

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MYLENA HORTZ RIBAS

ESTUDO TEÓRICO DO ESPALHAMENTO ELÁSTICO DE ELÉTRONS POR
ISÔMEROS DE HClO_2 E POR UMA MISTURA TÉRMICA DE CONFÔRMEROS DE
GLICINA ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$)

CURITIBA

2019

MYLENA HORTZ RIBAS

ESTUDO TEÓRICO DO ESPALHAMENTO ELÁSTICO DE ELÉTRONS POR
ISÔMEROS DE HClO_2 E POR UMA MISTURA TÉRMICA DE CONFÔRMEROS DE
GLICINA ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$)

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Física, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Milton Massumi Fujimoto

CURITIBA

2019

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

R482e Ribas, Mylena Hertz

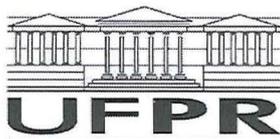
Estudo teórico do espalhamento elástico de elétrons por isômeros de HClO₂ e por uma mistura térmica de confômeros de glicina (C₂H₅NO₂) [recurso eletrônico] / Mylena Hertz Ribas, 2019.

Dissertação (mestrado) - Programa de Pós-Graduação Graduação em Física, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.
Orientador: Prof. Dr. Milton Massumi Fujimoto

1. Física. 2. Elétrons – espalhamento. I. Universidade Federal do Paraná. II. Fujimoto, Milton Massumi. III. Título.

CDD 539.75

Bibliotecária: Vilma Machado CRB9/1563



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO FÍSICA - 40001016020P4

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 **MYLENA HORTZ RIBAS** intitulada: "**Estudo teórico do espalhamento elástico de elétrons por isômeros de HClO₂ e por uma mistura térmica de confôrmeros de glicina (C₂H₅NO₂)**", após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Curitiba, 21 de Fevereiro de 2019.

MILTON MASSUMI FUJIMOTO

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

RICARDO LUIZ VIANA

Avaliador Interno (UFPR)

MANOEL GUSTAVO PETRUCELLI HOMEM

Avaliador Externo (UFSCAR)

Agradecimentos

- A Deus, porque d'Ele e por Ele, e para Ele, são todas as coisas.
- Ao Prof. Milton por ter me orientado durante todos esses anos. Obrigado por toda a paciência e por todo ensinamento durante a realização deste trabalho.
- A minha mãe Clotilde por todo suporte financeiro e emocional. Obrigado por sempre ter uma palavra de apoio e por ter me dado todas as condições necessárias para chegar até aqui. Agradeço também ao meu irmão Bruno por todo companheirismo, carinho e apoio e obrigada por me deixar usar a internet quando eu precisava.
- Ao Erik, que nunca me negou ajuda, carinho e incentivo. Obrigado por aguentar tantas crises de estresse e ansiedade. Obrigado por todo o seu esforço ao me ajudar a elaborar esse trabalho, por me ensinar a fazer gráficos mais bonitos e por fazer a correção do meu texto. Sem você ao meu lado esse trabalho não seria possível.
- A Elenita, que me acolheu em sua casa com tanto carinho sempre que eu precisei e me deixou abusar de sua hospitalidade.
- A todos os meus amigos, que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho.
- A todos os funcionários da pós-graduação, em especial ao secretário Leandro.
- A todos os meus colegas da pós-graduação.
- Aos professores Renato Moreira Angelo, Márcio Henrique Franco Bettega, Ricardo Luiz Viana e Manoel Gustavo Petrucelli Homem pelas avaliações e contribuições feitas para este texto.
- Ao prof. Carlos pelo suporte computacional.
- Ao CNPq pelo suporte financeiro.

RESUMO

Neste trabalho apresentamos o estudo teórico do espalhamento elástico de elétrons de baixa energia por isômeros HOOCI, HOCIO e HClOO e por confôrmeros da glicina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$). Para calcular as somas das autofases e as seções de choque diferenciais e integrais utilizamos o método da matriz-R nas aproximações estático troca e estático troca mais polarização. Também foi utilizado o procedimento de *Born closure* para levar em conta o efeito do dipolo permanente dos isômeros e dos confôrmeros nos cálculos. No estudo dos isômeros utilizamos três conjuntos de bases atômicas diferentes para descrever os alvos isolados, comparamos o efeito de cada base nas seções de choque e como elas afetam a posição das ressonâncias. Mostramos que, incluindo o efeito de polarização, os isômeros HOOCI e HOCIO apresentam uma ressonância abaixo de 2,0 eV, enquanto que para o isômero HClOO a ressonância de mais baixa energia está em 4,5 eV. A escolha da base influencia a seção de choque diferencial de forma mais predominante apenas para energias abaixo de 5,0 eV. Porém, no caso da seção de choque integral, a escolha da base é relevante, pois ela é escalonada pelo momento de dipolo permanente da molécula. No estudo dos confôrmeros da glicina, incluindo o efeito de polarização, observamos ressonâncias de forma associadas com o orbital desocupado π^* do grupo -COOH e uma ressonância de energia mais alta, que pode estar associada com ressonância de caroço excitado ou com o orbital desocupado σ^* do grupo OH, para todos os confôrmeros. Também calculamos as seções de choque para uma mistura térmica dos confôrmeros da glicina utilizando a média computada com base nas populações de Boltzmann à uma temperatura de 298 K. Mostramos que há uma diferença entre as seções de choque da mistura térmica em relação ao confôrmero mais estável da glicina. Também apresentamos a comparação dos nossos resultados com outros presentes na literatura.

Palavras-chave: Seções de choque, ressonâncias, matriz-R, ácido cloroso, glicina, espalhamento de elétrons.

ABSTRACT

In this work we present the study of low-energy electron scattering by HOCl, HOClO and HClOO isomers and by glycine ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) conformers. To calculate the eigenphase sums, differential and integral cross sections, the R-Matrix method was used in the static exchange and static exchange plus polarization approximations. It was also used the Born Closure procedure to take into account long range interactions due to the permanent dipole moment of the isomers and conformers in the calculation. In the study of the isomers, we used three sets of different atomic bases to describe the isolated targets, we compared the effect of each base on the cross sections and how they affect the position of the resonances. We show that, when the polarization effect is included, the HOCl and HOClO isomers exhibit a resonance below 2,0 eV while, for the HClOO isomer, the lowest energy resonance stays at 4.5 eV. The choice of the basis set influences the differential cross section on a more predominant way below 5,0 eV. However, for the integral cross section, the basis set choice is important because it scales with the permanent dipole moment of the molecule. For the study of the glycine conformers, including the polarization effect, we observe shape resonances associated with the unoccupied orbital π^* of the -COOH group and higher-energy resonances, that can be related to excited core resonance or the unoccupied orbital σ^* of the OH group, for all conformers. Likewise, we calculated the cross sections for a thermal mixture of the glycine conformers averaged by Boltzmann's populations at 298 K. We show that there is a difference between the cross sections of the thermal mixture compared to the most stable conformer of Glycine. Furthermore, we show the comparison of our results with others data in the literature.

Keywords: Cross sections, resonances, R-matrix, chlorous acid, glycine, electron scattering.

1.1	(A) Quebra da fita dupla, (B) quebra da fita simples e (C) perda da forma superenrolada do DNA pela irradiação de elétrons de baixa energia. Figura retirada de [21].	2
1.2	Representação do processo de DEA direto, onde as setas vermelhas indicam a captura do elétron, a seta verde indica a ejeção do elétron e as setas pretas indicam a quebra da molécula A-B formando A e B ⁻ . Figura extraída de [23].	3
1.3	Ilustração do processo indireto da captura eletrônica dissociativa, onde um elétron livre é aprisionado em um orbital π^* e então ocorre a fragmentação da ligação σ C-Cl formando um ânion Cl ⁻ e um radical hidrocarboneto. Figura extraída de [23].	4
1.4	Representação do processo de DEA indireto, onde a curva azul representa a energia potencial da molécula neutra, a curva vermelha representa a energia potencial do ânion π^* e a preta do ânion σ^* como função da distância da ligação C-Cl. Figura extraída de [23].	4
2.1	Representação esquemática do espalhamento de um feixe de elétrons por uma molécula em um ângulo θ	12
2.2	Quadrado dos polinômios de Legendre para $\ell = 1, 2$ e 3	17
3.1	Esquema da divisão do espaço no método da matriz-R nas regiões interna e externa.	20
3.2	Processo pelo qual é formado uma ressonância de forma para o espalhamento de elétrons por um potencial. Figura retirada de [54].	30
3.3	Representação da posição da ressonância (E^r) e da sua largura (Γ) na seção de choque integral. Figura adaptada de [54]	31
3.4	Representação esquemática das configurações (a)(1p,0h), representando a aproximação SE e (b)(2p,1h), representando a aproximação SEP.	33
4.1	Estrutura dos isômeros da molécula HClO ₂ estudados neste trabalho. Em verde está representado o átomo de cloro, em vermelho os átomos de oxigênio e em cinza claro o átomo de hidrogênio.	36

4.2	Gráfico da soma das autofases para os três isômeros com dependência do raio “a” para o conjunto de base TZV.	37
4.3	Gráfico da soma das autofases na aproximação SE para o isômero HOOCI com dependência dos orbitais virtuais para o conjunto de bases TZV. . . .	38
4.4	Gráfico da soma das autofases na aproximação SE para o isômero HOOCI com dependência dos orbitais virtuais para o conjunto de bases 6311G*. . .	39
4.5	Gráfico da soma das autofases na aproximação SE para o isômero HOOCI com dependência dos orbitais virtuais para o conjunto de bases cc-pVTZ. .	39
4.6	Gráfico da soma das autofases na aproximação SEP para o isômero HOOCI com dependência dos orbitais virtuais para o conjunto de bases TZV. . . .	40
4.7	Gráfico da soma das autofases na aproximação SEP para o isômero HOOCI com dependência dos orbitais virtuais para o conjunto de bases 6311G*. . .	41
4.8	Gráfico da soma das autofases na aproximação SEP para o isômero HOOCI com dependência dos orbitais virtuais para o conjunto de bases cc-pVTZ. .	41
4.9	Seção de choque diferencial do isômero HOOCI, para o conjunto de bases TZV, com energia de 1 eV (gráficos de cima) e 10 eV (gráficos de baixo) para a aproximação SE (gráfico da esquerda) e aproximação SEP (gráfico da direita) com dependência dos orbitais virtuais.	42
4.10	Seção de choque diferencial do isômero HOOCI, para o conjunto de bases 6311G*, com energia de 1 eV (gráficos de cima) e 10 eV (gráficos de baixo) para a aproximação SE (gráfico da esquerda) e aproximação SEP (gráfico da direita) com dependência dos orbitais virtuais.	43
4.11	Seção de choque diferencial do isômero HOOCI, para o conjunto de bases (gráficos de baixo) para a aproximação SE (gráfico da esquerda) e aproximação SEP (gráfico da direita) com dependência dos orbitais virtuais. . . .	44
4.12	Seção de choque diferencial do isômero HOOCI, descrita com o conjunto de bases cc-pVTZ, para as energias 1 eV, 2 eV, 3 eV, 4 eV, 5 eV, 6 eV, 8 eV e 10 eV com três aproximações diferentes: aproximação SE com Born, aproximação SEP com Born e aproximação SEP sem Born.	44
4.13	Comparação da seção de choque diferencial do isômero HOOCI, na aproximação SEP, com Born, para as três bases utilizadas, com as energias 1 eV, 2 eV, 3 eV, 4 eV, 5 eV, 6 eV, 8 eV e 10 eV.	45
4.14	Seção de choque integral do isômero HOOCI, na aproximação SEP para os três conjuntos de bases utilizados.	46
4.15	Gráfico da soma das autofases na aproximação SE para o isômero HOCIO com dependência dos orbitais virtuais para o conjunto de bases cc-pVTZ. .	47
4.16	Gráfico da soma das autofases na aproximação SE para o isômero HOCIO com dependência dos orbitais virtuais para o conjunto de bases cc-pVTZ. .	48
4.17	Seção de choque diferencial do isômero HOCIO, para o conjunto de bases cc-pVTZ, com energia de 1 eV (gráficos de cima) e 10 eV (gráficos de baixo) para a aproximação SE (gráfico da esquerda) e aproximação SEP (gráfico da direita) com dependência dos orbitais virtuais.	49

4.18	Seção de choque diferencial do isômero HOClO, descrita com o conjunto de bases cc-pVTZ, para as energias de 1 eV, 2 eV, 3 eV, 4 eV, 5 eV, 6 eV, 8 eV e 10 eV, com três aproximações diferentes: aproximação SE com Born, aproximação SEP com Born e aproximação SEP sem Born.	49
4.19	Seção de choque diferencial do isômero HOClO, descrita com as bases TZV, 6311G* e cc-pVTZ, na aproximação SEP, com Born para as energias de 1 eV, 2 eV, 3 eV, 4 eV, 5 eV, 6 eV, 8 eV e 10 eV.	50
4.20	Seção de choque integral do isômero HOClO, na aproximação SEP, para as três bases utilizadas onde temos: (a) com Born e (b) sem Born.	51
4.21	Gráfico da soma das autofases na aproximação SE para o isômero HClOO com dependência dos orbitais virtuais para o conjunto de bases cc-pVTZ.	52
4.22	Gráfico da soma das autofases na aproximação SEP para o isômero HClOO com dependência dos orbitais virtuais para o conjunto de bases cc-pVTZ.	53
4.23	Seção de choque diferencial do isômero HClOO, para o conjunto de bases cc-pVTZ, com energia de 1 eV (gráficos de cima) e 10 eV (gráficos de baixo) para a aproximação SE (gráfico da esquerda) e aproximação SEP (gráfico da direita) com dependência dos orbitais virtuais.	54
4.24	Seção de choque diferencial do isômero HClOO, descrita com o conjunto de bases cc-pVTZ, para as energias de 1 eV, 2 eV, 3 eV, 4 eV, 5 eV, 6 eV, 8 eV e 10 eV, com três aproximações diferentes: aproximação SE com Born, aproximação SEP com Born e aproximação SEP sem Born.	54
4.25	Seção de choque diferencial do isômero HClOO, descrita com as bases TZV, 6311G* e cc-pVTZ, na aproximação SEP, com Born para as energias de 1 eV, 2 eV, 3 eV, 4 eV, 5 eV, 6 eV, 8 eV e 10 eV.	55
4.26	Gráfico da soma das autofases na aproximação SEP para o isômero HClOO com dependência dos orbitais virtuais para o conjunto de bases cc-pVTZ.	56
4.27	Comparação entre as seções de choque dos isômeros HOCl, HOClO e HOCl para diferentes energias entre 1 e 10 eV, incluindo os efeitos de polarização e os efeitos do dipolo permanente no conjunto de bases cc-pVTZ.	57
4.28	Comparação da seção de choque integral para os três isômeros dentro da aproximação SEP: (a) com Born e (b) sem Born.	58
5.1	Ângulos de rotação interna da molécula de glicina que geram diferentes conformeros.	60
5.2	Estrutura dos conformeros da glicina utilizados neste trabalho. Os átomos estão representados por cores diferentes: carbono (preto), nitrogênio (azul), oxigênio (vermelho) e hidrogênio (cinza claro).	62
5.3	Soma das autofases para os seis conformeros da glicina nas aproximações SE (gráfico superior) e SEP (gráfico inferior).	64
5.4	Seção de choque diferencial para os seis conformeros na aproximação SEP incluindo os efeitos do dipolo permanente da molécula para as energias 1 eV, 3 eV, 5 eV e 10 eV.	65

5.5	Em (a) é apresentada a comparação da seção de choque diferencial na aproximação SEP incluindo o efeito do dipolo permanente da molécula (linha cheia) e não incluindo esse efeito (linha tracejada) para os confôrmeros Ip e Iip. Em (b) é apresentada a comparação da seção de choque integral média da mistura térmica dos confôrmeros (linha sólida preta) e confôrmero Ip (linha tracejada vermelha), na aproximação SEP incluindo a correção de Born.	67
5.6	Seção de choque integral da mistura térmica da glicina para as aproximações SE (linha preta) e SEP (linha vermelha tracejada), sem incluir a correção de Born.	68
5.7	Comparação da seção de choque integral no nível SEP, sem a inclusão do efeito do dipolo permanente entre os nossos cálculos (com a inclusão de 30 orbitais virtuais) com os trabalhos de Tashiro [96], Santos <i>et al.</i> [97] e Nunes <i>et al.</i> [98].	69

4.1	Valores da energia total, em Hartree, e dos momentos de dipolo, em Debye, de cada isômero para os diferentes conjuntos de bases utilizados.	36
5.1	Energia total e momentos de dipolo para os 6 confôrmeros da glicina. . . .	61
5.2	Energia livre de Gibbs de formação e população de Boltzmann relativa, para temperatura de 298 K, para os 6 confôrmeros da glicina.	62
5.3	Parâmetros das ressonâncias para os 6 confôrmeros da glicina.	64

1	Introdução	1
2	Descrição Teórica	6
2.1	Unidades	6
2.2	Descrição do Alvo	6
2.3	Descrição do Espalhamento	10
2.3.1	Espalhamento por um Potencial	12
2.3.2	Método das Ondas Parciais	13
3	Método da matriz-R	19
3.1	Fundamentos Teóricos	20
3.1.1	A Região Interna	23
3.1.2	Fronteira	24
3.1.3	Região Externa	25
3.2	Procedimento de <i>Born Closure</i>	29
3.3	Ressonâncias	29
3.4	Aproximações: Estático-Troca e Estático-Troca mais Polarização	32
4	Isômeros do HClO_2	34
4.1	Introdução	34
4.2	Procedimentos Computacionais	36
4.3	Resultados e Discussões	37
4.3.1	HOOCI	38
4.3.2	HOCIO	47
4.3.3	HClOO	52
4.4	Análise Geral	55

5	Confôrmeros da Glicina	59
5.1	Introdução	59
5.2	Procedimentos Computacionais	61
5.3	Resultados e Discussões	62
5.3.1	Soma das Autofases	63
5.3.2	Seção de Choque Diferencial	65
5.3.3	Seção de Choque Integral	68
6	Conclusões	70
	Referências	72

As interações de elétrons com moléculas ocorrem em vários meios naturais, como em atmosferas planetárias, atmosferas de luas e cometas [1], podendo ser observadas visivelmente em raios [2] e auroras boreais [3]. Exemplos de processos importantes que ocorrem nesses meios incluem a colisão com ácido nítrico (NO) na termosfera da Terra [4], colisões com moléculas de CO₂ e íons como CO₂⁺ na ionosfera dos corpos do sistema solar [5], colisões de elétrons com moléculas de N₂ em Titã (lua de Saturno) [6, 7], colisões com monóxido de carbono (CO) no cometa Hale-Bopp [8], em processos onde estrelas ejetam material gasoso causando choques com o meio interestelar, aquecendo-o [9]. Outros exemplos são as nebulosas planetárias [10], explosão de supernovas [11] e colisões inelásticas que podem provocar o equilíbrio térmico de fotoelétrons produzidos pelos raios cósmicos ou pela ionização secundária de moléculas atmosféricas [12, 13]. Alguns processos de colisões de elétrons, como dissociação por captura, podem estar envolvidos com a criação de moléculas de H₂ depois do *Big Bang*, causando assim um efeito de resfriamento da matéria levando à criação de estrelas e galáxias [14]. O processo de espalhamento de elétrons também é importante no estudo da otimização da produção biocombustíveis através da utilização de plasmas frios à pressão atmosférica na biomassa. Estudos mostram, que elétrons livres de baixa energia podem induzir a quebra de moléculas através da captura eletrônica dissociativa, da excitação por impacto de elétrons ou por ionização [15], facilitando assim a transformação da celulose presente nas biomassas em combustível [16, 17].

Sabe-se que radiação de altas energias pode gerar alterações em sistemas biológicos, como por exemplo em moléculas de DNA. Grande parte dessas alterações são formadas a partir de espécies secundárias que são geradas na interação da radiação ionizante (raios-x, raios- γ e raios- β), como elétrons livres (1-20 eV), nêutrons ou espécies iônicas [18], com o meio biológico. Entre essas alterações pode-se citar a quebra de simples e dupla fita do

DNA (SSBs¹ e DSBs²). A maior parte dessas espécies secundárias são elétrons com energia abaixo de 20 eV [19, 20], pois sofrem perda de energia através de processos de ionização e colisões inelásticas. Boudaïffa *et al.* [21] mostraram que esses elétrons secundários de baixa energia podem levar a quebra de simples e dupla fita do DNA, mesmo para energias abaixo do seu limite de ionização (7,5-10 eV), como mostra a figura 1.1. Pode-se notar que a quebra das fitas do DNA depende da energia de impacto do elétron incidente. Eles associaram essa dependência com o aprisionamento do elétron em algum constituinte do DNA, formando um íon temporário (ressonância), seguido de uma ruptura de uma ligação bem localizada. Três anos depois desse trabalho, Pan *et al.* [22] confirmaram que o processo de captura eletrônica dissociativa (DEA³) contribui significativamente para essa quebra.

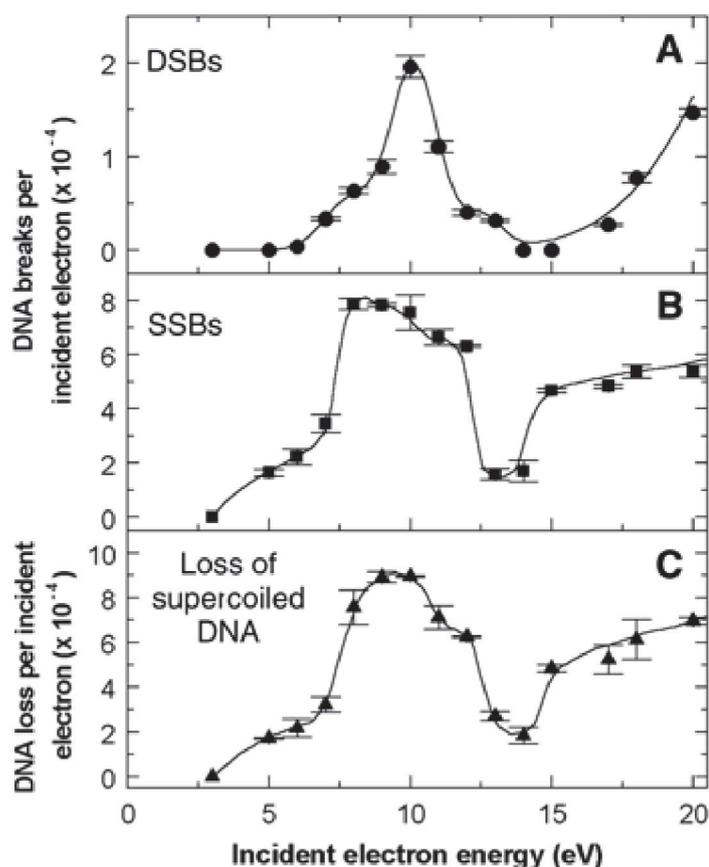


Figura 1.1: (A) Quebra da fita dupla, (B) quebra da fita simples e (C) perda da forma superenrolada do DNA pela irradiação de elétrons de baixa energia. Figura retirada de [21].

De acordo com Anusiewicz *et al.* [23] o processo de DEA pode ocorrer de forma direta ou indireta. Quando um elétron livre de energia cinética E colide com a molécula A-B, onde A e B estão quimicamente ligados, e este é capturado por um orbital desocupado anti-ligante σ^* , formando um ânion temporário $(A-B)^-$, que pode decair em um processo

¹Do inglês *single strand breaks*.

²Do inglês *double strand breaks*.

³Do inglês *dissociative electron attachment*.

elástico, ejetando o elétron e voltando à sua forma neutra. Também pode ocorrer o DEA direto, onde ocorre um processo inelástico quebrando a ligação entre A e B para formar $A+B^-$. Ambos processos são ilustrados na figura 1.2, onde as energias potenciais da ligação A-B e do íon $(A+B)^-$ são mostradas.

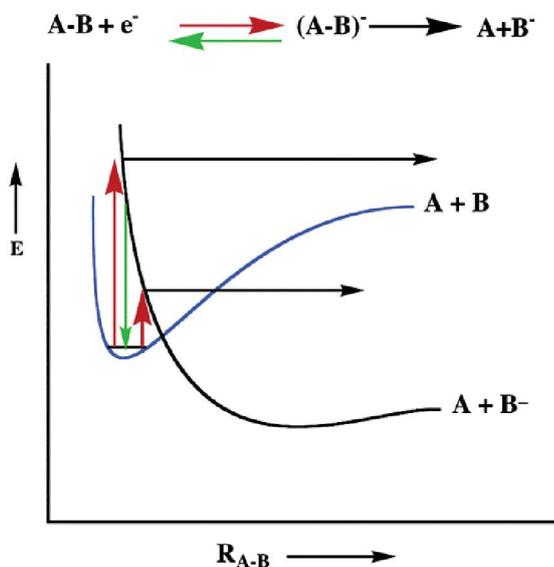


Figura 1.2: Representação do processo de DEA direto, onde as setas vermelhas indicam a captura do elétron, a seta verde indica a ejeção do elétron e as setas pretas indicam a quebra da molécula $A-B$ formando A e B^- . Figura extraída de [23].

O processo de DEA indireto envolve duas regiões distintas. O elétron do contínuo é aprisionado em um orbital vazio em uma região da molécula, enquanto a quebra da ligação ocorre numa região diferente. Um exemplo desse processo pode ser visto na figura 1.3, onde um elétron com uma energia cinética E é aprisionado em um orbital desocupado π^* da olefina, representado pela seta verde na figura 1.4, formando um ânion temporário, processo conhecido como ressonância de forma. Esse ânion pode voltar ao seu estado neutro, ejetando o elétron para o contínuo novamente ou então pode evoluir, se acoplando ao estado ressonante da ligação σ^* C-Cl e quebrar essa ligação formando o íon Cl^- . A quebra ocorre quando as curvas de potencial, que podem ser vistas na figura 1.4, descrevendo esses dois estados (curva vermelha e preta), se cruzam.

Simons [24] propôs que a quebra do DNA ocorre em um processo de DEA indireto, onde um elétron de energia na faixa de 0.1-2 eV é aprisionado em um orbital desocupado resultando numa quebra da ligação C-O entre o grupo fosfato e o açúcar. Mostrando que essa quebra ocorre de forma localizada, não sendo necessário considerar toda a estrutura de dupla hélice do DNA. Por isso estudos de subunidades do DNA vêm sendo conduzidos, como bases nitrogenadas [25–30], grupos fosfatos [31–33] e desoxirribose [34, 35].

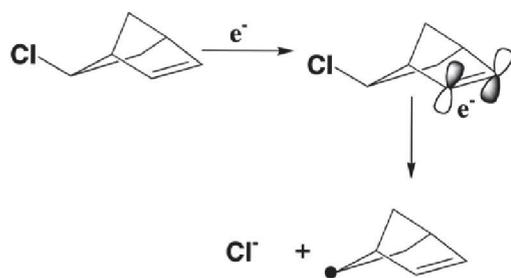


Figura 1.3: Ilustração do processo indireto da captura eletrônica dissociativa, onde um elétron livre é aprisionado em um orbital π^* e então ocorre a fragmentação da ligação σ C-Cl formando um ânion Cl^- e um radical hidrocarboneto. Figura extraída de [23].

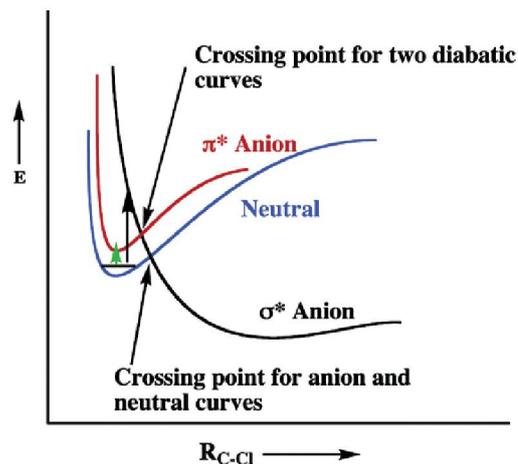


Figura 1.4: Representação do processo de DEA indireto, onde a curva azul representa a energia potencial da molécula neutra, a curva vermelha representa a energia potencial do ânion π^* e a preta do ânion σ^* como função da distância da ligação C-Cl. Figura extraída de [23].

O processo de espalhamento de elétrons por moléculas é um problema de $N+1$ elétrons, sendo inviável obter uma solução analítica. Para obter uma solução é necessária a utilização de algumas aproximações e existem alguns métodos computacionais utilizados para tratar desse problema, como o método da matriz-R [36], o método Schwinger multicanal [37], o método varacional de Kohn complexo [38] e os métodos que utilizam potenciais modelo [39, 40]. Neste trabalho foi utilizado o método da matriz-R, que foi proposto pela primeira vez por Wigner [41] e Wigner e Eisenbud [42] para tratar processos nucleares. No começo dos anos 70 o método foi adaptado para estudar processos de colisões elétrons-átomos [43–45] e para estudar espalhamento de elétrons por moléculas [46, 47] e em 1977 o método foi aplicado ao estudo do espalhamento de elétrons por moléculas diatômicas [48] e em 1997 com moléculas poliatômicas [49]. O método consiste em dividir o espaço em duas regiões por uma esfera de raio a , de forma que toda a densidade eletrônica da molécula-alvo esteja confinada dentro dessa esfera. Na região interna os efeitos de curto alcance, como troca, correlação e polarização são predominantes e a interação dos $N + 1$ elétrons (N elétrons da molécula alvo mais um elétron do contínuo) se comporta de uma maneira semelhante à um estado ligado. Como o problema nessa região considera os $N + 1$ elétrons e as funções de onda devem ser anti-simetrizadas, devido à indistinguibilidade dos elétrons, a física nessa região é bem complicada. Na região externa esse problema é simplificado para o problema de um elétron espalhado por um potencial

e os efeitos de curto alcance podem ser negligenciados, porém devem ser consideradas as interações de longo alcance, causadas pelo dipolo permanente das moléculas (no caso de moléculas polares). Assim é possível reduzir o problema a um conjunto de equações diferenciais acopladas que são mais fáceis de serem resolvidas. A grande vantagem do método é que o problema da região interna é resolvido independente da energia do elétron de espalhamento, portanto o problema nessa região é resolvido apenas uma única vez e a dependência da energia é obtida na região externa, onde a física é muito mais simples e portanto mais fácil de ser resolvida.

O objetivo deste trabalho é estudar a interação de elétrons de baixa energia com isômeros da molécula de ácido cloroso (HClO_2). Esses isômeros vêm sendo estudados como compostos intermediários de reações que podem levar à degradação da camada de ozônio. Também tem como objetivo estudar o espalhamento de elétrons por moléculas de glicina, que possui um interesse biológico por ser o mais simples dos 20 aminoácidos existentes, podendo ser usado como modelo para sistemas maiores, como aminoácidos mais complexos ou proteínas. Essa dissertação está organizada da seguinte maneira: no capítulo 2 é mostrada a teoria necessária para entendimento do texto. Primeiramente é realizada uma descrição do alvo, onde utilizamos o método de Hartree-Fock e depois é feita uma descrição geral do espalhamento. No capítulo 3 é mostrado o método da matriz-R. No capítulo 4 são apresentados os resultados e discussões para os isômeros HOCl , HOClO e HClOO . No capítulo 5 apresentamos os resultados para os conformeros da glicina e por fim, no capítulo 6, são mostradas as conclusões gerais deste trabalho.

CAPÍTULO 2

Descrição Teórica

Neste capítulo será abordada a teoria por trás do problema de espalhamento de elétrons por moléculas. Primeiramente, precisa-se obter uma descrição da molécula-alvo de forma isolada. Para isso utiliza-se o método de Hartree Fock. Após isso, é realizada uma descrição geral do problema do espalhamento de elétrons por uma molécula e então é mostrada a teoria do espalhamento do elétron por um potencial.

2.1 Unidades

Unidades atômicas serão utilizadas durante todo este trabalho. Elas são definidas de forma que $\hbar = m_e = e = 1$, onde \hbar é a constante de Planck dividida por 2π , m é a massa do elétron e e é o módulo da sua carga. Portanto a unidade atômica de comprimento é dada por $a_0 \simeq 5,292 \text{ \AA}$, que é o raio de Bohr e a unidade de energia é dada por $hartree \simeq 27,211 \text{ eV}$.

2.2 Descrição do Alvo

Nos cálculos de espalhamento de elétrons por moléculas a primeira etapa é a descrição eletrônica do alvo. Como a equação de Schrödinger é difícil de ser resolvida de forma exata, ocorre que, mesmo para moléculas diatômicas, faz-se necessário o uso de métodos aproximativos para encontrar uma solução.

O Hamiltoniano para uma molécula com N elétrons e M núcleos é dado por:

$$\mathcal{H} = \mathcal{T}_e + \mathcal{T}_N + \mathcal{V}_{ne} + \mathcal{V}_N + \mathcal{V}_e, \quad (2.1)$$

no qual os termos \mathcal{T}_e e \mathcal{T}_N são os operadores de energia cinética dos elétrons e dos núcleos, respectivamente. O termo \mathcal{V}_{ne} é o operador de energia potencial de atração núcleo-elétron e os termos \mathcal{V}_N e \mathcal{V}_e são os operadores de energia potencial de repulsão núcleo-núcleo e elétron-elétron, respectivamente. Como os núcleos das moléculas são muito mais massivos que os elétrons, portanto se movem muito mais lentamente, podemos utilizar a aproximação de Born-Oppenheimer, que considera que os núcleos estão fixos enquanto os elétrons podem se mover livremente no campo dos núcleos [50]. Desta forma, pode-se desprezar o termo referente à energia cinética dos núcleos. O operador \mathcal{V}_N é proporcional às distâncias internucleares, portanto são constantes e não vão interferir na solução das funções de onda do problema. Assim pode-se separar o Hamiltoniano da molécula em uma parte nuclear e uma parte eletrônica, onde esta parte eletrônica descreve o movimento dos elétrons numa dada configuração nuclear. Podemos escrever essa parte como [51]:

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^m \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2.2)$$

na qual a primeira soma se refere ao operador de energia cinética dos N elétrons. A segunda soma é a energia potencial de atração elétron-núcleo, onde Z_A é o número atômico do núcleo A e r_{iA} é a distância entre o elétron i e o núcleo A . A última soma é a energia de interação entre os N elétrons da molécula, o termo r_{ij} se refere à distância entre os elétrons i e j e o índice $j = i + 1$ garante a contagem única de cada interação inter eletrônica, corrige a expressão e evita que os termos ij e ji sejam contados duas vezes.

Devido ao princípio de exclusão de Pauli, a função de onda que descreve um sistema de muitos elétrons deve ser antissimétrica sob uma troca de coordenadas espaciais e de spin de dois desses elétrons. Por isso é conveniente representar a função para um sistema de N elétrons por um determinante de Slater:

$$\Phi_0(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_n(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_3(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_3(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix},$$

onde $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ é uma constante de normalização e $\{\chi_a(\mathbf{x}_i)\}$ é um conjunto de spin-orbitais que depende das coordenadas espaciais e de spin, que estão representadas por \mathbf{x} . A troca de coordenadas entre dois elétrons corresponde à uma troca de duas linhas nesse determinante, que resulta numa mudança de sinal, enquanto ter dois elétrons ocupando o mesmo spin-orbital corresponde a ter duas colunas idênticas, fazendo com que o determinante seja zero, por isso utiliza-se um determinante de Slater para satisfazer o princípio de exclusão de Pauli.

Como o sistema de interesse possui um número par de elétrons e o estado eletrônico é de camada fechada faz-se a restrição de que cada orbital espacial esteja associado à dois elétrons, um com spin $\alpha(\omega)$ (*up*) e outro com spin $\beta(\omega)$ (*down*). Assim podemos escrever os spin-orbitais como:

$$\chi(\mathbf{x}) = \begin{cases} \phi(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \phi(\mathbf{r})\beta(\omega), \end{cases} \quad (2.3)$$

onde $\phi(\mathbf{r})$ representa um orbital molecular, ω corresponde à coordenada de spin, \mathbf{r} corresponde as três coordenadas espaciais e \mathbf{x} é a representação dessas quatro coordenadas: $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \omega)$.

Para obter um determinante de Slater adequado para descrever o estado fundamental de um sistema de N elétrons, de acordo com o princípio variacional, é necessário encontrar os melhores spin-orbitais que minimizam a energia eletrônica, que se torna um funcional dos spin-orbitais [51]:

$$E_0 = \langle \Phi_0 | \mathcal{H} | \Phi_0 \rangle. \quad (2.4)$$

Ao minimizar E_0 utilizando a técnica dos multiplicadores de Lagrange, mantendo os spin-orbitais ortonormais, ou seja, satisfazendo $\langle \chi_a | \chi_b \rangle - \delta_{ab} = 0$, encontra-se a equação de Hartree-Fock, que para um sistema de camada fechada possui a forma:

$$f(\mathbf{r}_1)\phi_i(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i\phi_i(\mathbf{r}_1), \quad (2.5)$$

onde o subíndice i corre de 1 até $N/2$ e $f(\mathbf{r}_1)$ é o operador de Fock para camada fechada e é dado por [51]:

$$f(\mathbf{r}_1) = h(\mathbf{r}_1) + \sum_a^{N/2} (2J_a(\mathbf{r}_1) - K_a(\mathbf{r}_1)), \quad (2.6)$$

onde temos:

$$h(\mathbf{r}_i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}}, \quad (2.7)$$

$$J_a(\mathbf{r}_1) = \int \frac{\phi_a^*(\mathbf{r}_2)\phi_a(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2, \quad (2.8)$$

$$K_a(\mathbf{r}_1)\phi_i(\mathbf{r}_1) = \left[\int \frac{\phi_a^*(\mathbf{r}_2)\phi_i(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \right] \phi_i(\mathbf{r}_1), \quad (2.9)$$

onde h é o operador Hamiltoniano de uma partícula e os operadores J_a e K_a fazem parte do potencial de Hartree-Fock, onde o primeiro é chamado de operador de Coulomb e aparece devido à presença de uma densidade de cargas e o segundo é o operador de troca, que não possui análogo clássico e aparece devido à indistinguibilidade dos elétrons. Dessa forma o problema de N elétrons é reduzido para o problema de um único elétron, porém

o efeito dos N elétrons é considerado no operador de Fock.

Para resolver a equação (2.5) expande-se os orbitais moleculares, ϕ_i , como uma combinação linear de orbitais atômicos conhecidos (φ_μ):

$$\phi_i = \sum_{\mu} C_{\mu i} \varphi_{\mu}. \quad (2.10)$$

Se $\{\varphi_\mu\}$ fosse um conjunto completo a solução para equação seria exata, porém como existe uma limitação computacional, o conjunto é sempre restrito à um número finito K de funções de bases. Substituindo essa expressão na equação (2.5) tem-se:

$$f(\mathbf{r}_1) \sum_{\nu} C_{\nu i} \varphi_{\nu}(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i \sum_{\nu} C_{\nu i} \varphi_{\nu}(\mathbf{r}_1), \quad (2.11)$$

multiplicando pela esquerda por $\varphi_{\nu}^*(\mathbf{r}_1)$ e integrando [51], obtém-se:

$$\sum_{\nu} C_{\nu i} \int \varphi_{\nu}^*(\mathbf{r}_1) f(\mathbf{r}_1) \varphi_{\nu}(\mathbf{r}_1) d(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i \sum_{\nu} C_{\nu i} \int \varphi_{\nu}^*(\mathbf{r}_1) \varphi_{\nu}(\mathbf{r}_1) d(\mathbf{r}_1), \quad (2.12)$$

que é uma equação matricial, assim define-se uma matriz de sobreposição, \mathbf{S} , que possui os elementos:

$$S_{\mu\nu} = \int \varphi_{\nu}^*(\mathbf{r}_1) \varphi_{\mu}(\mathbf{r}_1) d(\mathbf{r}_1), \quad (2.13)$$

e uma matriz F , chamada de matriz de Fock:

$$F_{\mu\nu} = \int \varphi_{\nu}^*(\mathbf{r}_1) f(\mathbf{r}_1) \varphi_{\mu}(\mathbf{r}_1) d(\mathbf{r}_1). \quad (2.14)$$

Com isso pode-se reescrever a equação (2.12) como:

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu} C_{\nu i}, \quad (2.15)$$

que são conhecidas como as equações de Roothaan e podem ser reescritas de maneira mais compacta como:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon}, \quad (2.16)$$

onde \mathbf{C} é a matriz dos coeficientes de expansão $C_{\mu i}$ e $\boldsymbol{\varepsilon}$ é a matriz diagonal das energias ε_i de cada orbital.

A matriz de Fock é a representação do operador de Fock no conjunto de bases $\{\varphi_\mu\}$, sendo assim ela possui dois termos, o primeiro envolvendo as interações de um elétron e o segundo com interações de dois elétrons. Esse segundo termo será dependente da matriz de densidade, portanto a equação (2.16) não é linear e deve ser resolvida de forma iterativa.

Resolvendo como um problema de autovetores e autovalores, ou seja, encontrando os autovetores \mathbf{C} e autovalores ε através da diagonalização da matriz de Fock, é necessário que a matriz de sobreposição seja unitária, porém isso só é possível caso os orbitais atômicos sejam um conjunto de funções ortonormais. O processo para ortogonalizar essas funções demanda um elevado tempo computacional e uma alternativa para resolver este problema consiste em utilizar uma matriz de ortogonalização \mathbf{X} de forma que seja possível derivar uma equação chamada de equação de Roothaan transformada [51]:

$$f' \mathbf{C}' = \mathbf{C}' \varepsilon, \quad (2.17)$$

onde $f' = \mathbf{X}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{X}$ e $\mathbf{C}' = \mathbf{X}^{-1} \mathbf{C}$. Assim é possível determinar os valores para os coeficientes da equação (2.10) e assim encontrar uma expressão que descreve os orbitais moleculares.

Em 1950, Boys [52] sugeriu o uso de orbitais do tipo gaussianas (GTOs) para os orbitais atômicos, que são muito eficientes para uso no cálculo de estruturas moleculares em moléculas poliatômicas. Podemos escrever esses orbitais em termos de coordenadas polares [53]:

$$\varphi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = N Y_{l,m}(\theta, \phi) r^{2(n-1)} e^{-\zeta r^2}, \quad (2.18)$$

ou em coordenadas cartesianas:

$$\varphi_{l_x, l_y, l_z}(x, y, z) = N x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} e^{-\zeta r^2}, \quad (2.19)$$

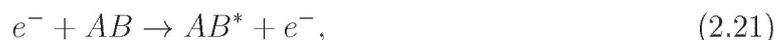
onde a soma de l_x , l_y e l_z determina o tipo do orbital, por exemplo se $l_x + l_y + l_z = 1$ o orbital é do tipo p e ζ é uma constante. A principal vantagem de usar esse tipo de função é que o produto de duas funções gaussianas centradas em dois pontos diferentes equivale à uma única gaussiana centrada em um terceiro ponto, entre eles. Desse modo, as integrais de dois elétrons podem ser calculadas de forma analítica.

2.3 Descrição do Espalhamento

Durante uma de colisão pode-se registrar a ocorrência de diversos processos que podem ser divididos em espalhamento elástico, espalhamento inelástico e reações. No espalhamento elástico o elétron incidente não transfere energia, mas pode transferir momento linear para a molécula, deixando-a no mesmo estado após a colisão:



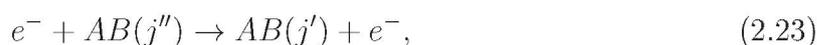
No espalhamento inelástico, o elétron incidente transfere à molécula parte de sua energia, podendo ocorrer a excitação eletrônica:



onde AB^* denota um estado eletronicamente excitado. Também pode ocorrer a excitação vibracional:



onde v representa o número quântico de um estado vibracional da molécula. E por fim pode haver a ocorrência de excitação rotacional:



onde j é o número quântico correspondente a um estado rotacional da molécula. No caso das reações, podemos ter a ocorrência do processo de ionização, onde um elétron é ejetado da molécula:



também pode ocorrer a captura eletrônica:



que pode levar a dissociação da molécula:



Cada um desses processos é conhecido como canal de espalhamento e nesse trabalho são apresentados apenas resultados para o espalhamento elástico, portanto há interesse apenas no canal elástico, pois em geral é o canal que mais contribui para baixas energias de impacto.

Experimentalmente, o processo de colisão de elétrons com uma molécula, representado esquematicamente na figura 2.1, pode ser descrito por um feixe de elétrons incidindo em uma amostra de gás. O feixe incidente deve ser colimado e monoenergético, ou seja, possui uma largura pequena em torno de uma energia bem definida e deve possuir uma baixa intensidade, de forma que a interação entre elétrons do feixe possa ser desconsiderada. A amostra do gás deve conter um número grande de moléculas que agem como centros espalhadores. Essas moléculas devem estar à grandes distâncias entre si quando comparadas com o comprimento de onda de de Broglie do elétron, de forma que seja possível desconsiderar os efeitos de interferência entre as ondas espalhadas por elas. Esse gás também deve possuir uma densidade baixa para que seja possível desprezar os efeitos

de espalhamento múltiplo, ou seja, cada molécula do gás age como um centro espalhador independente e apenas o caso de espalhamento de um elétron incidente por uma molécula alvo é considerado.

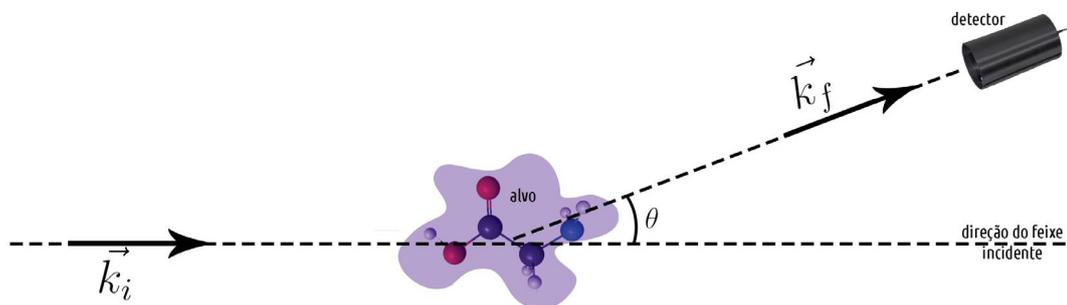


Figura 2.1: Representação esquemática do espalhamento de um feixe de elétrons por uma molécula em um ângulo θ .

2.3.1 Espalhamento por um Potencial

Considerando a colisão elétron-molécula como um problema de um elétron espalhado por um potencial $V(\mathbf{r})$, pode-se escrever a equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right)\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad (2.27)$$

onde E é a energia total e $\psi(\mathbf{r})$ é a função de onda que descreve o elétron de espalhamento. Definindo como \mathbf{k}_i e \mathbf{k}_f o vetor de onda inicial e final do elétron, com $k = |\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_f|$ e $E = \frac{k^2}{2}$, pode-se definir um potencial reduzido:

$$U(\mathbf{r}) = 2V(\mathbf{r}), \quad (2.28)$$

pode-se reescrever a equação (3.39):

$$[\nabla^2 + k^2 - U(\mathbf{r})]\psi(\mathbf{r}) = 0. \quad (2.29)$$

Na ausência de interação, ou seja, fazendo $V = 0$, temos a solução homogênea dessa equação:

$$\psi(\mathbf{r}) \propto e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}}. \quad (2.30)$$

Na presença de $V(\mathbf{r})$, a solução não é mais uma onda plana. Assumindo que o potencial é de curto alcance, de forma que ele tenda a zero mais rápido que r^{-1} para distâncias longas, pode-se sugerir uma solução de contorno assintótica para a função de onda quando

$r \rightarrow \infty$ (quando o elétron está a uma distância grande do alcance do potencial):

$$\psi(\mathbf{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \mathcal{N} \left(e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} + f_k(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \right), \quad (2.31)$$

onde utiliza-se que $\mathbf{k} = \mathbf{k}_i = k\hat{\mathbf{z}}^1$ e, considerando apenas colisão elástica, $|\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_f| = k$. Nessa expressão acima \mathcal{N} é uma constante de normalização, $e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}}$ é a parte homogênea da função de onda, que é representado por uma onda plana, $\frac{e^{ikr}}{r}$ é referente a onda esférica emergindo do alvo e $f_k(\theta, \phi)$ é a amplitude de espalhamento correspondente ao elétron espalhado que depende da direção $\hat{\mathbf{r}} = (\theta, \phi)$ e da energia k .

Os resultados do processo de colisão geralmente são apresentados na grandeza chamada seção de choque. A seção de choque diferencial (DCS²) é definida como a razão entre o fluxo de partículas espalhadas e a densidade de fluxo de partículas incidentes. Ela fornece a distribuição angular das partículas espalhadas e tem uma relação direta com a amplitude de espalhamento:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f_k(\theta, \phi)|^2. \quad (2.32)$$

Integrando a seção de choque diferencial sobre todos os ângulos, obtém-se a seção de choque integral (ICS³):

$$\sigma = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi |f_k(\theta, \phi)|^2 \sin\theta d\theta d\phi, \quad (2.33)$$

que indica a probabilidade do elétron incidente seja espalhado numa dada energia.

2.3.2 Método das Ondas Parciais

Na subseção anterior foi mostrado que a amplitude de espalhamento e as seções de choque são determinadas pelo comportamento assintótico da função de onda estacionária. Pode-se utilizar essas propriedades para obter-se explicitamente a amplitude de espalhamento e seções de choque quando o potencial é central, ou seja, quando o potencial depende apenas da magnitude de $|\mathbf{r}|$. Neste caso, as soluções da equação de Schrödinger (equação (2.27)) podem ser separadas em coordenadas polares esféricas, e uma conexão simples entre as soluções radiais e a forma assintótica da função de onda de espalhamento estacionária pode ser encontrada. Esse procedimento é chamado o método das ondas parciais, que utiliza coordenadas esféricas (r, θ, ϕ) onde:

$$x = r \sin(\theta) \cos(\phi); \quad y = r \sin(\theta) \sin(\phi); \quad z = r \cos(\theta). \quad (2.34)$$

¹ $\hat{\mathbf{z}}$ define a direção de incidência.

²Do inglês *differential cross section*.

³Do inglês *integral cross section*.

Nesse sistema o Hamiltoniano dado por:

$$H = H_0 + V(r) = -\frac{1}{2}\nabla_r^2 + v(r), \quad (2.35)$$

fica:

$$H = -\frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right\} + V(r), \quad (2.36)$$

considerando o quadrado do operador de momento angular (L^2) dado por :

$$L^2 = - \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right\}, \quad (2.37)$$

pode-se reescrever H de forma que:

$$H = -\frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{r^2} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{L^2}{r^2} \right\} + V(r). \quad (2.38)$$

E a equação de Schrödinger (2.27) pode ser reescrita na forma:

$$-\frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{r^2} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{L^2}{r^2} \right\} \psi(\mathbf{r}) + V(r)\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \quad (2.39)$$

Como $[H, L^2] = [H, L_z] = 0$, ou seja, os operadores H, L^2 e L_z ⁴ comutam. Então pode-se obter autofunções comuns à esses três operadores expandido a função de onda $\psi(\mathbf{r})$ na base dos harmônicos esféricos, ou seja, em ondas parciais para determinados valores de números quânticos l e m como:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} c_{\ell m}(k) R_{\ell, m}(k, r) Y_{\ell, m}(\theta, \phi), \quad (2.40)$$

onde $c_{\ell m}(k)$ são coeficientes, $R_{\ell, m}$ é a função de onda radial e $Y_{\ell, m}(\theta, \phi)$ são os harmônicos esféricos. Considerando que:

$$L^2 Y_{\ell, m}(\theta, \phi) = \ell(\ell + 1) Y_{\ell, m}(\theta, \phi) \quad (2.41)$$

$$L_z Y_{\ell, m}(\theta, \phi) = m Y_{\ell, m}(\theta, \phi), \quad (2.42)$$

substituindo (2.40), (2.41) e (2.42) em (2.39) e após algumas manipulações algébricas obtém-se uma equação para função radial $R_{\ell}(k, r)$ dada por:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{\ell(\ell + 1)}{r^2} \right] + V(r) \right\} R_{\ell}(k, r) = E R_{\ell}(k, r). \quad (2.43)$$

⁴ L_z é a componente z do operador de momento angular e é definida como $L_z = -i \frac{\partial}{\partial \phi}$.

Definindo uma função auxiliar $u_\ell(k, r) = rR_\ell(k, r)$ e utilizando o potencial reduzido dado pela equação (2.28), pode-se reescrever a equação acima:

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + k^2 - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - U(r) \right\} u_\ell(k, r) = 0. \quad (2.44)$$

Fazendo várias manipulações algébricas que estão detalhadas na referência [54] obtém-se a condição assintótica para $u_\ell(k, r)$:

$$u_\ell(k, r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} A_\ell(k) \operatorname{sen} \left\{ kr - \frac{\ell\pi}{2} + \delta_\ell(k) \right\}, \quad (2.45)$$

onde $A_\ell(k)$ são coeficientes e $\delta_\ell(k)$ é uma quantidade conhecida como deslocamento de fase que carrega toda a informação do espalhamento. Pode-se também escrever a condição assintótica para $u_\ell(k, r)$ em termos de ondas parciais na forma:

$$u_\ell(k, r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{A_\ell(k)}{2i} (-i)^\ell e^{-i\delta_\ell(k)} \left\{ -(-1)^\ell e^{-ikr} + S_\ell(k) e^{ikr} \right\}, \quad (2.46)$$

na qual $S_\ell(k)$ é um elemento da matriz de espalhamento definido por $S_\ell(k) = e^{2i\delta_\ell(k)}$. Pode-se obter uma expressão para a amplitude de espalhamento em termos do deslocamento de fase. Para isso é necessário utilizar a equação (2.47):

$$\psi(\mathbf{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \mathcal{N} \left(e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} + f_k(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \right), \quad (2.47)$$

onde pode-se escrever a expressão de uma onda plana, na direção de incidência z , expandida em ondas parciais:

$$e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} = e^{ikz} = \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) i^\ell j_\ell(kr) P_\ell(\cos \theta), \quad (2.48)$$

na qual $j_\ell(kr)$ é uma função de Bessel esférica e $P_\ell(\cos \theta)$ é o polinômio de Legendre. Usando a expressão assintótica da função esférica de Bessel ⁵ e utilizando a expressão:

$$P_\ell(\cos \theta) = \left(\frac{4\pi}{2\ell+1} \right)^{1/2} Y_{\ell,0}(\theta), \quad (2.49)$$

⁵ $j_\ell(kr) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{1}{kr} \operatorname{sen} \left(kr - \frac{\ell\pi}{2} \right) = \left(e^{i(kr - \ell\pi/2)} - e^{-i(kr - \ell\pi/2)} \right) / 2ikr.$

obtém-se:

$$\psi(\mathbf{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \mathcal{N} \left\{ \sum_{\ell=0}^{+\ell} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} \sqrt{4\pi(2\ell+1)} (i)^\ell \frac{e^{i(kr-\ell\pi/2)} - e^{-i(kr-\ell\pi/2)}}{2ikr} Y_{\ell,m}(\theta, \phi) \delta_{m0} + \right. \\ \left. + f_k(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \right\}. \quad (2.50)$$

Usando as equações (2.40), (2.45) e lembrando que $u_\ell(k, r) = rR_\ell(k, r)$, temos que os coeficientes $c_{\ell m}(k)$ são dados por:

$$c_{\ell m}(k) = \mathcal{N} \frac{1}{kA_\ell(k)} \sqrt{4\pi(2\ell+1)} (i)^\ell e^{i\delta_\ell(k)} \delta_{m0}. \quad (2.51)$$

Fazendo várias manipulações algébricas e usando $\mathcal{N} = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}}$ obtém-se:

$$\psi(\mathbf{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \sum_{\ell=0}^{+\ell} (2\ell+1) (i)^\ell \frac{e^{i(kr-\ell\pi/2)} - e^{-i(kr-\ell\pi/2)}}{2ikr} P_\ell(\cos \theta) + \\ + \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \left\{ \frac{1}{k} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) e^{i\delta_\ell(k)} \text{sen } \delta_\ell(k) P_\ell(\cos \theta) \right\} \frac{e^{ikr}}{r} \quad (2.52)$$

de onde é possível obter a expressão para a amplitude de espalhamento em termos de $\delta_\ell(k)$:

$$f_k(\theta) = \frac{1}{k} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) e^{i\delta_\ell(k)} \text{sen } \delta_\ell(k) P_\ell(\cos \theta). \quad (2.53)$$

Uma forma alternativa, em termos da matriz-S, é dada por:

$$f_k(\theta) = \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) \frac{S_\ell(k) - 1}{2ik} P_\ell(\cos \theta). \quad (2.54)$$

Com isto a seção de choque diferencial é dada por:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(k; \theta) = |f_k(\theta)|^2 = \frac{1}{k^2} \sum_{\ell} \sum_{\ell'} (2\ell+1)(2\ell'+1) e^{[\delta_\ell(k) - \delta_{\ell'}(k)]} \times \\ \times \text{sen } \delta_\ell(k) \text{sen } \delta_{\ell'}(k) P_\ell(\cos \theta) P_{\ell'}(\cos \theta), \quad (2.55)$$

e a seção de choque integral fica:

$$\sigma(k) = \int d\Omega |f_k(\theta)|^2 = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) \text{sen}^2 \delta_\ell(k). \quad (2.56)$$

Pode-se definir a seção de choque para cada onda parcial ℓ :

$$\sigma(k) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sigma_{\ell}(k), \text{ com } \sigma_{\ell} = \frac{4\pi}{k^2} (2\ell + 1) \sin^2 \delta_{\ell}(k), \quad (2.57)$$

onde, têm-se a seção de choque é máxima

$$\sigma_{\ell}^{max}(k) = \frac{4\pi}{k^2} (2\ell + 1), \quad (2.58)$$

quando:

$$\delta_{\ell}(k) = \left(n + \frac{1}{2} \right) \pi, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (2.59)$$

e têm-se $\sigma_{\ell} = 0$, quando $\delta_{\ell}(k) = n\pi$, com $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

A expressão da amplitude de espalhamento e da seção de choque diferencial dependem dos polinômios de Legendre $P_{\ell}(\cos \theta)$. Analisando o comportamento dessas função, é possível concluir qual a onda parcial que mais contribui para o espalhamento em determinadas energias. Para $\ell = 1, 2, 3$, os polinômios são escritos como:

$$\begin{aligned} P_1(\cos \theta) &= \cos \theta, & P_2(\cos \theta) &= \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1), \\ P_3(\cos \theta) &= \frac{1}{2} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta). \end{aligned} \quad (2.60)$$

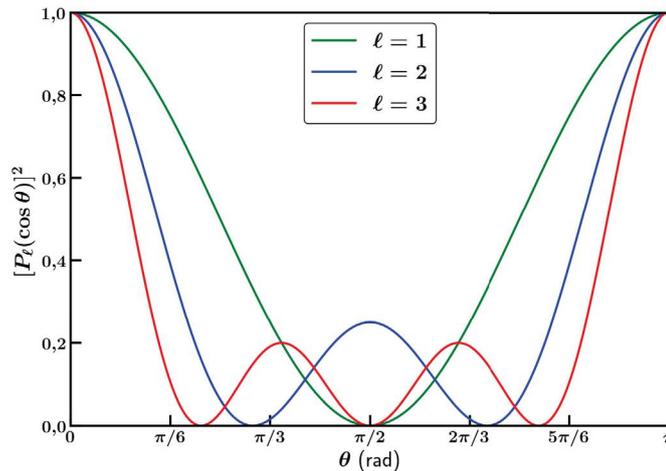


Figura 2.2: Quadrado dos polinômios de Legendre para $\ell = 1, 2$ e 3 .

Na figura 2.2 são mostrados os gráficos para o quadrado dos polinômios mostrados acima. É possível observar a presença de mínimos na curva das três funções. Para $\ell = 1$, existe um mínimo centrado em 90° , para $\ell = 2$ existem dois mínimos, em 55° e outro em 126° e para $\ell = 3$ existem três mínimos em 39° , 90° e 141° . Assim pode-se ter um indicativo de qual onda parcial mais contribui para o espalhamento na energia analisada olhando para a quantidade e posição de mínimos presentes nas seções de choque diferenciais.

Quando $\ell = 1$, a onda é do tipo p , quando $\ell = 2$, a onda é do tipo d , quando $\ell = 3$, a onda é do tipo f e assim por diante.

CAPÍTULO 3

Método da matriz-R

Neste capítulo será apresentado o método da matriz-R, que foi utilizado para realizar os cálculos presentes neste trabalho. Será apresentada uma breve explicação dos processos ressonantes que serão discutidos durante o trabalho e algumas aproximações utilizadas, como a aproximação estático-troca e estático-troca mais polarização.

A teoria da matriz-R consiste em dividir o espaço em duas ou mais regiões nas quais diferentes aproximações são realizadas e em cada região é adotada uma função de onda descrevendo o processo, as quais são conectadas pelas condições de contorno definidas pelo método [55]. Para o caso de espalhamento de um elétron por uma molécula o espaço é dividido em duas regiões por meio de uma fronteira delimitada pelo volume de uma esfera de raio $r = a$, representada na figura 3.1. O tamanho dessa esfera é determinado de forma a conter totalmente a função de onda dos N -elétrons da molécula-alvo. Dentro da esfera, denotada pela região interna, o elétron de espalhamento pode interagir com os elétrons do alvo, e todos os efeitos de elétron-elétron, como troca, polarização e correlação, podem ser importantes. Fora da fronteira, na região externa, os efeitos de troca e correlação podem ser negligenciados e o elétron está sob influência do potencial de longo-alcance do alvo. Para distâncias grandes da molécula, tem-se a região assintótica, onde a forma assintótica da função de onda é conhecida e utilizada como condição de contorno.

O método possui este nome pois consiste basicamente em calcular a matriz-R, que é descrita por:

$$\mathbf{F}(\mathbf{a}) = \mathbf{R}(a, E)a \left. \frac{d\mathbf{F}}{dr} \right|_{r=a}, \quad (3.1)$$

ou

$$F_i(a) = \sum R_{ij}(a, E)a \left. \frac{dF_j}{dr} \right|_{r=a}. \quad (3.2)$$

Isso significa que a matriz-R relaciona a função de onda radial \mathbf{F} com sua derivada

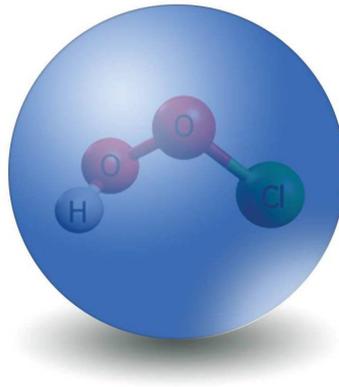


Figura 3.1: Esquema da divisão do espaço no método da matriz-R nas regiões interna e externa.

em um raio específico, a . Os índices i e j da equação (3.2) denotam um canal específico do problema, que é o canal do estado assintótico da colisão. Também é possível escrever para uma distância radial qualquer:

$$\mathbf{R}(r, E) = \frac{\mathbf{F}(r)}{r\mathbf{F}'(r)}, \quad (3.3)$$

onde superíndice $'$ representa a derivada primeira radial. É a partir dessa definição da matriz-R e o vínculo entre a função radial e sua derivada em uma distância a que dita o passo básico no método que é a divisão entre duas regiões [56].

3.1 Fundamentos Teóricos

A ideia é construir um conjunto apropriado de funções de onda que são autofunções do Hamiltoniano da região interna. A parte radial dessas funções de base são projetadas na fronteira para formar a matriz-R. As funções de onda na região externa são combinadas com as soluções para a região interna via a matriz-R.

O processo de espalhamento é descrito pela equação de Schrödinger independente do tempo dada por:

$$\mathbf{H}_{N+1} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle, \quad (3.4)$$

onde \mathbf{H}_{N+1} denota o Hamiltoniano¹ dos N elétrons da molécula mais o elétron do contínuo. $|\Psi\rangle$ representa o função de onda do sistema de $N + 1$ elétrons e E é a energia total do sistema, incluindo a energia do elétron de espalhamento. A solução dessa equação é

¹Operador Hamiltoniano:

$$\mathbf{H}_{N+1} = \sum_{i=1}^{N+1} \left(\frac{-1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) + \sum_{i>j=1}^{N+1} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B}{|\vec{r}_A - \vec{r}_B|} \quad (3.5)$$

dada por:

$$|\Psi\rangle = \sum_k A_{Ek} |\psi_k\rangle, \quad (3.6)$$

onde $|\psi_k\rangle$ é um conjunto completo de autovetores independentes da energia. Como o método considera um volume finito, aparecem termos não Hermitianos na equação (3.4). Há duas maneiras de manter o operador Hermitiano, uma delas é impor condições de contorno em cada autofunção ou modificar o operador Hamiltoniano. A abordagem utilizada neste método faz uso da segunda opção, com a introdução do operador de Bloch, dado por [57]:

$$L(b) = \sum_{i=1}^{N+1} \delta(r_i - a) \left(\frac{d}{dr} - \frac{b-1}{r_i} \right), \quad (3.7)$$

onde a superfície esférica a é escolhida de forma a conter toda a densidade eletrônica da molécula. Portanto a equação (3.4) pode ser reescrita da forma:

$$(\mathbf{H}_{N+1} + \mathbf{L} - E) |\Psi\rangle = \mathbf{L} |\Psi\rangle, \quad (3.8)$$

na qual o operador $\mathbf{H}_{N+1} + \mathbf{L}$ é o conhecido como o Hamiltoniano da região interna. Essa equação possui uma solução formal dada por:

$$|\Psi\rangle = (\mathbf{H} + \mathbf{L} - E)^{-1} \mathbf{L} |\Psi\rangle \quad (3.9)$$

que é válida numa região finita delimitada por $r \leq a$ e somente é satisfeita para valores discretos de energia E . A energia de cada solução, denotada como E_k , é associada com a função de onda ψ_k e satisfaz:

$$\langle \psi_k | \mathbf{H} + \mathbf{L} | \psi_{k'} \rangle = \delta_{kk'} E_k. \quad (3.10)$$

Multiplicando a equação (3.8) pela esquerda por $\langle \psi_k |$, temos:

$$\begin{aligned} \langle \psi_k | \mathbf{H} + \mathbf{L} - E | \Psi \rangle &= \langle \psi_k | \mathbf{L} | \Psi \rangle \\ (E_k - E) \langle \psi_k | \Psi \rangle &= \langle \psi_k | \mathbf{L} | \Psi \rangle \\ \langle \psi_k | \Psi \rangle &= \frac{\langle \psi_k | \mathbf{L} | \Psi \rangle}{E_k - E}, \end{aligned} \quad (3.11)$$

multiplicando pela esquerda por $|\psi_k\rangle$ e somando em k , temos:

$$\begin{aligned} \sum_k |\psi_k\rangle \langle \psi_k | \Psi \rangle &= \sum_k \frac{|\psi_k\rangle \langle \psi_k | \mathbf{L} | \Psi \rangle}{E_k - E} \\ |\Psi\rangle &= \sum_k \frac{|\psi_k\rangle \langle \psi_k | \mathbf{L} | \Psi \rangle}{E_k - E}, \end{aligned} \quad (3.12)$$

onde foi utilizado a relação da completeza². Comparando a equação (3.12) com a equação (3.6) pode-se ver claramente que:

$$A_{Ek} = \frac{\langle \psi_k | \mathbf{L} | \Psi \rangle}{E_k - E}. \quad (3.13)$$

O canal das funções de base $|\psi_i^N Y_{l_i}^{m_i}\rangle$ constitui um conjunto completo de bases e o operador de Bloch pode ser expandido em termos de:

$$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N+1} \sum_{j=1} |\psi_j^N Y_{l_j}^{m_j}\rangle \delta(r_i - a) \left(\frac{d}{dr_i} - \frac{b-1}{r_i} \right) \langle \psi_j^N Y_{l_j}^{m_j} |. \quad (3.14)$$

Agora define-se uma função radial reduzida:

$$F_j(a) = \langle \psi_j^N Y_{l_j}^{m_j} | \Psi \rangle, \quad (3.15)$$

e as amplitudes da superfície, que são independentes do tempo:

$$w_{jk}(a) = \langle \psi_j^N Y_{l_j}^{m_j} | \psi_k \rangle, \quad (3.16)$$

e

$$(w_{jk}(a))^\dagger = \langle \psi_k | \psi_j^N Y_{l_j}^{m_j} \rangle. \quad (3.17)$$

Substituindo a equação (3.14) na equação (3.13), obtém-se:

$$A_{Ek} = \frac{1}{2} \sum_{j=1} \frac{(w_{jk}(a))^\dagger (F_j'(a) - ba^{-1}F_j(a))}{E_k - E}. \quad (3.18)$$

As integrais representadas pela notação de Dirac são realizadas em todas as coordenadas de espaço e de spin dos $N + 1$ elétrons na região interna, exceto na coordenada radial do elétron de espalhamento. Então pode-se simplificar as funções de onda Ψ para:

$$\Psi = \frac{1}{2} \sum_{j=1} \frac{(w_{jk})^\dagger (F_j'(a) - ba^{-1}F_j(a))}{E_k - E} \psi_k, \quad (3.19)$$

projetando (3.19) no canal $|\psi_i^N Y_{l_i}^{m_i}\rangle$ e avaliando no contorno da região interna, a matriz-R pode ser determinada:

$$R_{ij}(E) = \frac{1}{2a} \sum_k \frac{w_{ik}(a)(w_{jk}(a))^\dagger}{E_k - E}, \quad (3.20)$$

A equação (3.20) é a forma padrão da matriz-R na fronteira. É importante notar que

²Relação da completeza: $\sum_k |w_k\rangle \langle w_k| = 1$

as autoenergias do problema na região interna, E_k , são polos da matriz-R, ou seja, representam singularidades. A principal função do cálculo da região interna é fornecer os valores numéricos necessários para construir a matriz-R da equação (3.20) na fronteira. As informações necessárias são as posições dos polos, a amplitude de superfície associada, $(w_{ik}(a))$, as funções de onda da região interna, que serão denotadas por ψ_k^{N+1} mais adiante e os dados da molécula-alvo. Esses parâmetros são independentes da energia de espalhamento, portanto o problema da região interna somente precisa ser resolvido uma única vez para cada simetria do problema.

3.1.1 A Região Interna

As funções de base da região interna são construídas utilizando a aproximação de *close-coupling* [58] e possuem a forma:

$$\psi_k^{N+1} = \mathcal{A} \sum_{ij} a_{ij} \phi_i^N(\mathbf{x}_1 \dots \mathbf{x}_N) u_{ij}(\mathbf{x}_{N+1}) + \sum_i b_{ik} \chi_i^{N+1}(\mathbf{x}_1 \dots \mathbf{x}_{N+1}), \quad (3.21)$$

onde u_{ij} são os orbitais extras utilizados para representar o elétron de espalhamento, \mathbf{x}_i são as coordenadas de espaço e spin dos elétrons, que devem obedecer o princípio de Pauli e são anti-simétricas pelo operador \mathcal{A} , ϕ_i^N é a função de onda do i -ésimo estado da molécula-alvo, podendo ser representada por uma expansão de interação de configurações ou pelo método de Hartree-Fock, e possui a forma de uma soma sobre as configurações do alvo:

$$\phi_i^N = \sum_m c_{im} \chi_m^N(\mathbf{x}_1 \dots \mathbf{x}_N). \quad (3.22)$$

A primeira soma da equação (3.21) percorre todos os estados eletrônicos do alvo e representa a situação onde o elétron de espalhamento está em algum orbital do contínuo e os N elétrons permanecem nos orbitais ligados da molécula. A segunda soma na equação (3.21) envolve configurações denotadas como L^2 , pois não possuem amplitudes na fronteira da matriz-R e todos os elétrons são colocados em orbitais associados com a molécula-alvo, portanto são confinadas em um espaço finito de volume.

Para combinar de forma correta com os canais na região externa, as bases do contínuo são escritas como uma expansão de ondas parciais usando coordenadas polares (r, θ, ϕ) :

$$v_{ij}(r, \theta, \phi) = f_{ij}(r) Y_{\ell_i, m_i}(\theta, \phi) \Xi_{\frac{1}{2}}, \quad (3.23)$$

onde (ℓ_i, m_i) , que são números quânticos, combinam com o canal assintótico associado com o i -ésimo estado do alvo. A função $\Xi_{\frac{1}{2}}$ é a função de spinor do elétron. As bases do contínuo são colocadas na origem da esfera da matriz-R e é usual definir esta origem no centro de massa da molécula-alvo, porém outras escolhas podem ser feitas. Uma das vantagens de

utilizar uma expansão em ondas parciais para estudos de interações de elétrons de baixa energia com moléculas é sua rápida convergência para a maioria dos problemas. Isso significa que na maioria dos casos é necessário considerar apenas algumas ondas parciais na expansão. Por exemplo, em cálculos de colisões com moléculas poliatômicas pode-se considerar apenas $\ell \leq 4$, porém para moléculas com momento de dipolo permanente grande, ℓ baixos não são suficientes e é necessário utilizar outras aproximações, como a aproximação *Born-closure*.

3.1.2 Fronteira

Na fronteira, a equação (3.21) pode ser simplificada, uma vez que as configurações L^2 possuem amplitude zero e somente o elétron de espalhamento pode estar em $r = a$, portanto a segunda soma e constante de antissimetização \mathcal{A} podem ser ignoradas, assim tem-se:

$$\psi_k^{N+1} |_{r=a} = \sum_{ij} a_{ijk} \phi_i^N u_{ij}(a). \quad (3.24)$$

Para a construção da matriz-R na fronteira é necessário conhecer a posição dos polos da matriz-R, E_K , a amplitude da fronteira, w_{ik} . A posição do polo vem diretamente da diagonalização da Hamiltoniana da região interna, e as amplitudes da fronteira do i -ésimo canal, são definidas a partir da integral de sobreposição:

$$w_{ik}(a) = \langle \phi_i^N Y_{\ell_i, m_i} \Xi_{\frac{1}{2}} | \phi_k^{N+1} \rangle. \quad (3.25)$$

Essa integral não é usual, mas pode-se reescrevê-la utilizando-se a definição da função de onda da região interna, equação (3.21), avaliada na fronteira:

$$w_{ik}(a) = \sum_j u_{ij}(a) a_{ijk}. \quad (3.26)$$

Com essa equação é possível escrever a função de onda da região interna na fronteira em função das amplitudes:

$$\psi_k^{N+1} |_{r=a} = \sum_i \phi_i^N \sum_j u_{ij} a_{ijk} = \sum_i \phi_i^N w_{ik}(a), \quad (3.27)$$

onde o índice i denota os canais assintóticos e k o número de soluções (ψ_k^{N+1}) da região interna. Isso significa que:

$$F_i(a) = \sum_k A_k(E) w_{ik}(a), \quad (3.28)$$

corresponde a função de onda dependente da energia do elétron incidente no i -ésimo canal na fronteira.

Agora falta construir a região externa. Porém para isso é necessário algumas propriedades do alvo, como as energias dos estados ligados em relação à energia do estado fundamental pois elas fornecem as energias dos canais assintóticos. Os momentos de dipolo associados com esses estados também são necessários para determinar a região externa, no potencial assintótico ou de longo-alcance é dado por uma expansão de multipolo:

$$V_{ij} = \sum_{\lambda=0} \frac{\alpha_{ij}^{\lambda}}{r^{\lambda+1}}, \quad (3.29)$$

onde α_{ij}^{λ} são coeficientes determinados por:

$$\alpha_{ij}^{\lambda} = \left(\frac{2l_i + 1}{2l_j + 1} \right)^{\frac{1}{2}} C(l_i \lambda l_j; m_i m_{\lambda} m_j) C(l_i \lambda l_j; 000) Q_{ij}^{(\lambda)}, \quad (3.30)$$

no qual $C(l_1 l_2 l_3; m_1 m_2 m_3)$ é um coeficiente de Clebsch-Gordon. $Q_{ij}^{(\lambda)}$ é o momento do alvo, no qual é usual considerar apenas os dipolos ($\lambda = 1$), quadrupolos ($\lambda = 2$) e, para alvos carregados, o potencial de Coulomb é dado por $\lambda = 0$. Se $i = j$, $Q_{ij}^{(\lambda)}$ representa o momento permanente do i -ésimo estado do alvo ou o momento de transição, caso $i \neq j$.

3.1.3 Região Externa

Na região externa (ou externa) o problema de $N + 1$ elétrons é projetado no problema de uma única partícula. O espalhamento de um elétron por uma molécula pode ser descrito através da equação de Schrödinger independente do tempo para o problema de $N + 1$ elétrons, dada por:

$$\mathbf{H}_{N+1} |\Psi_{N+1}\rangle = E_{N+1} |\Psi_{N+1}\rangle, \quad (3.31)$$

onde E_{N+1} é a energia total do sistema, \mathbf{H}_{N+1} é o Hamiltoniano dos $N + 1$ elétrons e pode ser escrito como:

$$\mathbf{H}_{N+1} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \mathbf{V}_{int} + \mathbf{H}_0 \quad (3.32)$$

no qual V_{int} é o potencial de interação entre o elétron incidente e os elétrons da molécula e \mathbf{H}_0 é o Hamiltoniano molecular, dado pela equação (2.2). Podemos escrever a função de onda $|\Psi_{N+1}\rangle$ utilizando a aproximação de *close-coupling* [58], de forma que:

$$|\Psi_{N+1}\rangle = \mathcal{A} \sum_i c_i |\psi_i \phi_i\rangle, \quad (3.33)$$

onde \mathcal{A} é um operador de antissimetização, pois o elétron do contínuo e os elétrons da molécula são indistinguíveis, $\psi(\mathbf{r})$ é a função de onda de espalhamento do elétron do contínuo e $\phi(\xi)$ é a função de onda que descreve a molécula isolada, nas coordenadas dos elétrons do alvo e o índice i é o estado da molécula, e.g., $i = 0$ é o estado fundamental,

$i = 1$ é o primeiro estado excitado e assim por diante. Para um espalhamento elástico pode-se tratar o problema como uma aproximação monocanal, onde considera-se apenas o índice $i = 0$, assim, podemos reescrever a equação (3.31):

$$\mathbf{H}_{N+1}(\mathcal{A}c_0) |\psi_0\phi_0\rangle = E_{N+1}(\mathcal{A}c_0) |\psi_0\phi_0\rangle. \quad (3.34)$$

Realizando uma projeção para o estado fundamental e integrando sobre todas as coordenadas dos elétrons da molécula, temos:

$$\langle\phi_0|\mathbf{H}_{N+1}|\psi_0\phi_0\rangle = E_{N+1} \langle\phi_0|\psi_0\phi_0\rangle, \quad (3.35)$$

e escrevendo energia total do sistema (E) como $E = E_0 + \frac{1}{2}k^2$, onde E_0 é a energia total do estado fundamental da molécula e o termo com $k^2/2$ é referente à energia cinética do elétron, temos:

$$\langle\phi_0|\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{int} + H_0\right)|\psi_0\phi_0\rangle = \left(\frac{k^2}{2} + E_0\right) \langle\phi_0|\psi_0\phi_0\rangle, \quad (3.36)$$

$$\langle\phi_0|\left(-\frac{1}{2}\nabla^2\right)|\psi_0\phi_0\rangle + \langle\phi_0|V_{int}|\psi_0\phi_0\rangle + \langle\phi_0|H_0|\psi_0\phi_0\rangle = \left(\frac{k^2}{2} + E_0\right) \langle\phi_0|\psi_0\phi_0\rangle, \quad (3.37)$$

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\psi_0 + V_{int}\psi_0 + E_0\psi_0 = \frac{k^2}{2}\psi_0 + E_0\psi_0 \quad (3.38)$$

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{int} - \frac{k^2}{2}\right)\psi_0 = 0 \quad (3.39)$$

Que é problema de um elétron espalhado por um potencial $V(\mathbf{r})$, que é resolvido da forma que foi mostrado na seção 2.3.1.

Na região externa a física é mais simples quando comparada da região interna, pois é considerado apenas o elétron de espalhamento. A função de onda dessa região pode ser escrita como:

$$\psi_{N+1}(E) = \sum_{i=1}^n \phi_i^N(\mathbf{x}_1 \dots \mathbf{x}_N) F_i(r_{N+1}) Y_{l_i m_i}(\theta, \phi) \Xi_{\frac{1}{2}}, \quad (3.40)$$

onde a soma é sobre os n canais do problema.

Substituindo a equação (3.40) na equação de Schrödinger do problema e projetando nas funções de onda dos estados do alvo tem-se o sistema de n equações diferenciais acopladas para a função radial $F_i(r)$:

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l_i(l_i + 1)}{r^2} - k_i^2\right] F_i(r) = 2 \sum_{j=1}^n V_{ij}(r) F_j(r), \quad (3.41)$$

onde V_{ij} representa o potencial de longo-alcance dado pela equação (3.29). Em geral, a região externa consiste em resolver esse conjunto de equações diferenciais, mas na prática

não é necessário encontrar $F_i(r)$, pois pode-se usar a matriz-R para resolver as equações.

Tendo obtido a matriz-R na fronteira na forma da equação (3.20), o problema agora restringe-se em obter as soluções finais dependentes da energia para o problema do espalhamento. O problema da região externa para interações elétron-moléculas pode ser escrito em termos de equações que, formalmente, são semelhantes às usadas para elétron-átomos, e podem ser resolvidas utilizando os mesmos procedimentos. Porém, na prática, existem duas diferenças para problemas moleculares que exigem mais poder computacional: o primeiro é a menor simetria do alvo, problemas moleculares sempre possuem canais degenerados associados com cada estado do alvo; e o segundo é que o potencial de longo-alcance é muito mais forte, principalmente para espalhamento por moléculas que possuem um grande momento de dipolo permanente.

O procedimento padrão para essa região possui duas etapas. Primeiro a matriz-R é propagada da fronteira dada por $r = a$ até uma distância maior $r = r_f$, onde r_f é escolhido de forma que o potencial não-Coulombiano possa ser negligenciado para região assintótica $r > r_f$. Existem várias técnicas para se obter as soluções assintóticas na região para $r > r_f$ [59–62]. O procedimento mais comum utilizado é baseado na expansão assintótica realizada por Gailitis [62, 63]. Apesar do procedimento de Gailitis resultar na função de onda da região externa em r_f , o uso da propagação da matriz-R evita especificar essa função de onda na região $a < r < r_f$.

Portanto, para resolver o problema da região é necessário possuir informações sobre a matriz-R na fronteira, informações dos canais assintóticos do problema e potenciais da região externa. O canal assintótico i é definido pelo estado da molécula isolada com a função de onda parcial do elétron espalhado. Se o estado da molécula-alvo associado com o canal i possui a energia E_i^N , então o número de onda do elétron de espalhamento associado com esse canal é dado por:

$$k_i^2 = 2(E - E_i^N), \quad (3.42)$$

onde E é a energia do elétron de espalhamento e a energia do menor estado do alvo é tomada como zero. Os canais são ditos abertos ou fechados, dependendo se k_i^2 for positivo ou negativo, respectivamente. Para uma função de onda normalizada, as soluções assintóticas do conjunto de equações diferenciais, dado pela equação (3.41), se aproximam dos seguintes resultados:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} F_{ij}(r) \approx \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{k_i}}(\delta_{ij} \sin \theta_i + K_{ij} \cos \theta_i) & \text{se o canal é aberto,} \\ 0 & \text{se o canal é fechado,} \end{cases} \quad (3.43)$$

onde θ_i é o ângulo do canal:

$$\theta_i = \begin{cases} k_i r - \frac{1}{2} l_i \pi & \text{para átomos neutros,} \\ k_i r - \frac{1}{2} l_i \pi - \eta_i \ln(2k_i r) + \sigma_i & \text{para } Z - N \neq 0, \end{cases} \quad (3.44)$$

e

$$\eta_i = \frac{Z - N}{k_i} \quad (3.45)$$

$$\sigma_i = \arg(\Gamma(1 + l_i + i\eta_i)), \quad (3.46)$$

onde σ_i é denotado como *fase de Coulomb*. O principal parâmetro da equação (3.43) é a matriz-K, uma matriz simétrica de dimensão n , que é o número de canais abertos. A equação (3.43) pode ser separada em duas partes, denominadas de soluções regulares e irregulares, denotadas por $F_{ij}^{(C)}$ e $F_{ij}^{(S)}$, respectivamente:

$$F_{ij} = F_{ij}^{(C)} + F_{ij}^{(S)}$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} F_{ij}^{(C)} = \frac{1}{\sqrt{k_i}} (\delta_{ij} \sin \theta_i) \quad (3.47)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} F_{ij}^{(S)} = \frac{1}{\sqrt{k_i}} K_{ij} \cos \theta_i. \quad (3.48)$$

A matriz-K contém as soluções assintóticas e pode ser obtida para $a < r = r_b < r_f$, o termo K_{ij} é o elemento que combina os canais i e j . Essa matriz pode ser definida como [63]:

$$\mathbf{K} = -(\mathbf{F}^{(C)} - \mathbf{R}\mathbf{F}'^{(C)})^{-1}(\mathbf{F}^{(S)} - \mathbf{R}\mathbf{F}'^{(S)})|_{r=r_b}, \quad (3.49)$$

onde \mathbf{R} é a matriz-R em $r = r_b$. Essa matriz possui informações de todos os observáveis do espalhamento. Como por exemplo, a matriz de espalhamento ou matriz-S:

$$\mathbf{S} = \frac{\mathbf{1} + i\mathbf{K}}{\mathbf{1} - i\mathbf{K}}. \quad (3.50)$$

e a soma das autofases, δ , que é obtida a partir da soma dos autovalores da matriz-K, \mathbf{K}_{ii}^D :

$$\delta(E) = \sum_i \arctan(K_{ii}^D). \quad (3.51)$$

Também é usual definir uma matriz de transição, matriz-T:

$$\mathbf{T} = \mathbf{S} - \mathbf{1} = \frac{2i\mathbf{K}}{\mathbf{1} - i\mathbf{K}}. \quad (3.52)$$

3.2 Procedimento de *Born Closure*

Como foi mostrado na subseção 3.1.1 as funções de base do contínuo são expandidas em ondas parciais considerando apenas valores pequenos de ℓ . Para uma molécula poliatômica não polar a seção de choque diferencial, expandida em ondas parciais, é dada por:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_{\ell}^{\ell_{\text{MR}}} A_{\ell} P_{\ell}(\cos \theta), \quad (3.53)$$

onde A_{ℓ} são coeficientes da expansão, $P_{\ell}(\cos \theta)$ são os polinômios de Legendre e $\ell_{\text{MR}} = 4$. No entanto, para uma molécula não-polar, ou seja, uma molécula que possui um momento de dipolo permanente significativo, esses valores baixos de ℓ podem não ser suficientes para uma boa descrição do problema. Para isso é necessário usar um procedimento chamado de *Born Closure* [64]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{d\sigma}{d\Omega}^{FBA} + \sum_{\ell}^{\ell_{\text{MR}}} (A_{\ell} - A_{\ell}^{FBA}) P_{\ell}(\cos \theta), \quad (3.54)$$

no qual o superíndice FBA^3 é a seção de choque diferencial calculada usando a primeira aproximação de Born que é calculada através de:

$$f^{FBA} = -2\pi^2 \langle \mathbf{k}_f | U | \mathbf{k}_i \rangle \quad (3.55)$$

3.3 Ressonâncias

A ressonância é a captura do elétron do contínuo para formar um estado quase ligado ou de tempo de vida curto. As ressonâncias geralmente são caracterizadas qualitativamente pelo tipo e configuração, e de forma quantitativa por simetria, posição (E^r) e largura (Γ). Existem diferentes tipos de ressonâncias, que são classificadas de acordo com o seu mecanismo de formações e energias em relação ao estado original. As ressonâncias mais simples são chamadas de ressonâncias de forma. Nesse caso, o elétron é capturado por uma barreira no potencial elétron-molécula. A ressonância de forma pode ser explicada pelo efeito de barreira que é produzido pelo potencial efetivo, que é a soma do potencial atrativo do alvo (poço quadrado) mais o termo de potencial de barreira centrífuga sentido pelo elétron incidente: $U_{ef} = U(r) + l(l+1)/r^2$. Esse potencial é representado na figura 3.2. Quando o elétron incidente possui uma energia E_1 ele é espalhado pelo potencial efetivo U_{ef} sem ser capturado. Se o elétron possui uma energia E_2 existe a probabilidade de tunelamento pela barreira do potencial centrífugo ficando aprisionado na região $r > a$

³Do inglês *first Born approximation*.

por um período de tempo e então voltando para o contínuo por tunelamento novamente.

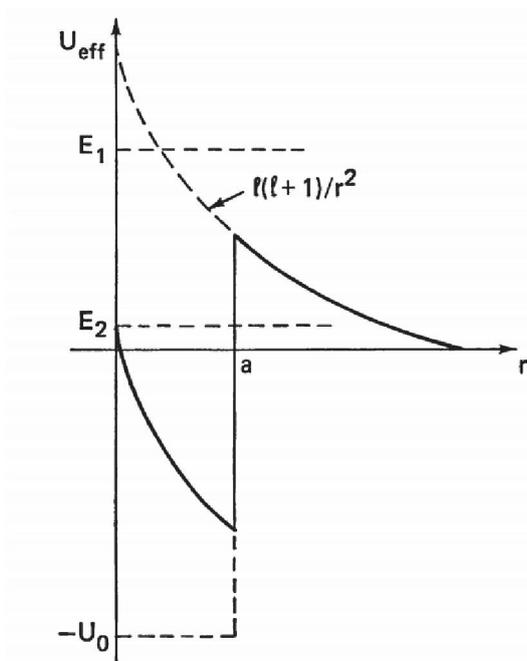


Figura 3.2: Processo pelo qual é formado uma ressonância de forma para o espalhamento de elétrons por um potencial. Figura retirada de [54].

As ressonâncias de forma são de apenas uma partícula, porém existem ressonâncias de muitas partículas, que estão associadas com algum estado excitado da molécula alvo, denotado de estado pai. Um exemplo de ressonância de muitas partículas é a ressonância de Feshbach, que possui uma energia menor que a do estado pai. Elas são conhecidas como ressonâncias de Feshbach de caroço excitado, caso o estado pai seja um estado eletronicamente excitado e de Feshbach vibracional, quando o estado pai é o estado fundamental da molécula neutra. Outra forma menos comum de ressonâncias, são conhecidas como ressonâncias de forma de caroço excitado, que é a combinação da ressonância de forma com a ressonância de Feshbach. Essas ressonâncias estão ligadas com a excitação do alvo, como no caso da ressonância de Feshbach, mas também estão associadas com o aprisionamento do elétron incidente por uma barreira de potencial em uma energia maior que o estado pai excitado, como na ressonância de forma. Essas ressonâncias possuem um estado acima do estado pai [65].

Neste trabalho estamos interessados nas ressonâncias de forma, que geralmente ocorrem quando o elétron do contínuo se acopla à um orbital desocupado da molécula que possui uma energia baixa, geralmente o de mais baixa energia (LUMO⁴). As ressonâncias são classificadas de acordo com o orbital vazio que o elétron do contínuo ocupa. Geralmente orbitais de mais baixa energia possuem um caráter π^* ou σ^* , formando ressonâncias do tipo π^* ou σ^* , respectivamente. A formação de uma ressonância pode ser vista na seção

⁴do inglês *lowest unoccupied molecular orbital*.

de choque integral através do seu aumento na faixa de energia onde o elétron incidente forma um ânion temporário. Esse aumento é centrado no valor da energia da ressonância (E^r) e sua largura (Γ), que podem ser vistos na figura 3.3, e estas quantidades estão relacionadas ao tempo de vida da ressonância pelo princípio de incerteza de Heisenberg:

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar, \quad (3.56)$$

onde ΔE é a variação de energia correspondente à largura Γ e Δt é o tempo de vida da ressonância τ . Assim pode-se obter a relação $\tau \simeq \hbar/\Gamma$. Deste modo, quanto menor for a energia da ressonância, maior o seu tempo de vida e conseqüentemente aparecerá uma estrutura mais estreita e intensa na seção de choque integral. As ressonâncias do tipo π^* geralmente formam picos bem pronunciados na seção de choque integral, já as ressonâncias do tipo σ^* geralmente formam estruturas mais largas na seção de choque integral. A ressonância é caracterizada quando a soma das autofases sofre uma rápida

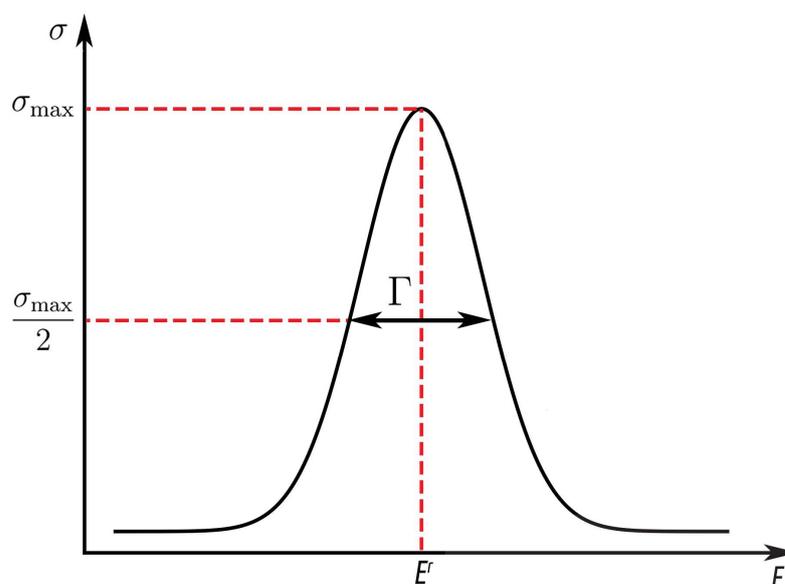


Figura 3.3: Representação da posição da ressonância (E^r) e da sua largura (Γ) na seção de choque integral. Figura adaptada de [54]

variação de π num pequeno intervalo de energia. Neste trabalho foi utilizado um processo de ajuste automatizado para identificar as ressonâncias desenvolvido por Tennyson *et al.* [66] onde eles utilizam a fórmula de Breit-Wigner:

$$\delta(E) = \delta_0(E) + \sum_{i=1}^m \tan^{-1} \frac{\Gamma_i}{2(E_i^r - E)}, \quad (3.57)$$

para caracterizar uma ressonância isolada. Nessa fórmula, Γ_i e E_i^r representam a largura e a posição da ressonância, respectivamente. O termo δ_0 é a autofase de fundo e para problemas moleculares pode ser escrita por $\sum_{i=0}^N a_i(E)^i$, que denota uma série de potência

que pode ser linear ($N = 1$) ou quadrática ($N = 2$). O processo de ajuste consiste em analisar a soma das autofases $\delta(E)$ e marcar os pontos onde a segunda derivada $dE^2/d\delta^2$ muda o sinal de positivo para negativo. Então uma malha fina é construída para cada um desses pontos e é utilizada como input para a fórmula de Breit-Wigner. Embora esse ajuste seja rápido e confiável para muitas situações, casos onde a soma de autofases varia rapidamente e há sobreposições de ressonância a fórmula da equação (3.57) não é apropriada.

3.4 Aproximações: Estático-Troca e Estático-Troca mais Polarização

Na aproximação estático-troca (SE)⁵ a função de onda da molécula-alvo não é permitida relaxar ou polarizar em resposta ao elétron de incidência, porém são permitidos efeitos de troca entre este elétron com os elétrons do alvo. Neste caso é considerada apenas uma função de onda do alvo na equação (3.21), que é a função de onda para a região interna. Nesta aproximação as únicas configurações L^2 possíveis são aquelas onde o elétron do contínuo ocupa um orbital virtual da molécula alvo. Essas configurações são descritas como o caso de “uma partícula, zero buracos” (1p,0h).

Nessa aproximação pode-se identificar apenas ressonâncias de forma e, como não é possível a modelagem de excitações eletrônicas, não é possível a identificação de ressonâncias de Feshbach ou de caroço excitado. Porém como é um modelo simples, e geralmente rápido, é uma boa base para modelos mais complexos e para ser usado na comparação de códigos e métodos.

A aproximação estático-troca mais polarização (SEP)⁶ inclui os efeitos de polarização da molécula-alvo. Há várias maneiras de incluir esse efeito nos cálculos, como por exemplo utilizando uma única excitação da molécula-alvo. Há várias maneiras de incluir esse efeito, como por exemplo usando um potencial óptico [67] ou usando um potencial de polarização local [68, 69], porém para o método da matriz-R a maneira mais comum de introduzir esse efeito é usando as configurações L^2 da função de onda da região interna (equação (3.21)). Pode-se fazer isso permitindo a excitação de um elétron da molécula-alvo para um orbital virtual e colocando o elétron do contínuo em um orbital virtual também. Essa configuração é conhecida como “duas partículas, um buraco” (2p,1h). Um desenho esquemático representando essas duas aproximações é apresentado na figura 3.4.

⁵Do inglês *Static Exchange*

⁶Do inglês *Static Exchange plus Polarisation*

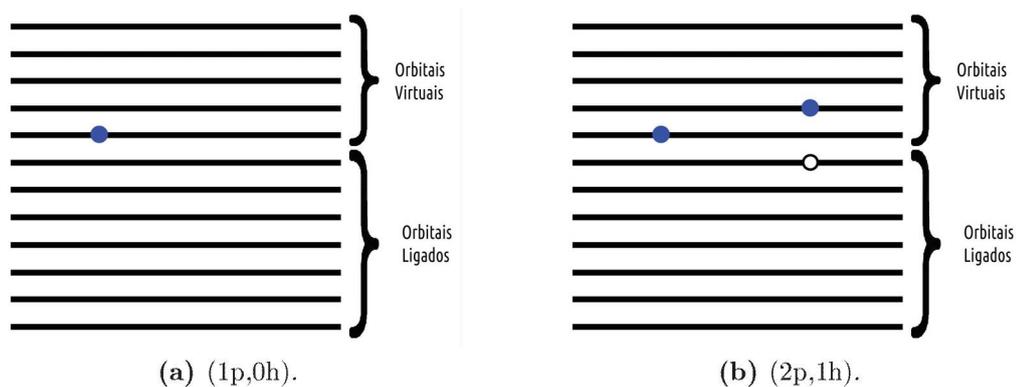


Figura 3.4: Representação esquemática das configurações (a) $(1p,0h)$, representando a aproximação SE e (b) $(2p,1h)$, representando a aproximação SEP.

4.1 Introdução

Em 1974, Rowland e Molina desenvolveram um estudo mostrando que os clorofluorcarbonetos (CFCs) eram responsáveis pela degradação da camada de ozônio [70] pois, quando essas substâncias atingem uma altitude superior à desta camada, são decompostas pela radiação ultravioleta, liberando átomos de cloro. Esse átomos então participam de ciclos de reações catalíticas que destroem ozônio:



Esse ciclo do monóxido de cloro ocorre quando existe uma quantidade suficiente de átomos isolados de oxigênio e isso acontece apenas em altas altitudes. Porém, em 1985, Farman *et al.* [71] reportaram uma destruição sazonal de ozônio austral, conhecido como buraco de ozônio da Antártida, que ocorre durante a primavera e num local onde não há muitos átomos isolados de oxigênio. Os modelos que existiam na época não previam essas reações, então muitos estudos foram realizados e revelaram que algumas reações químicas ocorriam em altitudes baixas da estratosfera em regiões polares. Por exemplo, reações heterogêneas que ocorrem nas nuvens estratosféricas formadas durante o inverno austral, pela condensação do ácido sulfúrico, ácido nítrico e água. Essas reações convertem o cloreto de hidrogênio (HCl) e o nitrato de cloro (ClONO₂) em espécies mais reativas [72], esses compostos são conhecidos como reservatórios de cloro. A concentração de ozônio na atmosfera terrestre está diretamente ligada com a quantidade de espécies do tipo HO_x, ClO_x, BrO_x e NO_x presentes na atmosfera e os produtos de reações entre essas espécies também são importantes, pois podem levar a outras reações ou a uma molécula

de reservatório. Um produto intermediário dessas reações que é proposto em várias cadeias de reações é o ácido cloroso (HClO_2) [73–75]. Ele possui três isômeros, o HOCl , HOClO e HClOO . As representações geométricas desses isômeros podem ser vistos na figura 4.1.

Desde então, muitos estudos teóricos e experimentais sobre estes isômeros foram realizados. McGrath *et al.* [76] realizaram um estudo teórico onde otimizaram a geometria de equilíbrio para o isômero HOClO em um cálculo MP2 com o conjunto de bases atômicas 631G* e apresentaram as frequências vibracionais dos modos normais, as intensidades de infravermelho e momento de dipolo elétrico. Turner e Oleksik [77] determinaram a geometria dos isômeros HOCl e HOClO na aproximação Hartee-Fock com o conjunto de bases 6-311G(d,p) junto com propriedades espectroscópicas como as frequências vibracionais, constantes rotacionais e momentos de dipolo. Seus cálculos indicaram que o isômero HOCl é o mais estável entre os dois. Lee e Rendel [78] determinaram a geometria de equilíbrio, momento de dipolo, frequências vibracionais e intensidades de infravermelho do isômero HOCl , usando CCSD(T). Eles também calcularam a entalpia padrão de formação, onde mostraram a estabilidade do isômero. Francisco *et al.* [79] realizaram um estudo *ab initio* onde otimizaram a geometria de equilíbrio dos três isômeros utilizando teoria de perturbação de segunda ordem de Møller-Plesset, com gradientes analíticos, usando os conjuntos de bases 631G(d), 6311G(d,p) e 6311G(2d,2p) e utilizando a teoria CCSD(T) com o conjunto de bases TZ2P. Analisando as energias relativas, eles mostraram que o HOCl possuía a menor energia, seguido do HOClO e HClOO . Eles também calcularam diferentes propriedades espectroscópicas e estimaram que o valor do calor de formação do isômero HOCl está em torno de 1,6 kcal/mol, enquanto dos isômeros HOClO e HClOO são 11,9 e 56,2 kcal/mol, respectivamente, confirmando assim que o HOCl é o mais estável entre os três. Phillips e Quelch [80] estudaram vários compostos químicos de interesse atmosférico envolvendo átomos de cloro. Uma das análises que eles fizeram foi calcular a entalpia de formação de -26 kcal/mol do isômero HOCl a partir da reação $\text{OH} + \text{ClO}$. Johnsson *et al.* [81] usaram espectroscopia de infravermelho para detectar os isômeros HOClO e HClOO em matrizes de argônio. Apesar de vários estudos teóricos mostrarem que o isômero HOCl é o mais estável, eles não conseguiram detectá-lo experimentalmente. Sumathi e Peyerimhoff [82] investigaram a energia potencial de superfície (PES) dos isômeros onde determinaram que os isômeros seguem a seguinte ordem de estabilidade termodinâmica: HOCl , HOClO e HClOO . Yoshinobu *et al.* [83] finalmente conseguiram observar o isômero HOCl utilizando espectroscopia de infravermelho em matrizes isoladas de neônio e uma mistura HCl/O_2 quando irradiada com luz ultravioleta de vácuo (VUV). Eles confirmaram a presença do isômero comparando as frequências vibracionais com cálculos realizados no nível CCSD(T)/aug-cc-pVDZ.

4.2 Procedimentos Computacionais

As geometrias do estado fundamental utilizadas dos três isômeros foram otimizadas utilizando-se o nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ [84]. Os isômeros estão representados na figura 4.1.

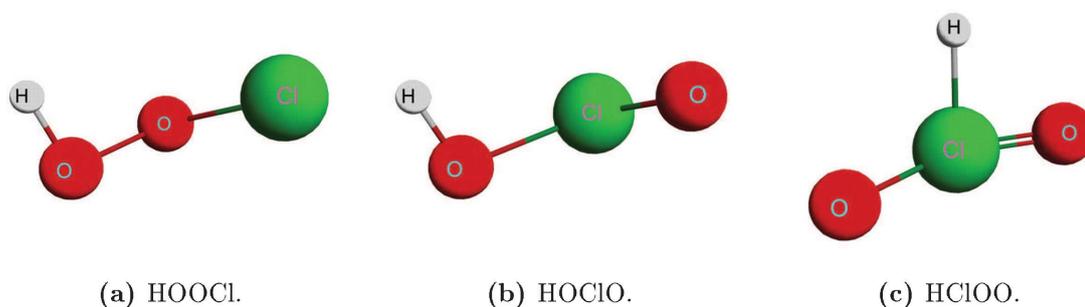


Figura 4.1: Estrutura dos isômeros da molécula $HClO_2$ estudados neste trabalho. Em verde está representado o átomo de cloro, em vermelho os átomos de oxigênio e em cinza claro o átomo de hidrogênio.

As funções de onda de cada isômero foram calculadas na aproximação Hartree-Fock, considerando o grupo pontual C_1 , utilizando-se o pacote de química quântica MOLPRO [85], com três conjuntos de bases atômicas diferentes: TZV, 6311G* e cc-pVTZ. Na tabela 4.1 estão as energias totais (E) e os momentos de dipolo (μ) para cada conjunto de bases utilizado. É possível notar que o isômero HOOCI é o mais estável, seguido pelo HOCIO e HClOO. Essa ordem de estabilidade concorda com as reportadas na literatura [79, 82, 86].

Tabela 4.1: Valores da energia total, em Hartree, e dos momentos de dipolo, em Debye, de cada isômero para os diferentes conjuntos de bases utilizados.

Isômero	E			μ		
	TZV	6311G*	cc-pVTZ	TZV	6311G*	cc-pVTZ
HOOCI	-609,613	-609,656	-609,702	2,392	2,161	1,885
HOCIO	-609,501	-609,601	-609,668	3,920	3,579	3,227
HClOO	-609,052	-609,359	-609,447	2,179	2,012	1,924

O número de orbitais virtuais disponíveis para os cálculos no nível de SE e SEP depende diretamente do tamanho do conjunto de bases atômicas que descrevem o isômero, por isso para o conjunto de bases TZV têm-se 35 orbitais virtuais, para o conjunto de bases 6311G* têm-se 45 orbitais virtuais e para cc-pVTZ têm-se 91 orbitais virtuais, dos quais foram usados 50 neste trabalho.

4.3 Resultados e Discussões

Na figura 4.2 apresentamos a soma das autofases para os três isômeros, com uma variação no raio de 10 à $15a_0$ para o conjunto de bases TZV com intuito de definir qual raio da esfera da matriz-R é suficiente para descrever o problema. Podemos observar que para os três isômeros o raio que apresentou a maior soma das autofases para praticamente todas as energias foi o raio de $10a_0$. A seção de choque calculada com as somas de autofases não apresentam variação significativa, indicando que a densidade molecular está bem representada com raio $10a_0$, portanto iremos utilizá-lo para o restante dos cálculos realizados. A seguir serão apresentados os resultados das somas da autofases, seção de choque diferencial e integral para os três conjuntos de bases utilizados para cada isômero estudado e então será feito uma comparação entre os mesmos.

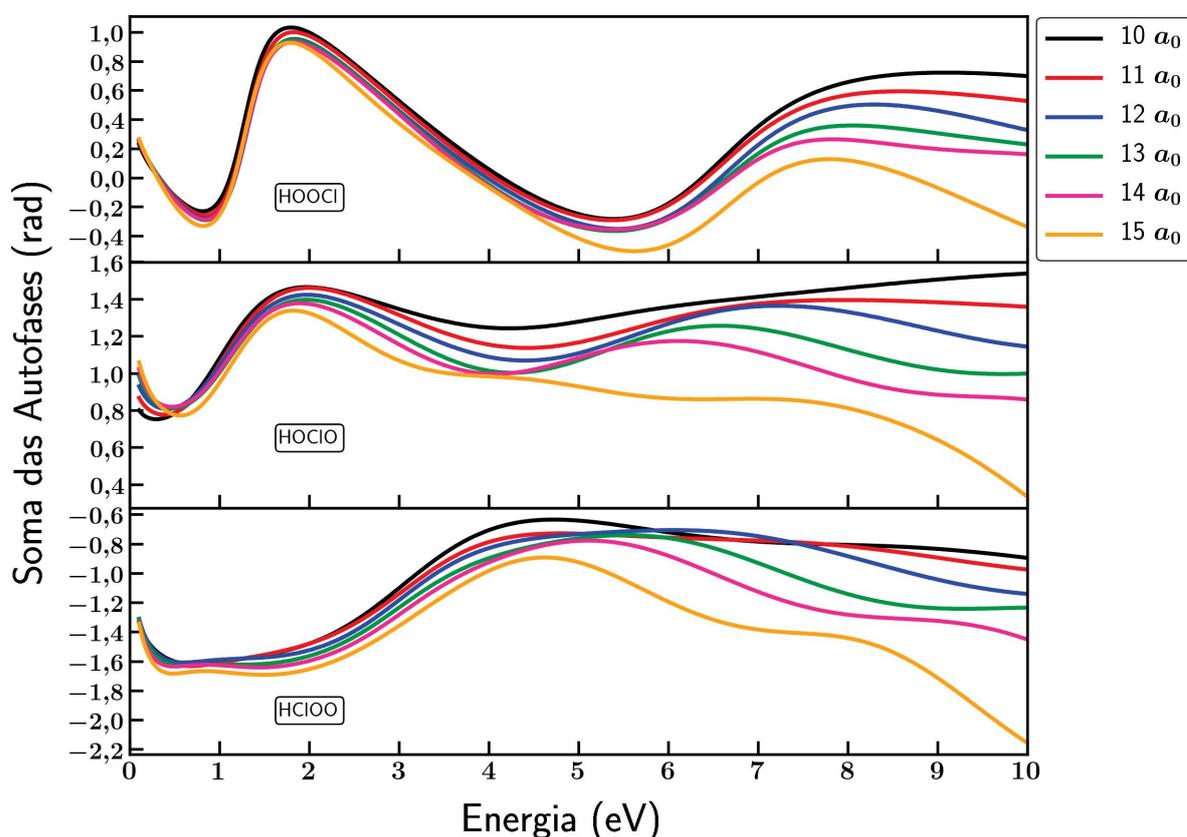


Figura 4.2: Gráfico da soma das autofases para os três isômeros com dependência do raio “a” para o conjunto de base TZV.

4.3.1 HOOCI

4.3.1.1 Soma das Autofases

Nas figuras 4.3, 4.4 e 4.5 nós apresentamos o estudo da convergência da soma das autofases com dependência dos orbitais virtuais na aproximação SE para as bases TZV, 6311G* e cc-pVTZ, respectivamente. Podemos ver que a inclusão de orbitais virtuais não afeta de forma significativa a soma de autofases e temos resultados bem convergidos para todos os conjuntos de bases atômicas. Nos três gráficos podemos ver a presença de estruturas ressonantes, que se apresentam como uma rápida variação na soma das autofases, num pequeno intervalo de energia. Para o conjunto de bases TZV a energia de ressonância está em torno de 1,3 eV e em torno de 1,6 eV e 1,8 eV para as bases 6311G* e cc-pVTZ, respectivamente. Para as três bases podemos ver uma segunda ressonância para energias mais altas em torno de 7-7,5 eV.

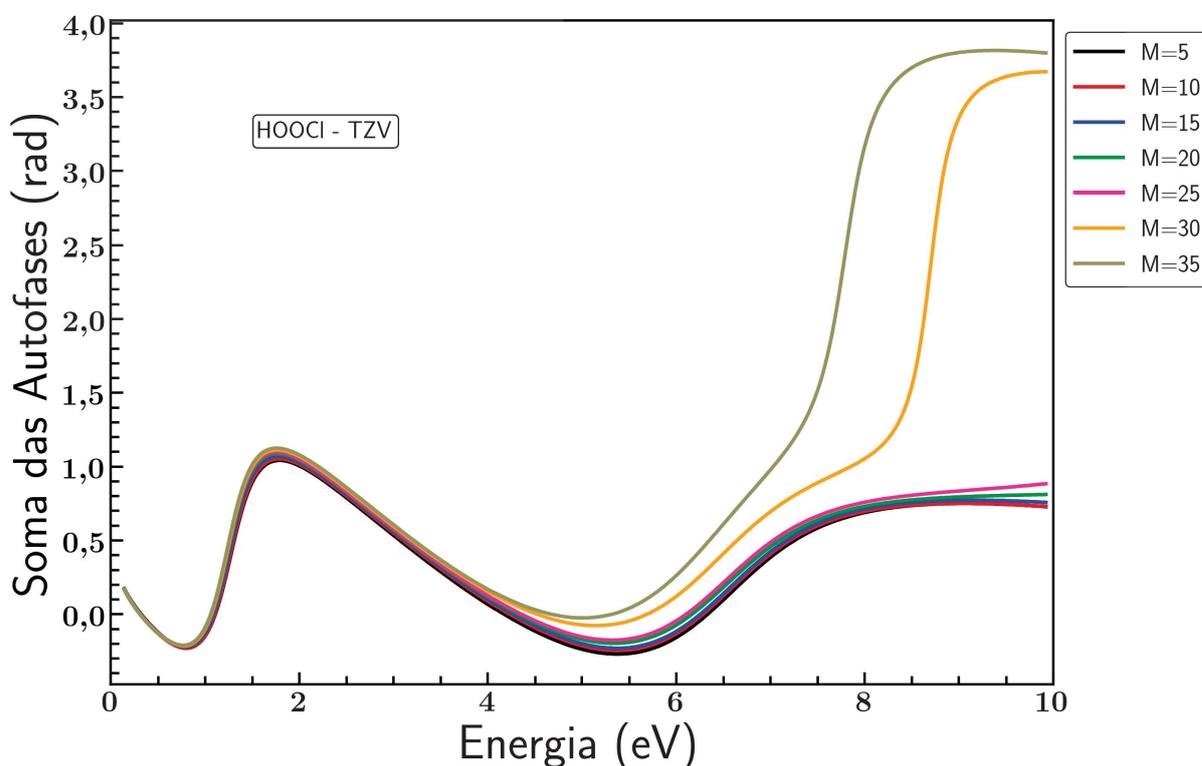


Figura 4.3: Gráfico da soma das autofases na aproximação SE para o isômero HOOCI com dependência dos orbitais virtuais para o conjunto de bases TZV.

Nas figuras 4.6, 4.7 e 4.8 nós apresentamos os gráficos da soma das autofases para os três conjuntos de bases na aproximação SEP. Nota-se que a energia de ressonância varia de acordo com o número de orbitais virtuais que são inclusos nos cálculos, pois a adição de orbitais virtuais melhora a descrição do efeito de polarização. Para o conjunto de bases TZV no cálculo SE a primeira estrutura ressonante estava em torno de 1,3 eV, mas nos cálculos incluindo os efeitos de polarização (SEP), figura 4.6, incluindo 5 orbitais

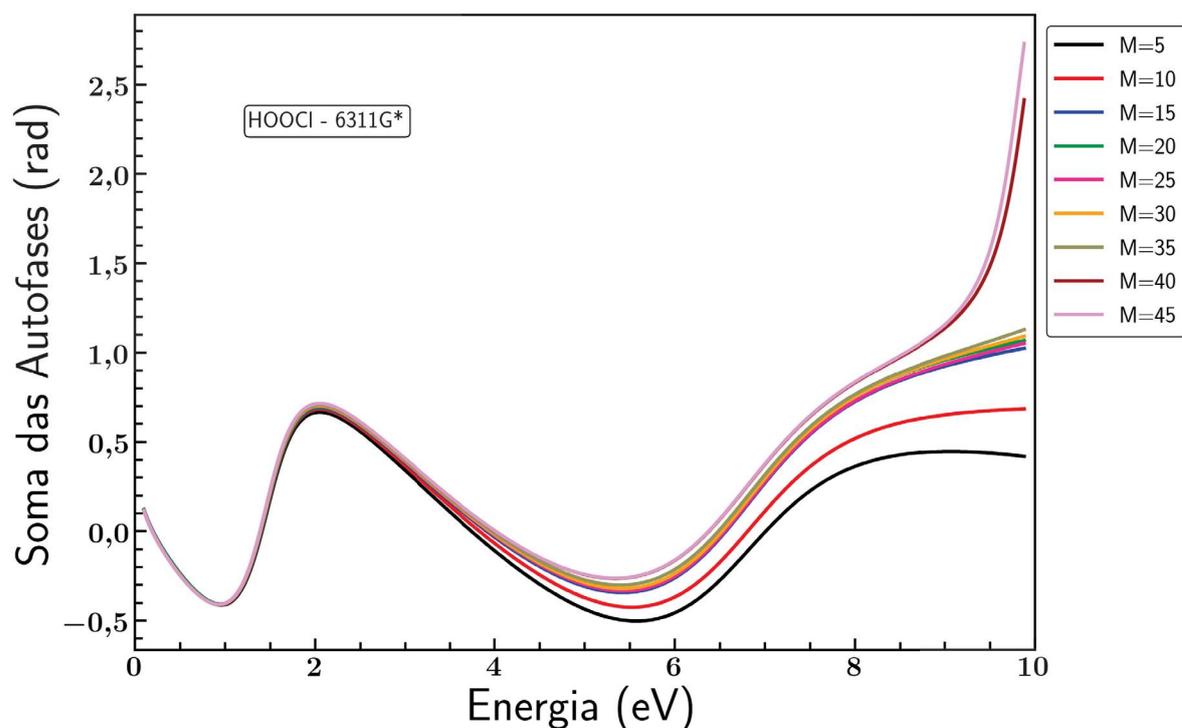


Figura 4.4: Gráfico da soma das autofases na aproximação SE para o isômero HOOCI com dependência dos orbitais virtuais para o conjunto de bases 6311G*.

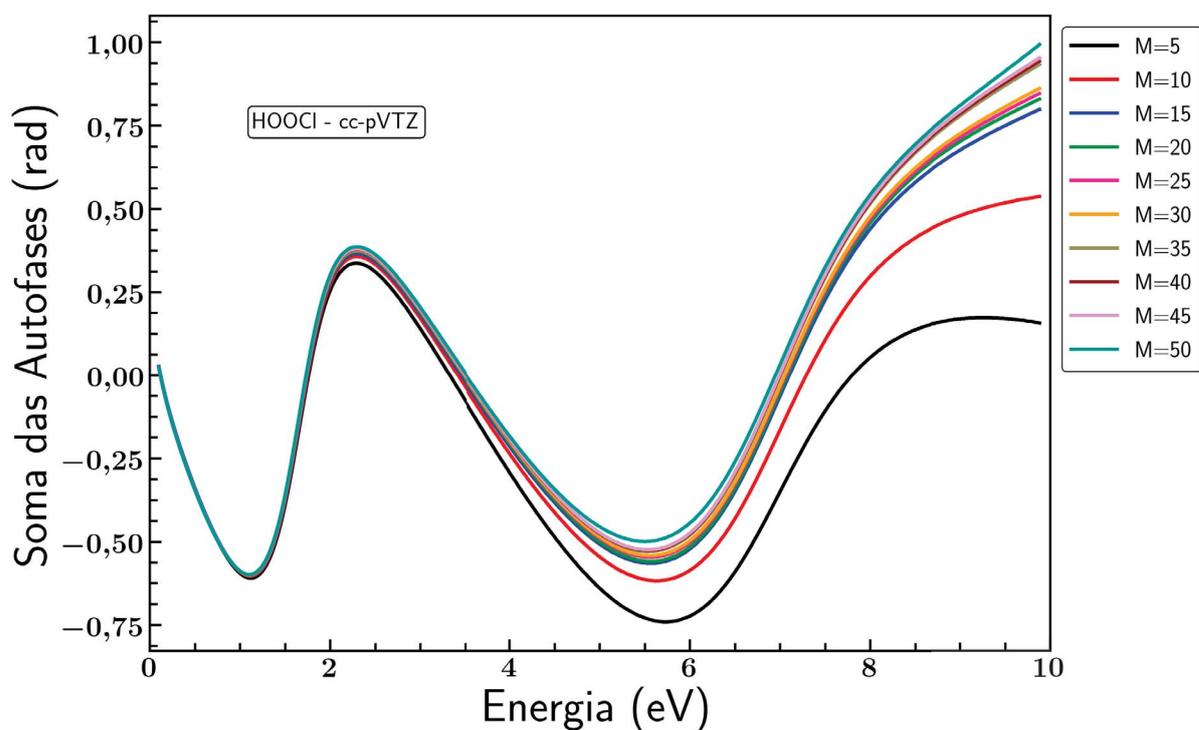


Figura 4.5: Gráfico da soma das autofases na aproximação SE para o isômero HOOCI com dependência dos orbitais virtuais para o conjunto de bases cc-pVTZ.

virtuais essa primeira estrutura se move até 0,3 eV e uma segunda estrutura aparece em 4,8 eV. Essa segunda estrutura se move até 1,2 eV quando o efeito de polarização vai sendo

gradativamente incluído. Acima de $M=5$ a primeira estrutura vai para baixo do limiar formando um estado ligado, conforme observado nos cálculos da matriz-R. Para o conjunto de bases 6311G* (figura 4.7) vemos que o padrão se repete, e a primeira ressonância está em torno de 0,5 eV com $M=5$. Essa ressonância vai para baixo do threshold, formando um estado ligado, enquanto a segunda ressonância caminha de 5 até 1,1 eV, conforme vamos melhorando a descrição do efeito de polarização. Para o conjunto de bases cc-pVTZ (figura 4.8) a primeira ressonância aparece com $M=5$ e $M=10$, em 0,8 e 0,4 eV, respectivamente. Acima de $M=10$ a primeira ressonância desce abaixo do limiar formando um estado ligado que foi observado nos cálculos da matriz-R. Enquanto a segunda ressonância se move de 5,6 até 1,6 eV, quanto mais efeito de polarização é incluído. Acima de 6 eV várias estruturas ressonantes aparecem e muitas dessas estruturas podem estar relacionadas com ressonância de caroço excitado, porém não é simples relacioná-las com um processo específico.

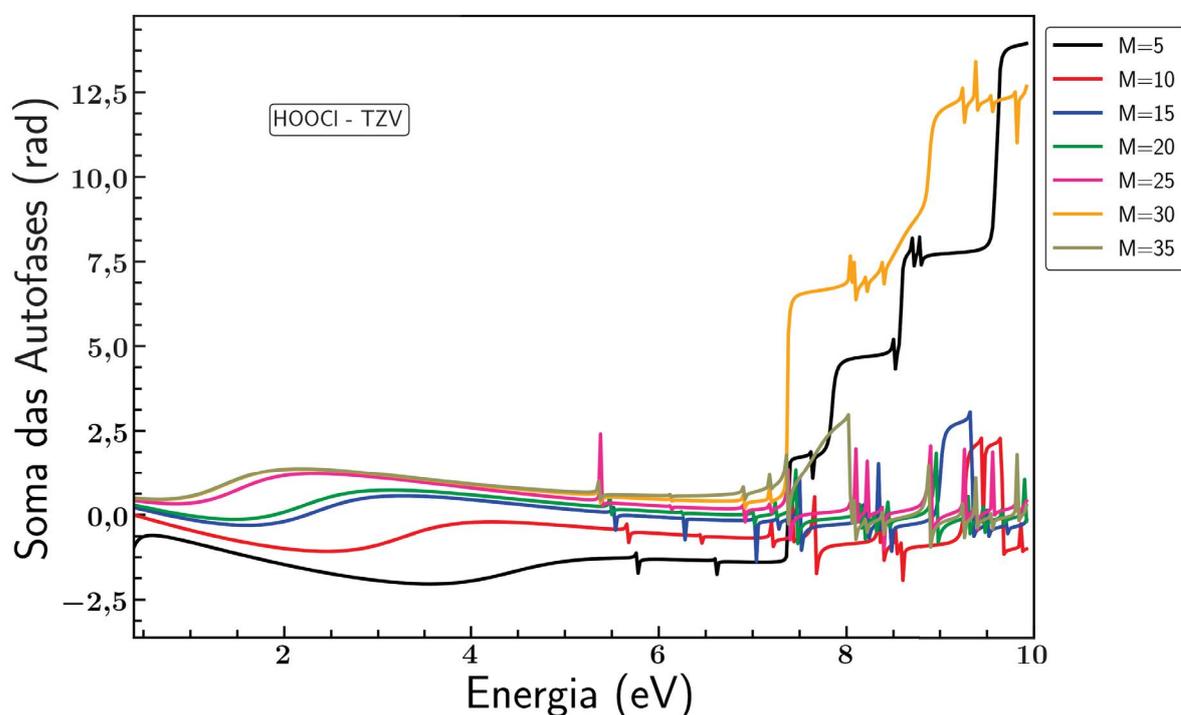


Figura 4.6: Gráfico da soma das autofases na aproximação SEP para o isômero HOOCI com dependência dos orbitais virtuais para o conjunto de bases TZV.

4.3.1.2 Seção de Choque Diferencial

Nos gráficos das figuras 4.9, 4.10 e 4.11 são mostradas as seções de choque diferenciais para energias de impacto de 1 e 10 eV, com a inclusão do efeito de dipolo (Born), para as bases TZV, 6311G* e cc-pVTZ, respectivamente. Nosso objetivo aqui é estudar como o efeito de polarização altera a seção de choque. Quando não consideramos este efeito, nos gráficos para os cálculos no nível SE, vemos que a seção de choque não é muito afetada. Ao

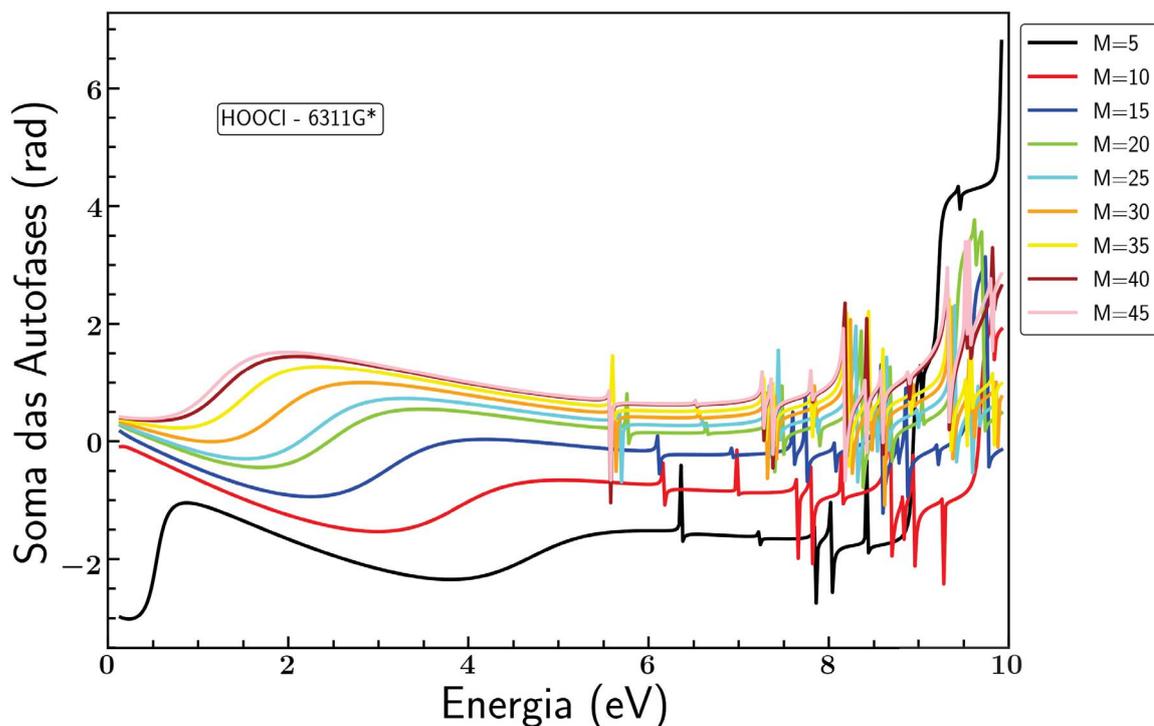


Figura 4.7: Gráfico da soma das autofases na aproximação SEP para o isômero HOOCI com dependência dos orbitais virtuais para o conjunto de bases 6311G*.

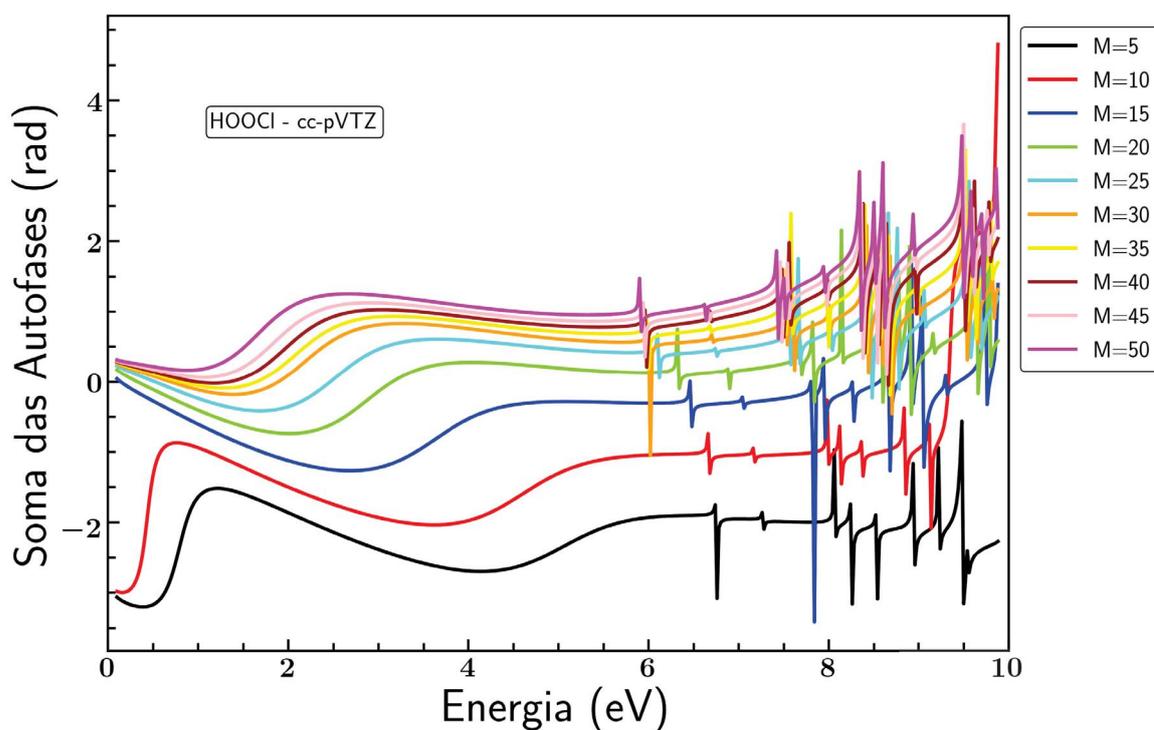


Figura 4.8: Gráfico da soma das autofases na aproximação SEP para o isômero HOOCI com dependência dos orbitais virtuais para o conjunto de bases cc-pVTZ.

incluir este efeito, nos gráficos no nível SEP, e melhorá-lo através da inclusão de orbitais virtuais, nota-se que a DCS fica muito sensível para energias baixas, como a de 1 eV que

é mostrada. Para energias mais altas (10 eV) a inclusão desse efeito é menos significativa. Os valores negativos presentes em alguns gráficos para ângulos em torno de 45° podem ser atribuídos ao procedimento de *Born closure*, uma vez que não observamos esse padrão nos gráficos onde não incluímos o efeito de dipolo permanente da molécula.

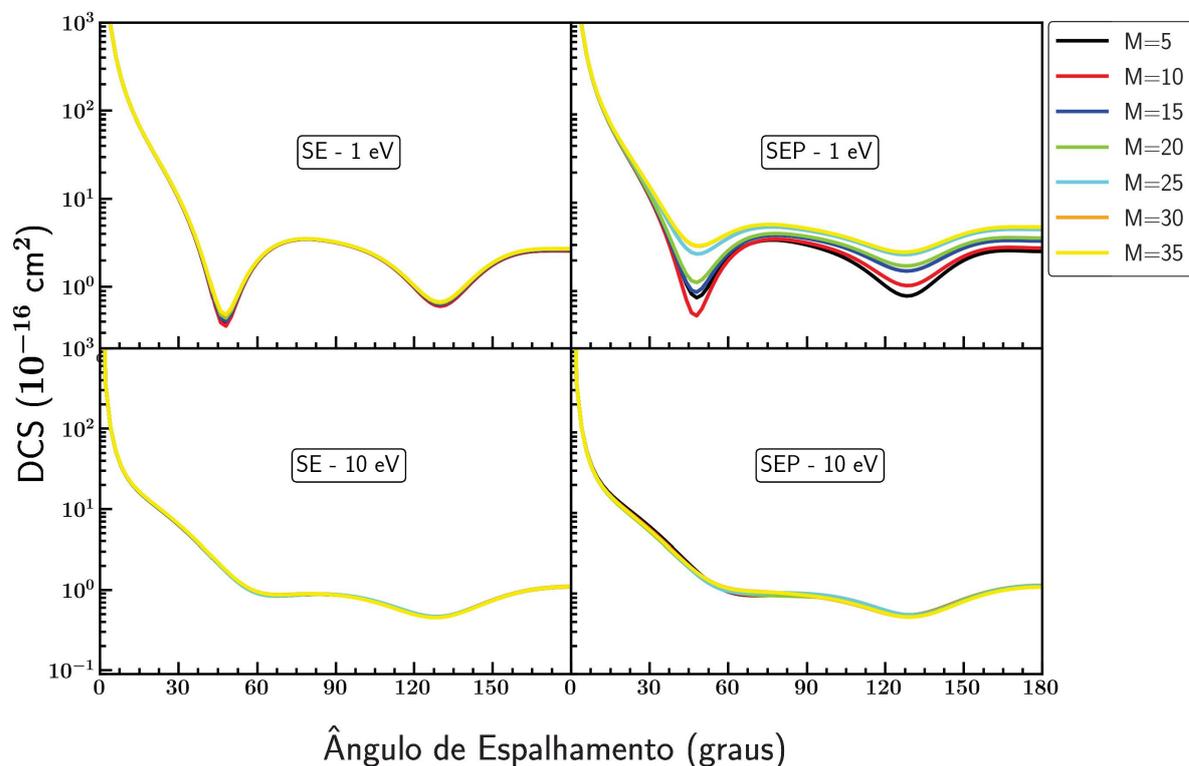


Figura 4.9: Seção de choque diferencial do isômero HOOC , para o conjunto de bases TZV , com energia de 1 eV (gráficos de cima) e 10 eV (gráficos de baixo) para a aproximação SE (gráfico da esquerda) e aproximação SEP (gráfico da direita) com dependência dos orbitais virtuais.

Na figura 4.12 mostramos que os efeitos de polarização são mais sensíveis para energias abaixo de 5 eV. Porém mesmo para baixas energias as duas aproximações apresentam uma boa concordância. A comparação entre os cálculos realizados na aproximação SEP , incluindo ou não os efeitos do dipolo permanente nos mostram a importância de considerar ondas parciais acima de $\ell_{max} = 4$, pois vemos que em baixas energias há uma discrepância entre esses dois cálculos. A seção de choque, sem incluir o procedimento de *Born closure*, apresenta um mínimo em torno de 90° indicando uma contribuição de ondas parciais do tipo p , enquanto a seções de choque incluindo os efeitos do dipolo permanente do isômero apresentam um mínimo em 45° e 135° indicando uma predominância de ondas parciais do tipo d . A grande diferença para ângulos muito baixos ocorre devido ao efeito de longo alcance do dipolo permanente que é incluído nos cálculos quando consideramos ondas parciais de ℓ maiores através do procedimento de *Born closure*.

Na figura 4.13 nós mostramos como a seção de choque se altera de acordo com o conjunto de bases utilizado para descrição do alvo. Os cálculos foram feitos na aproximação

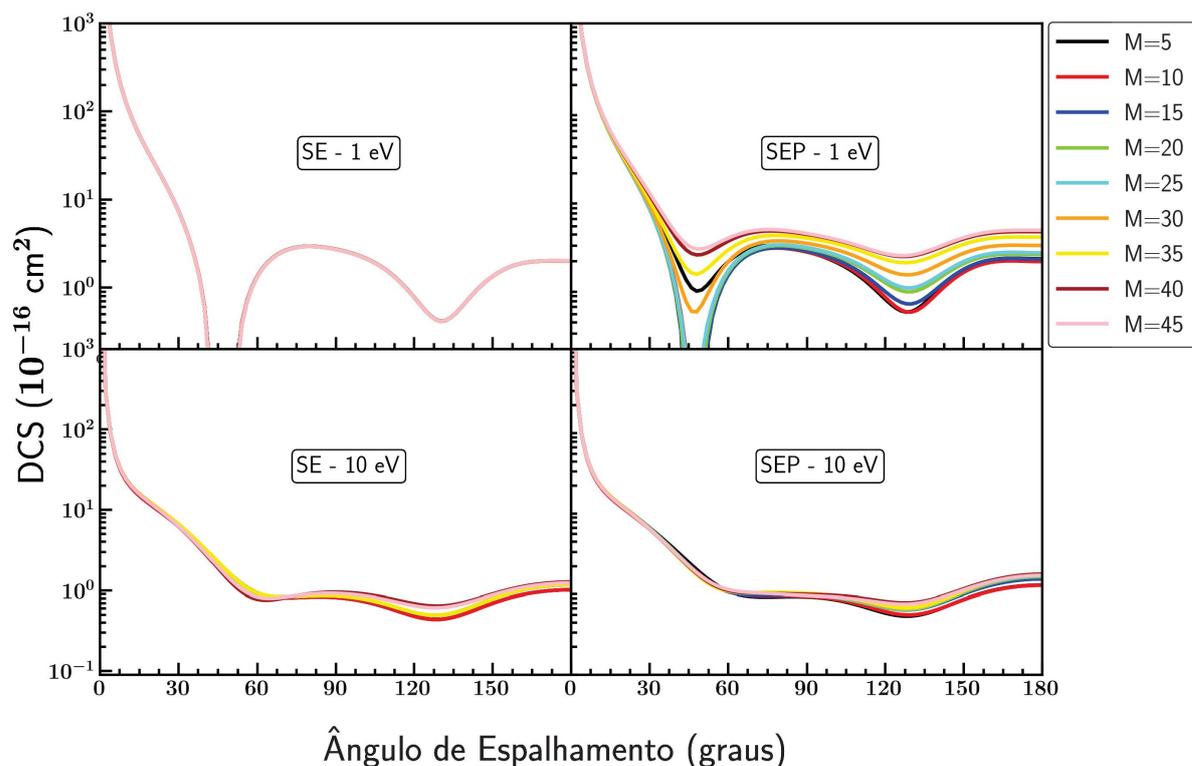


Figura 4.10: Seção de choque diferencial do isômero HOOCl , para o conjunto de bases $6311G^*$, com energia de 1 eV (gráficos de cima) e 10 eV (gráficos de baixo) para a aproximação SE (gráfico da esquerda) e aproximação SEP (gráfico da direita) com dependência dos orbitais virtuais.

SEP, com o procedimento de *Born closure*. Podemos ver que para baixas energias, de 1 até 3eV, as seções de choque são levemente diferentes; essa diferença pode ser atribuída ao fato que o elétron possui menos velocidade e então pode sentir melhor os efeitos dos potenciais, que são descritos de maneira um pouco diferente em cada conjunto de bases. Outro fator importante é o tamanho de cada conjunto de bases, com um conjunto de bases maior podemos descrever melhor os efeitos de polarização e como vimos anteriormente nos gráficos das figuras 4.6, 4.7 e 4.8 a posição da ressonância não está exatamente na mesma energia, alterando assim as seções de choque diferenciais para essas energias. Para altas energias, os resultados para as bases $6311G^*$ e cc-pVTZ são mais similares entre si do que para o conjunto de bases TZV. Tomando o conjunto de bases cc-pVTZ, maior utilizada, como referência, temos uma diferença na seção de choque para uma energia de impacto de 1 eV à 135° de 59,3% para o conjunto TZV e de 49,1% para o $6311G^*$, já com uma energia de impacto de 5 eV, a diferença é de 12,11% e 2,41%, para o conjunto de bases TZV e $6311G^*$, respectivamente.

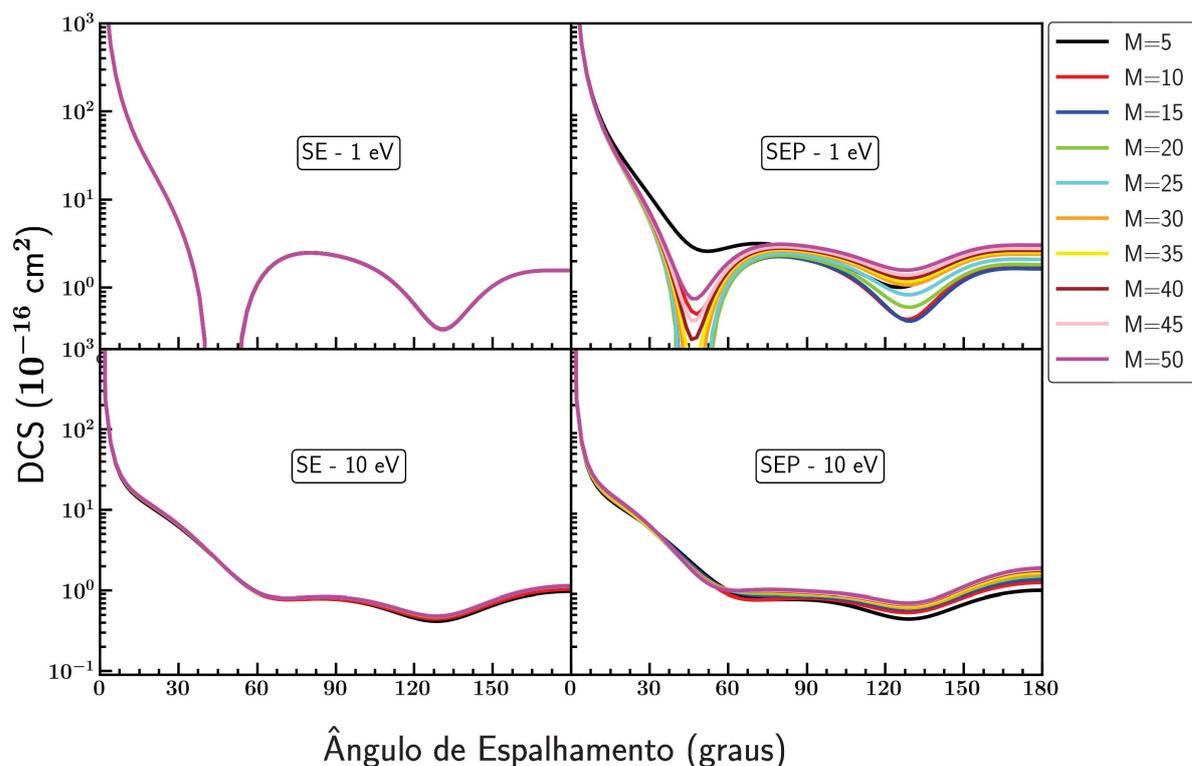


Figura 4.11: Seção de choque diferencial do isômero $HOOCl$, para o conjunto de bases (gráficos de baixo) para a aproximação SE (gráfico da esquerda) e aproximação SEP (gráfico da direita) com dependência dos orbitais virtuais.

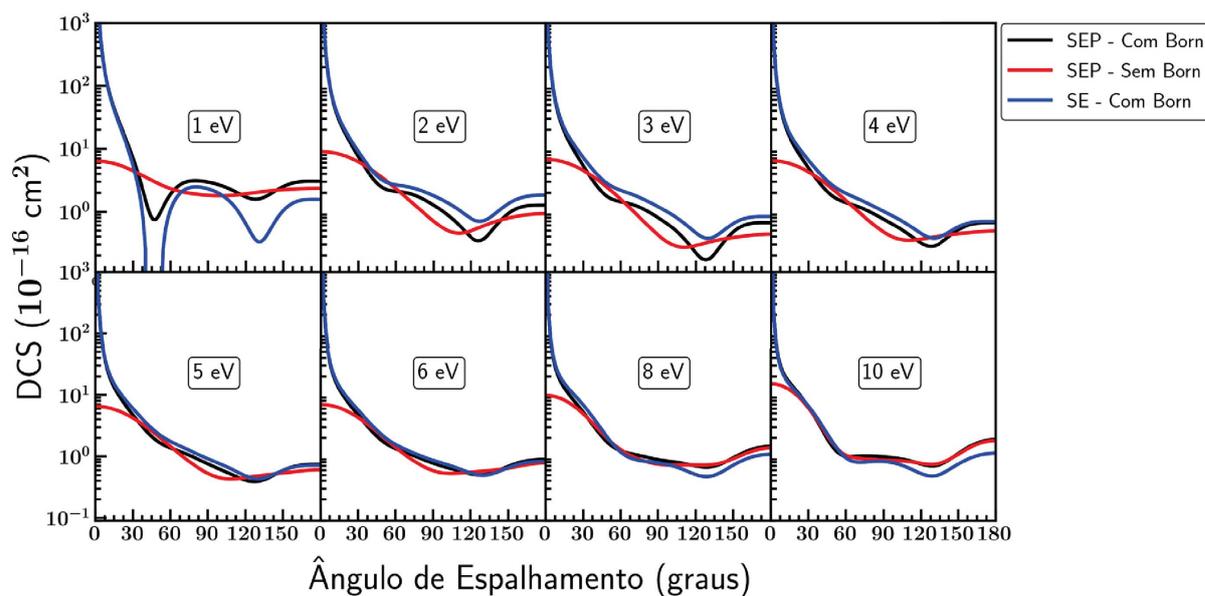


Figura 4.12: Seção de choque diferencial do isômero $HOOCl$, descrita com o conjunto de bases $cc-pVTZ$, para as energias 1 eV, 2 eV, 3 eV, 4 eV, 5 eV, 6 eV, 8 eV e 10 eV com três aproximações diferentes: aproximação SE com Born, aproximação SEP com Born e aproximação SEP sem Born.

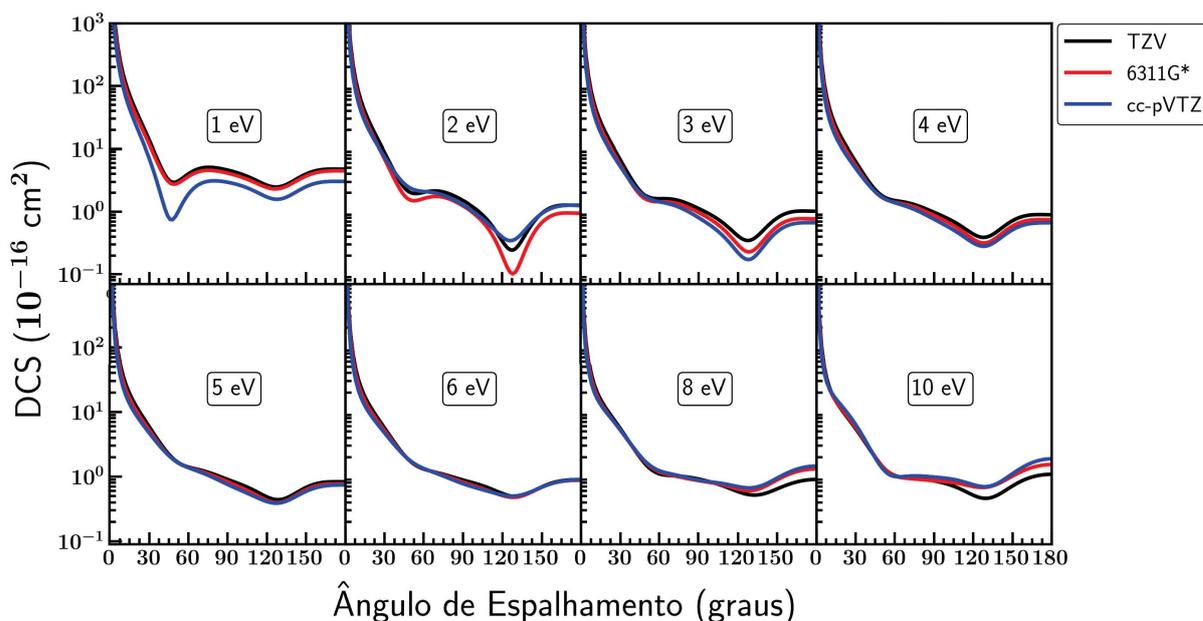
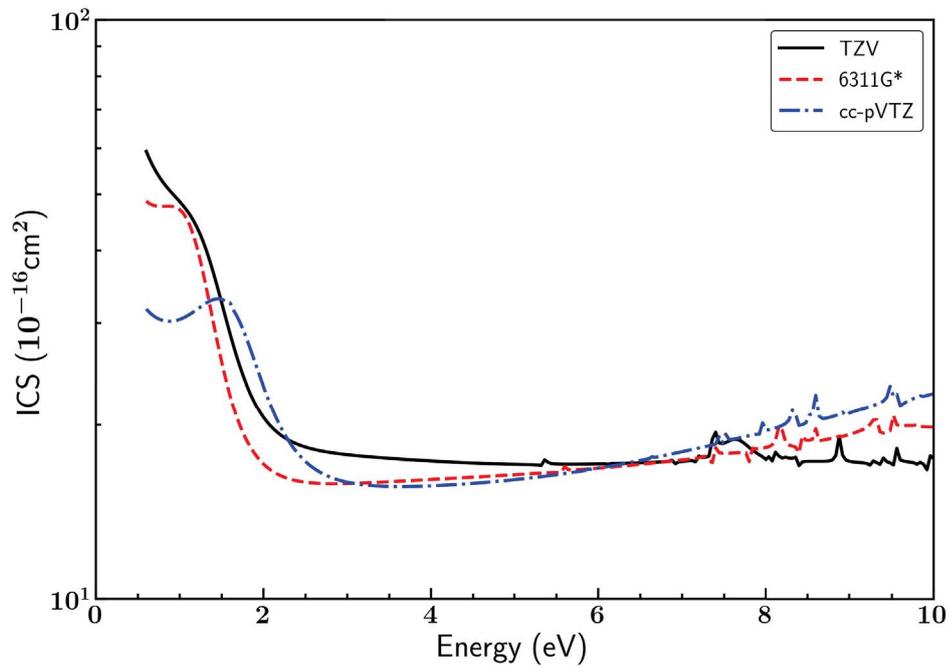


Figura 4.13: Comparação da seção de choque diferencial do isômero HOOCl , na aproximação SEP, com Born, para as três bases utilizadas, com as energias 1 eV, 2 eV, 3 eV, 4 eV, 5 eV, 6 eV, 8 eV e 10 eV.

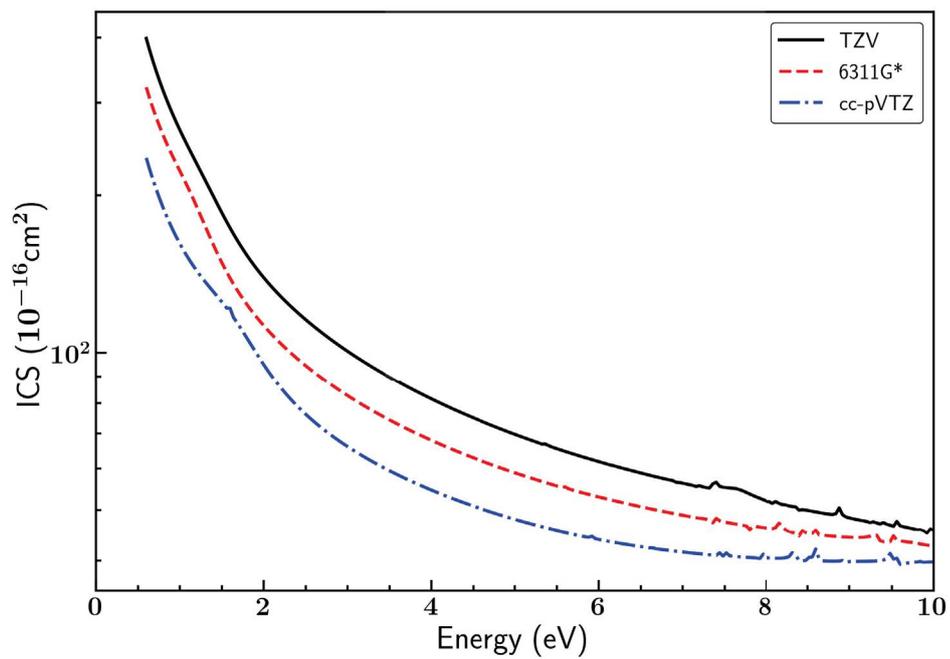
4.3.1.3 Seção de Choque Integral

Na figura 4.14a mostramos o gráfico da seção de choque integral para as três bases utilizadas, na aproximação SEP sem incluir os efeitos de longo alcance. Podemos ver que em baixas energias os picos referentes à energia de ressonância estão presentes. Conforme a energia aumenta a diferença entre as seções de choque integrais de cada conjunto de bases diminuem. Quando comparamos com o gráfico incluindo o efeito do dipolo, figura 4.14b, vemos que esse efeito se sobressai em relação ao efeito de polarização, pois as estruturas ressonantes são praticamente mascaradas nesse gráfico. Também pode-se ver que o conjunto de TZV, possui a maior seção de choque integral, seguida da 6311G* e da cc-pVTZ. Esse resultado nos mostra que o dipolo permanente do isômero escalona a seção de choque integral, pois vemos na tabela 4.1 que o conjunto de bases TZV possui o maior valor de dipolo, enquanto o conjunto de bases 6311G* e a cc-pVTZ possuem valores menores. Novamente tomando o conjunto de bases cc-pVTZ como referência temos uma diferença na seção de choque integral, com energia de impacto de 1 eV, de 64,8% para o conjunto de bases TZV e de 37,6% para a 6311G*. Para uma energia de 5 eV a diferença é de 45,4% e 22,8% e para uma energia de 10 eV temos 15,0% e 7,2% de diferença para as bases TZV e 6311G*, respectivamente. Mostrando que os valores da seção de choque integral estão convergindo conforme o tamanho do conjunto de bases é aumentado, sendo que grande parte dessa diferença é atribuída ao fato do isômero possuir um momento de dipolo significativo. Não esperaríamos uma grande diferença nas seções de choque caso a molécula não possuísse um momento de dipolo muito relevante. Para energias

acima de 6 eV notamos algumas irregularidades na seção de choque integral, que podem ser atribuídas ao grande número de ressonâncias que aparecem nos cálculos SEP e aos problemas numéricos que aparecem na soma das autofases.



(a) Sem Born.



(b) Com Born.

Figura 4.14: Seção de choque integral do isômero $\text{HOOC}l$, na aproximação SEP para os três conjuntos de bases utilizados.

4.3.2 HOCIO

4.3.2.1 Soma das Autofases

Na figura 4.15 nós apresentamos o estudo da convergência da soma das autofases com dependência dos orbitais virtuais na aproximação SE para o conjunto de bases cc-pVTZ. Podemos ver que a inclusão de orbitais virtuais nos cálculos não altera significativamente a soma de autofases nem as estruturas de ressonâncias presentes em torno de 2,5 eV e de 4 eV.

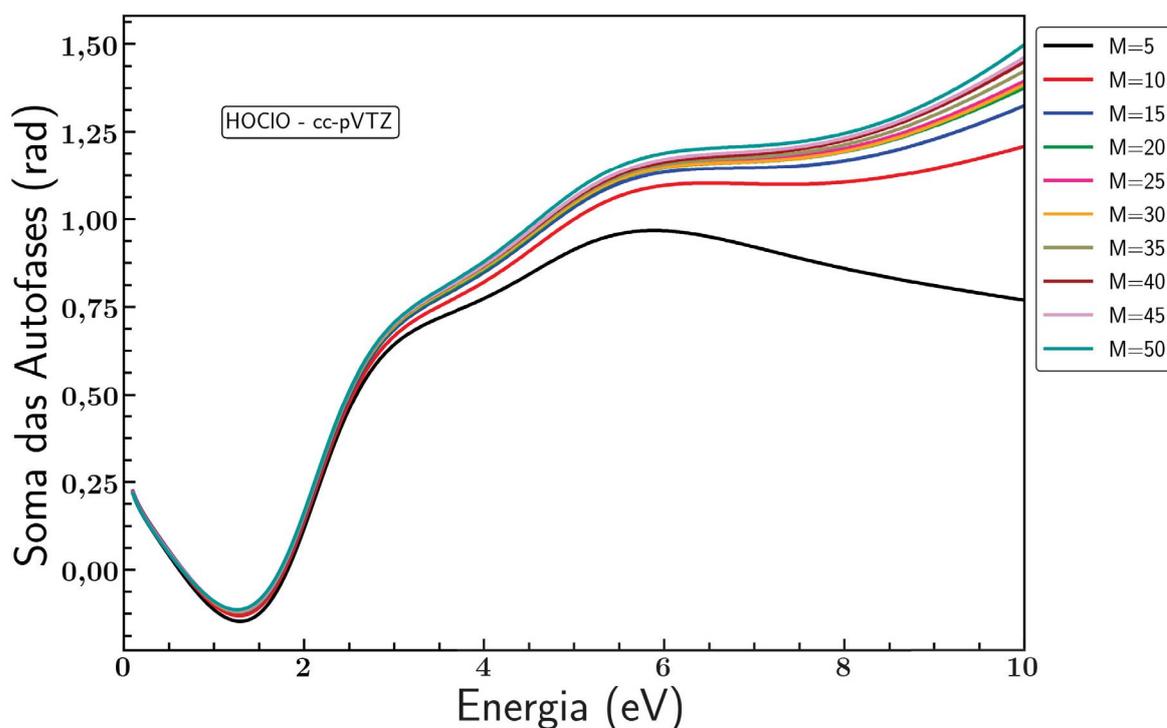


Figura 4.15: Gráfico da soma das autofases na aproximação SE para o isômero HOCIO com dependência dos orbitais virtuais para o conjunto de bases cc-pVTZ.

Na figura 4.16 é apresentado o gráfico da soma das autofases para o conjunto de bases cc-pVTZ na aproximação SEP. Podemos ver que a posição da ressonância varia de acordo com a inclusão de orbitais virtuais, da mesma maneira que observamos para o isômero HOOCI. Podemos ver que a primeira estrutura de ressonância que aparece em torno de 2,3 eV, vista no gráfico para a aproximação SE (figura 4.15), aparece quando incluímos 5, 10 e 15 orbitais virtuais. Com valores maiores de $M=15$ conseguimos ver apenas a segunda estrutura de ressonância que converge até 1,2 eV. Para este isômero também observamos que a primeira estrutura de ressonância forma um estado ligado quando o efeito de polarização é incluído e os comportamentos de estruturas de ressonância de caroço excitado para energias mais altas que 6 eV.

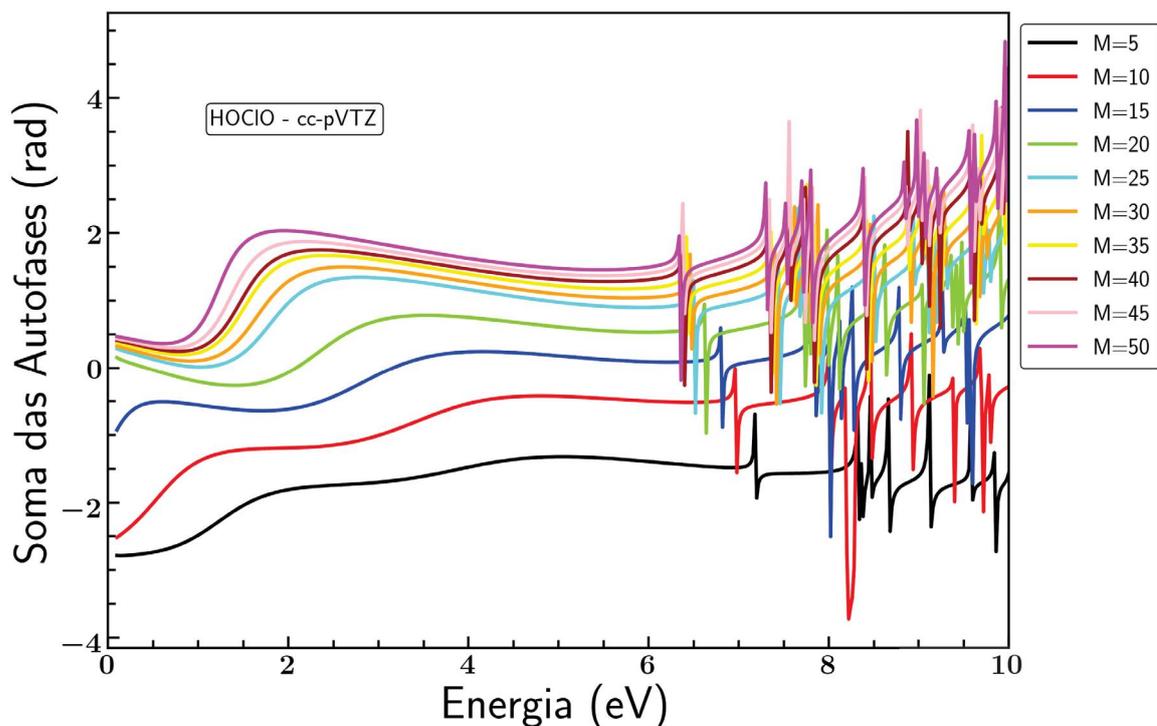


Figura 4.16: Gráfico da soma das autofases na aproximação SE para o isômero HOClO com dependência dos orbitais virtuais para o conjunto de bases cc-pVTZ.

4.3.2.2 Seção de Choque Diferencial

Nos gráficos da figura 4.17 são apresentados as seções de choque diferenciais para as energias de 1 e 10 eV, com a inclusão da interação de longo alcance, para o conjunto de bases cc-pVTZ. Com esses gráficos fica evidente que a inclusão do efeito de polarização muda a seção de choque apenas para energias baixas e nos gráficos da figura 4.18, onde mostramos a comparação entre a seção de choque calculada para a aproximação SE (com Born) e SEP (com e sem Born) para $M=50$ com o conjunto de bases cc-pVTZ, podemos ver claramente que os cálculos nas aproximações SE e SEP tem boa concordância para todas as energias. Ao comparar a seção de choque diferencial com o efeito das interações de longo alcance podemos ver que para energias até 6 eV existe a necessidade de considerar ondas parciais acima de $\ell_{max} = 4$ devido à grande discrepância nas seções de choque para os cálculos SEP - Com Born e SEP - sem Born. É possível notar que sem a inclusão do efeito do dipolo permanente do isômero as seções de choque apresentam um mínimo em torno de 90° indicando uma contribuição de ondas parciais do tipo p , enquanto para as seções de choque incluindo os efeitos do dipolo permanente apresentam dois mínimos em torno de 45° e 135° indicando uma contribuição de ondas parciais do tipo d .

Na figura 4.19 mostramos os gráficos para as seções de choque diferenciais com dependência do conjunto de bases utilizado, na aproximação SEP, com inclusão dos efeitos do dipolo permanente. Podemos observar que para baixas energias a escolha do conjunto de

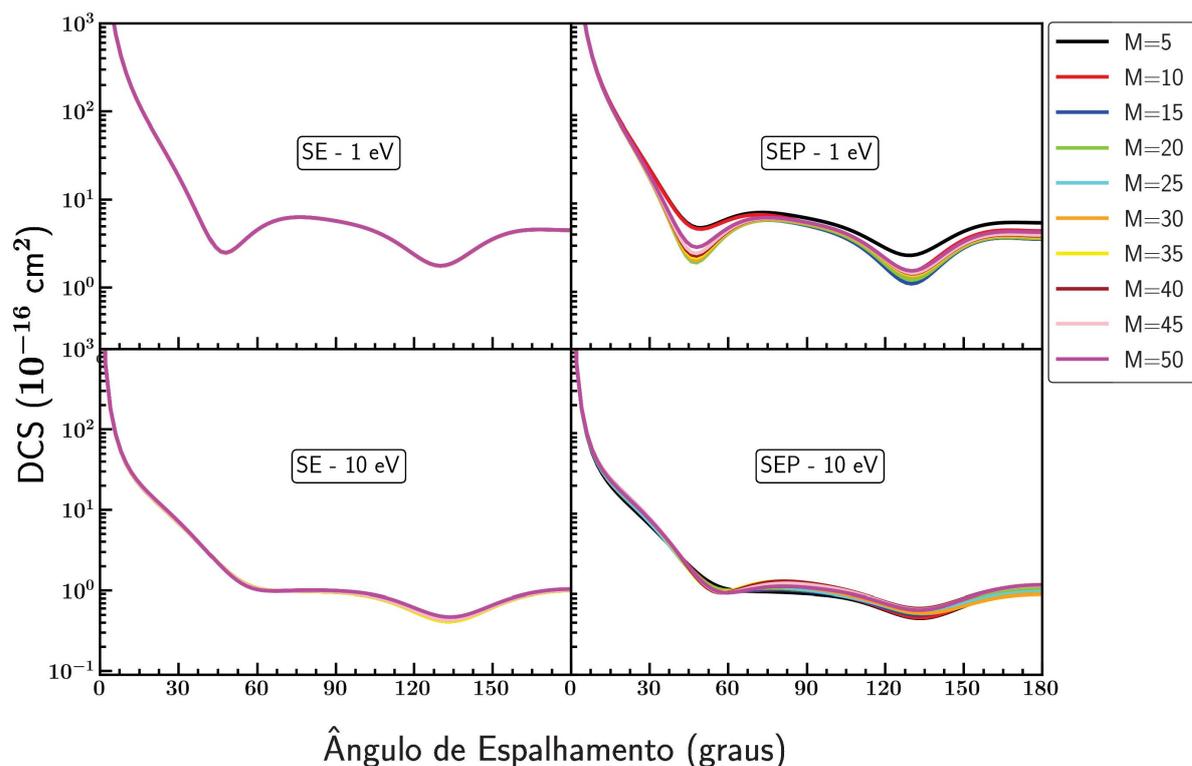


Figura 4.17: Seção de choque diferencial do isômero HOClO, para o conjunto de bases cc-pVTZ, com energia de 1 eV (gráficos de cima) e 10 eV (gráficos de baixo) para a aproximação SE (gráfico da esquerda) e aproximação SEP (gráfico da direita) com dependência dos orbitais virtuais.

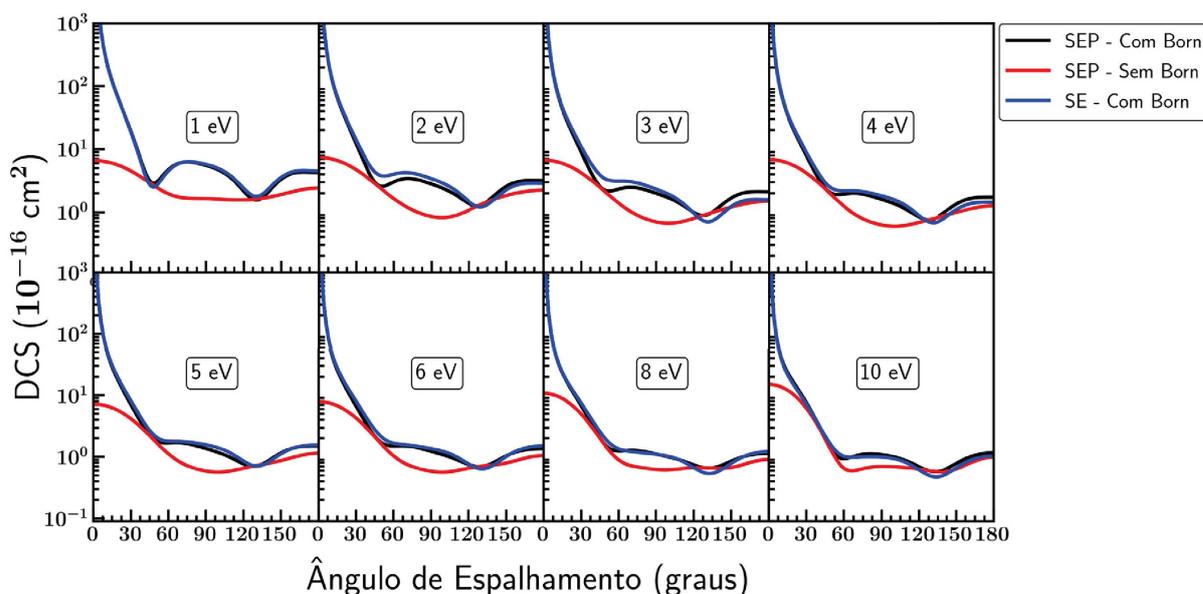


Figura 4.18: Seção de choque diferencial do isômero HOClO, descrita com o conjunto de bases cc-pVTZ, para as energias de 1 eV, 2 eV, 3 eV, 4 eV, 5 eV, 6 eV, 8 eV e 10 eV, com três aproximações diferentes: aproximação SE com Born, aproximação SEP com Born e aproximação SEP sem Born.

bases altera levemente a seção de choque, essa diferença pode ser atribuída ao fato de que o elétron de baixa energia sente mais os efeitos dos potenciais que são descritos de forma diferente para cada conjunto de bases. Para baixas energias também vimos que com uma melhor descrição do efeito de polarização a posição da energia de ressonância se altera, portanto é esperado uma diferença na seção de choque diferencial para cada conjunto de bases diferentes. Para energias de impacto mais altas temos uma concordância entre os conjuntos de bases. Tomando o conjunto de bases cc-pVTZ como referência, temos uma diferença na seção de choque para o ângulo de 135° e uma energia de impacto de $75,7\%$ para o conjunto de bases TZV e $21,0\%$ para o conjunto de bases 6311G*. Já para uma energia de 5 eV temos uma diferença de $34,0\%$ e 8% para as bases TZV e 6311G*, respectivamente.

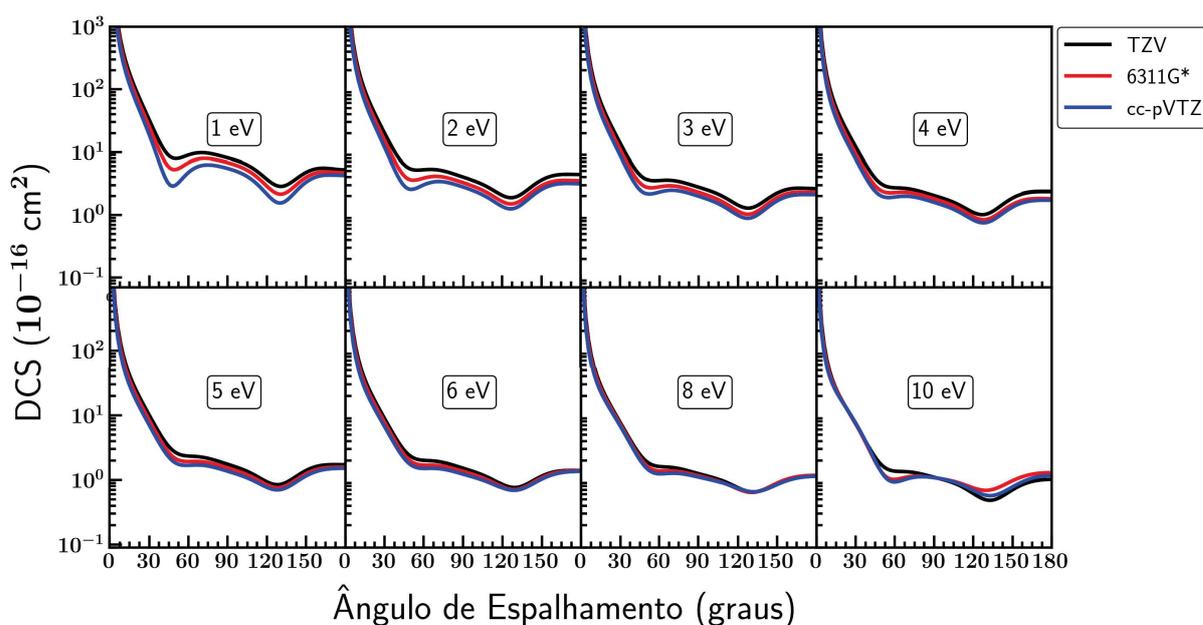
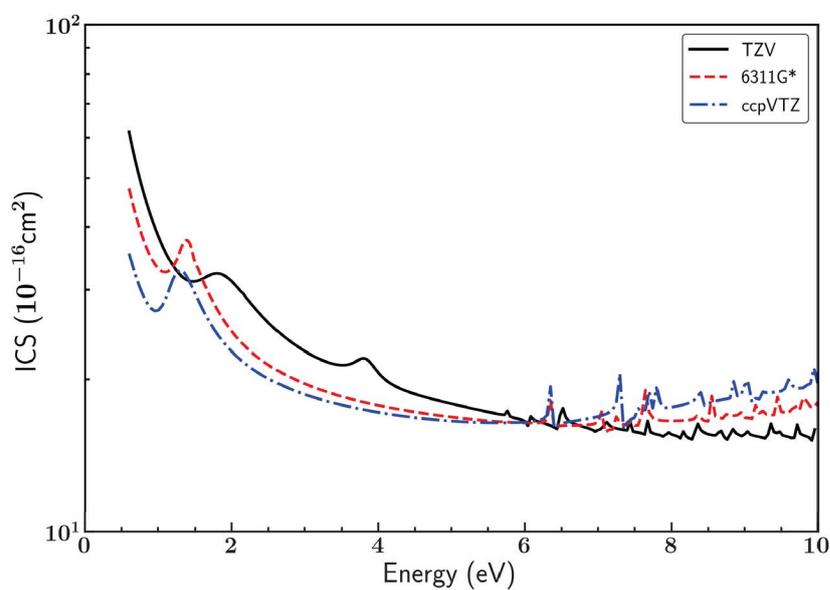


Figura 4.19: Seção de choque diferencial do isômero HOClO , descrita com as bases TZV, 6311G* e cc-pVTZ, na aproximação SEP, com Born para as energias de 1 eV , 2 eV , 3 eV , 4 eV , 5 eV , 6 eV , 8 eV e 10 eV .

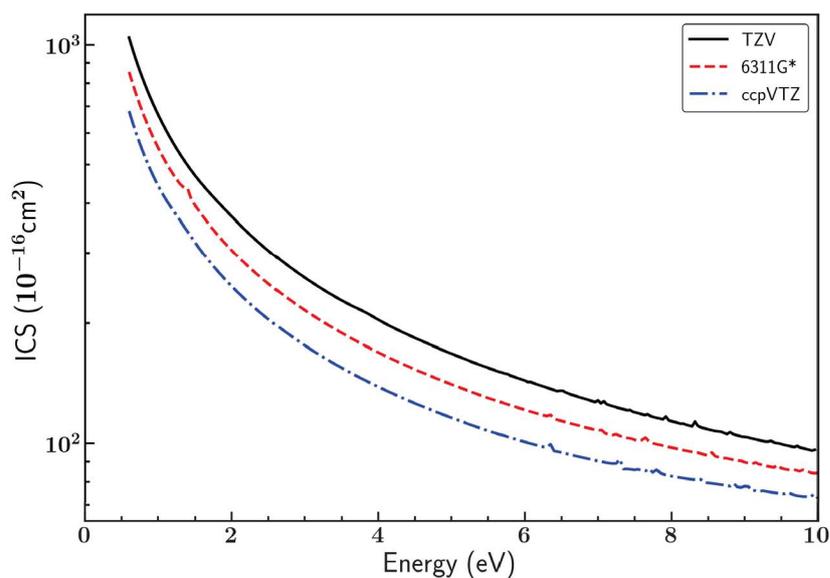
4.3.2.3 Seção de Choque Integral

Nas figuras 4.20a e 4.20b nós mostramos as seções de choque integrais para as três bases utilizadas na aproximação SEP, sem Born e com Born, respectivamente. Na comparação destes dois gráficos podemos ver novamente que o efeito do dipolo de longo alcance se sobressai em relação ao efeito de polarização, pois os picos característicos de processos ressonantes no gráfico sem a inclusão da interação de longo alcance são mascarados ao incluí-lo. Aqui também podemos ver o escalonamento da seção de choque integral pelo valor do dipolo permanente do isômero, pois o conjunto de bases que gera o menor momento de dipolo, que é o cc-pVTZ, também apresentou a menor ICS, enquanto o conjunto de ba-

ses com o maior momento de dipolo (TZV) apresentou a maior ICS. Novamente tomando o conjunto de bases cc-pVTZ como nossa referência, temos uma diferença de 50,8% para o conjunto de bases TZV e de 24,5% para o conjunto de bases 6311G*, quando a energia de impacto do elétron incidente é de 1 eV. Para uma energia de 5 eV as diferenças são de 44,7% e 21,3% e para uma energia de 10 eV temos 32,2% e 15,6% para as bases TZV e 6311G*, respectivamente.



(a) Sem Born.



(b) Com Born.

Figura 4.20: Seção de choque integral do isômero HOClO , na aproximação SEP, para as três bases utilizadas onde temos: (a) com Born e (b) sem Born.

4.3.3 HClOO

4.3.3.1 Soma das Autofases

No gráfico da figura 4.21 nós mostramos a soma das autofases para o isômero HClOO, com dependência nos orbitais virtuais, na aproximação SE para o conjunto de bases cc-pVTZ. Podemos ver uma estrutura de ressonância presente em torno de 2,1 eV. Na figura 4.22 apresentamos o mesmo gráfico, porém agora incluindo os efeitos de polarização. Ao incluir este efeito podemos ver que a ressonância presente em torno de 2,1 eV não está mais presente, indicando que houve a formação de um ânion, e a menor energia de ressonância presente está em torno de 4,5 eV quando incluímos 50 orbitais virtuais em nossos cálculos. Acima dessa energia estão presentes as ressonâncias de caroço excitado ou de outros processos mais complexos.

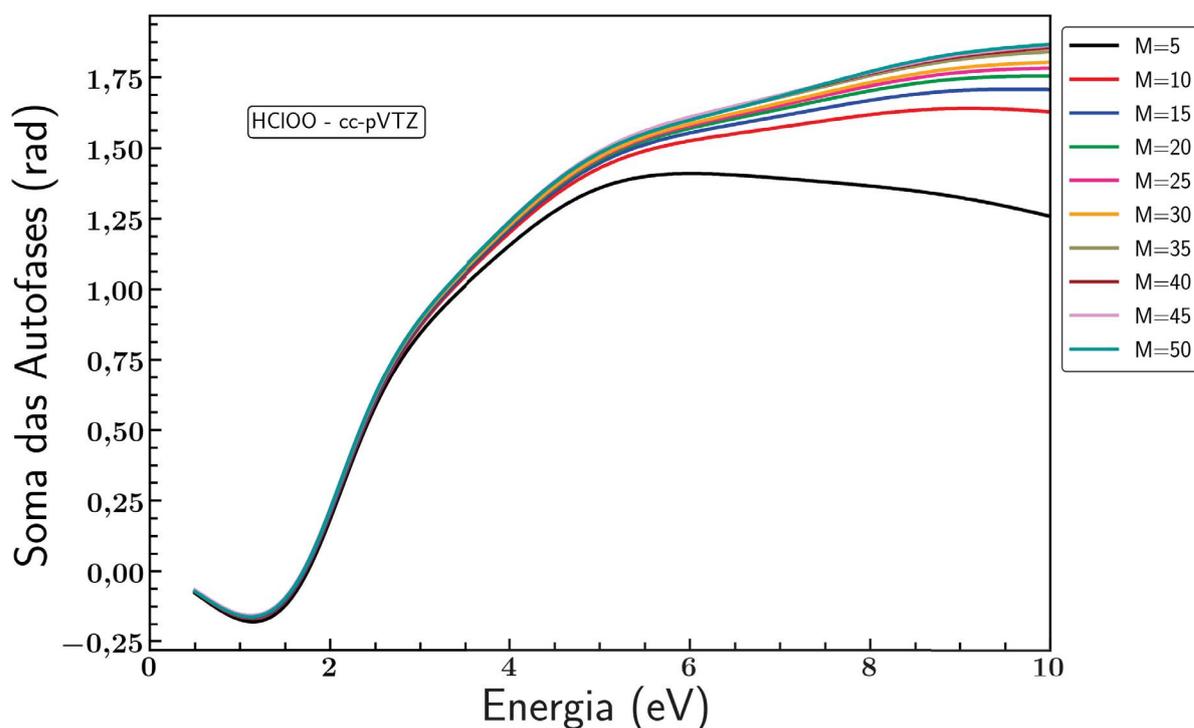


Figura 4.21: Gráfico da soma das autofases na aproximação SE para o isômero HClOO com dependência dos orbitais virtuais para o conjunto de bases cc-pVTZ.

4.3.3.2 Seção de Choque Diferencial

Na figura 4.23 apresentamos os gráficos para as seções de choque para as energias de 1 e 10 eV, incluindo os efeitos de longo alcance, para o conjunto de bases cc-pVTZ, nas aproximações SE e SEP. Para a seção de choque incluindo os efeitos de polarização com a energia de 1 eV fica evidente que a inclusão de orbitais virtuais altera a nossa seção de choque. Para energias mais altas e quando consideramos apenas a aproximação SE o

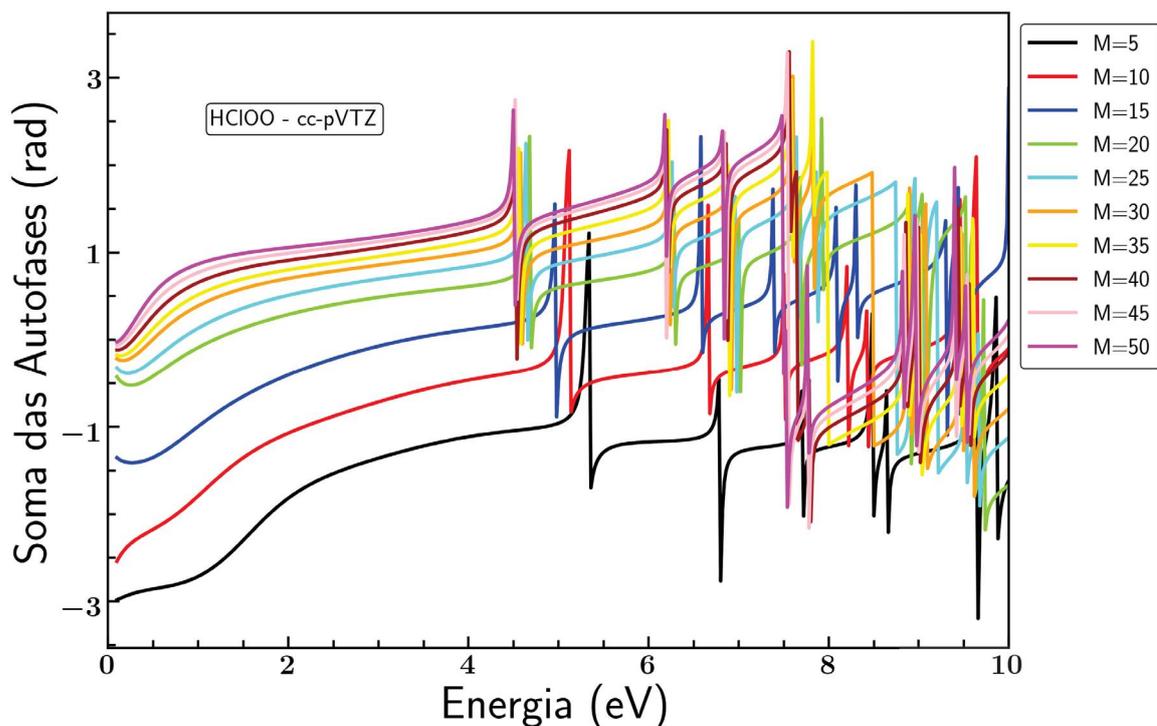


Figura 4.22: Gráfico da soma das autofases na aproximação SEP para o isômero HClOO com dependência dos orbitais virtuais para o conjunto de bases cc-pVTZ.

número de orbitais virtuais não influencia muito a seção de choque. Os valores negativos presentes em alguns resultados são atribuídos ao procedimento de *Born closure*, uma vez que não observamos esse padrão quando não incluímos o efeito do dipolo permanente.

Nos gráficos da figura 4.24 mostramos comparação entre as seções de choque para a aproximação SE incluindo o efeito do dipolo e para a aproximação SEP incluindo ou não os efeitos do dipolo, com a inclusão de 50 orbitais virtuais para o conjunto de bases cc-pVTZ. Podemos ver que incluir os efeitos de polarização nos nossos cálculos altera de forma significativa as seções de choque para energias muito baixas e que para energias mais altas os dois resultados possuem uma boa concordância. Quando comparamos os resultados para aproximação SEP incluindo ou não a correção de Born vemos que para energias baixas os resultados não possuem uma boa concordância, devido à limitação colocada no número de ondas parciais consideradas nos cálculos. Para energias mais altas essa diferença diminui e os resultados possuem uma boa concordância. Nós vemos também que ao não incluir a correção de Born nós temos uma contribuição predominante de ondas do tipo *p*, pois verificamos apenas um mínimo, em torno de 90° , na seção de choque diferencial e, ao incluir essa correção, temos a presença de dois mínimos, em 45° e 135° , nos mostrando que a contribuição predominante passa a ser de ondas do tipo *d*.

Na figura 4.25 nós mostramos os gráficos da seção de choque para aproximação SEP, incluindo as correções de Born com dependência dos conjuntos de bases utilizados. Nesses gráficos podemos ver que a escolha do conjunto de bases altera levemente a seção de

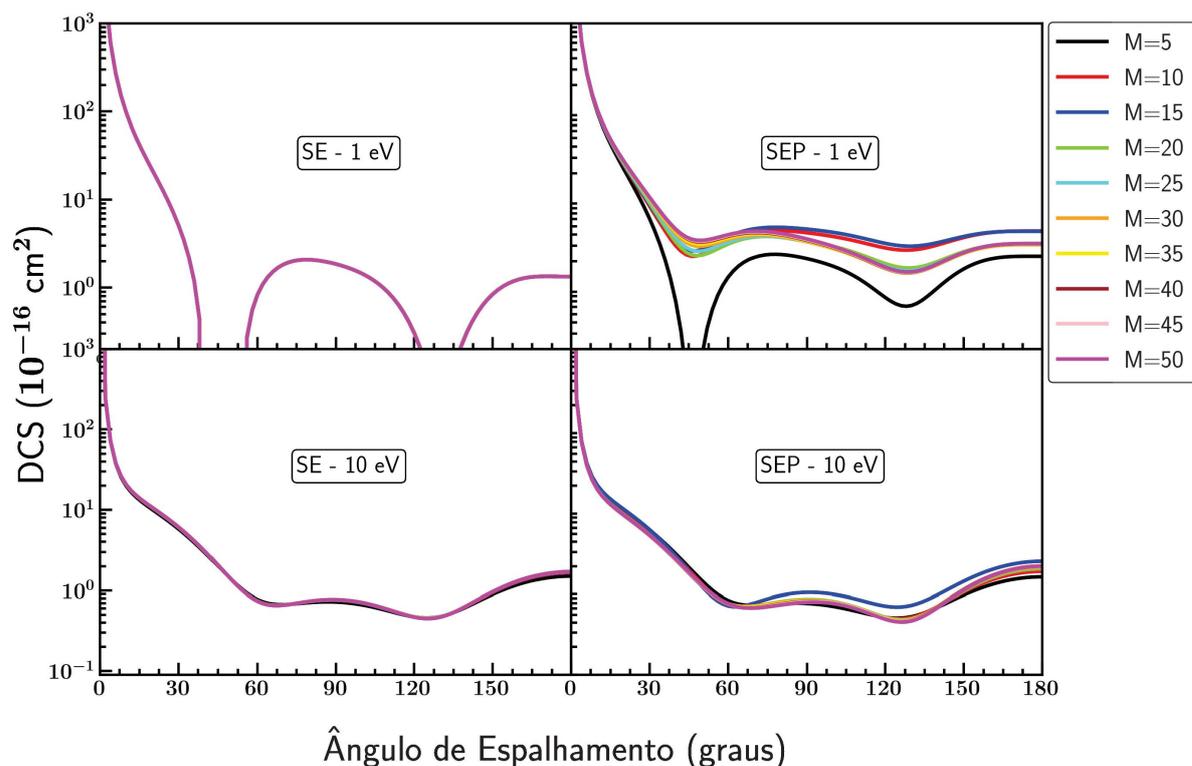


Figura 4.23: Seção de choque diferencial do isômero $HClOO$, para o conjunto de bases $cc-pVTZ$, com energia de 1 eV (gráficos de cima) e 10 eV (gráficos de baixo) para a aproximação SE (gráfico da esquerda) e aproximação SEP (gráfico da direita) com dependência dos orbitais virtuais.

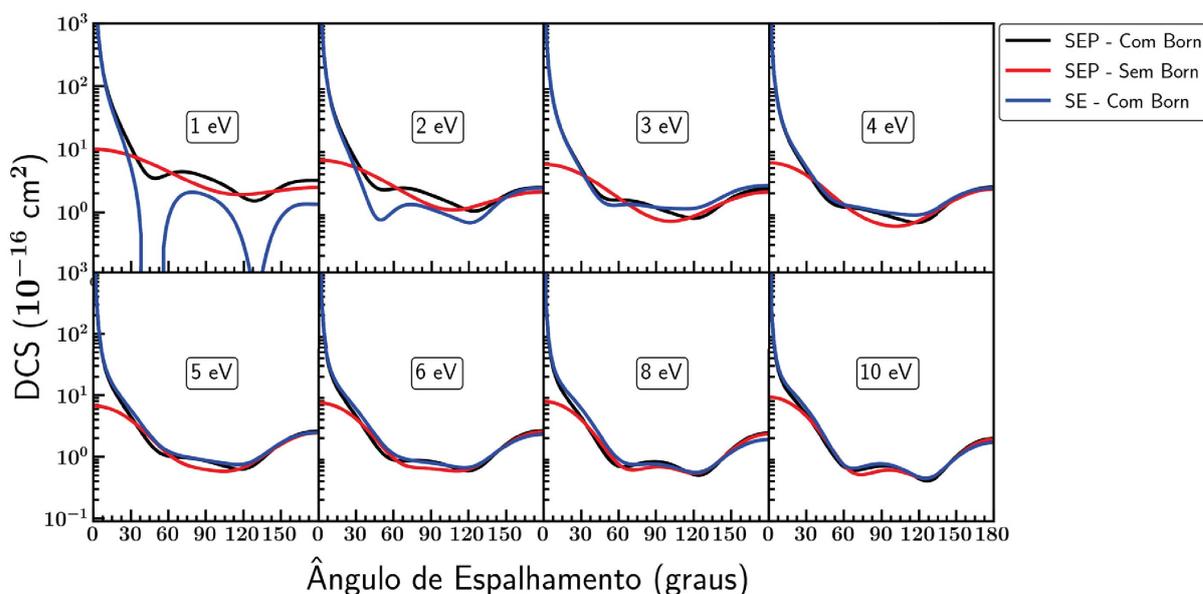


Figura 4.24: Seção de choque diferencial do isômero $HClOO$, descrita com o conjunto de bases $cc-pVTZ$, para as energias de 1 eV, 2 eV, 3 eV, 4 eV, 5 eV, 6 eV, 8 eV e 10 eV, com três aproximações diferentes: aproximação SE com Born, aproximação SEP com Born e aproximação SEP sem Born.

choque apenas para energias muito baixas (< 5 eV) e para energias mais altas temos uma boa concordância entre elas.

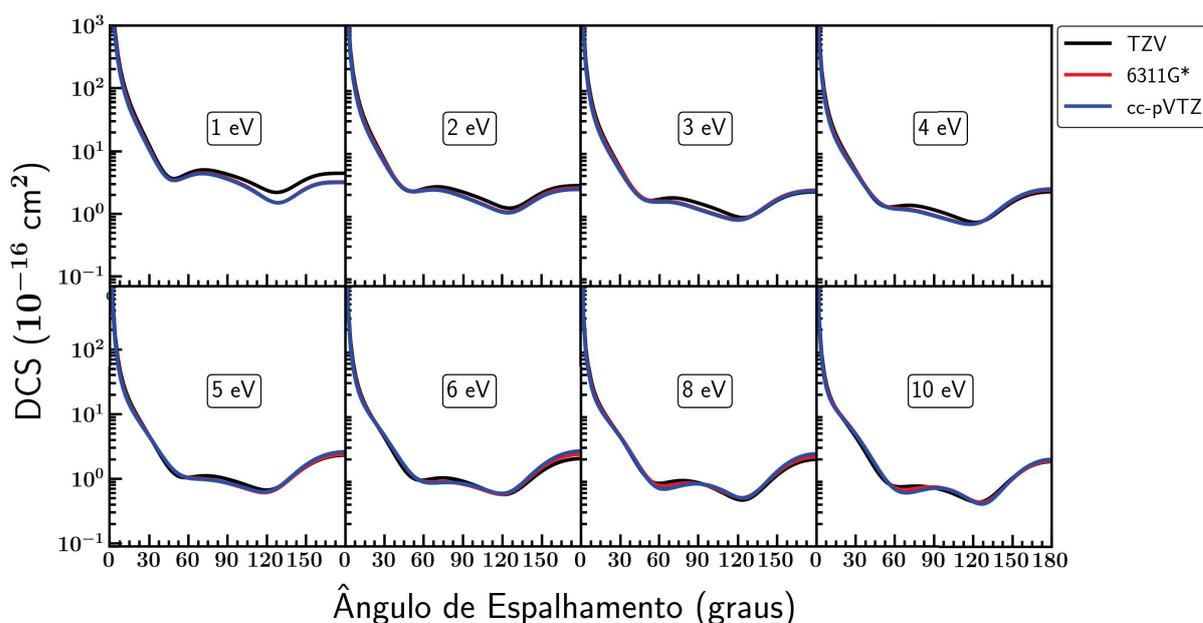


Figura 4.25: Seção de choque diferencial do isômero $HClOO$, descrita com as bases TZV , $6311G^*$ e $cc-pVTZ$, na aproximação SEP , com $Born$ para as energias de 1 eV, 2 eV, 3 eV, 4 eV, 5 eV, 6 eV, 8 eV e 10 eV.

4.4 Análise Geral

Nas seções anteriores foram apresentados separadamente os resultados obtidos para os isômeros $HOCl$, $HOClO$ e $HClOO$. Nesta seção iremos apresentar a comparação entre resultados para a soma das autofases, seção de choque diferencial e integral dos três isômeros estudados.

No gráfico da figura 4.26 é mostrada a soma das autofases na aproximação SEP descrita com o conjunto de bases $cc-pVTZ$ para os três isômeros. Os dois isômeros mais estáveis ($HOCl$ e $HOClO$) apresentam resultados semelhantes e energias de ressonância em torno de 1,6 e 1,2 eV, respectivamente. O isômero de mais alta energia ($HClOO$) não apresenta uma estrutura ressonante em baixas energias como nos outros isômeros e a energia de ressonância de mais baixa energia que podemos observar está em 4,5 eV.

Na figura 4.27 nós comparamos a seção de choque na aproximação SEP com a inclusão da correção de $Born$ para os três isômeros com energias de impacto entre 1 e 10 eV, para o conjunto de bases $cc-pVTZ$. Para ângulos abaixo de 30° podemos ver que a DCS dos isômeros $HOCl$ e $HClOO$ possuem resultados semelhantes. Isso ocorre pois estamos considerando as interações de longo alcance relacionadas com o dipolo permanente dos isômeros que possui valor próximo de 0,7 D para ambos. Já o isômero $HOClO$ possui um

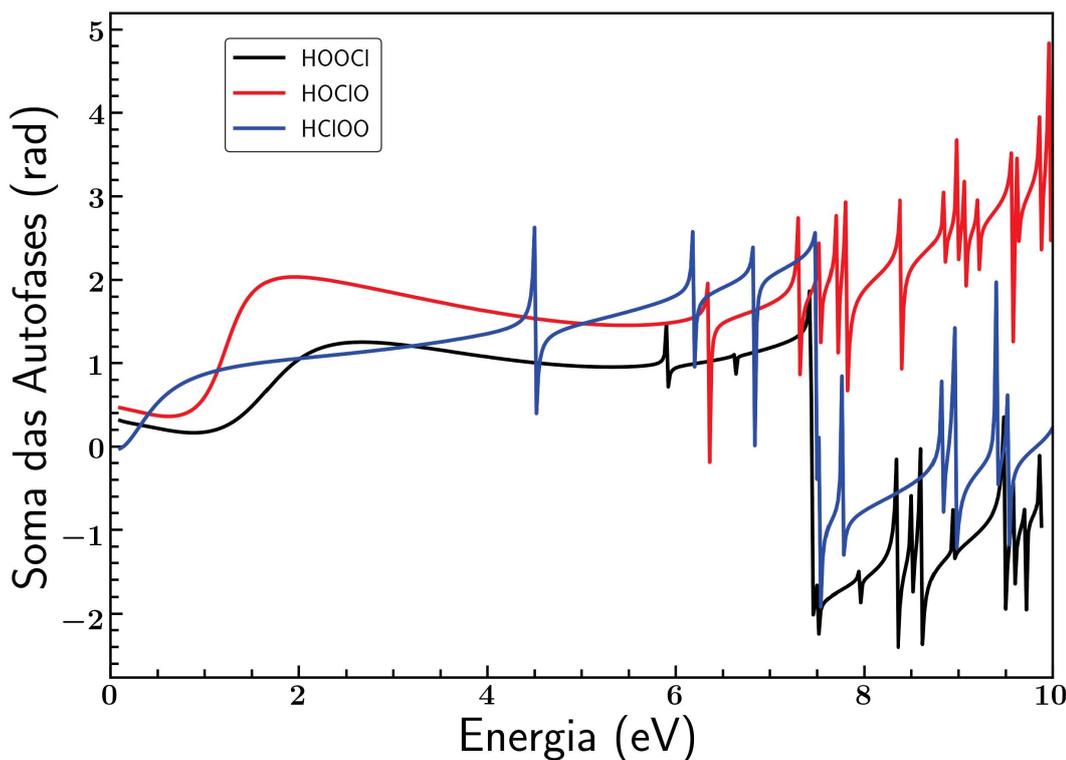


Figura 4.26: Gráfico da soma das autofases na aproximação SEP para o isômero HCIOO com dependência dos orbitais virtuais para o conjunto de bases cc-pVTZ.

valor maior nessa região, pois também possui um dipolo permanente de maior magnitude (1,27 D). Todos os isômeros mostram uma contribuições de ondas parciais do tipo d , pois apresentam duas regiões de mínimo próximos de 45° e 135° . Para energias abaixo de 4 eV, a seção de choque diferencial dos isômeros HOCIO e HCIOO apresentam uma maior similaridade para ângulos maiores que 30° . Esse fato pode ser atribuído à estrutura molecular de cada isômero, pois ambos possuem uma ligação O-Cl-O diferindo basicamente apenas na posição do átomo de hidrogênio. Para energias acima de 5 eV, as seções de choque diferenciais dos isômeros HOOCI e HOCIO se tornam mais similares para essa mesma faixa de ângulos, provavelmente devido à similaridade na forma das duas moléculas, que são estruturas mais alongadas.

Na figura 4.28a são apresentados os resultados da seção de choque integral para os três isômeros HOOCI, HOCIO e HCIOO, calculadas na aproximação SEP incluindo a correção de Born, utilizando o conjunto de bases cc-pVTZ. Aqui vemos o mesmo comportamento visto para a seção de choque diferencial para ângulos menores que 30° . O segundo isômero mais estável (HOCIO) possui a maior seção de choque integral, pois também possui o maior valor de momento de dipolo, enquanto os outros dois isômeros possuem seções de choque integrais similares pois possuem dipolos com valores praticamente iguais. No gráfico da figura 4.28b é apresentado o resultado da seção de choque integral sem incluir o efeito de longo alcance. Aqui podemos que os isômeros HOOCI e HOCIO apresentam

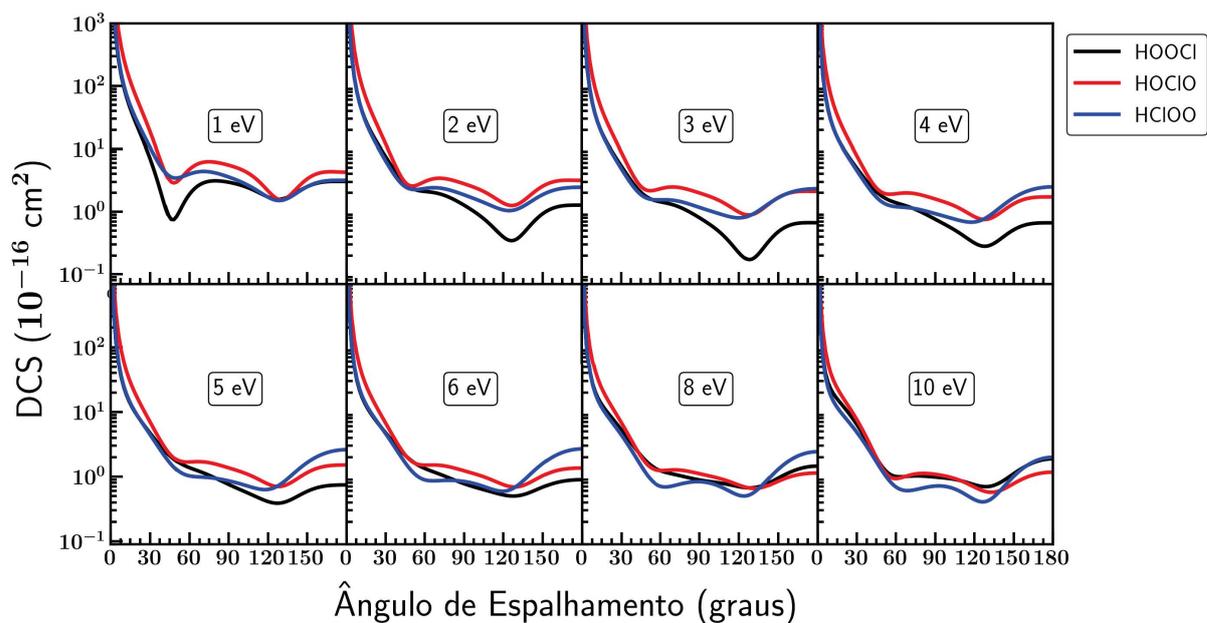
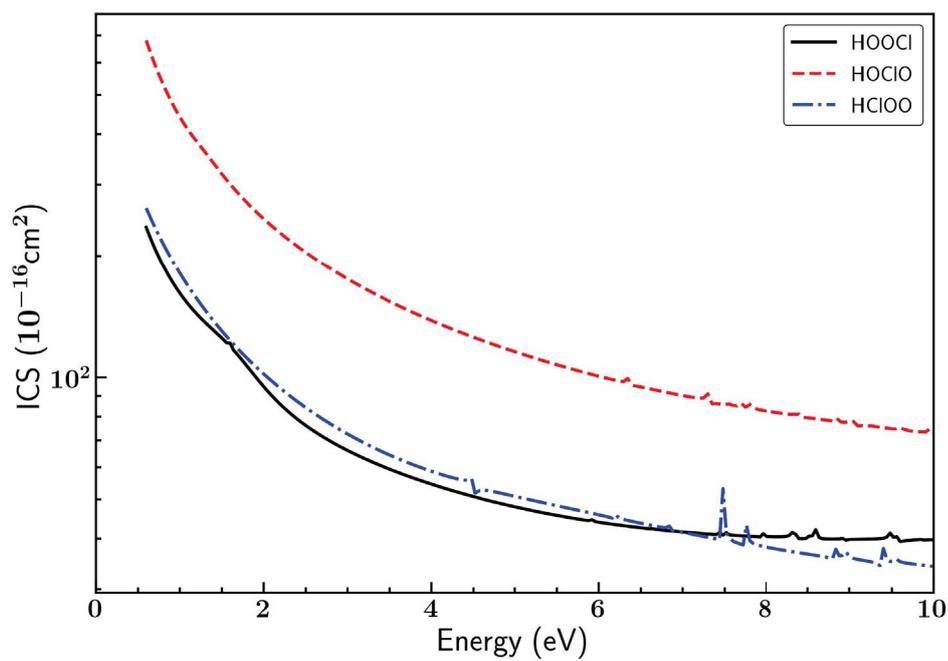
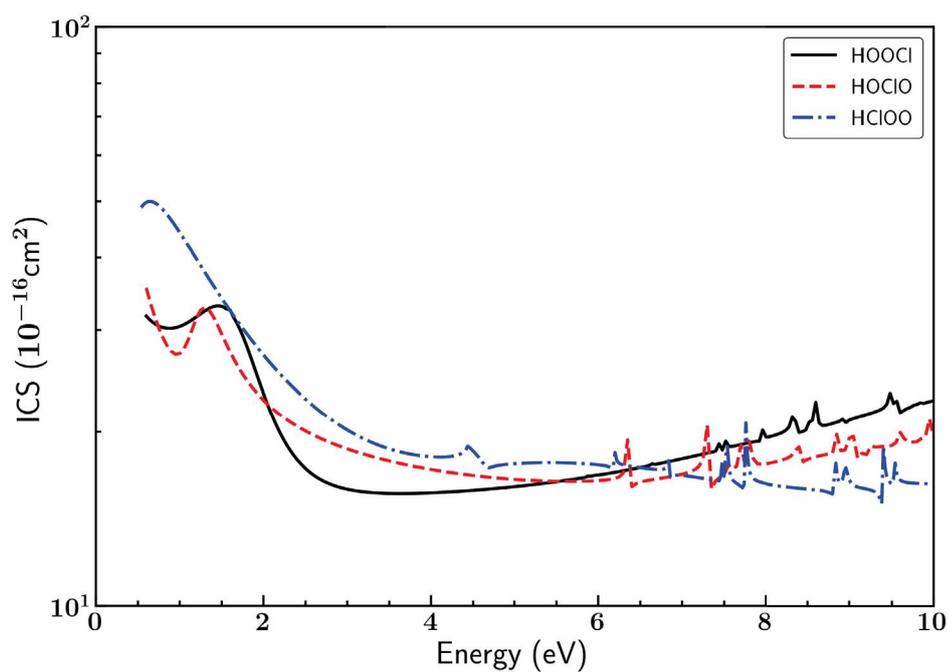


Figura 4.27: Comparação entre as seções de choque dos isômeros HOOCI , HOClO e HClOO para diferentes energias entre 1 e 10 eV, incluindo os efeitos de polarização e os efeitos do dipolo permanente no conjunto de bases cc-pVTZ .

ressonância em energias baixas em 1,6 e 1,2 eV, respectivamente, enquanto que o isômero menos estável HClOO não apresenta essa ressonância de baixa energia e observamos uma primeira estrutura ressonante em torno de 4,5 eV. Ao comparar os dois gráficos podemos ver como o efeito da interação de longo alcance se sobressai em relação aos efeitos da polarização, pois no gráfico incluindo os efeitos do dipolo, as estruturas ressonantes são praticamente mascaradas.



(a) Com Born.



(b) Sem Born.

Figura 4.28: Comparação da seção de choque integral para os três isômeros dentro da aproximação SEP: (a) com Born e (b) sem Born.

5.1 Introdução

A glicina existe na forma zwitteriônica no estado sólido e em soluções, e na fase gasosa ela existe no estado neutro, onde possui uma estrutura não iônica ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) que consiste em um átomo de carbono ligado à um grupo amino e à um grupo carboxila [87]. Nessa forma ela possui três graus de liberdade de rotação interna, ϕ , ψ e θ , associados com as ligações C-N, C-C e C-O, respectivamente, como pode ser visto na figura 5.1, resultando em 8 confôrmeros rotacionais de simetria C_s [88], nomeados por Császár [89] de Ip, IIp, IIIp, VIp, Vp, VIIp, VIIIp e VIIIp, onde “p” se refere à estrutura planar dos átomos pesados. A deformação de Van der Waals e a repulsão de pares de elétrons não ligantes do nitrogênio e do oxigênio tem o efeito de desestabilizar a geometria, o qual pode ser estabilizada por pequenas torções [90]. Por isso, também devem ser considerados confôrmeros que pertencem ao mesmo grupo pontual C_1 , que são denominados por IIIn, IIIIn, IVn, Vn e VIIIn, onde “n” se refere ao arranjo não planar dos átomos pesados [89].

A glicina é o mais simples dos 20 aminoácidos que constituem as proteínas, sendo o mais comum em suas constituições junto com a leucina e a serina [90]. Por ser um aminoácido pequeno é muito usado como modelo para sistemas maiores, como aminoácidos mais complexos ou proteínas. Ela é um dos três aminoácidos que participam da biosíntese de material nitrogenado não proteico (creatina) em tecido humano e animal [87]. Ela também, juntamente com a serina, fornece os precursores essenciais para a síntese de proteínas, ácidos nucleicos e lipídios, que são essenciais para o crescimento de células cancerígenas. Elas também afetam a capacidade antioxidante celular, ajudando assim homeostase do tumor [91].

Devido ao seu interesse biológico muitos estudos envolvendo espalhamento de elétrons

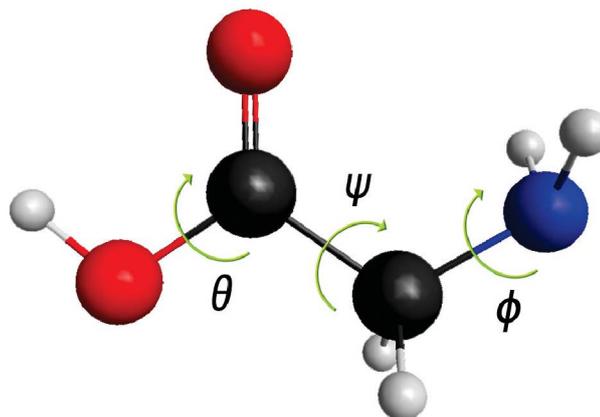


Figura 5.1: Ângulos de rotação interna da molécula de glicina que geram diferentes conformêros.

de baixa energia (1-10 eV) tem sido realizados. Aflatooni *et al.* [92] utilizaram espectroscopia de transmissão de elétrons (ETS¹) da glicina, alanina, fenilalanina, triptófano e proline, em fase gasosa, para medir a energia de aprisionamento vertical de elétrons. Para a glicina eles reportaram uma ressonância em torno de 1,93 eV devido à captura do elétron pelo orbital π^* desocupado de mais baixa energia do grupo -COOH. Gohlke *et al.* [93] mediram a formação de ânions para moléculas de glicina na fase gasosa usando reações de dissociação por elétron aprisionado (DEA²). Eles reportaram que o íon mais abundante (H₂NCH₂COO)⁻ aparece de uma ressonância de baixa energia com um pico em torno de 1,4 eV, que é uma ressonância de caráter π^* . Outros picos são observados em 6, 9,5 e 12 eV, que eles associaram à uma ressonância de carço excitado que leva à formação de pelo menos seis diferentes íons. Ptasinska *et al.* [94] também reportaram a formação do mesmo íon em torno de 1,25 eV. No trabalho de Scheer *et al.* [95], onde os autores deram ênfase para as ressonâncias acima de 4 eV, foram reportadas duas ressonâncias em torno de 5,55 e 7,60 eV. Tashiro [96], utilizando o método da matriz-R para espalhamento de elétrons por moléculas de glicina em fase gasosa, observou a presença de um pico de ressonância de forma em 4,07 eV, para a aproximação estático troca e em 2,41 eV, para a aproximação estático troca mais polarização. Nesta última aproximação ele também reportou a presença de picos estreitos e agudos para energias acima de 5 eV, os quais ele sugere que possam estar relacionados com ressonâncias de carço excitado. Santos *et al.* [97], utilizando o método Schwinger multicanal, reportaram a presença de uma ressonância em torno de 2,3-2,8 eV, dependendo do nível de polarização e do conformêro estudado. Os autores também mostraram uma ressonância em 9,5 eV para a simetria A' . Nunes *et al.* [98], também utilizando o método Schwinger multicanal, reportaram a presença de dois picos de ressonância, o primeiro em torno de 1,8 eV e o segundo em torno de 8,5 eV.

¹Do inglês *electron transmission spectroscopy*.

²Do inglês *dissociative electron attachment*.

5.2 Procedimentos Computacionais

Neste trabalho utilizaram-se as nomenclaturas e os parâmetros geométricos dos confôrmeros para glicina dados por Császár [89], que foram otimizados no nível MP2(full), com o conjunto de base 6311++G**. Em seu trabalho ele descreve 13 estruturas geométricas estáveis, porém aqui iremos estudar apenas os confôrmeros de menores energias relativas e conseqüentemente aqueles que apresentam as maiores populações de Boltzmann numa mistura térmica para uma temperatura de 298 K. Para este cálculo utilizamos que:

$$\frac{N}{N_0} = \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{k_B T}\right), \quad (5.1)$$

onde as energias livres de Gibbs (ΔG_0) utilizadas foram calculadas em um nível B3LYP/631G+* por Ke *et al.* [90]. Os confôrmeros que apresentaram uma significativa população para esta temperatura foram os Ip, IIp, IIIn, IIIp, IIIIn e IVn. As funções de onda para estes confôrmeros foram descritas utilizando-se a aproximação RHF/6311G* e foram calculadas usando-se o pacote de química quântica MOLPRO [85]. Nas tabelas 5.1 e 5.2 são apresentadas as energias totais (E), os momentos de dipolo (μ), as energias livres de Gibbs (ΔG_0) e as populações relativas de Boltzmann e a representação geométrica de cada confôrmero utilizado neste trabalho pode ser vista na figura 5.2.

Tabela 5.1: Energia total e momentos de dipolo para os 6 confôrmeros da glicina.

Confôrmeros	E (hartree)		μ (D)	
	Nosso	Császár [89]	Nosso	Ke <i>et al.</i> [90]
Ip	-282,89762	-282,92172	1,23	1,23
IIIn	-282,88341	-282,91633	5,66	5,90
IIIIn	-282,89440	-282,91854	1,91	1,96
IIIp	-282,89450	-282,91849	2,00	1,96
IIp	-282,89125	-282,91612	6,03	5,98
IVn	-282,89456	-282,91902	2,28	2,20

Para a mistura térmica as seções de choque diferenciais e integrais serão calculadas utilizando-se a média dos seis confôrmeros estudados, onde será usado:

$$(CS)^{\text{média}} = \sum_i c_i (CS)_i, \quad (5.2)$$

no qual o coeficiente c_i é a população relativa, dada pela equação (5.1) e $(CS)_i$ é a seção de choque diferencial ou integral do i -ésimo confôrmero.

Tabela 5.2: Energia livre de Gibbs de formação e população de Boltzmann relativa, para temperatura de 298 K, para os 6 conformêros da glicina.

Conformêros	ΔG_0 (kcal/mol)	População Relativa
	Ke <i>et al.</i> [90]	
I _p	0	0,622894
II _n	0,95	0,125230
III _n	1,17	0,086371
III _p	1,19	0,083502
II _p	1,56	0,044704
IV _n	1,76	0,031892

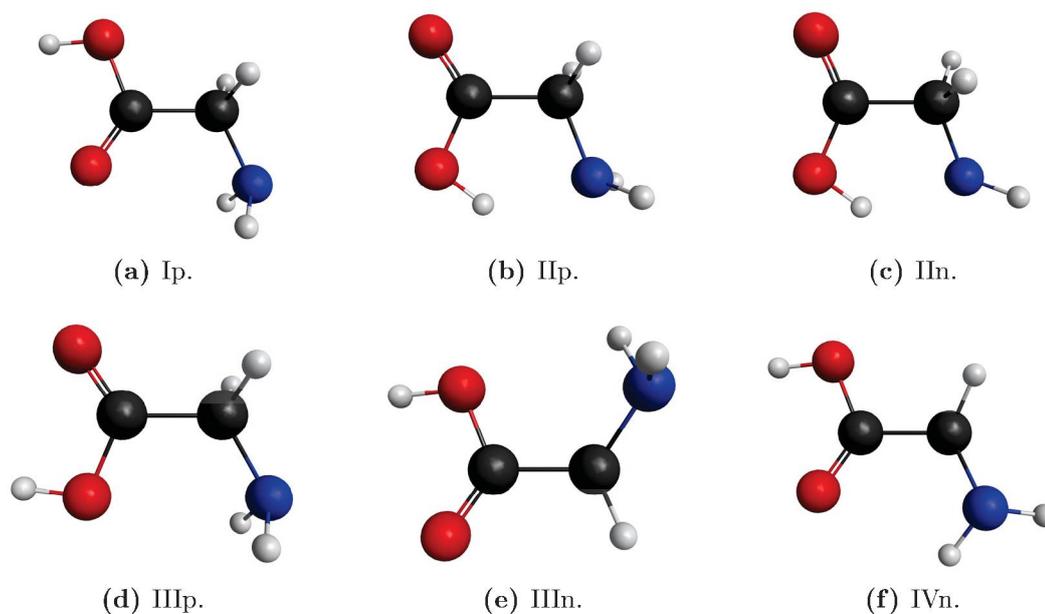


Figura 5.2: Estrutura dos conformêros da glicina utilizados neste trabalho. Os átomos estão representados por cores diferentes: carbono (preto), nitrogênio (azul), oxigênio (vermelho) e hidrogênio (cinza claro).

5.3 Resultados e Discussões

Vamos apresentar os resultados para a colisão de elétrons de baixa energia (1-10 eV) com moléculas de glicina, utilizando o raio de $10a_0$, com inclusão de 35 orbitais virtuais nas aproximações SE e SEP e considerando ou não os efeitos do dipolo permanente. Serão apresentados os resultados para a soma das autofases, junto com a posição de ressonância, a seção de choque diferencial e integral para cada conformêro separado e também as seções de choque da mistura térmica com base nas populações de Boltzmann.

5.3.1 Soma das Autofases

Nos gráficos da figura 5.3 apresentamos a soma de autofases para os seis confôrmeros de glicina estudados neste trabalho nas aproximações SE e SEP. Na aproximação SE é possível observar estruturas ressonantes em todos os confôrmeros numa faixa de energia de 4,2 até 4,7 eV e em energias mais altas (em torno de 9 eV) para os confôrmeros IIp e IIn. A estrutura ressonante é caracterizada por um rápida variação, de aproximadamente π , na soma das autofases em um intervalo pequeno de energia de impacto. Ao incluir o efeito de polarização, as ressonâncias convergem para energias em torno de 1,8 até 2,3 eV e é possível agora observar ressonâncias de energias mais altas entre 7,2 até 9,9 eV para todos os confôrmeros. A tabela 5.3 mostra as ressonâncias encontradas na aproximação SEP e suas respectivas larguras encontradas com a fórmula de Breit-Wigner por um processo de ajuste desenvolvido por Tennyson *et al.* [66]. De acordo com Aflatooni *et al.* [92] essas ressonâncias de energias mais baixas aparecem devido à captura do elétron pelo orbital π^* desocupado de mais baixa energia do grupo -COOH. A diferença da posição das ressonâncias pode ser atribuída à diferente estabilização do grupo carboxila, uma vez que as interações intramoleculares são distintas para cada confôrmero [99]. O caráter das ressonâncias de energias mais altas não é muito bem estabelecido, podem estar relacionadas com ressonâncias de caroço excitado [96] ou podem ser associadas com o orbital desocupado σ^* do grupo OH presente em aminoácidos [95]. Aflatooni *et al.* [92] reportaram uma energia de aprisionamento vertical para a glicina de 1,93 eV, utilizando a técnica de espectrometria de transmissão de elétrons. Gohlke *et al.* [93] reportaram que a glicina possui oito canais diferentes de fragmentação, sendo o mais intenso próximo de 1,4 eV e reações adicionais procedentes de ressonância de caroço excitado localizadas em torno de 6, 9,5 e 12 eV. Esses resultados estão em bom acordo com os reportados neste trabalho.

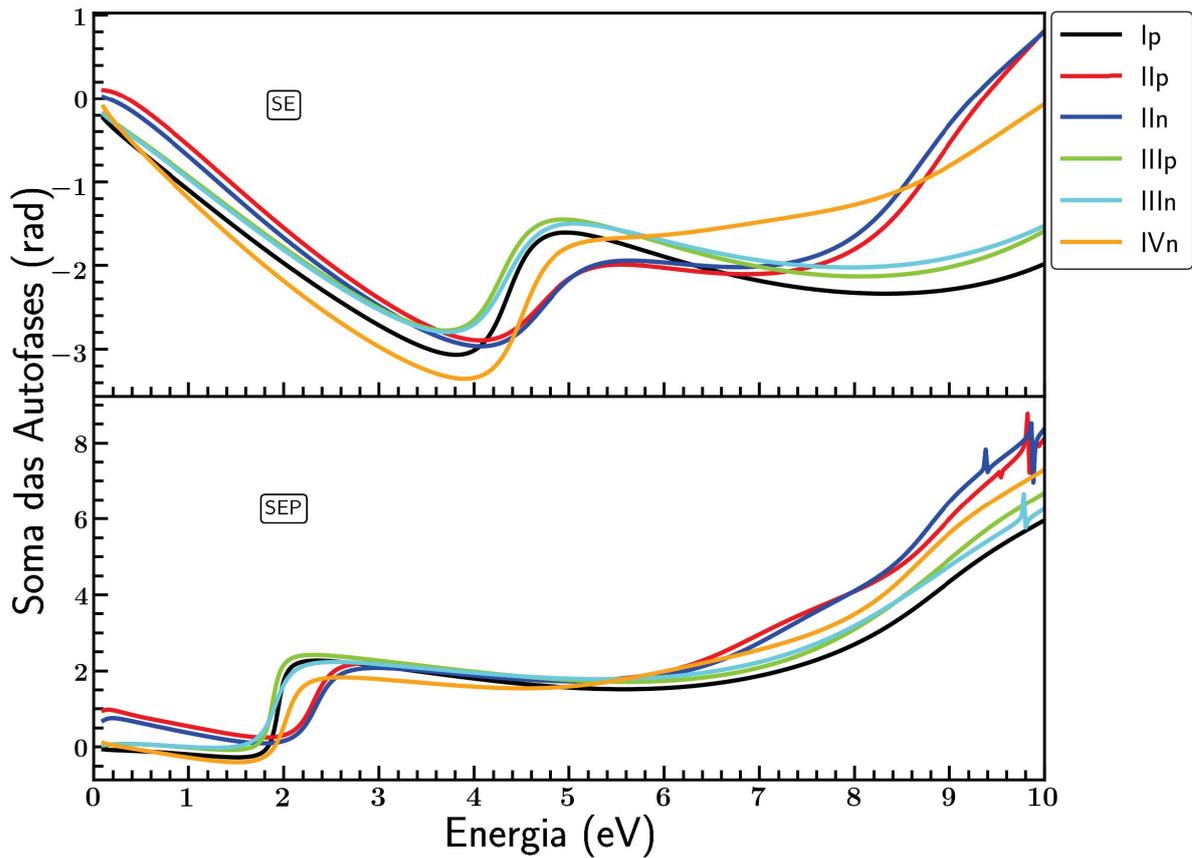


Figura 5.3: Soma das autofases para os seis confôrmeros da glicina nas aproximações SE (gráfico superior) e SEP (gráfico inferior).

Tabela 5.3: Parâmetros das ressonâncias para os 6 confôrmeros da glicina.

Confôrmero	Parâmetros das Ressonâncias	
	Posição (largura) (eV)	
Ip	1,9389(0,1265)	8,9423(1,6979)
IIp	2,3160(0,3429)	7,2446(2,0549)
	9,8260(0,0191)	9,9257(0,0011)
IIIn	2,3380(0,3642)	7,9635(2,3021)
	8,8080(0,8938)	9,3759(0,0048)
	9,8772(0,0138)	
IIIp	1,8823(0,1401)	8,9353(1,7569)
IIIIn	1,9114(0,2788)	8,7605(1,4476)
	9,7842(0,0074)	
IVn	2,0201(0,2567)	8,7120(1,2250)

5.3.2 Seção de Choque Diferencial

Na figura 5.4 são apresentadas as seções de choque diferenciais individuais para os seis confôrmeros estudados nesse trabalho, na aproximação SEP incluindo a correção de Born para energias de impacto de 1, 3, 5 e 10 eV. Todas as seções de choque apresentam um comportamento similar em formato e magnitude, com exceção dos confôrmeros IIp e IIIn. Podemos ver na tabela 5.1 que esses dois confôrmeros apresentam os maiores momentos de dipolo, 6,03 e 5,66 D, respectivamente. Para gerar as seções de choque considerando os efeitos do dipolo permanente foi necessário usar uma correção para considerar ondas parciais acima de $\ell_{\text{máx}} = 4$. Essas correções dependem do quadrado do dipolo permanente da molécula, sendo assim, as seções de choque desses confôrmeros tem pelo menos uma ordem de magnitude acima dos outros estudados [100].

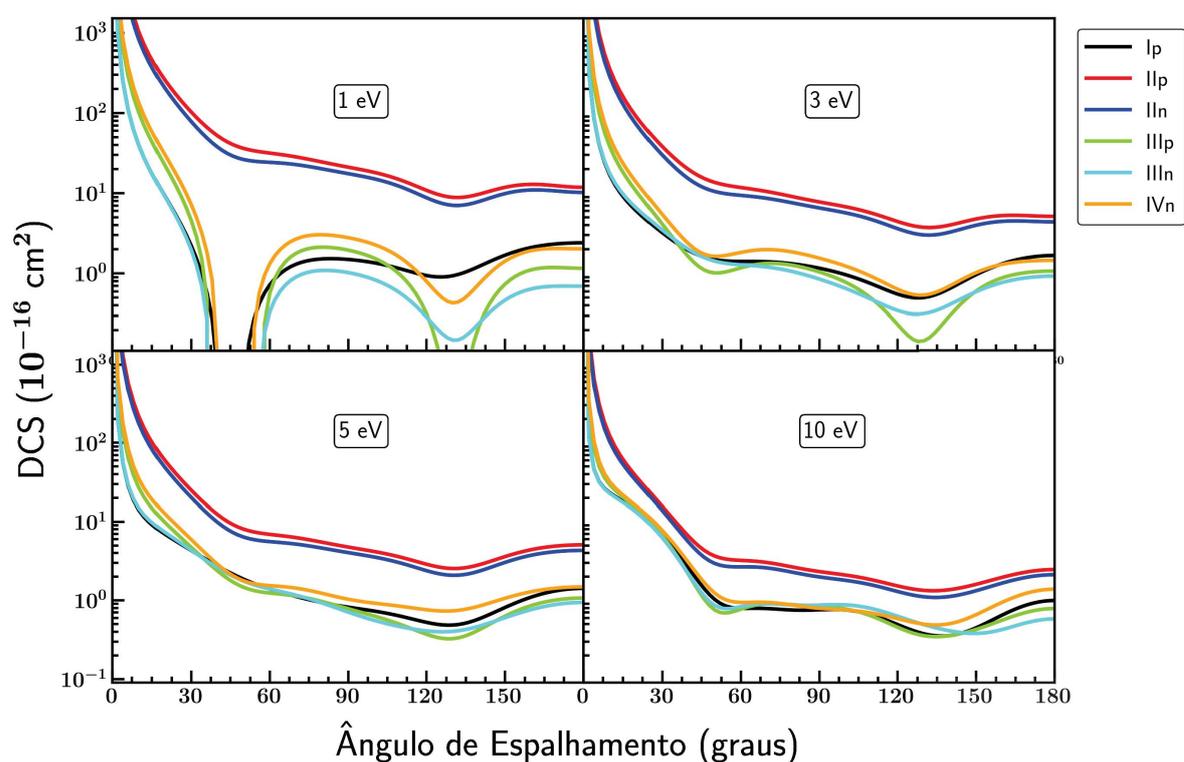
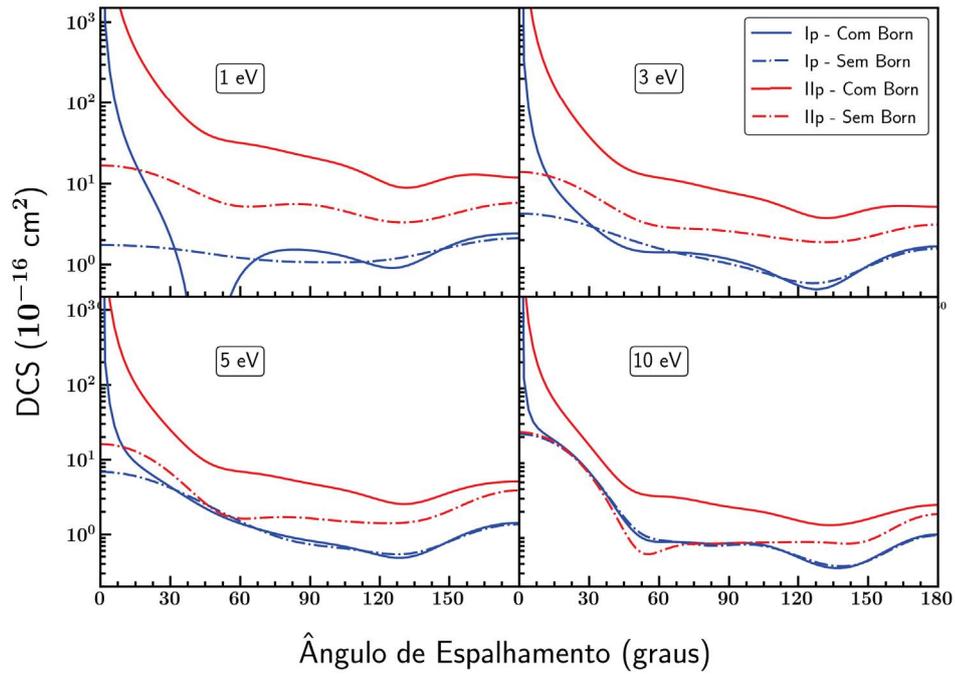


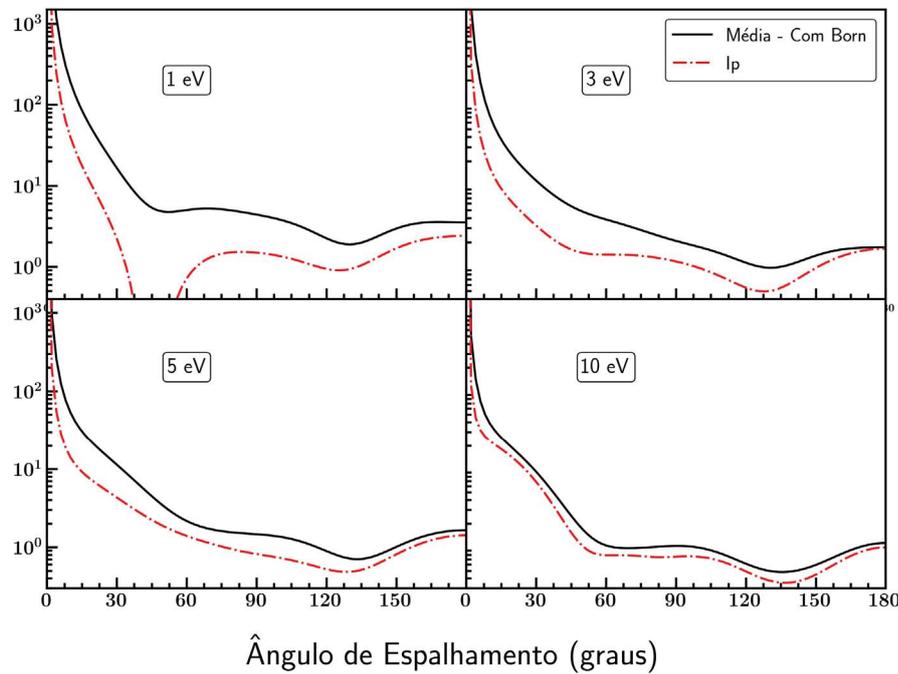
Figura 5.4: Seção de choque diferencial para os seis confôrmeros na aproximação SEP incluindo os efeitos do dipolo permanente da molécula para as energias 1 eV, 3 eV, 5 eV e 10 eV.

Na figura 5.5a é mostrada a comparação entre a inclusão ou não do efeito do dipolo para os isômeros Ip e IIp, que possuem o menor e o maior momento de dipolo, respectivamente. Nestes gráficos fica evidente a necessidade de considerar ondas parciais com valores de ℓ mais altos, pois em energias mais baixas há uma discrepância entre as seções de choque com e sem a inclusão das interações de longo alcance. Para o isômero Ip, que possui menor momento de dipolo, há uma boa concordância para energias a partir de 3 eV. Porém para o isômero IIp, que possui o maior momento de dipolo, até para energias altas

há uma discrepância na ordem de magnitude. Na figura 5.5b é mostrada a seção choque média da mistura térmica dos confórmeros estudados obtida através da equação (5.2) na aproximação SEP incluindo os efeitos do dipolo permanente em comparação com a seção de choque do confórmero I_p , que é o mais estável dos confórmeros. Podemos ver que a seção de choque com a correção de Born apresenta dois mínimos, em 45° e 135° , característicos da contribuição predominante da onda parcial d . Para analisar como a média da mistura térmica pode ser discrepante da seção de choque do confórmero I_p calculamos a diferença entre as duas. Para os ângulos de 45° e 135° , energia de impacto de 1 eV as diferenças são de 97,7% e 47,4%, respectivamente. Para energia de 3 eV a diferença é de 53,6% e 45,5%, enquanto que para 5 eV a diferença é de 29,5% e 35,5% e finalmente para uma energia de 10 eV a diferença fica em 18,7% e 29,1% para esses dois ângulos. Para energias de impacto muito baixas as seções de choque diferenciais são mais afetadas pelo dipolo, por isso as contribuições do I_p e I_n são mais relevantes e isto faz com que a diferença entre a média da mistura térmica e do confórmero I_p sejam maiores. Para energias maiores, essa influência do dipolo diminui e a diferença se torna menor. Essa discrepância entre a seção de choque da mistura térmica com o confórmero I_p , indica que para moléculas grandes e flexíveis como a glicina, a média parece ser mais razoável para se comparar com uma medida experimental.



(a) Confôrmeros Ip e IIp.



(b) Média da mistura térmica dos confôrmeros.

Figura 5.5: Em (a) é apresentada a comparação da seção de choque diferencial na aproximação SEP incluindo o efeito do dipolo permanente da molécula (linha cheia) e não incluindo esse efeito (linha tracejada) para os confôrmeros Ip e IIp. Em (b) é apresentada a comparação da seção de choque integral média da mistura térmica dos confôrmeros (linha sólida preta) e confôrmero Ip (linha tracejada vermelha), na aproximação SEP incluindo a correção de Born.

5.3.3 Seção de Choque Integral

Na figura 5.6 é mostrada a seção de choque integral para a mistura térmica da glicina, nas aproximações SE e SEP, sem a inclusão da correção de Born, pois queremos ressaltar a posição das ressonâncias e, uma vez que o efeito de dipolo se sobressai em relação ao efeito de polarização, o gráfico incluindo todos esses efeitos não as mostrariam com clareza. No gráfico para a seção de choque sem a inclusão do efeito de polarização (SE) é possível ver uma ressonância em torno de 4,3 eV e para a seção de choque integral incluindo esse efeito (SEP) aparecem duas estruturas ressonantes, uma de maior intensidade e mais localizada, em torno de 1,9 eV, que é uma ressonância de caráter tipo π^* e outra mais larga em torno de 9,0 eV, que pode estar associada às ressonâncias de caroço excitado ou de caráter tipo σ^* . Esse gráfico realça a concordância dos nossos resultados com os encontrados na literatura citados na subseção 5.3.1, onde foi comentado a respeito da soma das autofases.

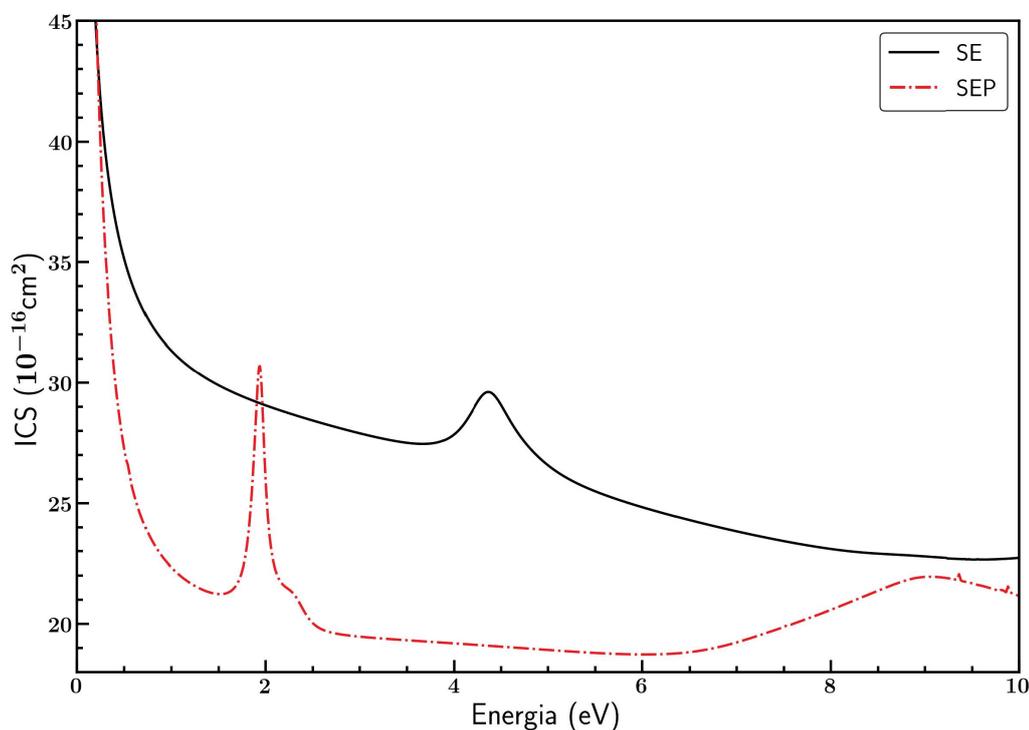


Figura 5.6: Seção de choque integral da mistura térmica da glicina para as aproximações SE (linha preta) e SEP (linha vermelha tracejada), sem incluir a correção de Born.

Na figura 5.7 nós mostramos a comparação dos nossos resultados com outros dados disponíveis na literatura. Para uma correta comparação mostramos o resultado para o confômero Ip, o mais estável da glicina, pois foi este o utilizado nos outros trabalhos. A linha preta pontilhada representa o resultado obtido por Tashiro [96], a linha vermelha pontilhada representa um dos resultados obtidos por Santos *et al.* [97] e a linha azul pontilhada e tracejada representa os resultados obtidos por Nunes *et al.* [98]. Os nossos resultados são representados pela curva rosa e podemos ver que há uma boa concordância

com os outros apresentados. Apesar de utilizar o mesmo método que Tashiro, a posição da ressonância no nosso caso está um pouco abaixo do apresentado no trabalho dele devido a quantidade de orbitais virtuais inclusos no cálculo. Ele utiliza 20 e 10 orbitais virtuais para as simetrias A' e A'' , respectivamente, enquanto nós utilizamos 35. Como a inclusão de orbitais virtuais melhora a descrição do efeito de polarização é esperada essa diferença na posição dos picos. As outras diferenças podem ser atribuídas à discrepância no valor do dipolo do conformero (1,23 D para o nosso trabalho e de 1,95 D para o dele) e ao fato de utilizarmos um nível diferente de cálculo na descrição da molécula isolada.

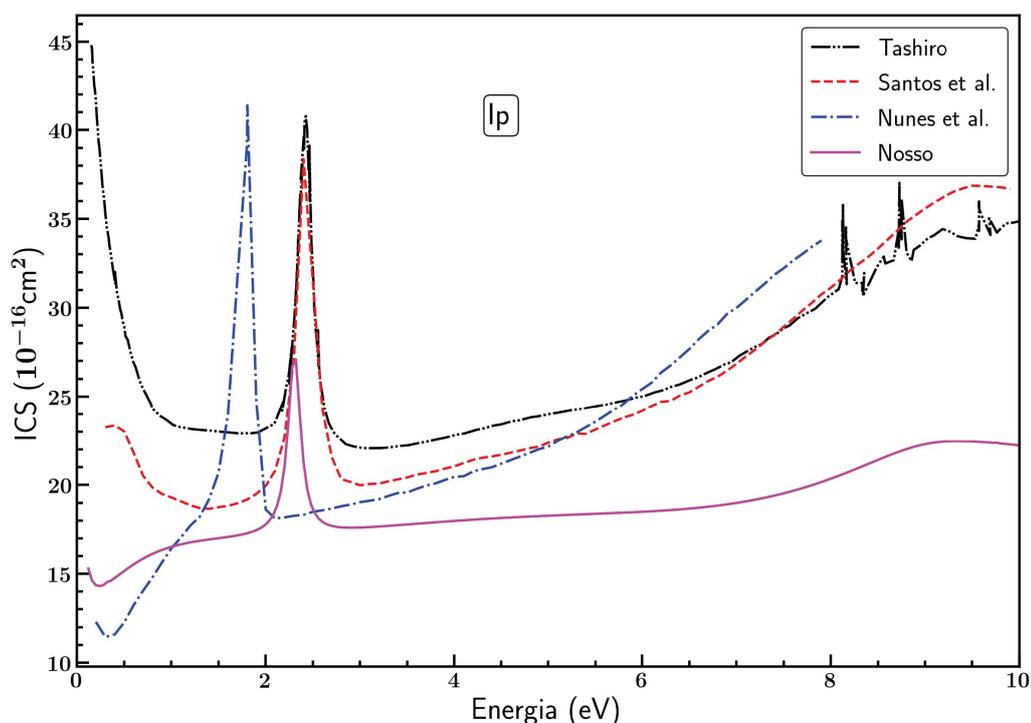


Figura 5.7: Comparação da seção de choque integral no nível SEP, sem a inclusão do efeito do dipolo permanente entre os nossos cálculos (com a inclusão de 30 orbitais virtuais) com os trabalhos de Tashiro [96], Santos et al. [97] e Nunes et al. [98].

Neste trabalho foram apresentados os estudos das interações de elétrons de baixa energia com os isômeros do HClO_2 (HOCl , HOClO e HClOO) e com os confôrmeros da glicina, onde também foi realizado um estudo da mistura térmica desses confôrmeros. Os cálculos das somas das autofases e das seções de choque foram realizados utilizando o método da matriz-R nas aproximações estático troca e estático troca mais polarização, incluindo ou não os efeitos do dipolo de longo alcance.

Para os isômeros foram utilizados três conjuntos de bases distintas para descrever as moléculas isoladas (TZV, 6311G* e cc-pVTZ). O teste da convergência do raio foi realizado onde verificamos que o raio de $10 a_0$ é suficiente para descrever bem o problema. A soma das autofases para os três isômeros HOCl , HOClO e HClOO , sem a inclusão do efeito de polarização (SE) mostrou uma ressonância de forma em torno de 2 eV e os dois primeiros também apresentaram uma ressonância de energia mais alta. Incluindo o efeito de polarização verificamos a formação de um estado ligado, pois a ressonância de baixa energia foi movida para baixo do threshold. Os isômeros HOCl e HOClO apresentaram uma ressonância abaixo de 2 eV enquanto o HClOO apresenta a ressonância de mais baixa energia em 4,5 eV no nível SEP. Nos resultados para as seções de choque diferenciais podemos ver que a escolha do conjunto de bases que descreve a molécula isolada é mais relevante para energias abaixo de 5 eV. Os três isômeros apresentaram seções de choque diferenciais com a mesma magnitude e de comportamento qualitativo semelhante. A seção de choque integral é mais sensível à escolha da base pois ela é escalonada pelo dipolo permanente da molécula e cada base atômica possui um valor de dipolo diferente. Por isso a dependência do dipolo permanente com a base atômica deve ser testada para obter seções de choque integrais confiáveis. A seção de choque integral do confôrmero HOClO é maior do que dos outros isômeros, devido ao seu dipolo permanente de 1,3 D enquanto que para os isômeros HOCl e HClOO as seções de choque integrais são semelhantes pois

possuem dipolos próximos de 0,7 D.

Para a molécula da glicina foram estudados os confôrmeros Ip, IIp, IIn, IIIp, IIIIn e IVn. Todos foram descritos no nível HF/6311G* e os cálculos SE e SEP foram realizados utilizando-se 35 orbitais virtuais. As seções de choque diferenciais e integrais foram obtidas para cada confôrmero separadamente e então a mistura térmica dos confôrmeros foi determinada utilizando-se as populações de Boltzmann calculadas com as energias livre de Gibbs para uma temperatura de 298 K obtidas na literatura. A soma das autofases para os confôrmeros individuais mostrou a presença de uma estrutura ressonante na faixa de 4,2-4,7 eV e outra em torno de 9 eV para os confôrmeros IIp e IIn. Incluindo o efeito de polarização é possível observar ressonâncias de forma associadas com o aprisionamento do elétron do contínuo em um orbital desocupado do tipo π^* do grupo -COOH. A energia da ressonância varia de 1,8 até 2,3 eV, dependendo do confôrmero. Também é possível observar estruturas ressonantes de energia mais altas na faixa de 7,2 até 9,9 eV. O caráter dessas ressonâncias não é bem estabelecido; pode estar relacionado com ressonâncias de caroço excitado ou com o aprisionamento do elétron livre em um orbital desocupado σ^* do grupo OH. A seção de choque integral para a mistura térmica dos confôrmeros da glicina apresentou a ressonância de caráter π^* , mais localizada e intensa, em torno de 1,9 eV e uma segunda ressonância, mais larga, em torno de 9,0 eV, para os cálculos incluindo os efeitos de polarização. A seção de choque diferencial da mistura térmica possui uma magnitude maior que a seção de choque do confôrmero mais estável da glicina (Ip), indicando que no estudo de espalhamento de elétrons com moléculas grandes e com bastante flexibilidade, como os aminoácidos e outras moléculas de interesse biológico, em fase gasosa, deve ser considerada a mistura térmica dos confôrmeros para que se tenha uma boa comparação com as medidas experimentais, quando disponíveis.

- [1] L. Campbell e M. J. Brunger, “Electron collisions in atmospheres”, *International Reviews in Physical Chemistry*, vol. 35, p. 297, 2016.
- [2] A. Luque, U. Ebert e W. Hundsdorfer, “Interaction of streamer discharges in air and other oxygen-nitrogen mixtures”, *Physical Review Letters*, vol. 101, p. 1, 2008.
- [3] D. L. Huestis, S. W. Bougher, J. L. Fox, M. Galand, R. E. Johnson, J. I. Moses e J. C. Pickering, “Cross sections and reaction rates for comparative planetary aeronomy”, *Space Science Reviews*, vol. 139, p. 63, 2008.
- [4] C. A. Barth, “Nitric oxide in the lower thermosphere”, *Planetary and Space Science*, vol. 40, p. 315, 1992.
- [5] O. Witasse, T. Cravens, M. Mendillo, J. Moses, A. Kliore, A. F. Nagy e T. Breus, “Solar system ionospheres”, *Space Science Reviews*, vol. 139, p. 235, 2008.
- [6] C. N. Keller, T. E. Cravens e L. Gan, “A model of the ionosphere of Titan”, *Journal of Geophysical Research: Space Physics*, vol. 97, p. 12117, 1992.
- [7] L. Gan, C. N. Keller e T. E. Cravens, “Electrons in the ionosphere of Titan”, *Journal of Geophysical Research: Space Physics*, vol. 97, p. 12137, 1992.
- [8] T. Y. Brooke, H. A. Weaver, G. Chin, D. Bockelée-Morvan, S. J. Kim e L. H. Xu, “Spectroscopy of Comet Hale-Bopp in the infrared”, *Icarus*, vol. 166, p. 167, 2003.
- [9] A. Fuente, S. García-Burillo, A. Usero, M. Gerin, R. Neri, A. Faure, J. Le Bourlot, M. González-García, J. R. Rizzo, T. Alonso-Albi e J. Tennyson, “On the chemistry and distribution of HOC⁺ in M 82”, *Astronomy & Astrophysics*, vol. 492, p. 675, 2008.
- [10] M. Röllig, N. P. Abel, T. Bell, F. Bensch, J. Black, G. J. Ferland, B. Jonkheid, I. Kamp, M. J. Kaufman, J. L. Bourlot, F. L. Petit, R. Meijerink, O. Morata, V. Ossenkopf, E. Roueff, G. Shaw, M. Spaans, A. Sternberg, J. Stutzki, W.-F. Thi, E. F. van Dishoeck, P. A. M. van Hoof, S. Viti e M. G. Wolfire, “A photon dominated region code comparison study”, *Astronomy & Astrophysics*, vol. 467, p. 187, 2007.
- [11] M. Yan e A. Dalgarno, “H₃⁺ Emission in the Ejecta of SN 1987A”, *The Astrophysical Journal*, vol. 500, p. 1049, 1998.

-
- [12] A. Dalgarno, "Collisions in the ionosphere", vol. 4 of *Advances in Atomic and Molecular Physics*, p. 381, Academic Press, 1968.
- [13] K. Takayanagi e Y. Itikawa, "Elementary processes involving electrons in the ionosphere", *Space Science Reviews*, vol. 11, p. 380, 1970.
- [14] K. Houfek, M. Čížek e J. Horáček, "Dissociative attachment of low-energy electrons to vibrationally excited hydrogen molecules", *Czechoslovak Journal of Physics*, vol. 52, p. 29, 2002.
- [15] A. Fridman e L. A. Kennedy, *Plasma Physics and Engineering*. Taylor & Francis, 2003.
- [16] J. A. Souza-Correia, M. A. Ridenti, C. Oliveira, S. R. Araújo e J. Amorim, "Decomposition of lignin from sugar cane bagasse during ozonation process monitored by optical and mass spectrometries", *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 117, p. 3110, 2013.
- [17] N. Schultz-Jensen, Z. Kádár, A. B. Thomsen, H. Bindslev e F. Leipold, "Plasma-assisted pretreatment of wheat straw for ethanol production", *Applied Biochemistry and Biotechnology*, vol. 165, p. 1010, 2011.
- [18] Y. Chen, A. Aleksandrov e T. M. Orlando, "Probing low-energy electron induced DNA damage using single photon ionization mass spectrometry", *International Journal of Mass Spectrometry*, vol. 277, p. 314, 2008.
- [19] J. A. LaVerne e S. M. Pimblott, "Electron Energy-Loss Distributions in Solid, Dry DNA", *Radiation Research*, vol. 141, p. 208, 1995.
- [20] V. Cobut, Y. Frongillo, J. P. Patau, T. Goulet, M. J. Fraser e J. P. Jay-Gerin, "Monte Carlo simulation of fast electron and proton tracks in liquid water - I. Physical and physicochemical aspects", *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 51, p. 229, 1998.
- [21] B. Boudaïffa, P. Cloutier, D. Hunting, M. A. Huels e L. Sanche, "Resonant formation of DNA strand breaks by low-energy (3 to 20 eV) electrons", *Science*, vol. 287, p. 1658, 2000.
- [22] X. Pan, P. Cloutier, D. Hunting e L. Sanche, "Dissociative Electron Attachment to DNA", *Physical Review Letters*, vol. 90, p. 208102, 2003.
- [23] I. Anusiewicz, M. Sobczyk, J. Berdys-Kochanska, P. Skurski e J. Simons, "A theoretical model for indirect dissociative electron attachment", *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 109, p. 484, 2005.
- [24] J. Simons, "How do low-energy (0.1–2 eV) electrons cause dna strand breaks?", *AIP Conference Proceedings*, vol. 963, p. 256, 2007.
- [25] K. Afatooni, G. A. Gallup e P. D. Burrow, "Electron attachment energies of the DNA bases", *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 102, p. 6205, 1998.
- [26] S. Denifl, S. Ptasińska, M. Probst, J. Hrušák, P. Scheier e T. D. Märk, "Electron attachment to the gas-phase DNA bases cytosine and thymine", *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 108, p. 6562, 2004.

- [27] L. Sanche, “Low energy electron-driven damage in biomolecules”, *The European Physical Journal D*, vol. 35, p. 367, 2005.
- [28] C. Winstead, V. McKoy e S. d’Almeida Sanchez, “Interaction of low-energy electrons with the pyrimidine bases and nucleosides of DNA”, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 127, p. 085105, 2007.
- [29] M. McAllister, M. Smyth, B. Gu, G. A. Tribello e J. Kohanoff, “Understanding the Interaction between Low-Energy Electrons and DNA Nucleotides in Aqueous Solution”, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 6, p. 3091, 2015.
- [30] F. B. Nunes, M. T. do Nascimento Varella, D. F. Pastega, T. C. Freitas, M. A. P. Lima, M. H. F. Bettega e S. d’Almeida Sanchez, “Transient negative ion spectrum of the cytosine-guanine pair”, *The European Physical Journal D*, vol. 71, p. 92, 2017.
- [31] X. Pan e L. Sanche, “Dissociative electron attachment to DNA basic constituents: The phosphate group”, *Chemical Physics Letters*, vol. 421, p. 404, 2006.
- [32] P. D. Burrow, G. A. Gallup e A. Modelli, “Are there π^* shape resonances in electron scattering from phosphate groups?”, *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 112, p. 4106, 2008.
- [33] R. Bhaskaran e M. Sarma, “Low-Energy Electron Interaction with the Phosphate Group in DNA Molecule and the Characteristics of Single-Strand Break Pathways”, *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 119, p. 10130, 2015.
- [34] S. Ptasińska, S. Denifl, P. Scheier e T. D. Märk, “Inelastic electron interaction (attachment/ionization) with deoxyribose”, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 120, p. 8505, 2004.
- [35] C. Winstead e V. McKoy, “Low-energy electron scattering by deoxyribose and related molecules”, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 125, p. 074302, 2006.
- [36] J. Tennyson, “Electron–molecule collision calculations using the R-matrix method”, *Physics Reports*, vol. 491, p. 29, 2010.
- [37] K. Takatsuka e V. McKoy, “Extension of the Schwinger variational principle beyond the static-exchange approximation”, *Physical Review A*, vol. 24, p. 2473, 1981.
- [38] B. I. Schneider e T. N. Rescigno, “Complex Kohn variational method: Application to low-energy electron-molecule collisions”, *Physical Review A*, vol. 37, p. 3749, 1988.
- [39] F. A. Gianturco e R. R. Lucchese, “One-electron resonances and computed cross sections in electron scattering from the benzene molecule”, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 108, p. 6144, 1998.
- [40] M.-T. Lee, L. M. Brescansin e L. E. Machado, “Elastic scattering of electrons by-GeH₄ in the low- and intermediate-energy range”, *Physical Review A*, vol. 59, p. 1208, 1999.
- [41] E. P. Wigner, “Resonance Reactions”, *Physical Review*, vol. 70, p. 606, 1946.
- [42] E. P. Wigner e L. Eisenbud, “Higher angular momenta and long range interaction in resonance reactions”, *Physical Review*, vol. 72, p. 29, 1947.

-
- [43] P. G. Burke, A. Hibbert e W. D. Robb, “Electron scattering by complex atoms”, *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, vol. 4, p. 153, 1971.
- [44] P. Burke, “The R-matrix method in atomic physics”, *Computer Physics Communications*, vol. 6, p. 288, 1973.
- [45] P. G. Burke e W. D. Robb, “The R-matrix theory of atomic processes”, *Advances in Atomic and Molecular Physics*, vol. 11, p. 143, 1976.
- [46] B. Schneider, “R-matrix theory for electron-atom and electron-molecule collisions using analytic basis set expansions”, *Chemical Physics Letters*, vol. 31, p. 237, 1975.
- [47] B. I. Schneider e P. J. Hay, “Elastic scattering of electrons from F₂: An R-matrix calculation”, *Physical Review A*, vol. 13, p. 2049, 1976.
- [48] P. G. Burke, I. Mackey e I. Shimamura, “R-matrix theory of electron-molecule scattering”, *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, vol. 10, p. 2497, 1977.
- [49] L. A. Morgan, J. Tennyson e C. J. Gillan, “The UK molecular R-matrix codes”, *Computer Physics Communications*, vol. 114, p. 120, 1998.
- [50] I. Levine, *Quantum Chemistry*. Pearson Prentice Hall, 2009.
- [51] A. Szabo e N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications, 1996.
- [52] S. F. Boys, “Electronic Wave Functions. I. A General Method of Calculation for the Stationary States of Any Molecular System”, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 200, p. 542, 1950.
- [53] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*. USA: John Wiley & Sons, 2006.
- [54] C. Joachain, *Quantum collision theory*. North-Holland, 1975.
- [55] P. G. Burke, *R-Matrix Theory of Atomic Collisions: Application to Atomic, Molecular and Optical Processes (Springer Series on Atomic, Optical, and Plasma Physics)*. Springer, 2011.
- [56] P. G. Burke, *Atomic and Molecular Processes: an R-Matrix Approach*. CRC Press, 1993.
- [57] C. Bloch, “Une formulation unifiée de la théorie des réactions nucléaires”, *Nuclear Physics*, vol. 4, p. 503, 1957.
- [58] A. M. Arthurs, A. Dalgarno e D. R. Bates, “The theory of scattering by a rigid rotator”, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 256, p. 540, 1960.
- [59] P. G. Burke e H. M. Schey, “Elastic Scattering of Low-Energy Electrons by Atomic Hydrogen”, *Physical Review*, vol. 126, p. 147, 1962.
- [60] M. A. Crees, “ASYPCK, a program for calculating asymptotic solutions of the coupled equations of electron collision theory”, *Computer Physics Communications*, vol. 19, p. 103, 1980.

-
- [61] M. A. Crees, "ASYPCK2, an extended version of ASYPCK", *Computer Physics Communications*, vol. 23, p. 181, 1981.
- [62] M. Gailitis, "New forms of asymptotic expansions for wavefunctions of charged-particle scattering", *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, vol. 9, p. 843, 1976.
- [63] C. J. Noble e R. K. Nesbet, "CFASYM, a program for the calculation of the asymptotic solutions of the coupled equations of electron collision theory", *Computer Physics Communications*, vol. 33, p. 399, 1984.
- [64] N. Sanna e F. Gianturco, "Differential cross sections for electron/positron scattering from polyatomic molecules", *Computer Physics Communications*, vol. 114, p. 142, 1998.
- [65] G. J. Schulz, "Resonances in electron impact on diatomic molecules", *Reviews of Modern Physics*, vol. 45, p. 423, 1973.
- [66] J. Tennyson e C. J. Noble, "RESON-A program for the detection and fitting of Breit-Wigner resonances", *Computer Physics Communications*, vol. 33, p. 421, 1984.
- [67] T. N. Rescigno, B. H. Lengsfeld, C. W. McCurdy e S. D. Parker, "Ab initio description of polarization in low-energy electron collisions with polar molecules: Application to electron-NH₃ scattering", *Physical Review A*, vol. 45, p. 7800, 1992.
- [68] S. Tonzani e C. H. Greene, "Electron-molecule scattering calculations in a 3D finite element R-matrix approach", *Journal of Chemical Physics*, vol. 122, p. 014111, 2005.
- [69] S. Tonzani, "FERM3D: A finite element R-matrix electron molecule scattering code", *Computer Physics Communications*, vol. 176, p. 146, 2007.
- [70] M. J. Molina e F. S. Rowland, "Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: Chlorine atom-catalysed destruction of ozone", *Nature*, vol. 249, p. 810, 1974.
- [71] J. C. Farman, B. G. Gardiner e J. D. Shanklin, "Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction", *Nature*, vol. 315, p. 207, 1985.
- [72] R. A. Cox, "Chemical Kinetics and Atmospheric Chemistry: Role of Data Evaluation", *Chemical Reviews*, vol. 103, p. 4533, 2003.
- [73] M. Weissman, L. G. S. Shum, S. P. Heneghan e S. W. Benson, "Thermochemical considerations regarding the reactions HO₂ + Cl and HO + Cl", *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 85, p. 2863, 1981.
- [74] C. L. Lin, "Temperature dependence of the rate constant for the reaction OH + H₂S", *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 14, p. 593, 1982.
- [75] F. C. Cattell e R. A. Cox, "Pressure dependence of the reactions of HO₂ with Cl and ClO", *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2*, vol. 82, p. 1413, 1986.

- [76] M. P. McGrath, K. C. Clemitshaw, F. S. Rowland e W. J. Hehre, "Structures, relative stabilities, and vibrational spectra of isomers of chlorine oxide dimer (Cl_2O_2): the role of the chlorine oxide dimer in antarctic ozone depleting mechanisms", *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 94, p. 6126, 1990.
- [77] A. G. Turner e J. Oleksik, "Theoretical study of valence isomerization in the HOCl_2 system", *Inorganica Chimica Acta*, vol. 180, p. 15, 1991.
- [78] T. J. Lee e A. P. Rendell, "Ab initio characterization of peroxyhypochlorous acid: implications for atmospheric chemistry", *Journal of Physical Chemistry*, vol. 97, p. 6999, 1993.
- [79] J. S. Francisco, S. P. Sander, T. J. Lee e A. P. Rendell, "Structures, relative stabilities, and spectra of isomers of HClO_2 ", *Journal of Physical Chemistry*, vol. 98, p. 5644, 1994.
- [80] D. H. Phillips e G. E. Quelch, "Normal-Valent ClO_nX Compounds for $n=2, 3$ and $\text{X}=\text{Cl}, \text{H}$: An MCSCF Investigation", *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, p. 11270, 1996.
- [81] K. Johnsson, A. Engdahl e B. Nelander, "IR and Photodecomposition Spectroscopic Study of HOClO and HClO_2 in Argon Matrices", *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, p. 3923, 1996.
- [82] R. Sumathi e S. D. Peyerimhoff, "Density Functional Characterization of $[\text{HClO}_2]$ Potential Energy Surface", *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 103, p. 7515, 1999.
- [83] T. Yoshinobu, N. Akai, A. Kawai e K. Shibuya, "Neon matrix-isolation infrared spectrum of HOCl measured upon the VUV-light irradiation of an HCl/O_2 mixture", *Chemical Physics Letters*, vol. 477, p. 70, 2009.
- [84] G. L. C. de Souza. Comunicação Privada.
- [85] H. J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby e M. Schütz, "Molpro: A general-purpose quantum chemistry program package", *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, vol. 2, p. 242, 2012.
- [86] R. S. Zhu, Z. F. Xu e M. C. Lin, "Ab initio studies of ClO_x reactions. I. Kinetics and mechanism for the $\text{OH}+\text{ClO}$ reaction", *The Journal of Chemical Physics*, vol. 116, p. 7452, 2002.
- [87] D. Chakraborty e S. Manogaran, "Vibrational analysis of glycine zwitterion – an ab initio study", *Chemical Physics Letters*, vol. 294, p. 56, 1998.
- [88] L. F. Pacios, O. Gálvez e P. C. Gómez, "Intramolecular effects and relative stabilities of conformers of gaseous glycine", *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 105, p. 5232, may 2001.
- [89] A. G. Császár, "Conformers of Gaseous Glycine", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 114, p. 9568, 1992.

-
- [90] H.-W. Ke, L. Rao, X. Xu e Y.-J. Yan, “Theoretical study of glycine conformers”, *Journal of Theoretical and Computational Chemistry*, vol. 07, p. 889, 2008.
- [91] I. Amelio, F. Cutruzzolá, A. Antonov, M. Agostini e G. Melino, “Serine and glycine metabolism in cancer”, *Trends in Biochemical Sciences*, vol. 39, p. 191, 2014.
- [92] K. Aflatooni, B. Hitt, G. A. Gallup e P. D. Burrow, “Temporary anion states of selected amino acids”, *Journal of Chemical Physics*, vol. 115, p. 6489, 2001.
- [93] S. Gohlke, A. Rosa, E. Illenberger, F. Brüning e M. A. Huels, “Formation of anion fragments from gas-phase glycine by low energy (0-15 eV) electron impact”, *Journal of Chemical Physics*, vol. 116, p. 10164, 2002.
- [94] S. Ptasinska, S. Deniff, A. Abedi, P. Scheier e T. D. Mark, “Dissociative electron attachment to gas-phase glycine”, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 377, p. 1115, 2003.
- [95] A. M. Scheer, P. Mozejko, G. A. Gallup e P. D. Burrow, “Total dissociative electron attachment cross sections of selected amino acids”, *Journal of Chemical Physics*, vol. 126, p. 174301, 2007.
- [96] M. Tashiro, “Electron scattering from gas-phase glycine molecules”, *Journal of Chemical Physics*, vol. 129, p. 164308, 2008.
- [97] J. S. dos Santos, R. F. da Costa e M. T. do N. Varella, “Low-energy electron collisions with glycine”, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 136, p. 084307, 2012.
- [98] F. B. Nunes, M. H. F. Bettega e S. d’Almeida Sanchez, “Positron and electron scattering by glycine and alanine: Shape resonances and methylation effect”, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 145, p. 214313, 2016.
- [99] M. M. Fujimoto, J. Tennyson e S. E. Michelin, “Low-energy electron collisions with the alanine molecule”, *European Physical Journal D*, vol. 68, p. 67, 2014.
- [100] M. M. Fujimoto, E. V. R. de Lima e J. Tennyson, “Averaged electron collision cross sections for thermal mixtures of α -alanine conformers in the gas phase”, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 49, p. 215201, 2016.