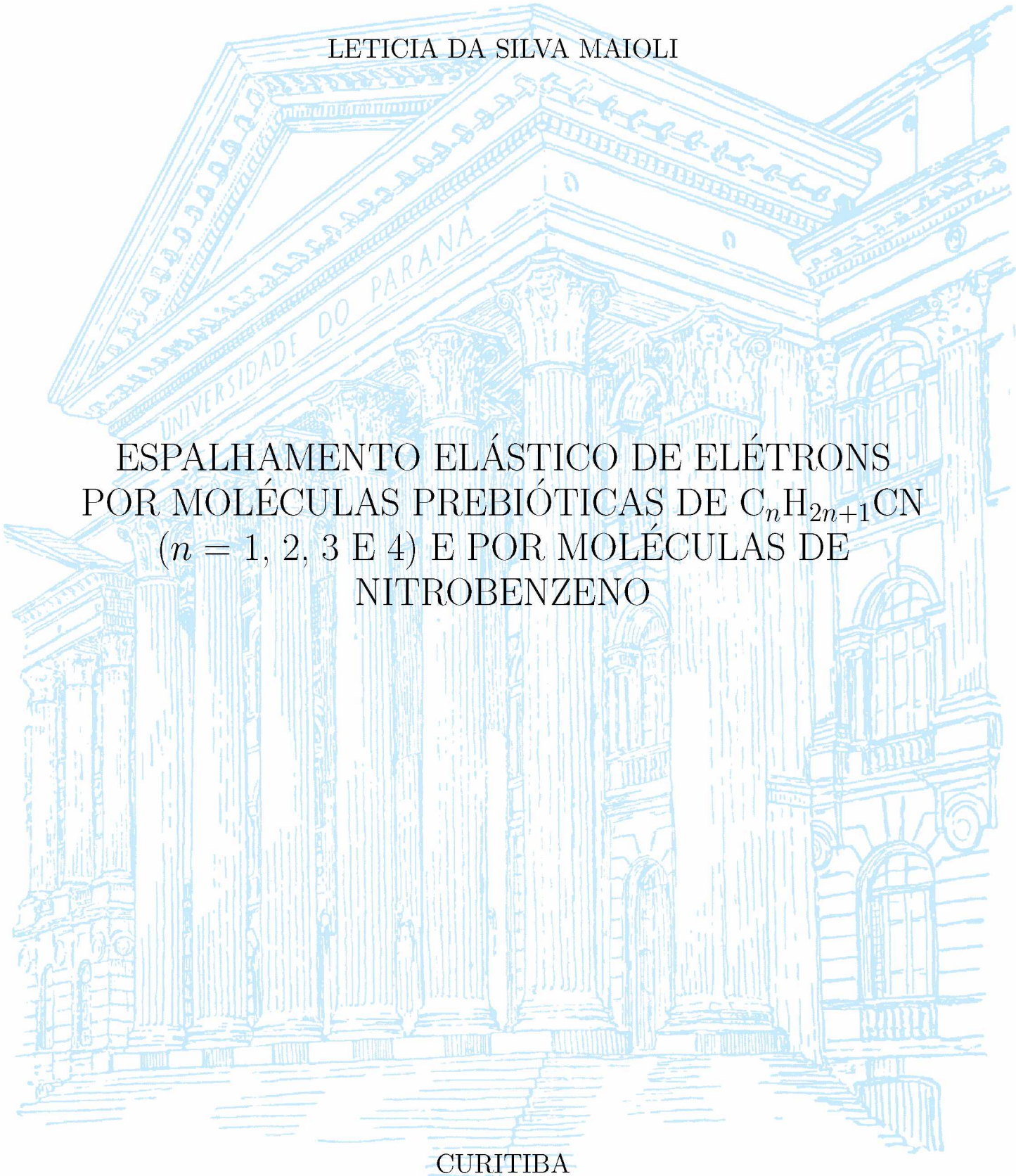
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LETICIA DA SILVA MAIOLI



ESPALHAMENTO ELÁSTICO DE ELÉTRONS POR MOLÉCULAS PREBIÓTICAS DE $C_nH_{2n+1}CN$ ($n = 1, 2, 3$ E 4) E POR MOLÉCULAS DE NITROBENZENO

CURITIBA

2017

LETICIA DA SILVA MAIOLI

ESPALHAMENTO ELÁSTICO DE ELÉTRONS POR MOLÉCULAS PREBIÓTICAS DE $C_nH_{2n+1}CN$ ($n = 1, 2, 3$ E 4) E POR MOLÉCULAS DE NITROBENZENO

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

Orientador: Prof. Dr. Márcio Henrique Franco Bettega

CURITIBA

2017

Catalogação na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

M225e Maioli, Leticia da Silva
Espalhamento elástico de elétrons por moléculas prebióticas de CnH2n+1CN (n =1,2, 3 e 4) e por moléculas de Nitrobenzeno / Leticia da Silva Maioli. – Curitiba, 2017.
132 p. : il. color.

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

Orientador: Márcio Henrique Franco Bettega .
Bibliografia: p. 123-132.

1. Elétrons – Espalhamento. 2. Espalhamento elétron-molécula. 3. Cianetos. 4. Nitrobenzeno. 4. Ressonância. I. Universidade Federal do Paraná. II. Bettega, Márcio Henrique Franco. III. Título.

CDD: 539.758

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
Setor CIÊNCIAS EXATAS
Programa de Pós-Graduação FÍSICA

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 **LETICIA DA SILVA MAIOLI** intitulada: **Espalhamento Elástico de Elétrons por Moléculas Prebióticas de CnH2n+1CN (n=1, 2, 3 e 4) e por Moléculas de Nitrobenzeno**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO.

Curitiba, 22 de Fevereiro de 2017.

MARCIO HENRIQUE FRANCO BETTEGA
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

SERGIO D´ALMEIDA SANCHEZ
Avaliador Interno (UFPR)

ROMARLY FERNANDES DA COSTA
Avaliador Externo (UFES)

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
Setor CIÊNCIAS EXATAS
Programa de Pós-Graduação FÍSICA

ATA Nº12

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

No dia vinte e dois 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 **LETICIA DA SILVA MAIOLI** para a Defesa Pública de sua dissertação intitulada **Espalhamento Elástico de Elétrons por Moléculas Prebióticas de CnH2n+1CN (n=1, 2, 3 e 4) e por Moléculas de Nitrobenzeno**. A Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em FÍSICA da Universidade Federal do Paraná, foi constituída pelos seguintes Membros: MARCIO HENRIQUE FRANCO BETTEGA (UFPR), SERGIO D´ALMEIDA SANCHEZ (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, MARCIO HENRIQUE FRANCO BETTEGA, lavrei a presente ata, que vai assinada por mim e pelos membros da Comissão Examinadora.

Curitiba, 22 de Fevereiro de 2017.

MARCIO HENRIQUE FRANCO BETTEGA
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

SERGIO D´ALMEIDA SANCHEZ
Avaliador Interno (UFPR)

ROMARLY FERNANDES DA COSTA
Avaliador Externo (UFES)

Dedico esta dissertação à memória de meu avô Lídio Hammerschmidt e de minha avó Ormilda Coltre Maioli.

Agradecimentos

- Ao professor Dr. Márcio Henrique Franco Bettega, pela orientação e paciência nestes anos;
- Aos membros da banca, professora Dra. Romarly Fernandes da Costa e professor Dr. Sérgio d'Almeida Sanchez, pela disposição e correções/sugestões cuidadosas e valiosas;
- Aos colegas do grupo de Física Atômica e Molecular, dos quais cito a Alessandra, Diego, Giseli e Fernanda, que muito me ajudaram (e me socorreram);
- Aos colegas de sala, principalmente a amizade da Viviane que cultivamos desde os perrengues da graduação;
- Aos meus pais, Cristina e Sidiomar, pelo amor e apoio, principalmente nos momentos de crise, sendo sempre a minha base; agradecendo também ao meu irmão Gabriel;
- Ao Rafael por aparecer e ficar, seja comemorando ou chorando, mas sempre com amor;
- Aos meus familiares;
- Ao professor Dr. Carlos de Carvalho, pelo suporte computacional;
- À CAPES, pelo apoio financeiro.

RESUMO

Apresentam-se nesta dissertação as seções de choque integrais e diferenciais para o espalhamento elástico de elétrons por moléculas prebióticas de cianetos, especificamente os cianetos de: metila (CH_3CN), etila (CH_3CH_2CN), propila (C_3H_7CN), isopropila (i-C_3H_7CN), butila (C_4H_9CN), e terc-butila (t-C_4H_9CN); e por moléculas de nitrobenzeno ($C_6H_5NO_2$). A descrição das moléculas alvo foi efetuada através do método de Hartree-Fock na aproximação de núcleos fixos. Nos cálculos de espalhamento empregou-se o método Schwinger multicanal implementado com pseudopotenciais de Bachelet, Hamann e Schlüter em dois níveis de aproximações, sendo estas a aproximação estático-troca e estático-troca mais polarização. Devido ao momento de dipolo permanente destas moléculas houve a necessidade de realizar o procedimento de *Born-closure* para a inclusão dos efeitos do potencial de longo alcance gerados por este. O objetivo aqui é identificar e caracterizar as ressonâncias para cada uma das moléculas e utilizar cálculos de estrutura eletrônica a fim de ajudar em suas interpretações. Para os cianetos, verifica-se a validade de uma relação direta entre o padrão de onda apresentado em sua seção de choque diferencial em torno de 10 eV (região onde há a presença de uma estrutura larga na seção de choque integral) com o tipo de sua cadeia molecular, considerada linear ou ramificada. Esta relação já foi observada para moléculas similares como os alcanos, álcoois e amino-alcanos. O cianeto de metila, metano e metanol são exceções à esta regra. No entanto, esta relação necessita ser modificada para compostos de cadeia ramificada. Os cianetos de metila e terc-butila apresentam uma ressonância na simetria E do grupo C_{3v} (duas vezes degenerada), enquanto que para os demais cianetos passamos a identificar duas ressonâncias de forma. O nitrobenzeno é derivado do benzeno pela substituição de um átomo de hidrogênio pelo grupo NO_2 e assim ocorrendo a quebra de simetria (de

D_{6h} para C_{2v}). Desta forma, a seção de choque calculada para o nitrobenzeno exibe a presença de três ressonâncias, estando em acordo com resultados experimentais, e um estado ligado, já previsto em um cálculo teórico encontrado na literatura. Não foram encontrados, na literatura, resultados para efetuar a comparação de todos sistemas aqui trabalhados, há somente dados teóricos ou experimentais para as moléculas de cianeto de metila e de nitrobenzeno.

Palavras-chave: elétrons-espalhamento, espalhamento elétron-molécula, cianetos, nitrobenzeno, ressonância.

ABSTRACT

It is presented in this dissertation the integral and differential cross sections for the elastic scattering of electrons by prebiotic molecules of cyanides, specially the methyl (CH_3CN), ethyl (CH_3CH_2CN), propyl (C_3H_7CN), isopropyl (i-C_3H_7CN), butyl (C_4H_9CN), and tert-butyl (t-C_4H_9CN) cyanides and for nitrobenzene molecules ($C_6H_5NO_2$). The description of the target molecules were carried out through the Hartree-Fock method in the fixed-nuclei approximation. The Schwinger multichannel method implemented with pseudopotentials of Bachelet, Hamann and Schlüter was used in the scattering calculations, using two approximation levels, namely the static-exchange and static-exchange plus polarization. Due to the permanent dipole moment of the molecules, it was necessary to perform the Born-closure procedure in order to include the effects due to the long-range dipole potential. The purpose here is to identify and characterize the shape resonances and use electronic structure calculations to help in their interpretations. For the cyanides it is verified the validity of a direct relationship between the wave patterns presented in the differential cross section around 10 eV (region where there is the presence of a large structure in the integral cross section) and the type of their molecular chain, considered linear or branched. This relationship was observed before for similar molecules as alkanes, alcohols and amine-alkanes. The methyl cyanide, methane and methanol are exceptions to this rule. However, this relationship needs to be modified for branched chain compounds. The resonance in methyl and tert-butyl cyanides belongs to the E symmetry of the C_{3v} group (two-fold degenerate) while for the other cyanides it was identified two shape resonances. Nitrobenzene is derived from benzene by the substitution of a hydrogen atom by the NO_2 group and thus the symmetry breaking (from D_{6h} to C_{2v}) occurs. In this way, the calculated cross section for the nitrobenzene showed the presence of three

resonances being in agreement with experimental results and a bound state predicted in a theoretical calculation found in the literature. It was not found in the literature results to compare all the systems considered here, in a way that there is only theoretical or experimental data for the molecules of methyl cyanide and nitrobenzene.

Keywords: electrons-scattering, electron-molecule scattering, cyanides, nitrobenzene, resonance.

Lista de Figuras

1.1 Representação esquemática do processo de dissociação (DEA) direta. Ilustração da curva de energia potencial referente à molécula neutra (curva azul) e ao íon $(A-B)^-$ (curva preta), onde R_{A-B} é a distância entre os fragmentos A e B. As flechas indicam a captura do elétron (vermelhas), o decaimento em um processo elástico (verde) e a dissociação da molécula gerando os fragmentos A e B^- (pretas). Figura retirada de [10]. 23

1.2 Representação esquemática do processo de dissociação (DEA) indireta. Ilustração do estado da molécula neutra (curva azul) e dos estados do ânion σ^* (curva preta) e do ânion π^* (curva vermelha) com relação à ligação A−B que sofre a ruptura. Figura retirada de [10]. 23

1.3 Polinômios de Legendre ao quadrado para os valores do número quântico l iguais a 1, 2 e 3. 27

2.1 Representação esquemática da colisão entre um elétron incidindo com momento linear inicial $\vec{k}_i$ em um alvo molecular, que possui um potencial de alcance a. Após a interação, o elétron do contínuo é espalhado por um ângulo θ e momento linear final $\vec{k}_f$. 38

2.2 Representação da condição assintótica do problema, dada pela equação 2.44, onde uma onda plana com vetor de onda $\vec{k}_i$ incide sobre o alvo resultando em ondas esféricas emergentes desta região. 41

2.3 Em (a) e (b) tem-se a comparação entre as funções de onda radiais reais (linha tracejada) e as pseudofunções de onda (linha sólida) para o átomo de Mo (molibdênio). Em (c) está contido o pseudopotencial do caroço para $l = 0$, 1 e 2 (linhas sólidas), juntamente com o potencial de Coulomb para os elétrons de valência $-Z_v/R$ (linha tracejada). Figuras adaptadas da referência [70]. 52

2.4 Representação do espalhamento elástico por uma esfera rígida de raio r_0, onde a partícula incide com parâmetro de impacto b e é espalhada na direção definida pelo ângulo θ. No caso limite em que $b = r_0$, o ângulo de espalhamento será $\theta = 0$ e, portanto, não há espalhamento. Figura adaptada de [78]. 59

2.5 Representação esquemática do comportamento do potencial efetivo, o qual suporta uma ressonância de forma quando o elétron incide com energia igual a E_2. 60

3.1 Estrutura geométrica dos cianetos de: (a) metila (CH_3CN); (b) etila (CH_3CH_2CN); (c) propila (C_3H_7CN); (d) iso-propila (i-C_3H_7CN); (e) butila (C_4H_9CN); e (f) terc-butila (t-C_4H_9CN). 65

3.2 Comparação entre as seções de choque para a simetria A' do cianeto de metila calculadas na aproximação SEP empregando-se a base $6s5p2d$ (linha preta) e a base $5s5p3d$ (linha vermelha). 70

3.3 Seção de choque integral para o cianeto de metila (CH_3CN) nas aproximações SE (linha preta), SEP (linha vermelha) e com a correção de Born (linha verde). Comparamos com a seção de choque teórica obtida por Fujimoto *et al.* [41] (linha turquesa) e esta mesma normalizada por um fator de $1,62$ (linha violeta). 71

3.4 Decomposição da seção de choque por simetria (A' e A'') nas aproximações SE e SEP para o cianeto de metila (CH_3CN). 72

3.5 Seção de choque diferencial calculada nas aproximações SE, SEP e SEP com a correção de Born para as energias de 6, 7, 8, 9, 10 e 11 eV para o cianeto de metila. Comparamos com a seção de choque obtida por Fujimoto *et al.* [41]. 75
3.6 Operações de simetria (eixos de rotação e planos de reflexão) das moléculas de (a) metanol (C_s), (b) cianeto de metila (C_{3v}) e (c) metilamina (C_s). . . 75
3.7 Seção de choque integral calculada para energias de até 15 eV dentro das aproximações SE, SEP e SEP com a correção de Born (SEP+Born) para o cianeto de etila (CH_3CH_2CN). 77
3.8 Decomposição da seção de choque por simetria (A' e A'') nas aproximações SE e SEP para o cianeto de etila (CH_3CH_2CN). 77
3.9 Seção de choque diferencial calculada nas aproximações SE, SEP e SEP com a correção de Born para as energias de 6, 7, 8, 9, 10 e 11 eV para o cianeto de etila. 78
3.10 Seção de choque integral calculada para energias de até 15 eV dentro das aproximações SE, SEP e SEP com a correção de Born (SEP+Born) para o cianeto de propila (C_3H_7CN). 80
3.11 Decomposição da seção de choque por simetria (A' e A'') nas aproximações SE e SEP para o cianeto de propila (C_3H_7CN). 80
3.12 Seção de choque diferencial calculada nas aproximações SE, SEP e SEP com a correção de Born para as energias de 6, 7, 8, 9, 10 e 11 eV para o cianeto de propila. 81
3.13 Seção de choque integral calculada para energias de até 15 eV dentro das aproximações SE, SEP e SEP com a correção de Born (SEP+Born) para o cianeto de isopropila (i-C_3H_7CN). 82
3.14 Decomposição da seção de choque por simetria (A' e A'') nas aproximações SE e SEP para o cianeto de isopropila (i-C_3H_7CN). 83
3.15 Seção de choque diferencial calculada nas aproximações SE, SEP e SEP com a correção de Born para as energias de 6, 7, 8, 9, 10 e 11 eV para o cianeto de isopropila. 84

3.16 Seção de choque integral calculada para energias de até 15 eV nas aproximações SE, SEP e SEP com a correção de Born (SEP+Born) para o cianeto de butila (C_4H_9CN). 85
3.17 Decomposição da seção de choque integral por simetria (A' e A'') nas aproximações SE e SEP para o cianeto de butila (C_4H_9CN). 86
3.18 Seção de choque diferencial calculada nas aproximações SE, SEP e SEP com a correção de Born para as energias de 6, 7, 8, 9, 10 e 11 eV para o cianeto de butila. 86
3.19 Seção de choque integral calculada para energias de até 15 eV dentro das aproximações SE, SEP e SEP com a correção de Born (SEP+Born) para o cianeto de terc-butila (t-C_4H_9CN). Temos aqui dois cálculos com diferentes espaços de configurações para a inclusão da polarização. 88
3.20 Decomposição da seção de choque por simetria (A' e A'') nas aproximações SE e SEP para o cianeto de terc-butila (t-C_4H_9CN). 89
3.21 Seção de choque diferencial calculada nas aproximações SE, SEP e SEP com a correção de Born para as energias de 6, 7, 8, 9, 10 e 11 eV para o cianeto de terc-butila. 90
3.22 Representação gráfica dos orbitais π^* (e suas respectivas simetrias) responsáveis pelas ressonâncias nas moléculas de cianetos de: (a) e (b) metila (duplamente degenerado); (c) e (d) etila; (e) e (f) propila; (g) e (h) isopropila; (i) e (j) butila; e (k) e (l) terc-butila. 94
3.23 Seções de choque integrais (ICSs) calculadas nas aproximações (a) estático-troca (SE) e (b) estático-troca mais polarização (SEP), obtidas para as moléculas de cianeto de: metila (linha preta); etila (linha vermelha); propila (linha verde); isopropila (linha azul); butila (linha laranja); terc-butila (linha violeta). 95
3.24 Seções de choque diferenciais (DCSs) calculadas na aproximação SEP com a correção de Born para energias de $6 - 11$ eV, obtidas para as moléculas de cianeto de: propila (superior esquerdo); isopropila (superior direito); butila (inferior esquerdo); terc-butila (inferior direito). 96

3.25 Seções de choque integrais (ICSs) na aproximação SEP decompostas em diferentes ondas parciais, $l = 2$ (verde) e $l = 3$ (azul), para as moléculas de cianeto de: propila (superior esquerdo); isopropila (superior direito); butila (inferior esquerdo); terc-butila (inferior direito). 97

3.26 Seções de choque diferenciais (DCSs) calculadas na aproximação SEP com a correção de Born para a energia de 10 eV. Em (a) temos as moléculas com padrões de onda f, sendo estas os cianetos de: etila, propila e butila; em (b) temos a molécula de cianeto de metila, com padrão de onda d, e os cianetos de: isopropila e terc-butila, exibindo uma combinação de padrões d e f. 98

3.27 Comparação entre as seções de choque diferenciais (DCSs) dos cianetos, alcanos [42, 43, 45, 46], álcoois [47–50] e amino-alcanos [51–53], as quais foram calculadas para a energia de 10 eV e na aproximação SEP, para os alcanos, e adicionando-se a correção de Born para as demais moléculas. . . 100

4.1 Representação esquemática da estrutura molecular das moléculas de (a) benzeno; (b) tolueno; e (c) nitrobenzeno. Os resultados obtidos neste trabalho são referentes somente ao nitrobenzeno. 104

4.2 Estrutura geométrica da molécula de nitrobenzeno, gerada pelo pacote MacMolPlt [82]. Há aqui ligações duplas alternadas no anel benzênico, além disso ainda há a presença de uma ligação dupla no radical. 105

4.3 Seções de choque integrais calculadas para cada simetria da molécula de nitrobenzeno nas aproximações SE e SEP. Ressonâncias π^* nas simetrias B_1 e A_2. 108

4.4 Representação gráfica dos orbitais π^* (e suas respectivas simetrias) responsáveis pelas ressonâncias observadas para a molécula de nitrobenzeno. 111

4.5 Representação gráfica dos orbitais (e suas respectivas simetrias) responsáveis pelas ressonâncias π^* da molécula de benzeno. 111

4.6 Seção de choque integral para o espalhamento elástico de elétrons por moléculas de nitrobenzeno, calculada nas aproximações SE, SEP e com a correção de Born. Além disso, adiciona-se a seção de choque SEP com a correção de Born reescalada considerando-se a diferença entre o momento de dipolo calculado e experimental. 113

4.7 Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico de elétrons por moléculas de nitrobenzeno, calculada para a faixa de energia de $5 - 10$ eV e nas aproximações SE, SEP e com a correção de Born. 115

4.8 Comparação entre as seções de choque integrais calculadas para o nitrobenzeno, benzeno [92] e tolueno [91] e experimentais do benzeno [94] e tolueno [91]. 116

4.9 Comparação entre as seções de choque diferenciais calculadas para o nitrobenzeno, benzeno [92] e tolueno [91]; e experimentais do benzeno [94] e tolueno [91]. DCSs calculadas na aproximação SE com a correção de Born para o dipolo, com exceção do benzeno, que não possui momento de dipolo. 118

Lista de Tabelas

2.1 Número de elétrons totais e de valência de todas as moléculas consideradas neste trabalho. Os cianetos de isopropila e terc-butila são isômeros dos cianetos de propila e butila, exibindo mesma fórmula molecular e, portanto, mesmo número de elétrons que estes. 36

3.1 Funções de base gaussianas cartesianas $6s5p2d$ empregadas para os átomos de carbono e nitrogênio. 66

3.2 Funções de base gaussianas cartesianas $5s5p3d$ empregadas para os átomos de carbono e nitrogênio da molécula de CH_3CN. 66

3.3 Funções de base gaussianas cartesianas empregadas para os átomos de hidrogênio. 67

3.4 Critério de corte em energia (Δ), em unidades de hartree, utilizado na seleção dos MVOs, para cada representação irredutível, A' e A'', considerando excitações simples com acoplamento de spin singleto (S) ou singleto e tripleto (S+T). 67

3.5 Grupo pontual pertencente, momento de dipolo calculado e experimental [84, 85] em unidades de Debye, e número de configurações geradas na aproximação SEP por representação irredutível, A' e A'', para as moléculas de cianetos, considerando excitações singleto (S) ou singleto e tripleto (S+T). 68

3.6 Faixa de energia (em eV) para a qual usou-se valores pequenos (1,2,3), intermediários (4,5,6) e grandes (7,8,9) de l_{SMC} no procedimento de *Born-closure* para cada molécula de cianeto. Os valores aqui apresentados para o cianeto de terc-butila são válidos para ambos os cálculos, esquema 1 e esquema 2. 69

3.7 Comparação entre os cianetos desde seu tipo de cadeia, padrão encontrado na DCS em torno de 10 eV e a posição em energia (eV) de suas ressonâncias nas aproximações SE e SEP. Segundo relação empírica de escala ainda apresenta-se uma estimativa para estas posições, indicada por VAE (eV). . 91

3.8 Comparação entre os padrões de onda identificados na DCS em torno de 10 eV para as moléculas de alcanos, álcoois, amino-alcanos e cianetos. . . . 99

4.1 Funções de base gaussianas cartesianas empregadas para os átomos de carbono, nitrogênio e oxigênio. 105

4.2 Comparação das posições em que encontram-se as ressonâncias de forma π^* do nitrobenzeno. 109

4.3 Posição dos picos (em eV) reportados em medidas de DEA associados à dissociação da molécula de nitrobenzeno, a qual se fragmenta produzindo o íon NO_2^-. 115

4.4 Comparação entre as posições dos picos referentes às ressonâncias presentes no espalhamento de elétrons por moléculas de benzeno, tolueno e nitrobenzeno. Divididos entre os resultados obtidos de forma teórica e experimental. 117

Sumário

1 Introdução 21

2 Descrição Teórica 30

2.1 Descrição do alvo 31

2.2 Descrição do espalhamento 38

2.2.1 A equação de Lippmann-Schwinger 39

2.2.2 O Princípio Variacional de Schwinger 42

2.2.3 O Método Schwinger Multicanal 46

2.2.4 A Seção de Choque 49

2.3 Pseudopotenciais 50

2.4 Aproximação Estático-Troca e Estático-Troca mais Polarização 54

2.4.1 Orbitais virtuais modificados 56

2.5 O potencial de dipolo 57

2.6 As ressonâncias 59

3 Cianetos 63

3.1 Introdução 63

3.2 Procedimentos computacionais 64

3.3 Resultados e discussão 69

3.3.1 Cianeto de metila (CH_3CN) 69

3.3.2 Cianeto de etila (CH_3CH_2CN) 76

3.3.3 Cianeto de propila (C_3H_7CN) 79

3.3.4 Cianeto de isopropila (i-C_3H_7CN) 81
3.3.5 Cianeto de butila (C_4H_9CN) 84
3.3.6 Cianeto de terc-butila (t-C_4H_9CN) 87
3.4 Análise geral dos cianetos 91
4 Nitrobenzeno 102
4.1 Introdução 102
4.2 Procedimentos computacionais 104
4.3 Resultados e discussão 107
5 Conclusões 119
Referências 123

Capítulo 1

Introdução

Muito tem se falado sobre o estudo dos processos de colisões de elétrons com moléculas, uma vez que este traz consigo informações de interesse em diversas áreas do conhecimento, sendo para utilidades tanto acadêmicas quanto práticas.

Na indústria, a aplicação dos processos colisionais ocorre por meio da modelagem de plasmas de processamento ou plasmas frios [1–3], os quais são amplamente utilizados no processamento de dispositivos microeletrônicos. Estes plasmas são produzidos através de descargas elétricas em um meio gasoso, desta forma o ionizando. Subsequente a este processo, ocorrem as colisões entre os elétrons ionizados e as moléculas neutras do gás, produzindo novos subprodutos secundários. A utilização prática dos plasmas de processamento se dá através de sua aplicação sobre a superfície de determinado material a fim de modificar certas características deste, as quais são realizadas pela interação do material com as espécies secundárias presentes no plasma. É possível que o efeito causado seja o de corrosão controlada (*etching*), deposição de filmes (*coating*), descontaminação da superfície do material (*cleaning*), entre outros. Portanto, é notável a importância do conhecimento das seções de choque envolvidas no processo para a modelagem de tal plasma, uma vez que ocorrem múltiplas colisões no meio.

O estudo de plasmas não está presente somente no campo tecnológico, mas também na Astrofísica, uma vez que elétrons advindos da radiação solar incidem sobre atmosferas planetárias, causando sua ionização. Deste modo, há uma parcela de plasma na composição da atmosfera juntamente com moléculas gasosas. Decorrente deste fato,

há o interesse no estudo destas colisões nestes meios, assim como também nos meios interestelares [4, 5].

No âmbito biológico, o interesse pelo estudo de espalhamento de elétrons cresceu consideravelmente nas últimas décadas com a descoberta de Boudaïffa *et al.* [6] de que elétrons de baixa energia (< 20 eV) são capazes de causar danos em moléculas de DNA, mais especificamente, provocando a quebra da simples e dupla fita. Quando se irradia tecidos biológicos com radiação ionizante (a exemplo, raios-X), uma série de subprodutos secundários são gerados e, dentre estes, os mais abundantes encontrados são elétrons de baixa energia. Estes elétrons colidem com o DNA, danificando-o. Esta dissociação é mediada pela formação de um íon negativo temporário (ressonância) [7] e este processo denomina-se captura eletrônica dissociativa (DEA, do inglês *dissociative electron attachment*).

A formação de um íon negativo temporário ou ressonância é caracterizada pelo aprisionamento do elétron do contínuo em um orbital desocupado da molécula alvo. Após esta interação, é possível que o elétron seja ejetado para o contínuo deixando a molécula em seu estado fundamental ou em algum estado excitado. No entanto, há outras possibilidades de desdobramentos desse estado final, sendo um deles a dissociação, situação na qual o elétron permanece aprisionado tempo suficiente[1] para alterar a dinâmica vibracional dos núcleos, acarretando na quebra de ligações químicas da molécula, ou seja, em sua dissociação mediada pela formação da ressonância. Deste processo de DEA resultam-se fragmentos iônicos e este também é responsável pelas interações geradas no plasma de processamento, por exemplo.

O modelo teórico para o processo de DEA, proposto por Anusiewicz *et al.* [10], considera que a dissociação da molécula ocorre de duas maneiras distintas, a saber, direta ou indireta. Na dissociação direta, ilustrada na figura 1.1, o elétron com energia E colide com a molécula (A$-$B), na qual os fragmentos A e B estão quimicamente ligados, e então o elétron é capturado diretamente por um orbital antiligante σ^*, formando o ânion (A$-$B)$^-$. Há a possibilidade deste íon negativo decair via processo elástico, onde os núcleos voltam à curva de energia potencial da molécula neutra (em um estado vibracional excitado) e o

[1] O tempo de vida típico de um estado ressonante é de 10^{-15} s, enquanto que o tempo típico de vibração é de 10^{-14} s [8, 9].

elétron retorna ao contínuo ou, então, decair através de um processo dissociativo na ligação A−B gerando os fragmentos A + B^-. Já na dissociação indireta (figura 1.2), o elétron é aprisionado em um orbital desocupado situado em uma região da molécula, enquanto que a ruptura de uma ligação ocorre em outra região. O elétron incidente é capturado por um orbital antiligante π^* e, portanto, os núcleos passam a se mover conforme a curva de energia potencial do ânion π^*. Se esta curva cruza com a curva de potencial do ânion σ^*, deste acoplamento surge a possibilidade dos núcleos passarem a se mover sob a curva de potencial σ^* ocasionando, desta forma, na dissociação dos fragmentos A e B.

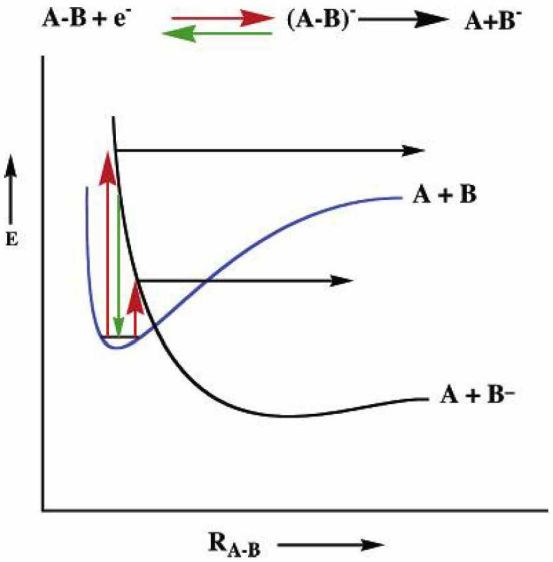


Figura 1.1: Representação esquemática do processo de dissociação (DEA) direta. Ilustração da curva de energia potencial referente à molécula neutra (curva azul) e ao íon $(A-B)^-$ (curva preta), onde R_{A-B} é a distância entre os fragmentos A e B. As flechas indicam a captura do elétron (vermelhas), o decaimento em um processo elástico (verde) e a dissociação da molécula gerando os fragmentos A e B^- (pretas). Figura retirada de [10].

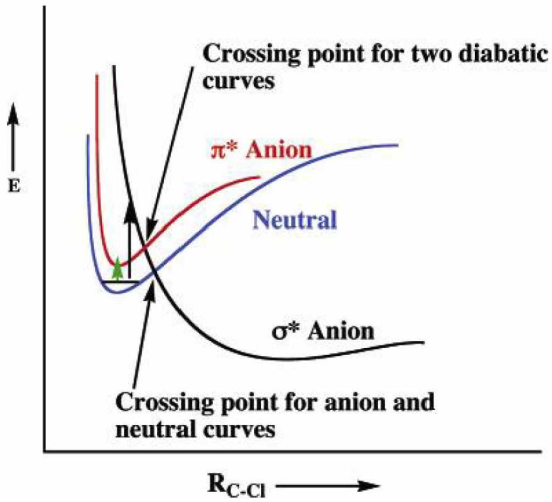


Figura 1.2: Representação esquemática do processo de dissociação (DEA) indireta. Ilustração do estado da molécula neutra (curva azul) e dos estados do ânion σ^* (curva preta) e do ânion π^* (curva vermelha) com relação à ligação A−B que sofre a ruptura. Figura retirada de [10].

No caso do DNA, em particular, a captura do elétron é local [11], o que indica que esta ocorre em uma de suas subunidades e independe de sua estrutura molecular complexa. Logo, isto permite estudar separadamente seus constituintes e subunidades, como também moléculas precursoras ou semelhantes à esta e de interesse biológico. Consequentemente, tal fato motivou a realização de diversos estudos, experimentais e

teóricos, nesta área [12–19]. Decorreu-se então uma busca por caracterizar as ressonâncias presentes nestas moléculas, a fim de enriquecer o conhecimento sobre o processo através do qual se dá a dissociação.

Neste trabalho apresentamos as seções de choque calculadas para o espalhamento elástico de elétrons a baixas energias por moléculas de cianetos, sendo estas os cianetos de: metila (CH_3CN); etila (CH_3CH_2CN); propila (C_3H_7CN); isopropila (i-C_3H_7CN); butila (C_4H_9CN); e terc-butila (t-C_4H_9CN). Foram também realizados os cálculos para a molécula de nitrobenzeno ($C_6H_5NO_2$). Para tal, foi utilizado o método Schwinger multicanal (SMC, do inglês *Schwinger multichannel method*) [20, 21] implementado com pseudopotenciais (SMCPP) [22] de Bachelet, Hamann e Schlüter [23]. Exibe-se então os resultados em dois níveis de aproximações. Na aproximação estático-troca não se consideram as deformações da nuvem eletrônica da molécula alvo devido à passagem do elétron incidente. Por outro lado, na aproximação estático-troca mais polarização é levada em conta a distorção da nuvem eletrônica e, portanto, esta aproximação é mais relevante a baixas energias. Além disso, decorrente do fato de todas as moléculas aqui consideradas exibirem um momento de dipolo permanente, o qual gera um potencial de longo alcance que não é bem descrito pelo método SMC, fizemos uso ainda do procedimento *Born-closure* onde adiciona-se os efeitos desse potencial de longo alcance às seções de choque.

O grupo dos cianetos é caracterizado por moléculas portadoras do radical $-C \equiv N$, podendo ser tanto orgânicas quanto inorgânicas. Em sua maioria, são conhecidas por sua alta toxicidade quando em contato com o organismo humano. A exemplo, vários polímeros sintéticos, como o nylon e plásticos, quando em combustão podem produzir o cianeto de hidrogênio (HCN) gasoso, sendo este o mais tóxico entre os cianetos [24, 25]. Portanto, no caso de vítimas de incêndio, estas podem ser afetadas tanto pelo monóxido de carbono quanto pelo cianeto de hidrogênio. Devido a este problema ambiental, uma vez que indústrias acabam por poluir o meio com compostos que apresentam traços de cianetos, há uma gama de estudos conduzidos com o intuito de encontrar uma maneira de degradar estas moléculas [26–28].

Descobertas recentes reportaram a presença de moléculas de cianetos em meio interestelar, informação esta bastante relevante pois acredita-se que os cianetos são

precursores dos aminoácidos [29], os quais são elementos cruciais para a formação de proteínas e da vida em si. Disto decorre a hipótese da origem da vida ter ocorrido em meio interestelar. A maioria dos cianetos aqui considerados foram identificados em regiões distintas no espaço. O cianeto de metila foi detectado na nuvem molecular de Orion [30] e nos chamados *hot cores*[2] de regiões de formação de estrelas massivas [31]. Em outra região composta por uma nuvem gasosa gigante em nossa galáxia, conhecida como Sagittarius B2, foram identificadas as moléculas de cianeto de etila [32, 33], cianeto de propila [34] e, de seu isômero, cianeto de isopropila [35]. Portanto, o conhecimento do modo como estas moléculas prebióticas[3] interagem com a matéria torna-se relevante. Sabe-se que estas regiões são frequentemente atingidas por raios cósmicos, o que inclui radiações ionizantes como fótons, elétrons e íons. Deste modo, o estudo de colisões de elétrons por essas moléculas é motivado com o intuito de identificar e caracterizar suas ressonâncias, sendo estas as informações chave para o entendimento do mecanismo responsável pela dissociação destas moléculas, acarretando na produção de subprodutos, os quais interagem com o meio, sendo este propício a ocorrência de colisões uma vez que trata-se de um ambiente de alta densidade. Em suma, este pode ser considerado um ponto de partida para o entendimento da evolução da nuvem molecular, bem como da formação de um vasto e abundante conjunto de moléculas importantes ali presentes, juntamente com a complexidade inerente a estas.

O estudo do espalhamento de elétrons para este grupo de moléculas é raro. Encontram-se na literatura somente resultados em que são considerados apenas seções de choque de ionização [36], onde o espalhamento decai em um único canal aberto sendo este o de ionização, ou resultados obtidos para o espalhamento dissociativo para algumas destas moléculas [37, 38]. Todavia, não há dados para o espalhamento elástico de elétrons por cianetos a baixas energias com os quais possamos comparar os resultados apresentados neste trabalho. Com exceção ao cianeto de metila, sendo a única molécula destas a possuir dados obtidos experimentalmente através da técnica de espectroscopia eletrônica de transmissão, indicando a presença de uma ressonância em torno de $2,8$ eV [39, 40], e

[2]Região de alta densidade em meio a nuvem molecular.
[3]Moléculas prebióticas são aquelas que, de alguma forma, podem estar relacionadas com a origem da vida.

cálculos teóricos para o espalhamento elástico, efetuados através do método da matriz-R por Fujimoto *et al.* [41], posicionando tal ressonância em 2, 38 eV. Desta maneira, torna-se clara a nossa intenção de identificar e caracterizar as posições das ressonâncias π^* para todos os cianetos.

No entanto, sabe-se ainda que estes sistemas possuem uma grande semelhança com as moléculas de alcanos, nas quais a substituição de um átomo de hidrogênio por um radical $-CN$ dá origem às moléculas de cianeto. Decorrente desta informação, tanto os alcanos quanto os álcoois (onde substituiu-se um hidrogênio pelo grupo OH) e os amino-alcanos (originados da substituição de um hidrogênio pelo grupo NH_2) apresentam uma ressonância σ^* posicionada aproximadamente em torno da energia igual a 10 eV. Esta região, por sua vez, exibe contribuição majoritária de uma determinada onda parcial, a qual é identificada em sua seção de choque diferencial e difere de uma molécula para outra. Com o estudo do espalhamento elástico de elétrons de baixa energia por moléculas de alcanos: metano (CH_4), etano (C_2H_6), propano (C_3H_8), butano (C_4H_{10}) e iso-butano (i-C_4H_{10}) [42–46]; por moléculas de álcoois: metanol (CH_3OH), etanol (CH_3CH_2OH), propanol (C_3H_7OH), isopropanol (i-C_3H_7OH), butanol (C_9H_9OH) e terc-butanol (t-C_4H_9OH) [47–50]; e, por fim, o espalhamento por moléculas de amino-alcanos: metilamina (CH_3NH_2), etilamina ($CH_3CH_2NH_2$), propilamina ($C_3H_7NH_2$), isopropilamina (i-$C_3H_7NH_2$), butilamina ($C_4H_9NH_2$) e terc-butilamina ($C_4H_9NH_2$) [51–53]; todos estes cálculos sugerem a existência de uma relação entre o padrão de onda presente na seção de choque diferencial na região da ressonância σ^* e o tipo de cadeia que a respectiva molécula possui. Com algumas exceções à regra, geralmente o que se encontra é que as moléculas de cadeia linear[4] resultam em um padrão de onda f e nas moléculas de cadeia ramificada[5] identifica-se o padrão de onda d.

O padrão de onda, o qual é possível observar na seção de choque diferencial, está associado à onda parcial que possui maior contribuição para o espalhamento do elétron incidente na região de dada energia. Este processo de identificação se dá analisando os

[4]Sistemas considerados de cadeia linear possuem a presença de somente carbonos primários (um carbono faz uma única ligação com outro átomo de carbono) e/ou secundários (um carbono faz ligação com outros dois átomos de carbono), de modo que a cadeia apresente apenas duas extremidades.

[5]Sistemas considerados de cadeia ramificada possuem a presença de carbonos terciários (um carbono faz ligação com outros três átomos de carbono) e/ou quaternários (um carbono faz ligação com outros quatro átomos de carbono), de modo que a cadeia apresente três ou mais extremidades.

mínimos presentes na seção de choque diferencial. Isto se deve ao fato da amplitude de espalhamento, sendo esta uma quantidade física importante à descrição do espalhamento, a qual será descrita mais adiante, quando decomposta em ondas parciais [54], é escrita em termos de harmônicos esféricos, ou seja, exibe dependência direta com os polinômios de Legendre. O módulo quadrado destes polinômios, quando graficado (vide figura 1.3) para diferentes valores do número quântico l, apresenta um número de mínimos bem definido. Por exemplo, para $l = 1$ teremos um mínimo centrado em 90° e um padrão de onda p; para $l = 2$ teremos dois mínimos centrados nos ângulos 55° e 126° e o padrão é dito d, para $l = 3$ teremos três mínimos centrados em torno de 39°, 90° e 141° e o padrão de onda será f; e assim por diante para os demais valores de l. Sabendo-se que a seção de choque diferencial é proporcional ao módulo quadrado da amplitude de espalhamento, sua dependência em polinômios de Legendre torna a discussão acima válida para as seções de choque diferenciais.

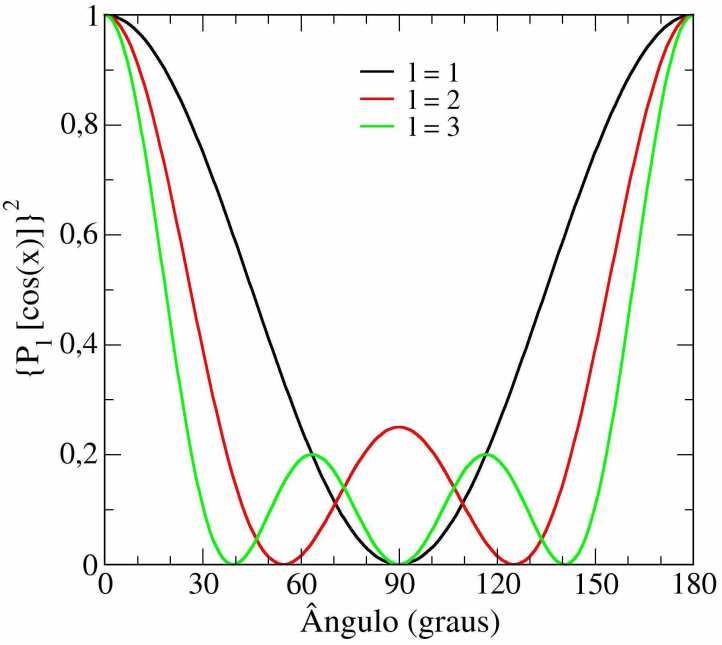


Figura 1.3: Polinômios de Legendre ao quadrado para os valores do número quântico l iguais a 1, 2 e 3.

Logo, nosso próximo objetivo com o estudo do espalhamento por moléculas de cianetos é o de descobrir se estes também apresentam uma relação entre os padrões de onda e a forma de suas cadeias moleculares, assim como os alcanos, álcoois e amino-alcanos. E, ao final, identificar similaridades entre esta gama de moléculas.

Nitro compostos são definidos por possuir um ou mais grupos funcionais

NO_2, consequentemente são moléculas com maior eletronegatividade, devido ao orbital desocupado deste radical encontrar-se em energias baixas. São compostos usados industrialmente como explosivos [55], dos quais através de resultados de DEA Havey *et al.* [56] demonstraram que medindo as energias dos sinais associados ao fragmento NO_2^-, após a dissociação, para 25 nitro-aromáticos distintos é possível distinguir os isômeros estruturais destes nitro compostos, com o objetivo de efetuar a detecção de explosivos. A molécula de nitrobenzeno também é usada na produção de anilina para corantes.

O espalhamento de elétrons por moléculas de nitrobenzeno já vem sendo estudado desde os anos 1960, onde Christophorou *et al.* [57] realizaram o primeiro experimento de captura eletrônica dissociativa (DEA) para esta molécula. Com o passar dos anos, o número de publicações para este processo aumentou e foi descobrindo-se um número maior de íons fragmentados, resultantes da dissociação do nitrobenzeno. Não somente isto, mas as energias dos sinais associados a cada íon se aprimorou e hoje estão em muito boa concordância [58–61]. A informação relevante é que, em todos estes experimentos, o fragmento iônico mais abundante encontrado é o NO_2^-, fragmento para o qual a DEA exibe picos em energias bastante próximas às ressonâncias da molécula indicando, deste modo, que o processo de dissociação inicia-se via captura do elétron em um orbital vazio do alvo molecular (uma ressonância).

Referente ao espalhamento não dissociativo, nos anos 1970, Mathur e Hasted [62] realizaram um experimento de transmissão eletrônica e reportaram a existência de quatro estruturas ressonantes para o nitrobenzeno. Em um estudo mais recente, Modelli e Venuti [59], via espectroscopia por transmissão eletrônica, reportaram a existência do mesmo número de ressonâncias, porém em energias distintas. Com uma análise mais detalhada que o estudo anterior, este identificou as duas ressonâncias em menores energias como sendo ressonâncias puramente de forma π^* (oriundas das simetrias A_2 e B_1), enquanto que as ressonâncias restantes foram ditas como uma mistura de ressonâncias de forma e de caroço excitado[6].

Não há na literatura seções de choque para o espalhamento elástico por moléculas

[6] A distinção entre ambas será descrita no Capítulo 2, mas basicamente a energia destes dois tipos de ressonância encontra-se acima do chamado estado pai. Na ressonância de forma o estado pai é o estado fundamental da molécula, enquanto que na ressonância de caroço excitado o estado pai é um estado excitado da molécula.

de nitrobenzeno com as quais possamos comparar os resultados mas, para tal, há a possibilidade de comparação com moléculas semelhantes. O nitrobenzeno é obtido a partir da molécula de benzeno pela substituição de um hidrogênio deste último pelo radical $-NO_2$. A molécula de benzeno possui dois orbitais desocupados $\pi^*(e_{2u})$ degenerados e frequentemente associados à sua primeira ressonância a baixas energias, mas no momento em que substitui-se um hidrogênio do benzeno pelo grupo NO_2 para gerar o nitrobenzeno, há uma quebra de simetria e perda da degenerescência dos LUMOs[7] (orbital desocupado de mais baixa energia). O benzeno apresenta suas ressonâncias posicionadas, experimentalmente, em torno de 1,1 e 4,8 eV [63]. Consequentemente, esperamos a separação da primeira ressonância do benzeno em duas ressonâncias distintas na molécula de nitrobenzeno.

Nosso objetivo é, portanto, identificar e caracterizar as ressonâncias para a molécula de nitrobenzeno, associando-as aos orbitais desocupados prováveis do elétron incidente se alojar temporariamente, e relacioná-las com as posições das ressonâncias da molécula de benzeno, assim como com os seus orbitais desocupados.

A estrutura deste trabalho está organizada da seguinte maneira: no capítulo seguinte é realizada toda a descrição teórica pertinente ao problema de espalhamento e da estrutura eletrônica da molécula alvo, a qual é realizada pelo método de Hartree-Fock dentro da aproximação de núcleos fixos de Born-Oppenheimer. No Capítulo 2 apresentamos e discutimos os resultados para as moléculas de cianetos, primeiramente apresentando cada uma individualmente e ao final realizando a comparação geral entre elas. Já no Capítulo 3, apresentamos e discutimos os resultados para a molécula de nitrobenzeno, identificando seus orbitais e comparando com aqueles de moléculas semelhantes. Finalmente, no Capítulo 5 é efetuada a conclusão geral do trabalho e toda a informação obtida ao longo deste.

[7] Do inglês, *lowest unoccupied molecular orbital.*

Capítulo 2

Descrição Teórica

A base fundamental para o entendimento do problema de espalhamento de elétrons por moléculas aqui trabalhado está apresentada neste capítulo. Antes de mais nada, necessita-se compreender a estrutura eletrônica do alvo e, para tal, realiza-se a descrição deste dentro da aproximação de Hartree-Fock. Dito isto, na sequência é feita a descrição geral do espalhamento elétron-molécula, no qual utilizamo-nos do método Schwinger multicanal para efetuar os cálculos aqui apresentados. Decorrem deste as explicações da implementação dos pseudopotenciais, utilizados a fim de diminuir o custo computacional elevado do problema, e das aproximações estático-troca e estático-troca mais polarização, bem como a construção do espaço de configurações, gerado com excitações da molécula alvo e representadas por orbitais virtuais modificados. Por fim, ilustra-se o modo como o procedimento *Born-closure* é realizado e incluso nos cálculos, e, de maneira sucinta, são discutidas as características de um processo ressonante.

No decorrer deste capítulo empregou-se o conjunto de unidades atômicas, de modo que:

$$\hbar = m_e = e = 1, \tag{2.1}$$

onde $\hbar$ representa a constante de Planck dividida pelo fator 2π, m_e é a massa do elétron e e sua carga elementar. Consequentemente, temos a energia dada pela unidade de hartree, a qual se relaciona da seguinte maneira: 1 hartree $\simeq 27,21$ eV. Dito isto, as seções de choque são indicadas em unidades do raio de Born ao quadrado (a_0^2) ou, eventualmente, também apresentadas em ângstron ao quadrado ($\mathring{A}^2$).

2.1 Descrição do alvo

Antecedendo ao problema de espalhamento em si, há a necessidade de conhecer e descrever a estrutura eletrônica da molécula alvo, seus estados iniciais e finais. Para tal, utilizamos o método de Hartree-Fock (HF) dentro da aproximação de Born-Oppenheimer [64], onde leva-se em conta o fato de que a massa do elétron é ordens de grandeza menor que a do núcleo e, portanto, o movimento nuclear (vibração e rotação) é considerado muito mais lento quando comparado com o eletrônico (colisão e excitação eletrônica) [9]. Assim, desacoplam-se estes movimentos fixando as coordenadas nucleares. Logo, o problema resultante é o de descrever N elétrons em um campo eletrostático de M núcleos. O Hamiltoniano molecular então separa-se em dois termos:

$$H = H_{el} + V_{Nuc-Nuc}, \tag{2.2}$$

sendo H_{el} o Hamiltoniano eletrônico e $V_{Nuc-Nuc}$ o potencial de repulsão entre os núcleos. Ambos têm suas expressões apresentadas abaixo:

$$H_{el} = -\sum_{i=1}^{N} \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i=1}^{N}\sum_{A=1}^{M} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N} \frac{1}{r_{ij}} \tag{2.3}$$

e

$$V_{Nuc-Nuc} = \sum_{A=1}^{M}\sum_{B>A}^{M} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}, \tag{2.4}$$

onde o termo $-\frac{1}{2}\nabla_i^2$ é o operador de energia cinética do i-ésimo elétron, $\frac{1}{r_{iA}}$ é o operador de energia potencial (atrativo) de interação entre o i-ésimo elétron e o A-ésimo núcleo, $\frac{1}{r_{ij}}$ é o operador de energia potencial (repulsivo) de interação entre o i-ésimo elétron e o j-ésimo elétron e $\frac{1}{r_{AB}}$ é o operador de energia potencial (repulsivo) de interação entre o A-ésimo núcleo e o B-ésimo núcleo, o qual é constante uma vez que considera-se núcleos fixos. Portanto, basta-nos resolver o Hamiltoniano eletrônico.

Na aproximação de Hartree-Fock, a função de onda eletrônica do estado fundamental de um sistema de N elétrons ($|\Phi_0\rangle$) é escrita como o produto antissimetrizado

(determinante de Slater) de funções de uma partícula χ_i, denominados spin-orbitais:

$$|\Phi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{r}_1) & \chi_2(\vec{r}_1) & \cdots & \chi_N(\vec{r}_1) \\ \chi_1(\vec{r}_2) & \chi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \chi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\vec{r}_N) & \chi_2(\vec{r}_N) & \cdots & \chi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \tag{2.5}$$

em que $(N!)^{-1/2}$ corresponde a constante de normalização. Por outro lado, cada spin-orbital χ_i resulta do produto entre uma função espacial de um elétron ψ_i (orbital molecular) e a parte de spin, $\alpha(\omega)$ (*up*) ou $\beta(\omega)$ (*down*), como mostra-se na equação 2.6. Note que temos três coordenadas espaciais $\vec{r}$ e uma coordenada de spin ω, portanto cada spin-orbital depende de quatro coordenadas combinadas em $\vec{x}$.

$$\chi(\vec{x}) = \begin{cases} \psi(\vec{r})\alpha(\omega) \\ \psi(\vec{r})\beta(\omega) \end{cases} \tag{2.6}$$

O valor esperado para a energia eletrônica do estado fundamental (E_0) é o valor médio de H_{el} para o estado $|\Phi_0\rangle$, ou seja, é dada por:

$$E_0 = \langle \Phi_0 \mid H_{el} \mid \Phi_0 \rangle. \tag{2.7}$$

Neste ponto, aplica-se o princípio variacional, em que esta energia será um funcional dos spin-orbitais ($E_0[\{\chi_j\}]$). De modo a identificar o melhor conjunto de spin-orbitais $\{\chi_j\}$ que minimizam esta energia, impõe-se que estes spin-orbitais permaneçam ortonormais entre si:

$$\int \chi_j^*(\vec{x}_1)\chi_k(\vec{x}_1)d\vec{x}_1 = [j|k] = \delta_{jk}, \tag{2.8}$$

e, desta maneira, este cálculo deve ser efetuado sob o seguinte vínculo:

$$[j|k] - \delta_{jk} = 0. \tag{2.9}$$

Portanto, construímos o funcional para os spin-orbitais, o qual está sujeito à restrição acima, da seguinte forma:

$$\mathcal{L}[\{\chi_j\}] = E_0[\{\chi_j\}] - \sum_{j=1}^{N}\sum_{k=1}^{N}\varepsilon_{kj}([j|k] - \delta_{jk}), \tag{2.10}$$

onde ε_{kj} são os multiplicadores de Lagrange. Este apresentará seu valor mínimo a partir da imposição de que $\delta\mathcal{L}[\{\chi_j\}] = 0$, ou, em outros termos, exige-se a condição de que este funcional seja estacionário sob pequenas variações do tipo $\chi_j \longrightarrow \chi_j + \delta\chi_j$. Ao final, obtém-se um conjunto de N equações integro-diferenciais acopladas não lineares para os spin-orbitais, denominadas equações de Hartree-Fock [64] para um elétron ocupando o spin-orbital j:

$$f(1)\chi_j(\vec{x}_1) = \varepsilon_j\chi_j(\vec{x}_1), \qquad j = 1, 2, ..., N. \tag{2.11}$$

Considerando sistemas de camada fechada, nos quais cada orbital é ocupado por dois elétrons de spins opostos e resultando sempre em um singleto ($S = 0$), é feita a soma sobre as coordenadas de spin. Logo, obtém-se um conjunto de $N/2$ equações dependentes apenas das coordenadas espaciais:

$$f(1)\psi_j(\vec{r}_1) = \varepsilon_j\psi_j(\vec{r}_1); \qquad j = 1, 2, ..., N/2, \tag{2.12}$$

sendo ε_j a energia do j-ésimo orbital e $f(1)$ o operador de Fock (Hamiltoniano efetivo) referente ao elétron 1 [65], dado por:

$$f(1) = h(1) + v^{HF}(1). \tag{2.13}$$

O primeiro termo, $h(1)$, descreve a energia cinética e energia potencial de interação do elétron 1 com os núcleos e o segundo termo, $v^{HF}(1)$, é o potencial de Hartree-Fock, equivalente ao potencial que o elétron 1 sente devido aos outros $(N-1)$ elétrons. Ambos são expressos nas equações abaixo:

$$h(1) = -\frac{\nabla_1^2}{2} - \sum_{A=1}^{M} \frac{Z_A}{r_{1A}} \tag{2.14}$$

e

$$v^{HF}(1) = \sum_{j=1}^{N/2} [2J_j(1) - K_j(1)], \tag{2.15}$$

em que $J_j(1)$ e $K_j(1)$ são os operadores de Coulomb e de troca, respectivamente, definidos como:

$$J_j(\vec{r}_1)\psi_i(\vec{r}_1) = \left[\int d\vec{r}_2 \psi_j^*(\vec{r}_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_j(\vec{r}_2)\right]\psi_i(\vec{r}_1) \tag{2.16}$$

e

$$K_j(\vec{r}_1)\psi_i(\vec{r}_1) = \left[\int d\vec{r}_2 \psi_j^*(\vec{r}_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_i(\vec{r}_2)\right]\psi_j(\vec{r}_1). \tag{2.17}$$

Observe que, por meio das equações 2.16 e 2.17, o operador de Fock depende das soluções $\psi_j(\vec{r})$ da equação de autovalores 2.12 indicando, desta maneira, que o problema deve ser resolvido de forma iterativa.

Para solucionar a equação 2.12, expande-se os orbitais moleculares (desconhecidos) ψ_j como combinações lineares de um conjunto de funções de base (conhecidas) de orbitais atômicos $\{\phi_\mu\}$:

$$\psi_j = \sum_{\mu=1}^{K} C_{\mu j}\phi_\mu, \tag{2.18}$$

onde K é o número de funções de base a serem utilizadas, ou seja, representa a completeza do conjunto $\{\phi_\mu\}$. Este, no entanto, não precisa necessariamente ser ortogonal entre si e, com isto, escreve-se a matriz de *overlap*[1] como:

$$S_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(\vec{r}_1)\phi_\nu(\vec{r}_1). \tag{2.19}$$

Com a expansão dos orbitais moleculares é possível reescrever as equações integro-

[1]Descreve a sobreposição entre o orbital atômico μ e outro ν.

diferenciais 2.12 em um conjunto de funções algébricas, conhecidas como as equações de Hartree-Fock-Roothaan [64]:

$$\sum_{\nu=1}^{K} F_{\mu\nu} C_{\nu j} = \varepsilon_j \sum_{\nu=1}^{K} S_{\mu\nu} C_{\nu j}, \tag{2.20}$$

em que $C_{\nu j}$ é a matriz quadrada $K \times K$ dos coeficientes de expansão, ε_j é a energia associada ao j-ésimo orbital e $F_{\mu\nu}$ é a matriz de Fock, a qual tem os elementos de matriz definidos por:

$$F_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(\vec{r}_1) f(\vec{r}_1) \phi_\nu(\vec{r}_1). \tag{2.21}$$

Esta nada mais é do que a representação matricial do operador de Fock, carregando então o mesmo significado como o operador efetivo de um elétron e, deste modo, pode ser escrito na seguinte forma:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{caroço}} + G_{\mu\nu}, \tag{2.22}$$

onde $H_{\mu\nu}^{\text{caroço}}$ é a representação matricial do Hamiltoniano do núcleo, descrevendo a energia cinética de um elétron e potencial de interação atrativo elétron-núcleo, e $G_{\mu\nu}$ é a matriz envolvendo dois elétrons da matriz de Fock. A matriz do Hamiltoniano nuclear é expressa como a seguinte soma:

$$H_{\mu\nu}^{\text{caroço}} = T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{\text{caroço}}, \tag{2.23}$$

sendo os termos de energia cinética $T_{\mu\nu}$ e de energia potencial $V_{\mu\nu}^{\text{caroço}}$ dados, respectivamente, pelas integrais:

$$T_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(\vec{r}_1) \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 \right] \phi_\nu(\vec{r}_1) \tag{2.24}$$

e

$$V_{\mu\nu}^{\text{caroço}} = \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(\vec{r}_1) \left[-\sum_{A=1}^{M} \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \phi_\nu(\vec{r}_1). \tag{2.25}$$

O termo restante na equação 2.22, isto é, a matriz da interação de dois elétrons $G_{\mu\nu}$ é escrito como:

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu \mid \sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda \mid \sigma\nu) \right], \tag{2.26}$$

em que $P_{\lambda\sigma}$ é definido como a matriz densidade de carga:

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{q=1}^{N/2} C_{\lambda q} C_{\sigma q}^{*}, \tag{2.27}$$

e a notação $(\mu\nu \mid \sigma\lambda)$ corresponde à integral de dois elétrons:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_\mu^*(\vec{r}_1)\phi_\nu(\vec{r}_1) r_{12}^{-1} \phi_\lambda^*(\vec{r}_2)\phi_\sigma(\vec{r}_2). \tag{2.28}$$

Como a matriz do operador de Fock depende da matriz dos coeficientes C, é preciso resolver o conjunto de equações de Hartree-Fock-Roothaan de maneira auto-consistente. Consequentemente, segue-se uma ordem para tal. Começamos especificando parâmetros do alvo, no caso, indica-se o número de elétrons, coordenadas e número atômico dos núcleos da molécula. De modo a fornecer uma ideia da demanda computacional exigida nestes cálculos, apresentamos na tabela 2.1 o número de elétrons totais e de valência para cada uma das moléculas consideradas nesta dissertação, os quais serão úteis mais a frente.

Tabela 2.1: Número de elétrons totais e de valência de todas as moléculas consideradas neste trabalho. Os cianetos de isopropila e terc-butila são isômeros dos cianetos de propila e butila, exibindo mesma fórmula molecular e, portanto, mesmo número de elétrons que estes.

Moléculas	Total de elétrons	Elétrons de valência
CH_3CN	22	16
CH_3CH_2CN	30	22
C_3H_7CN	38	28
C_4H_9CN	46	34
$C_6H_5NO_2$	64	46

Na sequência, é fornecido o conjunto de funções de base conhecidas $\{\phi_\mu\}$ para representar os orbitais atômicos na expansão 2.18, as quais em geral são funções do tipo gaussianas cartesianas. A vantagem na utilização destas funções está no fato de que o produto de duas funções gaussianas, centradas nos pontos $\vec{a}$ e $\vec{b}$, resulta em uma terceira função gaussiana, centrada entre estes dois pontos, e isto simplifica o cálculo das integrais de dois elétrons. A forma dessas funções é dada por:

$$\lambda^{\alpha}_{lmn} = N_{lmn}(x - x_0)^l (y - y_0)^m (z - z_0)^n e^{-\alpha|\vec{r}-\vec{r}_0|^2}, \tag{2.29}$$

em que N é um fator de normalização, $\vec{r}$ é a posição espacial, $\vec{r}_0 = (x_0, y_0, z_0)$ é a posição onde a função está centrada, α é o expoente da parte gaussiana e o conjunto de números $\{l, m, n\}$ são os expoentes da parte cartesiana[2].

A seguir, calculam-se as integrais moleculares, $S_{\mu\nu}$, $H^{\text{caroço}}_{\mu\nu}$ e $(\mu\nu \mid \sigma\lambda)$. Então, a partir de um conjunto inicial de coeficientes $C^{(1)}_{\mu j}$ é possível construir a matriz de Fock e, resolvendo o problema de autovalor, obtém-se as energias ε_j e um novo conjunto de coeficientes $C^{(2)}_{\mu j}$. Uma nova matriz de Fock é construída a partir dos novos coeficientes, resolve-se novamente a equação de autovalor e um terceiro conjunto de coeficientes é gerado. Este processo se repete até o momento em que ocorra a convergência da energia eletrônica do estado fundamental do alvo, a qual assume a seguinte forma:

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} P_{\nu\mu}(H^{\text{caroço}}_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}). \tag{2.30}$$

Para a energia total do sistema basta lembrar da equação 2.2, onde levamos em conta a aproximação de núcleos fixos. Ou seja, a energia total é obtida através da soma entre a energia eletrônica e a energia de repulsão núcleo-núcleo (termo constante):

$$E_{tot} = E_0 + \sum_{A=1}^{M} \sum_{B>A}^{M} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}. \tag{2.31}$$

Por fim, vale notar que em momento algum considerou-se a correlação entre os elétrons. Isto ocorre pois tratamos o problema considerando que o elétron sente o potencial

[2] A soma destes números determina o tipo da função utilizada. No caso em que $l + m + n = 0$ temos uma função do tipo s, se $l + m + n = 1$ temos uma função do tipo p, se $l + m + n = 2$ temos uma função do tipo d, e assim por diante.

médio de todos os outros elétrons sobre ele, perdendo a informação da interação individual com cada um deles. Portanto, a energia do estado fundamental, obtida através do método de Hartree-Fock, será sempre maior do que a sua energia exata.

2.2 Descrição do espalhamento

Uma colisão é descrita como um feixe de partículas incidindo em um alvo e, então, ocorre a interação entre ambos, ocasionando no espalhamento dessas partículas, as quais são capturadas por um detector localizado em uma região suficientemente afastada do ponto onde ocorreu a colisão, como indicado de forma esquemática na figura 2.1.

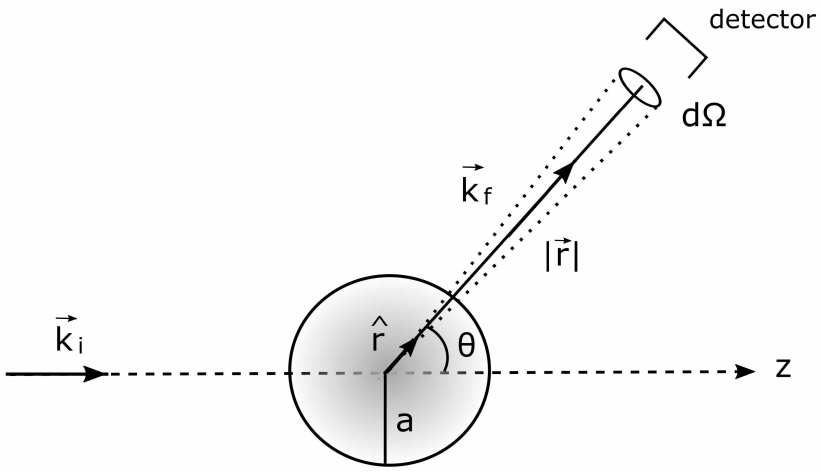


Figura 2.1: Representação esquemática da colisão entre um elétron incidindo com momento linear inicial $\vec{k}_i$ em um alvo molecular, que possui um potencial de alcance a. Após a interação, o elétron do contínuo é espalhado por um ângulo θ e momento linear final $\vec{k}_f$.

Como resultado da interação elétron-molécula, alguns processos podem se desdobrar após este. O primeiro é o espalhamento elástico, situação em que após a colisão o elétron espalhado permanece com a mesma energia de incidência, sem alterar o estado inicial da molécula alvo:

$$e^- + (AB) \longrightarrow e^- + (AB). \tag{2.32}$$

Caso contrário, quando o elétron espalhado transfere parte de sua energia para os graus de liberdade da molécula, tem-se o espalhamento inelástico, o qual afeta a estrutura

interna do alvo molecular. Há a possibilidade deste passar a um estado eletrônico excitado:

$$e^- + (AB) \longrightarrow e^- + (AB)^*, \tag{2.33}$$

ou, ainda, de sofrer o processo de ionização, onde um ou mais elétrons da molécula são ejetados durante a colisão, deixando-a em um estado ionizado:

$$e^- + (AB) \longrightarrow 2e^- + (AB)^+. \tag{2.34}$$

Por fim, outro desdobramento possível é a formação de um íon negativo temporário (ressonância) em energia bem definida e este pode decair em um processo elástico ou ainda ocasionar a dissociação da molécula:

$$e^- + (AB) \longrightarrow (AB)^- \longrightarrow e^- + A + B. \tag{2.35}$$

Cada uma dessas possibilidades de estados finais do sistema representa um canal de espalhamento, podendo ser aberto ou fechado e o que define isto é a lei de conservação da energia total do sistema, dada por:

$$E = E_i + \frac{k_i^2}{2} = E_f + \frac{k_f^2}{2}, \tag{2.36}$$

sendo $E_{i(f)}$ a enegia inicial (final) da molécula, $\vec{k}_{i(f)}$ o momento linear inicial (final) do elétron e E a energia total da colisão. Note que no caso em que se considera um espalhamento elástico, o momento linear final do elétron incidente se mantém igual ao inicial ($|\vec{k}_f| = |\vec{k}_i| = k$).

Isto dito, um canal aberto é aquele que satisfaz a equação 2.36, enquanto que um canal fechado viola a conservação de energia. Quando mais de um canal é aberto o fenômeno é chamado de um processo multicanal.

2.2.1 A equação de Lippmann-Schwinger

O Hamiltoniano de espalhamento, independente do tempo, para o sistema de $(N+1)$ elétrons e M núcleos pode ser escrito como:

$$H_{N+1} = H_0 + V, \tag{2.37}$$

onde

$$V = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_i|} - \sum_{A=1}^{M} \frac{Z_A}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_A|}, \tag{2.38}$$

e

$$H_0 = H_N + T_{N+1}. \tag{2.39}$$

Logo, fica claro que V é o potencial de interação elétron-molécula e H_0 é o Hamiltoniano do sistema não perturbado, sendo H_N o Hamiltoniano da molécula alvo[3] e T_{N+1} o operador energia cinética associado ao elétron incidente, representado por:

$$T_{N+1} = -\frac{1}{2}\nabla^2_{N+1}. \tag{2.40}$$

Busca-se então a função de onda estacionária do espalhamento, a qual deve satisfazer a equação de Schrödinger:

$$\widehat{H}|\Psi\rangle = 0, \tag{2.41}$$

onde $\widehat{H} = E - H_{N+1}$ e E é a energia total da colisão (equação 2.36).

Olhando primeiro a parte do problema em que não há a ação do potencial ($V = 0$), recaímos na seguinte equação de autovalores:

$$H_0|S_{\vec{k}_i}\rangle = \left(E_i + \frac{k_i^2}{2}\right)|S_{\vec{k}_i}\rangle, \tag{2.42}$$

onde $|S_{\vec{k}_i}\rangle$ é autofunção do Hamiltoniano não perturbado H_0 e composta pela mistura de um estado da molécula alvo $|\Phi_i\rangle$ e uma onda plana associada ao elétron incidente $|e^{i\vec{k}_i\cdot\vec{r}_{N+1}}\rangle$, ou seja:

[3]Obtido via método de Hartree-Fock na aproximação de Born-Oppenheimer e sua expressão é apresentada na equação 2.3.

$$|S_{\vec{k}_i}\rangle = |\Phi_i\rangle \otimes |e^{i\vec{k}_i\cdot\vec{r}_{N+1}}\rangle. \tag{2.43}$$

Passando agora para o caso completo, expresso na equação 2.41 ($V \neq 0$), deve-se considerar a condição de contorno para $r_{N+1} \longrightarrow \infty$, ou seja, fora do alcance do potencial. Neste limite, as autofunções de $\widehat{H}$ exibem o comportamento assintótico:

$$|\Psi_{\vec{k}_i}\rangle \xrightarrow[r_{N+1}\to\infty]{} |S_{\vec{k}_i}\rangle + \sum_{f}^{abertos} f(\vec{k}_f, \vec{k}_i)|\Phi_f\rangle \otimes \left|\frac{e^{ik_f r_{N+1}}}{r_{N+1}}\right\rangle, \tag{2.44}$$

em que i e f indicam o estado inicial e final do sistema, respectivamente; o somatório é realizado sobre os possíveis estados finais (canais abertos)[4]; e $f(\vec{k}_f, \vec{k}_i)$ é denominado de amplitude de espalhamento[5]. Nota-se então que a distâncias relativamente longas a função de onda de espalhamento é dada, como mostra-se na figura 2.2, pela superposição da onda plana incidente associada ao elétron do contínuo e uma onda esférica divergindo da região do alvo, a qual é modulada pela amplitude de espalhamento. Portanto, o segundo termo da equação 2.44 contém toda a informação relacionada ao processo de espalhamento.

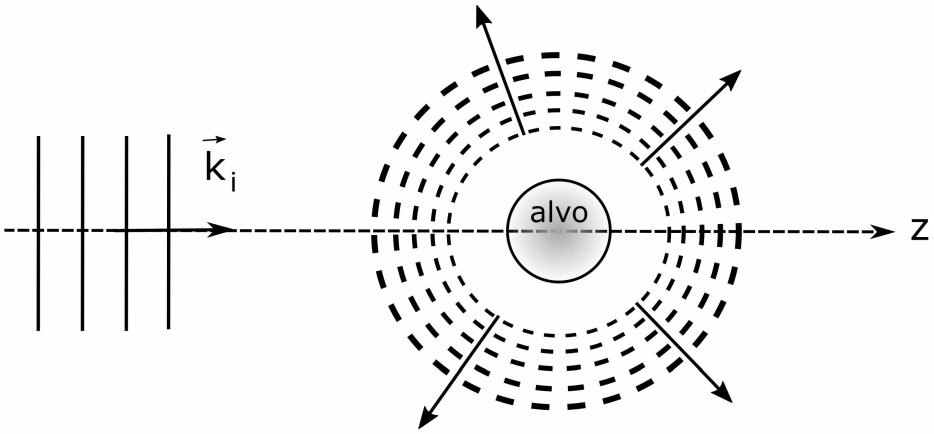


Figura 2.2: Representação da condição assintótica do problema, dada pela equação 2.44, onde uma onda plana com vetor de onda $\vec{k}_i$ incide sobre o alvo resultando em ondas esféricas emergentes desta região.

A solução geral da equação 2.41 será, portanto, a solução da equação homogênea

[4]Como trabalhamos somente com espalhamento elástico, há somente um canal aberto.

[5]Quantidade importante em qualquer cálculo de espalhamento, uma vez que está diretamente relacionada à seção de choque diferencial por:

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

($|S_{\vec{k}_i}\rangle$) somada a uma solução particular do problema, a qual pode ser obtida através do método da função de Green. Esta recebe o nome de equação de Lippmann-Schwinger:

$$| \Psi^{(\pm)}_{\vec{k}_{i,f}}\rangle = | S_{\vec{k}_{i,f}}\rangle + G_0^{(\pm)} V \mid \Psi^{(\pm)}_{\vec{k}_{i,f}}\rangle, \tag{2.45}$$

em que o super índice $(\pm)$ está associado à forma da função de onda de espalhamento na região assintótica, sendo $(+)$ correspondente a uma onda plana mais uma onda emergente do alvo e $(-)$ a uma onda plana mais uma onda convergente do alvo. Ou seja, formalmente possuímos duas soluções matemáticas possíveis para o problema, porém só há uma solução física e esta é dada pelo índice $(+)$. O operador de Green, $G_0^{(\pm)}$, associado ao operador $\widehat{H}$ que aparece na equação 2.45, carrega em si o comportamento assintótico necessário e é expresso como:

$$G_0^{(\pm)} = \lim_{\varepsilon \to 0} \frac{1}{E - H_0 \pm i\varepsilon}. \tag{2.46}$$

2.2.2 O Princípio Variacional de Schwinger

Considerando a equação de Lippmann-Schwinger (equação 2.45) e multiplicando-a por um potencial V, esta pode ser reescrita na forma:

$$A^{(\pm)} |\Psi^{(\pm)}_{\vec{k}_{i,f}}\rangle = V |S_{\vec{k}_{i,f}}\rangle, \tag{2.47}$$

sendo

$$A^{(\pm)} = V - V G_0^{(\pm)} V. \tag{2.48}$$

Sabemos que a equação 2.45 possui duas soluções, obtidas de modo em que leva-se em conta a condição de contorno do problema (indicadas pelos super índices $(+)$ e $(-)$, respectivamente) e feitas algumas manipulações [54]. Portanto, a amplitude de espalhamento apresenta-se em duas expressões, dadas por:

$$f(\vec{k}_f, \vec{k}_i) = -\frac{1}{2\pi} \langle S_{\vec{k}_f} | V | \Psi^{(+)}_{\vec{k}_i} \rangle \tag{2.49}$$

e

$$f(\vec{k}_f, \vec{k}_i) = -\frac{1}{2\pi}\langle \Psi^{(-)}_{\vec{k}_f} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle. \tag{2.50}$$

No entanto, ainda é possível distinguir uma terceira expressão, quando substituímos a equação 2.47 em 2.50:

$$f(\vec{k}_f, \vec{k}_i) = -\frac{1}{2\pi}\langle \Psi^{(-)}_{\vec{k}_f} | A^{(+)} | \Psi^{(+)}_{\vec{k}_i} \rangle. \tag{2.51}$$

Combinando as equações 2.49, 2.50 e 2.51 obtém-se um funcional para a amplitude de espalhamento:

$$[f(\vec{k}_f, \vec{k}_i)] = -\frac{1}{2\pi}\left[\langle S_{\vec{k}_f} | V | \Psi^{(+)}_{\vec{k}_i} \rangle + \langle \Psi^{(-)}_{\vec{k}_f} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle - \langle \Psi^{(-)}_{\vec{k}_f} | A^{(+)} | \Psi^{(+)}_{\vec{k}_i} \rangle\right], \tag{2.52}$$

sendo este nomeado como a forma bilinear do princípio variacional de Schwinger [54]. Uma vez que as funções de onda ($|\Psi^{(+)}_{\vec{k}_i}\rangle$ e $\langle \Psi^{(-)}_{\vec{k}_f}|$) sejam exatas, a amplitude de espalhamento também o será.

Portanto, coloca-se a imposição de que este funcional seja estacionário ($\delta[f(\vec{k}_f, \vec{k}_i)] = 0$) em relação a variações arbitrárias da função de onda. Neste caso, primeiramente tomando-se as variações $|\Psi^{(+)}_{\vec{k}_i}\rangle \longrightarrow |\Psi^{(+)}_{\vec{k}_i}\rangle + |\delta\Psi^{(+)}_{\vec{k}_i}\rangle$ na equação 2.52 e considerando somente os termos de primeira ordem, temos:

$$\delta[f(\vec{k}_f, \vec{k}_i)] = -\frac{1}{2\pi}\left[\langle S_{\vec{k}_f} | V - \langle \Psi^{(-)}_{\vec{k}_f} | A^{(+)}\right] |\delta\Psi^{(+)}_{\vec{k}_i}\rangle = 0. \tag{2.53}$$

De modo equivalente, para as variações $\langle \Psi^{(-)}_{\vec{k}_f}| \longrightarrow \langle \Psi^{(-)}_{\vec{k}_f}| + \langle \delta\Psi^{(-)}_{\vec{k}_f}|$, temos:

$$\delta[f(\vec{k}_f, \vec{k}_i)] = \frac{1}{2\pi}\langle \delta\Psi^{(-)}_{\vec{k}_f}| \left[V|S_{\vec{k}_i}\rangle - A^{(+)}|\Psi^{(+)}_{\vec{k}_i}\rangle\right] = 0. \tag{2.54}$$

Logo, para que a equação 2.54 seja nula, a função de onda deve satisfazer a equação de Lippmann-Schwinger (equação 2.47). Porém, diferindo do caso anterior, aqui a condição para que a equação 2.53 seja nula é dada por:

$$\langle S_{\vec{k}_f}|V = \langle \Psi^{(-)}_{\vec{k}_f}|A^{(+)}. \tag{2.55}$$

Ou seja, pelas equações 2.47 e 2.55, torna-se claro que a amplitude de espalhamento será estacionária somente quando a condição:

$$A^{(+)\dagger} = A^{(-)}, \tag{2.56}$$

for satisfeita. Para que isto ocorra, note que o lado direito da equação 2.45 precisa necessariamente ser antissimétrico, uma vez que a função de onda de espalhamento ($|\Psi^{(+)}_{\vec{k}_i}\rangle$) o é. Para isto, o que é feito é incluir não somente os estados discretos do alvo, mas também seus estados do contínuo [66]. Desta forma, a função de Green ($G_0^{(\pm)}$), antes dada pela equação 2.46, agora é reescrita no espaço de autoestados de $H_0 = H_N + T_{N+1}$ da seguinte maneira:

$$G_0^{(\pm)} = \lim_{\varepsilon \longrightarrow 0} \sum\!\!\!\!\!\!\int_n d^3k \frac{|\ \Phi_n\vec{k}\rangle\langle\Phi_n\vec{k}\ |}{\frac{k_n^2}{2} - \frac{k^2}{2} \pm i\varepsilon}, \tag{2.57}$$

em que usamos $H_0 \mid \Phi_n\vec{k}\rangle = (E_n + \frac{k_n^2}{2}) \mid \Phi_n\vec{k}\rangle$ e o símbolo $\sum\!\!\!\!\!\!\int_n$ denota a soma sobre todos os estados discretos do alvo e uma integração sobre todos os estados do contínuo.

Dito isto, a função de onda de espalhamento pode então ser expandida em um conjunto de funções de base conhecidas $\{\chi_m\}$:

$$|\Psi^{(+)}_{\vec{k}_i}\rangle = \sum_m a_m^{(+)}(\vec{k}_i)|\chi_m\rangle \tag{2.58}$$

e

$$\langle \Psi^{(-)}_{\vec{k}_f}| = \sum_n a_n^{(-)*}(\vec{k}_f)\langle\chi_n|, \tag{2.59}$$

em que os coeficientes da expansão, $a_m^{(+)}$ e $a_n^{(-)*}$, são parâmetros variacionais. Estes podem ser obtidos através da substituição das equações 2.58 e 2.59 em 2.52 e exigindo-se que o funcional da amplitude de espalhamento seja estacionário em primeira ordem, do seguinte modo:

$$\frac{\partial[f(\vec{k}_f,\vec{k}_i)]}{\partial a_m^{(+)}(\vec{k}_i)} = -\frac{1}{2\pi}\left[\langle S_{\vec{k}_f}|V|\chi_m\rangle - \sum_n a_n^{(-)*}(\vec{k}_f)\langle\chi_n|A^{(+)}|\chi_m\rangle\right] = 0 \tag{2.60}$$

e

$$\frac{\partial[f(\vec{k}_f,\vec{k}_i)]}{\partial a_n^{(-)*}(\vec{k}_f)} = -\frac{1}{2\pi}\left[\langle\chi_n|V|S_{\vec{k}_i}\rangle - \sum_m a_m^{(+)}(\vec{k}_i)\langle\chi_n|A^{(+)}|\chi_m\rangle\right] = 0, \tag{2.61}$$

onde, reescrevendo os termos entre chaves das equações acima [67], chega-se às expressões:

$$a_m^{(+)}(\vec{k}_i) = \sum_n \left(d^{-1}\right)_{mn}\langle\chi_n|V|S_{\vec{k}_i}\rangle \tag{2.62}$$

e

$$a_n^{(-)*}(\vec{k}_f) = \sum_m \left(d^{-1}\right)_{mn}\langle S_{\vec{k}_f}|V|\chi_m\rangle, \tag{2.63}$$

em que o elemento de matriz d_{mn} é dado por:

$$d_{mn} = \langle\chi_m|A^{(+)}|\chi_n\rangle. \tag{2.64}$$

Consequentemente, a amplitude de espalhamento, obtida através do princípio variacional de Schwinger, é escrita como:

$$f(\vec{k}_f,\vec{k}_i) = -\frac{1}{2\pi}\sum_m\sum_n\langle S_{\vec{k}_f}|V|\chi_m\rangle\left(d^{-1}\right)_{mn}\langle\chi_n|V|S_{\vec{k}_i}\rangle. \tag{2.65}$$

Observa-se neste ponto que as funções de base $\{\chi_m\}$ aparecem sempre multiplicadas pelo potencial V e que o comportamento assintótico já está contido na função de Green $G_0^{(+)}$. Isto é um indicativo de que a função de onda necessita ser bem descrita somente na região de alcance desse potencial (se este for de curto alcance), ou seja, nos permite utilizar funções de quadrado integrável (L^2) como funções de base conhecidas $\{\chi_m\}$.

2.2.3 O Método Schwinger Multicanal

Como dito na seção anterior, o conjunto de funções de base não precisa carregar as condições de contorno do problema, uma vez que estas informações estão embutidas na função de Green. Contudo, é importante lembrar que, para garantir a antissimetria da função de onda de espalhamento, incluímos autoestados do contínuo do alvo na função de Green e isto abre a possibilidade de ocorrer um processo de ionização, gerando um potencial de longo alcance que não seria descrito corretamente. Entretanto, para o limite de espalhamento a baixas energias, os canais de ionização podem ser desprezados quando comparados com outros canais mais relevantes nesta faixa.

Portanto, para contornar esse problema, retira-se a possibilidade de ionização introduzindo um operador de projeção P, o qual projeta sobre os canais energeticamente acessíveis (abertos) do alvo, durante a colisão:

$$P = \sum_{l}^{abertos} |\Phi_l(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N)\rangle\langle\Phi_l(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N)|. \tag{2.66}$$

Projetando-se a equação de Lippmann-Schwinger 2.45 no espaço definido por P:

$$P \mid \Psi^{(+)}_{\vec{k}_i}\rangle = |S_{\vec{k}_i}\rangle + G^{(+)}_P V|\Psi^{(+)}_{\vec{k}_i}\rangle, \tag{2.67}$$

em que G_P representa o operador de Green projetado sobre os canais abertos do alvo, temos:

$$G^{(+)}_P = PG^{(+)}_0 = \lim_{\varepsilon \longrightarrow 0} \sum_{l}^{abertos} \int d^3k \frac{|\ \Phi_l\vec{k}\rangle\langle\Phi_l\vec{k}\ |}{\frac{k_n^2}{2} - \frac{k^2}{2} + i\varepsilon}, \tag{2.68}$$

e, finalmente, multiplicando a equação 2.67 por V, temos:

$$V|S_{\vec{k}_i}\rangle = A^{(+)}|\Psi^{(+)}_{\vec{k}_i}\rangle, \tag{2.69}$$

onde o operador $A^{(+)}$ é definido como:

$$A^{(+)} = VP - VG^{(+)}_P V. \tag{2.70}$$

Entretanto, vale notar que, com esta nova definição do operador $A^{(+)}$, a garantia de estabilidade variacional da amplitude de espalhamento, dada pela equação 2.56, não é mais satisfeita aqui, pois em geral $VP \neq PV$ implicando em $A^{(+)\dagger} \neq A^{(-)}$. Logo, para resolver este impasse deve-se recuperar a informação referente aos canais fechados, a qual perdemos quando introduzimos o operador P. Para tal, separamos a função de onda em duas componentes:

$$|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = aP|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle + (1-aP)|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle, \tag{2.71}$$

em que a é um parâmetro a ser definido. O primeiro termo da equação 2.71 representa a projeção sobre os canais abertos e, ao adicionar o segundo termo, recuperamos a contribuição dos canais fechados. Além disso, esta equação deve satisfazer a equação de Schrödinger de espalhamento:

$$\widehat{H}\left[aP \mid \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle + (1-aP) \mid \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle\right] = 0, \tag{2.72}$$

com $\widehat{H} = E - H_{N+1} = E - H_0 - V = \widehat{H}_0 - V$.

Substituindo a equação 2.67 em 2.72:

$$\widehat{H}\left[a|S_{\vec{k}_i}\rangle + aG_P^{(+)}V|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle + (1-aP) \mid \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle\right] = 0, \tag{2.73}$$

e, fazendo-se uso das seguintes relações:

$$[H_0, P] = H_0P - PH_0 = 0 \tag{2.74}$$

e

$$\begin{aligned} \widehat{H}P \mid \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle &= \widehat{H}_0P \mid \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle - VP \mid \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle \\ &= \frac{1}{2}\left[\widehat{H}_0P + P\widehat{H}_0\right] \mid \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle - VP \mid \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle, \end{aligned} \tag{2.75}$$

chegamos à expressão:

$$A^{(+)} \mid \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = V \mid S_{\vec{k}_i}\rangle, \tag{2.76}$$

a qual é bastante semelhante a equação 2.69, mas agora o operador $A^{(+)}$ muda sua forma para:

$$A^{(+)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(+)}V + \frac{1}{a}[\widehat{H} - \frac{a}{2}(\widehat{H}P + P\widehat{H})]. \tag{2.77}$$

De mesmo modo, para $A^{(-)}$ teremos:

$$A^{(-)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(-)}V + \frac{1}{a}[\widehat{H} - \frac{a}{2}(\widehat{H}P + P\widehat{H})]. \tag{2.78}$$

A condição de estabilidade variacional para a amplitude de espalhamento é, portanto, satisfeita para qualquer valor de a, desde que os elementos de matriz envolvam apenas funções de quadrado integrável (L^2). No caso em que estes elementos de matriz envolvam funções do contínuo, deve-se impor a condição:

$$\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | \frac{1}{a}\left[\widehat{H} - \frac{a}{2}(\widehat{H}P + P\widehat{H})\right] | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle = 0, \tag{2.79}$$

pois, desta forma, garantimos que o operador $\frac{1}{a}\left[\widehat{H} - \frac{a}{2}(\widehat{H}P + P\widehat{H})\right]$ seja hermitiano. Para que esta condição seja então satisfeita, a deve ser igual[6] a $(N+1)$, garantindo assim a estabilidade variacional da amplitude de espalhamento.

Por fim, expande-se as funções de onda em um conjunto de funções de base de quadrado integrável conhecidas $\{\chi_m\}$ e utiliza-se o princípio variacional para a amplitude de espalhamento na forma bilinear, recaindo em sua expressão final:

$$f = -\frac{1}{2\pi}\sum_{m,n} \langle S_{\vec{k}_f} \mid V \mid \chi_m \rangle (d^{-1})_{mn} \langle \chi_n \mid V \mid S_{\vec{k}_i} \rangle, \tag{2.80}$$

em que os elementos de matriz d_{mn} são dados pela equação 2.64 e o operador $A^{(+)}$ agora assume a seguinte forma:

$$A^{(+)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(+)}V + \frac{1}{N+1}\left[\widehat{H} - \frac{N+1}{2}(\widehat{H}P + P\widehat{H})\right]. \tag{2.81}$$

[6]Como mostrado nas referências [9, 68].

2.2.4 A Seção de Choque

A forma como a amplitude de espalhamento é apresentada na equação 2.80 foi obtida no referencial fixo da molécula, uma vez que isto permite o uso de simetrias da molécula, resultando em um menor custo computacional. Entretanto, para que seja possível compararmos as nossas seções de choque com as obtidas experimentalmente, deve-se efetuar a mudança da amplitude de espalhamento no referencial da molécula ($f^B(\vec{k}_f, \vec{k}_i)$)[7] para a amplitude de espalhamento no referencial do laboratório ($f^L(\vec{k}'_f, \vec{k}_i)$). O que se faz é rotacionar as coordenadas da molécula (x, y, z) de modo que no referencial do laboratório teremos as coordenadas (x', y', z'), onde a direção do feixe incidente $\vec{k}_i$ coincidirá com o eixo z'.

Primeiramente, a amplitude de espalhamento calculada é expandida em termos de harmônicos esféricos:

$$f^B(\vec{k}_f, \vec{k}_i) = \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^{+l} f_{l,m}(\hat{k}_f, \vec{k}_i) Y_l^m(\hat{k}_f), \tag{2.82}$$

onde

$$Y_l^m(\hat{k}_f) = \langle \hat{k}_f | l, m \rangle \tag{2.83}$$

e

$$f_{l,m}(\hat{k}_f, \vec{k}_i) = \int d\hat{k}_f Y_l^{m*}(\hat{k}_f) f^B(\vec{k}_f, \vec{k}_i). \tag{2.84}$$

Para as rotações dos eixos da molécula usa-se as matrizes de rotações de Wigner [69] $D^{(l)}_{m,m'}(\alpha = \phi_i, \beta = \theta_i, \gamma = 0)$, onde ϕ_i e θ_i são, respectivamente, os ângulos azimutal e polar associados ao eixo z. Estas são aplicadas aos harmônicos esféricos de forma que:

$$Y_l^{m'}(\hat{k}'_f) = \sum_m D^{(l)}_{m,m'}(\phi_i, \theta_i, 0) Y_l^m(\hat{k}_f). \tag{2.85}$$

No momento em que a equação 2.85 é invertida e substituída então em 2.82, obtém-

[7] Super índice (B) proveniente do inglês *body frame*.

se a expressão da amplitude de espalhamento no referencial do laboratório:

$$f^L(\vec{k}'_f, \vec{k}_i) = \sum_{l,m,m'} f_{l,m}(\hat{k}_f, \vec{k}_i) D^{(l)*}_{m,m'}(\phi_i, \theta_i, 0) Y_l^{m'}(\hat{k}'_f). \tag{2.86}$$

Por fim, podemos agora calcular a quantidade relevante de um processo de colisão, a seção de choque diferencial, a qual é definida como a razão entre o fluxo de partículas espalhadas e a densidade de fluxo de partículas incidentes. Esta nos fornece a distribuição angular das partículas espalhadas e tem relação direta com a amplitude de espalhamento, como foi comentado anteriormente, dada por:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega'}(\theta_f, \phi_f; k_i, k_f) = \frac{1}{4\pi}\frac{k_f}{k_i}\int d\hat{k}_i |f^L(\vec{k}'_f, \vec{k}_i)|^2, \tag{2.87}$$

sendo os ângulos ϕ_f e θ_f definidos no referencial do laboratório. A integral em $\hat{k}_i$ representa a média sobre todas as direções do feixe incidente, equivalente às direções da molécula. Isto devido ao fato de trabalharmos com moléculas em fase gasosa, com orientações aleatórias. Além disso, para finalmente se obter a seção de choque física, é feita uma média sobre o ângulo azimutal ϕ_f, uma média sobre os estados iniciais de spin e uma soma sobre os estados finais de spin.

Integrando a equação 2.87 na direção de θ_f temos a seção de choque integral:

$$\sigma(k_i, k_f) = \int_0^\pi d\theta_f sen(\theta_f) \frac{d\sigma}{d\Omega'}, \tag{2.88}$$

sendo esta a probabilidade de interação entre a molécula e o elétron incidente, dependendo somente da energia inicial deste último.

2.3 Pseudopotenciais

A maior dificuldade encontrada na realização de cálculos de espalhamento por uma molécula com muitos elétrons está presente no fato de que o número de funções de base necessárias para descrever o alvo e o espalhamento é muito grande, exigindo uma grande demanda computacional. Nos cálculos realizados com o método SMC, as integrais primitivas envolvendo dois elétrons são dadas como:

$$\langle \alpha\beta|V|\gamma\vec{k}\rangle = \int\int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \alpha(\vec{r}_1)\beta(\vec{r}_1)\frac{1}{r_{12}}\gamma(\vec{r}_2)e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_2}, \tag{2.89}$$

sendo α, β e γ funções de base gaussianas cartesianas. E são estas integrais as responsáveis pelo custo computacional elevado, uma vez que são calculadas para todas as combinações das funções de base e para vários vetores de onda $\vec{k}$ distintos (variando módulo e direção). Em decorrência disto, o número de integrais cresce proporcionalmente com N^3, onde N é o número de funções de base.

Para contornar este problema, substitui-se o potencial gerado pelos núcleos atômicos e elétrons de caroço por pseudopotenciais. A argumentação para isto é que, no limite de baixas energias do elétron incidente, somente os elétrons de valência da molécula alvo são energeticamente acessíveis[8], uma vez que os elétrons de caroço estão mais fortemente ligados ao núcleo. Logo, apenas os elétrons de valência serão representados por orbitais moleculares[9]. Deste modo, as integrais de dois elétrons, que envolvem elétrons de caroço, são substituídas por integrais de um elétron, envolvendo o pseudotencial V^{PP}:

$$\langle \alpha|V^{PP}|\vec{k}\rangle = \int d\vec{r}\alpha(\vec{r})V^{PP}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}, \tag{2.90}$$

e o número de integrais a serem calculadas, agora, é proporcional ao número de funções de base N.

Os pseudopotenciais conhecidos por *norm-conserving*, foram introduzidos primeiramente por Hamann, Schlüter e Chiang [70]. Sua vantagem está presente no fato deste resultar em pseudofunções de onda sem nós, ou seja, são funções suaves e podem, dessa maneira, ser representadas por um número menor de funções de base. Além disto, estas pseudofunções de onda são iguais às funções de onda reais a partir de um dado valor do raio de caroço r_c. Estas propriedades são exemplificadas para o átomo de molibdênio (Mo) na figura 2.3.

[8] Além disso, são os elétrons de valência os responsáveis pelas propriedades químicas da molécula.
[9] Lembre-se da tabela 2.1 e observe como diminuimos, de maneira significativa, o número de integrais no momento em que passamos a considerar somente os elétrons de valência das moléculas.

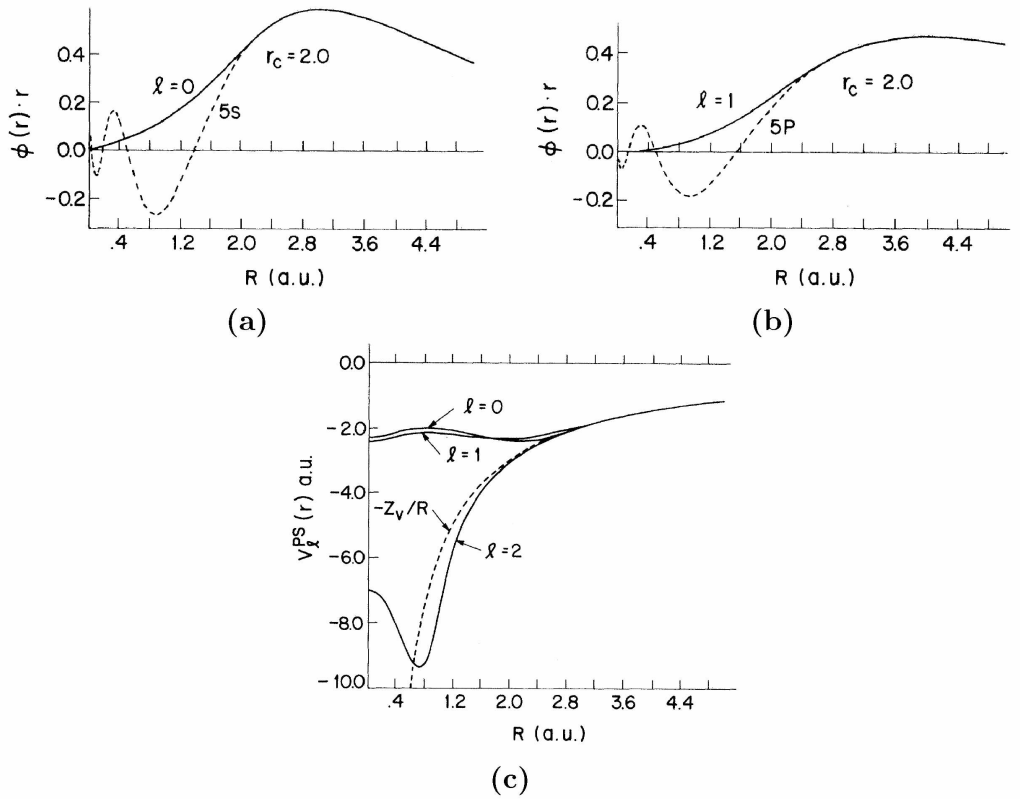


Figura 2.3: Em (a) e (b) tem-se a comparação entre as funções de onda radiais reais (linha tracejada) e as pseudofunções de onda (linha sólida) para o átomo de Mo (molibdênio). Em (c) está contido o pseudopotencial do caroço para $l = 0$, 1 e 2 (linhas sólidas), juntamente com o potencial de Coulomb para os elétrons de valência $-Z_v/R$ (linha tracejada). Figuras adaptadas da referência [70].

Mais tarde, efeitos relativísticos foram incluídos na construção destes pseudopotenciais por Bachelet, Hamann e Schlüter [23], resultando nos chamados pseudopotenciais de BHS (siglas dos nomes dos autores). Estes, portanto, foram os pseudopotenciais que empregamos neste trabalho, na representação dos elétrons de caroço e dos núcleos para todas as moléculas aqui discutidas, e possuem a seguinte forma:

$$\hat{V}_{PP} = \hat{V}_{core} + \hat{V}_{ion}, \tag{2.91}$$

onde temos a parte local:

$$\hat{V}_{core} = -\frac{Z_v}{r} \sum_{i=1}^{2} c_i \mathrm{erf}(\rho_i^{1/2} r), \tag{2.92}$$

e a não-local:

$$\hat{V}_{ion} = \sum_{n=0}^{1} \sum_{j=1}^{3} \sum_{l=0}^{2} A_{njl} r^{2n} e^{-\sigma_{jl} r^2} \sum_{m=-l}^{+l} \mid lm\rangle\langle lm \mid, \tag{2.93}$$

sendo Z_v a carga de valência e os parâmetros A_{njl}, σ_{jl}, c_i e ρ_i tendo seus valores listados em [23].

Sua implementação nos cálculos de estrutura eletrônica consiste em substituir o termo do potencial $(-Z/r)$ pelo pseudopotencial $\hat{V}_{PP}$. A exemplo, no método Hartree-Fock a integral dada como:

$$V_{\mu\nu}^{nucl} = \int d\vec{r} \phi_\mu \left[-\frac{Z_C}{r} \right] \phi_\nu, \tag{2.94}$$

é substituída por:

$$V_{\mu\nu}^{PP} = \int d\vec{r} \phi_\mu \hat{V}_{PP} \phi_\nu. \tag{2.95}$$

A implementação dos pseudopotenciais de BHS no método Schwinger multicanal foi feita por Bettega *et. al.* [22], denominado agora de método Schwinger multicanal implementado com pseudopotenciais (SMCPP) e utilizado em todos os cálculos contidos neste trabalho. Nestes, as integrais do potencial nuclear entre um orbital atômico e uma onda plana:

$$V_{\vec{k}\nu}^{NUCL} = \int d\vec{r} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \left[-\frac{Z}{r} \right] \phi_\nu, \tag{2.96}$$

são substituídas por:

$$V_{\vec{k}\nu}^{PP} = \int d\vec{r} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \hat{V}_{PP} \phi_\nu. \tag{2.97}$$

Importante notar que, como representamos os orbitais atômicos como a expansão em funções do tipo gaussianas cartesianas, estas integrais podem ser obtidas analiticamente. Porém, estas funções de base precisam representar de forma apropriada os elétrons de valência, ou seja, devem ser geradas levando-se em conta o pseudopotencial empregado e isto é descrito na referência [71].

2.4 Aproximação Estático-Troca e Estático-Troca mais Polarização

Os cálculos de espalhamento aqui apresentados foram realizados em dois níveis de aproximação, a aproximação estático-troca (SE, do inglês *static-exchange*) e estático-troca mais polarização (SEP, do inglês *static-exchange plus polarization*). Ambas são implementadas na forma como se constrói o conjunto de funções de base $\{\chi_m\}$ de $(N+1)$ partículas, a qual representa a autofunção de espalhamento. Cada função $|\chi_m\rangle$ é denominada de uma configuração e é composta pelo produto antissimetrizado da função de onda da molécula, em qualquer que seja seu estado, com uma função representando o elétron do contínuo, conhecida como orbital de espalhamento. Logo, o conjunto $\{|\chi_m\rangle\}$ forma o espaço de configurações.

Na aproximação estático-troca (SE), sendo esta a descrição mais simples do processo de espalhamento, considera-se somente o efeito do potencial estático advindo da interação Coulombiana e efeitos de troca. Porém, quando o elétron incidente se aproxima da molécula alvo induz uma deformação em sua nuvem eletrônica, a qual é negligenciada neste caso. Portanto, é uma aproximação aceitável para altas energias de incidência (> 10 eV), onde o tempo da colisão não é suficientemente grande[10] para que haja deformações significativas da nuvem eletrônica. O espaço de configurações nesta aproximação é construído da seguinte maneira:

$$|\chi_m\rangle = \mathcal{A}_{N+1}|\Phi_0\rangle \otimes |\phi_m\rangle, \tag{2.98}$$

em que $|\Phi_0\rangle$ é a função de onda da molécula em seu estado fundamental (equação 2.5), $|\phi_m\rangle$ é um orbital de espalhamento e $\mathcal{A}_{N+1}$ é o operador de antissimetrização de $(N+1)$ partículas. Os orbitais de espalhamento, nesta aproximação, são representados em termos dos orbitais virtuais da molécula (VOs, do inglês *virtual orbitals*) gerados em cálculos de estrutura eletrônica a nível Hartree-Fock.

Para o espalhamento a baixas energias de incidência[11] precisamos "descongelar"

[10] De forma intuitiva, a velocidade do elétron é grande o suficiente para que não tenha muito tempo de polarizar a molécula.

[11] Onde o elétron incide mais lentamente e, portanto, o tempo que a nuvem eletrônica da molécula tem para se rearranjar espacialmente é maior, tornando este efeito significativo nos cálculos.

a nuvem eletrônica da molécula, ou seja, deve-se passar a considerar a distorção desta causada pelo elétron incidente nas suas proximidades. A aproximação estático-troca mais polarização (SEP) é a qual nos permite levar estes efeitos em conta, de modo que passamos a permitir excitações virtuais[12] do alvo, assim aumentando o espaço de configurações, com o intuito de adicionar maior flexibilidade à função de onda de espalhamento. Este espaço de configurações, então, torna-se:

$$|\chi_{im}^{r}\rangle = \mathcal{A}_{N+1}|\Phi_{i}^{r}\rangle \otimes |\phi_{m}\rangle, \tag{2.99}$$

onde $|\Phi_{i}^{r}\rangle$ indica uma excitação virtual simples do alvo, onde um elétron passa do i-ésimo orbital ocupado (orbital de buraco) para o r-ésimo orbital vazio (orbital de partícula). Estas excitações podem ainda ter um estado total de spin singleto ($S = 0$) ou tripleto ($S = 1$). Perceba que, de maneira geral, há duas possibilidades para a simetria global de spin destas configurações, as quais podem ser dubleto ($S = 1/2$) ou quarteto ($S = 3/2$). No entanto, considera-se somente a simetria global dubleto para os cálculos aqui descritos [72, 73].

Vale o comentário de que estes efeitos são incluídos nos cálculos de maneira *ab initio*, porém existem outros métodos nos quais estes são levados em conta pela inclusão direta de um potencial modelo de correlação-polarização, que será somado ao potencial estático-troca. Um potencial conhecido e utilizado nestes cálculos é composto por um termo de curto alcance, sendo este o potencial de correlação, e um termo de longo alcance, o qual depende somente da polarizabilidade da molécula e decai conforme r^{-4}. Maiores detalhes podem ser encontrados nas referências [74–76].

Entretanto, se adicionarmos todas as excitações possíveis do alvo na construção do espaço de configurações, obteríamos um número muito grande de configurações, elevando, assim, o custo computacional necessário para a realização do cálculo, uma vez que as integrais são efetuadas para todas as combinações destas configurações e resulta na alta demanda de memória e tempo de processamento. Portanto, com esta limitação em mente, é importante estabelecer critérios para a escolha das configurações mais relevantes na

[12]Excitações virtuais são energeticamente inacessíveis, de modo que depois da colisão a molécula retorna ao seu estado inicial.

descrição do espalhamento.

O critério usual é selecionar somente os orbitais (partícula, buraco e espalhamento) que tenham energias abaixo de um valor de corte estabelecido ($\varepsilon_{par} < \Delta$ e $\varepsilon_{esp} < \Delta$), em que ε é a energia do orbital de partícula (par) e de espalhamento (esp); e Δ é o valor do corte em energia.

No entanto, há a existência de um segundo método no qual não seleciona-se orbitais, mas sim as próprias configurações. Considera-se então aquelas que satisfazem a equação:

$$\varepsilon_{par} - \varepsilon_{bur} + \varepsilon_{esp} < \Delta, \tag{2.100}$$

em que ε representa a energia do orbital de partícula (par), buraco (bur) e espalhamento (esp); e Δ o valor do corte em energia definindo a dimensão do espaço de configurações.

Por fim, os VOs gerados no cálculo de estrutura eletrônica não são mais usados para representar os orbitais de espalhamento e partícula nesta aproximação. De modo que necessitamos trabalhar com outros tipos de orbitais virtuais, como será apresentado no que se segue.

2.4.1 Orbitais virtuais modificados

Quando tratamos o espalhamento elástico dentro da aproximação estático-troca (SE), os orbitais de espalhamento serão representados pelos orbitais virtuais (VOs) gerados em um cálculo de estrutura eletrônica para a molécula em seu estado fundamental. Estes surgem com o fato de que expandimos a função de onda no método Hartree-Fock numa base de K funções, resultando em um número de orbitais além do que somente os $N/2$ duplamente ocupados, sendo, portanto, $(K - N/2)$ o número de orbitais desocupados (os chamados VOs).

Em princípio, nada impede a utilização deste conjunto de orbitais também na aproximação estático-troca mais polarização (SEP). No entanto, os VOs não são considerados os mais adequados, neste caso, por serem orbitais delocalizados, de modo que isto acarreta em um longo tempo até a convergência dos cálculos realizados. Ou seja, buscando otimizar este processo, há então a necessidade de se utilizar outros conjuntos

de orbitais virtuais que sejam mais compactos, de forma que com um menor número de configurações sejamos capazes de obter os mesmos resultados exibidos quando se trabalha com os VOs.

Para tal, temos a possibilidade de fazer uso dos orbitais virtuais modificados (MVOs, do inglês *modified virtual orbitals*) [77]. Estes são orbitais gerados no campo de $(N - n)$ elétrons, sendo N o número de elétrons da molécula alvo e n um número par. Serão, portanto, retirados $n/2$ orbitais ocupados de mais alta energia e, mantendo a simetria espacial e de spin do estado fundamental do alvo, diagonaliza-se o operador de Fock do cátion de carga $+n$. O conjunto de orbitais resultantes são os MVOs e, como estão mais localizados na região da molécula, constituem uma boa aproximação para a representação dos orbitais responsáveis pelas ressonâncias, sendo este justamente o objetivo principal do estudo realizado neste trabalho.

2.5 O potencial de dipolo

Como dito anteriormente, a amplitude de espalhamento é obtida pelo método SMC considerando-se que o potencial da molécula é de curto alcance para que possamos expandir os autoestados de espalhamento em termos de funções de quadrado integrável (L^2). Consequentemente, no caso em que trabalhamos com moléculas polares, ou seja, que produzem um potencial de longo alcance devido ao dipolo permanente, o problema não é descrito adequadamente, uma vez que as funções do tipo L^2 possuem alcance finito.

Para contornar este problema e recuperar a informação referente a este potencial de longo alcance aplica-se o procedimento chamado de *Born-closure*, onde a amplitude de espalhamento relativa ao dipolo elétrico $\vec{D}$ é calculada dentro da primeira aproximação de Born (FBA, do inglês *first Born approximation*) [54] e escrita como:

$$f^{FBA}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = 2i\frac{\vec{D}\cdot(\vec{k}_i - \vec{k}_f)}{|\vec{k}_i - \vec{k}_f|^2}. \tag{2.101}$$

Vale comentar que a expressão acima é exata e contém o conjunto completo de ondas parciais, pois a primeira aproximação de Born tem a forma $f^{FBA} = -(1/2\pi)\langle e^{-i\vec{k}_f\cdot\vec{r}}|V|e^{i\vec{k}_i\cdot\vec{r}}\rangle$, onde $V(r) = \vec{D}\cdot\hat{r}/r^2$ é o potencial inerente ao momento de

dipolo com comportamento de longo alcance e $|e^{i\vec{k}_{i(f)}\cdot\vec{r}}\rangle$ indicam ondas planas referentes a partícula livre com momento linear inicial (final).

Por fim, as amplitudes de espalhamento obtidas tanto pelo SMC quanto pela primeira aproximação de Born são expandidas em termos de harmônicos esféricos de modo a definir os coeficientes da expansão f_{lm}^{SMC} e f_{lm}^{FBA}, respectivamente. Portanto, a amplitude de espalhamento com a correção para potenciais de longo alcance é dada por:

$$f(\vec{k}_i,\vec{k}_f) = f^{FBA}(\vec{k}_i,\vec{k}_f) + \sum_{l=0}^{l_{SMC}}\sum_{m=-l}^{l}\left[f_{lm}^{SMC}(\vec{k}_i,k_f) - f_{lm}^{FBA}(\vec{k}_i,k_f)\right]Y_{lm}(\hat{k}_f). \qquad (2.102)$$

Note que para ondas parciais com momento angular pequeno, $l \leq l_{SMC}$, o método SMC consegue descrever de forma adequada o problema, mas no caso em que considera-se ondas parciais com momento angular maior, $l > l_{SMC}$, então o termo que passa a descrevê-lo corretamente é aquele no qual utilizamos a primeira aproximação de Born. Ou seja, a amplitude de espalhamento obtida pelo método SMC descreve l's até o limite de l_{SMC}[13], porém quando este é ultrapassado a amplitude de espalhamento é obtida dentro da FBA (equação 2.101).

Neste caso, a seção de choque sofrerá dois tipos de mudanças advindas da maneira em que tratamos o problema. A primeira é que, na aproximação de núcleos fixos, a seção de choque diferencial diverge para baixos ângulos de espalhamento quando há o efeito de longo alcance do potencial. A segunda é que a seção de choque integral cresce para baixas energias de impacto, porém esta só aumenta em magnitude, não afetando a posição das ressonâncias.

O motivo pelo qual l's grandes são importantes na descrição do espalhamento e o fato de que isto afeta a seção de choque a baixos ângulos e baixas energias pode ser entendido no momento em que olhamos para o problema de maneira semi-clássica. Como exemplo, considera-se o espalhamento por uma esfera rígida, esquematizada na figura 2.4.

A partícula incide com momento linear $\vec{p}$ em uma esfera de raio r_0 e é espalhada

[13] l_{SMC} é escolhido de maneira que quando compararmos as seções de choque diferenciais com e sem a correção do potencial de longo alcance estas sejam semelhantes a partir de ângulos maiores, conforme o efeito do dipolo possa ser menor.

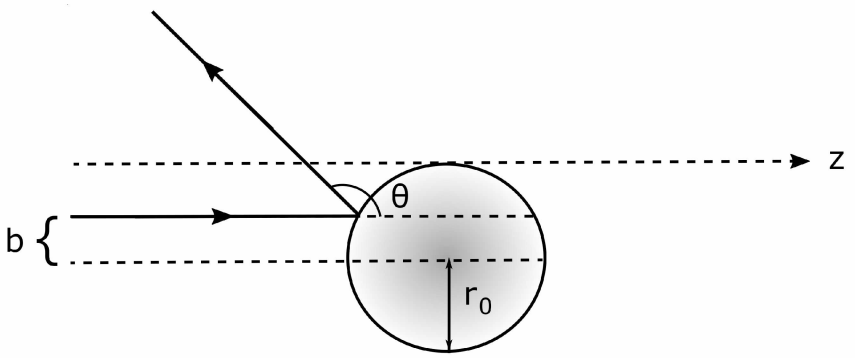


Figura 2.4: Representação do espalhamento elástico por uma esfera rígida de raio r_0, onde a partícula incide com parâmetro de impacto b e é espalhada na direção definida pelo ângulo θ. No caso limite em que $b = r_0$, o ângulo de espalhamento será $\theta = 0$ e, portanto, não há espalhamento. Figura adaptada de [78].

na direção do ângulo de espalhamento θ, onde b é o parâmetro de impacto definido como a distância perpendicular entre o eixo do centro de massa da esfera e a trajetória de incidência. Além disso, há uma relação entre b e θ [79], sabe-se que conforme o parâmetro de impacto aumenta seu valor o ângulo de espalhamento decresce até o limite onde se iguala a zero ($b = r_0$).

Utilizando relações trigonométricas e a definição do momento angular $\vec{L}$, tem-se em módulo que $L = bp$. Logo, escrevendo o parâmetro de impacto em termos das expressões quantizadas de momento angular ($\sqrt{l(l+1)}$) e linear (k), obtém-se a seguinte relação:

$$b = \frac{L}{p} = \frac{\sqrt{l(l+1)}}{k} \sim \frac{l}{k}. \tag{2.103}$$

Observa-se, portanto, que conforme b aumenta em valor, ou seja, conforme r_0 aumenta e tem-se um potencial de longo alcance, os l's grandes tornam-se significativamente importantes na descrição adequada do problema de espalhamento.

2.6 As ressonâncias

Como mencionado anteriormente, vários desdobramentos podem ocorrer após a colisão entre um elétron incidente e uma molécula. Porém, o processo que dá início a estes estados finais, ou seja, a interação elétron-molécula antes que este seja de fato espalhado é discutida nesta seção. Ocorre que no momento em que o elétron entra na região de

alcance do potencial há a possibilidade de formação de um íon negativo temporário, ou também conhecido como ressonância. Este fenômeno caracteriza um estado metaestável do sistema de $(N + 1)$ elétrons com energia superior a energia da molécula isolada e consiste no aprisionamento temporário do elétron incidente na região da molécula [8], sendo identificado por estruturas pronunciadas na seção de choque integral. Podemos ainda classificar estas ressonâncias em alguns tipos, sendo eles: ressonâncias de forma, de caroço excitado ou de Feshbach [9].

Na ressonância de forma o elétron incidente é ligado ao estado fundamental da molécula devido ao potencial efetivo gerado por esta. Podemos entender melhor este mecanismo realizando uma analogia com o espalhamento por um potencial, apresentado na figura 2.5.

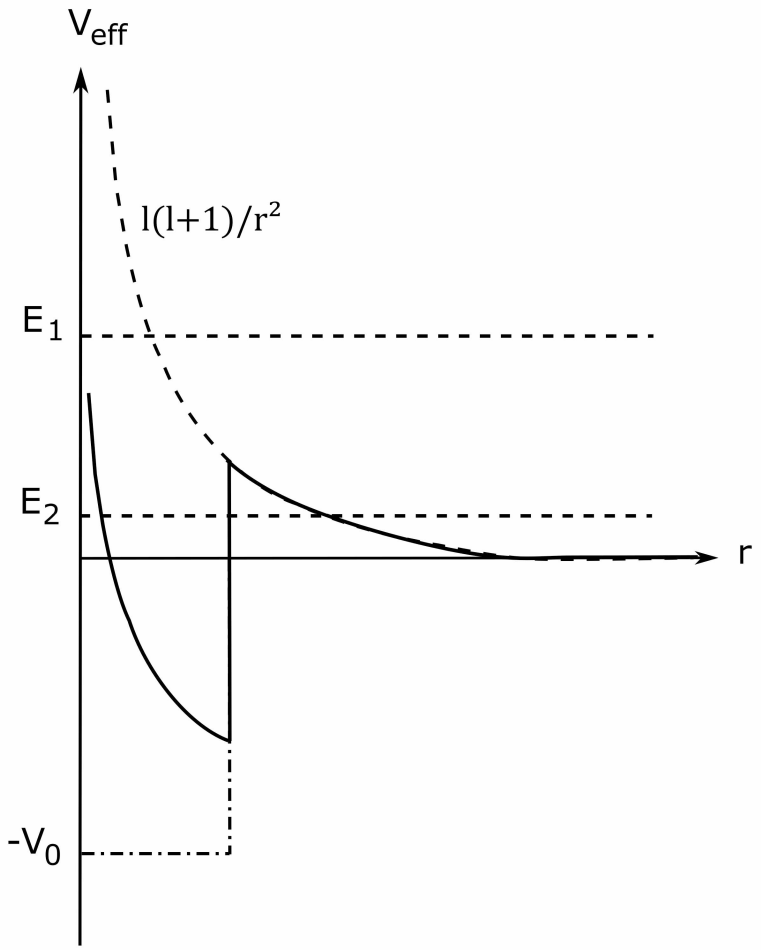


Figura 2.5: Representação esquemática do comportamento do potencial efetivo, o qual suporta uma ressonância de forma quando o elétron incide com energia igual a E_2.

Levando em conta o potencial da barreira de momento angular $l(l+1)/r^2$ (repulsivo) e considerando que o alvo apresente um potencial de poço quadrado $-V_0$ (atrativo), obtém-se o potencial efetivo V_{eff} que a partícula incidente irá sentir e, decorrente da forma deste potencial, surge o nome de ressonância de forma. Se o elétron incidir com energia igual a E_1 este sentirá somente a barreira de momento e será instantaneamente espalhado. No entanto, no caso deste incidir com energia igual a E_2, há a possibilidade do elétron tunelar e permanecer aprisionado por um breve período de tempo no mínimo do potencial efetivo (localizado na região do alvo) antes de voltar ao contínuo via tunelamento, caracterizando assim uma ressonância de forma com energia bem definida E_2.

Entretanto, existem casos em que a captura do elétron altera o estado fundamental da molécula, ocorrendo então um processo duplo pois o aprisionamento do elétron incidente é acompanhado pela promoção de um elétron pertencente a um orbital ocupado da molécula alvo para um orbital desocupado, ou seja, uma excitação desta. Separa-se estes processos ressonantes em dois grupos distintos. Na ressonância de caroço excitado a energia do estado excitado, comumente chamado de estado pai, é menor do que a energia do estado ressonante. E o contrário disto, portanto, quando o estado pai tem energia maior que o estado ressonante, caracteriza uma ressonância de Feshbach.

Os orbitais antiligantes de uma dada molécula podem ser de natureza σ^* ou, se esta exibe uma estrutura molecular com ligações duplas ou triplas, π^*. De maneira que se o elétron incidente vier a se alojar em um orbital desocupado σ^* por um breve período de tempo (sem alterar o estado fundamental do alvo) antes de retornar ao contínuo, denomina-se esta como uma ressonância de forma σ^*. E de modo semelhante, uma ressonância de forma π^* é descrita pelo aprisionamento temporário do elétron por um orbital π^*.

Além disso, a largura da estrutura associada a ressonância na seção de choque integral traz consigo informações sobre o tempo de duração em que o elétron permanece ligado à molécula. Isto pois, segundo o princípio da incerteza de Heisenberg, temos:

$$\Delta E \Delta t \approx \hbar, \tag{2.104}$$

onde ΔE representa o intervalo de energia, ou seja, a largura Γ da ressonância; e Δt representa o intervalo de tempo, neste caso o tempo de vida τ da ressonância. Sendo assim, reorganizando-a de modo a obter uma expressão para o tempo de vida médio do íon negativo dependente da largura de seu pico, chega-se a:

$$\tau \approx \frac{\hbar}{\Gamma}. \tag{2.105}$$

Vale comentar que τ é ordens de grandeza maior que o tempo típico de colisão e, em geral, no limite de baixas energias o tempo de vida da ressonância é grande, implicando em uma largura estreita [54].

Capítulo 3

Cianetos

3.1 Introdução

Cianetos tratam-se de compostos tóxicos aos seres humanos, porém é uma importante classe de moléculas para o entendimento da origem da vida e sendo, por esta razão, chamadas de moléculas prebióticas. Isto ocorre devido ao fato de acreditar-se que estes podem ser precursores dos denominados aminoácidos [29], sendo estes os componentes básicos das proteínas e constituintes essenciais a todos os organismos vivos. Há a possibilidade, portanto, desta ter sido originada em meio interestelar, uma vez que se encontra certa abundância de moléculas de cianetos em regiões longínquas ao nosso planeta [30–35]. Este contexto tem fundamentado uma série de estudos envolvendo tais sistemas.

No entanto, tratando-se do problema de espalhamento de elétrons por moléculas de cianetos, há somente resultados em que apenas o canal de ionização é considerado como aberto [36] ou estudos sobre a dissociação destas moléculas via aprisionamento do elétron (DEA) [37, 38]. Em outras palavras, não encontramos dados na literatura para o espalhamento elástico de elétrons por cianetos a baixas energias com os quais possamos comparar os resultados apresentados neste trabalho. A única exceção ocorre no caso do cianeto de metila, o qual possui o valor para a posição em que sua ressonância de forma π^* está localizada medida através da técnica de espectroscopia eletrônica de transmissão e indicando-a em torno de $2,8$ eV [39, 40]. Além disso, cálculos teóricos efetuados com

o método da matriz-R também foram realizados para este cianeto [41]. Nos baseamos nas comparações destes dados do cianeto de metila para validar os resultados dos demais cianetos.

Logo, o objetivo é o de identificar e caracterizar as ressonâncias π^* destes sistemas e, sabendo que os cianetos são derivados dos alcanos pela substituição de um hidrogênio pelo grupo ciano CN, analisar os padrões de onda exibidos em suas seções de choque diferenciais em torno de 10 eV, energia na qual posiciona-se uma ressonância de forma σ^* tanto para os alcanos como para os álcoois[1] e os amino-alcanos[2]. Nas seções de choque integrais dos cianetos há a presença de uma estrutura larga nesta faixa de energia associada a esta ressonância σ^*. Devido ao fato de parecer haver uma relação para estes grupos, associando os padrões de onda exibidos em suas seções de choque diferenciais ao tipo de cadeia do sistema em questão (ramificada ou linear), gostaríamos de verificar se o mesmo tipo de relação também é válido para os cianetos.

Neste capítulo apresentamos as seções de choque integrais e diferenciais calculadas para o espalhamento elástico de elétrons a baixas energias por moléculas de diferentes cianetos. Inicialmente, é feita uma breve descrição da metodologia empregada e na sequência exibimos os resultados obtidos separadamente para cada uma das moléculas. Ao final, é realizada a análise e discussão destes resultados como um todo, identificando as similaridades tanto dos cianetos entre si quanto com moléculas semelhantes já citadas.

3.2 Procedimentos computacionais

Os cálculos de estrutura eletrônica e de espalhamento foram efetuados com as geometrias otimizadas do estado fundamental das moléculas de cianetos, as quais foram obtidas através de cálculos de otimização de geometria usando-se o pacote GAMESS [81] e com teoria de perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem (MP2). Para tal, empregamos o conjunto de base aug-cc-pVDZ[3]. Na figura 3.1 apresentamos as estruturas geométricas

[1] Álcoois surgem da substituição de um hidrogênio das moléculas de alcanos pelo grupo funcional $-OH$.
[2] Amino-alcanos surgem da substituição de um hidrogênio das moléculas de alcanos pelo grupo funcional $-NH_2$.
[3] Conjunto de base consistente de correlação, em que adiciona-se funções de polarização e uma função difusa.

otimizadas das moléculas de cianetos geradas pelo pacote MacMolPlt [82].

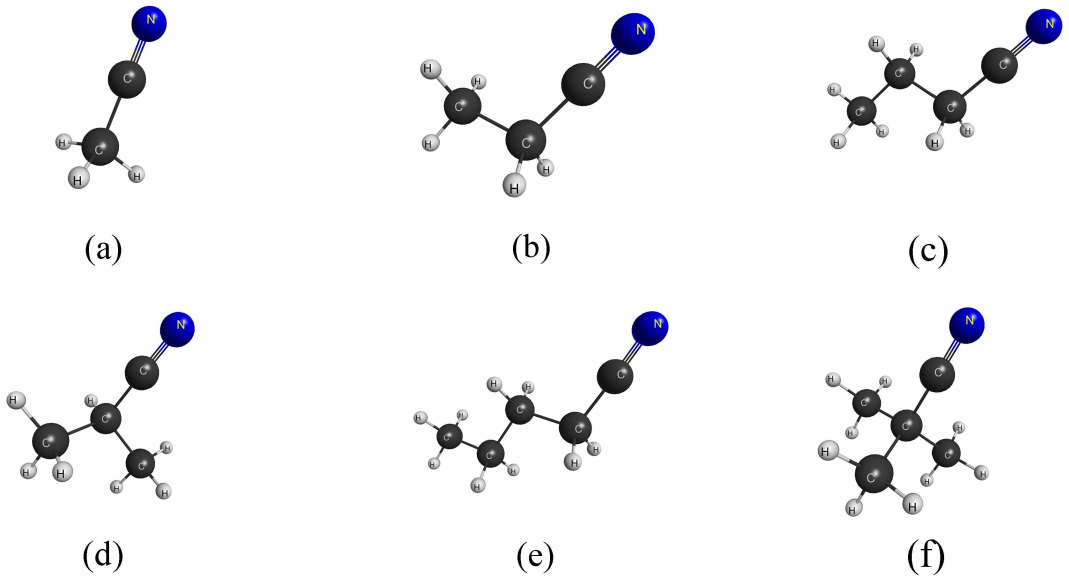


Figura 3.1: Estrutura geométrica dos cianetos de: (a) metila (CH_3CN); (b) etila (CH_3CH_2CN); (c) propila (C_3H_7CN); (d) iso-propila (i-C_3H_7CN); (e) butila (C_4H_9CN); e (f) terc-butila (t-C_4H_9CN).

No que se refere aos cálculos de estrutura eletrônica, as moléculas foram descritas na aproximação de Hartree-Fock e o potencial produzido pelos núcleos e pelos elétrons de caroço foi substituído pelos pseudopotenciais de BHS [23]. Para representar os elétrons de valência foi empregado o conjunto de funções de base $6s5p2d$[4] em cada átomo de carbono e nitrogênio, geradas conforme o procedimento descrito na referência [71]. Na tabela 3.1 são apresentados os expoentes das devidas funções de base gaussianas cartesianas. No entanto, como será discutido na seção seguinte, as seções de choque para o cianeto de metila não se estabilizaram com o uso desta base, apresentando uma estrutura espúria não ressonante. Para resolver este percalço, realizou-se um segundo cálculo somente para esta molécula utilizando-se um conjunto de funções de base distintas, na qual sua seção de choque se estabilizou quando polarizada. Nesta, portanto, os elétrons de valência dos átomos de carbono e nitrogênio foram representados por funções $5s5p3d$ e os valores de seus respectivos expoentes estão contidos na tabela 3.2.

Nos átomos de hidrogênio de todas as moléculas usamos a base contraída $4s/3s$ [83] com uma função adicional do tipo p, e mostramos seus expoentes e coeficientes na

[4]Cada átomo de carbono e nitrogênio possui seis funções do tipo s, cinco funções do tipo p e duas funções do tipo d.

tabela 3.3.

Tabela 3.1: Funções de base gaussianas cartesianas $6s5p2d$ empregadas para os átomos de carbono e nitrogênio.

Tipo	Expoentes do Carbono	Expoentes do Nitrogênio
s	12,49408	17,56987
s	2,470291	3,423613
s	0,614027	0,884301
s	0,184029	0,259045
s	0,036799	0,053066
s	0,013682	0,022991
p	5,228869	7,050692
p	1,592058	1,910543
p	0,568612	0,579261
p	0,210326	0,165395
p	0,072250	0,037192
d	0,603592	0,403039
d	0,156753	0,091192

Tabela 3.2: Funções de base gaussianas cartesianas $5s5p3d$ empregadas para os átomos de carbono e nitrogênio da molécula de CH_3CN.

Tipo	Expoentes do Carbono	Expoentes do Nitrogênio
s	12,49628	17,56734
s	2,470286	3,423615
s	0,614028	0,884301
s	0,184028	0,259045
s	0,039982	0,055708
p	5,228869	7,050692
p	1,592058	1,910543
p	0,568612	0,579261
p	0,210326	0,165395
p	0,072250	0,037192
d	1,794795	0,975269
d	0,420257	0,253058
d	0,101114	0,078904

Tabela 3.3: Funções de base gaussianas cartesianas empregadas para os átomos de hidrogênio.

Tipo	Expoentes do Hidrogênio	Coeficientes do Hidrogênio
s	13,36150	0,130844
s	2,013300	0,921539
s	0,453800	1,000000
s	0,123300	1,000000
p	0,750000	1,000000

Foram utilizados orbitais virtuais modificados (MVOs) [77] na representação dos orbitais de partícula e espalhamento. Estes foram gerados para um cátion de carga +6 para todos os cianetos, com exceção à molécula de cianeto de terc-butila, para a qual foram utilizados MVOs gerados para o campo de um cátion de carga +4, de modo a manter a simetria de camada fechada do sistema uma vez que este apresenta orbitais degenerados. Consideramos apenas as excitações virtuais simples dos orbitais de valência do alvo para os MVOs que satisfazem o critério apresentado anteriormente $\varepsilon_{par} - \varepsilon_{bur} + \varepsilon_{esp} < \Delta$, sendo Δ o corte em energia escolhido de modo a gerar um número de configurações semelhante para todas as moléculas (vide tabela 3.4). Com exceção do cianeto de metila, molécula para a qual no segundo cálculo considerou-se o critério usual ($\varepsilon_{esp} < \Delta$ e $\varepsilon_{bur} < \Delta$) e foram selecionados apenas os 31 primeiros MVOs de menor energia.

Tabela 3.4: Critério de corte em energia (Δ), em unidades de hartree, utilizado na seleção dos MVOs, para cada representação irredutível, A' e A'', considerando excitações simples com acoplamento de spin singleto (S) ou singleto e tripleto (S+T).

	CH_3CH_2CN	C_3H_7CN	i-C_3H_7CN	C_4H_9CN	t-C_4H_9CN
A'(S)	$-0,90$	$-0,90$	$-1,02$	$-0,94$	$-25,05$
A''(S)	$-0,90$	$-0,90$	$-1,02$	$-0,94$	$-25,05$
A'(S+T)	–	–	–	–	$-31,3$

Os cálculos de espalhamento foram realizados com o método Schwinger multicanal (SMC) [20, 21]. Consequentemente, os cianetos pertencentes ao grupo pontual[5] C_{3v}

[5]O grupo pontual C_{3v} possui três eixos de rotação C_3 (rotação de 120°) e três planos de reflexão, apresentando três representações irredutíveis (A_1, A_2 e E).

(CH_3CN e t-C_4H_9CN) tiveram suas seções de choque calculadas na simetria[6] C_s, uma vez que a implementação do código SMC exige que a molécula seja tratada somente por grupos abelianos. Portanto, as seções de choque para todos os cianetos foram obtidas separadamente para cada representação irredutível dentro do grupo pontual C_s, ou seja, para as simetrias A' e A''.

Na aproximação estático-troca mais polarização (SEP) levamos em conta a simetria da molécula para a escolha dos acoplamentos de spin nas excitações virtuais do alvo. Para os cianetos pertencentes ao grupo pontual C_s, consideramos apenas excitações singleto para ambas simetrias A' e A''. Para o cianeto de metila, pertencente ao grupo C_{3v}, considerou-se excitações com acoplamento de spin singleto e tripleto. No cianeto de terc-butila, também calculado fora de seu grupo pontual original (por este não ser abeliano), efetuamos dois cálculos em que consideramos: excitações singleto em ambas simetrias A' e A'' (esquema 1); ou excitações singleto e tripleto para a simetria A' e somente singleto para a simetria A'' (esquema 2). O número total de configurações, divididas por simetria, de todos estes cálculos são apresentados na tabela 3.5.

Tabela 3.5: Grupo pontual pertencente, momento de dipolo calculado e experimental [84, 85] em unidades de Debye, e número de configurações geradas na aproximação SEP por representação irredutível, A' e A'', para as moléculas de cianetos, considerando excitações singleto (S) ou singleto e tripleto (S+T).

Moléculas	Grupo pontual	μ (D)	μ_{exp} (D)	A'(S)	A'(S+T)	A''(S)	A''(S+T)
CH_3CN	C_{3v}	4,36	3,92	–	4092	–	3720
CH_3CH_2CN	C_s	4,56	4,02	4973	–	4513	–
C_3H_7CN	C_s	4,69	4,07	5505	–	5070	–
i-C_3H_7CN	C_s	4,60	4,29	4960	–	4775	–
C_4H_9CN	C_s	4,80	4,12	5101	–	4735	–
t-C_4H_9CN	C_{3v}	4,61	3,95	5167	5359	4809	–

Como mencionado na seção 2.5, o método SMC não descreve corretamente o potencial de longo alcance produzido pelo momento de dipolo permanente da molécula,

[6] O grupo pontual C_s possui um único plano de reflexão e apresenta duas representações irredutíveis (A' e A'').

o qual afeta as seções de choque a baixas energias de incidência do elétron e a baixos ângulos de espalhamento, pois o alcance do conjunto de base utilizado nos cálculos de espalhamento é finito. Para introduzir a informação desse efeito aplica-se o procedimento *Born-closure*, em que passamos a considerar ondas parciais maiores na amplitude de espalhamento. Empregamos este procedimento nos cálculos realizados dentro da aproximação SEP, uma vez que estes são mais próximos dos resultados experimentais já que consideram efeitos de polarização do alvo. Os respectivos momentos de dipolo calculados e experimentais [84, 85] para cada uma das moléculas aqui trabalhadas são apresentados conjuntamente na tabela 3.5 e na tabela 3.6 são especificados os l_{SMC} utilizados para cada faixa de energia trabalhada.

Tabela 3.6: Faixa de energia (em eV) para a qual usou-se valores pequenos (1,2,3), intermediários (4,5,6) e grandes (7,8,9) de l_{SMC} no procedimento de *Born-closure* para cada molécula de cianeto. Os valores aqui apresentados para o cianeto de terc-butila são válidos para ambos os cálculos, esquema 1 e esquema 2.

l_{SMC}	CH_3CN	CH_3CH_2CN	C_3H_7CN
$1,2,3$	$0,5-5,5$	$0,1-5,0$	$0,1-3,4$
$4,5,6$	$6,0-15,0$	$5,5-15,0$	$3,5-12,0$
$7,8,9$	–	–	$13,0-15,0$
l_{SMC}	i-C_3H_7CN	C_4H_9CN	t-C_4H_9CN
$1,2,3$	$0,1-5,0$	$0,1-2,9$	$0,1-3,9$
$4,5,6,$	$5,3-15,0$	$3,0-9,5$	$4,0-15,0$
$7,8,9$	–	$10,0-15,0$	–

3.3 Resultados e discussão

3.3.1 Cianeto de metila (CH_3CN)

Começamos apresentando os resultados do cianeto de metila, sendo este o menor entre todos os compostos considerados no presente estudo. Esta molécula, como pode ser vista na figura 3.1, pertence ao grupo pontual C_{3v} e, em decorrência da implementação do código

SMC, seus cálculos foram realizados dentro do grupo pontual C_s. Este é o único cianeto para o qual calculamos sua seção de choque utilizando uma base distinta. Isto decorre do fato de que a seção de choque na aproximação SEP para a simetria A' com a base $6s5p2d$ apresenta duas estruturas, enquanto que utilizando a base $5s5p3d$ nota-se a presença de uma única estrutura, como era esperado (figura 3.2). Tais resultados mostram, portanto, que o primeiro pico se trata de uma estrutura espúria. Logo, optamos por realizar os cálculos aqui descritos usando o maior conjunto de funções de base, caso no qual a seção de choque tem maior estabilidade.

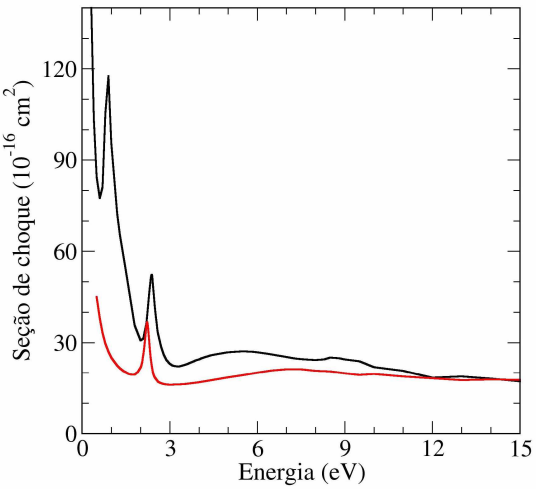


Figura 3.2: Comparação entre as seções de choque para a simetria A' do cianeto de metila calculadas na aproximação SEP empregando-se a base $6s5p2d$ (linha preta) e a base $5s5p3d$ (linha vermelha).

A seção de choque integral (ICS) é apresentada na figura 3.3, considerando as aproximações SE, SEP e a correção de Born devido ao dipolo. Inclui-se também, para efeitos de comparação, a ICS obtida teoricamente através do método da matriz-R por Fujimoto *et al.* [41], a qual foi calculada dentro da aproximação SEP considerando-se 55 orbitais virtuais advindos de cálculos de estrutura eletrônica e levando-se em conta excitações simples do alvo com acoplamento de spin singleto e tripleto. Os autores reportaram a presença de três estruturas em sua seção de choque, centradas em 2,38, 6,28 e 8,97 eV. De acordo com os autores deste trabalho, a ressonância em mais baixa energia pertence à simetria E e é uma ressonância de natureza π^*, já a segunda é consistente com uma ressonância σ^*, enquanto que a terceira os autores acreditam se tratar de uma ressonância de Feshbach. Além destes resultados, Hitchcock *et al.* [40] reportaram

experimentalmente a presença de duas estruturas em energias mais altas, iguais a 5,7 e 6,8 eV, propondo que estas estão relacionadas à captura do elétron por um orbital molecular σ^*, no entanto, concordam com o fato de que nesta energia um processo envolvendo duas partículas poderia ocorrer (ressonâncias de caroço excitado ou Feshbach).

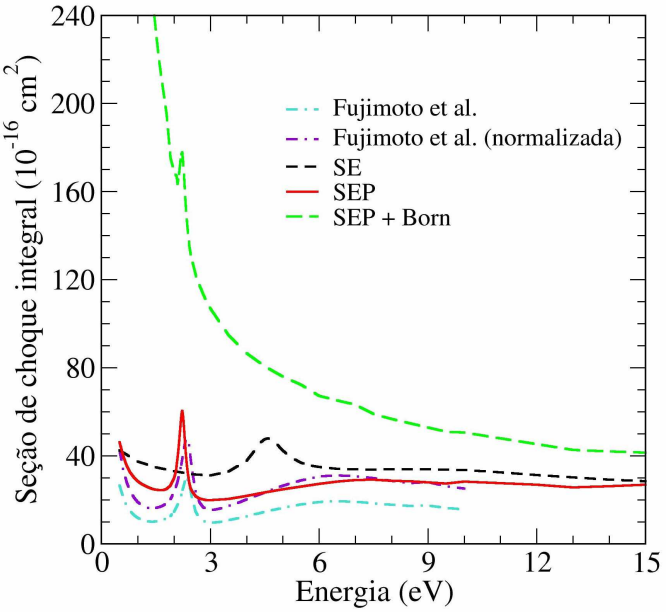


Figura 3.3: Seção de choque integral para o cianeto de metila (CH_3CN) nas aproximações SE (linha preta), SEP (linha vermelha) e com a correção de Born (linha verde). Comparamos com a seção de choque teórica obtida por Fujimoto *et al.* [41] (linha turquesa) e esta mesma normalizada por um fator de $1,62$ (linha violeta).

A posição em energia da ressonância π^* calculada no presente trabalho encontra-se, na aproximação SE, em torno de 4,60 eV, passando para 2,22 eV na aproximação SEP. Sabe-se que para esta molécula a posição experimental da ressonância π^*, obtida através de espectrocopia de transmissão eletrônica, é conhecida por se apresentar em torno de $2,8$ eV [39, 40] e consideramos, portanto, que os resultados estão em bom acordo.

O comportamento divergente a baixas energias de impacto do elétron incidente é característico de moléculas polares, onde o potencial de longo alcance acaba por espalhar o elétron em parâmetros de impacto maiores. No caso em que leva-se em conta estes efeitos do potencial de longo alcance do momento de dipolo com o procedimento de *Born-closure* a seção de choque aumenta significativamente em magnitude, uma vez que estamos trabalhando com uma molécula que possui um dipolo considerado elevado. Porém, como esperado, a posição da ressonância não se altera.

É possível decompor a seção de choque integral para cada representação irredutível, a qual apresentamos na figura 3.4 para as simetrias A' e A''. Nota-se, portanto, que a ressonância π^* observada na ICS é, na verdade, obtida como uma sobreposição das componentes presentes em cada simetria.

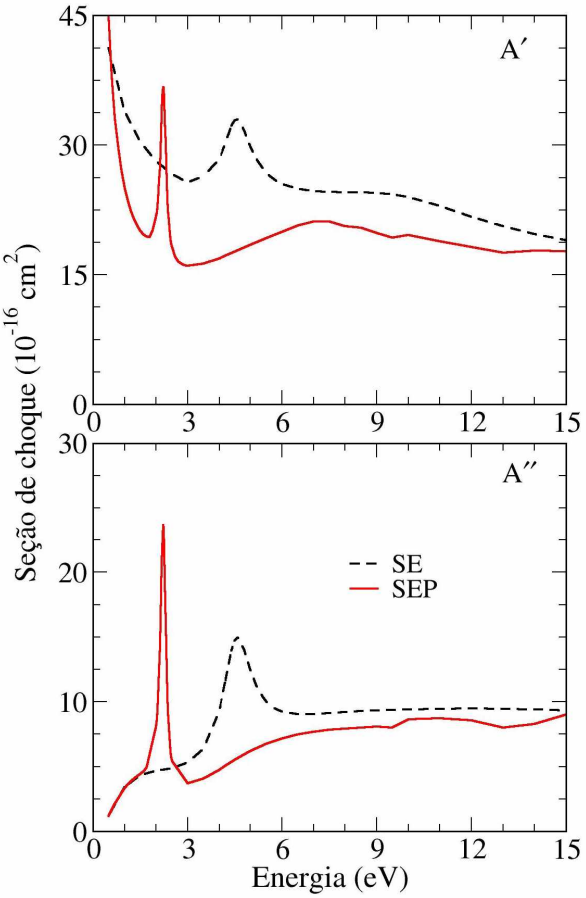


Figura 3.4: Decomposição da seção de choque por simetria (A' e A'') nas aproximações SE e SEP para o cianeto de metila (CH_3CN).

Antes de iniciarmos a discussão destes resultados é importante lembrar que para este cianeto levamos em conta excitações com acoplamento de spin singleto e tripleto, enquanto que para os demais (com exceção ao cianeto de terc-butila) considerou-se somente excitações com acoplamento singleto. O argumento que justifica a utilização de tal estratégia é apresentado neste momento. Normalmente usam-se excitações do alvo com acoplamento de spin singleto na construção do espaço de configurações na aproximação SEP para as simetrias que comportam uma ressonância de forma π^*, de modo a evitar sua supercorrelação, isto é, deseja-se evitar que esta se localize em energias mais baixas

do que as obtidas experimentalmente ou até mesmo que torne-se um estado ligado[7]. E, para simetrias não ressonantes usualmente são utilizadas excitações com acoplamento de spin singleto e tripleto. Porém, com isto em mente, quando efetuado o cálculo somente com excitações singleto para o cianeto de metila as componentes da ressonância em ambas simetrias (A' e A'') apresentam-se em energias distintas, fato este que não deveria ocorrer uma vez que tem-se a informação de que esta molécula exibe uma única ressonância π^* (duplamente degenerada) associada a simetria E do grupo pontual C_{3v}.

A fim de verificar se esta ressonância é proveniente da simetria E foi realizado o cálculo de espalhamento elástico de elétrons pelo cianeto de metila na aproximação SE, onde consideramos apenas os orbitais degenerados das simetrias A' e A''. Ou seja, utilizamos somente orbitais pertencentes à simetria E, uma vez que temos a informação da equivalência entre os grupos pontuais em que a simetria $A' = A_1 + E$ e a $A'' = A_2 + E$, sendo A_1 e A_2 as outras duas representações irredutíves do grupo pontual C_{3v} juntamente com a simetria E. Com isto, comprova-se que a ressonância está vinculada à captura do elétron incidente por um orbital vazio π^* (duplamente degenerado) pertencente à simetria E. No momento em que passamos a considerar o problema no grupo pontual C_s, esta degenerescência é quebrada e passamos a encontrar componentes da ressonância em ambas simetrias A' e A'', porém ainda deveríamos localizá-las no mesmo valor de energia, já que se trata de uma única ressonância. Fato este que não ocorre no cálculo realizado somente com excitações com acoplamento singleto. Interessante comentar que, mesmo no caso em que adiciona-se um número maior de configurações ao cálculo, o pico ressonante não se altera significativamente em energia, ou seja, a solução não está no aumento do tamanho do espaço de configurações. Naturalmente, passamos à segunda opção possível onde escolhemos balancear ambas simetrias, tratando-as igualmente, levamos em conta então na construção do espaço de configurações excitações com acoplamento de spin singleto e tripleto. Nesse caso, as posições das componentes da ressonância se sobrepõem, como era esperado, e este é o resultado mostrado neste trabalho.

Até este ponto não comentou-se sobre a diferença em magnitude dos cálculos

[7] A estrutura ressonante torna-se um estado ligado no caso em que esta passa a se encontrar em energias negativas. A supercorrelação ocorre em decorrência da descrição do alvo na aproximação de Hartree-Fock, a qual não considera a correlação eletrônica.

realizados neste trabalho com as seções de choque polarizadas de Fujimoto *et al.* [41] pelo simples fato de não haver uma argumentação convincente para tal. A hipótese, no momento, é a de que possa ter faltado ondas parciais suficientes em seus cálculos, uma vez que os autores descrevem o uso de ondas parciais máximas iguais a $l = 5$ e neste trabalho utilizamos ondas parciais máximas até $l = 10$. Isto devido ao fato de que ambas seções de choque diferencias (DCSs) são bastante semelhantes, como veremos a seguir, e então somente as ICSs diferem em magnitude.

Contudo, ainda há a possibilidade de se normalizar a curva de Fujimoto *et al.* [41] com referência a obtida no presente trabalho, e este procedimento é realizado de maneira que divide-se o valor de sua seção de choque em determinada energia bem definida, escolhida como sendo 8 eV, pelo valor da seção de choque calculada para esta energia no estudo aqui descrito. Como resultado obtém-se o fator de normalização de $1,62$, o qual é multiplicado à curva da seção de choque de Fujimoto *et al.* [41]. Portanto, na figura 3.3 também apresentamos esta curva normalizada e, perceba que, esta passa a encontrar-se bastante próxima à seção de choque calculada com o método SMC, exibindo mesmo comportamento. Decorrente disto, pensa-se em uma segunda hipótese, na qual um possível erro de unidades possa ter sido cometido.

A seguir, é analisado o comportamento das seções de choque diferencias (DCSs) para o cianeto de metila na faixa de energia em que encontra-se a estrutura larga presente em sua ICS. Para tal, apresentamos na figura 3.5 as DCSs calculadas nas aproximações SE, SEP e com a correção de Born (SEP+Born) juntamente com as DCSs calculadas por Fujimoto *et al.* [41]. Estas são graficadas para energias de $6 - 11$ eV, faixa a qual está associada a presença de estruturas largas na ICS frequentemente relacionadas à uma ressonância de forma σ^* presente nas moléculas de alcanos, álcoois e amino-alcanos.

Na aproximação SE, a partir de 6 eV a seção de choque diferencial passa a assumir um padrão de onda d, apresentando dois mínimos suavizados. Na aproximação SEP é possível distinguir nitidamente dois mínimos bem definidos em toda a faixa de energia graficada, ou seja, o espalhamento nesta região tem contribuição principal de ondas parciais de $l = 2$, adquirindo um padrão d. Note ainda, como mencionado anteriormente, a divergência abrupta na seção de choque a baixos ângulos de espalhamento, consequência

esta do potencial de longo alcance do dipolo elétrico. Embora a curva obtida por Fujimoto *et al.* [41], na qual já estão inclusos efeitos de polarização com a correção de Born para o dipolo, apresente mínimos mais suavizados esta ainda é bastante semelhante aos calculados neste trabalho.

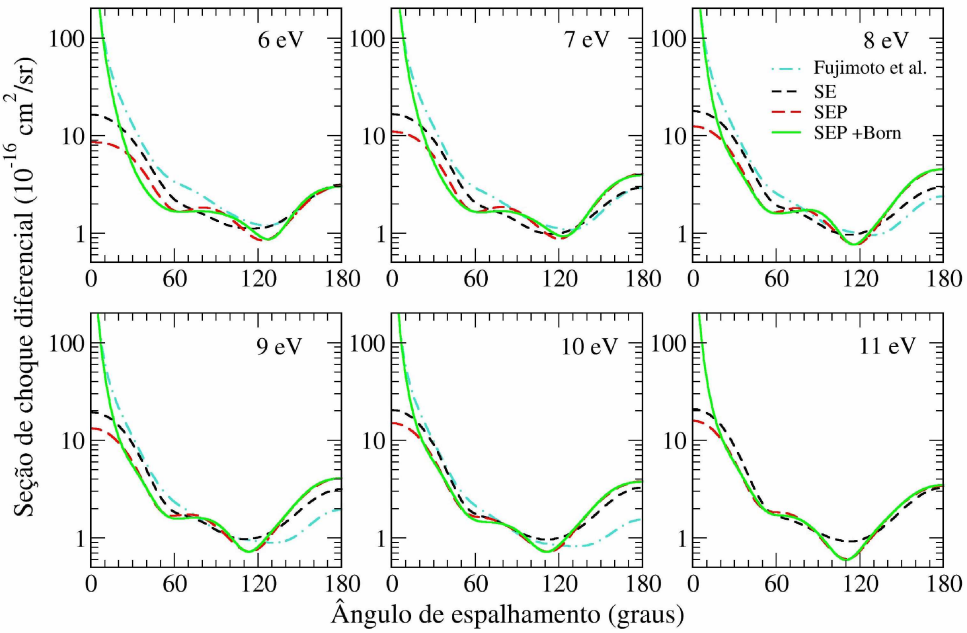
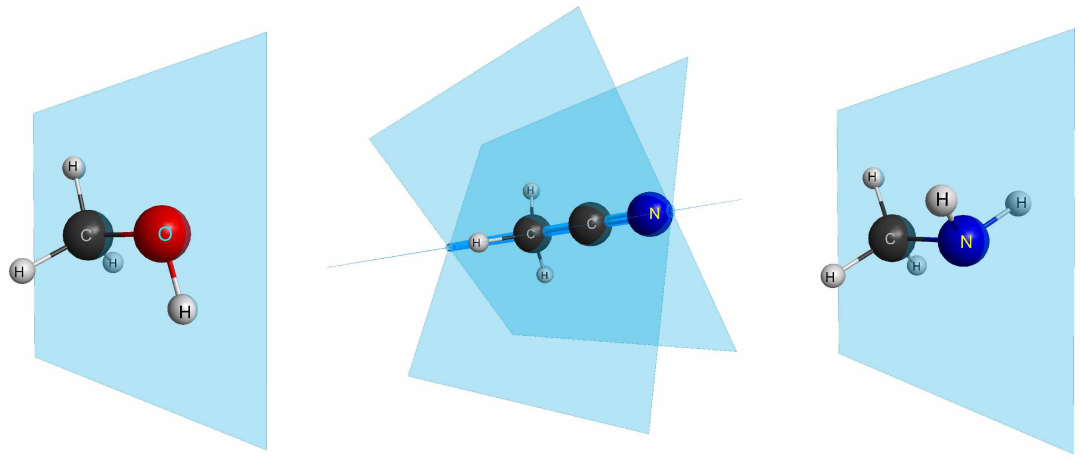


Figura 3.5: Seção de choque diferencial calculada nas aproximações SE, SEP e SEP com a correção de Born para as energias de 6, 7, 8, 9, 10 e 11 eV para o cianeto de metila. Comparamos com a seção de choque obtida por Fujimoto *et al.* [41].



(a) **(b)** **(c)**

Figura 3.6: Operações de simetria (eixos de rotação e planos de reflexão) das moléculas de (a) metanol (C_s), (b) cianeto de metila (C_{3v}) e (c) metilamina (C_s).

As moléculas de metano e metanol apresentam DCSs com padrões de onda d [42, 44, 47]. No entanto, para a molécula de metilamina observou-se um padrão f [52]. O

padrão aqui observado para o cianeto de metila, sendo este igual à d, sugere que de algum modo o arranjo espacial do radical, que substitui o H do metano, afeta o acoplamento de momento angular do sistema. De fato, com a ajuda da figura 3.6, percebe-se que como os grupos $-$OH e $-$CN permanecem lineares à direção inicial da molécula e sob os seus planos de simetria, estes apresentam um padrão d, enquanto que o grupo $-NH_2$ forma um ângulo entre os átomos de hidrogênio saindo do plano linear à molécula e, neste caso, esta apresenta um padrão do tipo f. Há o indício desta relação.

3.3.2 Cianeto de etila (CH_3CH_2CN)

Na figura 3.7 apresentamos a seção de choque integral (ICS) calculada para energias de até 15 eV dentro das aproximações SE, SEP e SEP com a correção de Born (SEP + Born). Não encontrou-se na literatura dados experimentais ou teóricos desta molécula para efeitos de comparação. Os resultados exibidos nesta figura indicam a presença de uma estrutura pronunciada em todos os níveis de aproximação, sendo esta uma ressonância de forma π^*. Na aproximação SE, esta ressonância está centrada em torno de $4,8$ eV. Enquanto que na aproximação SEP a ressonância encontra-se em torno de $3,5$ eV. Note que no caso em que adicionamos os efeitos do potencial de longo alcance gerado pelo dipolo da molécula a seção de choque aumentou consideravelmente em magnitude a baixas energias, porém o procedimento *Born-closure* não afeta a posição em que a ressonância se encontra. Para energias mais altas este efeito torna-se mais ameno.

Vale comentar que o deslocamento que normalmente ocorre na posição da ressonância no caso em que passamos da aproximação SE para a aproximação SEP é ocasionado pois, nesta última, tem-se um potencial mais atrativo para o elétron, uma vez que a nuvem eletrônica não está mais congelada e ganha maior flexibilidade para que se polarize. De maneira análoga ao espalhamento por um potencial, o poço de potencial na figura 2.5 torna-se mais profundo e, deste modo, são necessárias energias menores para a formação de um íon negativo temporário. Lembrando ainda, de acordo com o que foi discutido na seção 2.6, que a baixas energias o tempo de vida da ressonância é maior e, portanto, sua largura deve ser menor.

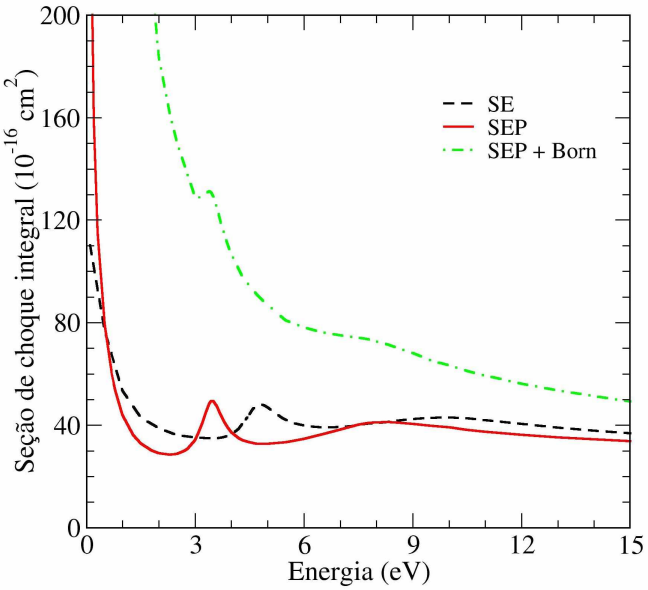


Figura 3.7: Seção de choque integral calculada para energias de até 15 eV dentro das aproximações SE, SEP e SEP com a correção de Born (SEP+Born) para o cianeto de etila (CH_3CH_2CN).

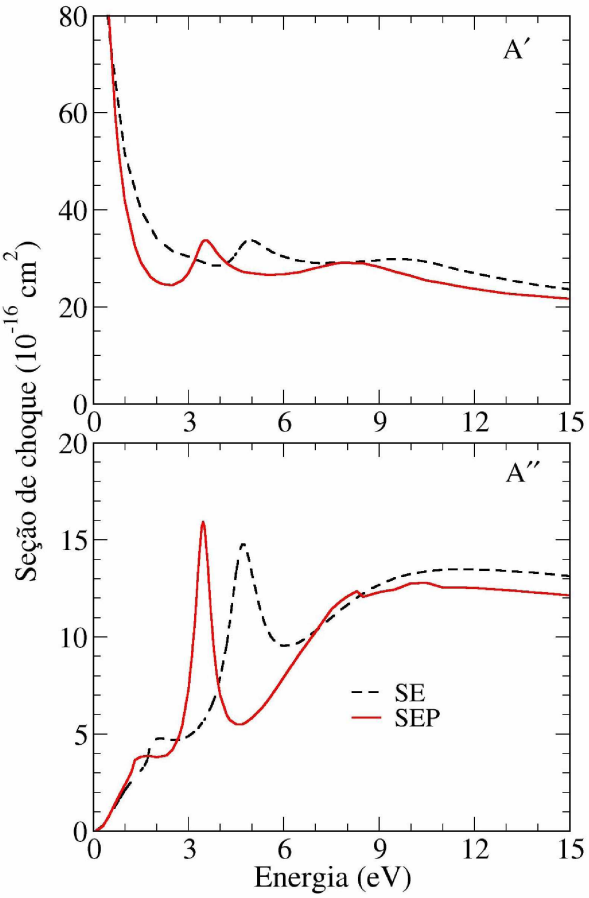


Figura 3.8: Decomposição da seção de choque por simetria (A' e A'') nas aproximações SE e SEP para o cianeto de etila (CH_3CH_2CN).

Novamente vamos decompor a seção de choque integral por representação

irredutível e, assim, identificar à qual simetria pertence a estrutura ressonante. Logo, mostra-se na figura 3.8 as seções de choque para as simetrias A' e A''.

Lembrando que a molécula de cianeto de etila é obtida através da adição de um grupo metil (CH_3) à molécula do cianeto de metila, o qual apresenta uma ressonância de forma π^* em sua simetria E. Como consequência, há a quebra de simetria do grupo pontual C_{3v} para o grupo C_s e agora observa-se não apenas uma mas sim duas estruturas ressonantes em ambas simetrias A' e A''. Estas, por sua vez, se sobrepõem quando somadas para dar origem à seção de choque integral (ICS) apresentada.

A ressonância π^* presente na simetria A' está posicionada em $4,95$ eV na aproximação SE, deslocando-se para a energia de $3,55$ eV quando tratada na aproximação SEP. Com relação à simetria A'', a estrutura apresenta-se em $4,73$ eV na aproximação SE, passando à energia de $3,45$ eV quando efeitos de polarização não são negligenciados.

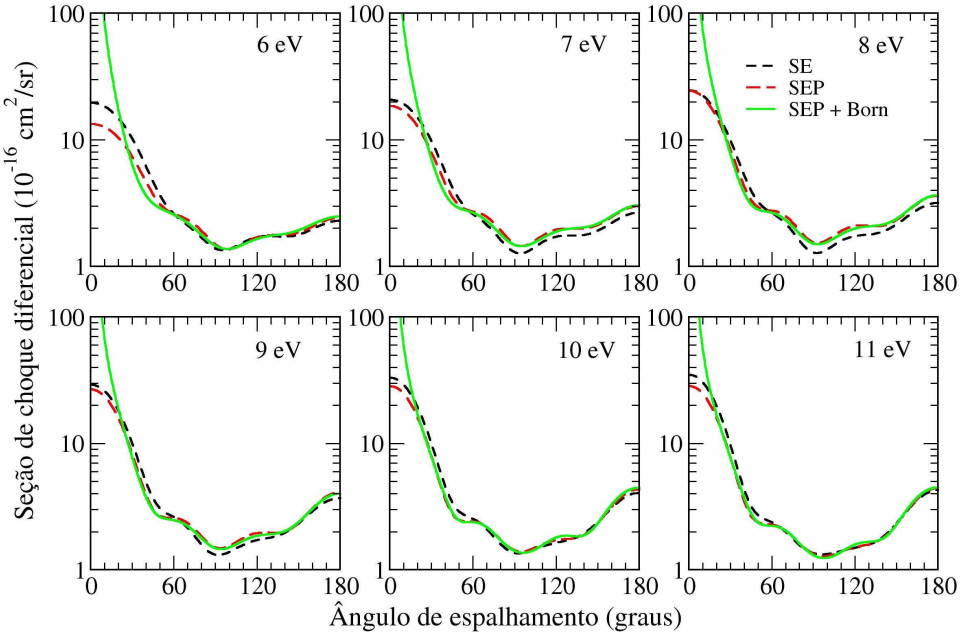


Figura 3.9: Seção de choque diferencial calculada nas aproximações SE, SEP e SEP com a correção de Born para as energias de 6, 7, 8, 9, 10 e 11 eV para o cianeto de etila.

As seções de choque diferenciais (DCSs) calculadas nas aproximações SE, SEP e SEP com a correção de Born (SEP+Born) para o cianeto de etila são apresentadas na figura 3.12 para energias de $6 - 11$ eV, faixa na qual está localizada a estrutura larga identificada na ICS. Percebe-se que na aproximação SE os mínimos se tornam mais definidos conforme a energia aumenta, apresentando características do comportamento

de ondas parciais $l = 3$, ou seja, um padrão de onda do tipo f. Na aproximação SEP, observam-se três mínimos bem definidos em toda a faixa de energia apresentada. Em torno de 10 eV os mínimos localizam-se nos ângulos de 50°, 94° e 140° indicando, desta forma, um padrão de onda f.

De forma bastante similar, para as moléculas de etano, etanol e etilamina foi observado o mesmo padrão de onda f [43, 47, 51]. Portanto, com estruturas bastantes semelhantes, era esperado identificar um padrão f para o cianeto de etila.

3.3.3 Cianeto de propila (C_3H_7CN)

A seção de choque integral (ICS) calculada para o cianeto de propila dentro das aproximações SE, SEP e SEP com a correção de Born para o dipolo é exibida na figura 3.10. Observa-se nitidamente a existência de uma estrutura pronunciada em torno de $4,6$ eV, no caso em que trata-se o problema sem polarização (SE). Na aproximação SEP, este pico se divide em dois, deslocando-se para as energias próximas de 3 eV e $3,5$ eV, indicando a presença de duas ressonâncias de forma π^*. Os efeitos causados pelo momento de dipolo da molécula, quando levados em consideração no cálculo de espalhamento, mascaram quase que totalmente a presença das ressonâncias, que se manifestam apenas como uma leve ondulação na seção de choque. Tais resultados fornecem indicativos de que talvez os efeitos do dipolo sejam mais relevantes do que somente os de polarização.

Na decomposição da seção de choque integral por simetrias é possível verificar ambas ressonâncias π^* pertencendo cada qual às simetrias A' e A'', respectivamente, como apresentado na figura 3.11. Na aproximação SE, a ressonância oriunda da simetria A' está localizada na energia de $4,20$ eV, enquanto que a ressonância associada à simetria A'' se encontra em $4,75$ eV. Tendo em vista o fato de que no momento em que considera-se os efeitos de distorção da nuvem eletrônica da molécula, induzida pela passagem do elétron incidente, as ressonâncias tendem a deslocar-se para energias mais baixas, na aproximação SEP estas agora posicionam-se em $3,02$ eV e $3,53$ eV, as quais são indicadas respectivamente nas simetrias A' e A''.

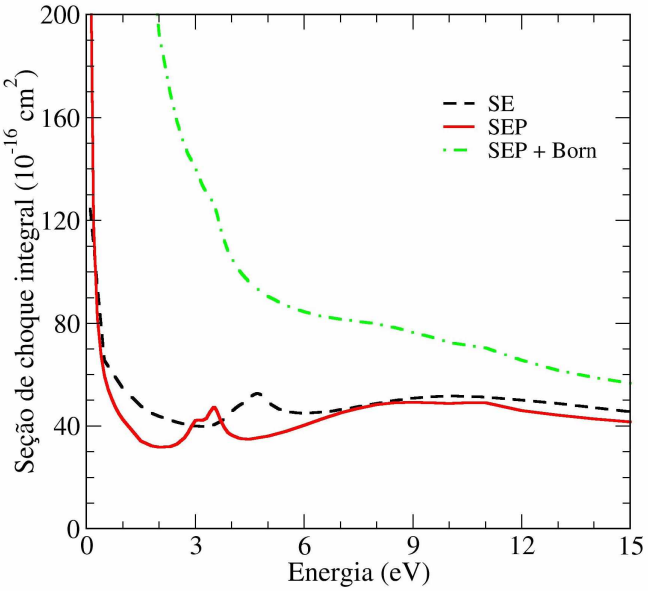


Figura 3.10: Seção de choque integral calculada para energias de até 15 eV dentro das aproximações SE, SEP e SEP com a correção de Born (SEP+Born) para o cianeto de propila (C_3H_7CN).

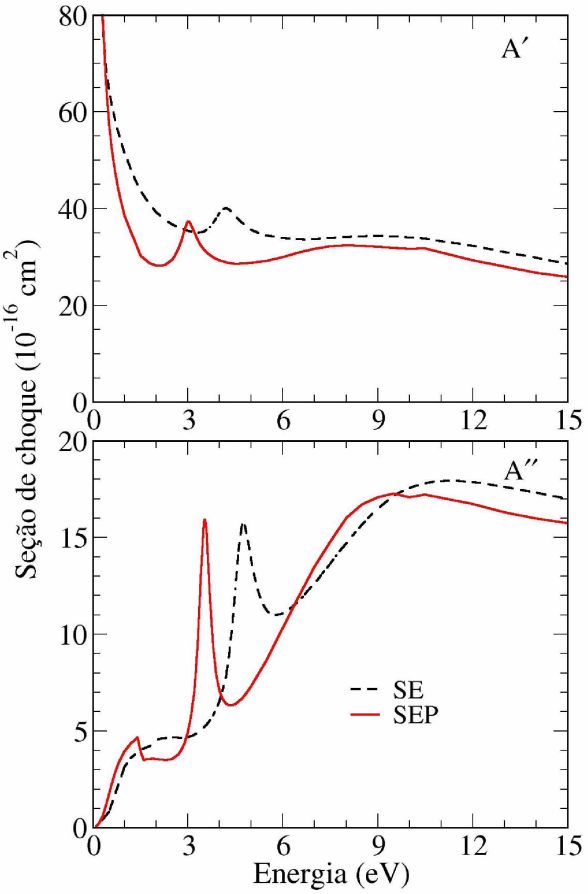


Figura 3.11: Decomposição da seção de choque por simetria (A' e A'') nas aproximações SE e SEP para o cianeto de propila (C_3H_7CN).

Referente à estrutura larga característica destas moléculas, na figura 3.12 estão

graficadas as DCSs para as energias de 6 − 11 eV calculadas para o cianeto de propila nas aproximações SE, SEP e SEP com a correção do *Born-closure* (SEP+Born).

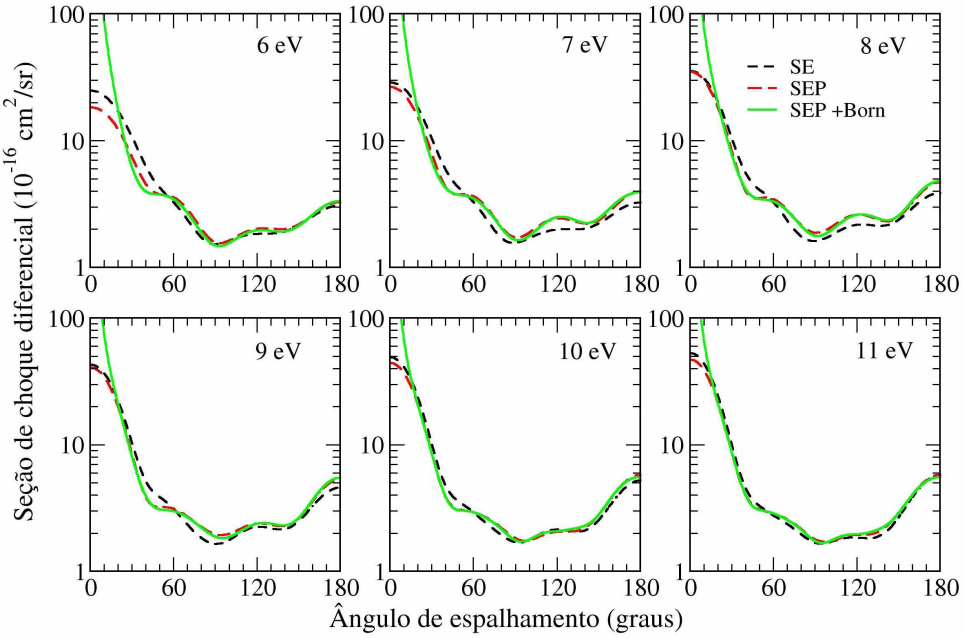


Figura 3.12: Seção de choque diferencial calculada nas aproximações SE, SEP e SEP com a correção de Born para as energias de 6, 7, 8, 9, 10 e 11 eV para o cianeto de propila.

Na aproximação SE, somente a partir de 8 eV é possível identificar o comportamento de onda parcial $l = 3$ (padrão f), sendo esta a onda de maior contribuição para o espalhamento nesta região. De modo semelhante, para todas as energias tratadas dentro aproximação SEP nota-se o padrão de onda f com três mínimos bem definidos, a exemplo citando os mínimos presentes na DCS na energia de 10 eV, em que são identificados em torno dos ângulos de 45°, 95° e 143°.

De fato, este mesmo padrão f também foi observado para o espalhamento por moléculas de propano, propanol e propilamina [45, 48, 51]. Portanto, obtivemos resultados dentro do esperado, uma vez que, novamente, tratamos de estruturas moleculares bastante semelhantes.

3.3.4 Cianeto de isopropila (i-C_3H_7CN)

O chamado cianeto de isopropila possui a mesma fórmula molecular do cianeto de propila, mas o radical $-CN$ agora está ligado diretamente ao grupo isopropil. Em decorrência disto, esta molécula é dita de cadeia ramificada e, então, analisaremos o que esta

modificação em sua estrutura acarreta nas correspondentes seções de choque. Para tal, a figura 3.13 mostra a ICS calculada nas aproximações SE, SEP e SEP com a correção de Born para o dipolo. Comparado ao caso anterior, a ICS para este cianeto pareceu se alterar devido simplesmente ao fato de se modificar a posição de ligação do grupo ciano. Há a presença de um pico na aproximação SE, centrado próximo a energia de $5,1$ eV. Já na aproximação SEP, identifica-se novamente apenas uma estrutura posicionada em torno de $3,6$ eV. No caso em que os efeitos do potencial de longo alcance do dipolo são considerados, estes quase que mascaram a ressonância, exibindo um pico bastante suavizado.

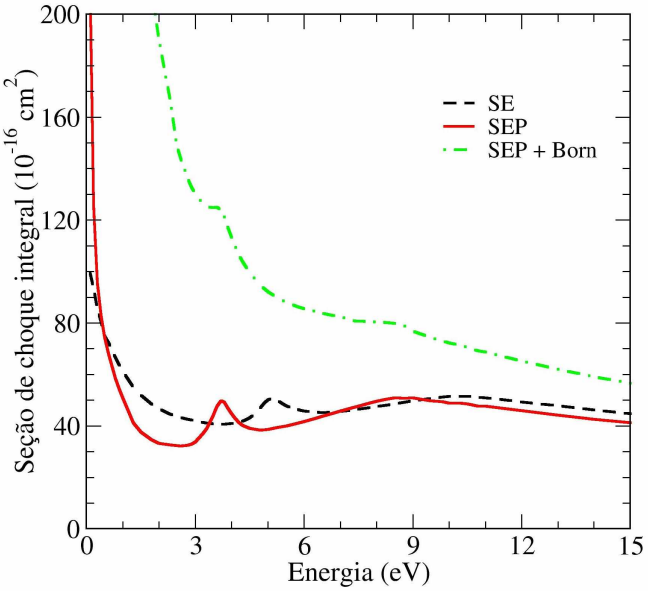


Figura 3.13: Seção de choque integral calculada para energias de até 15 eV dentro das aproximações SE, SEP e SEP com a correção de Born (SEP+Born) para o cianeto de isopropila (i-C_3H_7CN).

De maneira análoga aos cianetos considerados anteriormente[8], a única estrutura pronunciada na ICS na verdade é resultado da sobreposição de duas ressonâncias de forma π^* distintas, mas bastante próximas em energia, cada qual associada às simetrias A' e A''. A figura 3.14 ilustra este fato, mostrando a ICS decomposta por representação irredutível.

No caso da seção de choque calculada na aproximação SE, as ressonâncias π^* estão dispostas nas energias de $4,85$ eV e $5,20$ eV oriundas das simetrias A' e A'', respectivamente. Passando à aproximação SEP, estas decrescem para as energias de $3,55$

[8]Somente as moléculas de cianetos pertencentes ao grupo pontual C_s.

eV na simetria A' e $3,78$ eV na simetria A''. Esta grande proximidade entre si reflete em uma única estrutura na ICS.

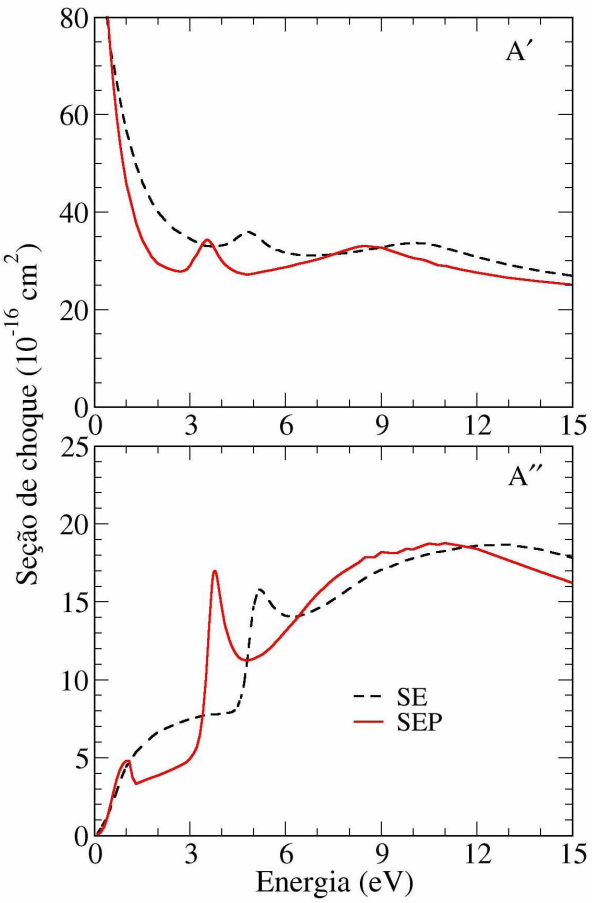


Figura 3.14: Decomposição da seção de choque por simetria (A' e A'') nas aproximações SE e SEP para o cianeto de isopropila (i-C_3H_7CN).

As DCSs nas aproximações SE, SEP e SEP com o efeito do potencial de longo alcance (SEP+Born) foram calculadas e graficadas para a faixa de energia de $6 - 11$ eV, sendo apresentadas na figura 3.15.

Note que, em todos os níveis de aproximações, as DCSs indicam o padrão de onda dominante como sendo o f, uma vez que analisa-se somente a quantidade de mínimos presentes na seção de choque. Entretanto, perceba que estes três mínimos estão deslocados para ângulos mais baixos, sugerindo que, na verdade, há uma mistura de padrões de onda d e f. Esta combinação de diferentes ondas parciais advém do fato da seção de choque ser tomada como o módulo quadrado da amplitude de espalhamento, a qual no método de ondas parciais tem contribuições de l's distintos. Portanto, embora tenhamos uma onda predominante ainda há a possibilidade de interferência das demais.

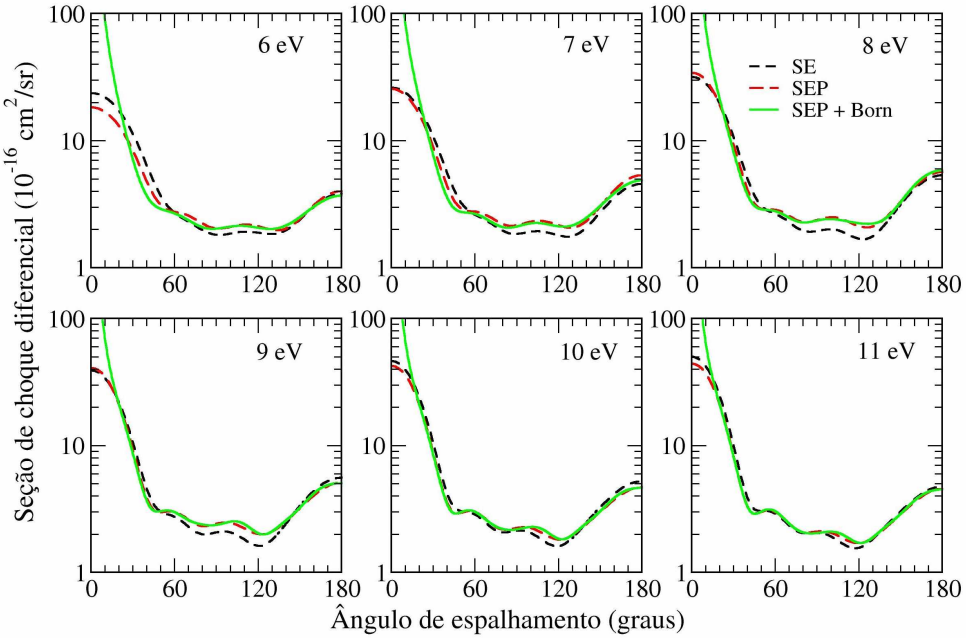


Figura 3.15: Seção de choque diferencial calculada nas aproximações SE, SEP e SEP com a correção de Born para as energias de 6, 7, 8, 9, 10 e 11 eV para o cianeto de isopropila.

De modo semelhante, as moléculas de isopropanol e isopropilamina exibem uma combinação de padrões de onda d e f em suas DCSs, nesta mesma faixa de energia. No entanto, nestes trabalhos [49, 51] foi reportado que o padrão de onda dominante é dito como sendo o d, uma vez que realizaram a análise somente da posição destes mínimos na DCS e os quais se encontram bastante próximos às posições dos mínimos característicos de uma onda $l = 2$. Com isto em mente, no caso onde tratou-se o espalhamento elástico por moléculas lineares identicou-se um padrão de onda puramente f. Enquanto que, de maneira distinta, o cianeto de isopropila, bem como as moléculas de isopropanol e isopropilamina, apresentam cadeias moleculares ramificadas e exibiram uma mistura de ondas parciais $l = 2$ e $l = 3$. Em virtude disto, há indícios iniciais da existência de uma relação entre o arranjo espacial (linear ou ramificado) da molécula e o padrão de onda observado em sua respectiva DCS.

3.3.5 Cianeto de butila (C_4H_9CN)

A seção de choque integral calculada nas aproximações SE, SEP e SEP com a correção de Born inclusa (SEP+Born) para o cianeto de butila está ilustrada na figura 3.16, onde

há a presença de um pico pronunciado e localizado aproximadamente em $4,5$ eV na aproximação SE. Este, porém, quando incluímos os efeitos de polarização, separa-se em duas estruturas posicionadas entre $3-4$ eV.

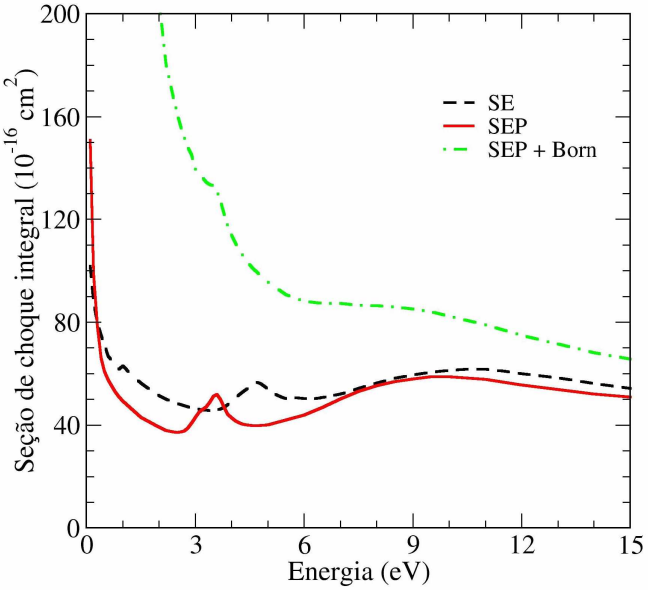


Figura 3.16: Seção de choque integral calculada para energias de até 15 eV nas aproximações SE, SEP e SEP com a correção de Born (SEP+Born) para o cianeto de butila (C_4H_9CN).

No caso em que usa-se o procedimento *Born-closure*, a ICS aumenta significativamente em magnitude e é possível distinguir uma pequena protuberância na região próxima das energias onde encontravam-se as ressonâncias π^*. De modo que, como comentado anteriormente, o efeito do potencial de longo alcance produzido pelo grande dipolo permanente tem maior importância na seção de choque do que os efeitos de polarização em si.

De maneira a distinguir as posições exatas, em energia, das ressonâncias π^* e suas respectivas simetrias, decompõem-se a seção de choque integral para cada representação irredutível (vide figura 3.17).

Neste caso, constata-se a presença de duas ressonâncias de forma π^*, cada qual em simetrias distintas. Na aproximação SE, estas ressonâncias encontram-se nas energias de $4,25$ eV na simetria A' e $4,75$ eV na simetria A''. No entanto, na aproximação SEP estas deslocam-se para as energias de $3,15$ e $3,60$ eV, respectivamente.

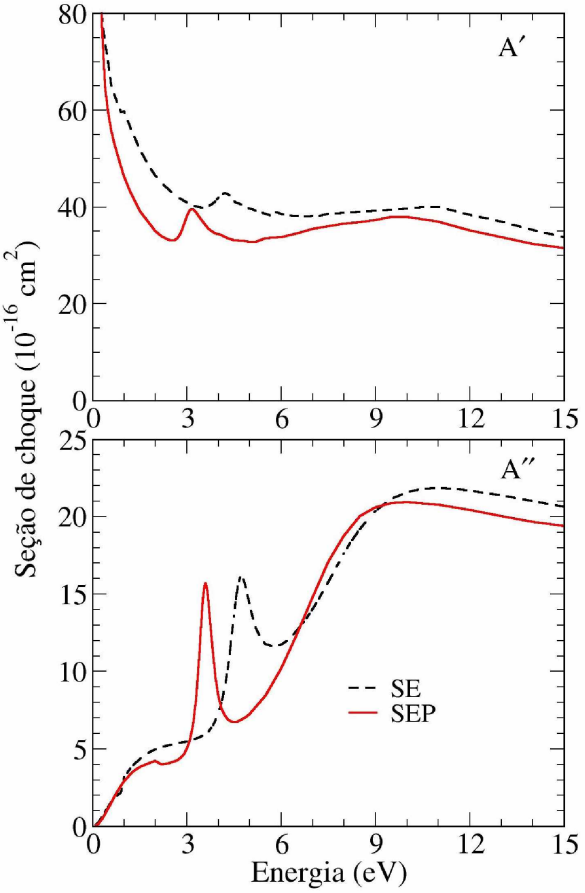


Figura 3.17: Decomposição da seção de choque integral por simetria (A' e A'') nas aproximações SE e SEP para o cianeto de butila (C_4H_9CN).

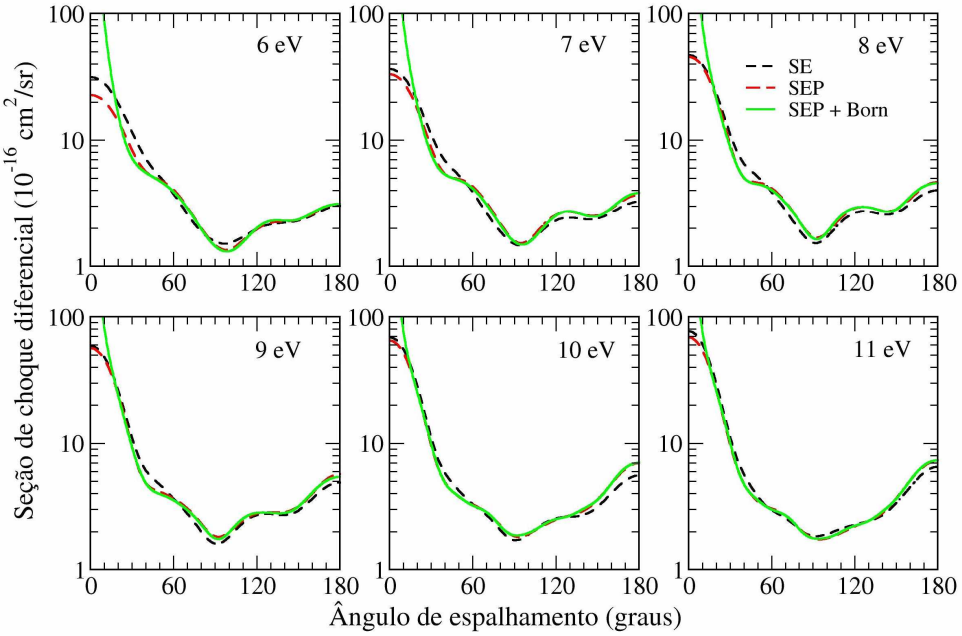


Figura 3.18: Seção de choque diferencial calculada nas aproximações SE, SEP e SEP com a correção de Born para as energias de 6, 7, 8, 9, 10 e 11 eV para o cianeto de butila.

Na figura 3.18 exibimos as DCSs calculadas nas aproximações SE, SEP e SEP com

a correção de Born (SEP+Born), considerando-se as energias entre $6 - 11$ eV.

No caso em que trabalhamos dentro da aproximação SE, percebe-se que a partir de 8 eV a DCS passa a apresentar um comportamento suave de onda f. De modo que, no momento em que adicionamos os efeitos de polarização tratados com a aproximação SEP, temos que a principal contribuição para o espalhamento em toda essa faixa de energia advém da onda parcial de $l = 3$, ou seja, obtém-se um padrão de onda f para a molécula de cianeto de butila nestas energias.

Este resultado está em concordância com o esperado, uma vez que o cianeto de butila é um sistema semelhante e de cadeia linear assim como as moléculas de butano, butanol e butilamina, para as quais já foi reportado o fato das DCSs exibirem um padrão de onda f [46, 48, 53].

3.3.6 Cianeto de terc-butila (t-C_4H_9CN)

O cianeto de terc-butila (ou somente t-butila) possui a mesma fórmula molecular do cianeto de butila, no entanto o grupo ciano $-CN$ agora está ligado no carbono terciário do isômero iso-butano. Esta molécula, assim como o cianeto de metila, pertence ao grupo pontual C_{3v}. Sendo assim, espera-se que a seção de choque exiba uma única ressonância π^* oriunda da simetria E e duplamente degenerada.

Na figura 3.19 apresentamos sua ICS, calculada dentro do grupo pontual C_s, nas aproximações SE, SEP e SEP com a correção de Born para o dipolo. Além disso, estamos apresentando os resultados obtidos em dois cálculos distintos, já comentados na seção 3.2. No esquema 1, consideramos o espaço de configurações construído apenas por excitações do alvo com acoplamento de spin singleto para ambas simetrias (A' e A''). No esquema 2, considera-se excitações do alvo com acoplamento somente singleto para a simetria A'', mas singleto e tripleto para a simetria A'. Dito isto, percebe-se o fato de que no esquema 2 recuperamos a degenerescência, ou seja, temos duas estruturas associadas a uma mesma ressonância π^*, como é possível identificar na decomposição por representação irredutível (A' e A'') ilustrada pela figura 3.20.

Na aproximação mais simples, SE, há a presença de uma única estrutura

pronunciada na ICS localizada em torno de $5,1$ eV. Como visto, esta resulta da sobreposição de duas componentes de uma única ressonância π^*, presentes nas simetrias A' e A''.

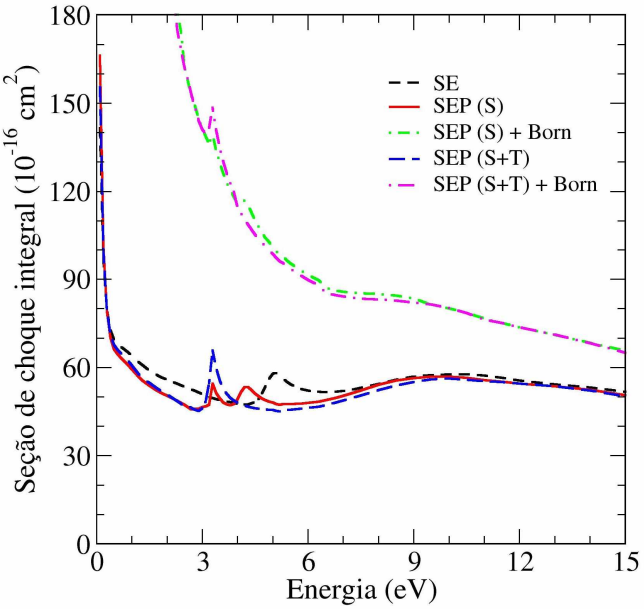


Figura 3.19: Seção de choque integral calculada para energias de até 15 eV dentro das aproximações SE, SEP e SEP com a correção de Born (SEP+Born) para o cianeto de terc-butila (t-C_4H_9CN). Temos aqui dois cálculos com diferentes espaços de configurações para a inclusão da polarização.

A ICS obtida na aproximação SEP, no entanto, apresenta o mesmo problema mencionado para o cianeto de metila. Ou seja, no caso em que considera-se excitações do alvo com acoplamento de spin somente singleto para a construção do espaço de configurações a ser utilizado, originam-se dois picos distintos na seção de choque, posicionados em $4,25$ eV (simetria A') e $3,28$ eV (simetria A''). Mas, novamente, há a presença de apenas uma ressonância para esta molécula. Portanto, a maneira que encontramos de solucionar este problema foi tratar cada simetria de forma distinta. Sabendo-se que a simetria $A' = A_1 + E$ e sendo a simetria A_1 não ressonante, causando uma possível interferência no modo como é realizada a inclusão dos efeitos de polarização, considera-se não somente excitações com acoplamento de spin singleto como também as com acoplamento de spin tripleto ao cálculo para a representação irredutível A', mantendo-se a simetria A'' somente com excitações do tipo singleto.

Nas figuras 3.19 e 3.20 mostram-se os resultados deste procedimento conduzido de modo a contornar o problema discutido acima. Perceba que agora ambas componentes

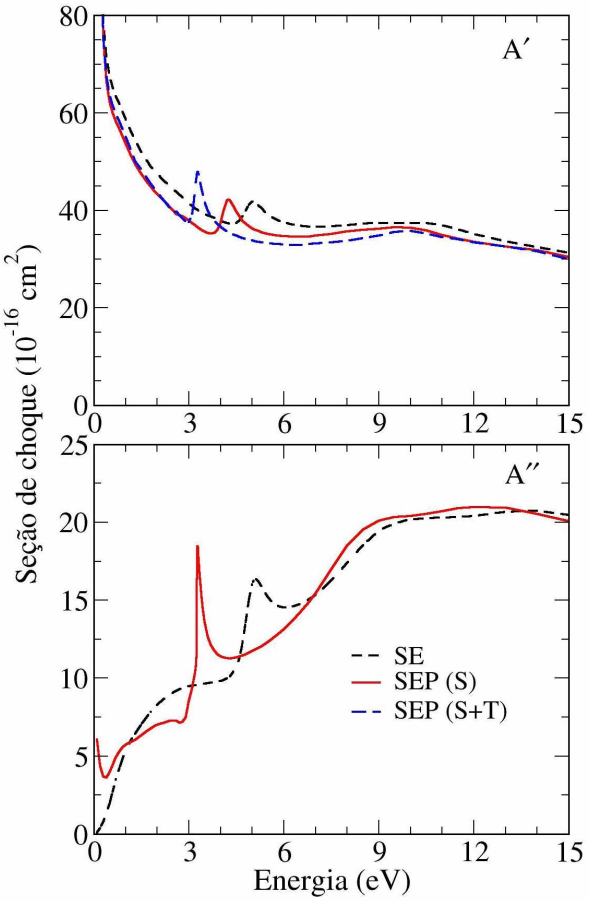


Figura 3.20: Decomposição da seção de choque por simetria (A' e A'') nas aproximações SE e SEP para o cianeto de terc-butila (t-C_4H_9CN).

da ressonância localizam-se em exatamente mesma energia, sendo esta igual a 3, 28 eV.

Ainda comentando a figura 3.19, a inclusão de efeitos causados pelo potencial de longo alcance advindo do dipolo suficientemente alto da molécula resulta no aumento em magnitude da ICS. No entanto, novamente, no caso de considerar-se somente excitações singleto há a presença de dois picos suavizados, mas identificáveis. Já no cálculo em que adiciona-se excitações singleto e tripleto à simetria A' é possível distinguir somente uma estrutura bem definida. Em ambos esquemas a estrutura larga em torno de 10 eV permanece presente. Foi comentado para os outros compostos considerados neste estudo o fato de como os efeitos do dipolo dominam a ICS, se tornando mais relevantes do que os efeitos de polarização, e isto ainda condiz com os resultados observados para o cianeto de terc-butila.

Por fim, nos resta analisar o comportamento das DCSs na faixa de energia na qual se localiza a estrutura larga presente em todos os cianetos, alcanos, álcoois e amino-

alcanos. Na figura 3.21 são apresentadas as DCSs para o cianeto de terc-butila nas energias de $6,0 - 11,0$ eV, sendo que estas foram calculadas nas aproximações SE, SEP e SEP com a correção para o dipolo incluída através do procedimento *Born-closure*.

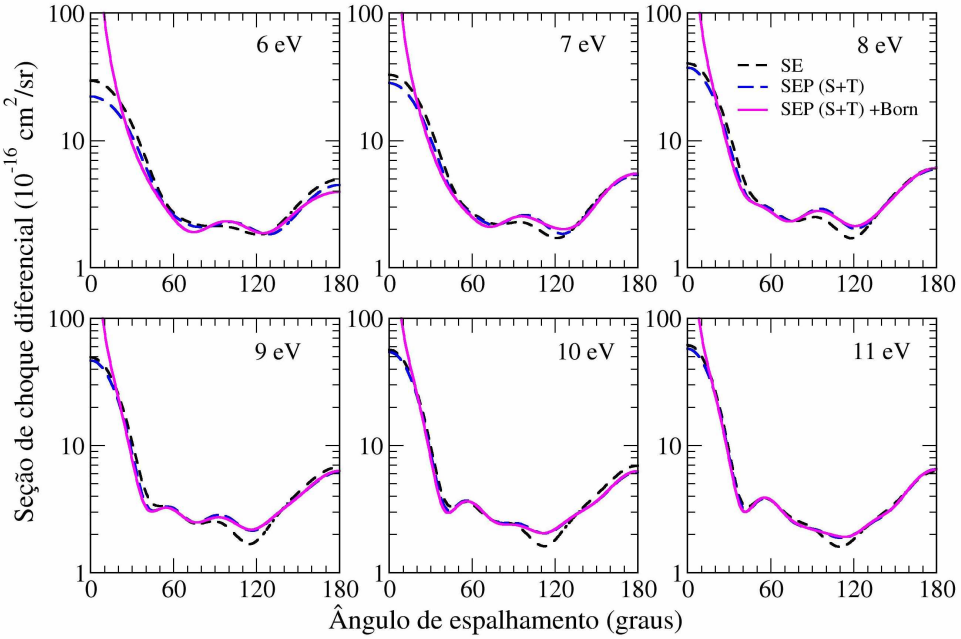


Figura 3.21: Seção de choque diferencial calculada nas aproximações SE, SEP e SEP com a correção de Born para as energias de 6, 7, 8, 9, 10 e 11 eV para o cianeto de terc-butila.

Em ambos os níveis de aproximações SE e SEP, identifica-se um padrão de onda d bem definido até 7 eV. Porém, a partir de 8 eV observa-se uma mistura de ondas parciais de $l = 2$ e $l = 3$, ou seja, uma combinação de padrões d e f. Em 10 eV, posição na qual estaria centrada a estrutura larga presente na ICS, o padrão de onda dominante é o f, mas apresenta seus mínimos deslocados das posições que caracterizam esta onda parcial justamente pela contribuição não nula do padrão d para o espalhamento nesta região.

Portanto, sendo as moléculas de terc-butanol e terc-butilamina igualmente sistemas de cadeia ramificada em que observa-se, de forma bastante semelhante, uma mistura de padrões de onda d e f [50, 53], os resultados aqui descritos evidenciam a existência da relação entre a forma da cadeia molecular e a onda parcial de maior contribuição para o espalhamento em torno de 10,0 eV.

3.4 Análise geral dos cianetos

Tendo apresentado separadamente os resultados obtidos para os cianetos, no que se segue é interessante agrupar estas informações e compará-las umas às outras a fim de distinguir características semelhantes entre si. Deste modo, na tabela 3.7 identificamos cada cianeto com seu respectivo tipo de cadeia (linear ou ramificada), o padrão de onda que este apresenta em sua DCS na região em que a estrutura larga está localizada na ICS (em torno de 10 eV) e as posições em energia das ressonâncias π^* associadas às simetrias A' e A''. Vale notar que os cianetos de metila e terc-butila pertencem à simetria C_{3v} e, como discutido anteriormente, apresentam uma única ressonância de forma π^* oriunda da simetria E. Logo, suas componentes em ambas simetrias (A' e A'') estão posicionadas em mesmo valor de energia.

Tabela 3.7: Comparação entre os cianetos desde seu tipo de cadeia, padrão encontrado na DCS em torno de 10 eV e a posição em energia (eV) de suas ressonâncias nas aproximações SE e SEP. Segundo relação empírica de escala ainda apresenta-se uma estimativa para estas posições, indicada por VAE (eV).

Cianetos			**Posição da π^* (A')**			**Posição da π^* (A'')**		
Moléculas	Tipo de cadeia	Padrão	SE	SEP	VAE	SE	SEP	VAE
CH_3CN	linear	d	4,60	2,22	2,12	–	–	–
CH_3CH_2CN	linear	f	4,95	3,55	2,73	4,73	3,45	2,17
C_3H_7CN	linear	f	4,20	3,02	1,93	4,75	3,53	2,21
C_4H_9CN	linear	f	4,25	3,15	1,95	4,75	3,60	2,21
i-C_3H_7CN	ramificada	d/f	4,85	3,55	1,89	5,20	3,78	2,17
t-C_4H_9CN	ramificada	d/f	5,10	3,28	2,22	–	–	–

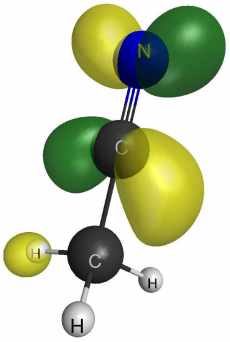
Há a possibilidade de se estimar as energias das ressonâncias seguindo-se uma relação empírica de escala, na qual associa-se cada ressonância ao aprisionamento do elétron por um dado orbital molecular desocupado π^*. De modo a obter a energia destes orbitais desocupados (VOE, do inglês *virtual orbital energy*), é realizado o cálculo de otimização de geometria seguido pelo cálculo de estrutura eletrônica na aproximação

Hartree-Fock, onde empregamos a base 6-31G em ambos os casos. Com isto em mãos, aplica-se esta energia na relação de escala obtida por Staley e Strnad [86], dada por:

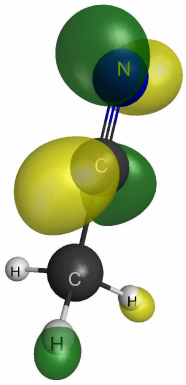
$$VAE = 0,65269 \times VOE - 1,4793, \tag{3.1}$$

onde VAE (do inglês *virtual attachment energy*) é a energia estimada para a ocorrência da ressonância. Para os valores de VOE utiliza-se a energia dos orbitais nos quais há maior probabilidade do elétron incidente se alojar por dado tempo, assim sendo, dos LUMOs caracterizados por serem do tipo π^*. Estes foram obtidos para cada uma das moléculas de cianetos e suas representações gráficas, para os LUMOs responsáveis pelas ressonâncias, são apresentadas na figura 3.22.

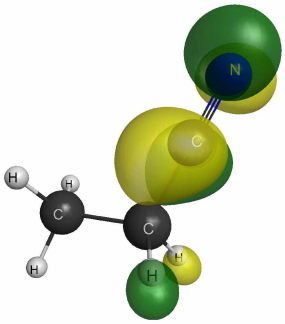
As VAEs estimadas através desta relação também estão contidas na tabela 3.7. Se compararmos os valores obtidos através dos cálculos de espalhamento na aproximação SEP e os obtidos segundo a relação de escala, a discordância entre estes é apreciável. Uma possível explicação para as diferenças observadas pode estar relacionada com o modo como é feita a inclusão dos efeitos de polarização em nosso cálculo. No entanto, no caso do cianeto de metila, sendo este o único dos cianetos que possui dados experimentais que identificam a posição da ressonância em 2,8 eV [39, 40], ambos os cálculos exibem a estrutura ressonante em energias abaixo da informada na literatura. O mesmo ocorre com o resultado obtido por Fujimoto *et al.* [41], sendo que, neste caso, o pico da ressonância encontra-se na energia de 2,38 eV. Ou seja, a relação de escala nitidamente subestima a energia da ressonância do cianeto de metila, quando comparada com o seu valor experimental. E, no caso dos demais cianetos, a relação de escala subestima as energias das ressonâncias quando comparamos com os valores obtidos via cálculos de espalhamento na aproximação SEP.



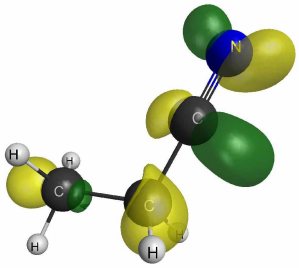
(a) LUMO (e)



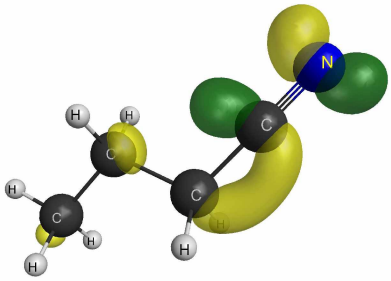
(b) LUMO (e)



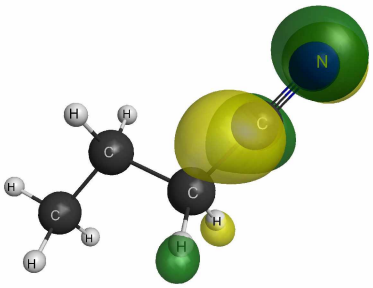
(c) LUMO +1 (a'')



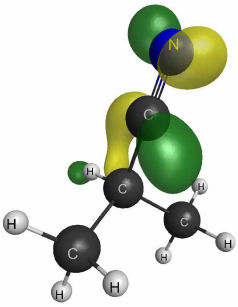
(d) LUMO +2 (a')



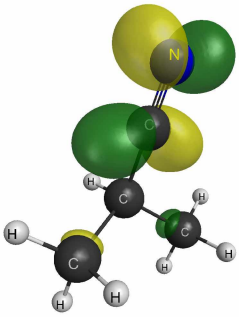
(e) LUMO (a')



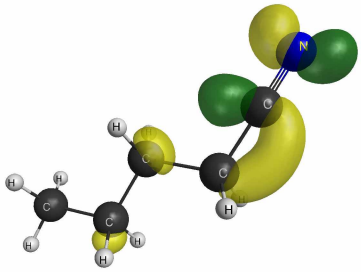
(f) LUMO +1 (a'')



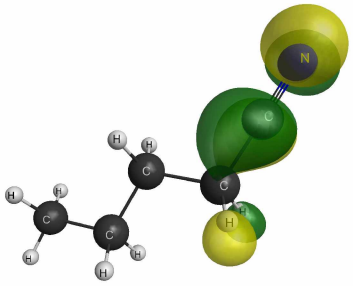
(g) LUMO (a')



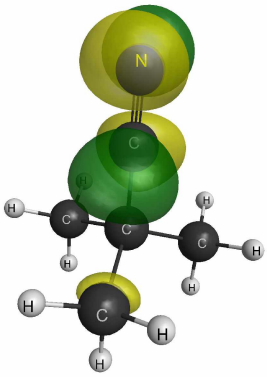
(h) LUMO +1 (a'')



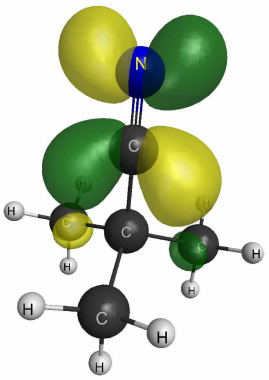
(i) LUMO (a')



(j) LUMO +1 (a'')



(k) LUMO +1 (e)



(l) LUMO +1 (e)

Figura 3.22: Representação gráfica dos orbitais π^* (e suas respectivas simetrias) responsáveis pelas ressonâncias nas moléculas de cianetos de: (a) e (b) metila (duplamente degenerado); (c) e (d) etila; (e) e (f) propila; (g) e (h) isopropila; (i) e (j) butila; e (k) e (l) terc-butila.

Neste momento, olhando de forma qualitativa para os valores de VAEs advindos da relação de escala e os obtidos através de nossos cálculos, estes apresentam uma boa concordância. De forma que todos localizam-se em energias bastante próximas, quando comparamos as moléculas de cianetos em geral. Com exceção ao cianeto de etila, no qual há a presença da inversão das ressonâncias em relação aos demais, sendo a primeira oriunda da simetria A'' e a segunda ressonância oriunda da simetria A'.

Dito isto, no presente momento graficamos as ICSs das moléculas de cianetos em uma mesma figura (vide figura 3.23) para fins de comparação não somente das posições das ressonâncias mas também do comportamento das correspondentes seções de choque até 15 eV.

Percebe-se que a medida em que o número de átomos que compõem a molécula de

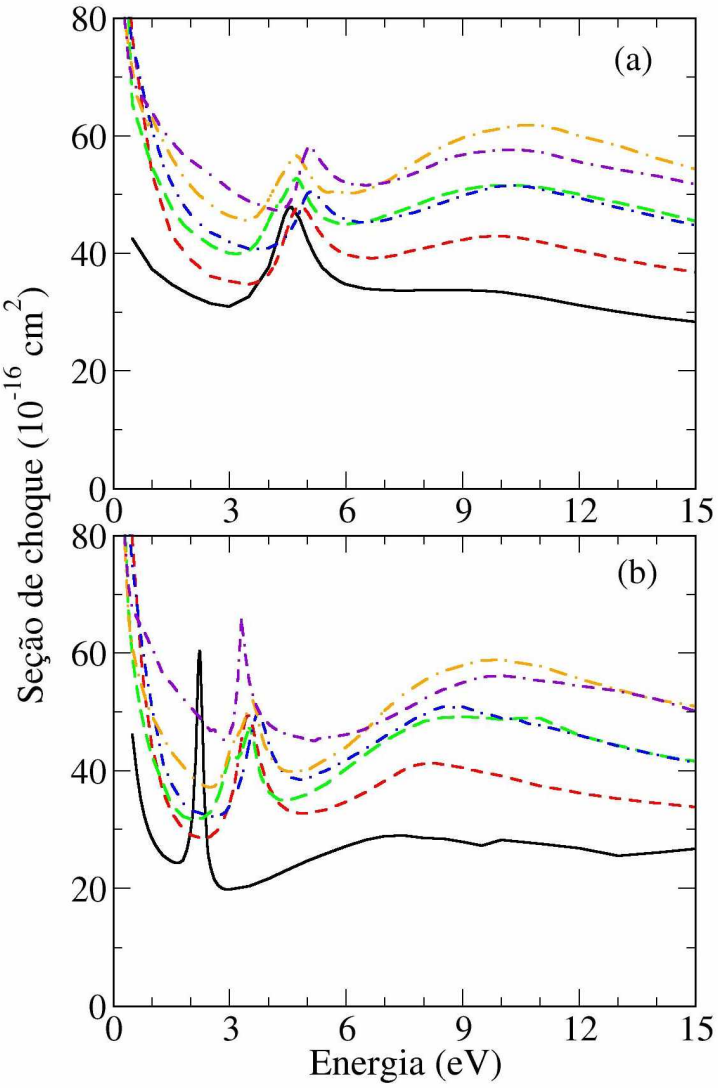


Figura 3.23: Seções de choque integrais (ICSs) calculadas nas aproximações (a) estático-troca (SE) e (b) estático-troca mais polarização (SEP), obtidas para as moléculas de cianeto de: metila (linha preta); etila (linha vermelha); propila (linha verde); isopropila (linha azul); butila (linha laranja); terc-butila (linha violeta).

cianeto cresce o mesmo ocorre com a magnitude das seções de choque e, não somente isto, a estrutura larga presente em torno de 10 eV − a qual é característica não somente dos cianetos como também dos alcanos, álcoois e amino-alcanos; torna-se mais pronunciada. No caso das ressonâncias π^*, observa-se o fato de que todos os picos associados à estas, tanto na aproximação SE quanto na aproximação SEP, localizam-se em energias bastante próximas, sendo que a diferença entre a ressonância de menor energia e a de maior energia não chega a 1,60 eV. Note ainda que os cianetos de propila e butila possuem uma diferença em energia entre suas ressonâncias, oriundas das simetrias A' e A'', maior que seus respectivos de cadeia ramificada, cianetos de isopropila e terc-butila, e quando

somados geram dois picos suavizados porém distintos na ICS.

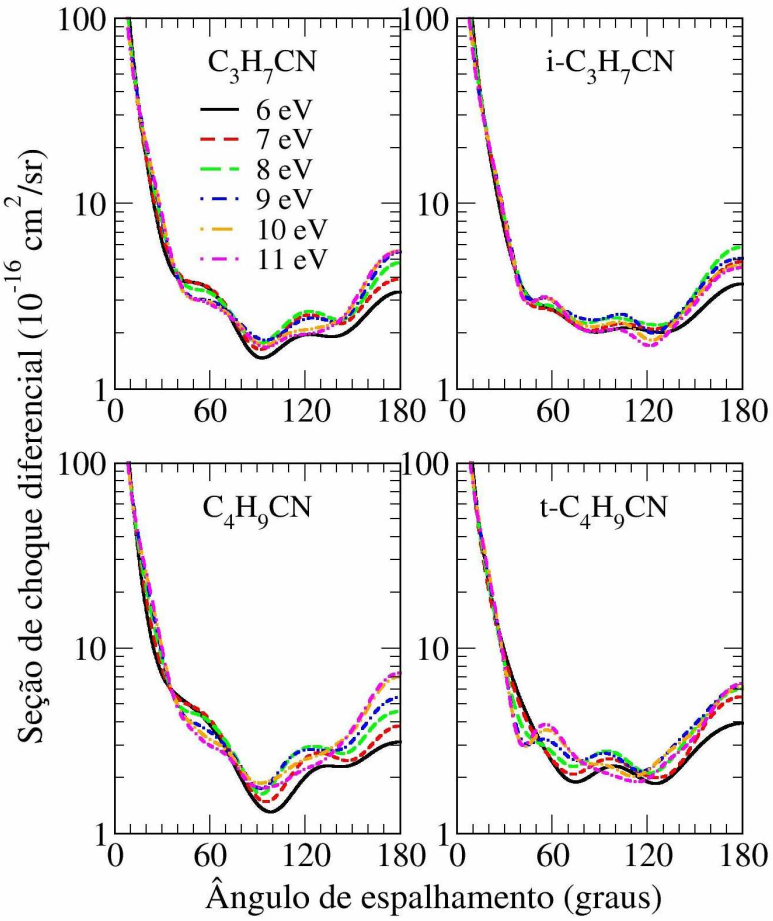


Figura 3.24: Seções de choque diferenciais (DCSs) calculadas na aproximação SEP com a correção de Born para energias de $6 - 11$ eV, obtidas para as moléculas de cianeto de: propila (superior esquerdo); isopropila (superior direito); butila (inferior esquerdo); terc-butila (inferior direito).

Na figura 3.24 apresentamos as DCSs para as moléculas dos cianetos de: propila, isopropila, butila e terc-butila. Estas estão dispostas nas energias de 6 a 11 eV. Para os cianetos de cadeia linear (propila e butila), o padrão de onda identificado para esta faixa de energia é o f ($l = 3$). No entanto, os seus isômeros com estruturas ramificadas diferem de padrão de onda, exibindo uma mistura de padrões do tipo d e f. Isto torna-se mais claro na medida em que analisamos a seção de choque integral, destes cianetos, decomposta para cada onda parcial l. De modo que a ICS resulta, na verdade, da soma das contribuições de diferentes l's, assumindo a seguinte forma [54]:

$$\sigma(k) = \sum_{l=0}^{\infty} \sigma_l(k) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{4\pi}{k^2}(2l+1)\sin^2\delta_l(k), \tag{3.2}$$

onde k é o módulo do momento linear do elétron incidente e $\delta_l(k)$ é o deslocamento de fase (ou autofase) referente à onda parcial l.

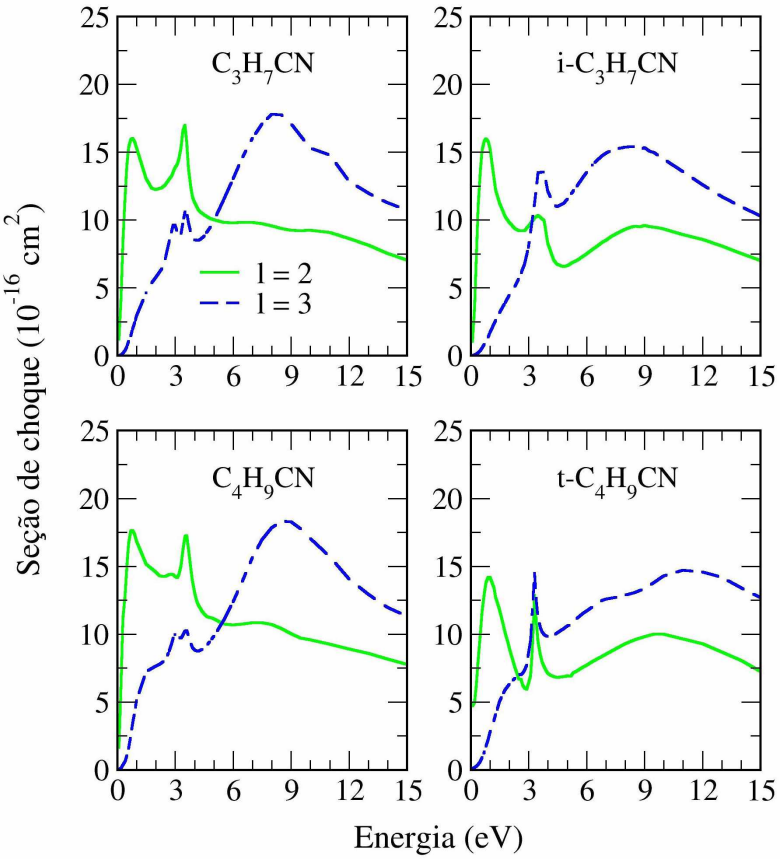


Figura 3.25: Seções de choque integrais (ICSs) na aproximação SEP decompostas em diferentes ondas parciais, $l = 2$ (verde) e $l = 3$ (azul), para as moléculas de cianeto de: propila (superior esquerdo); isopropila (superior direito); butila (inferior esquerdo); terc-butila (inferior direito).

Desta maneira, na figura 3.25 apresentamos a ICS destes cianetos que possuem isômeros, agora decomposta para as ondas parciais de maior contribuição para a estrutura larga em torno de 10 eV, sendo estas as ondas $l = 2$ e $l = 3$. É possível identificar que para os cianetos de propila e butila, ambos de estrutura molecular linear, a onda parcial com maior contribuição em 10 eV é a de $l = 3$, corroborando o padrão de onda puramente f exibido por sua DCS. Contudo, para os cianetos de isopropila e terc-butila, nota-se uma competição entre ambas as ondas parciais, embora a onda com número quântico $l = 3$ tenha uma maior dominância sobre a restante. Este resultado, portanto, está em acordo com a argumentação anterior, na qual encontramos o padrão de onda f como dominante, nestes casos, mas com seus três mínimos deslocados pela presença de uma contribuição significativa do padrão d. Esta discussão é um indicativo inicial da existência de uma

relação entre o tipo de cadeia molecular e a onda parcial com maior contribuição para o espalhamento nesta região.

Com o propósito de verificar esta relação para as demais moléculas, mostramos na figura 3.26 as DCSs calculadas para a energia de 10 eV, na qual separam-se os cianetos com padrão de onda f e os com padrão d ou mistura de padrões d e f.

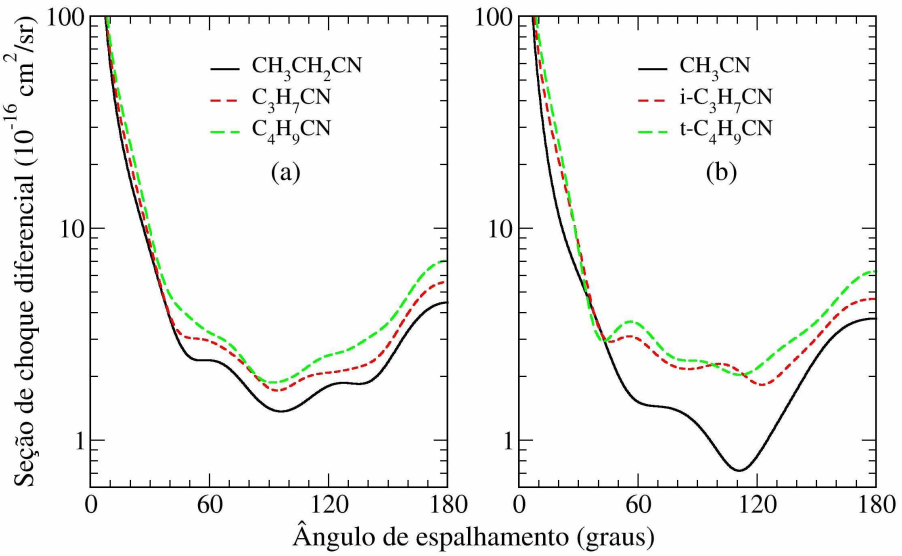


Figura 3.26: Seções de choque diferenciais (DCSs) calculadas na aproximação SEP com a correção de Born para a energia de 10 eV. Em (a) temos as moléculas com padrões de onda f, sendo estas os cianetos de: etila, propila e butila; em (b) temos a molécula de cianeto de metila, com padrão de onda d, e os cianetos de: isopropila e terc-butila, exibindo uma combinação de padrões d e f.

Logo, é evidente a presença de uma relação entre os padrões de onda identificados na DCS com o tipo de cadeia dos sistemas moleculares. Entretanto, esta regra não é universal. O cianeto de metila é exceção desta, uma vez que sua estrutura molecular é linear mas as ondas parciais com maior contribuição são as de $l = 2$, padrão d. Isto poderia tornar-se bastante contraditório se ocorresse somente com este cianeto, mas vale lembrar que este tem como base o metano (onde substituiu-se um hidrogênio pelo grupo $-$CN) o qual, de maneria semelhante, possui padrão d [42, 44]. De maneira similar, o metanol apresenta também este mesmo padrão [47]. Contrariando estes, está outro derivado do metano, a metilamina exibindo um padrão f distinto dos anteriores [52]. O argumento no qual acreditamos para explicar esta diferença está presente nos radicais substituintes do hidrogênio do metano. Relembrando a figura 3.6, veja que os grupos funcionais $-$OH e $-$CN estão posicionados ao longo da molécula de maneira linear, enquanto que a amina

$-NH_2$ não é linear uma vez que está fora deste plano e formando um ângulo diferente de zero entre os seus hidrogênios. Este fato poderia então causar uma mudança no acoplamento de momento linear, sendo assim a possível causa para a mudança de padrão de onda somente na metilamina.

Um outro ponto interessante a se comentar é a semelhança das DCSs dos cianetos com as obtidas para os alcanos, álcoois e amino-alcanos. Não somente há a existência de uma relação com o padrão de onda, como também a mistura de padrões. Todas as moléculas possuidoras de uma cadeia linear exibem um padrão de onda bem definido, sendo este $l = 3$ − com exceção do metano, metanol e cianeto de metila. A similaridade presente nas moléculas de cadeia ramificada, neste ponto, mostra-se no fato de que todas estas exibem uma mistura de diferentes ondas parciais, sendo as maiores contribuições provenientes das ondas de $l = 2$ e $l = 3$.

Na tabela 3.8 estão contidos os padrões de onda exibidos pelas moléculas de cianetos e aqueles obtidos para as moléculas de alcanos, álcoois e amino-alcanos. Enquanto que na figura 3.27 compara-se as seções de choque diferenciais em torno de 10 eV para esses conjuntos de moléculas.

Tabela 3.8: Comparação entre os padrões de onda identificados na DCS em torno de 10 eV para as moléculas de alcanos, álcoois, amino-alcanos e cianetos.

Alcanos		**Álcoois**		**Amino-alcanos**		**Cianetos**	
Moléculas	Padrão	Moléculas	Padrão	Moléculas	Padrão	Moléculas	Padrão
CH_4	d	CH_3OH	d	CH_3NH_2	f	CH_3CN	d
C_2H_6	f	C_2H_5OH	f	$C_2H_5NH_2$	f	CH_3CH_2CN	f
C_3H_8	f	C_3H_7OH	f	$C_3H_7NH_2$	f	C_3H_7CN	f
C_4H_{10}	f	C_4H_9OH	f	$C_4H_9NH_2$	f	C_4H_9CN	f
–	–	i-C_3H_7OH	d	i-$C_3H_7NH_2$	d	i-C_3H_7CN	d/f
i-C_4H_{10}	d	t-C_4H_9OH	d	t-$C_4H_9NH_2$	d	t-C_4H_9CN	d/f

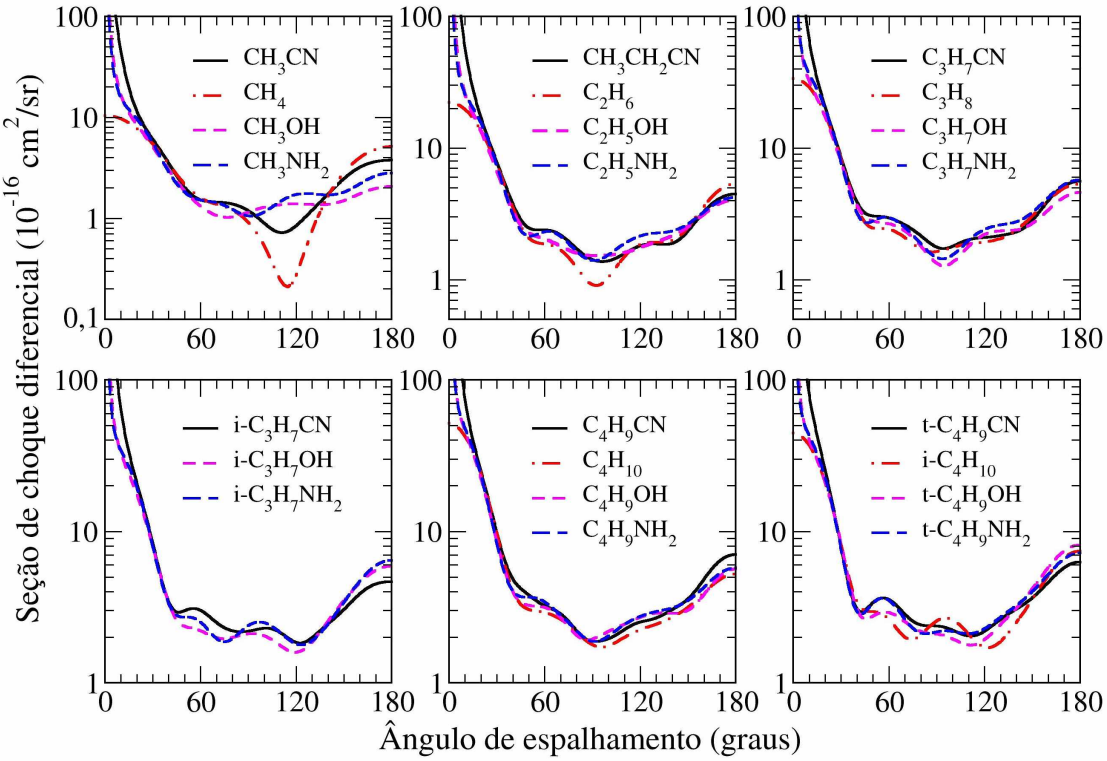


Figura 3.27: Comparação entre as seções de choque diferenciais (DCSs) dos cianetos, alcanos [42, 43, 45, 46], álcoois [47–50] e amino-alcanos [51–53], as quais foram calculadas para a energia de 10 eV e na aproximação SEP, para os alcanos, e adicionando-se a correção de Born para as demais moléculas.

Em geral, além da onda parcial dominante para o espalhamento nesta região se manter em moléculas semelhantes, onde muda-se somente o radical, suas DCSs ainda apresentam-se bastante próximas, não diferenciando de maneira significativa em magnitude. Somente a baixos ângulos estas exibem um comportamento distinto no caso dos alcanos, os quais possuem momento de dipolo muito baixo (ou nulo), de modo que este não foi levado em conta nos cálculos.

Por fim, vale ressaltar que foi reportado que as moléculas de alcanos, álcoois e amino-alcanos possuidoras de uma estrutura molecular do tipo ramificada, exibem em suas DCSs um padrão de onda dominante do tipo d. No entanto, perceba que para tal, os autores realizaram a análise somente da posição em que os mínimos das DCSs se localizam, de modo que sabemos que estes estão deslocados e se aproximam dos ângulos em que se localizam os dois mínimos característicos de uma onda $l = 2$. Contudo, no presente trabalho, realizamos um estudo mais aprofundado dos cianetos, para identificar a onda parcial com maior contribuição para o espalhamento nesta região, onde utilizamos a seção

de choque decomposta para diferentes valores do número quântico l. Foi possível, então, concluir que o padrão de onda dominante para os cianetos de cadeia ramificada é o f, mas, devido a contribuição não nula e bastante significativa do padrão d, seus três mínimos são deslocados para ângulos mais baixos. Em suma, identifica-se uma mistura de padrões de onda do tipo d e f, e, como as DCSs dos outros grupos de moléculas se assemelham em muito às DCSs dos cianetos correspondentes (vide figura 3.27), acreditamos que se for realizado um estudo analisando-se suas seções de choque decompostas pelas contribuições de cada onda parcial l então encontraríamos o mesmo resultado que foi obtido aqui para os cianetos. Ou seja, a relação existente entre o padrão de onda e o tipo de cadeia da respectiva molécula é modificada, de forma que o que encontra-se é que moléculas de cadeia linear apresentam um padrão de onda puramente f e as moléculas de cadeia ramificada apresentam uma combinação dos padrões de onda do tipo d e f.

Capítulo 4

Nitrobenzeno

4.1 Introdução

Nitro compostos são moléculas com grande importância industrial, particularmente utilizadas como base de explosivos [55]. Como estes contém um ou mais grupos funcionais NO_2, apresentam facilidade em aceitar elétrons em decorrência da interação do elétron com o orbital molecular de mais baixa energia desocupado (LUMO) do grupo NO_2 [59].

O nitrobenzeno tem como base a molécula de benzeno. Este último possui duas ressonâncias de forma π^* nas simetrias E_{2u} e B_{2g} de seu grupo pontual D_{6h}, sendo a primeira duplamente degenerada localizada em torno de 1,1 eV e a segunda em 4,8 eV [63], respectivamente. Como consequência da substituição de um de seus átomos de hidrogênio pelo radical $-NO_2$ para formar a molécula de nitrobenzeno há a perda desta degenerescência e, portanto, esperaríamos identificar três ressonâncias π^*. No entanto, como veremos mais adiante, observamos este número com o adicional de um estado ligado. A maneira como as componentes do LUMO do benzeno se misturam com as componentes π^* do NO_2 produz duas ressonâncias a baixas energias e um estado ligado, localizado em energias negativas. No caso da ressonância em mais alta energia do nitrobenzeno, esta é associada à contribuição da segunda ressonância do benzeno, a qual é composta por duas configurações distintas sendo uma relacionada a uma ressonância de forma (definida pela molécula em seu estado fundamental e o elétron do contínuo ocupando um orbital π^* (b_{2g}) vazio) e a outra configuração relacionada a uma ressonância de caroço excitado (definida

pelo elétron do contínuo ocupando um orbital vazio enquanto que simultaneamente um elétron da molécula é promovido para um orbital desocupado)[1] [63, 87].

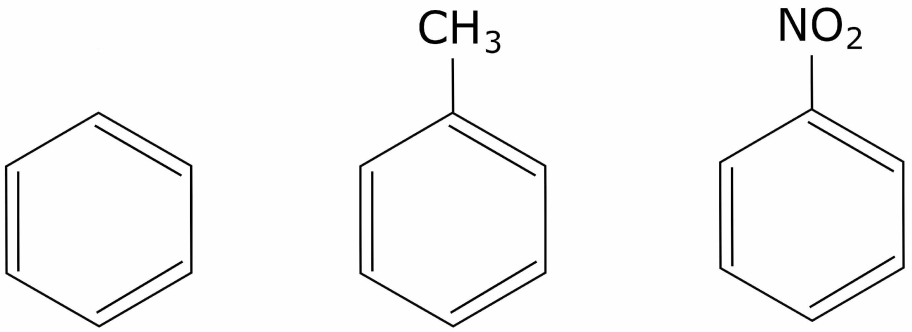
Ao longo dos anos, vários estudos vem sendo realizados sobre o espalhamento de elétrons por moléculas de nitrobenzeno [57–62]. No entanto, a grande maioria destes trata a captura eletrônica dissociativa (DEA), estudando assim os subprodutos resultantes do processo de dissociação. Em geral, estes estudos concordam com o fato de o íon negativo mais abundante observado ser o NO_2^-. Segundo trabalhos recentes, realizados por Pelc *et al.* [60], os picos na seção de choque referentes a este fragmento iônico localizam-se nas energias de 0,7; 1,4; 3,1; 3,8 e 6,6 eV. A proximidade destas energias com as energias das ressonâncias do nitrobenzeno é significativamente grande, fornecendo um indicativo que após a captura do elétron há a possibilidade de decaimento desta ressonância em um canal de dissociação. Ou melhor, a ressonância de forma π^* viabiliza a ocorrência de uma dissociação indireta, gerando como resultado o subproduto NO_2^-.

Além disso, Mathur e Hasted [62] efetuaram um experimento de transmissão eletrônica que confirmou a presença de ressonâncias para o espalhamento de elétrons pelo nitrobenzeno e identificou-as nas energias de 0,72; 3,3; 4,62 e 8,18 eV. Mais recentemente e com um maior detalhamento, Modelli e Venuti [59], por espectroscopia de transmissão eletrônica, reportaram a presença de ressonâncias puramente de forma nas energias de 0,55 e 1,36 eV e de estruturas compostas pela mistura de ressonâncias de forma e de caroço excitado em 3,79 e 4,69 eV. Os autores ainda associaram estas ressonâncias aos primeiros orbitais desocupados do nitrobenzeno e suas contribuições advindas dos orbitais vazios da molécula de benzeno.

Neste capítulo apresentamos as seções de choque integrais e diferenciais calculadas para o espalhamento elástico de elétrons por moléculas de nitrobenzeno, com o objetivo de identificar e caracterizar as ressonâncias de forma π^*. Empregamos o método SMC implementado com pseudopotencias [22] nas aproximações SE e SEP para energias de até 10 eV. Em decorrência desta molécula possuir momento de dipolo permanente, levamos em conta este potencial de longo alcance aplicando o procedimento de *Born-closure*, já discutido anteriormente. Comparamos a localização em energia das ressonâncias de forma

[1]Essas configurações referentes à ressonância de caroço excitado se devem ao fato da presença de estados excitados tripletos da molécula em baixas energias.

aqui identificadas com seus respectivos valores experimentais [59]. Em detrimento de não haver na literatura curvas da seção de choque para esta molécula torna-se intuitivo compará-la ainda com seções de choque para o espalhamento por moléculas similares, as quais escolheu-se o benzeno e tolueno. A representação gráfica de suas estruturas moleculares estão exibidas na figura 4.1.



(a) Benzeno **(b)** Tolueno **(c)** Nitrobenzeno

Figura 4.1: Representação esquemática da estrutura molecular das moléculas de (a) benzeno; (b) tolueno; e (c) nitrobenzeno. Os resultados obtidos neste trabalho são referentes somente ao nitrobenzeno.

4.2 Procedimentos computacionais

Neste trabalho, os cálculos de espalhamento para o nitrobenzeno foram conduzidos com a geometria otimizada desta molécula em seu estado fundamental. A otimização de geometria foi executada através da utilização do pacote GAMESS [81] e com teoria de perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem (MP2), onde empregamos o conjunto de base 6-31G ($2d$,$1p$). Sua estrutura geométrica resultante pode ser vista na figura 4.2, a qual foi gerada pelo pacote MacMolPlt [82].

Em seguida, realizaram-se os cálculos de estrutura eletrônica descritos na aproximação de Hartree-Fock, onde o potencial dos núcleos e elétrons de caroço foi substituído pelos pseudopotenciais de BHS [23]. A representação dos elétrons de valência, por sua vez, foi feita através de um conjunto de funções de base gaussianas cartesianas, geradas de acordo com a referência [71]. Foram empregadas cinco funções do tipo s, quatro funções do tipo p e duas funções do tipo d ($5s4p2d$) para cada átomo pesado do sistema (carbono, nitrogênio e oxigênio). Na tabela 4.1 são apresentados os expoentes das

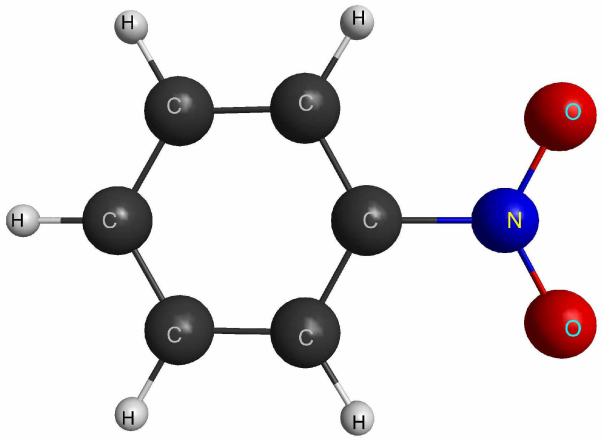


Figura 4.2: Estrutura geométrica da molécula de nitrobenzeno, gerada pelo pacote MacMolPlt [82]. Há aqui ligações duplas alternadas no anel benzênico, além disso ainda há a presença de uma ligação dupla no radical.

devidas funções de base gaussianas cartesianas. Nos átomos de hidrogênio usamos a base contraída $4s/3s$ [83] com uma função adicional do tipo p e seus devidos expoentes foram exibidos na tabela 3.3 do capítulo anterior.

Tabela 4.1: Funções de base gaussianas cartesianas empregadas para os átomos de carbono, nitrogênio e oxigênio.

	Expoentes		
Tipo	Carbono	Nitrogênio	Oxigênio
s	12,496280	17,567340	16,058780
s	2,470286	3,423615	5,920242
s	0,614028	0,884301	1,034907
s	0,184028	0,259045	0,316843
s	0,039982	0,055708	0,065203
p	4,911060	7,050692	10,141200
p	1,339766	1,910543	2,782999
p	0,405869	0,579261	0,841004
p	0,117446	0,165395	0,232939
d	0,603592	0,403039	0,756793
d	0,156753	0,091192	0,180759

Realizamos os cálculos de espalhamento elástico de elétrons implementando o método Schwinger multicanal (SMC) [20, 21] em dois níveis de aproximação, a saber, dentro das aproximações estático-troca (SE) e estático-troca mais polarização (SEP).

Estes cálculos foram efetuados separadamente para cada representação irredutível do grupo pontual da molécula, a qual pertence ao grupo pontual[2] C_{2v}, ou seja, apresenta as simetrias A_1, A_2, B_1 e B_2.

Na aproximação SEP, onde incluem-se os efeitos de distorção da nuvem eletrônica da molécula induzidos pela passagem do elétron incidente, para representar os orbitais de partícula e espalhamento foram utilizados os orbitais virtuais modificados (MVOs) [77], os quais foram gerados para o potencial produzido por um cátion de carga +4. A escolha destes orbitais foi feita de maneira distinta para cada representação irredutível da molécula. Para as simetrias A_1, B_1 e B_2 consideramos apenas as excitações virtuais simples dos orbitais de valência do alvo para os MVOs que satisfazem o critério $\varepsilon_{par} - \varepsilon_{bur} + \varepsilon_{esp} < \Delta$, sendo Δ o valor do corte em energia escolhido de modo a gerar um número de configurações semelhante para estas simetrias. Para as simetrias A_1 e B_2 utilizamos $\Delta = -0,06$ hartree, enquanto que para a simetria B_1 este valor passou para $\Delta = 0,3$ hartree. No entanto, no que se refere a simetria A_2, foram realizados diversos cálculos, nos quais a energia da ressonância encontrava-se muito acima de seu valor experimental. Dentre estes, aquele que resultou em uma melhor concordância, ou seja, no qual conseguimos uma descrição mais adequada dos efeitos de polarização, foi o cálculo em que utilizou-se o critério usual ($\varepsilon_{par} < \Delta$ e $\varepsilon_{esp} < \Delta$), com $\Delta = 0,3$ hartree, e levando-se em conta somente um orbital de espalhamento.

De modo a justificar tal escolha, cabe aqui notar que a função de onda de N elétrons da molécula em seu estado fundamental é obtida via aproximação de Hartree-Fock, a qual não leva em conta a correlação entre os elétrons. No entanto, a função de onda de $(N+1)$ elétrons nos cálculos de espalhamento na aproximação SEP é de certa forma correlacionada, uma vez que há configurações formadas a partir de excitações simples do alvo. Deste modo, é evidente que os estados ressonantes são melhor descritos do que os estados do alvo. Em resumo, isto explica a supercorrelação que ocorre quando a energia da ressonância encontra-se em mais baixa energia do que seu valor experimental. Para contornar este problema, decidimos balancear a descrição destes dois sistemas, considerando somente um orbital de espalhamento, sendo este um MVO próximo a região

[2] O grupo pontual C_{2v} possui um eixo de rotação C_2 (rotação de 180°) e dois planos de reflexão.

da molécula, onde o elétron do contínuo tem grandes chances de se alojar por um período de tempo suficiente para levar à formação da ressonância identificada nesta simetria [88].

O acoplamento de spin considerado para essas excitações simples do alvo foi singleto e tripleto para as simetrias não ressonantes e somente singleto para aquelas que apresentam ressonâncias de forma π^*. No entanto, novamente, o cálculo que se mostrou em melhor acordo com os dados experimentais, ou com uma melhor descrição da polarização, para a simetria A_2 foi aquele no qual levamos em conta acoplamento de spin singleto e tripleto. Por conta disto, esta simetria apresenta um número menor de configurações, a fim de evitar sua supercorrelação ou até mesmo a possibilidade da ressonância tornar-se um estado ligado. O número total de configurações foi de 33537, sendo 9942 para a simetria A_1, 3648 para a A_2, 10213 para a B_1 e 9834 para a B_2.

O momento de dipolo calculado para o nitrobenzeno foi de 5,24 D, sendo o valor na literatura dado por 4,22 D [84]. Esta discrepância advém do tratamento do método Hartree-Fock que, neste caso, acaba superestimando o dipolo elétrico. Devido ao fato do método SMC não descrever corretamente o potencial de longo alcance produzido por este momento de dipolo permanente, o qual afeta as seções de choque a baixas energias de incidência do elétron e a baixos ângulos de espalhamento, é necessário incluir esta interação através do procedimento *Born-closure*. Empregamos este procedimento nos cálculos realizados dentro das aproximações SE e SEP.

4.3 Resultados e discussão

A seção de choque integral decomposta por simetria do nitrobenzeno é apresentada na figura 4.3. Na aproximação SE identifica-se a presença de quatro ressonâncias de forma π^*, sendo três na simetria B_1 e uma na simetria A_2. De forma que estas se encontram em torno de $0,78$, $2,33$, $3,71$ e $8,80$ eV, respectivamente. No entanto, na aproximação SEP o que observa-se é a presença de somente três estruturas pronunciadas na seção de choque, centradas nas energias de $0,92$, $2,07$ e $6,00$ eV. Destas, a primeira é oriunda da simetria A_2 e as duas restantes oriundas da simetria B_1. A partir de aproximadamente 7,0 eV nota-se a presença de pequenas estruturas na seção de choque, as quais decorrem do fato

de que a energia do elétron incidente é suficiente para excitar eletronicamente a molécula e a medida que esta energia aumenta mais canais estariam abertos além do elástico. Ou seja, são pseudoressonâncias advindas do fato de considerarmos apenas um canal aberto, quando na verdade outros canais fechados deveriam ser levados em conta no cálculo do espalhamento.

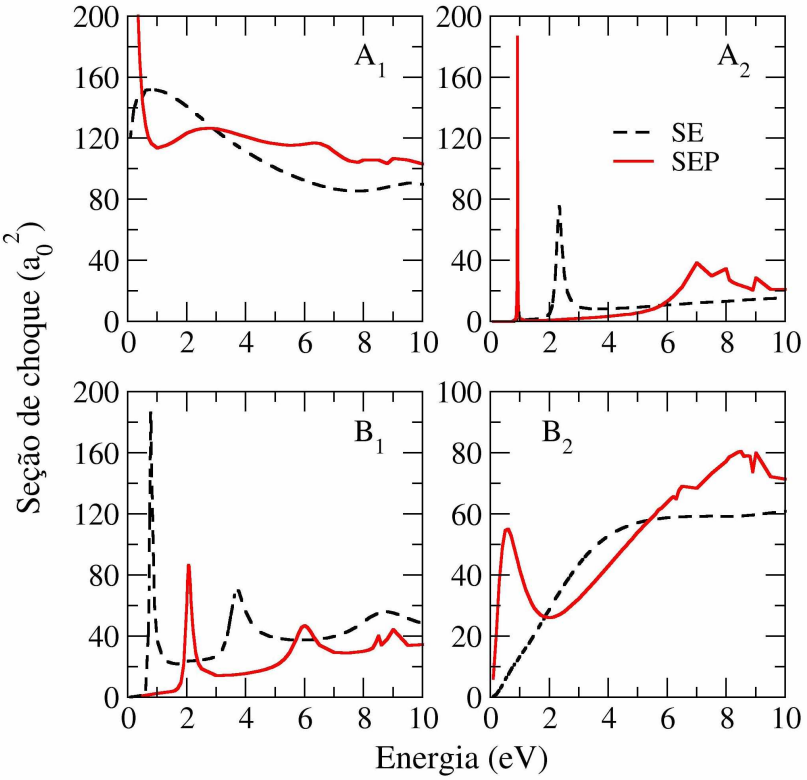


Figura 4.3: Seções de choque integrais calculadas para cada simetria da molécula de nitrobenzeno nas aproximações SE e SEP. Ressonâncias π^* nas simetrias B_1 e A_2.

A partir dos resultados apresentados na figura 4.3, observa-se que a primeira ressonância oriunda da simetria B_1, na aproximação SE, torna-se um estado ligado no momento em que adiciona-se efeitos de polarização, localizando-se em energias abaixo de zero. A fim de verificar esta informação, foi efetuada a diagonalização do Hamiltoniano de $(N+1)$ elétrons escrito no espaço de configurações de cada simetria ressonante, de forma a obter seus autovalores. Deste modo, para a simetria B_1 os três menores autovalores são dados pelas energias $-0,39$, $2,43$ e $6,66$ eV e o menor autovalor para a simetria A_2 é dado por $1,03$ eV. Decorre destas informações o fato de que realmente a primeira ressonância, na aproximação mais simples SE, transforma-se em um estado ligado no momento em que trata-se o problema na aproximação SEP. Outro ponto interessante encontra-se nos

autovalores restantes, estes têm energias muito próximas àquelas em que identificamos os picos associados às ressonâncias π^* na seção de choque.

Na tabela 4.2 comparamos todos estes valores aqui calculados para as posições das ressonâncias com dados experimentais obtidos através de espectroscopia eletrônica de transmissão por Modelli e Venuti [59]. Os autores ainda obtiveram a afinidade eletrônica vertical (EA_{vert}) por meio de cálculos de interação de configurações quadrática (QCI) com substituições simples e duplas (QCISD, do inglês *quadratic CI with single and double substitutions*). O valor resultante foi de aproximadamente $0,37$ eV. Pelo teorema de Koopmans [65], sabe-se que o negativo da afinidade eletrônica nos informaria a energia de captura do elétron. Ou seja, o valor obtido teoricamente pelos autores para a energia do estado ligado está de acordo com o valor determinado no presente trabalho.

Tabela 4.2: Comparação das posições em que encontram-se as ressonâncias de forma π^* do nitrobenzeno.

	Energia (eV)			
	Estado ligado (b_1)	π_1^* (a_2)	π_2^* (b_1)	π_3^* (b_1)
SE	$0,78$	$2,33$	3,71	8,80
SEP	$-0,39$	$0,92$	$2,07$	6,00
VAE [86]	$-0,63$	$0,56$	$1,45$	4,62
Modelli e Venuti [59]	$-0,37$	$0,55$	$1,36$	4,69

Ainda na figura 4.3, pode-se notar a presença de uma estrutura pronunciada na seção de choque da simetria B_2 e o fato desta não ter sido comentada ou sequer informada sua posição em energia. O motivo para tal decorre do fato deste pico não ser associado a uma ressonância. Acredita-se que este surge de efeitos da barreira de momento angular. A exemplo, o mesmo tipo de estrutura é observada para as moléculas de halopirimidinas [89]. Curiosamente, todas estas possuem valores elevados para seus momentos de dipolo.

A fim de caracterizar as ressonâncias, foi efetuado um cálculo de estrutura eletrônica, de modo a seguir o procedimento proposto por Staley e Strnad [86] e que estabelece uma relação de escala entre as energias do orbitais vazios (VOE) da molécula

e a energia a qual a ressonância posiciona-se (VAE). Para tal, realizamos a otimização da geometria do nitrobenzeno utilizando o pacote GAMESS [81] e empregando a base 6-31G(1d) a nível MP2. Com esta geometria otimizada foi feito um novo cálculo Hartree-Fock para então obter as energias VOE, as quais aplicam-se na relação empírica de escala:

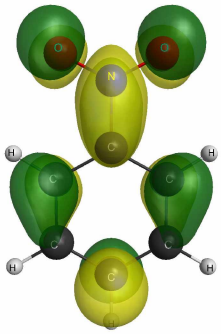
$$VAE = 0,64795 \times VOE - 1,4298. \tag{4.1}$$

Utilizamos as energias dos orbitais desocupados de menor energia caracterizados por serem do tipo π^*, nos quais o elétron incidente tem grande chance de se estabelecer por algum tempo e assim resultar na formação de uma ressonância. Deste modo, foram escolhidos os LUMO, LUMO +1, LUMO +2 e LUMO +8. A estimativa da energia da ressonância (VAE) para cada um destes orbitais é apresentada juntamente na tabela 4.2, reafirmando a ocorrência de um estado ligado e resultando em energias para as ressonâncias π^* em bom acordo com os dados experimentais obtidos por Modelli e Venuti [59].

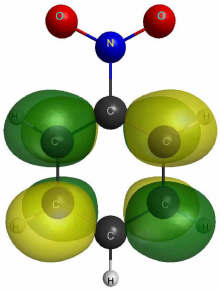
Há ainda a possibilidade de observar a forma destes orbitais e retirar algumas informações adicionais. Portanto, na figura 4.4 são mostradas as representações gráficas dos orbitais LUMO, LUMO +1, LUMO +2 e LUMO +8 da molécula de nitrobenzeno. Torna-se interessante comparar estes com os orbitais π^* do benzeno. Logo, realizaram-se os cálculos de estrutura eletrônica para este último da mesma maneira em que foram efetuados para o nitrobenzeno. Na figura 4.5 está apresentado o LUMO (e_{2u}) do benzeno, o qual é duplamente degenerado, e seu LUMO +7 (b_{2g}). Vale a pena o comentário de que no cálculo de estrutura eletrônica este último orbital apresenta-se como pertencente à simetria B_{1g}, no entanto isto ocorre por efeito de como a molécula está orientada espacialmente e, quando realizada análise de como este se comporta sob as operações de simetria do grupo pontual D_{6h}, nota-se que na verdade sua representação irredutível é B_{2g}.

O fato da substituição de um H do benzeno pelo grupo NO_2 quebrar a simetria (D_{6h}) deste, gera a perda da degenerescência de seu LUMO (e_{2u}). Note ainda que esta substituição por um radical mais eletronegativo acarreta em uma energia menor para o

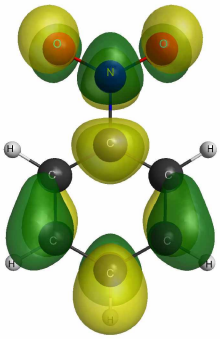
LUMO do nitrobenzeno, quando comparada com a energia do LUMO do benzeno. Ou seja, já era esperada a ocorrência de uma ressonância em mais baixas energias.



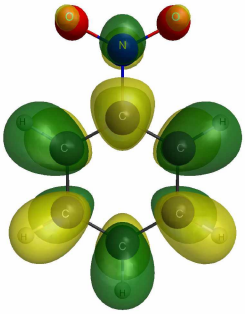
(a) LUMO (b_1)



(b) LUMO +1 (a_2)

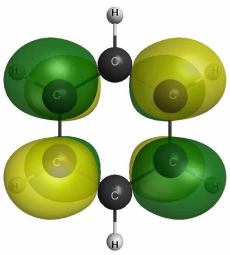


(c) LUMO +2 (b_1)

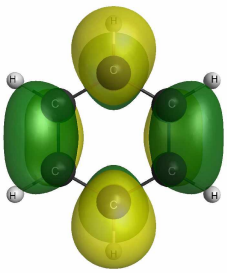


(d) LUMO +8 (b_1)

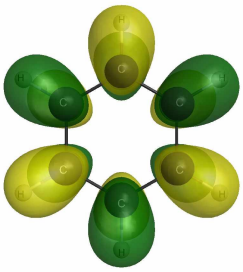
Figura 4.4: Representação gráfica dos orbitais π^* (e suas respectivas simetrias) responsáveis pelas ressonâncias observadas para a molécula de nitrobenzeno.



(a) LUMO (e_{2u})



(b) LUMO (e_{2u})



(c) LUMO +7 (b_{2g})

Figura 4.5: Representação gráfica dos orbitais (e suas respectivas simetrias) responsáveis pelas ressonâncias π^* da molécula de benzeno.

Identificando as semelhanças entre as figuras 4.4 e 4.5, é possível perceber claramente o fato do LUMO (b_1) do nitrobenzeno ser construído a partir da mistura de uma das componentes degeneradas do LUMO (e_{2u}) do benzeno com um orbital π^* (b_1) do radical NO_2. Este é responsável pela captura do elétron incidente gerando a primeira estrutura pronunciada na aproximação SE, a qual torna-se um estado ligado quando na aproximação SEP. Portanto, a primeira ressonância π_1^*, oriunda da simetria A_2, está associada à captura do elétron pelo LUMO +1 (a_2) do nitrobenzeno, que por sua vez possui contribuição puramente do LUMO (e_{2u}) do benzeno, esperando-se assim que a energia desta ressonância seja próxima à da primeira ressonância do benzeno.

No caso das duas ressonâncias restantes, π_2^* e π_3^*, pertencentes à simetria B_1, a de menor energia advém do aprisionamento do elétron pelo orbital π^* (b_1) seguinte, sendo este composto novamente pelas contribuições da componente do LUMO (e_{2u}) do benzeno com o orbital π^* do radical NO_2. Já a ressonância em energia mais alta, π_3^*, está associada ao LUMO +8 (b_1) e este, por sua vez, constitui-se das contribuições de um orbital π^* do NO_2 e o orbital LUMO +7 (b_{2g}) do benzeno.

O benzeno possui duas ressonâncias de forma π^* oriundas das simetrias E_{2u} e B_{2g} em baixas energias, localizadas em torno de 1,1 e 4,8 eV [63], respectivamente. Isto é, com a perda desta degenerescência no nitrobenzeno e a influência do grupo NO_2, dividiu-se sua primeira ressonância em duas e um estado ligado. Sua segunda ressonância, portanto, está relacionada com a última estrutura do nitrobenzeno a qual não está bem descrita, afastando-se do valor experimental e calculado via relação de escala, ou até mesmo distante do valor apresentado para a ressonância associada do benzeno. Esta ressonância apresenta mistura de configurações características de ressonâncias de forma e de caroço excitado devido à presença de estados excitados tripletos da molécula em baixas energias. Isto foi mostrado para a molécula de benzeno [63, 87]. O mesmo ocorre para seus derivados, a exemplo, para a pirazina Winstead e McKoy [90] mostraram esta mesma mistura de configurações na ressonância em mais alta energia e, além disso, demonstraram que para uma melhor descrição de sua localização é necessária a inclusão de excitações simples do alvo com acoplamento de spin tripleto (e não somente singleto) na construção do conjunto de base de $(N + 1)$ elétrons que forma o espaço de configurações na aproximação SEP.

Ou seja, a discrepância na posição da ressonância π_3^* do nitrobenzeno ocorreu devido ao fato de que priorizou-se uma melhor descrição da primeira estrutura pronunciada desta simetria (B_1) no momento em que consideramos somente excitações com acoplamento de spin singleto. Se, ao invés disto, levassemos em conta singletos e tripletos haveria a possibilidade de um decréscimo na energia da ressonância π_3^*, porém isto afetaria a posição da ressonância π_2^* e esta poderia localizar-se em energias abaixo do valor experimental (ou tornar-se um estado ligado).

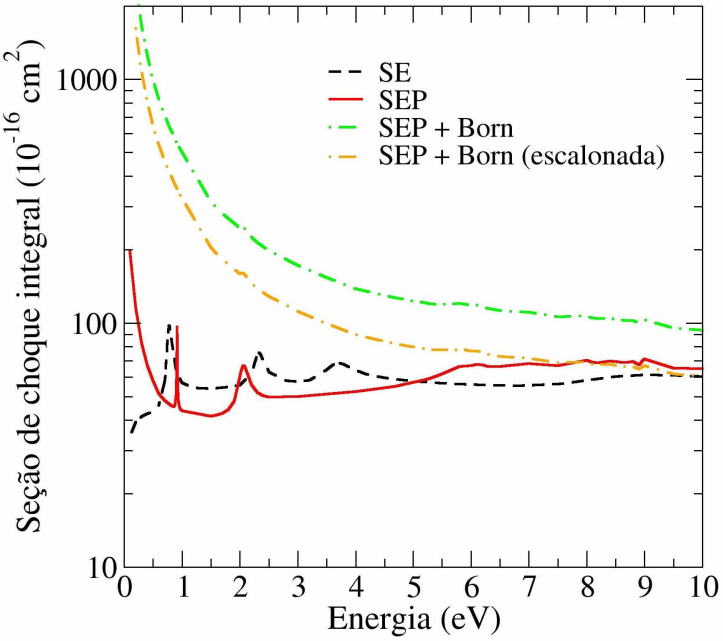


Figura 4.6: Seção de choque integral para o espalhamento elástico de elétrons por moléculas de nitrobenzeno, calculada nas aproximações SE, SEP e com a correção de Born. Além disso, adiciona-se a seção de choque SEP com a correção de Born reescalada considerando-se a diferença entre o momento de dipolo calculado e experimental.

Somando as componentes de cada representação irredutível temos a seção de choque integral (ICS) graficada na figura 4.6 e apresentada em três níveis de aproximação distintos, sendo estas na aproximação SE, SEP e SEP com a correção de Born. O procedimento *Born-closure* foi efetuado usando valores pequenos de $l_{SMC} = 1, 2, 3$ para energias de até $\sim 3,5$ eV e valores intermediários de $l_{SMC} = 4, 5, 6$ para energias acima de $\sim 4,0$ eV.

O crescimento abrupto da seção de choque a baixas energias assim como o seu aumento bastante significativo em magnitude nesta região decorrem do fato da molécula de nitrobenzeno ser portadora de um momento de dipolo suficientemente alto, calculado

em torno de 5,24 D (lembrando que o valor experimental é dado por 4,22 D [84]), e este gerar um potencial de longo alcance, forçando a inclusão de ondas parciais maiores no tratamento do problema de espalhamento. Nesta aproximação (SEP + Born), em que leva-se este efeito em conta, perdemos as estruturas pronunciadas na seção de choque, uma vez que estas ressonâncias se encontram em baixas energias onde o efeito do potencial de longo alcance é significativo. Em outros termos, isto indica que os efeitos causados pelo dipolo elétrico têm um grau de importância maior para o espalhamento do que os efeitos de polarização da nuvem eletrônica da molécula. Além disso, devido à diferença entre os valores do momento de dipolo calculado (D_{calc}) e o experimental (D_{exp}), é possível reescalar a seção de choque a fim de balancear estes. Deste modo, sabendo-se que a seção de choque para o potencial de longo alcance depende de D^2 (vide seção 2.5), sendo D a magnitude do dipolo, então multiplicamos a curva (SEP + Born) por um fator normativo $(D_{exp}/D_{calc})^2$ resultando na seção de choque SEP + Born (escalonada) apresentada também na figura 4.6. Observa-se que a magnitude desta seção de choque reescalada diminui, mas a baixas energias de incidência seu comportamento não se altera. Quando em altas energias, esta aproxima-se da seção de choque sem a inclusão do potencial do dipolo, resultado este já esperado uma vez que os efeitos advindos do momento de dipolo afetam a seção de choque significativamente somente na região de energias mais baixas.

Embora a seção de choque integral (ICS) sofra uma modificação substancial em magnitude quando escalonada, o mesmo não ocorre em sua seção de choque diferencial (DCS), a qual não sofre grandes alterações. Desta maneira, na figura 4.7 são apresentadas as DCSs sem o fator normativo, para a faixa de energia de $5 - 10$ eV e calculadas nas aproximações SE, SEP e com a correção de Born. Nota-se agora como os efeitos do potencial do dipolo afetam esta outra grandeza. A inclusão deste efeito é muito mais significativa para baixos ângulos de espalhamento, onde há um súbito aumento em magnitude da DCS. Porém, como já comentado, também é relevante a baixas energias do elétron incidente, onde observa-se uma alteração sutil no padrão de oscilação das DCSs. Além disso, conforme aumenta a energia, este efeito vai se equiparando com o de polarização.

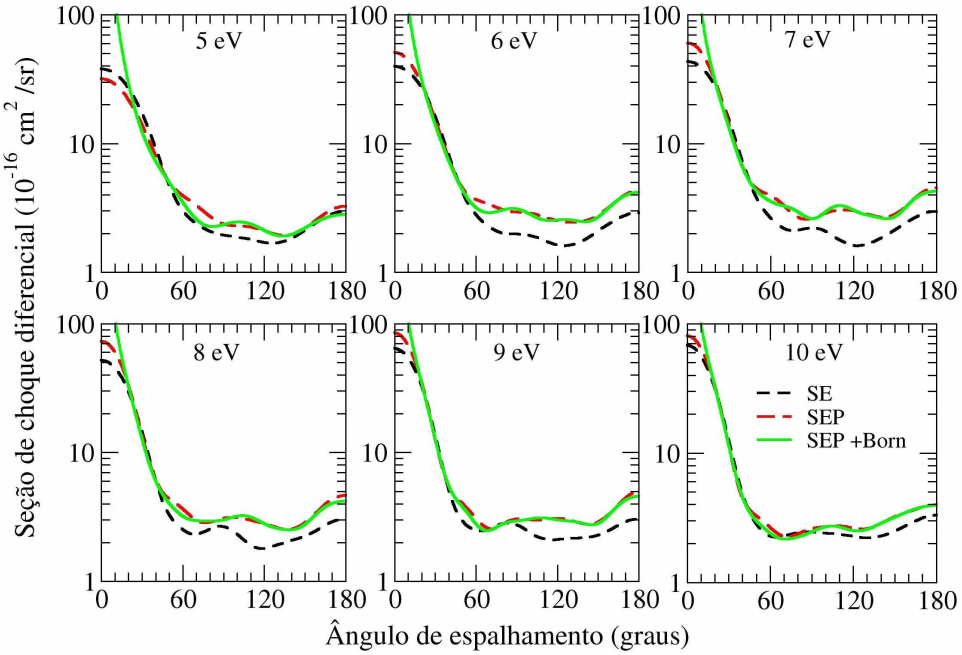


Figura 4.7: Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico de elétrons por moléculas de nitrobenzeno, calculada para a faixa de energia de $5 - 10$ eV e nas aproximações SE, SEP e com a correção de Born.

Diversos trabalhos vem sendo publicados ao longo dos anos a respeito do estudo de DEA do nitrobenzeno, dos quais citamos os resultados reportados por Modelli e Venuti [59] e Pelc *et al.* [60]. Com dados bastante semelhantes, ambos concordam no fato de que o fragmento medido em maior abundância é o íon NO_2^-. As posições dos picos associados a produção deste subproduto, reportadas por estes autores, estão apresentadas na tabela 4.3.

Tabela 4.3: Posição dos picos (em eV) reportados em medidas de DEA associados à dissociação da molécula de nitrobenzeno, a qual se fragmenta produzindo o íon NO_2^-.

	Fragmento iônico NO_2^-				
Modelli e Venuti [59]	0,7	1,25	2,9	3,7	–
Pelc *et al.* [60]	0,7	1,4	3,1	3,8	6,6

Embora estejamos tratando de processos distintos, uma vez que consideramos aqui somente o espalhamento elástico, note a proximidade destes picos de DEA com as ressonâncias π^* reportadas no presente trabalho. Este é um forte indício de que a dissociação da molécula, a qual gera o fragmento NO_2^-, ocorre via captura do elétron por um orbital π^*. Estes resultados fornecem, portanto, uma evidência bastante contundente

sobre a possibilidade do decaimento da ressonância em um canal dissociativo.

Não há na literatura seções de choque para o espalhamento elástico de elétrons por moléculas de nitrobenzeno, tanto experimentais quanto teóricas, para fins de comparação. Logo, torna-se interessante analisar o efeito de substituição. Com este propósito, a seguir comparamos as seções de choque do nitrobenzeno, calculadas neste trabalho, com as obtidas de maneira experimental e teórica para as moléculas de benzeno e tolueno.

Na figura 4.8 exibimos a ICS para o nitrobenzeno, obtida dentro da aproximação SEP sem a correção de Born, uma vez que esta mascara a ressonância devido ao alto dipolo deste sistema molecular. Os resultados teóricos para o tolueno [91] e para o benzeno [92] foram obtidos através do método SMCPP, ambos calculados na aproximação SEP. Contudo, o momento de dipolo experimental do tolueno é de $0,38$ D [93] e, sendo este suficientemente baixo, seus efeitos foram considerados em sua correspondente seção de choque, aplicando-se o procedimento de *Born-closure*. Já a molécula de benzeno não possui dipolo elétrico devido ao seu grupo de simetria. Os dados experimentais para o tolueno estão na Referência [91] e para o benzeno na Referência [94]. Vale comentar que todas estas seções de choque são somente para o espalhamento elástico. Observa-se que as ICSs aumentam em magnitude conforme o número de átomos que compõem a molécula cresce, quando considera-se um número maior de átomos pesados.

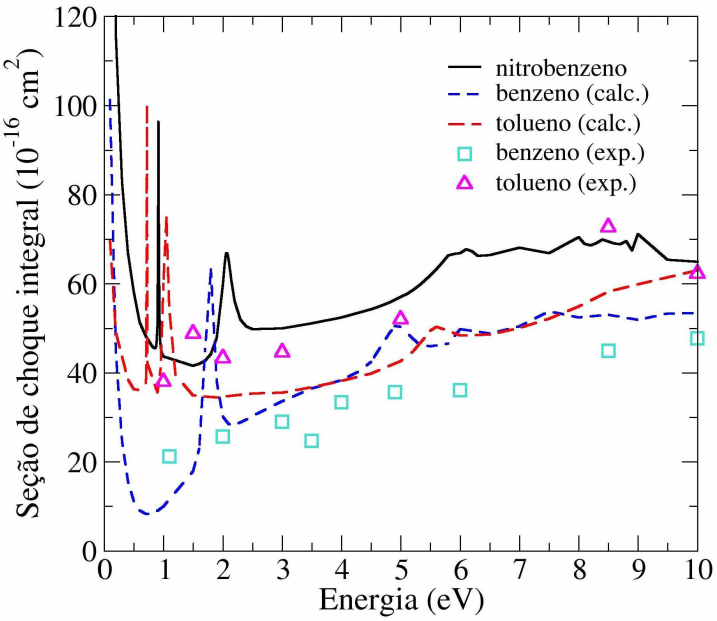


Figura 4.8: Comparação entre as seções de choque integrais calculadas para o nitrobenzeno, benzeno [92] e tolueno [91] e experimentais do benzeno [94] e tolueno [91].

O cálculo teórico para o benzeno prevê a posição das ressonâncias em torno de 1,8 e 4,9 eV. No momento em que substitui-se um de seus átomos de hidrogênio pelo grupo metil (CH_3) para gerar a molécula de tolueno, há a perda de degenerescência da simetria E_{2u} associada à primeira ressonância do benzeno. E, portanto, assim como para o nitrobenzeno, a seção de choque para o espalhamento por moléculas de tolueno exibe a presença de três picos distintos, sendo os dois primeiros relacionados com a captura do elétron incidente pelos orbitais desocupados caracterizados por contribuições majoritárias dos orbitais π^* degenerados do anel benzênico[3]. Sendo assim, há também o indicativo da relação entre a segunda estrutura do benzeno, a qual é a mistura de ressonâncias de forma e de caroço excitado, com a encontrada em maior energia para o tolueno (e nitrobenzeno).

Para efeitos de comparação, na tabela 4.4 estão exibidas as posições de cada ressonância presente nas seções de choque para este grupo de moléculas. Note que a primeira ressonância do benzeno se divide em duas estruturas nas moléculas de nitrobenzeno e tolueno e a proximidade entre as ressonâncias de ambas é bastante considerável.

Tabela 4.4: Comparação entre as posições dos picos referentes às ressonâncias presentes no espalhamento de elétrons por moléculas de benzeno, tolueno e nitrobenzeno. Divididos entre os resultados obtidos de forma teórica e experimental.

Moléculas	Posições teóricas (eV)			Posições experimentais (eV)		
	π_1^*	π_2^*	π_3^*	π_1^*	π_2^*	π_3^*
Benzeno	1,8[a]	4,9[a]	–	1,1[b]	4,8[b]	–
Tolueno	0,7[c]	1,0[c]	5,5[c]	0,4 [d]	1,5[c]	4,9[e]
Nitrobenzeno	0,92	2,07	6,00	0,55[f]	1,36[f]	4,69[f]

[a] Ref. [92]; [b] Ref. [63]; [c] Ref. [91]; [d] Ref. [95]; [e] Ref. [62]; [f] Ref. [59].

Por fim, na figura 4.9 estão graficadas as DCSs para o nitrobenzeno calculadas na aproximação SE com a correção de Born, em que usamos $l_{SMC} = 9$ para a energia de 15 eV e $l_{SMC} = 10$ para as energias de 20 e 30 eV. Estão exibidas também as DCSs experimentais e teóricas (em mesmo nível de aproximação SE) para as moléculas de benzeno e tolueno.

[3]Isto pode ser visto na referência [91].

É razoável efetuar esta comparação no nível de aproximação SE, uma vez que estamos considerando energias altas onde a nuvem eletrônica não tem tempo de se distorcer com a passagem do elétron incidente.

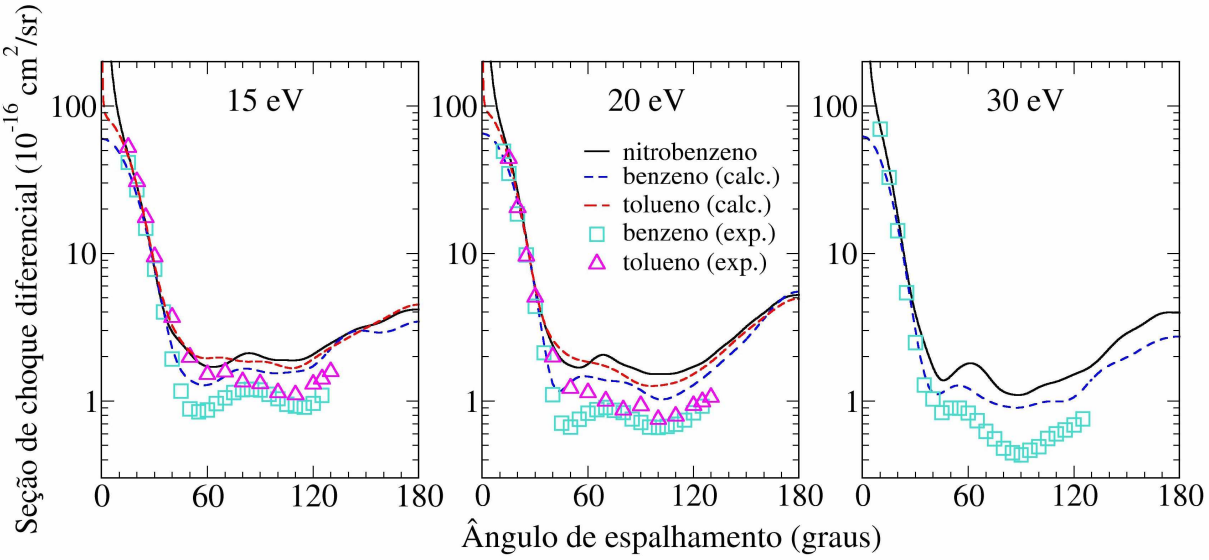


Figura 4.9: Comparação entre as seções de choque diferenciais calculadas para o nitrobenzeno, benzeno [92] e tolueno [91]; e experimentais do benzeno [94] e tolueno [91]. DCSs calculadas na aproximação SE com a correção de Born para o dipolo, com exceção do benzeno, que não possui momento de dipolo.

As DCSs calculadas para este grupo de moléculas se apresentam bastante próximas, no entanto com magnitude maior do que as DCSs experimentais. Isto ocorre pois neste limite de energias altas, a princípio, outros canais de espalhamento já estariam abertos possibilitando outros desdobramentos finais além de somente o elástico, como é tratado neste trabalho. A maior diferença entre as DCSs está presente a baixos ângulos de espalhamento, onde tanto o nitrobenzeno quanto o tolueno possuem momento de dipolo e, portanto, há um aumento abrupto da seção de choque nesta região. Este comportamento não é visto no benzeno, pois este não apresenta momento de dipolo.

Capítulo 5

Conclusões

Nesta dissertação foram apresentadas as seções de choque integrais e diferenciais para a colisão elástica de elétrons por moléculas dos seguintes cianetos de: metila, etila, propila, isopropila, butila e terc-butila; e por moléculas de nitrobenzeno. Estas foram calculadas na aproximação de núcleos fixos e empregando-se o método Schwinger multicanal implementado com o uso de pseudopotenciais de Bachelet, Hamann e Schlüter. Ademais, obtivemos as seções de choque em dois níveis de aproximação, a saber, estático-troca e estático-troca mais polarização. Nesta segunda, devido ao potencial de longo alcance gerado pelo momento de dipolo elétrico das moléculas, tornou-se necessário adicionar este efeito através do procedimento de *Born-closure*.

Para as moléculas de cianetos o objetivo era o de identificar e caracterizar a ressonância de forma π^*, e verificar se há a presença de uma relação direta entre o padrão de onda observado em sua seção de choque diferencial em torno de 10 eV e o tipo de cadeia molecular presente nestes sistemas (linear ou ramificada). Sendo o cianeto de metila o único deste grupo a possuir a posição de sua ressonância experimentalmente determinada e marcada em aproximadamente 2,8 eV [39, 40], este é o foco de comparação e argumentação para extrapolar a validade dos resultados obtidos para os demais cianetos. No entanto, o cálculo para o cianeto de metila precisou ser efetuado de maneira distinta aos demais, pois exibiu instabilidade com respeito ao conjunto de base utilizado, produzindo resultados controversos, uma vez que sabe-se que esta molécula possui uma única ressonância π^* (duplamente degenerada) oriunda da simetria E do grupo pontual C_{3v} e, portanto,

quando efetuados os cálculos dentro do grupo C_s deveríamos encontrar componentes dessa ressonância em ambas simetrias A' e A'' localizadas em mesma energia. Todavia, isto não ocorreu para esta primeira escolha de conjunto de base. Logo, mudou-se o tratamento especificamente para esta molécula, prezando tratar ambas as simetrias da mesma maneira. Consequentemente, a posição identificada para sua ressonância, em torno de 2,22 eV, encontrou-se pouco abaixo da energia experimental, enquanto Fujimoto *et al.* [41] obtém, via o método da matriz-R, a estrutura em 2,38 eV. De modo semelhante, o cianeto de terc-butila também pertence ao grupo pontual C_{3v} e sua seção de choque é obtida dentro do grupo C_s. Em outras palavras, este cianeto possui igualmente uma única ressonância de forma duplamente degenerada. Embora não tenha havido a necessidade de troca do conjunto de funções de base para este composto, fez-se necessário a adição de excitações do alvo não somente com acoplamento de spin singleto mas também tripleto para a simetria A', a qual parece apresentar uma seção de choque de fundo (devido ao chamado espalhamento de *background*) interferindo na posição da estrutura ressonante e resultando em posições distintas quando trabalha-se somente com acoplamento singleto. Para os cianetos restantes, o tratamento foi realizado da mesma forma.

Em suma, identificou-se as ressonâncias de forma e, via relação empírica de escala [86], relacionou-se cada qual ao aprisionamento do elétron por um orbital desocupado da molécula alvo, onde estima-se a posição da ressonância através de sua energia. Constatou-se o fato desta estimativa exibir valores para as estruturas ressonantes bastante abaixo daqueles identificados em nossos cálculos. Mas, de forma qualitativa, é razoável, uma vez que prevê ressonâncias bastante próximas para este grupo de moléculas, condizente com os cálculos efetuados onde há uma separação de menos de 1,60 eV entre a estrutura em menor energia até a de maior energia.

Em relação as seções de choque diferenciais em torno de 10 eV, região em que há a presença de uma estrutura larga na seção de choque integral, esperava-se observar o padrão de onda d (onda parcial $l = 2$) para as moléculas de cadeia ramificada e padrão de onda f (onda parcial $l = 3$) para as moléculas de cadeia linear. A motivação para esperar tais resultados se dá em virtude de já ter sido reportado na literatura que as moléculas de alcanos, álcoois e amino-alcanos exibem esta relação entre a onda parcial

com maior contribuição para o espalhamento nesta região e o tipo de sua cadeia, com exceção às moléculas de metano e metanol [42–53]. Tal comportamento foi verificado em todas as moléculas de cianetos possuidoras de cadeia do tipo linear, com exceção ao cianeto de metila que apresentou padrão de onda d mesmo sendo um composto de cadeia linear. No caso dos cianetos de estrutura molecular ramificada, realizamos um estudo mais aprofundado analisando as suas respectivas seções de choque decompostas pelas contribuições das ondas parciais mais significativas para o espalhamento nesta região. Deste modo, verificamos que estes, na verdade, exibem um padrão de onda dominante do tipo f, mas também há a contribuição do padrão d, resultando no deslocamento dos três mínimos característicos de uma onda parcial $l = 3$ para ângulos menores. Este tipo de análise não foi descrita nos trabalhos realizados para os alcanos, álcoois e amino-alcanos. No entanto, foi possível observar que esses quatro conjuntos de moléculas apresentam seções de choque diferenciais bastante semelhantes umas às outras, ou seja, acreditamos que essa mistura de padrões de onda ocorra em todas os compostos de cadeia ramificada, onde a onda dominante, na verdade, seria a onda parcial do tipo f. Concluímos, portanto, que a relação existente entre o padrão de onda identificado na DCS e o tipo de cadeia que a respectiva molécula apresenta deve ser alterada, de maneira que compostos de cadeia linear apresentam um padrão de onda puramente f e sistemas de cadeia ramificada apresentam uma mistura de padrões de onda d e f.

Para a molécula de nitrobenzeno esperava-se observar a presença de três ressonâncias de forma π^*, visto que esta molécula é obtida a partir da substituição de um átomo de hidrogênio da molécula de benzeno por um grupo NO_2. Isto acarreta na perda da dupla degenerescência do orbital desocupado de menor energia pertencente a simetria E_{2u}, do grupo pontual D_{6h}, do benzeno e comumente associado à captura do elétron do contínuo produzindo sua primeira ressonância. Consequentemente, esta ressonância se divide em duas no nitrobenzeno. Deste modo, o benzeno apresenta duas ressonâncias, sendo a primeira puramente de forma em 1,1 eV e a segunda uma mistura de ressonâncias de forma e de caroço excitado em 4,8 eV (dados experimentais [63]), enquanto que o nitrobenzeno apresenta três ressonâncias. As duas primeiras associadas à de baixa energia do benzeno e localizadas em 0,92 e 2,07 eV, oriundas das simetrias A_2

e B_1 respectivamente, e a terceira associada à ressonância composta por contribuições de forma e de caroço excitado e posicionada em 6,00 eV, oriunda da simetria B_1.

Na última década, Modelli e Venuti [59] de maneira experimental reportaram a posição em energia das ressonâncias do nitrobenzeno como sendo 0,55 e 1,36 eV para as puramente de forma, 3,79 eV puramente de caroço excitado (a qual não identificamos em nossa seção de choque elástica) e 4,69 eV para a mistura de forma e caroço excitado. Naturalmente, temos um acordo relativamente bom para as ressonâncias de forma, no entanto a terceira ressonância encontra-se à uma distância de 1,31 eV do valor experimental. Para uma melhor descrição desta necessitaríamos da inclusão de excitações com acoplamento de spin tripleto na construção do espaço de configurações, uma vez que já foi mostrado que esta ressonância pode decair em estados excitados tripletos, situados em energias próximas a esta região na molécula de benzeno [63, 87]. Porém, isto poderia ocasionar na supercorrelação da outra ressonância presente na mesma simetria, mas em menor energia. Logo, optou-se por priorizar esta última.

Contudo, além das três ressonâncias, nosso cálculo para o nitrobenzeno ainda apresentou um estado ligado, ou melhor, uma estrutura presente na seção de choque integral na aproximação estático-troca mas que quando polarizada passa a se encontrar em energias negativas. Cálculos de interação de configurações de Modelli e Venuti [59] preveem igualmente esta ocorrência. Deste modo, identificamos um estado ligado e uma ressonância a mais do que na molécula de benzeno, resultantes não somente da perda de degenerescência mas também da interação do radical NO_2, o qual possui uma ligação dupla.

Comparando as seções de choque calculadas no presente trabalho com as obtidas para as moléculas de benzeno e tolueno, observa-se o mesmo comportamento para o tolueno, análogo ao nitrobenzeno, exibindo três ressonâncias. Todavia, composta por um número maior de átomos pesados, a molécula de nitrobenzeno apresenta seções de choque com magnitude maiores do que ambas moléculas (benzeno e tolueno). Isto sem levar em conta o potencial de longo alcance gerado pelo seu dipolo elétrico elevado, pois quando este é considerado a seção de choque do nitrobenzeno aumenta em grande escala sua magnitude e mascara a presença das ressonâncias.

Referências

[1] M. A. Lieberman; A. J. Lichtenberg. *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing.* John Wiley and Sons, 1994.

[2] W. N. G. Hitchon. *Plasma Processes for Semiconductor Fabrication.* Cambridge, 1999.

[3] L. G. Christophorou; J. K. Olthoff. Electron interactions with plasma processing gases: present status and future needs. *Applied Surface Science*, 192(1–4):309 – 326, 2002.

[4] L. Campbell; M. J. Brunger. Modelling of plasma processes in cometary and planetary atmospheres. *Plasma Sources Science and Technology*, 22(1):013002, 2013.

[5] P. V. Johnson; C. P. Malone; M. A. Khakoo; J. W. McConkey; I. Kanik. Electron collisions with constituents of planetary atmospheres. *Journal of Physics: Conference Series*, 88(1):012069, 2007.

[6] B. Boudaïffa; P. Cloutier; D. Hunting; M. A. Huels; L. Sanche. Resonant formation of dna strand breaks by low-energy (3 to 20 ev) electrons. *Science*, 287(5458):1658–1660, 2000.

[7] L. Sanche. Low energy electron-driven damage in biomolecules. *The European Physical Journal D*, 35(2):367–390, 2005.

[8] G. J. Schulz. Resonances in electron impact on diatomic molecules. *Reviews of Modern Physics*, 45(3):423–486, 1973.

[9] M. T. do N. Varella. O método multicanal de Schwinger aplicado ao espalhamento de elétrons I: aspectos formais. *Physicae*, 1(1):45–53, 2000.

[10] I. Anusiewicz; M. Sobczyk; J. Berdys-Kochanska; P. Skurski; J. Simons. A theoretical model for indirect dissociative electron attachment. *Journal of Physical Chemistry A*, 109(3):484–492, 2005.

[11] X. Pan; P. Cloutier; D. Hunting; L. Sanche. Dissociative electron attachment to DNA. *Physical Review Letters*, 90(20):208102, 2003.

[12] J. Simons. How do low-energy (0.1–2 ev) electrons cause DNA-strand breaks? *Accounts of Chemical Research*, 39(10):772–779, 2006.

[13] F. Martin; P. D. Burrow; Z. Cai; P. Cloutier; D. Hunting; L. Sanche. DNA strand breaks induced by 0–4 ev electrons: The role of shape resonances. *Physical Review Letters*, 93(6):068101, 2004.

[14] S. Denifl; S. Ptasinska; M. Probst; J. Hrusak; P. Scheier; T. D. Märk. Electron attachment to the gas-phase DNA bases cytosine and thymine. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108(31):6562—6569, 2004.

[15] R. Panajotovic; F. Martin; P. Cloutier; D. Hunting; L. Sanche. Effective cross sections for production of single-strand breaks in plasmid DNA by 0.1 to 4.7 ev electrons. *Radiation Research*, 165(4):452–459, 2006.

[16] C. Winstead; V. McKoy. Resonant interactions of slow electrons with DNA constituents. *Radiation Physics and Chemistry*, 77(10–12):1258–1264, 2008.

[17] C. Winstead; V. McKoy. Low-energy electron scattering by deoxyribose and related molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 125(7):074302, 2006.

[18] C. Winstead; V. McKoy; S. d'A. Sanchez. Interaction of low-energy electrons with the pyrimidine bases and nucleosides of DNA. *The Journal of Chemical Physics*, 127(8):085105, 2007.

[19] A. M. Scheer; K. Aflatooni; G. A. Gallup; P. D. Burrow. Bond breaking and temporary anion states in uracil and halouracils: implications for the DNA bases. *Physical Review Letters*, 92(6):068102, 2004.

[20] K. Takatsuka; V. McKoy. Extension of the Schwinger variational principle beyond the static-exchange approximation. *Physical Review A*, 24(5):2473–2480, 1981.

[21] K. Takatsuka; V. McKoy. Theory of electronically inelastic scattering of electrons by molecules. *Physical Review A*, 30(4):1734–1740, 1984.

[22] M. H. F. Bettega; L. G. Ferreira; M. A. P. Lima. Transferability of local-density norm-conserving pseudopotentials to electron-molecule-collision calculations. *Physical Review A*, 47(2):1111–1118, 1993.

[23] G. B. Bachelet; D. R. Hamann; M. Schlüter. Pseudopotentials that work: From H to Pu. *Physical Review B*, 26(8):4199–4228, 1982.

[24] F. R. Johannsen; G. J. Levinskas. Relationships between toxicity and structure of aliphatic nitriles. *Toxicological Sciences*, 7(4):690–697, 1986.

[25] R. Gracia; G. Shepherd. Cyanide poisoning and its treatment. *Pharmacotherapy: The Journal of Human Pharmacology and Drug Therapy*, 24(10):1358–1365, 2004.

[26] C. M. Kao; K. F. Chen; J. K. Liu; S. M. Chou; S. C. Chen. Enzymatic degradation of nitriles by klebsiella oxytoca. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 71(2):228–233, 2006.

[27] R. R. Dash; A. Gaur; C. Balomajumder. Cyanide in industrial wastewaters and its removal: A review on biotreatment. *Journal of Hazardous Materials*, 163(1):1–11, 2009.

[28] T. Li; R. Bai; D.G. Ohandja; J. Liu. Biodegradation of acetonitrile by adapted biofilm in a membrane-aerated biofilm reactor. *Biodegradation*, 20(4):569–580, 2009.

[29] A. Brack. *The molecular origins of life*. Cambridge, 1998.

[30] R. J. Habing; G. H. Mcdonald. Methyl cyanide in Orion-KL. *Astronomy and Astrophysics*, 252:705–711, 1991.

[31] E. Araya; P. Hofner; S. Kurtz; L. Bronfman; S. DeDeo. CH_3CN observations toward southern massive star-forming regions. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 157(2):279—301, 2005.

[32] D. R. Johnson; F. J. Lovas; C. A. Gottlieb; E. W. Gottlieb; M. M. Litvak; M. Guelin; P. Thaddeus. Detection of interstellar ethyl cyanide. *The Astrophysical Journal*, 218:370–376, 1977.

[33] D. M. Mehringer; J. C. Pearson; J. Keene; T. G. Phillips. Detection of vibrationally excited ethyl cyanide in the interstellar medium. *The Astrophysical Journal*, 608(1):306—313, 2004.

[34] A. Belloche; R. T. Garrod; H. S. P. Müller; K. M. Menten; C. Comito; P. Schilke. Increased complexity in interstellar chemistry: detection and chemical modeling of ethyl formate and n-propyl cyanide in Sagittarius B2(N). *Astronomy and Astrophysics*, 499(1):215–232, 2009.

[35] A. Belloche; R. T. Garrod; H. S. P. Müller; K. M. Menten. Detection of a branched alkyl molecule in the interstellar medium: iso-propyl cyanide. *Science*, 345(6204):1584–1587, 2014.

[36] J. Kaur; B. Antony. Cross section data for ionization of important cyanides. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 205:74–82, 2015.

[37] S. Tsuda; A. Yokohata; T. Umaba. Measurement of negative ions formed by electron impact. VII. negative ion mass spectra from alkyl cyanides. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 43(11):3383–3390, 1970.

[38] W. Sailer; A. Pelc; P. Limão-Vieira; N. J. Mason; J. Limtrakul; P. Scheier; M. Probst; T. D. Mãrk. Low energy electron attachment to CH_3CN. *Chemical Physics Letters*, 381(1–2):216–222, 2003.

[39] K. D. Jordan; P. D. Burrow. Studies of the temporary anion states of unsaturated hydrocarbons by electron transmission spectroscopy. *Accounts of Chemical Research*, 11(9):341, 1978.

[40] A. P. Hitchcock; M. Tronc; A. Modelli. Electron transmission and inner-shell electron energy loss spectroscopy of CH_3CN, CH_3NC, CH_3SCN and CH_3NCS. *The Journal of Physical Chemistry*, 93(8):3068, 1989.

[41] M. M. Fujimoto; E. V. R. de Lima; J. Tennyson. Elastic scattering of low-energy electrons by CH_3CN and CH_3NC molecules. *The European Physical Journal D*, 69(6):153, 2015.

[42] M. H. F. Bettega; M. T. do N. Varella; M. A. P. Lima. Polarization effects in the elastic scattering of low-energy electrons by XH_4 (X=C, Si, Ge, Sn, Pb). *Physical Review A*, 68(1):12706, 2003.

[43] M. H. F. Bettega; R. F. da Costa; M. A. P. Lima. Low-energy electron collisions with ethane. *Brazilian Journal of Physics*, 39(1):68–72, 2009.

[44] P. J. Curry; W. R. Newell; A. C. H. Smith. Elastic and inelastic scattering of electrons by methane and ethane. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 18(11):2303, 1985.

[45] M. H. F. Bettega; R. F. da Costa; M. A. P. Lima. Polarization effects on low-energy electron collisions with propane. *Physical Review A*, 77(5):052706, 2008.

[46] M. H. F. Bettega; M. A. P. Lima; L. G. Ferreira. Scattering of low-energy electrons by isomers of C_4H_{10}. *Journal of Physics B*, 40(15):3015, 2007.

[47] M. A. Khakoo; J. Blumer; K. Keane; C. Campbell; H. Silva; M. C. A. Lopes; C. Winstead; V. McKoy; R. F. da Costa; L. G. Ferreira; M. A. P. Lima; M. H. F. Bettega. Low-energy electron scattering from methanol and ethanol. *Physical Review A*, 77(4):042705, 2008.

[48] M. A. Khakoo; J. Muse; J. Silva; M. C. A. Lopes; C. Winstead; V. McKoy; E. M. de Oliveira; R. F. da Costa; M. T. do N. Varella; M. H. F. Bettega; M. A. P. Lima.

Elastic scattering of slow electrons by n-propanol and n-butanol. *Physical Review A*, 78(6):062714, 2008.

[49] M. H. F. Bettega; C. Winstead; V. McKoy; A. Jo; A. Gauf; J. Tanner; L. R. Hargreaves; M. A. Khakoo. Collisions of low-energy electrons with isopropanol. *Physical Review A*, 84(4):042702, 2011.

[50] M. H. F. Bettega; C. Winstead; V. McKoy. Low-energy electron scattering from C_4H_9OH isomers. *Physical Review A*, 82(6):062709, 2010.

[51] K. Fedus; C. Navarro; L. R. Hargreaves; M. A. Khakoo; F. M. Silva; M. H. F. Bettega; C. Winstead; V. McKoy. Low-energy elastic electron scattering from isobutanol and related alkyl amines. *Physical Review A*, 90(3):032708, 2014.

[52] F. M. Silva; M. H. F. Bettega; S. d'A. Sanchez. Low-energy positron and electron scattering by methylamine. *The European Physical Journal D*, 68(1):12, 2014.

[53] F. M. Silva. Espalhamento elástico de elétrons e pósitrons por amino-alcanos. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, 2013.

[54] C. J. Joachain. *Quantum Collision Theory*. North-Holland, 1975.

[55] T. B. Brill; K. J. James. Kinetics and mechanisms of thermal decomposition of nitroaromatic explosives. *Chemical Reviews*, 93(8):2267–2682, 1993.

[56] C. D. Havey; M. Eberhart; T. Jones; K. J. Voorhees; J. A. Laramée; R. B. Cody; D. P. Clougherty. Theory and application of dissociative electron capture in molecular identification. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(13):4413–4418, 2006.

[57] L. G. Christophorou; R. N. Compton; G. S. Hurst; P. W. Reinhardt. Dissociative electron capture by benzene derivatives. *The Journal of Chemical Physics*, 45(2):536, 1966.

[58] R. N. Compton; R. H. Huebner; P. W. Reinhardt; L. G. Christophorou. Threshold electron impact excitation of atoms and molecules: detection of triplet and temporary negative ion states. *The Journal of Chemical Physics*, 48(2):901, 1968.

[59] A. Modelli; M. Venuti. Empty level structure and dissociative electron attachment in gas-phase nitro derivatives. *International Journal of Mass Spectrometry*, 205(1–3):7–16, 2001.

[60] A. Pelc; P. Scheier; T. D. Märk. Low-energy electron interaction with nitrobenzene: $C_6H_5NO_2$. *Vacuum*, 81(10):1180 – 1183, 2007.

[61] M. V. Muftakhov; R. V. Khatymov; P. V. Shchukin; A. V. Pogulay; V. A. Mazunov. Rearrangement and predissociation processes in negative molecular ions of nitrobenzenes. *Journal of Mass Spectrometry*, 45(1):82–88, 2010.

[62] D. Mathur; J. B. Hasted. Resonant scattering of slow electrons from benzene and substituted benzene molecules. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 9(3):L31, 1976.

[63] I. Nenner; G. J. Schulz. Temporary negative ions and electron affinities of benzene and *N*-heterocyclic molecules: pyridine, pyridazine, pyrimidine, pyrazine, and *s*-triazine. *The Journal of Chemical Physics*, 62(5):1747, 1975.

[64] A. Szabo; N. S. Ostlound. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications, 1996.

[65] I. N. Levine. *Quantum Chemistry*. Prentice Hall, 1999.

[66] S. Geltman. *Topics in Atomic Collision Theory*. New York: Academic Press, 1969.

[67] M. H. F. Bettega. Espalhamento de elétrons por moléculas através de pseudopotenciais local density. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 1993.

[68] R. F. da Costa; M. T. do N. Varella; M. H. F. Bettega; M. A. P. Lima. Recent advances in the application of the Schwinger multichannel method with pseudopotentials to electron-molecule collisions. *The European Physical Journal D*, 69(6):159, 2015.

[69] J. J. Sakurai. *Modern Quantum Mechanics*. 2a. ed., Addison-Wesley, 1994.

[70] D. R. Hamann; M. Schlüter; C. Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 43(20):1494, 1979.

[71] M. H. F. Bettega; A. P. P. Natalense; M. A. P. Lima; L. G. Ferreira. Note on the generation of gaussian bases for pseudopotential calculations. *International Journal of Quantum Chemistry*, 60(4):821–824, 1996.

[72] R. F. da Costa; F. J. da Paixão; M. A. P. Lima. Electron-impact excitation of H_2: minimal orbital basis for single configuration interaction. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 37(6):L129, 2004.

[73] R. F. da Costa; F. J. da Paixão; M. A. P. Lima. Cross sections for electron-impact excitation of the H_2 molecule using the MOB-SCI strategy. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 38(24):4363, 2005.

[74] N. F. Lane. The theory of electron-molecule collisions. *Reviews of Modern Physics*, 52(1):29, 1980.

[75] N. T. Padial; D. W. Norcross. Parameter-free model of the correlation-polarization potential for electron-molecule collisions. *Physical Review A*, 29(4):1742, 1984.

[76] A. R. Lopes. Polarização do alvo molecular no espalhamento de elétrons. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 2007.

[77] C. W. Bauschlicher. The construction of modified virtual orbitals (MVO's) wich are suited for configuration interaction calculations. *Journal of Chemical Physics*, 72(2):880, 1980.

[78] A. S. Barbosa. Espalhamento de elétrons por halopirimidinas e pirimidina. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, 2013.

[79] R. Eisberg; R. Resnick. *Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*. Campus, 1994.

[80] N. H. Morgon; K. Coutinho. *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. Livraria da Física, 2007.

[81] M. W. Schmidt; K. K. Baldridge; J. A. Boatz; S. T. Elbert; M. S. Gordon; J. H. Jensen; S. Koseski; N. Matsunaga; K. A. Nguyen; S. J. Su; T. L. Windus; M. Dupuis; J. A. Montgomery. GAMESS: General atomic and molecular eletronic structures systems. *Journal of Computational Chemistry*, 14(11):1347, 1993.

[82] B. M. Bode; M. S. Gordon. MacMolPlt: A graphical user interface for GAMESS. *Journal of Molecular Graphics and Modeling*, 16(3):133, 1998.

[83] T. H. Dunning Jr. Gaussian basis functions for use in molecular calculations. I. Contraction of (9s5p) atomic basis sets for the first-row atoms. *Journal of Chemical Physics*, 53(7):2823, 1970.

[84] R. D. Nelson Jr.; D. R. Lide; A. A. Maryott. *Selected values of electric dipole moments for molecules in the gas phase.* NSRDS-NBS10, 1967.

[85] J. R. Durig; Y. S. Li. Microwave spectrum, dipole moment and structure of isopropyl cyanide. *Journal of Molecular Structure*, 21(2):289–297, 1974.

[86] S. W. Staley; J. T. Strnad. Calculation of the energies of π^* negative ion resonance states by the use of Koopmans' theorem. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(1):116–121, 1994.

[87] M. Allan. Forward electron scattering in benzene; forbidden transitions and excitation functions. *Helvetica Chimica Acta*, 65(7):2008, 1982.

[88] C. Winstead; V. McKoy. Electron collisions with nitrous oxide. *Physical Review A*, 57(5):3589, 1998.

[89] A. S. Barbosa; M. H. F. Bettega. Shape resonances in low-energy-electron collisions with halopyrimidines. *Journal of Chemical Physics*, 139(21):214301, 2013.

[90] C. Winstead; V. McKoy. Resonant channel coupling in electron scattering by pyrazine. *Physical Review Letters*, 98(11):113201, 2007.

[91] A. Sakaamini; L. R. Hargreaves; M. A. Khakoo; D. F. Pastega; M. H. F. Bettega. Elastic scattering of low-energy electrons from toluene. *Physical Review A*, 93(4):042704, 2016.

[92] A. S. Barbosa; M. H. F. Bettega. Comunicação privada.

[93] H. Kato; M. C. Garcia; T. Asahina; M. Hoshino; C. Makochekanwa; H. Tanaka. Absolute elastic differential cross sections for electron scattering by $C_6H_5CH_3$ and $C_6H_5CF_3$ at 1.5–200 ev: A comparative experimental and theoretical study with C_6H_6. *Physical Review A*, 79(6):062703, 2009.

[94] H. Cho; R. J. Gulley; K. Sunohara; M. Kitajima; L. J. Uhlmann; H. Tanaka; S. J. Buckman. Elastic electron scattering from C_6H_6 and C_6F_6. *Journal of Physics B*, 34(6):1019–1038, 2001.

[95] L. G. Christophorou; D. L. McCorkle; J. G. Carter. Compound negative ion resonant states and threshold electron excitation spectra of monosubstituted benzene derivatives. *The Journal of Chemical Physics*, 60(10):3779, 1974.