonâncias  $\pi_{1C}^*(CG)$ ,  $\pi_{1G}^*(CG)$ ,  $\pi_{2C}^*(CG)$ , e  $\pi_{2G}^*(CG)$ .

Os orbitais virtuais obtidos com o conjunto de base 6-31G(d), através do cálculo descrito anteriormente, são mostrados na Figuras 6.3 (bases C e G isoladas) e 6.4 (par CG). São mostrados

apenas os dois orbitais moleculares de mais baixa energia da simetria  $A''$  de cada uma das bases isoladas, pois eles deveriam representar os orbitais ocupados nas ressonâncias de forma. Pelo mesmo motivo, são mostrados apenas os quatro primeiros orbitais moleculares do par CG. Esses orbitais são geralmente utilizados para especificar as ressonâncias observadas nos experimentos de ETE, e são similares àqueles obtidos através dos OVMs empregados nos cálculos de espalhamento na aproximação ET.

Os orbitais moleculares do par CG se assemelham aos obtidos para o complexo ácido fórmico-formamida (AFF) [22], no sentido de que eles permanecem localizados sobre uma das bases C ou G. Contudo, as posições das duas ressonâncias  $\pi^*$  do complexo AFF são mais baixas do que as do ácido fórmico e da formamida isolados, diferente do que foi obtido nesse trabalho. De forma a entender melhor essa diferença, foi feita uma análise populacional de Mulliken para o par CG. O módulo da carga obtida através da análise de Mulliken é fortemente dependente do conjunto de base utilizado. Assim, foram feitos diversos cálculos HF utilizando conjuntos de bases diferentes, nos quais o sinal da carga líquida de cada uma das bases isoladas se manteve invariável, permanecendo + para a citosina, e - para a guanina. De maneira quantitativa, os valores das cargas de cada um dos átomos foram obtidos através do cálculo HF utilizado para determinar as EOVs utilizadas na lei de escala (6.1). Nesse caso, foram obtidos os valores de carga líquida de +0,0247 e -0,0247 (em unidades atômicas) para as bases C e G, respectivamente. A redistribuição de carga líquida nesse caso se deve ao número ímpar de ligações intermoleculares de hidrogênio que existem no par CG, onde a G atua como doadora de próton em duas dessas ligações, e como aceitadora na terceira. De maneira mais específica, as ligações de H indicadas por (1) e (3) na Figura 6.1 são equivalentes, uma vez que os átomos que a compõe são os mesmos e, dessa maneira, as cargas transferidas têm valores semelhantes, mas sentidos contrários. Já a ligação indicada por (2) é a mais intensa entre as três, e portanto indica o comportamento de aceitadora ou doadora de cada uma das bases C e G no par [92]. Como resultado, espera-se que as ressonâncias da citosina sejam deslocadas para energias mais baixas (estabilizadas), enquanto as da guanina sejam deslocadas para energias mais altas (desestabilizadas), uma vez que o elétron do contínuo é melhor acomodado do lado positivo do par (molécula de citosina), em consistência com os resultados mostrados na Figura 6.2, e também nas Tabelas 6.4 e 6.5. Como o complexo AFF apresenta apenas duas ligações intermoleculares de hidrogênio, e transferência de carga praticamente nula, os efeitos de polarização mútua fazem com que ambas as ressonâncias do complexo estejam em mais baixa energia do que as das moléculas isoladas. Esse efeito, contudo, parece ser suprimido pela transferência de carga no par CG.

## 6.4 Conclusão

Nesse capítulo foram apresentados os resultados do espalhamento elástico de elétrons pelas bases do DNA citosina e guanina, e também pelo par citosina-guanina. As seções de choque foram obtidas na aproximação ET e também foram mostrados os valores de EAV obtidos através de uma lei empírica de escala. O par CG apresenta seis ressonâncias, que surgem das três ressonâncias de cada uma das bases isoladas. A análise dos orbitais moleculares indica que o processo de aprisionamento do elétron é local, isto é, os orbitais responsáveis pelas ressonâncias

não se delocalizam sobre o par CG, mas se concentram sobre a base C ou G. As ressonâncias  $\pi^*$  da citosina se tornam mais estáveis quando a base está ligada à guanina. Como efeito contrário, as ressonâncias  $\pi^*$  da guanina se desestabilizam quando a base está ligada à citosina. A explicação desse fato vem da redistribuição de carga através das ligações intermoleculares de hidrogênio entre as duas bases, que fazem com que a citosina fique com uma carga líquida positiva, enquanto a carga líquida da guanina é negativa.

## 7 Glicina e Alanina

### 7.1 Introdução

Glicina e alanina são os dois menores aminoácidos existentes, e ambos são utilizados na síntese de proteínas pelo corpo humano. Por serem moléculas pequenas e com funções químicas semelhantes às de diversas moléculas de interesse biológico, a glicina e a alanina são bons exemplos de protótipos que podem ser utilizados para prever efeitos que poderiam surgir da interação de pósitrons e elétrons por moléculas maiores. Os dois sistemas diferem apenas pelo grupo lateral: enquanto a glicina possui um átomo de hidrogênio, a alanina possui um grupo metil ligado ao grupo  $-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ .

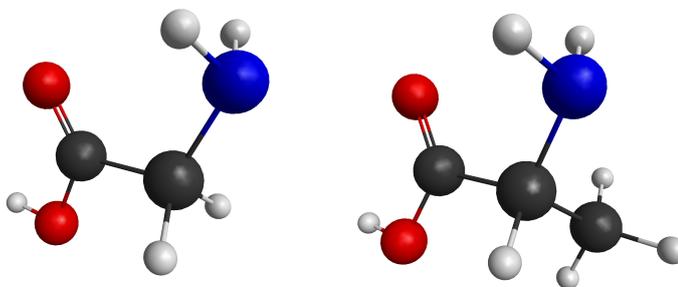


Figura 7.1 – Estrutura dos confôrmeros mais estáveis da glicina (esquerda) e alanina (direita). Em cinza estão representados os átomos de carbono, em azul os átomos de nitrogênio, em vermelho os átomos de oxigênio, e em branco os átomos de hidrogênio.

Glicina e alanina apresentam estados ressonantes do tipo  $\pi^*$  e  $\sigma^*$  que podem eventualmente levar à dissociação. Por isso, diversos grupos estudaram essas moléculas como forma de entender a interação da radiação com o corpo humano do ponto de vista da colisão de elétrons. Aflatoon e coautores [52], utilizando espectroscopia de transmissão de elétrons (ETE), estudaram a ocupação temporária do orbital  $\pi^*$  do grupo  $-\text{COOH}$  e reportaram uma ressonância de forma  $\pi^*$  em torno de 1,93 eV para a glicina, e em 1,8 eV para a alanina. Diversos experimentos de dissociação por elétron aprisionado (DEA) indicam como produto mais abundante do processo de dissociação o íon  $(\text{M-H})^-$  na faixa de energia de 1-2 eV para ambas as moléculas alvo (M) [93–98]. Panosetti e coautores [53], utilizando um modelo semi-empírico, reportaram seções de choque elásticas para o espalhamento de elétrons por diversos aminoácidos, incluindo glicina e alanina. Para a glicina, os autores encontraram quatro ressonâncias: uma em 3,32 eV na simetria  $A''$ , e três na simetria  $A'$ , localizadas em 8,85, 8,95 e 14,38 eV. Para a alanina, Panosetti e coautores [53] obtiveram cinco ressonâncias, localizadas em 2,78, 9,89, 9,90, 10,91 e 14,37 eV. Utilizando o método Schwinger multicanal para o espalhamento de elétrons pela glicina, dos Santos e coautores [56] encontraram uma ressonância de forma  $\pi^*$  na faixa de 2,3-2,8 eV, dependendo do modelo de polarização empregado. Além disso, os autores encontraram uma ressonância na simetria  $A'$  em torno de 9,5 eV. Tashiro [54], utilizando o método da matriz-R, estimou a posição da ressonância  $\pi^*$  da glicina

em 2,15 e 2,65 eV, dependendo do modelo utilizado no cálculo. Fujimoto e coautores [55], também utilizando o método da matriz-R, encontraram duas ressonâncias para cada um dos confôrmeros da alanina estudados. O mais estável (semelhante ao utilizado nesse trabalho), apresenta uma ressonância relacionada a um orbital desocupado do tipo  $\pi^*$  no grupo  $-\text{COOH}$  em 2,7 eV, e outra em 9,8 eV, cujo caráter não é claro para os autores.

Resultados de espalhamento utilizando pósitrons como projéteis são bastante escassos na literatura, embora sejam de extrema importância, e suas seções de choque possam ser utilizadas para futura simulação de traço de pósitrons em tecidos biológicos [57]. Existe apenas um estudo teórico sobre a interação de pósitrons com aminoácidos [58], no qual são calculadas as energias de ligação de pósitrons à essas moléculas, incluindo a glicina e a alanina.

Nesse capítulo serão apresentados os resultados do espalhamento elástico de pósitrons e elétrons pelos aminoácidos glicina e alanina, utilizando o método Schwinger multicanal. O objetivo desse trabalho é estudar o efeito da substituição do átomo de hidrogênio da glicina pelo grupo metil, formando a alanina, na seção de choque e na posição das ressonâncias de ambas as moléculas.

## 7.2 Procedimentos Computacionais

As geometrias dos confôrmeros mais estáveis da glicina [99] e da alanina [100] foram otimizadas utilizando pacote GAMESS [101], na aproximação Hartree-Fock (HF), com o conjunto de base aug-cc-PVDZ. O confôrmero escolhido para a glicina possui estrutura planar, portanto os cálculos foram realizados utilizando o grupo pontual  $C_s$ . O confôrmero escolhido para a alanina não possui nenhum tipo de simetria, de forma que os cálculos foram realizados utilizando o grupo pontual  $C_1$ . Os momentos de dipolo de ambas as moléculas foram obtidos na aproximação Hartree-Fock, e são apresentados na Tabela 7.1 juntamente com os valores experimentais.

Tabela 7.1 – Momentos de dipolo calculados na aproximação HF para as moléculas glicina e alanina em comparação com os resultados experimentais.

Molécula	Teórico (D)	Experimental (D)
Glicina	1,33	1,095 [102]
Alanina	1,46	1,8 [103]

Tanto no espalhamento de pósitrons quanto no de elétrons foram utilizados orbitais virtuais modificados (OVMs), obtidos através de operadores de Fock com carga +4, para descrever os orbitais de partícula e de espalhamento. Os cálculos de espalhamento de pósitrons pela glicina e pela alanina foram feitos utilizando o conjunto de base 6-31G++(*d,p*), somente na aproximação estática mais polarização (EP). Para a glicina foram realizadas excitações dos orbitais ocupados para os 33 OVMs de mais baixa energia, obtendo 14337 configurações para a simetria  $A'$  e 12018 configurações para a simetria  $A''$ . Para a alanina foram feitas excitações dos orbitais ocupados para os 21 OVMs de mais baixa energias, obtendo assim 14856 configurações. A escolha do número de OVMs utilizado nas excitações do alvo foi feita de modo a manter aproximadamente o mesmo número de configurações por simetria em todos os cálculos.

Tabela 7.2 – Expoentes das funções gaussianas cartesianas descontraídas utilizadas para descrever os elétrons de valência dos átomos de carbono, nitrogênio e oxigênio.

	Carbono (C)	Nitrogênio (N)	Oxigênio (O)
<i>s</i>	12,49628	17,56734	16,05878
<i>s</i>	2,470286	3,423615	5,920242
<i>s</i>	0,614028	0,884301	1,034907
<i>s</i>	0,184028	0,259045	0,316843
<i>s</i>	0,039982	0,055708	0,065203
<i>p</i>	5,228869	7,050692	10,14120
<i>p</i>	1,592058	1,910543	2,782999
<i>p</i>	0,568612	0,579261	0,841004
<i>p</i>	0,210360	0,165395	0,232939
<i>p</i>	0,072250	0,037192	0,052211
<i>d</i>	0,603592	0,403039	0,756793
<i>d</i>	0,156753	0,091192	0,180759

Os cálculos de espalhamento de elétrons pela glicina e pela alanina foram feitos utilizando os pseudopotenciais de norma conservada de Bachelet, Hamann e Schlüter [77] para representar os elétrons de caroço dos átomos de carbono, nitrogênio e oxigênio, e a base  $5s5p2d$  para representar os elétrons de valência desses átomos. Os expoentes da base são mostrados na Tabela 7.2, e base foi gerada de acordo com [78]. Para representar os átomos de hidrogênio foi utilizado o conjunto de base  $4s/3s$  de Dunning [91], aumentado com uma função do tipo  $p$  com expoente 0,75. Os expoentes e coeficientes das funções gaussianas cartesianas utilizadas para descrever os átomos de hidrogênio são mostrados na Tabela 7.3.

Tabela 7.3 – Expoentes e coeficientes das funções gaussianas cartesianas utilizadas para descrever os elétrons dos átomos de hidrogênio.

	Expoente	Coeficiente
<i>s</i>	13,3615	0,130844
<i>s</i>	2,0133	0,921539
<i>s</i>	0,4538	1,0
<i>s</i>	0,1233	1,0
<i>p</i>	0,75	1,0

Os cálculos de espalhamento de elétrons foram feitos nas aproximações estático-troca (ET) e estático-troca mais polarização (ETP). Na aproximação ETP o espaço de configurações foi construído com excitações com acoplamento de spin singleto e tripleto. Para a glicina, foram feitas excitações dos 15 orbitais de valência para os 43 OVMs de mais baixa energia, gerando assim 14580 configurações para a simetria  $A'$  e 13330 configurações para a simetria  $A''$ . No caso da alanina, as excitações foram feitas dos 18 orbitais de valência para os 28 OVMs de mais baixa energia, obtendo 14316 configurações.

Como o método Schwinger multicanal não descreve de maneira apropriada as interações

de longo alcance, o efeito gerado pelo momento de dipolo permanente das moléculas foi incluído utilizando o procedimento de *Born-closure*. O  $l_{SMC}$  é escolhido de maneira que a seção de choque diferencial obtida com e sem o procedimento de *Born-closure* estejam de acordo a partir de um determinado ângulo. As tabelas 7.4 e 7.5 mostram os  $l_{SMC}$  escolhidos para a glicina e para a alanina, respectivamente, nos cálculos nas aproximações EP e ETP.

Tabela 7.4 –  $l_{SMC}$  escolhidos para a glicina para incluir os efeitos de longo alcance causados pelo momento de dipolo permanente da molécula alvo.

$l_{SMC}$	EP	ETP
0	$E \leq 0.1 \text{ eV}$	$E \leq 0.2 \text{ eV}$
1	$0.1 \text{ eV} \leq E \leq 0.3 \text{ eV}$	$0.3 \text{ eV} \leq E \leq 0.8 \text{ eV}$
2	$0.4 \text{ eV} \leq E \leq 1.0 \text{ eV}$	$0.9 \text{ eV} \leq E \leq 1.5 \text{ eV}$
3	$1.25 \text{ eV} \leq E \leq 2.0 \text{ eV}$	$1.7 \text{ eV} \leq E \leq 2.5 \text{ eV}$
4	$2.5 \text{ eV} \leq E \leq 3.0 \text{ eV}$	$3.0 \text{ eV} \leq E \leq 4.0 \text{ eV}$
5	$3.5 \text{ eV} \leq E \leq 4.5 \text{ eV}$	$4.5 \text{ eV} \leq E \leq 6.0 \text{ eV}$
6	$5.0 \text{ eV} \leq E \leq 6.0 \text{ eV}$	$6.5 \text{ eV} \leq E \leq 7.5 \text{ eV}$
7	$6.5 \text{ eV} \leq E \leq 12.0 \text{ eV}$	$8.0 \text{ eV} \leq E \leq 11.0 \text{ eV}$
8		$11.2 \text{ eV} \leq E \leq 12.0 \text{ eV}$

Tabela 7.5 –  $l_{SMC}$  escolhidos para a alanina para incluir os efeitos de longo alcance causados pelo momento de dipolo permanente da molécula alvo.

$l_{SMC}$	EP	ETP
0	$E \leq 0.1 \text{ eV}$	$E \leq 0.1 \text{ eV}$
1	$0.2 \text{ eV} \leq E \leq 0.3 \text{ eV}$	$0.2 \text{ eV} \leq E \leq 0.5 \text{ eV}$
2	$0.4 \text{ eV} \leq E \leq 1.5 \text{ eV}$	$0.6 \text{ eV} \leq E \leq 1.25 \text{ eV}$
3	$1.75 \text{ eV} \leq E \leq 2.5 \text{ eV}$	$1.5 \text{ eV} \leq E \leq 2.0 \text{ eV}$
4	$3.0 \text{ eV} \leq E \leq 4.0 \text{ eV}$	$2.4 \text{ eV} \leq E \leq 5.0 \text{ eV}$
5	$4.5 \text{ eV} \leq E \leq 5.5 \text{ eV}$	$5.2 \text{ eV} \leq E \leq 6.6 \text{ eV}$
6	$6.0 \text{ eV} \leq E \leq 7.0 \text{ eV}$	$6.8 \text{ eV} \leq E \leq 7.8 \text{ eV}$
7	$7.0 \text{ eV} \leq E \leq 12.0 \text{ eV}$	$8.0 \text{ eV} \leq E \leq 12.0 \text{ eV}$

## 7.3 Resultados

### 7.3.1 Glicina

Na Figura 7.2 são mostradas as seções de choque integrais (SCI) de espalhamento de pósitrons e elétrons pela glicina, nas aproximações EP e ETP, com a inclusão do procedimento de *Born-closure*. Em energias muito baixas, pode-se observar que as duas seções de choque são bastante semelhantes em forma e magnitude, sugerindo que o processo de espalhamento seja dominado pelo potencial de longo alcance do dipolo. Com o aumento da energia, as duas seções de choque começam a diferir. É possível observar dois picos na seção de choque do espalhamento de elétrons: um em 1,8 eV, e outro em torno de 8,5 eV, enquanto a seção de choque do espalhamento de pósitrons decresce de maneira monotônica.

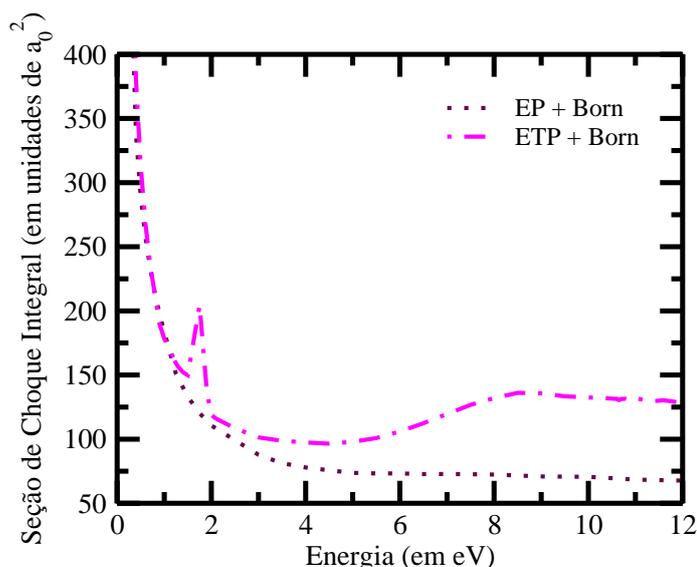


Figura 7.2 – Seção de choque integral (SCI) do espalhamento elástico de pósitrons (linha pontilhada roxa) e elétrons (linha ponto-tracejada magenta) pela glicina, com a inclusão do procedimento de *Born-closure*. Os cálculos de pósitrons e elétrons foram obtidos nas aproximações EP e ETP, respectivamente.

O método Schwinger multicanal para pósitrons não inclui o canal de formação de positrônio, que pode ser responsável por cerca de 50% da seção de choque total acima da energia de formação do positrônio ( $E_{Ps}$ ) [85]. Portanto, não é esperada uma descrição correta do processo de espalhamento de pósitrons em energias acima de  $E_{Ps}$ , a qual é estimada em 4,5 eV para a glicina. Essa energia foi calculada utilizando o potencial de ionização (PI) obtido na aproximação HF, e a relação  $E_{Ps} = PI - 6,8$  (eV).

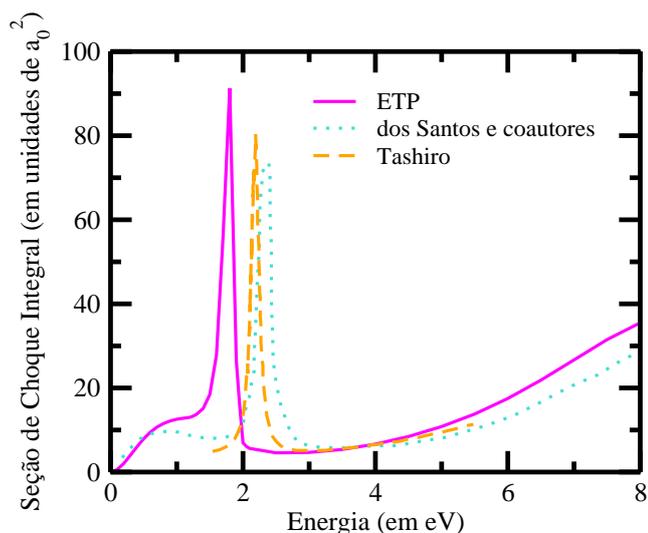


Figura 7.3 – Seção de choque integral (SCI) da simetria  $A''$  do espalhamento elástico de elétrons (linha sólida magenta) pela glicina, sem a inclusão do procedimento de *Born-closure*, na aproximação ETP. São mostrados também um dos resultados de Santos e coautores [56] (linha pontilhada azul), e um dos resultados de Tashiro [54] (linha tracejada alaranjada).

Na Figura 7.3 é mostrada a seção de choque integral da simetria  $A''$  do espalhamento de elétrons pela glicina na aproximação ETP. Nesta figura é também mostrado um dos resultados de dos Santos e coautores [56], e um dos resultados de Tashiro [54]. Analisando a SCI obtida neste trabalho, é possível notar a existência de uma ressonância de forma  $\pi^*$  localizada em 1,8 eV (na aproximação ET a ressonância está localizada em 4,2 eV), que está cerca de 0,6 eV abaixo do resultado obtido por dos Santos e coautores [56]. Apesar de também ter utilizado excitações com acoplamento do tipo singleto e tripleto e OVMs para descrever os orbitais de partícula e de espalhamento, dos Santos possui um espaço de configurações menor (7942 configurações para a simetria  $A''$ ), o que explica a posição mais alta obtida por ele em comparação com os resultados aqui apresentados. Contudo, apesar da diferença nas posições das ressonâncias, ambas as curvas possuem comportamento semelhante em toda a faixa de energia estudada. O melhor resultado apresentado por Tashiro [54], utilizando o método da matriz-R e o modelo SCF/SEP, indica a presença de um ressonância  $\pi^*$  em 2,15 eV, posição intermediária entre o resultado apresentado no presente trabalho e o resultado de dos Santos e coautores [56]. Utilizando um método semi-empírico, Panosetti e coautores [53] obtiveram uma ressonância localizada em 3,32 eV, posição um pouco mais alta do que os demais estudos com a mesma molécula. Usando um mapa de função de onda, os autores relatam a existência de um plano nodal na ligação C–OH com a formação de um íon  $(G-OH)^-$  em uma energia próxima da energia da ressonância. Utilizando espectroscopia de transmissão de elétrons, Aflatooni e coautores [52] sugerem que a ocupação temporária do orbital  $\pi^*$  do grupo -COOH poderia levar à formação de estados aniônicos temporários. Os autores mediram as energias de aprisionamento vertical (EAV) para os estados de mais baixa energia e encontraram o valor de 1,93 eV para a glicina, em excelente acordo com o resultado aqui apresentado.

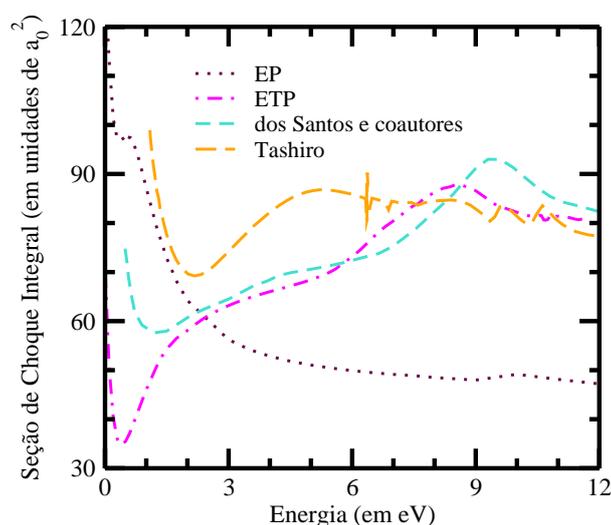


Figura 7.4 – Seção de choque integral (SCI) da simetria  $A'$  do espalhamento elástico de pósitrons (linha pontilhada roxa) e elétrons (linha ponto-tracejada magenta) pela glicina, sem a inclusão do procedimento de *Born-closure*, nas aproximações EP e ETP, respectivamente. São mostrados também um dos resultados de dos Santos e coautores [56] (linha tracejada azul), e um dos resultados de Tashiro [54] (linha tracejada alaranjada).

A Figura 7.4 mostra a seção de choque da simetria  $A'$  para o espalhamento de pósitrons (na aproximação EP) e de elétrons (na aproximação ETP), sem a inclusão dos efeitos do potencial de dipolo. Além disso, também são mostrados o resultado obtido por dos Santos e coautores [56] e o resultado de Tashiro [54]. Este foi obtido utilizando orbitais diferentes daqueles utilizados no cálculo da seção de choque para a simetria  $A''$ , uma vez que cálculos utilizando a mesma descrição do alvo não são apresentados. As três seções de choque para o espalhamento de elétrons têm comportamentos bastante semelhantes. Na seção de choque aqui obtida, é possível observar uma ressonância centrada em 8,5 eV, enquanto que dos Santos e coautores [56] estimam que a ressonância esteja localizada em 9,5 eV, e propuseram sua origem em um orbital  $\sigma^*$  do grupo -OH. Novamente, a diferença nas posições das ressonâncias pode ser explicada devido ao maior espaço de configurações utilizado nesse trabalho: 14337 configurações para a simetria  $A'$ , enquanto dos Santos utilizou 8574 configurações. Tashiro [54] menciona a existência de diversas estruturas acima de 6 eV associadas à ressonâncias de caroço excitado, e também indica a presença de duas estruturas mais largas em cerca de 10 eV, que podem estar relacionadas à ressonâncias de forma. Panosetti e coautores [53] relatam a existência de três ressonâncias na simetria  $A'$ , localizadas em 8,85, 8,95 e 14,38 eV. Embora haja um bom acordo entre as ressonâncias próximas de 9 eV e os demais dados, não foram obtidos indícios de uma ressonância localizada em torno de 15 eV.

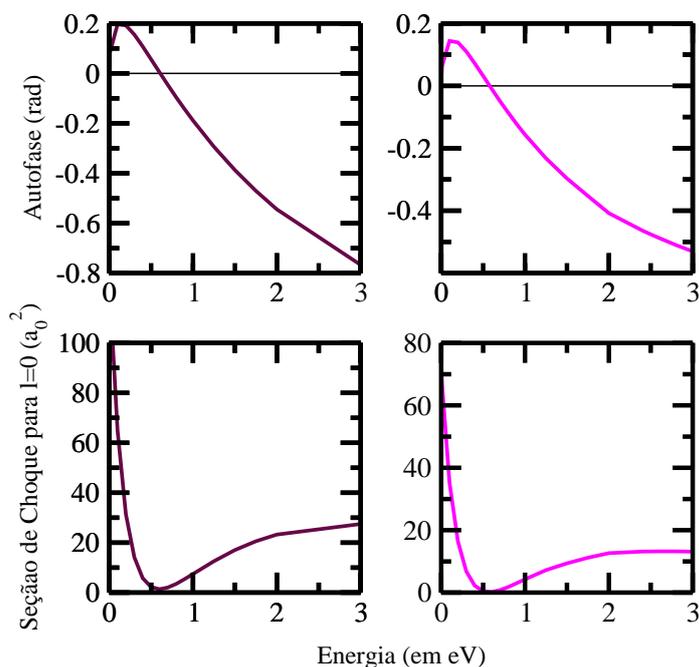


Figura 7.5 – Autofase (painéis superiores) e seção de choque para  $l=0$  (painéis inferiores) do espalhamento elástico de pósitrons (esquerda) e elétrons (direita) pela glicina, sem a inclusão do procedimento de *Born-closure*.

Além disso, pode-se observar uma queda nas seções de choque de pósitrons e elétrons em energias abaixo de 1 eV. Analisando a autofase e a seção de choque para  $l = 0$ , pode-se identificar o que poderia ser um mínimo de Ramsauer-Townsend (Figura 7.5). Esses cálculos não incluem a descrição apropriada dos efeitos de longo alcance do dipolo, pois uma vez que essa

descrição seja feita, não é possível identificar nenhum mínimo na seção de choque integral devido ao espalhamento de fundo.

### 7.3.2 Alanina

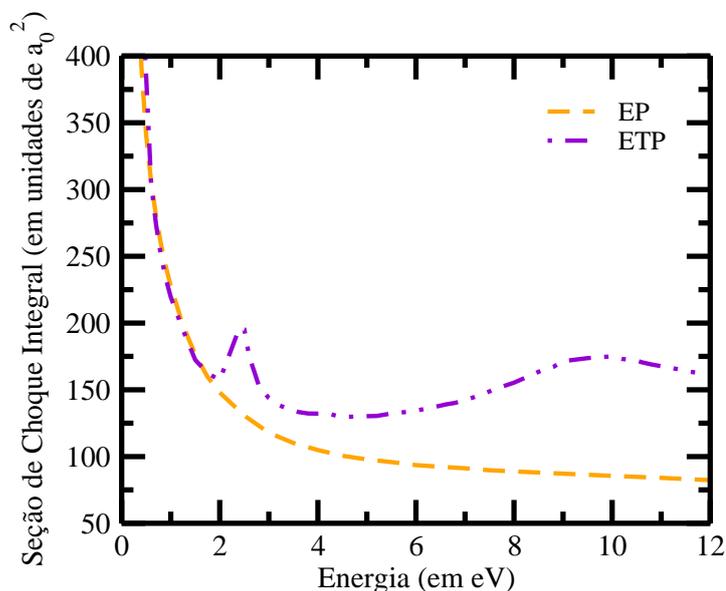


Figura 7.6 – Seção de choque integral (SCI) do espalhamento elástico de pósitrons (linha tracejada alaranjada) e elétrons (linha ponto-ponto-tracejada violeta) pela alanina, com a inclusão do procedimento de *Born-closure*. Os cálculos de pósitrons e elétrons foram obtidos nas aproximações EP e ETP, respectivamente.

A Figura 7.6 mostra a seção de choque integral para o espalhamento elástico de pósitrons e elétrons pela alanina, nas aproximações EP e ETP respectivamente, com os efeitos de longo alcance do dipolo incluídos. Pode-se observar, como para a glicina, que as seções de choque apresentam intensidade e comportamentos bastante similares em baixas energias, o que sugere uma predominância dos efeitos de longo alcance do dipolo no espalhamento. A partir de 2 eV, as seções de choque começam a diferir: enquanto a SCI de elétron apresenta dois picos (um em 2,5 eV e outro em 9,5 eV), a SCI de pósitrons decresce monotonicamente. Para a alanina a  $E_{Ps}$  foi estimada em cerca de 4,3 eV, e uma vez que o método Schwinger multicanal para pósitrons não leva em conta o canal de formação de positrônio, não é esperada uma descrição correta do espalhamento de pósitrons acima dessa energia.

Na Figura 7.7 é mostrada a seção de choque integral para o espalhamento de elétrons pela alanina e um dos resultados de Fujimoto e coautores [55], ambos sem a inclusão do procedimento de *Born-closure*. Em ambas as aproximações ET e ETP é possível observar a existência de duas ressonâncias. Nos cálculos realizados na aproximação ET a energia da ressonância  $\pi^*$  é de 4,7 eV, e uma segunda ressonância é obtida em cerca de 12,5 eV. Na aproximação ETP a ressonância  $\pi^*$  é deslocada para 2,5 eV, e a segunda ressonância agora está localizada em aproximadamente 9,5 eV. Assim como no espalhamento de elétrons pela glicina, a segunda ressonância da alanina também pode estar relacionada com um orbital do tipo  $\sigma^*$  localizado no grupo -OH. Os cálculos de Fujimoto e coautores [55] foram feitos utilizando o método da matriz-R e mostram, para o

confôrmero mais estável da alanina (semelhante ao utilizado nesse trabalho), uma ressonância  $\pi^*$  em 2,7 eV, e uma segunda ressonância em 9,8 eV, ambas em excelente acordo com os resultados aqui apresentados. Panosetti e coautores [53] obtiveram cinco ressonâncias localizadas em 2,78, 9,89, 9,90, 10,91 e 14,37 eV. As quatro primeiras ressonâncias estão em bom acordo com os resultados apresentados nesse trabalho, e assim como para a glicina, não foi encontrado nenhum sinal de uma ressonância localizada em cerca de 15 eV. Além das posições das ressonâncias, Panosetti e coautores [53] sugerem que a ressonância localizada em 2,78 eV pode estar relacionada com uma possível dissociação de fragmentos OH. Aflatooni e coautores [52] obtiveram uma energia de aprisionamento vertical de 1,8 eV para a alanina, enquanto Ptasińska e coautores [94] encontraram picos de CED em 1,27, 1,42, 1,7, 2,7 e 3,2 eV, que podem ter sua origem no orbital  $\pi^*$  do grupo  $-\text{COOH}$  da molécula.

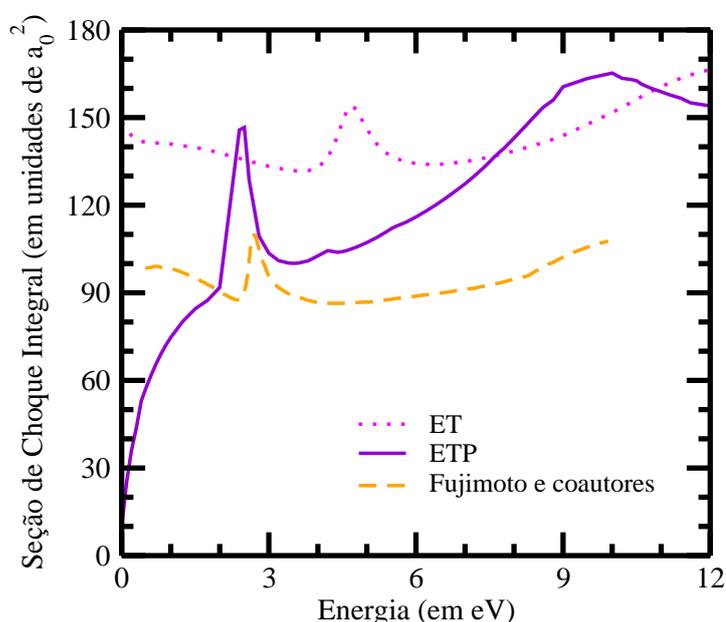


Figura 7.7 – Seção de choque integral (SCI) do espalhamento elástico de elétrons pela alanina, sem a inclusão do procedimento de *Born-closure*, nas aproximações ET (linha pontilhada magenta) e ETP (linha cheia violeta). É também mostrado o resultado de Fujimoto e coautores [55] (linha tracejada alaranjada).

Pode-se notar uma forte queda na seção de choque obtida na aproximação ETP quando a energia se aproxima de 0 eV. Era esperado, contudo, um aumento da ICS para energias baixas, como observado na seção de choque obtida na aproximação ET. Esses cálculos não incluem os efeitos devido ao momento de dipolo da molécula, mas o conjunto de base empregado nos cálculos de espalhamento possui um alcance finito, de tal modo que poderia descrever em parte os efeitos de longo alcance do dipolo. Como no caso do espalhamento pela glicina, esse descréscimo poderia indicar a presença de um mínimo de Ramsauer-Townsend em energias abaixo de 0 eV. Esse mínimo que estaria abaixo de 0 eV pode estar relacionado à uma descrição falha dos efeitos de polarização, uma vez que os cálculos para a alanina foram realizados utilizando o  $C_1$  como grupo pontual, o que impossibilita o uso de um espaço de configurações suficientemente grande. Se um maior número de configurações fosse incluído no cálculo de espalhamento de elétrons pela alanina, seria esperado que o mínimo fosse deslocado para energias mais altas, e se localizasse em

uma energia acima de 0 eV, como ocorre para a glicina. Esse efeito também foi observado por de Oliveira e coautores [104], em um estudo que envolveu diversos álcoois, e no qual a descrição apropriada dos efeitos de longo alcance do dipolo não foi levada em consideração.

### 7.3.3 Comparação entre glicina e alanina

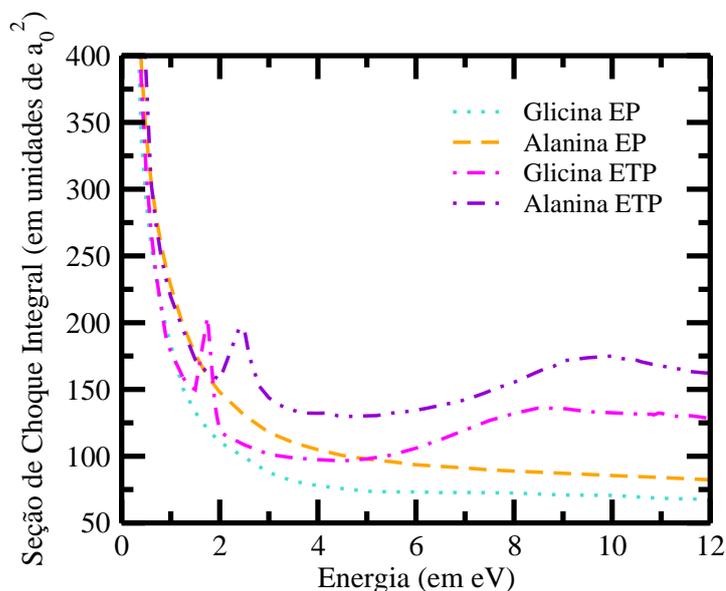


Figura 7.8 – Seção de choque integral (SCI) do espalhamento elástico de pósitrons e elétrons pela glicina e pela alanina, com a inclusão do procedimento de *Born-closure*. Os cálculos de pósitrons e elétrons foram feitos nas aproximações EP e ETP, respectivamente. No caso do espalhamento de pósitrons, a linha pontilhada azul corresponde à SCI da glicina, e a linha tracejada alaranjada à SCI da alanina. Para o espalhamento de elétrons, a linha ponto-tracejada magenta corresponde à SCI da glicina, e a linha ponto-ponto-tracejada violeta corresponde à SCI da alanina.

A Figura 7.8 mostra as seções de choque integrais para o espalhamento de pósitrons e elétrons pela glicina e pela alanina, nas aproximações EP e ETP respectivamente. Todas as seções de choque incluem os efeitos de longo alcance do dipolo permanente das moléculas. Comparando apenas as seções de choque para o espalhamento de pósitrons é evidente que as curvas são bastante similares. A seção de choque da alanina apresenta maior magnitude quando comparada com a da glicina, devido ao maior tamanho da primeira molécula. Além disso, pode-se concluir que a metilação da glicina não leva a diferenças significantes entre as seções de choque no caso do espalhamento de pósitrons, abaixo da energia do canal de formação de positrônio. A mesma diferença entre as magnitudes das seções de choque é observada no caso do espalhamento de elétrons: a seção de choque da alanina é mais intensa que a da glicina. Contudo, é evidente que essas seções de choque apresentam outras diferenças além da magnitude. As posições das ressonâncias no caso do espalhamento pela alanina são mais altas do que as posições das ressonâncias no caso do espalhamento pela glicina. Isso não acontece apenas no caso dos cálculos que incluem os efeitos de polarização, mas é também observado na aproximação ET, onde a posição da ressonância  $\pi^*$  ( $\sigma^*$ ) da glicina é de 4,2 eV (11,7 eV) e da  $\pi^*$  ( $\sigma^*$ ) alanina é de 4,7 eV (12,5 eV).

Na Figura 7.9 são mostrados os orbitais do tipo  $\pi^*$  responsáveis pelo aprisionamento do

elétron na ressonância, juntamente com a densidade eletrônica das moléculas de glicina e alanina, ambos gerados através de um cálculo na aproximação HF. Estes resultados serão comparados com o intuito de fornecer uma explicação para o deslocamento das ressonâncias. No caso dos orbitais moleculares, o conjunto de base utilizado foi o 6-31G(*d*), enquanto que para o cálculo da densidade eletrônica fez-se o uso do mesmo conjunto de base utilizado nos cálculos de espalhamento. O deslocamento das ressonâncias para energias mais altas no caso da alanina pode ser explicado através do efeito indutivo, discutido no Capítulo 5. O grupo metil apresenta um menor caráter atrator de elétrons do que o átomo de hidrogênio, o que o caracteriza como provedor de elétrons. Portanto, o grupo  $-\text{CH}_3$  tende a fornecer elétrons para o restante da molécula, em especial ao grupo carboxila ( $-\text{COOH}$ ), devido ao efeito indutivo. No caso da molécula de alanina há uma maior densidade de carga negativa sobre o grupo  $-\text{COOH}$ , onde está localizado o orbital responsável pela ressonância  $\pi^*$ , portanto o potencial da molécula torna-se menos atrativo para o elétron incidente, de modo que as ressonâncias sejam deslocadas para energias mais altas. Fazendo uma analogia com a representação da ressonância de forma, mostrada na Figura 3.6, o poço de potencial no caso da glicina é mais fundo do que no caso da alanina, isto é, o módulo de  $V_0$  para a glicina é maior do que para a alanina.

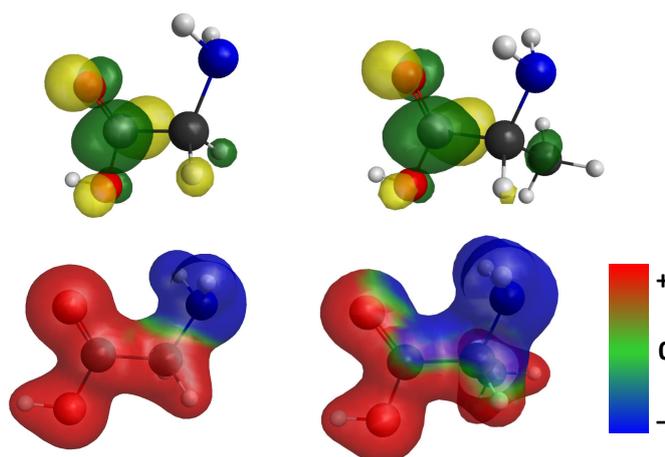


Figura 7.9 – Orbitais responsáveis pela ressonância  $\pi^*$  da glicina (esquerda) e alanina (direita), e densidade de carga em ambas as moléculas. O vermelho indica uma densidade de carga positiva, o azul de carga negativa, e o verde nula.

## 7.4 Conclusão

Nesse capítulo foram apresentados os resultados dos cálculos de espalhamento elástico de pósitrons e elétrons pelas moléculas de glicina e alanina. No espalhamento de elétrons pela glicina foi obtida uma ressonância  $\pi^*$  em 1,8 eV na simetria  $A''$ , e uma segunda ressonância em cerca de 8,5 eV na simetria  $A'$ , ambas na aproximação ETP. No espalhamento de elétrons pela alanina foi obtida uma ressonância  $\pi^*$  em 2,5 eV, e uma segunda ressonância em 9,5 eV, ambas na aproximação ETP. A segunda ressonância observada no espalhamento por ambas as moléculas pode estar relacionada com uma ressonância de forma  $\sigma^*$  no grupo  $-\text{OH}$ . Os resultados aqui apresentados estão em bom acordo com os dados já existentes na literatura. No espalhamento de pósitrons, as seções de choque das duas moléculas são bastante semelhantes, com a única diferença

sendo a magnitude: devido ao maior tamanho da molécula de alanina, sua seção de choque é mais intensa. Além disso, como esperado, não são encontradas ressonâncias no caso do espalhamento de pósitrons pelos dois aminoácidos. Já no espalhamento de elétrons, pode-se observar que as ressonâncias da glicina estão localizadas em mais baixa energia do que as ressonâncias da alanina, sugerindo que a metilação desestabiliza as ressonâncias. Comparando as seções de choque de pósitrons com as de elétrons, é possível observar que elas se assemelham apenas em baixíssimas energias, devido aos efeitos do momento de dipolo das moléculas. Com o aumento da energia, a presença de ressonâncias nas seções de choque do espalhamento de elétrons faz com que as SCIs de espalhamento dos diferentes projéteis passem a diferir bastante.

## 8 Citosina e suas modificações epigenéticas

### 8.1 Introdução

As bases do DNA adenina, timina, citosina e guanina foram objeto de estudo de diversos trabalhos teóricos e experimentais ao longo dos últimos anos [7; 17; 18; 88; 90]. Atualmente, o estudo das modificações dessas bases, especialmente da citosina (C), vêm crescendo devido às descobertas sobre regulação da expressão genética através da metilação do DNA [105; 106], e também à possibilidade de detecção de algumas doenças, incluindo câncer [40; 41], o que abre caminho para novas perspectivas na área médica.

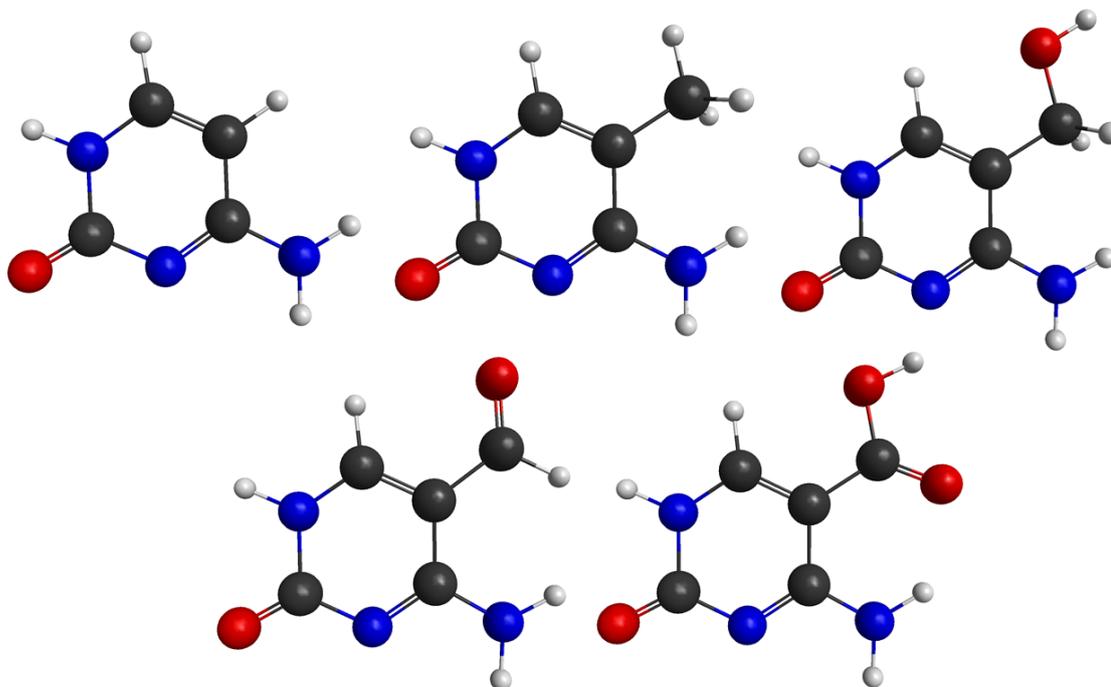


Figura 8.1 – Estrutura da citosina e suas modificações. Em ordem, na primeira linha: citosina, 5-metilcitosina, 5-hidroximetilcitosina; na segunda linha: 5-formilcitosina, 5-carboxilcitosina.

A metilação do DNA é conhecida desde 1944 [37; 38], e é responsável por diversas atividades no corpo humano [107]. A 5-metilcitosina (5mC) é considerada uma modificação estável do DNA de mamíferos [108–110], e corresponde à cerca de 1% do ácido nucleico no genoma humano [111]. Recentemente, outras três modificações da citosina foram encontradas no DNA de mamíferos [44–47]: 5-hidroximetilcitosina (5hmC), 5-formilcitosina (5fC) e 5-carboxilcitosina (5caC). Enquanto as duas primeiras são encontradas em diversos tipos de células e órgãos (como cérebro e coração) [48; 49], a última é detectada em certos tipos apenas, e em níveis dez vezes menores que a 5fC [49; 50].

Por se tratarem de uma descoberta relativamente recente, e serem moléculas grandes, os trabalhos sobre as citosinas modificadas nas áreas de física e química ainda são bastante escassos. Recentemente, Kanazawa e coautores [51] publicaram um estudo teórico sobre o espectro de ressonância das bases do DNA, e também de algumas modificações da citosina. Os autores utilizaram o método CAP/SAC-CI projetado (do inglês, *complex absorbing potential/symmetry-adapted cluster-configuration interaction*) e encontraram as posições e larguras de três ressonâncias para diversas moléculas, incluindo citosina, 5-metilcitosina e 5-formilcitosina. Também foi mostrado que os diversos substituintes modificam as energias das ressonâncias de maneiras distintas.

Devido ao elevado custo computacional que os cálculos de espalhamento por moléculas grandes exigem, o estudo do espalhamento de elétrons pelos aminoácidos glicina e alanina, mostrado no Capítulo 7, serviu como modelo para este estudo, pois leva em conta diferenças nas posições das ressonâncias devido à metilação da glicina. Nesse trabalho foi encontrado que, devido ao efeito indutivo que o grupo metil gera no restante da molécula, as posições das ressonâncias da glicina são deslocadas para energias mais altas com a inclusão do substituinte  $-\text{CH}_3$ .

Neste capítulo serão apresentados os resultados do espalhamento elástico de elétrons pelas moléculas de citosina, 5-metilcitosina, 5-hidroximetilcitosina, 5-formilcitosina e 5-carboxilcitosina, mostradas na Figura 8.1, utilizando o método Schwinger multicanal. O objetivo deste trabalho é estudar o efeito da substituição do átomo de hidrogênio da citosina pelos grupos  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{CHO}$  e  $-\text{COOH}$  nas seções de choque integrais e nas posições das ressonâncias das cinco moléculas.

## 8.2 Procedimentos Computacionais

As geometrias de todas as moléculas foram otimizadas utilizando o pacote GAMESS [101], com os efeitos de correlação eletrônica incluídos através da teoria de perturbação de segunda ordem de Møller-Plesset (MP2), e o conjunto de base 6-31G(*d*). Apesar dos desvios do grupo amino ( $-\text{NH}_2$ ) em relação à estrutura planar, os cálculos foram feitos utilizando o  $C_s$  como grupo pontual, uma vez que esse possibilita o uso de um plano de simetria e, conseqüentemente, a decomposição na representações irredutíveis  $A'$  e  $A''$ , o que permite uma melhor descrição dos efeitos de polarização dos alvo, viabilizando assim uma melhor descrição do processo de espalhamento.

Os cálculos de espalhamento de elétrons pelas moléculas C, 5mC, 5hmC, 5fC e 5caC foram feitos utilizando pseudopotenciais de norma conservada de Bachelet, Hamann e Schlüter [77] para representar os elétrons de caroço dos átomos de carbono, nitrogênio e oxigênio. Para representar os elétrons de valência desses átomos foi escolhido o conjunto de base com 5s4p1d funções gaussianas cartesianas, cujos expoentes são mostrados na Tabela 8.1. Para os átomos de hidrogênio foi utilizado o conjunto de base 4s/3s de Dunning [91], acrescido de uma função do tipo *p* com expoente 0,75. Os expoentes e coeficientes das funções que compõe a base dos átomos de hidrogênio são mostrados na Tabela 8.2. Devido ao tamanho das moléculas, seria necessário o uso de um conjunto de base maior para descrever os alvos de maneira apropriada. Contudo, devido à limitação computacional, o conjunto 5s4p1d foi escolhido de modo que os cálculos de espalhamento de todas as moléculas pudessem ser feitos utilizando a mesma base, de modo que a

comparação entre todas as seções de choque fosse feita sob as mesmas condições.

Tabela 8.1 – Expoentes das funções gaussianas cartesianas descontraídas utilizadas para descrever os elétrons de valência dos átomos de carbono, nitrogênio e oxigênio.

	Carbono (C)	Nitrogênio (N)	Oxigênio (O)
<i>s</i>	12,49628	17,56734	16,05878
<i>s</i>	2,470286	3,423615	5,920242
<i>s</i>	0,614028	0,884301	1,034907
<i>s</i>	0,184028	0,259045	0,316843
<i>s</i>	0,039982	0,055708	0,065203
<i>p</i>	4,911060	7,050692	10,14120
<i>p</i>	1,339766	1,910543	2,782999
<i>p</i>	0,405869	0,579261	0,841004
<i>p</i>	0,117446	0,165395	0,232939
<i>d</i>	0,168297	0,114396	0,327744

Tabela 8.2 – Expoentes e coeficientes das funções gaussianas cartesianas utilizadas para descrever os elétrons dos átomos de hidrogênio.

	Expoente	Coeficiente
<i>s</i>	13,3615	0,130844
<i>s</i>	2,0133	0,921539
<i>s</i>	0,4538	1,0
<i>s</i>	0,1233	1,0
<i>p</i>	0,75	1,0

Os cálculos de espalhamento elástico de elétrons foram feitos nas aproximações estático-troca (ET) e estático-troca mais polarização (ETP), com o uso de orbitais virtuais modificados (OVMS), gerados em um campo de carga +6, para descrever os orbitais de partícula e de espalhamento. Na aproximação ETP, o espaço de configurações foi construído com excitações com acoplamento de spin singlete. O número de orbitais utilizados e o número de configurações obtidas para cada molécula são mostrados na Tabela 8.3. Como o objetivo desse trabalho é observar a mudança das posições das ressonâncias através da substituição do hidrogênio da posição 5 da citosina por diferentes grupos, buscou-se manter um número semelhante de configurações por simetria em cada uma das moléculas.

Tabela 8.3 – Número de orbitais utilizados nas excitações dos alvos e de configurações obtidas.

Molécula	Orbitais de valência	de	OVMs de mais baixa energia	Configurações da simetria A'	Configurações da simetria A''
C	21		40	18023	15770
5mC	24		37	17608	15473
5hmC	27		35	17817	15503
5fC	26		36	18031	15899
5caC	29		34	18032	15746

## 8.3 Resultados

### 8.3.1 Citosina

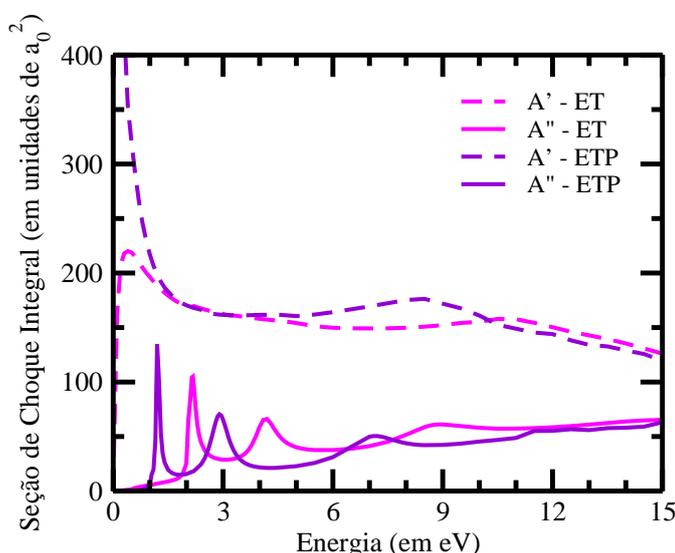


Figura 8.2 – Seção de choque integral por simetria do espalhamento elástico de elétrons pela citosina. As curvas em magenta se referem aos cálculos na aproximação ET, e as curvas em violeta se referem aos cálculos na aproximação ETP. Em tracejado estão as curvas da simetria A' e as linhas sólidas são as curvas da simetria A''.

A Figura 8.2 mostra a seção de choque integral do espalhamento elástico de elétrons pela citosina nas aproximações ET (em magenta) e ETP (em violeta), decomposta nas simetrias A' (linha tracejada) e A'' (linha sólida). É possível observar a presença de três ressonâncias nas seções de choque da simetria A'', além de uma estrutura bastante larga na seção de choque da simetria A'. Na aproximação ET, as ressonâncias da simetria A'' estão localizadas em 2,2, 4,2 e 8,8 eV. Na aproximação ETP todas elas são deslocadas para energias mais baixas, e passam a estar localizadas em 1,2, 2,9 e 7,1 eV, como esperado. No caso da simetria A', também é possível observar esse deslocamento da ressonância para uma energia mais baixa quando os efeitos de distorção na nuvem eletrônica são levados em conta. Na aproximação ET, a ressonância está centrada em 10,9 eV, e na aproximação ETP a posição da ressonância passa a ser 8,4 eV. Apesar de os cálculos não incluírem os efeitos de longo alcance do dipolo permanente da molécula, é

possível observar um aumento da intensidade da seção de choque da simetria  $A'$  com a diminuição da energia, pois o conjunto de base utilizado consegue descrever esse efeito, ainda que de maneira superficial. No caso da aproximação ET, há uma queda brusca da seção de choque próximo de 0 eV, devido à falha na descrição do momento de dipolo. Com a inclusão dos efeitos de polarização o alcance do potencial passa a ser maior, gerando uma melhor descrição do dipolo, e a seção de choque na aproximação ETP cresce quando a energia se aproxima de 0 eV.

Em comparação com os dados disponíveis na literatura [18; 26; 31; 51], os resultados apresentados nessa seção estão apenas em razoável acordo, uma vez que as posições das ressonâncias apresentadas em ambas as aproximações estejam mais altas do que as posições encontradas nos demais estudos. Essa diferença pode ser explicada devido ao uso de um menor conjunto de base nos cálculos aqui apresentados. Além disso, quando as posições das ressonâncias são comparadas com as obtidas através de experimento de espectroscopia de transmissão de elétrons (ETE), um melhor acordo é esperado para as duas primeiras ressonâncias, uma vez que essas são ressonâncias de forma, como mencionado na Seção 6. Como não há uma descrição apropriada de ressonâncias de caroço excitado no cálculo em questão, e o estado  $\pi_3^*$  pode ter uma maior contribuição desse tipo de ressonância em sua composição, não é esperado um bom acordo da terceira ressonância com o valor obtido através da ETE. Em comparação aos resultados obtidos no Capítulo 6, as posições das ressonâncias estão mais altas nos cálculos apresentados neste capítulo devido ao uso de um menor conjunto de base utilizado.

Tabela 8.4 – Posições das ressonâncias (em unidades de eV) da citosina obtidas nas aproximações ET e ETP, em comparação com os resultados presentes na literatura.

	$\pi_1^*$	$\pi_2^*$	$\pi_3^*$
ET	2,2	4,2	8,8
ETP	1,2	2,9	7,1
EAV	0,56	1,88	4,73
5s4p2d - ETP	0,6	1,7	5,5
SMC [18]	0,5	2,4	6,3
matriz-R [26]	0,71	2,66	6,29
ETE [31]	0,32	1,53	4,50
CAP/SAC-CI [51]	0,70	2,18	5,66

Como foi feito na Seção 6, utilizou-se a lei semi-empírica de escala obtida por Staley e Strnad [82], que relaciona as energias dos orbitais virtuais (EOVs) com as energias de aprisionamento vertical dos elétrons (EAVs):

$$\text{EAV} = 0,64795 \times \text{EOV} - 1,4298. \quad (8.1)$$

A obtenção das EOVs foi feita da mesma maneira como descrito no Capítulo 6, e os resultados obtidos são mostrados na Tabela 8.4. Além dos valores de EAVs, os orbitais virtuais da simetria  $A''$  de mais baixa energia, obtidos no mesmo cálculo, são mostrados na Figura 8.3. Esses orbitais são responsáveis por aprisionar o elétron espalhado nas ressonâncias de forma.

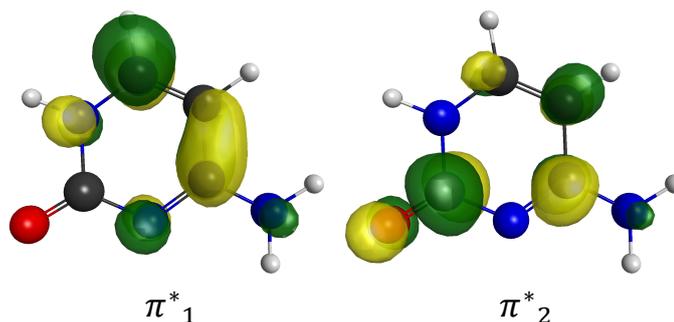


Figura 8.3 – Orbitais virtuais  $a''$  de mais baixa energia da citosina. Os orbitais são nomeados de acordo com as ressonâncias  $\pi_1^*$  e  $\pi_2^*$ .

### 8.3.2 5-metilcitosina

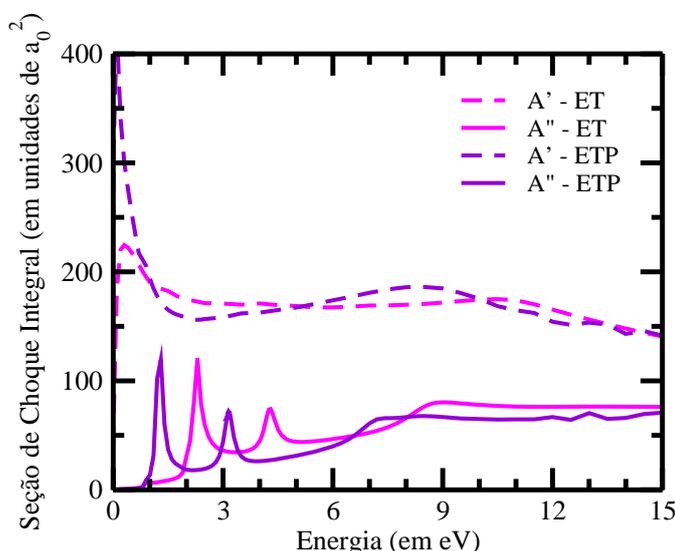


Figura 8.4 – Seção de choque integral por simetria do espalhamento elástico de elétrons pela 5-metilcitosina. As curvas em magenta se referem aos cálculos na aproximação ET, e as curvas em violeta se referem aos cálculos na aproximação ETP. Em tracejado estão as curvas da simetria  $A'$  e as linhas sólidas são as curvas da simetria  $A''$ .

A Figura 8.4 mostra as seções de choque integrais do espalhamento de elétrons pela 5-metilcitosina, nas aproximações ET (em magenta) e ETP (em violeta), decompostas nas simetrias  $A'$  (linha tracejada) e  $A''$  (linha sólida). Como no caso da citosina, podemos observar três ressonâncias nas seções de choque da simetria  $A''$ . Na aproximação ET, elas estão localizadas em 2,3, 4,3 e 8,7 eV, e com a inclusão dos efeitos de polarização, as ressonâncias são deslocadas para 1,3, 3,1 e 7,1 eV. O único resultado disponível na literatura para essa molécula foi obtido por Kanazawa e coautores [51], através do método CAP/SAC-CI projetado. Os autores também encontraram três ressonâncias para a 5mC, e estimaram suas posições em 0,74, 2,57 e 5,44 eV, todas localizadas em energias mais baixas do que as ressonâncias obtidas neste trabalho.

Nas seções de choque da simetria  $A'$  podemos observar uma estrutura mais larga em energias acima de 6 eV. Na aproximação ET essa estrutura está centrada em cerca de 10,5 eV,

enquanto na aproximação ETP ela é deslocada para cerca de 8,5 eV. Além disso, é possível observar um aumento na intensidade das SCIs para energias próximas de 0 eV, assim como ocorre para a citosina. Na aproximação ET, o aumento da intensidade da seção de choque é seguido de uma queda brusca, que é devida a não inclusão dos efeitos do dipolo permanente da molécula. Na aproximação ETP as excitações virtuais do alvo aumentam o alcance do potencial, gerando uma melhor descrição do dipolo, e como consequência há um aumento na intensidade da seção de choque.

Tabela 8.5 – Posições das ressonâncias (em unidades de eV) da 5-metilcitosina obtidas nas aproximações ET e ETP, em comparação com o resultado presente na literatura.

	$\pi_1^*$	$\pi_2^*$	$\pi_3^*$
ET	2,3	4,3	8,7
ETP	1,3	3,1	7,1
EAV	0,60	1,90	3,75
CAP/SAC-CI [51]	0,74	2,57	5,44

Novamente, foi utilizada a lei de escala (8.1) para obter as EAVs da molécula de 5mC. Os valores obtidos, juntamente com as posições das ressonâncias encontrados nos cálculos de espalhamento, e os dados obtidos por Kanazawa e coautores [51], são mostrados na Tabela 8.5. Além disso, na Figura 8.5 são mostrados os orbitais  $a''$  de mais baixa energia da 5mC, que devem representar os orbitais ocupados nas ressonâncias  $\pi_1^*$  e  $\pi_2^*$ .

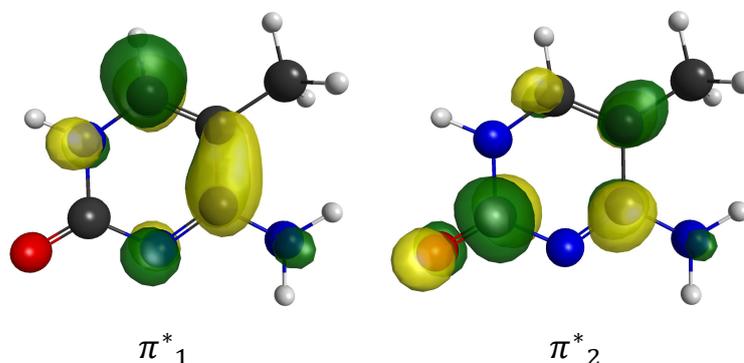


Figura 8.5 – Orbitais virtuais  $a''$  de mais baixa energia da 5-metilcitosina. Os orbitais são nomeados de acordo com as ressonâncias  $\pi_1^*$  e  $\pi_2^*$ .

### 8.3.3 5-hidroximetilcitosina

A Figura 8.6 mostra as seções de choque do espalhamento de elétrons pela 5-hidroximetilcitosina, nas aproximações ET e ETP, decomposta nas simetrias  $A'$  e  $A''$ . Na simetria  $A''$  é possível notar a presença de três ressonâncias em ambas as aproximações. Na aproximação ET elas estão localizadas em 2,4, 4,0 e 8,8 eV e, com a inclusão dos efeitos de polarização, as ressonâncias se deslocam para 1,4, 3,0 e 7,3 eV. Além disso, na seção de choque da simetria  $A'$ , é possível identificar a presença de uma estrutura bastante larga em cerca de 10 eV na aproximação ET, que se desloca para cerca de 8 eV na aproximação ETP.

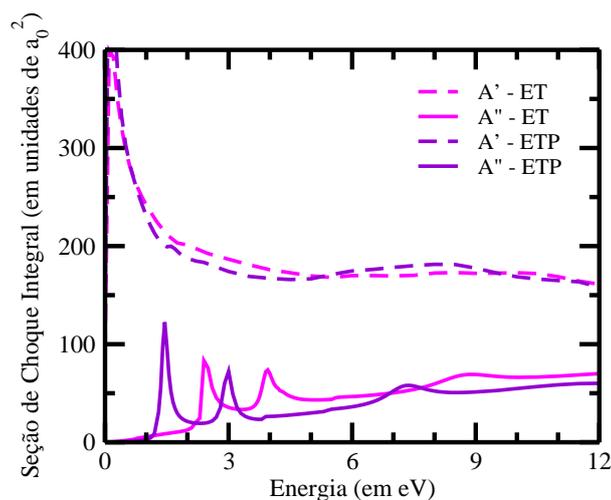


Figura 8.6 – Seção de choque integral por simetria do espalhamento elástico de elétrons pela 5-hidroximetilcitosina. As curvas em magenta se referem aos cálculos na aproximação ET, e as curvas em violeta se referem aos cálculos na aproximação ETP. Em tracejado estão as curvas da simetria A' e as linhas sólidas são as curvas da simetria A''.

Além das posições das ressonâncias obtidas através dos cálculos de espalhamento, através da lei de escala 8.1 foram obtidas as energias de aprisionamento vertical da 5hmC, cujos valores são 0,65, 1,90 e 3,76 eV. A Figura 8.7 mostra os orbitais de mais baixa energia da simetria A'' responsáveis por aprisionar o elétron incidente.

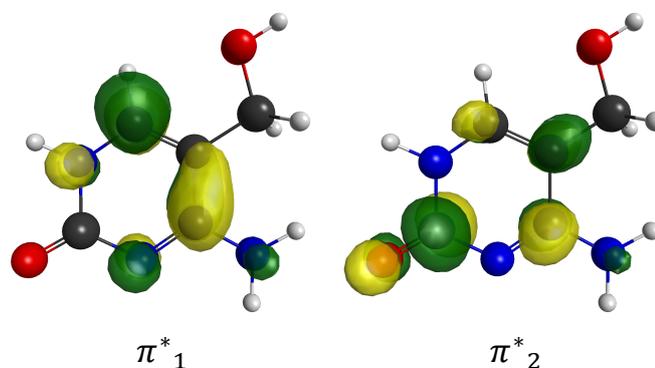


Figura 8.7 – Orbitais virtuais  $a''$  de mais baixa energia da 5-hidroximetilcitosina. Os orbitais são nomeados de acordo com as ressonâncias  $\pi_1^*$  e  $\pi_2^*$ .

### 8.3.4 5-formilcitosina

Tabela 8.6 – Posições das ressonâncias (em unidades de eV) da 5-formilcitosina obtidas nas aproximações ET e ETP, em comparação com o resultado disponível na literatura.

	$\pi_1^*$	$\pi_2^*$	$\pi_3^*$	$\pi_4^*$
ET	1,1	2,4	4,9	9,0
ETP	0,2	1,2	3,6	7,4
EAV	-0,13	0,70	2,38	4,82
CAP/SAC-CI [51]	0,53	2,65	4,85	

A Figura 8.8 mostra as seções de choque do espalhamento de elétrons pela 5-formilcitosina, nas aproximações ET e ETP, decomposta nas simetrias  $A'$  e  $A''$ . Na simetria  $A'$  é possível identificar a presença de uma estrutura bastante larga. Na aproximação ET essa ressonância está localizada em cerca de 9,7 eV, e uma vez que os efeitos de polarização do alvo são incluídos, a posição da ressonância passa a ser 7,5 eV. Na seção de choque da simetria  $A''$  é possível identificar quatro ressonâncias nos cálculos nas aproximações ET e ETP. No primeiro caso, as ressonâncias se localizam em 1,1, 2,4, 4,9 e 9,0 eV. Com os efeitos de polarização sendo levados em conta, as posições das ressonâncias passam a ser 0,22, 1,2, 3,6 e 7,4 eV. Além das quatro ressonâncias, pode-se observar um pico em cerca de 8,7 eV na SCI. Contudo, através da análise da autofase na mesma região, é possível concluir que essa estrutura não é uma ressonância, e trata-se apenas de um pico espúrio da seção de choque. Kanazawa e coautores [51] obtiveram três ressonâncias para essa molécula, localizadas em 0,53, 2,65 e 4,85 eV, e não mencionam a existência de um quarto estado ressonante para a 5fC.

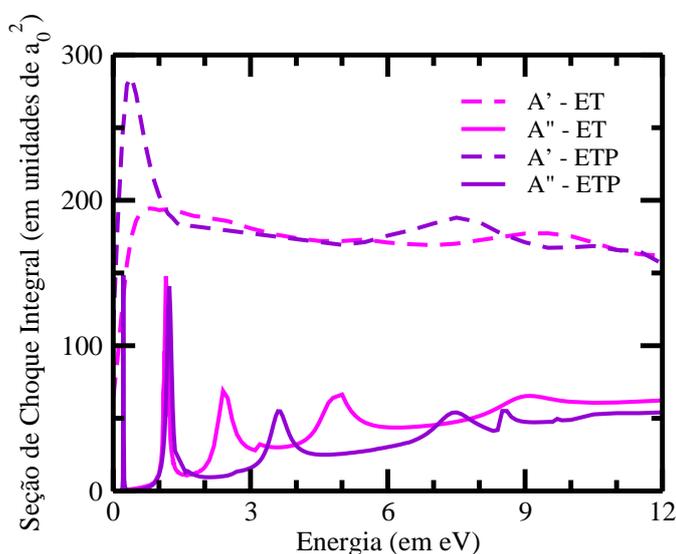


Figura 8.8 – Seção de choque integral por simetria do espalhamento elástico de elétrons pela 5-formilcitosina. As curvas em magenta se referem aos cálculos na aproximação ET, e as curvas em violeta se referem aos cálculos na aproximação ETP. Em tracejado estão as curvas da simetria  $A'$  e as linhas sólidas são as curvas da simetria  $A''$ .

Na Tabela 8.6 são mostradas as energias das ressonâncias nas aproximações ET e ETP, bem como os valores de EAVs obtidos através da lei de escala (8.1), e os dados de Kanazawa e coautores [51]. A mais baixa das quatro EAVs obtidas apresenta valor negativo, o que indica que esse estado está ligado à molécula. Possivelmente, com a inclusão de um maior número de configurações nos cálculos de espalhamento na aproximação ETP, a primeira ressonância se tornaria um estado ligado, mostrando assim mesmo padrão que os valores de EAVs mostram. O cálculo de estrutura eletrônica que forneceu os valores das EOVs utilizados na lei de escala (8.1), gerou também os orbitais  $a''$  de mais baixa energia, responsáveis pelas ressonâncias  $\pi^*$ , que são mostrados na Figura 8.9.

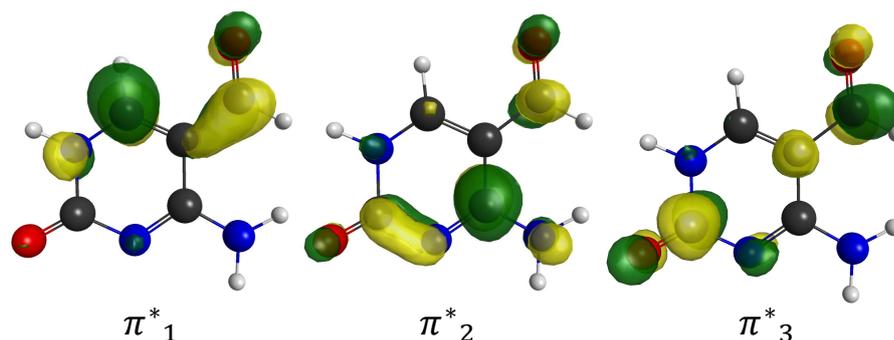


Figura 8.9 – Orbitais virtuais  $a''$  de mais baixa energia da 5-formilcitosina. Os orbitais são nomeados de acordo com as ressonâncias  $\pi_1^*$ ,  $\pi_2^*$  e  $\pi_3^*$ .

### 8.3.5 5-carboxilcitosina

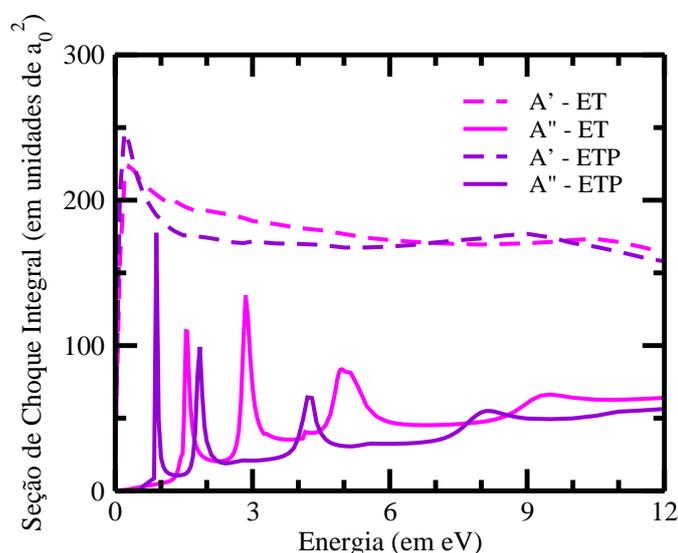


Figura 8.10 – Seção de choque integral por simetria do espalhamento elástico de elétrons pela 5-carboxilcitosina. As curvas em magenta se referem aos cálculos na aproximação ET, e as curvas em violeta se referem aos cálculos na aproximação ETP. Em tracejado estão as curvas da simetria  $A'$  e as linhas sólidas são as curvas da simetria  $A''$ .

A Figura 8.10 mostra as seções de choque do espalhamento elástico de elétrons pela 5-carboxilcitosina, nas aproximações ET e ETP, decompostas por simetria. Na seção de choque da simetria  $A''$  é possível identificar quatro ressonâncias na aproximação ET, localizadas em 1,6, 2,8, 5,0 e 9,4 eV. Após a inclusão dos efeitos de polarização do alvo as ressonâncias são deslocadas para energias mais baixas, e suas posições passam a ser 0,9, 1,8, 4,3 e 8,1 eV. As energias de aprisionamento vertical para a 5caC, obtidas através do uso da equação (8.1), são 0,01, 0,95, 2,66 e 4,94 eV. O valor da primeira EAV mostra uma tendência a formação de um estado ligado na molécula, que provavelmente não ocorre devido à falta de polarização, assim como no caso da 5fC. Na seção de choque da simetria  $A'$  é possível notar a existência de uma estrutura mais larga, também presente na SCI das demais moléculas. Na aproximação ET ela está localizada em 10,5

eV, e com a inclusão da polarização é deslocada para cerca de 8,9 eV. Os orbitais  $a''$  de mais baixa energia foram obtidos através do cálculo HF/6-31G(d) e são mostrados na Figura 8.11.

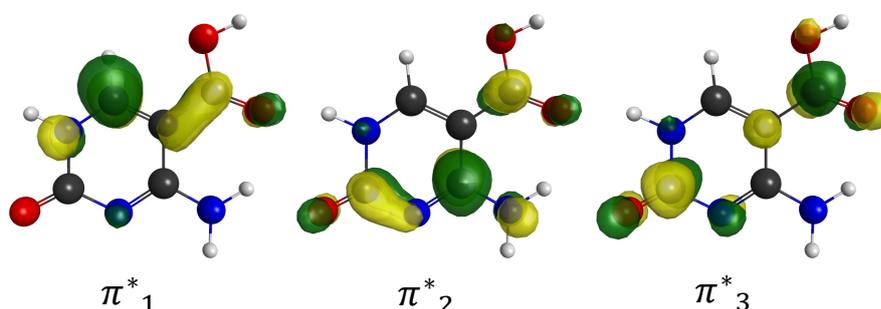


Figura 8.11 – Orbitais virtuais  $a''$  de mais baixa energia da 5-carboxilcitosina. Os orbitais são nomeados de acordo com as ressonâncias  $\pi_1^*$ ,  $\pi_2^*$  e  $\pi_3^*$ .

### 8.3.6 Comparação entre as moléculas

Tabela 8.7 – Posições das ressonâncias (em unidades de eV) das moléculas C, 5mC, 5hmC, 5fC e 5caC obtidas na aproximação ET. Entre parênteses estão as posições das ressonâncias na aproximação ETP.

Molécula	$\pi_1^*$	$\pi_2^*$	$\pi_3^*$	$\pi_4^*$
Citosina	2,2(1,2)	4,2(2,9)	8,8(7,1)	
5-metilcitosina	2,3(1,3)	4,3(3,1)	8,7(7,1)	
5-hidroximetilcitosina	2,4(1,4)	4,0(3,0)	8,8(7,3)	
5-formilcitosina	1,1(0,2)	2,4(1,2)	4,9(3,6)	9,0(7,4)
5-carboxilcitosina	1,6(0,9)	2,8(1,8)	5,0(4,3)	9,4(8,1)

A Tabela 8.7 apresenta as posições das ressonâncias das moléculas C, 5mC, 5hmC, 5fC e 5caC nas aproximações ET e ETP, e a Tabela 8.8 mostra as EAVs das mesmas moléculas. Na aproximação ET, é possível notar que a citosina, a 5-metilcitosina e a 5-hidroximetilcitosina apresentam três ressonâncias em suas seções de choque, enquanto a 5-formilcitosina e 5-carboxilcitosina apresentam quatro. A origem da quarta ressonância nessas moléculas pode vir dos grupos  $-\text{CHO}$  e  $-\text{COOH}$ , uma vez que eles apresentam uma ligação dupla em suas estruturas, diferente dos grupos  $-\text{CH}_3$  e  $-\text{CH}_2\text{OH}$ . Na aproximação ETP, observa-se novamente três ressonâncias nas seções de choque das moléculas de C, 5mC e 5hmC, e quatro no caso das moléculas de 5fC e 5caC, assim como na aproximação ET. A diferença entre os dois níveis de cálculo aparece nas posições das ressonâncias, uma vez que elas se localizam em energias menores no caso da aproximação ETP, como era esperado. Apesar de as EAVs indicarem a tendência de formação de estados ligados nas moléculas de 5fC e 5caC, isso não é observado nos cálculos de espalhamento, provavelmente devido ao baixo número de configurações empregados nos cálculos que incluem efeitos de polarização. De maneira geral, todas as EAVs apresentam tendência semelhante às das posições das ressonâncias quando comparadas umas às outras.

Tabela 8.8 – EAVs (em unidades de eV) das moléculas C, 5mC, 5hmC, 5fC e 5caC obtidas através da lei de escala (8.1).

Molécula	$\pi_1^*$	$\pi_2^*$	$\pi_3^*$	$\pi_4^*$
Citosina	0,56	1,88	4,73	
5-metilcitosina	0,60	1,90	3,75	
5-hidroximetilcitosina	0,65	1,90	3,76	
5-formilcitosina	-0,13	0,70	2,38	4,82
5-carboxilcitosina	0,01	0,95	2,66	4,94

Contudo, cada um dos substituintes interfere no restante da molécula de citosina de uma maneira diferente. Vale ainda ressaltar que, devido ao tamanho da molécula de citosina, o efeito indutivo observado neste caso é menor do que o observado no caso das moléculas de glicina e alanina. É possível concluir também que todos os radicais adicionados no lugar do átomo de hidrogênio acabam fornecendo elétrons para o restante da molécula de citosina, uma vez que essa apresenta um número maior de átomos eletronegativos do que qualquer um dos substituintes. Dessa forma, a densidade de carga negativa (região em azul) sobre a molécula será maior no caso dos compostos substituídos do que na citosina, como é possível observar na Figura 8.12<sup>1</sup>, uma vez que esses átomos eletronegativos presentes na estrutura de C têm tendência a atrair os elétrons devido ao efeito indutivo. A maior densidade eletrônica se dá na parte inferior da molécula, principalmente em torno das ligações O=C–N=C, onde ocorre o efeito mesomérico, além do indutivo. A diferença na densidade eletrônica de cada uma das moléculas, e a conseqüente diferença nas posições das ressonâncias dependerá, portanto, da intensidade dos efeitos indutivo e mesomérico de cada radical sobre a molécula de citosina.

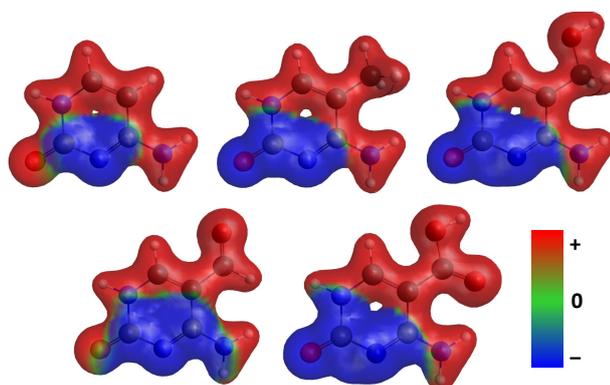


Figura 8.12 – Densidade eletrônica nas moléculas de citosina, 5-metilcitosina, 5-hidroximetilcitosina, 5-formilcitosina e 5-carboxilcitosina. A cor azul indica densidade de carga negativa, a cor vermelha positiva, e a verde nula.

### 8.3.6.1 Citosina, 5-metilcitosina e 5-hidroximetilcitosina

Ao comparar as moléculas de citosina e 5-metilcitosina, pode-se observar um deslocamento das ressonâncias para energias mais altas ao adicionar o grupo –CH<sub>3</sub>. O grupo metil, como

<sup>1</sup> As densidades eletrônicas de cada uma das moléculas foi gerada através de um cálculo HF, utilizando o mesmo conjunto de base empregado nos cálculos de espalhamento.

no caso das moléculas de glicina e alanina, apresenta um menor caráter atrator de elétrons do que o átomo de hidrogênio e, quando comparado a esse, tende a fornecer mais elétrons para o restante da molécula devido ao efeito indutivo. Analisando seus orbitais e densidade eletrônica mostrados na Figura 8.13, é possível notar que há uma maior concentração de carga negativa na região dos orbitais responsáveis pelas ressonâncias  $\pi^*$  do que no caso da molécula de citosina. Desta forma, a molécula torna-se menos atrativa para o elétron do contínuo, e as ressonâncias são deslocadas para energias mais altas. Como o substituinte é muito pequeno em relação ao restante da molécula, e o caráter doador de elétrons do metil não é tão intenso, a mudança nas posições das ressonâncias não é tão significativa como no caso estudado no Capítulo 7, mas é observada em ambas as aproximações do cálculo de espalhamento, e também nas energias de aprisionamento vertical.

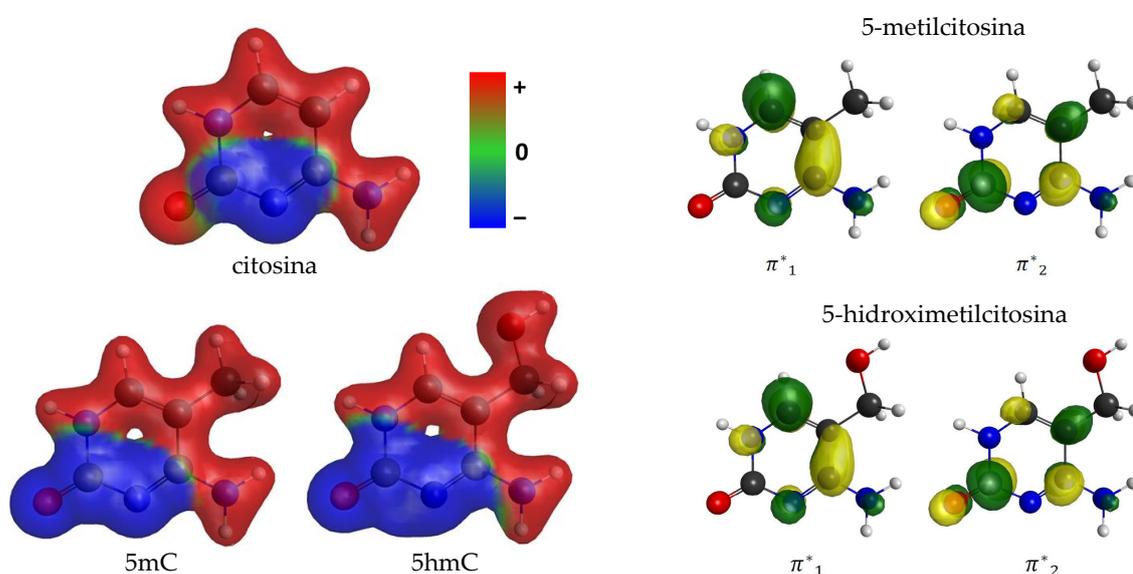


Figura 8.13 – Densidade eletrônica nas moléculas de citosina, 5-metilcitosina e 5-hidroximetilcitosina, juntamente com os orbitais responsáveis pelas ressonâncias  $\pi^*$  da 5mC e da 5hmC. Na imagem da densidade eletrônica, a cor azul indica densidade de carga negativa, a cor vermelha positiva, e a verde nula.

O aumento das energias das ressonâncias é observado também no caso da molécula de 5-hidroximetilcitosina, no qual ocorre a substituição do átomo de hidrogênio pelo grupo  $-\text{CH}_2\text{OH}$ . Quando comparado ao H, o grupo hidroxila ( $-\text{OH}$ ) apresenta um maior caráter atrator de elétrons como consequência da sua maior eletronegatividade, e por isso deveria atraí-los devido ao efeito indutivo. Contudo, o restante da cadeia possui uma maior quantidade de átomos eletronegativos, e portanto um maior caráter atrator de elétrons do que o grupo  $-\text{CH}_2\text{OH}$ . Analisando a densidade de carga e os orbitais  $\pi^*$  da 5hmC mostrados na Figura 8.13, é possível observar que há uma maior concentração de carga negativa sobre os orbitais que formam a ressonância do que havia na molécula de citosina. Essa densidade eletrônica torna a molécula menos atrativa para o elétron incidente, e desloca as ressonâncias da 5hmC para energias mais altas. Além disso, as posições de suas ressonâncias são mais altas do que as da 5mC. Uma possível explicação para isso vem da quantidade de carga transferida do substituinte para o restante da molécula. O caráter atrator mais intenso dos átomos que compõem a cadeia principal, aliado à uma maior quantidade de

carga disponível no grupo  $-\text{CH}_2\text{OH}$  torna propício o acúmulo de mais carga negativa sobre o restante da molécula quando comparado à 5mC.

### 8.3.6.2 Citosina, 5-formilcitosina e 5-carboxilcitosina

No caso da molécula de 5-formilcitosina, na qual o substituinte é o grupo  $-\text{CHO}$ , é observada uma diminuição das posições das ressonâncias quando comparadas às da citosina. Como no caso da 5hmC, o substituinte apresenta um átomo de oxigênio. A diferença nesse caso é a presença da ligação  $\text{C}=\text{O}$ , que tem tendência a atrair elétrons devido ao efeito mesomérico. O efeito na dupla ligação acaba competindo com o mesmo efeito na parte inferior da molécula, de modo que a atração de elétrons que as ligações  $\text{O}=\text{C}-\text{N}=\text{C}$  geram acaba sendo enfraquecida. Como consequência, a densidade eletrônica é deslocada para próximo do substituinte, como é possível observar na Figura 8.14, e a quantidade de carga negativa próxima dos orbitais que formam as ressonâncias diminui, o que torna a molécula mais atrativa para o elétron espalhado, e desloca as ressonâncias para energias mais baixas.

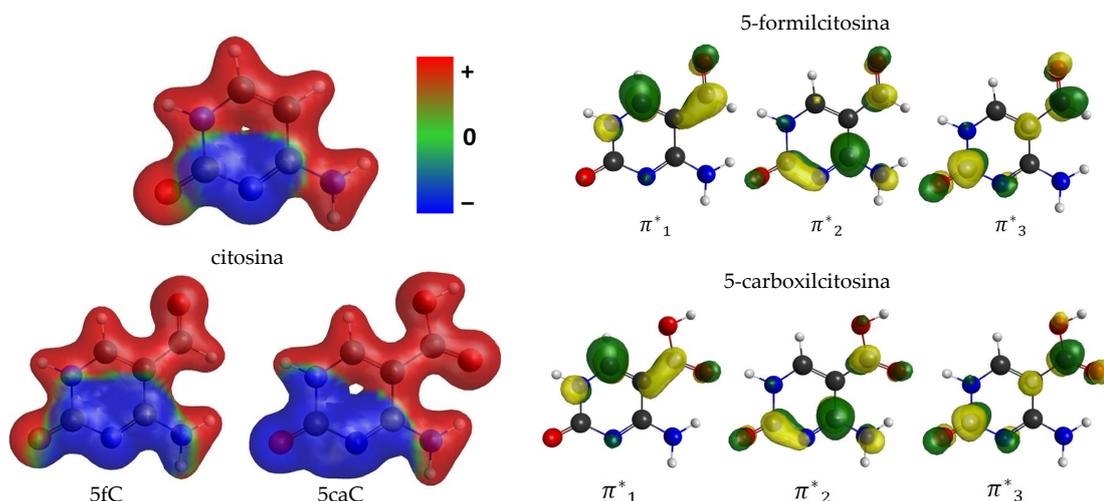


Figura 8.14 – Densidade eletrônica nas moléculas de citosina, 5-formilcitosina e 5-carboxilcitosina, juntamente com os orbitais responsáveis pelas ressonâncias  $\pi^*$  da 5fC e da 5caC. Na imagem da densidade eletrônica, a cor azul indica densidade de carga negativa, a cor vermelha positiva, e a verde nula.

As posições das ressonâncias também são deslocadas para energias mais baixas no caso da 5-carboxilcitosina, na qual o hidrogênio é substituído por um grupo carboxila ( $-\text{COOH}$ ). Esse caso é semelhante ao caso da 5fC. A dupla ligação  $\text{C}=\text{O}$  apresenta tendência a atrair elétrons do restante da molécula. Contudo, o oxigênio do grupo hidroxila possui elétrons de valência que não participam de ligações químicas, o que faz com que ele tenha tendência a fornecê-los através do efeito mesomérico. No caso do oxigênio o efeito mesomérico tende a prevalecer sobre o indutivo e, com isso, o efeito resultante do grupo  $-\text{OH}$  é fornecer elétrons. Analisando o efeito do substituinte como um todo, há competição com o restante da molécula para atrair a densidade eletrônica. Essa tendência, contudo, é mais fraca do que no caso da 5fC, uma vez que o efeito mesomérico na hidroxila é mais forte do que o indutivo, e isso anula em parte o efeito atrator do grupo  $\text{C}=\text{O}$ . Isso acaba refletindo na densidade de carga negativa sobre os orbitais  $\pi^*$ , como pode-se observar

na Figura 8.14, e como consequência nas posições das ressonâncias, que são mais baixas do que no caso da citosina, mas mais altas do que no caso da 5-formilcitosina.

## 8.4 Conclusão

Nesse capítulo foram apresentados os resultados dos cálculos de espalhamento elástico de elétrons pelas moléculas de citosina, 5-metilcitosina, 5-hidroximetilcitosina, 5-formilcitosina e 5-carboxilcitosina. Na aproximação ET foram obtidas três ressonâncias na SCI da simetria  $A''$  das moléculas C, 5mC e 5hmC, e quatro na SCI moléculas 5fC e 5caC, como era esperado, uma vez que as três primeiras moléculas apresentam três ligações duplas, e as duas últimas quatro ligações duplas em suas estruturas. Quando os efeitos de polarização são incluídos, todas as moléculas apresentam o mesmo número de ressonâncias que apresentavam na aproximação ET. A diferença se dá nas posições dessas, que estão em mais baixa energia no caso da aproximação ETP, como já era esperado. Além disso, as posições das ressonâncias são diferentes para todas as moléculas. Tomando a citosina como referência, as ressonâncias da 5mC e da 5hmC estão em energias mais altas, e as da 5fC e 5caC estão em energias mais baixas. Esse fato pode ser explicado através da análise da densidade de carga nas estruturas, que varia de uma molécula para outra devido aos efeitos indutivo e mesomérico que cada um dos substituintes gera no restante da cadeia.

## 9 Conclusões

Nesta dissertação foram apresentados os resultados do espalhamento elástico de elétrons pelas bases do DNA citosina (C), guanina (G) e pelo par citosina-guanina (CG), os resultados do espalhamento elástico de pósitrons e elétrons de baixa energia pelos aminoácidos glicina e alanina e também os resultados do espalhamento elástico de elétrons pela citosina e suas modificações epigenéticas 5-metilcitosina (5mC), 5-hidroximetilcitosina (5hmC), 5-formilcitosina (5fC) e 5-carboxilcitosina (5caC). Os cálculos foram feitos utilizando o método Schwinger multicanal implementado para o espalhamento de pósitrons na aproximação estático mais polarização, e o método Schwinger multicanal implementado com pseudopotenciais BHS nas aproximações estático-troca e estático-troca mais polarização no caso de elétrons. O objetivo principal do trabalho era o estudo da redistribuição de carga inter e intramolecular, e a análise das consequentes diferenças obtidas nas seções de choque e nas posições de ressonâncias das moléculas.

Para as bases do DNA citosina e guanina foram obtidas três ressonâncias  $\pi^*$  na seção de choque da simetria  $A''$ , nas aproximações ET e ETP. Os valores encontrados estão em bom acordo com os dados já existentes na literatura. Para o par CG foram encontradas seis ressonâncias na seção de choque da simetria  $A''$ , na aproximação ET, três relacionadas com a citosina, e três relacionadas com a guanina. Além disso, foi utilizada uma lei semi-empírica de escala que relaciona as energias dos orbitais virtuais das moléculas, obtidas através de um cálculo Hartree-Fock, com as energias de aprisionamento vertical dos elétrons. As EAEs mostram tendência semelhante à obtida com os cálculos de espalhamento. Através do mesmo cálculo HF foram obtidos os orbitais virtuais  $a''$  de mais baixa energia responsáveis por aprisionar os elétrons no processo de ressonância. Pode-se observar no caso do par CG que o orbital encontra-se concentrado sobre uma das bases apenas, o que permitiu relacionar cada uma das ressonâncias obtidas no espalhamento de elétrons pelo par CG com a base C ou G. Com isso, foi possível observar que as ressonâncias correspondentes à molécula de citosina tiveram um deslocamento para energias mais baixas quando essa estava ligada à guanina e, como efeito contrário, as ressonâncias da guanina foram deslocadas para energias mais altas quando foi feito o espalhamento pelo par. A explicação para as diferenças nas posições das ressonâncias quando as bases estão ligadas vem do número ímpar de ligações intermoleculares de hidrogênio entre as moléculas, que permite uma redistribuição de carga entre elas, de modo que a citosina tenha uma carga líquida positiva, e a guanina negativa.

No caso do espalhamento de pósitrons pelos aminoácidos glicina e alanina foram obtidas seções de choque bastante semelhantes para as duas moléculas, com a intensidade sendo a única diferença perceptível. Como a alanina possui um grupo metil no lugar de um dos hidrogênios da glicina, sua seção de choque acaba sendo maior em magnitude. No caso do espalhamento de elétrons, foram obtidas duas ressonâncias para cada uma das moléculas, uma  $\pi^*$  e uma  $\sigma^*$ . Os dois valores obtidos estão em bom acordo com os resultados já disponíveis na literatura. O foco desse estudo era servir de protótipo para o caso da citosina e da 5-metilcitosina. Portanto, a análise de interesse vem das diferenças nas posições das ressonâncias devido à inclusão do metil como substituinte na glicina. Em ambas as aproximações ET e ETP, a glicina apresentou ressonâncias

em energias inferiores às da alanina, o que sugere que a metilação tenha tendência à desestabilizar as ressonâncias da molécula. A explicação desse fato vem do efeito indutivo gerado pelo grupo metil. Devido ao seu caráter atrator de elétrons menor do que o do átomo de hidrogênio, o grupo tem tendência a doar elétrons para a molécula, principalmente ao grupo  $-\text{COOH}$ , onde se localiza a ressonância  $\pi^*$ . Essa tendência é confirmada analisando a densidade eletrônica das moléculas. Com isso, torna-se mais difícil para o elétron espalhado ser aprisionado pelo orbital, o que aumenta a energia da ressonância. Os resultados deste trabalho foram recentemente publicados na revista *The Journal of Chemical Physics* [112].

No caso da citosina e suas modificações, foram apresentadas as seções de choque do espalhamento de elétrons, nas quais foram obtidas três ressonâncias na simetria  $A''$  para as moléculas C, 5mC e 5hmC, e quatro ressonâncias para as moléculas 5fC e 5caC, nas aproximações ET e ETP. O foco principal desse estudo era analisar as diferenças nas posições das ressonâncias ao incluir diferentes substituintes na molécula de citosina. As posições das ressonâncias das moléculas de 5mC e 5hmC foram mais altas do que as posições das ressonâncias da citosina, e as ressonâncias das moléculas de 5fC e 5caC foram encontradas em energias menores do que as ressonâncias da citosina. Esse fato pode ser explicado, assim como no caso da glicina e da alanina, através do efeito indutivo e da análise da densidade eletrônica das moléculas. Devido ao grande número de átomos eletronegativos na estrutura da citosina, essa possui tendência a atrair os elétrons dos substituintes. Esse fato é facilmente observado ao analisar a densidade de carga de qualquer uma das quatro modificações em comparação com a da citosina. Além disso, devido ao maior número de elétrons disponíveis, a 5hmC é capaz de fornecer mais carga negativa para a cadeia principal do que a 5mC, embora esta também forneça. Deste modo, as ressonâncias da 5hmC devem ser encontradas em energias menores do que as da citosina e da 5mC. O que pode acontecer também é uma competição entre os efeitos indutivo e mesomérico da cadeia e do substituinte, como no caso das moléculas de 5fC e 5caC. O radical  $-\text{CHO}$  é conhecido por possuir efeito mesomérico mais intenso do que o radical  $-\text{COOH}$ , o que justifica o fato de suas ressonâncias terem as menores posições em energia.

# Referências

- [1] L. G. Christophorou and J. K. Olthoff, *Applied Surface Science* **192**, 309 (2002).
- [2] L. G. Christophorou and J. K. Olthoff, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **28**, 967 (1999).
- [3] Jean, P., J. Knödleder, Gillard, W., N. Guessoum, Ferrière, K., Marcowith, A., Lonjou, V., and Roques, J. P., *Astronomy and Astrophysics* **445**, 579 (2006).
- [4] Guessoum, N., Jean, P., and Gillard, W., *Astronomy and Astrophysics* **436**, 171 (2005).
- [5] C. Hugenschmidt, U. Holzwarth, M. Jansen, S. Kohn, and K. Maier, *Journal of Non-Crystalline Solids* **217**, 72 (1997).
- [6] S. Tanigawa, *Hyperfine Interactions* **79**, 575 (1993).
- [7] B. Boudaïffa, P. Cloutier, D. Hunting, M. A. Huels, and L. Sanche, *Science* **287**, 1658 (2000).
- [8] I. Anusiewicz, M. Sobczyk, J. Berdys-Kochanska, P. Skurski, and J. Simons, *The Journal of Physical Chemistry A* **109**, 484 (2005).
- [9] J. Simons, *Accounts of Chemical Research* **39**, 772 (2006).
- [10] T. C. Freitas, M. T. d. N. Varella, R. F. da Costa, M. A. P. Lima, and M. H. F. Bettega, *Physical Review A* **79**, 022706 (2009).
- [11] D. F. Pastega, E. Lange, J. Ameixa, A. S. Barbosa, F. Blanco, G. García, M. H. F. Bettega, P. Limão Vieira, and F. Ferreira da Silva, *Physical Review A* **93**, 032708 (2016).
- [12] P. Palihawadana, J. Sullivan, M. Brunger, C. Winstead, V. McKoy, G. Garcia, F. Blanco, and S. Buckman, *Physical Review A* **84**, 062702 (2011).
- [13] A. S. Barbosa, D. F. Pastega, and M. H. F. Bettega, *The Journal of Chemical Physics* **143**, 244316 (2015).
- [14] A. Zecca, L. Chiari, G. García, F. Blanco, E. Trainotti, and M. J. Brunger, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **43**, 215204 (2010).
- [15] A. S. Barbosa and M. H. F. Bettega, *The Journal of Chemical Physics* **139**, 214301 (2013).
- [16] A. S. Barbosa, M. T. do N. Varella, S. d'A. Sanchez, J. Ameixa, F. Blanco, G. García, P. Limão-Vieira, F. F. da Silva, and M. H. F. Bettega, *The Journal of Chemical Physics* **145**, 084311 (2016).
- [17] C. Winstead and V. McKoy, *The Journal of Chemical Physics* **125**, 244302 (2006).

- 
- [18] C. Winstead, V. McKoy, and S. d'Almeida Sanchez, *The Journal of Chemical Physics* **127**, 085105 (2007).
- [19] C. Winstead and V. McKoy, *The Journal of Chemical Physics* **125**, 074302 (2006).
- [20] C. Winstead and V. McKoy, *The Journal of Chemical Physics* **125**, 174304 (2006).
- [21] P.-C. Dugal, H. Abdoul-Carime, and L. Sanche, *The Journal of Physical Chemistry B* **104**, 5610 (2000).
- [22] T. C. Freitas, S. d'A. Sanchez, M. T. d. N. Varella, and M. H. F. Bettega, *Physical Review A* **84**, 062714 (2011).
- [23] T. C. Freitas, M. A. P. Lima, S. Canuto, and M. H. F. Bettega, *Physical Review A* **80**, 062710 (2009).
- [24] A. Ghosh and M. Bansal, *Acta Crystallographica Section D* **59**, 620 (2003).
- [25] L. A. Pray, *Nature Education* **1**, 100 (2008).
- [26] A. Dora, L. Bryjko, T. van Mourik, and J. Tennyson, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **45** (2012).
- [27] A. Dora, L. Bryjko, T. van Mourik, and J. Tennyson, *Journal of Chemical Physics* **136** (2012).
- [28] A. Grandi, F. A. Gianturco, and N. Sanna, *Physical Review Letters* **93**, 048103 (2004).
- [29] F. A. Gianturco, F. Sebastianelli, R. R. Lucchese, I. Baccarelli, and N. Sanna, *The Journal of Chemical Physics* **128**, 174302 (2008).
- [30] F. A. Gianturco and R. R. Lucchese, *The Journal of Chemical Physics* **120**, 7446 (2004).
- [31] K. Aflatooni, G. A. Gallup, and P. D. Burrow, *The Journal of Physical Chemistry A* **102**, 6205 (1998).
- [32] M. D. Sevilla, B. Besler, and A.-O. Colson, *The Journal of Physical Chemistry* **99**, 1060 (1995).
- [33] P. D. Burrow, G. A. Gallup, A. M. Scheer, S. Denifl, S. Ptasińska, T. Märk, and P. Scheier, *The Journal of Chemical Physics* **124**, 124310 (2006).
- [34] S. Denifl, S. Ptasińska, M. Probst, J. Hrušák, P. Scheier, and T. D. Märk, *The Journal of Physical Chemistry A* **108**, 6562 (2004).
- [35] X. Pan, P. Cloutier, D. Hunting, and L. Sanche, *Physical Review Letters* **90**, 208102 (2003).
- [36] F. Martin, P. D. Burrow, Z. Cai, P. Cloutier, D. Hunting, and L. Sanche, *Physical Review Letters* **93**, 068101 (2004).
- [37] O. T. Avery, C. M. MacLeod, and M. McCarty, *Journal of Experimental Medicine* **79**, 137 (1944).

- [38] M. McCarty and O. T. Avery, *Journal of Experimental Medicine* **83**, 89 (1946).
- [39] R. Cortini, M. Barbi, B. R. Caré, C. Lavelle, A. Lesne, J. Mozziconacci, and J.-M. Victor, *Reviews of Modern Physics* **88**, 025002 (2016).
- [40] A. P. Feinberg and B. Tycko, *Nature Reviews Cancer* **4**, 143 (2004).
- [41] A. C. Dantas Machado, T. Zhou, S. Rao, P. Goel, C. Rastogi, A. Lazarovici, H. J. Bussemaker, and R. Rohs, *Briefings in Functional Genomics* **14**, 61 (2015).
- [42] S. Alvarado, R. Rajakumar, E. Abouheif, and M. Szyf, *Nature Communications* **6**, 6513 (2015).
- [43] A. Witze, *Nature News* (2017).
- [44] M. Tahiliani, K. P. Koh, Y. Shen, W. A. Pastor, H. Bandukwala, Y. Brudno, S. Agarwal, L. M. Iyer, D. R. Liu, L. Aravind, and A. Rao, *Science* **324**, 930 (2009).
- [45] P. Brazauskas and S. Kriaucionis, *Nature Chemistry* **6**, 1031 (2014).
- [46] M. J. Booth, G. Marsico, M. Bachman, D. Beraldi, and S. Balasubramanian, *Nature Chemistry* **6**, 435 (2014).
- [47] M. Bachman, S. Uribe-Lewis, X. Yang, H. E. Burgess, M. Iurlaro, W. Reik, A. Murrell, and S. Balasubramanian, *Nature Chemical Biology* **11**, 555 (2015).
- [48] T. Pfaffeneder, B. Hackner, M. Truß, M. Münzel, M. Müller, C. A. Deiml, C. Hagemeyer, and T. Carell, *Angewandte Chemie International Edition* **50**, 7008 (2011).
- [49] S. Ito, L. Shen, Q. Dai, S. C. Wu, L. B. Collins, J. A. Swenberg, C. He, and Y. Zhang, *Science* **333**, 1300 (2011).
- [50] S. Liu, J. Wang, Y. Su, C. Guerrero, Y. Zeng, D. Mitra, P. J. Brooks, D. E. Fisher, H. Song, and Y. Wang, *Nucleic Acids Research* **41**, 6421 (2013).
- [51] Y. Kanazawa, M. Ehara, and T. Sommerfeld, *The Journal of Physical Chemistry A* **120**, 1545 (2016).
- [52] K. Aflatooni, B. Hitt, G. A. Gallup, and P. D. Burrow, *The Journal of Chemical Physics* **115**, 6489 (2001).
- [53] C. Panosetti, I. Baccarelli, F. Sebastianelli, and F. A. Gianturco, *The European Physical Journal D* **60**, 21 (2010).
- [54] M. Tashiro, *The Journal of Chemical Physics* **129**, 164308 (2008).
- [55] M. M. Fujimoto, J. Tennyson, and S. E. Michelin, *The European Physical Journal D* **68**, 67 (2014).
- [56] J. S. dos Santos, R. F. da Costa, and M. T. do N. Varella, *The Journal of Chemical Physics* **136**, 084307 (2012).

- [57] F. Blanco, A. Muñoz, D. Almeida, F. Ferreira da Silva, P. Limão-Vieira, M. C. Fuss, A. G. Sanz, and G. García, *The European Physical Journal D* **67**, 199 (2013).
- [58] J. Charry, J. Romero, M. T. d. N. Varella, and A. Reyes, *Physical Review A* **89**, 052709 (2014).
- [59] da Costa, Romarly F., Varella, Márcio T. do N., Bettega, Márcio H.F., and Lima, Marco A.P., *The European Physical Journal D* **69**, 159 (2015).
- [60] J. Tennyson, *Physics Reports* **491**, 29 (2010).
- [61] B. I. Schneider and T. N. Rescigno, *Physical Review A* **37**, 3749 (1988).
- [62] M.-T. Lee, L. M. Brescansin, and L. E. Machado, *Physical Review A* **59**, 1208 (1999).
- [63] F. A. Gianturco and R. R. Lucchese, *The Journal of Chemical Physics* **108**, 6144 (1998).
- [64] K. Takatsuka and V. McKoy, *Physical Review A* **24**, 2473 (1981).
- [65] K. Takatsuka and V. McKoy, *Physical Review A* **30**, 1734 (1984).
- [66] J. S. E. Germano and M. A. P. Lima, *Physical Review A* **47**, 3976 (1993).
- [67] C. J. Joachain, *Quantum collision theory* (North-Holland, 1975).
- [68] J. Schwinger, *Physical Review* **72**, 742 (1947).
- [69] M. T. do N. Varella, *Physicae* **1**, 1741 (2000).
- [70] N. F. Lane, *Reviews of Modern Physics* **52**, 29 (1980).
- [71] S. Geltman, *Topics in Atomic Collision Theory* (New York: Academic Press, 1969).
- [72] J. J. Sakurai and J. Napolitano, *Modern Quantum Mechanics*, 2nd ed. (Pearson, 2010).
- [73] C. W. B. Jr., *The Journal of Chemical Physics* **72**, 880 (1980).
- [74] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494 (1979).
- [75] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045 (1992).
- [76] M. H. F. Bettega, L. G. Ferreira, and M. A. P. Lima, *Physical Review A* **47**, 1111 (1993).
- [77] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter, *Physical Review B* **26**, 4199 (1982).
- [78] M. H. F. Bettega, A. P. P. Natalense, M. A. P. Lima, and L. G. Ferreira, *International Journal of Quantum Chemistry* **60**, 821 (1996).
- [79] R. Eisberg and R. Resnick, *Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas* (Campus, 1994).
- [80] G. J. Schulz, *Reviews of Modern Physics* **45**, 423 (1973).

- [81] G. J. Schulz, *Reviews Modern Physics* **45**, 378 (1973).
- [82] S. W. Staley and J. T. Strnad, *The Journal of Physical Chemistry* **98**, 116 (1994).
- [83] A. Zecca, E. Trainotti, L. Chiari, M. H. F. Bettega, S. d'A Sanchez, M. T. do N. Varella, M. A. P. Lima, and M. J. Brunger, *The Journal of Chemical Physics* **136**, 124305 (2012).
- [84] M. T. do N Varella, S. d'A. Sanchez, M. H. F. Bettega, M. A. P. Lima, L. Chiari, A. Zecca, E. Trainotti, and M. J. Brunger, *The Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **45**, 175202 (2013).
- [85] W. E. Kauppila, E. G. Miller, H. F. M. Mohamed, K. Pipinos, T. S. Stein, and E. Surdu-tovich, *Physical Review Letters* **93**, 113401 (2004).
- [86] T. Koopmans, *Physica* **1**, 104 (1934).
- [87] A. D. McNaught and A. Wilkinson, *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology (the "Gold Book")*, 2nd ed. (Blackwell Scientific Publications, 1997).
- [88] I. Baccarelli, I. Bald, F. A. Gianturco, E. Illenberger, and J. Kopyra, *Physics Reports* **508**, 1 (2011).
- [89] P. Burrow, A. Modelli, N. Chiu, and K. Jordan, *Chemical Physics Letters* **82**, 270 (1981).
- [90] C. Winstead and V. McKoy, *Radiation Physics and Chemistry* **77**, 1258 (2008).
- [91] T. H. D. Jr., *The Journal of Chemical Physics* **53**, 2823 (1970).
- [92] J. Grunenberg, *Journal of the American Chemical Society* **126**, 16310 (2004).
- [93] S. Ptasińska, S. Denifl, A. Abedi, P. Scheier, and T. D. Märk, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **377**, 1115 (2003).
- [94] S. Ptasińska, S. Denifl, P. Candori, S. Matejcik, P. Scheier, and T. Märk, *Chemical Physics Letters* **403**, 107 (2005).
- [95] R. Abouaf, *Chemical Physics Letters* **451**, 25 (2008).
- [96] S. Gohlke, A. Rosa, E. Illenberger, F. Bruning, and M. A. Huels, *The Journal of Chemical Physics* **116**, 10164 (2002).
- [97] A. M. Scheer, P. Mozejko, G. A. Gallup, and P. D. Burrow, *The Journal of Chemical Physics* **126**, 174301 (2007).
- [98] Y. V. Vasil'ev, B. J. Figard, V. G. Voinov, D. F. Barofsky, and M. L. Deinzer, *Journal of the American Chemical Society* **128**, 5506 (2006).
- [99] A. G. Császár, *Journal of the American Chemical Society* **114**, 9568 (1992).
- [100] A. G. Császár, *The Journal of Physical Chemistry* **100**, 3541 (1996).

- [101] M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, and J. A. Montgomery, *Journal of Computational Chemistry* **14**, 1347 (1993).
- [102] F. J. Lovas, Y. Kawashima, J.-U. Grabow, R. D. Suenram, G. T. Fraser, and E. Hirota, *The Astrophysical Journal Letters* **455**, L201 (1995).
- [103] P. D. Godfrey, S. Firth, L. D. Hatherley, R. D. Brown, and A. P. Pierlot, *Journal of the American Chemical Society* **115**, 9687 (1993).
- [104] de Oliveira, Eliane M., Varella, Márcio T. do N., Bettega, Márcio H.F., and Lima, Marco A.P., *The European Physical Journal D* **68**, 65 (2014).
- [105] T. H. Bestor, *Human Molecular Genetics* **9**, 2395 (2000).
- [106] A. P. Bird and A. P. Wolffe, *Cell* **99**, 451 (1999).
- [107] L. D. Moore, T. Le, and G. Fan, *Neuropsychopharmacology* **38**, 23 (2012).
- [108] S. Feng, S. E. Jacobsen, and W. Reik, *Science* **330**, 622 (2010).
- [109] C. E. Senner, *Reproductive BioMedicine Online* **22**, 529 (2011).
- [110] Z. D. Smith and A. Meissner, *Nature Reviews Genetics* **14**, 204 (2013).
- [111] M. Ehrlich, M. A. Gama-Sosa, L.-H. Huang, R. M. Midgett, K. C. Kuo, R. A. McCune, and C. Gehrke, *Nucleic Acids Research* **10**, 2709 (1982).
- [112] F. B. Nunes, M. H. F. Bettega, and S. d'Almeida Sanchez, *The Journal of Chemical Physics* **145**, 214313 (2016).

# Apêndices

# APÊNDICE A – Artigos publicados

**1. Fernanda B. Nunes**, Márcio H. F. Betttega e Sergio d'A. Sanchez, *Positron collisions with  $C_3H_6$  isomers*, Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics **48**, 165201 (2015).

**2. Fernanda B. Nunes**, Márcio H. F. Betttega e Sergio d'A. Sanchez, *Positron and electron scattering by glycine and alanine: Shape resonances and methylation effect*, The Journal of Chemical Physics **145**, 214313 (2016).

**3. Fernanda B. Nunes**, Marcio T. do N. Varella, Diego F. Pastega, Thiago C. de Freitas, Marco Aurélio P. Lima, Márcio H. F. Betttega e Sergio d'A. Sanchez, *Transient Negative Ion Spectrum of the Cytosine-Guanine Pair*, aceito para publicação no Eur. Phys. J. D (2017).