

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
MURILO DE OLIVEIRA SILVA

ESPALHAMENTO ELÁSTICO DE
ELÉTRONS POR MOLÉCULAS: ESTUDO
DO EFEITO DA METILAÇÃO NAS
MOLÉCULAS DE ACETAMIDA E
FORMAMIDA

CURITIBA
2020

MURILO DE OLIVEIRA SILVA

ESPALHAMENTO ELÁSTICO DE
ELÉTRONS POR MOLÉCULAS: ESTUDO
DO EFEITO DA METILAÇÃO NAS
MOLÉCULAS DE ACETAMIDA E
FORMAMIDA

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

Orientador: Prof. Dr. Márcio Henrique Franco Bettega.

Coorientador: Prof. Dr. Sérgio d'Almeida Sanchez.

CURITIBA
2020

CATALOGAÇÃO NA FONTE – SIBI/UFPR

S586e

Silva, Murilo de Oliveira

Espalhamento elástico de elétrons por moléculas: estudo do efeito da metilação nas moléculas de acetamida e formamida [recurso eletrônico]/ Murilo de Oliveira Silva. Curitiba, 2020.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Paraná, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Márcio Henrique Franco Bettega

Coorientador: Prof. Dr. Sérgio d'Almeida Sanchez

1. Espalhamento elétron-molécula. 2. Física. I. Bettega, Márcio Henrique Franco. II. Sanchez, Sérgio d'Almeida. I. Título.

CDD 539.758

Bibliotecária: Vilma Machado CRB9/1563



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE 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 **MURILO DE OLIVEIRA SILVA** intitulada: "**Espalhamento elástico de elétrons por moléculas: estudo do efeito da metilação nas moléculas de acetamida e formamida**", sob orientação do Prof. Dr. MARCIO HENRIQUE FRANCO BETTEGA, que após terem inquirido o aluno e realizada 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, 17 de Fevereiro de 2020.


MARCIO HENRIQUE FRANCO BETTEGA

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)


GABRIEL LUIZ CRUZ DE SOUZA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO)


ROMARLY FERNANDES DA COSTA

Avaliador Interno (FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC)

Agradecimentos

- Agradeço ao meu orientador prof. Dr. Márcio Henrique Franco Bettega, o qual adquiri admiração enquanto pessoa e profissionalmente. Também agradeço ao meu co-orientador, prof. Dr. Sérgio d'Almeida Sanchez, pelas conversas, pelas dúvidas sanadas durante o seu período de férias e nos 45 minutos do segundo tempo para a defesa.
- A prof. Dra. Alessandra e ao prof. Dr. Rodrigo Mossanek pelas correções e conselhos após a pré-defesa, que foram muito importantes para conseguir seguir até a defesa final.
- A prof. Dr. Romarly pelos conselhos durante a defesa, e pela extensa correção que fora acatada integralmente. Ao prof. Dr. Gabriel pelo “olhar químico” durante a defesa e após ela.
- As meninas Giseli e Letícia e ao Rafael, pelas inúmeras dúvidas sanadas. Em especial a Giseli, pela co-co-orientação, por me guiar em todos os passos dados durante o mestrado. Por se mostrar humana e me aconselhar a seguir o doutorado.
- Aos colegas do Grupo Física Atômica e Molecular.
- Aos amigos que fiz durante o mestrado devido a correria das disciplinas, dos quais cito o Danilo, Jhenifer, Kaike, Menon e Peru. Em especial ao Menon e Peru, pelas discussões, café, saídas, entre outras inúmeras coisas.
- Aos amigos do PPGF, Talitha, Aluízio e Arturo.
- Ao secretário Leandro, por sempre se mostrar pró ativo a atender os alunos do PPGF.
- Aos meus pais, Maurício e Méri, mesmo nunca tendo acesso a Universidade e devido a isso, não fazem ideia do que faço, me apoiaram durante o mestrado. Sou eternamente grato e espero poder retribuir todo esse apoio.
- Aos amigos que moraram comigo durante esses dois anos, em especial a Alexia, Miriã e Jéssica.
- Ao Davi, amigo que fiz durante a vinda a capital. Que muito me ajudou a conhecer a cidade e, passar pelas dificuldades e que ainda continua me auxiliando. Você tem um grande coração, meu amigo.
- Aos Vi(c)tor's pelas conversas humanas sempre após o almoço acompanhada de uma bela xícara de café.
- A todos àqueles que fazem ciência, que visam o crescimento do País e acreditam numa educação pública e de qualidade. Pois só aqueles que utilizam da Educação pública sabem o quanto ela é importante.
- Ao prof. Dr. Carlos de Carvalho, pelo suporte computacional.
- Ao CNPq, pelo pequeno apoio financeiro, mas que fora suficiente para me manter na capital.

À minha falecida avó, que mesmo só concluindo o primeiro ano do ensino fundamental, sabia que a Educação levava à lugares altos.

RESUMO

A metilação tem sido amplamente estudada em aplicações médicas, pois pesquisas recentes mostram que a desregularidade da quantidade de metilação presente no *DNA* está relacionada com a presença de cânceres e tumores. Desse modo, para os fins dessa pesquisa, foi realizado cálculos para o espalhamento de elétrons pelas moléculas de formamida (CH_3NO) e acetamida (CH_3CONH_2), buscando-se estudar o efeito da metilação na posição da ressonância das moléculas. As moléculas de formamida e acetamida possuem o grupo amida presente em suas estruturas, o qual é amplamente encontrado em proteínas e polipeptídeos. Dessa forma, a presente investigação é de grande interesse. Nesse estudo as moléculas foram descritas na aproximação de núcleos fixos (Born-Oppenheimer), por meio do método de Hartree-Fock. Em relação ao cálculo de espalhamento, foi utilizado o método Multicanal de Schwinger, implementado com os pseudopotenciais de Bachelet, Hamann e Schlüter. Os cálculos estão apresentados em dois níveis de aproximação, sendo o Estático-Troca e o Estático-Troca mais Polarização. Para auxiliar os cálculos, utilizou-se uma lei empírica de escala, a fim de estimar e caracterizar a ressonância das moléculas. Com a introdução de um ou dois grupos metil nas moléculas de acetamida e formamida, são obtidas a N-metilacetamida ($\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$, NMA) e a N-dimetilacetamida ($\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$, DMA), ambas para a acetamida, respectivamente; para a formamida, obtém-se as moléculas de N-metilformamida (HCONHCH_3 , NMF) e N-dimetilformamida ($(\text{CH}_3)_2\text{NCOH}$, DMF). Devido ao efeito substitucional do grupo metil, observou-se a estabilização ou desestabilização na posição da ressonância das moléculas de acetamida e formamida. Também foram realizados cálculos para espalhamento de pósitrons pela molécula de formamida, e os resultados foram comparados com aqueles obtidos para o espalhamento de elétrons pela formamida. Devida à ausência de dados de espalhamento de pósitrons pela formamida, os resultados foram comparados com o espalhamento de pósitrons pelas moléculas de ácido fórmico e formaldeído. Além da busca pela compreensão do efeito da metilação na ressonância das moléculas citadas acima, foram estudados outros dois sistemas, sendo eles, a etilenodiamina ($\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$) e dimetildiazeno ($\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3$). Foi realizada a comparação destes resultados com outros disponíveis na literatura. Observou-se que os resultados para a etilenodiamina apresentaram bom acordo com os resultados comparados. Diferentemente, para a molécula de dimetildiazeno houve uma discordância na posição da ressonância em relação aos dados comparados.

Palavras-chave: Espalhamento de elétrons, Método Multicanal de Schwinger, Metilação, Formamida, Acetamida.

ABSTRACT

Methylation has been widely studied in medical applications, as recent research shows that the unevenness of the amount of methylation present in DNA is related to the presence of cancers and tumors. Thus, for the purposes of this research, calculations were made for the scattering of electrons by the molecules of formamide (CH_3NO) and acetamide (CH_3CONH_2), seeking to study the effect of methylation on the resonance position of the molecules. The formamide and acetamide molecules have the amide group present in their structures, which is widely found in proteins and polypeptides. Thus, the present investigation is of great interest. In this study, the molecules were described in the approximation of fixed nuclei (Born-Oppenheimer), using the Hartree-Fock method. Regarding the spreading calculation, Schwinger's Multichannel method was used, implemented with the pseudopotentials of Bachelet, Hamann and Schlüter. The calculations are presented in two levels of approximation, the Static-Exchange and the Static-Exchange plus Polarization. To aid the calculations, an empirical law of scale was used in order to estimate and characterize the resonance of the molecules. With the introduction of one or two methyl groups in the acetamide and formamide molecules, N-methylacetamide ($\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$), NMA) and N-dimethylacetamide ($\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$, DMA) are obtained, both for acetamide, respectively; for formamide, the molecules of N-methylformamide (HCONHCH_3 , NMF) and N-dimethylformamide ($(\text{CH}_3)_2\text{NCOH}$, DMF) are obtained. Due to the substitutional effect of the methyl group, stabilization or destabilization was observed at the position of the resonance of the acetamide and formamide molecules. Calculations were also performed for scattering positrons by the formamide molecule, and the results were compared with those obtained for scattering electrons by formamide. Due to the absence of positron scattering data by formamide, the results were compared with positron scattering by formic acid and formaldehyde molecules. In addition to seeking to understand the effect of methylation on the resonance of the molecules mentioned above, two other systems were studied, namely, ethylenediamine ($\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$) and dimethyldiazene ($\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3$). These results were compared with others available in the literature. It was observed that the results for ethylenediamine showed good agreement with the compared results. Differently, for the dimethyldiazene molecule, there was a disagreement in the position of the resonance in relation to the compared data.

Keywords: Electron-Scattering, Schwinger Multichannel Method, Methylation, Formamide, Acetamide.

Lista de Figuras

1.1	Figura representando a quebra das fitas simples e dupla do DNA. A parte superior (A) apresenta a quebra da fita dupla (DSBs, do inglês double strand breaks), ao meio (B) representa a quebra da fita simples (SSBs, do inglês single strand breaks), por fim, na parte inferior (C) tem-se a perda da forma superenrolada do DNA. (Figura retirada da referência [9])	22
1.2	Representação esquemática do mecanismo de dissociação, sendo apresentada a captura eletrônica dissociativa em função de uma coordenada reativa arbitrária. (Figura adaptada da referência [11])	23
1.3	Fórmula estrutural das moléculas de: a) Formamida (HCONH_2). b) Acetamida (CH_3CONH_2).	25
3.1	Representação de uma partícula com momento inicial k_i incidindo em uma molécula alvo estacionária. Logo após a colisão, a partícula do contínuo é espalhada por um ângulo θ e passa a ter um momento final k_f . A partícula espalhada é coletada por um detector.	38
3.2	Ilustração das coordenadas utilizadas na Eq. (3.3).	39
3.3	Ilustração da condição assintótica dada pela Eq. (3.3) e pela Eq. (3.17). Onda plana incidente com vetor de onda k_i e onda esférica emergente.	42
3.4	Representação do efeito da função de onda radial livre. Figura superior a) representa um potencial repulsivo e figura inferior b) representa um potencial atrativo. Figura retirada de [16].	47
3.5	Polinômios de Legendre para $l = 1, 2$ e 3 . Para $l = 1$ têm-se um mínimo em 90° ; em $l = 2$ têm-se dois mínimos em 55° e 126° ; e, por fim, em $l = 3$ têm-se três mínimos em 39° , 90° e 141°	48
3.6	Gráfico de $u(r)$ em função de r . A figura superior do lado esquerdo a) apresenta o potencial repulsivo, a figura superior do lado direito b) apresenta o potencial atrativo e a figura inferior c) apresenta uma atração maior. Figura retirada da referência [60].	49
3.7	Representação da mudança de coordenadas do referencial da molécula (coordenadas sem linha) para o referencial de laboratório (coordenadas com linha), com os ângulos de Euler.	60

3.8	Representação dos vetores de onda do elétron do contínuo, sendo \mathbf{k}_i e \mathbf{k}_f os vetores de onda inicial e final, consecutivamente. O vetor $\Delta\mathbf{K} \sim 1 - \cos(\theta)$ representa a transferência de momento linear para o alvo.	61
3.9	Representação do espalhamento por uma esfera rígida. Sendo R o raio da esfera, b o parâmetro de impacto da partícula incidente (linha cheia) e θ é o ângulo de espalhamento.	63
3.10	Esquema da formação da ressonância, devido ao potencial efetivo.	65
3.11	Representação de uma ressonância na seção de choque integral. (Figura adaptada da referência [16].)	65
4.1	Estruturas otimizadas (em MP2/aug-cc-pVDZ) das moléculas de: a) Formamida (HCONH_2). b) N-dimetilformamida ($(\text{CH}_3)_2\text{NCOH}$).	70
4.2	Estruturas otimizadas (em MP2/aug-cc-pVDZ) dos confôrmers da NMF.	70
4.3	Seção de choque integral nas aproximações SE (linha tracejada preta) e SEP (linha cheia vermelha) comparadas com os resultados obtidos por Bettega, M. H. F. [85]. O autor utilizou o método SMC para o espalhamento de elétrons pela molécula de Formamida.	73
4.4	Decomposição por simetria da seção de choque integral nas aproximações SE (linha tracejada preta) e SEP (linha cheia vermelha). Na Figura do lado esquerdo temos a simetria A' e ao lado direito a simetria A''	73
4.5	Representação do LUMO (simetria a'') obtida no cálculo Hartree-Fock. Representação gerada através do software Macmolplt [91]).	74
4.6	Seção de choque diferencial elástica para as energias de 5, 7, 8 e 10 eV nas aproximações SE, SEP e SEP+Born.	75
4.7	Seção de choque integral elástica nas aproximações SE (linha tracejada preta) e SEP (linha cheia vermelha) para a molécula de N-dimetilformamida.	76
4.8	Decomposição da seção de choque integral elástica por simetria nas aproximações SE (linha tracejada preta) e SEP (linha cheia vermelha). Na Figura do lado esquerdo temos a simetria A' e ao lado direito a simetria A''	77
4.9	Representação do LUMO (simetria a'') obtida no cálculo Hartree-Fock. Representação gerada através do software MacmolpPlt [91]).	77
4.10	Seção de choque diferencial elástica para as energias de 5, 7, 8 e 10 eV nas aproximações SE (linha tracejada preta) e SEP (linha cheia vermelha).	78
4.11	Seção de choque integral elástica nas aproximações SE (linhas tracejadas) e SEP (linhas cheias) para os confôrmers da molécula de N-metilformamida. Note que as linhas da cor preta são do confôrmere <i>trans</i> -Staggered, da cor vermelha são do confôrmere <i>trans</i> -Eclipsed, a cor verde são do confôrmere <i>cis</i> -Staggered e, por fim, a cor azul representam o confôrmere <i>cis</i> -Eclipsed.	79

4.12	Decomposição por simetria da seção de choque integral elástica nas aproximações SE e SEP. É importante notar que as linhas tracejadas são respectivas da aproximação SE e as linhas cheias da aproximação SEP. Na Figura ao lado esquerdo temos a simetria A' e ao lado direito a simetria A'' . Ver o texto para acompanhar a discussão.	80
4.13	Representação do a) LUMO para o confômero <i>cis</i> -Eclipsed (simetria a''), b) LUMO para o confômero <i>cis</i> -Staggered (simetria a''), c) LUMO para o confômero <i>trans</i> -Eclipsed (simetria a'') e d) LUMO para o confômero <i>trans</i> -Staggered (simetria a'') obtidas no cálculo Hartree-Fock. Representações geradas através do software Macmolplt [91]).	81
4.14	Seção de choque diferencial elástica para as energias de 5, 7, 8 e 10 eV nas aproximações SE e SEP para o confômero <i>trans</i> -Staggered.	82
4.15	Seção de choque diferencial elástica para as energias de 5, 7, 8 e 10 eV nas aproximações SE e SEP para o confômero <i>trans</i> -Eclipsed.	83
4.16	Seção de choque diferencial elástica para as energias de 5, 7, 8 e 10 eV nas aproximações SE e SEP para o confômero <i>cis</i> -Eclipsed.	83
4.17	Seção de choque diferencial elástica para as energias de 5, 7, 8 e 10 eV nas aproximações SE e SEP para o confômero <i>cis</i> -Staggered.	84
4.18	Seção de choque diferencial elástica para as energias de 5, 7, 8 e 10 eV na aproximação SEP para os quatro confômeros. As cores referentes aos confômeros são: cor preta para o confômero <i>trans</i> -Staggered, cor vermelha para o confômero <i>trans</i> -Eclipsed, cor verde para o confômero <i>cis</i> -Staggered e cor azul para o confômero <i>cis</i> -Eclipsed.	85
4.19	Seção de choque para a simetria ressonante (A'') nas aproximações SE (lado direito) e SEP (lado esquerdo). As cores das curvas para cada molécula são: Formamida (cor preta), NMF- <i>trans</i> -Staggered (cor verde), NMF- <i>trans</i> -Eclipsed (cor azul), NMF- <i>cis</i> -Staggered (cor amarela), NMF- <i>cis</i> -Eclipsed (cor magenta) e DMF (cor vermelha).	86
4.20	Densidade eletrônica das moléculas de: a) Formamida (CH_3NO). b) N-dimetilformamida ($(\text{CH}_3)_2\text{NCOH}$). Na imagem da densidade eletrônica, a cor azul indica densidade de carga negativa, a cor vermelha positiva e a verde nula.	89
4.21	Densidade eletrônica dos confômeros da NMF. Na imagem da densidade eletrônica, a cor azul indica densidade de carga negativa, a cor vermelha positiva e a verde nula.	89
5.1	Fórmula estrutural das moléculas de: a) Acetamida (CH_3CONH_2). b) N-dimetilacetamida ($\text{CH}_3\text{CN}(\text{CH}_3)_2$).	93
5.2	Fórmula estrutural dos confômeros da <i>cis</i> -NMA.	93
5.3	Fórmula estrutural dos confômeros da <i>trans</i> -NMA.	94

5.4	Seção de choque integral elástica nas aproximações SE (linha tracejada preta) e SEP (linha cheia vermelha) para a molécula de Acetamida.	96
5.5	Seção de choque integral elástica por decomposição em simetria nas aproximações SE (linha tracejada preta) e SEP (linha cheia vermelha). Na Figura do lado esquerdo temos a simetria A' e ao lado direito a simetria A''	97
5.6	Representação do LUMO (simetria a''), obtida no cálculo Hartree-Fock. Representações geradas através do software Macmolplt [91]).	97
5.7	Seção de choque diferencial elástica para as energias de 5, 7, 8 e 10 eV nas aproximações SE (linha tracejada preta), SEP (linha cheia vermelha) e SEP+Born (linha cheia verde).	98
5.8	Seção de choque integral elástica nas aproximações SE (linha tracejada preta) e SEP (linha cheia vermelha) para a molécula de N-dimetilacetamida.	99
5.9	Seção de choque integral elástica por simetria nas aproximações SE (linha tracejada preta) e SEP (linha cheia vermelha). Na Figura do lado esquerdo têm-se a simetria A' e ao lado direito a simetria A''	100
5.10	Representação do LUMO (simetria a'') obtida no cálculo Hartree-Fock. Representação gerada através do software Macmolplt [91]).	100
5.11	Seção de choque diferencial elástica para as energias de 5, 7, 8 e 10 eV nas aproximações SE (linha tracejada preta), SEP (linha cheia vermelha) e SEP+Born (linha cheia verde).	101
5.12	Seção de choque integral elástica na aproximação SE para os confômeros <i>cis</i> da molécula de N-metilacetamida. As cores das curvas referentes para as moléculas são: preta para o confômero <i>cis-cis</i> ; vermelha para o confômero <i>cis-trans</i> ; verde para o confômero <i>trans-cis</i> e azul para o confômero <i>trans-trans</i>	102
5.13	Seção de choque integral nas aproximações SE e SEP para o confômero <i>cis-trans</i> do grupo <i>cis</i> -NMA.	103
5.14	Decomposição por simetria da seção de choque integral na aproximação SE dos confômeros do grupo <i>cis</i> -NMA. Na Figura do lado esquerdo têm-se a simetria A' e ao lado direito a simetria A''	104
5.15	Decomposição por simetria da seção de choque integral elástica nas aproximações SE e SEP para o confômero <i>cis-trans</i> . Na Figura do lado esquerdo temos a simetria A' e ao lado direito a simetria A''	104
5.16	Representação do LUMO (simetria a'') do confômero <i>cis-trans</i> do grupo <i>cis</i> -NMA, obtida no cálculo Hartree-Fock. Representação gerada através do software Macmolplt [91]).	105

5.17	Seção de choque diferencial elástica para as energias de 5, 7, 8 e 10 eV na aproximação SE. O confômero <i>cis-cis</i> é representado pela linha tracejada preta, o confômero <i>cis-trans</i> pela linha tracejada vermelha, o confômero <i>trans-cis</i> pela linha tracejada verde e o confômero <i>trans-trans</i> pela linha tracejada azul.	105
5.18	Seção de choque diferencial elástica para as energias de 5, 7, 8 e 10 eV nas aproximações SE e SEP para o confômero <i>cis-trans</i> do grupo <i>cis-NMA</i>	106
5.19	Seção de choque integral elástica na aproximação SE para o grupo <i>trans-NMA</i> . A cor azul representa o confômero <i>cis-cis</i> ; magenta o confômero <i>cis-trans</i> ; verde o confômero <i>trans-cis</i> e, azul o confômero <i>trans-trans</i>	107
5.20	Seção de choque integral elástica nas aproximações SE e SEP para o confômero <i>cis-trans</i> do grupo <i>trans-NMA</i>	107
5.21	Seção de choque integral elástica por decomposição em simetria na aproximação SE para os confômeros do grupo <i>trans-NMA</i> . Na Figura do lado esquerdo têm-se a simetria A' e ao lado direito a simetria A'' . A cor azul representa o confômero <i>cis-cis</i> ; magenta o confômero <i>cis-trans</i> ; verde o confômero <i>trans-cis</i> e, azul o confômero <i>trans-trans</i>	108
5.22	Seção de choque integral elástica por decomposição em simetria do confômero <i>cis-trans</i> para o grupo <i>trans-NMA</i> . Na Figura do lado esquerdo têm-se a simetria A' e ao lado direito a simetria A''	108
5.23	Representação do LUMO (simetria a''), obtida no cálculo Hartree-Fock, para o confômero <i>cis-trans</i> do grupo <i>trans-NMA</i> . Representação gerada através do software Macmolplt [91]).	109
5.24	Seção de choque diferencial elástica para as energias de 5, 7, 8 e 10 eV na aproximação SE para os confômeros do grupo <i>trans-NMA</i> . A cor azul representa o confômero <i>cis-cis</i> ; magenta o confômero <i>cis-trans</i> ; verde o confômero <i>trans-cis</i> e, azul o confômero <i>trans-trans</i>	110
5.25	Seção de choque diferencial elástica para as energias de 5, 7, 8 e 10 eV nas aproximações SE e SEP para o confômero <i>cis-trans</i> do grupo <i>trans-NMA</i> . Ver o texto para acompanhar a discussão.	110
5.26	Seção de choque para a simetria ressonante (A'') nas aproximações SE (lado direito) e SEP (lado esquerdo). As cores das curvas para cada molécula são: Acetamida (cor preta), <i>cis-trans</i> grupo <i>cis-NMA</i> (cor verde), <i>cis-trans</i> do grupo <i>trans-NMA</i> (cor magenta) e DMF (cor vermelha).	112
5.27	Densidade eletrônica das moléculas de a) Acetamida, dos confômeros <i>cis-trans</i> do grupo b) <i>cis</i> e c) <i>trans</i> e, d) DMA. Na imagem da densidade eletrônica, a cor azul indica densidade de carga negativa, a cor vermelha positiva e a verde nula.	115

6.1	Fórmula estrutural das moléculas de: a) Etilenodiamina ($C_2H_4(NH_2)_2$). b) Dimetildiazeno ($CH_3N_2CH_3$)	117
6.2	Seção de choque integral nas aproximações SE (linha tracejada preta), SEP (linha cheia vermelha), SEP+FE (linha cheia magenta) comparada com os resultados obtidos por Souza, G. L. C. [53] (linha cheia verde) para a molécula de etilenodiamina.	119
6.3	Decomposição por simetria da seção de choque integral nas aproximações SE (linha tracejada preta), SEP (linha cheia vermelha) e SEP+FE (linha cheia magenta), em comparação com os resultados obtidos por Souza, G. L. C. [53] (linha cheia verde) para a molécula de etilenodiamina. Os cálculos foram realizados no grupo pontual C_{2h} , deste modo, a molécula apresenta quatro representações irredutíveis, sendo elas A_g , A_u , B_g e B_u	120
6.4	Seção de choque diferencial para as energias de 2, 4, 6, 8, 10 e 12 eV nas aproximações SE, SEP e SEP+FE, realizando uma comparação com os resultados de Souza, G. L. C para a molécula de etilenodiamina. O autor reporta um padrão de onda- f em 10 eV. [53]	121
6.5	Seção de choque para $l = 0$ (onda parcial s , figura superior) e a autofase para a mesma (figura inferior).	122
6.6	Seção de choque integral elástica nas aproximações SE (linha tracejada preta), SEP (linha cheia vermelha) e SEP+FE (linha cheia magenta) juntamente com os resultados obtidos por Souza, G. L. C. [53] (linha cheia verde) para a molécula de dimetildiazeno.	123
6.7	Decomposição por simetria da seção de choque integral nas aproximações SE (linha tracejada preta), SEP (linha cheia vermelha) e SEP+FE (linha cheia magenta), comparando com os resultados de Souza, G. L. C. [53] (linha cheia verde) para a molécula de dimetildiazeno.	124
6.8	Representação do LUMO (simetria b_g) obtida no cálculo Hartree-Fock. A figura foi gerada utilizando o software Macmolplt [91]).	125
6.9	Seção de choque diferencial elástica para as energias de 2, 4, 5, 8, 10 e 12 eV nas aproximações SE, SEP e SEP+FE, realizando uma comparação com os resultados de Souza, G. L. C. [53] para a molécula de dimetildiazeno.	126
6.10	Seção de choque para $l = 0$ (onda parcial s , figura superior) e a autofase para a mesma (figura inferior).	126
7.1	Fórmula estrutural das moléculas de: a) formamida (CH_3NO), b) formaldeído (CH_2O) e c) ácido fórmico ($HCOOH$)	128

7.2	Seção de choque integral elástica para o espalhamento de pósitrons pela molécula de Formamida nas aproximações SP (linha cheia preta) e SP + Born (linha cheia verde), juntamente, comparando com os resultados de elétrons na aproximação SEP (linha cheia vermelha); com o espalhamento de pósitrons pelas moléculas de ácido fórmico na aproximação SP + Born (linha cheia amarela) obtidos por Zecca <i>et al.</i> [52] e formaldeído (linha cheia ciano) obtidos por Zecca <i>et al.</i> [117]. Ler o texto para acompanhar a discussão.	130
7.3	Seção de choque integral por simetria na aproximação SP. Na figura do lado esquerdo têm-se a simetria A' e ao lado direito a simetria A''	131
7.4	Autofase (figura superior) e seção de choque para a onda- s ($l = 0$, figura inferior).	131
7.5	Seção de choque diferencial para as energias de 3, 5, 7 e 10 eV na aproximação SP + Born (linha cheia verde) em comparação com os resultados para o cálculo de elétrons na aproximações SEP (linha cheia vermelha) e SEP+Born (linha cheia azul).	132
A.1	Seção de choque integral elástica nas aproximações SE (figura superior) e SEP (figura inferior) para as moléculas estudadas nesta seção. Representação da cor das curvas dadas por: Formamida (cor preta), NMF- <i>trans</i> -Staggered (cor verde), NMF- <i>trans</i> -Eclipsed (cor azul), NMF- <i>cis</i> -Staggered (cor amarela), NMF- <i>cis</i> -Eclipsed (cor magenta) e DMF (cor vermelha).	94
A.2	Seção de choque de transferência de momento (SCTM) na aproximação SEP. Formamida (cor preta), NMF- <i>trans</i> -Staggered (cor verde), NMF- <i>trans</i> -Eclipsed (cor azul), NMF- <i>cis</i> -Staggered (cor amarela), NMF- <i>cis</i> -Eclipsed (cor magenta) e DMF (cor vermelha).	94
A.3	Seção de choque diferencial elástica para as energias 5, 7, 8 e 10 eV nas aproximações SE. A linha da cor preta é referente a molécula de formamida, cor verde referente ao confômero NMF- <i>trans</i> -Staggered, cor azul do confômero NMF- <i>trans</i> -Eclipsed, cor amarela do confômero NMF- <i>cis</i> -Staggered, cor magenta representa o confômero NMF- <i>cis</i> -Eclipsed, e por fim, a representação da molécula de DMF é a cor vermelha.	95
A.4	Seção de choque diferencial elástica para as energias de 5, 7, 8 e 10 eV nas aproximações SEP. A curva da cor preta é referente a molécula de formamida, cor verde referente ao confômero NMF- <i>trans</i> -Staggered, cor azul do confômero NMF- <i>trans</i> -Eclipsed, cor amarela do confômero NMF- <i>cis</i> -Staggered, cor magenta representa o confômero NMF- <i>cis</i> -Eclipsed, e por fim, a representação da molécula de DMF é a cor vermelha.	96

A.5	Seção de choque diferencial elástica para a energias de 5, 7, 8 e 10 eV na aproximação SEP+Born. A curva da cor preta é referente a molécula de formamida, cor verde referente ao confômero NMF- <i>trans</i> -Staggered, cor azul do confômero NMF- <i>trans</i> -Eclipsed, cor amarela do confômero NMF- <i>cis</i> -Staggered, cor magenta representa o confômero NMF- <i>cis</i> -Eclipsed, e por fim, a representação da molécula de DMF é a cor vermelha.	96
B.1	Seção de choque integral elástica nas aproximações SE (figura superior) e SEP (figura inferior) para as moléculas estudadas nesta seção. Ver texto para acompanhar a discussão. A molécula de acetamida é representada pela cor preta, a cor magenta é referente ao confômero <i>cis-trans</i> do grupo <i>trans</i> -NMA, a cor verde é atribuído ao confômero <i>cis-trans</i> do grupo <i>cis</i> -NMA e a cor vermelha é referente a molécula DMA.	99
B.2	Seção de choque de transferência de momento (SCTM) na aproximação SEP. A molécula de acetamida é representada pela cor preta, a cor magenta é referente ao confômero <i>cis-trans</i> do grupo <i>trans</i> -NMA, a cor verde é atribuído ao confômero <i>cis-trans</i> do grupo <i>cis</i> -NMA e a cor vermelha é referente a molécula DMA.	99
B.3	Seção de choque diferencial elástica para a energias de 5, 7, 8 e 10 eV na aproximação SE. A molécula de acetamida é representada pela cor preta, a cor magenta é referente ao confômero <i>cis-trans</i> do grupo <i>trans</i> -NMA, a cor verde é atribuído ao confômero <i>cis-trans</i> do grupo <i>cis</i> -NMA e a cor vermelha é referente a molécula DMA.	100
B.4	Seção de choque diferencial elástica para a energias de 5, 7, 8 e 10 eV na aproximação SEP. A molécula de acetamida é representada pela cor preta, a cor magenta é referente ao confômero <i>cis-trans</i> do grupo <i>trans</i> -NMA, a cor verde é atribuída ao confômero <i>cis-trans</i> do grupo <i>cis</i> -NMA e a cor vermelha é referente a molécula DMA.	100
B.5	Seção de choque diferencial elástica para a energias de 5, 7, 8 e 10 eV na aproximação SEP+Born. A molécula de acetamida é representada pela cor preta, a cor magenta é referente ao confômero <i>cis-trans</i> do grupo <i>trans</i> -NMA, a cor verde é atribuído ao confômero <i>cis-trans</i> do grupo <i>cis</i> -NMA e a cor vermelha é referente a molécula DMA.	102

Lista de Tabelas

2.1	Tempos típicos (dados em segundos)	30
2.2	Tipo da função cartesiana	36
4.1	Expoentes das funções gaussianas cartesianas usadas para descrever os átomos utilizando a base 5s5p2d.	71
4.2	Expoentes e coeficientes das funções gaussianas cartesianas usadas para descrever os átomos de Hidrogênio presentes nas moléculas.	71
4.3	Dados utilizados para o cálculo de espalhamento das moléculas consideradas neste estudo.	71
4.4	Momento de dipolo das moléculas.	72
4.5	Energia total das moléculas obtidas utilizando a base aug-cc-pVDZ/MP2 (unidades dadas em Hartree).	72
4.6	Comparação da posição da ressonância na aproximação SEP e pela lei empírica de escala (em eV).	81
4.7	Comparação da posição da ressonância nas aproximações SE e SEP com a lei empírica de escala (posições dadas em eV).	85
4.8	Comparação da posição da ressonância nas aproximações SE e SEP com a lei de escala (posições dadas em eV) e a largura da ressonância (medida em eV).	87
5.1	Dados utilizados para o cálculo de espalhamento das moléculas.	94
5.2	Momento de dipolo das moléculas. Na primeira coluna tem-se as moléculas estudadas, na segunda e terceira colunas têm-se o momento de dipolo calculado neste trabalho e o momento de dipolo experimental, respectivamente.	95
5.3	Energia total obtida no nível de teoria MP2/aug-cc-pVDZ das moléculas (unidades dadas em Hartree).	95

5.4	Comparação da posição da ressonância nas aproximações SE e SEP com a lei de escala (posições dadas em eV). Na primeira coluna têm-se a respectiva molécula, a segunda e a terceira colunas apresentam os resultado dos cálculos realizados na aproximação SE e SEP, respectivamente e, por último, na quarta coluna têm-se a posição estimada via lei empírica de escala dada pela Eq. (3.112) com os coeficientes retirados da referência [77] e apresentados na seção 3.11. A quinta coluna apresenta a largura da ressonância (medida em eV).	113
6.1	Dados utilizados para cálculo de espalhamento das moléculas, no qual empregou-se funções do tipo $5s5p2d$	118
6.2	Dados utilizados para o cálculo de espalhamento das moléculas, no qual empregou-se funções extras nos átomos de Nitrogênio.	118
6.3	Comparação da posição das ressonâncias por decomposição de simetria da ICS (posição da ressonância dada em eV).	121
6.4	Comparação da posição da ressonância (em eV).	125
7.1	Configurações geradas para o cálculo de espalhamento de pósitrons pela molécula de Formamida.	129
A.1	Comparação do padrão de onda dominante. Primeira coluna refere-se à molécula estudada, segunda e terceira colunas corresponde à energia de 8 eV, respectivamente, e quarta e quinta colunas são referentes à energia de 10 eV. .	95
A.2	Valores de l_{SMC} utilizados na correção do dipolo de cada molécula (procedimento Born-closure). Na primeira coluna temos a molécula estudada, da segunda coluna à sexta coluna temos na primeira linha o valor da energia e, abaixo a partir da segunda linha em diante temos os valores de l_{SMC} utilizado.	97
B.1	Comparação do padrão de onda dominante. Na primeira coluna temos a molécula estudada, na segunda e terceira colunas temos o padrão referente a aproximação SE e, na quarta e quinta colunas temos o padrão referente a aproximação SEP.	101
B.2	Valores de l_{SMC} utilizados na correção do dipolo de cada molécula (procedimento Born-closure). Na primeira coluna encontra-se a molécula estudada; da segunda coluna à sexta coluna têm-se na primeira linha o valor da energia e, abaixo, a partir da segunda linha em diante, têm-se os valores l_{SMC} utilizados.	101

Sumário

1	Introdução	21
1.1	A Motivação	21
1.2	O Método	24
1.3	O Trabalho	25
1.4	Pósitrons	27
1.5	A Organização	28
2	Descrição teórica da molécula alvo	29
2.1	Aproximação de Born-Oppenheimer	29
2.2	Método Hartree-Fock	31
3	Descrição do método de espalhamento	37
3.1	Descrição do Espalhamento	37
3.2	Equação de Lippmann-Schwinger	38
3.3	Princípio Variacional de Schwinger	42
3.4	Método das ondas parciais	44
3.5	Método Multicanal de Schwinger	49
3.6	Aproximações Estático-Troca e Estático-Troca mais Polarização	55
3.6.1	Estático-troca	55
3.6.2	Estático-troca mais Polarização	56
3.7	Orbitais virtuais melhorados e Orbitais virtuais modificados	57
3.8	Pseudopotenciais	58
3.9	Mudança de referencial	59
3.10	Efeito do Potencial de Dipolo Elétrico	62
3.11	Efeito de Ressonância	64
3.12	O SMC para o espalhamento de pósitrons	66
4	Efeito da metilação na ressonância da molécula de Formamida	68
4.1	Introdução - Formamida e metiladas	68
4.2	Procedimentos Computacionais	69

4.3	Resultados e discussões - Formamida	72
4.4	Resultados e discussões - N-dimetilformamida	76
4.5	Resultados e discussões - N-metilformamida	79
4.6	Análise da metilação na posição da ressonância da Formamida	86
5	Efeito da metilação na ressonância na molécula de Acetamida	91
5.1	Introdução - Acetamida e metiladas	91
5.2	Procedimentos Computacionais	92
5.3	Resultados e Discussões - Acetamida	96
5.4	Resultados e Discussões - N-dimetilacetamida	99
5.5	Resultados e Discussões - N-metilacetamida	102
5.6	Análise da metilação na posição da ressonância da Acetamida	112
6	Espalhamento de elétrons pelas moléculas de Etilenodiamina e Dimetildiazeno	116
6.1	Introdução	116
6.2	Procedimentos Computacionais	117
6.3	Resultados e Discussões - Etilenodiamina	119
6.4	Resultados e Discussões - Dimetildiazeno	123
7	Espalhamento de pósitrons pela molécula de Formamida	128
7.1	Resultados e Discussões	129
8	Considerações finais	134
A	Discussões gerais: metilação na molécula de Formamida	93
B	Discussões gerais: metilação na molécula de Acetamida	98
	Referências	103

Capítulo 1

Introdução

1.1 A Motivação

Há inúmeras aplicações cotidianas do espalhamento de elétrons por moléculas, sobretudo nas áreas da Indústria e da Biologia. Na área industrial, uma das aplicações relacionadas ao espalhamento de elétrons pode ser encontrada nos denominados plasmas de processamento ou plasmas frios [1, 2, 3, 4, 5], como são comumente chamados; sendo esses utilizados na fabricação de dispositivos microeletrônicos. Os referidos plasmas são obtidos quando uma pequena quantidade de gás é colocada numa câmara de vácuo e submetida a um campo eletromagnético alternado, ocorrendo ionização. Assim, os elétrons são acelerados pelo campo eletromagnético, gerando espécies secundárias, podendo estas ser íons, elétrons, radicais livres, entre outros.

Como se sabe, os processos de colisões são responsáveis por transferência de energia e, desse modo, no meio das descargas elétricas são gerados fenômenos químicos altamente reativos. Esses fenômenos são responsáveis por processos de corrosão controlada (*etching*) [6], recobrimento de superfícies (*coating*) [4, 6], deposição de filmes poliméricos (*polymerazation*), nitretação de superfícies (*nitriding*) e descontaminação e esterilização de materiais (*cleaning*) [7, 8, 6]. Essas técnicas acarretam algumas mudanças químicas e físicas nas superfícies dos materiais que são expostos aos plasmas, como por exemplo a dureza, resistência, composição do material, entre outras possíveis mudanças. Para otimizar esses processos, faz-se necessário conhecer o que ocorre durante a colisão através do estudo das seções de choque que caracterizam o processo de colisão entre o elétron incidente e as moléculas do gás, e que podem ser obtidas experimentalmente ou teoricamente.

Em aplicações biológicas, Boudaïffa *et al.* [9] descobriram que as fitas simples e duplas do *DNA* podem ser quebradas por elétrons de baixa energia (1 a 20 eV). Segundo os autores, a quebra se inicia devido ao aprisionamento de elétrons do contínuo. Com isso, formam-se os íons transientes que eventualmente podem ocasionar a quebra nas cadeias do *DNA*. Esse efeito pode ser visto na Fig. 1.1, que apresenta uma relação entre o dano causado ao *DNA* e a

energia cinética do elétron incidente.

Ainda na Fig. 1.1, o pico presente em torno de 10 eV representa a quebra das fitas simples e duplas do *DNA*, sendo que nesta energia o valor medido para a quebra da dupla e simples fitas foi de $2 \cdot 10^{-4}$ e $8 \cdot 10^{-4}$ por elétron incidente, respectivamente. Segundo os autores, as quebras observadas abaixo de 14 eV dão-se pelo aprisionamento do elétron do contínuo em alguma região do *DNA*. O processo de dissociação¹ por captura eletrônica (DEA, do inglês *Dissociative Electron Attachment*) é mediado pela formação de uma ressonância², fazendo-se importante ressaltar que o aprisionamento do elétron em algum componente do *DNA* é independente da estrutura molecular [12], dessa forma, é possível estudar as subunidades individuais do *DNA* ao invés da estrutura como um todo.

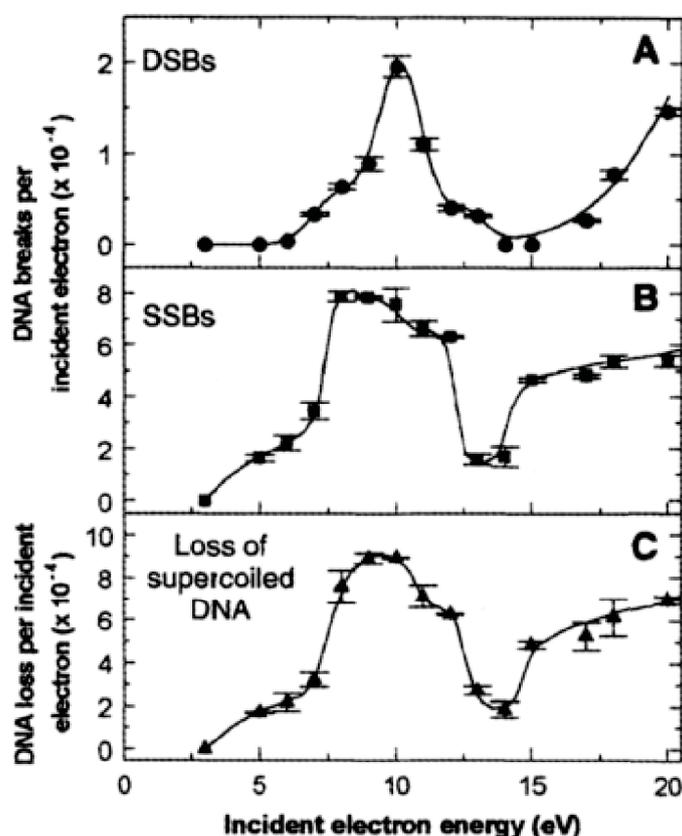


Figura 1.1: Figura representando a quebra das fitas simples e dupla do *DNA*. A parte superior (A) apresenta a quebra da fita dupla (DSBs, do inglês *double strand breaks*), ao meio (B) representa a quebra da fita simples (SSBs, do inglês *single strand breaks*), por fim, na parte inferior (C) tem-se a perda da forma superenrolada do *DNA*. (Figura retirada da referência [9])

A ressonância pode ser classificada como sendo de forma, caroço excitado ou de Feshbach,

¹Maiores detalhes sobre o processo dissociativo por captura eletrônica podem ser encontrados nos trabalhos [10, 11]

²Uma ressonância é a formação de um estado metaestável, em outras palavras, consiste na formação de um íon negativo temporário. Mais detalhes serão descritos posteriormente neste trabalho.

variando-se de acordo com o mecanismo de aprisionamento do elétron na molécula, de modo que já foi observado que danos causados ao tecido do *DNA* em energias menores que 4 eV são mediados por uma ressonância de forma [13], enquanto que entre energias de 4 a 10 eV, são provenientes da ressonância de Feshbach, que causa lesões ao *DNA* [11].

O processo de dissociação (DEA), segundo Anusiewicz *et al.* [10], ocorre de duas maneiras, sendo elas direta e indireta. Pode-se entender o processo direto com o auxílio da Fig. 1.2, em que apresenta curvas de energia potencial em função de alguma coordenada reativa que dê origem uma dissociação. A molécula inicialmente está na curva do estado fundamental e ao capturar o elétron num orbital σ^* há mudança na dinâmica dos núcleos, passando assim para a curva de energia de potencial σ^* dissociativa, levando a dissociação.

Para o DEA indireto, a molécula inicialmente no estado fundamental, captura o elétron do contínuo num orbital desocupado π^* . Após a captura a molécula passa a ter $(N + 1)$ -elétrons. Diante disso, a molécula passa a ser governada pela curva π^* não dissociativa, havendo possibilidade de ocorrer a intersecção com a curva dissociativa σ^* , também composto por $(N + 1)$ -elétrons e, conseqüentemente, ocorre a dissociação. A intersecção entre a curva da energia potencial σ^* e a curva do estado neutro da molécula, estabiliza³ o conjunto e^- -molécula e pode ocorrer a dissociação.

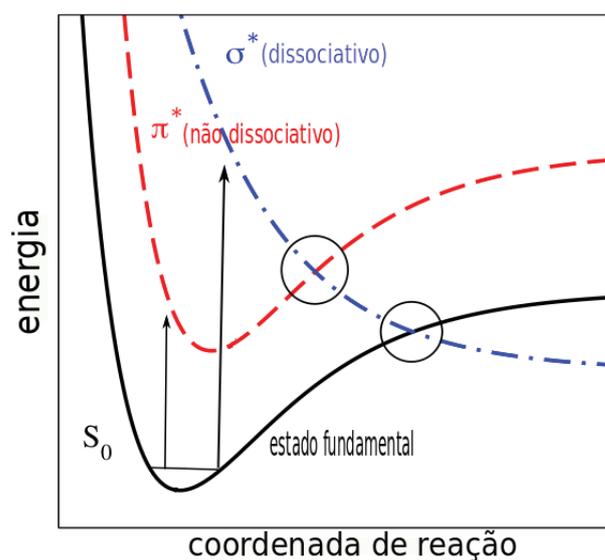


Figura 1.2: Representação esquemática do mecanismo de dissociação, sendo apresentada a captura eletrônica dissociativa em função de uma coordenada reativa arbitrária. (Figura adaptada da referência [11])

³Ao ocorrer este cruzamento, o conjunto e^- -molécula passa a ter energia menor que o alvo no seu estado fundamental, desse modo, a partícula incidente não será mais ejetada para o contínuo.

1.2 O Método

O estudo que envolve o espalhamento é complexo de se modelar, pois é um problema de muitos corpos, não sendo possível encontrar uma solução exata para a Equação de Schrödinger. Deste modo, para os fins desse estudo, recorreu-se a aproximações para que o sistema pudesse ser descrito [14, 15, 16].

Como o sistema se trata de uma molécula alvo e um elétron incidente, foi inicialmente descrito o alvo molecular. Para isso, foi utilizada a aproximação de Hartree-Fock (HF), a fim de obter-se os auto estados de N -elétrons do alvo, bem como a energia total do estado fundamental. A aproximação de Hartree-Fock considera a aproximação de núcleos fixos, conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer [17, 18, 19]. O HF é um método variacional, visto que, a energia total é o funcional e os spins-orbitais são parâmetros variacionais, de modo que os spins-orbitais sejam ortonormais. Com isso, procura-se o melhor conjunto de spins-orbitais, que venha a minimizar o valor da energia total. Assim, obtém-se um conjunto de equações integro-diferenciais não lineares acopladas, sendo essas de difícil resolução. Para contornar tal dificuldade, é introduzida uma expansão de base conhecida nos orbitais moleculares, transformando o problema de equações integro-diferenciais em um problema matricial. Dessa forma, os orbitais moleculares podem ser descritos como combinações lineares de orbitais atômicos, representados por funções Gaussianas-Cartesianas [20].

Para o processo de espalhamento, utilizamos o Método Multicanal de Schwinger (SMC) [21, 22] implementado com pseudopotenciais (SMCPP) [23]. Neste caso, o potencial gerado pelos núcleos e elétrons de caroço é substituído pelos pseudopotenciais. O intuito do uso dos PP é de diminuir o tempo de cálculo e o esforço computacional. Já o SMC, por sua vez, é uma extensão do Princípio Variacional de Schwinger [24]. Há três contribuições no potencial efetivo de interação, sendo a: a estática; na qual considera-se a nuvem eletrônica rígida; a de troca, que considera a indistinguibilidade do elétron do contínuo com os elétrons da molécula alvo; e a de polarização, que considera a deformação da nuvem eletrônica devido à presença do elétron do contínuo. Assim, o método permite a inclusão dos efeitos do potencial estático, de troca e também de polarização, todos de forma *ab initio*, sendo aplicável a moléculas de geometria arbitrária. O método também utiliza a função de Green, em que carrega as condições de contorno do problema. Sendo assim, a função de onda de base não necessita satisfazer nenhuma condição de contorno [15, 25].

As funções de base no método SMC são utilizadas em duas aproximações, sendo a primeira a Estático-Troca (SE, do inglês *Static-Exchange*), em que é levado em conta o efeito de troca de elétrons devido a sua indistinguibilidade e a interação coulombiana entre o elétron do contínuo e o alvo. Através dessa aproximação pode-se, inicialmente, mapear a presença de ressonâncias. A segunda aproximação, conhecida como Estático-Troca mais Polarização (SEP, do inglês *Static-Exchange plus Polarization*), considera o efeito de polarização devido ao campo

elétrico do elétron incidente que deforma a nuvem eletrônica da molécula alvo.

1.3 O Trabalho

Através da motivação abordada inicialmente, podemos compreender a importância de estudar o espalhamento de elétrons por moléculas. Por meio da seção anterior, foi apresentada uma breve introdução qualitativa dos métodos - com suas aproximações - utilizados nesta pesquisa, os quais serão posteriormente descritos com maior riqueza de detalhes.

Logo, este estudo visa apresentar resultados de seções de choque para cálculo de espalhamento de elétrons pelas moléculas de acetamida (CH_3CONH_2) e formamida (HCONH_2), sendo que a estrutura molecular destas são mostradas na Fig. 1.3. Essas moléculas são precursoras de compostos orgânicos nitrogenados que são amplamente encontrados em proteínas e polipeptídeos [26]. Foi também estudado o efeito que a metilação causa na posição da ressonância dessas moléculas.

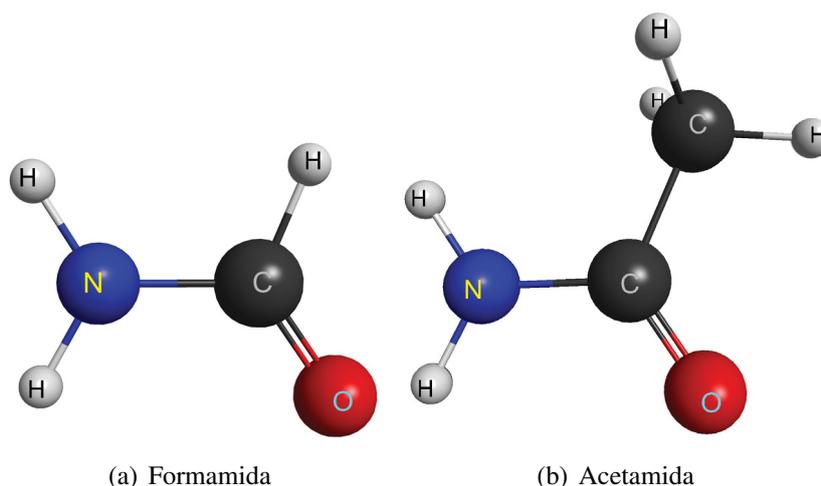


Figura 1.3: Fórmula estrutural das moléculas de: a) Formamida (HCONH_2). b) Acetamida (CH_3CONH_2).

O interesse no estudo do efeito da metilação está relacionado com a epigenética⁴ que ocorre no *DNA*. A metilação do *DNA* é responsável por controlar diversas funções do genoma, sendo essencial durante a morfogênese⁵ para que ocorra o desenvolvimento normal do genoma. Dentre essas funções, podemos citar: recombinação durante a meiose, controle da replicação, estabilização e manutenção da expressão genética, entre outras [27]. Verificou-se que padrões aberrantes de metilação no *DNA* - sendo a hipometilação⁶ ou hipermetilação⁷- podem ser

⁴Mudança que acontece nos genes sem alterar o código genético.

⁵Morfogênese significa “desenvolvimento da forma” e relacionado com moléculas são as que induzem a diferenciação ou proliferação celular.

⁶Redução da metilação.

⁷Metilação excessiva.

prejudiciais às células cancerosas, transformando-as em células malignas [28].

Pesquisas recentes mostram que mudanças epigenéticas nos genes das abelhas, por exemplo, alteram os seus comportamentos devido a metilação [29]. Os resultados a respeito da alteração do comportamento das abelhas devido ao efeito da metilação do *DNA* em seus cérebros auxiliam a compreender questões comportamentais mais complexas em seres humanos, como a memória, respostas ao estresse, aprendizado, entre outros [29]. Também há pesquisas que indicam que o nível da metilação no *DNA* das abelhas favorecem a memória delas. Devido à semelhança entre abelhas e seres humanos em formar memórias complexas, elas se tornam grandes candidatas a ser estudadas para promover auxílio na compreensão da memória do ser humano [30].

O efeito da metilação, além disso, também é utilizado para se estimar a idade dos cães em equivalência à idade humana: quanto mais os seres humanos envelhecem mais grupos de metila são adicionados ao *DNA* e, através disso, cientistas estabeleceram um parâmetro que envolve as alterações na frequência e padrões da metilação no *DNA* que resulta numa equação que permite estimar a idade do cão [31].

Na literatura, faz-se possível encontrar pesquisas científicas associadas com o estudo do efeito que a metilação acarreta na posição da ressonância de moléculas. Por exemplo, com a adição do grupo metil na estrutura molecular da citosina e formação da 5-metilcitosina, verificou-se que a adição do grupo metil desestabiliza⁸ a posição da ressonância da citosina [32]. Também são encontrados resultados do efeito da metilação na posição da ressonância do benzeno. Com a adição do grupo metil na estrutura molecular do benzeno, faz-se possível obter a molécula de tolueno. Dessa forma, observou-se que a adição do grupo metil tende a estabilizar a posição da ressonância, uma vez que a ressonância do tolueno se encontra em energia mais baixa quando comparada com a posição da ressonância da molécula de benzeno [33].

Para as moléculas de acetamida e formamida, são adicionados grupos metil aos átomos de Nitrogênio. Adicionando-se um grupo metil na molécula de formamida, obtêm-se a molécula de N-metilformamida (CH_3NHCOH , NMF), tendo sido estudados quatro confôrmers com base na referência [26]. Com a adição de dois grupos metil na estrutura molecular da formamida obtemos a molécula de N-dimetilformamida ($(\text{CH}_3)_2\text{NCOH}$, DMF). Já a partir da molécula de acetamida (CH_3CONH_2), realizando-se a adição do metil no átomo de Nitrogênio obtêm-se a N-metilacetamida ($\text{CH}_3\text{NHCOCH}_3$, NMA), tendo sido estudados, nesse caso, quatro confôrmers *cis* e quatro confôrmers *trans*. Com a adição de dois grupos metil no átomo de Nitrogênio têm-se a molécula de N-dimetilacetamida ($(\text{CH}_3)_2\text{NCOCH}_3$, DMA).

Faz-se importante salientar que as moléculas anteriormente mencionadas pertencem ao grupo pontual de simetria C_s , e a geometria molecular foi otimizada no mesmo grupo pontual. Também vale ressaltar que os cálculos foram realizados para energias de incidência de até 10

⁸Se o efeito substitucional da metilação altera a posição da ressonância e esta passa a se encontrar em mais baixa energia, dizemos que o efeito da metilação estabilizou a posição da ressonância; caso contrário, se a posição da ressonância se encontra em mais alta energia, dizemos que a ressonância foi desestabilizada.

eV.

Como as moléculas estudadas possuem ligações simples e duplas, encontram-se ressonâncias do tipo π^* oriundas das ligações duplas. Para fins comparativos com outros trabalhos, foram utilizados resultados provenientes de cálculos teóricos e experimentos, encontrados na literatura para o espalhamento de elétrons pela molécula de formamida e para a posição da ressonância no caso das moléculas de acetamida e N-metilformamida. Os resultados obtidos nesse estudo, por sua vez, apresentaram bom acordo com os resultados disponíveis na literatura. Para as demais moléculas, não existem dados referentes ao espalhamento elástico de elétrons para que uma comparação pudesse ser estabelecida.

O foco principal deste trabalho é verificar o efeito substitucional na posição da ressonância das moléculas de acetamida e formamida. Adicionalmente, foram realizados cálculos para outros dois sistemas, sendo eles, as moléculas de etilenodiamina e dimetildiazeno. As mesmas apresentam resultados teóricos disponíveis na literatura para o espalhamento de elétrons e, portanto, apresentamos as devidas comparações.

1.4 Pósitrons

O foco deste trabalho ao envolver o espalhamento de elétrons é o estudo do efeito da metilação nas moléculas de acetamida e formamida, como mencionado anteriormente. Contudo, cálculos para espalhamento de pósitrons também foram realizados para a molécula de formamida. Para isso, faz-se imprescindível a apresentação da motivação do estudo de espalhamento de pósitrons e a posterior demonstração do método utilizado para realizar os referidos cálculos.

O pósitron, antipartícula do elétron, foi proposto teoricamente por Paul Dirac em 1928 [34, 35] e verificado experimentalmente por Carl Anderson em 1932 [36]. Vale ressaltar que o pósitron foi a primeira antipartícula descoberta e também a mais abundante entre elas [37]. Atualmente, há inúmeras aplicações da interação de pósitrons com a matéria, que vão desde a área industrial [38, 39, 40, 41], onde é utilizada a aniquilação do pósitron para investigar a cristalização da superfície de materiais; à área da saúde [42, 43, 44] e também na Astronomia onde se estuda a distribuição do pósitron nas galáxias, como também a sua propagação e aniquilação no meio interestelar [45, 46].

Um dos fenômenos oriundos da interação do pósitron com a matéria está na formação do positrônio (Ps), sendo este considerado um “pseudo-átomo”, pois o pósitron “rouba” um elétron da matéria formando um estado ligado do par pósitron-elétron. Quando o Ps se aniquila ocorre a emissão de raios gama. Além disso, o estudo do pósitron e do processo de aniquilação foi um impulso para o desenvolvimento do PET (do inglês, *Positron Emission Tomography*) [43] na área da medicina, sendo o PET responsável pelo estudo de diagnóstico de câncer, Alzheimer, entre outras doenças. Também se estimou que dentre toda a radiação produzida no PET, 80% é proveniente da aniquilação pósitron-elétron [47, 48].

Geralmente, no fenômeno de aniquilação, o pósitron colide com os elétrons das camadas mais externas na molécula. Isso acontece porque a colisão entre pósitron e elétrons ocorre com mais frequência nos elétrons que estão presos à molécula [49] e, devido à carga positiva no núcleo, esse repele o pósitron, dificultando o acesso aos elétrons mais internos.

Faz-se importante denotar que o interesse nas simulações do caminho que o pósitron realiza no corpo humano têm crescido de forma exponencial e, para dados de entrada de alguns códigos feitos, esses dependem das seções de choque de colisões de pósitrons [50, 51, 37].

Desta forma, foram realizados os cálculos para espalhamento de pósitrons pela molécula de formamida, sendo esses então comparados com os cálculos realizados para o espalhamento de elétrons pela formamida. Devido à ausência de informações acerca do espalhamento de pósitrons pela molécula de formamida na literatura, neste estudo foi realizada uma comparação com a molécula de ácido fórmico presente no trabalho dos autores Zecca *et al.* [52]. Frisa-se que, diferentemente da formação da ressonância no cálculo de elétrons, para pósitrons nunca foi observado a formação da ressonância de forma, uma vez que o potencial resultante da soma do potencial molecular com a barreira de momento angular não é suficiente para permitir o aprisionamento temporário do pósitron [48].

1.5 A Organização

Este estudo encontra-se dividido da seguinte maneira: o capítulo 2 apresenta a descrição teórica da molécula alvo; o capítulo 3 aborda a descrição do método de espalhamento utilizado neste trabalho, onde se encontra a descrição do método SMC; os capítulos 4 e 5 apresentam os resultados obtidos para o cálculo das moléculas de formamida e acetamida, e ao final dessas seções, são trazidos os resultados comparativos para as respectivas moléculas e suas derivadas.

Também foram analisados outros dois sistemas: sendo as moléculas de etilenodiamina e dimetildiazeno. Assim, no capítulo 6, apresentamos os resultados obtidos para os cálculos realizados para ambos os sistemas realizando uma comparação com resultados teóricos obtidos por Souza, G. L. C. [53]. Ademais, foram feitos cálculos de espalhamento de pósitrons pela molécula de formamida. Devido à ausência de dados na literatura para espalhamento de pósitrons pela molécula de formamida, foram utilizados dados de espalhamento pela molécula de ácido fórmico reportado pelos autores Zecca *et al.* [52], sendo realizada uma comparação entre os resultados, colocada no capítulo 7. Por fim, no capítulo 8, foram apresentadas as considerações finais desta dissertação.

Capítulo 2

Descrição teórica da molécula alvo

Neste capítulo será apresentado o ferramental matemático utilizado para descrever a molécula alvo. Para isso, abordar-se-á o método Hartree-Fock, que tem a finalidade de descrever a energia e a função de onda da molécula (sistema multieletrônico) no estado fundamental, utilizando a aproximação Born-Oppenheimer. É importante ressaltar que neste trabalho estão sendo empregadas as unidades atômicas, de modo que, $\hbar = e = m_e = 1$, sendo \hbar a constante de Planck dividido por 2π , e é a carga elementar e m_e é a massa do elétron. Consequentemente, as unidades de energia e seção de choque são 1 hartree e raio de Bohr ao quadrado ($1 a_0^2 = 0,280028 \text{ \AA}^2$) [17], consecutivamente.

2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Sabe-se que a determinação de qualquer solução exata para a equação de Schrödinger em problemas de muitos corpos é extremamente difícil, havendo a necessidade de se utilizar algumas aproximações para poder resolvê-la.

Na aproximação de Born-Oppenheimer [17], leva-se em consideração que a massa do núcleo é significativamente maior que a massa do elétron e, conseqüentemente, os movimentos de vibração e rotação possuem tempos característicos muito maiores que o tempo característico do movimento eletrônico (colisão e excitação eletrônica), onde os tempos característicos de colisão para a molécula de N_2 podem ser vistos na Tab. 2.1¹. Importante comentar que o tempo de colisão presente na Tab. 2.1 é para o caso do espalhamento não ressonante.

¹Tabela retirada da referência [54].

Tabela 2.1: Tempos típicos (dados em segundos)

	N_2	Típico
Colisão (1 eV)	1×10^{-16}	1×10^{-16}
Colisão (30 eV)	3×10^{-17}	2×10^{-17}
Excitação eletrônica	4×10^{-17}	5×10^{-17}
Rotação	1×10^{-12}	1×10^{-12}
Vibração	1×10^{-15}	1×10^{-14}

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

$$H_{mol} = \sum_{i=1}^N -\frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{A=1}^M -\frac{\nabla_A^2}{2M_A} + \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M -\frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (2.1)$$

sendo M_A a relação entre a massa do núcleo e a do elétron; Z_A e Z_B são os números atômicos dos núcleos A e B , respectivamente; R_{AB} é a distância entre o A -ésimo e B -ésimo núcleos, r_{iA} é a distância entre o i -ésimo elétron e o A -ésimo núcleo; r_{ij} é a distância entre os i -ésimo e j -ésimo elétrons. Ainda em relação aos termos apresentados na Eq. (2.1), o primeiro termo é o operador de energia cinética dos elétrons, o segundo termo é o operador de energia cinética dos núcleos, o terceiro termo é a atração coulombiana entre os elétrons e núcleos, o quarto termo é a repulsão coulombiana entre os elétrons e, por fim, o último termo é a repulsão entre os núcleos.

Como citado anteriormente, a massa do núcleo é muito maior que a massa do elétron. Com isso, o movimento do núcleo é muito mais lento que o movimento do elétron. A partir disso, pode-se considerar uma configuração fixa para os núcleos, sendo levado em consideração somente a parte eletrônica na Equação de Schrödinger. Desta maneira, o segundo termo da Eq. (2.1) pode ser “negligenciado”, e a repulsão entre os núcleos pode ser considerada constante, de modo que a Eq. (2.1) passa a ser escrita como:

$$H_{mol} = H_{ele} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (2.2)$$

A problemática, dessa forma, passa a ser apenas a resolução do Hamiltoniano eletrônico (H_{ele}), ou seja:

$$H_{ele} = \sum_{i=1}^N -\frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M -\frac{Z_A}{r_{iA}}. \quad (2.3)$$

2.2 Método Hartree-Fock

Utilizando-se da aproximação Born-Oppenheimer, pode-se então partir para o método de Hartree-Fock, a fim de descrever o estado fundamental eletrônico [17]. Tal método busca a obtenção de uma solução aproximada para o estado fundamental de um sistema com N elétrons. Sendo assim, o valor esperado para a energia do estado fundamental (E_0) é o valor médio de H_{ele} para o estado $|\Psi_0\rangle$, ou seja

$$E_0 = \langle \Psi_0 | H_{ele} | \Psi_0 \rangle, \quad (2.4)$$

sendo a função de onda $|\Psi_0\rangle$ dada por um determinante de Slater² de funções de uma partícula χ_i , denominados de spin-orbitais, que é dado por:

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N\rangle. \quad (2.5)$$

É importante ressaltar que cada spin-orbital é o produto entre uma função espacial de um elétron ψ_i (orbital molecular) e a parte de spin (sendo spin *up* $\alpha(\omega)$ e spin *down* ($\beta(\omega)$) dados pela Eq. 2.6, e o melhor conjunto de spin-orbitais é aquele que minimiza o valor de E_0 .

$$\chi(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \psi(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases}. \quad (2.6)$$

Na Equação (2.6), cada spin-orbital depende de quatro coordenadas, sendo três espaciais (\mathbf{r}) e uma de spin (ω).

Deve-se aplicar o princípio variacional, a fim de obter o melhor conjunto de spin-orbitais. Deste modo, a energia total na forma de um funcional de spin-orbitais pode ser reescrita como:

$$E_0\{\{\chi_j\}\} = \sum_{j=1}^N [j|h|j] + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N [jj|kk] - [jk|kj], \quad (2.7)$$

onde h é dado por:

$$h(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}}, \quad (2.8)$$

sendo a notação $[j|h|j]$ utilizada para representar a integral de um elétron, $[jj|kk]$ e $[jk|kj]$ são representações de integrais de dois elétrons.

²Esta representação fornece a combinação antissimétrica de N spin-orbitais. O determinante para um sistema de N -elétrons na base de coordenadas, possui a seguinte forma:

$$\langle \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N | \Psi_0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix},$$

sendo $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ um fator de normalização e \mathbf{x}_i fornece as coordenadas espacial e de spin do i -ésimo elétron.

O primeiro termo da Eq. (2.7) é chamado de integral de um elétron, também tido como monoelétrônico, e representa a soma da energia cinética e de atração nuclear de um elétron ao núcleo da molécula, sendo dada por:

$$[j|h|j] = h_{jj} = \int d\mathbf{x}_1 \chi_j^*(\mathbf{x}_1) \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) \chi_j(\mathbf{x}_1), \quad (2.9)$$

O segundo termo existe devido à repulsão eletrônica. O terceiro, por sua vez, é oriundo da troca existente devido à antissimetria, em que essas são as contribuições referentes às interações fornecidas para a energia total, dadas pelas seguintes equações:

$$[jj|kk] = \mathcal{J}_{jk} = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_j^*(1) \chi_j(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_k^*(2) \chi_k(2), \quad (2.10)$$

e

$$[jk|kj] = \mathcal{K}_{jk} = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_j^*(1) \chi_k(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_k^*(2) \chi_j(2), \quad (2.11)$$

sendo a Eq. (2.10) denominada integral de Coulomb, responsável pela repulsão coulombiana entre as distribuições de carga. A Eq. (2.11) é conhecida como integral de troca, e é oriunda da natureza antissimétrica da função de onda. Em geral, as integrais de Coulomb produzem sempre contribuições positivas para a energia, enquanto as integrais de troca diminuem a energia total do sistema [55].

Assim, para se obter as equações de Hartree-Fock devemos minimizar $E_0[\{\chi_j(\mathbf{x}_i)\}]$, de modo que deve-se respeitar a condição de ortonormalidade, ou seja

$$\int \chi_j^*(\mathbf{x}_1) \chi_k(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 = [j|k] = \delta_{jk}. \quad (2.12)$$

Desta forma, a restrição para se obter as equações de Hartree-Fock tomam a forma:

$$([j|k] - \delta_{jk}) = 0. \quad (2.13)$$

Com isso, o funcional para os spin-orbitais, que deve seguir a restrição acima, tem a seguinte característica:

$$\mathcal{L}[\{\chi_j\}] = E_0[\{\chi_j\}] - \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \varepsilon_{kj} ([j|k] - \delta_{jk}), \quad (2.14)$$

sendo ε_{kj} o conjunto de multiplicadores de Lagrange. Assim, deve-se minimizar o valor de $\mathcal{L}[\{\chi_j\}]$. Isso é feito diante da imposição que $\mathcal{L}[\{\chi_j\}]$ seja estacionário, com respeito às variações infinitesimais dos spin-orbitais do tipo $\chi_j \rightarrow \chi_j + \delta\chi_j$. Após realizar modificações algébricas (mais detalhes podem ser encontrados na referência [17]), obtêm-se um conjunto de N equações integro-diferenciais acopladas não lineares para os spin-orbitais - conhecidas

como equações de Hartree-Fock - para um elétron ocupando o spin-orbital j :

$$f(i)\chi_j(i) = \varepsilon_j\chi_j(i) \quad (j = 1, 2, \dots, N), \quad (2.15)$$

sendo $f(i)$ denominado operador de Fock, dado pela Eq. (2.16), e ε_j é o autovalor referente ao orbital χ_j . Na Equação (2.15), j varia de 1 a N , de modo a ter-se N equações integro-diferenciais acopladas não lineares, denominadas de equações de Hartree-Fock na forma canônica.

$$f(i) = -\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + v^{HF}(i). \quad (2.16)$$

O primeiro e o segundo termo da Eq. (2.16) são referentes à energia cinética do elétron e da interação do elétron com os núcleos, consecutivamente. O terceiro termo é o potencial de Hartree-Fock, que corresponde ao potencial efetivo médio sentido pelo elétron 1 devido aos demais elétrons.

Para um sistema de camada fechada, em que cada orbital possui dois elétrons de spins opostos, é realizada a soma sobre as coordenadas de spin. Deste modo, têm-se $\frac{N}{2}$ orbitais moleculares ocupados, obtendo-se $\frac{N}{2}$ equações dependentes apenas das coordenadas espaciais, dadas por:

$$f(\mathbf{r}_i)\psi_j(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_j\psi_j(\mathbf{r}_i), \quad (j = 1, 2, \dots, N/2), \quad (2.17)$$

de modo que o operador de Fock é reescrito como:

$$f(\mathbf{r}_i) = -\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + v^{HF}(\mathbf{r}_i), \quad (2.18)$$

e o potencial de Hartree-Fock é dado por:

$$v^{HF}(\mathbf{r}_i) = \sum_{a=1}^{N/2} [2\mathcal{J}_a(\mathbf{r}_i) - \mathcal{K}_a(\mathbf{r}_i)], \quad (2.19)$$

sendo \mathcal{J}_a e \mathcal{K}_a os operadores de Coulomb e de troca, respectivamente, como já especificados anteriormente. E são escritos como:

$$\mathcal{J}_a(\mathbf{r}_i)\psi_b(\mathbf{r}_i) = \left[\int d\mathbf{r}_j \psi_a^*(\mathbf{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_a(\mathbf{r}_j) \right] \psi_b(\mathbf{r}_i) \quad (2.20)$$

$$\mathcal{K}_a(\mathbf{r}_i)\psi_b(\mathbf{r}_i) = \left[\int d\mathbf{r}_j \psi_a^*(\mathbf{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_b(\mathbf{r}_j) \right] \psi_a(\mathbf{r}_i). \quad (2.21)$$

A partir das Equações (2.17), (2.20) e (2.21), pode-se observar a dependência do operador de Fock com as autofunções $\psi_j(\mathbf{r}_i)$. A Eq. (2.17) pode ser resolvida numericamente em cálculos atômicos, devido à simetria esférica. Porém, quando se trata de moléculas, a dificuldade aumenta significativamente, pois essa simetria é perdida [56]. No entanto, há a possibilidade

de introdução de um conjunto de funções de base espacial conhecidas, que converte a equação diferencial em um conjunto de equações algébricas, permitindo a resolução por técnicas de matrizes [20, 17]. Em outras palavras, reescrevem-se os orbitais espaciais como uma combinação linear de orbitais atômicos ϕ_μ . Com isso, os orbitais moleculares são escritos como:

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_\mu \quad (i = 1, 2, \dots, K), \quad (2.22)$$

sendo $C_{\mu i}$ os coeficientes de expansão de cada orbital atômico ϕ_μ para cada orbital espacial.

Substituindo a Eq. (2.22) na Eq. (2.17), para $\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_1$, e alterando o índice μ por ν , temos:

$$f(\mathbf{r}_1) \sum_{\nu=1}^K C_{\nu i} \phi_\nu(\mathbf{r}_1) = \epsilon_i \sum_{\nu=1}^K C_{\nu i} \phi_\nu(\mathbf{r}_1). \quad (2.23)$$

Projetando a Eq. (2.23) em ϕ_μ^* e integrando, obtemos assim:

$$\sum_{\nu=1}^K C_{\nu i} \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(\mathbf{r}_1) \phi_\nu(\mathbf{r}_1) = \epsilon_i \sum_{\nu=1}^K C_{\nu i} \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(\mathbf{r}_1) \phi_\nu(\mathbf{r}_1). \quad (2.24)$$

Pela Equação (2.24) definimos duas novas matrizes, a de sobreposição, ou comumente chamada de matriz de “*overlap*”, e a de Fock, onde seus elementos são dados por:

$$S_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(\mathbf{r}_1) \phi_\nu(\mathbf{r}_1) \quad (2.25)$$

$$F_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(\mathbf{r}_1) f(\mathbf{r}_1) \phi_\nu(\mathbf{r}_1). \quad (2.26)$$

Deste modo, reescrevemos a Eq. (2.24), obtendo:

$$\sum_{\nu=1}^K F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \epsilon_i \sum_{\nu=1}^K S_{\mu\nu} C_{\nu i}, \quad (2.27)$$

a Equação (2.27) é conhecida como a equação Hartree-Fock-Roothaan, e ϵ_i é a energia associada ao i -ésimo orbital espacial. Ou ainda, também podemos escrever como:

$$\sum_{\nu=1}^K C_{\nu i} (F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) = 0 \quad \mu = 1, 2, \dots, K. \quad (2.28)$$

Na Equação (2.28) $F_{\mu\nu}$ depende do coeficiente $C_{\nu i}$, desse modo, a sua solução deve ser obtida de modo iterativo. A matriz de Fock ainda pode ser escrita como:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + G_{\mu\nu}, \quad (2.29)$$

sendo $H_{\mu\nu}^{core}$ a representação matricial do Hamiltoniano do núcleo. Seus elementos envolvem integrais de um elétron, descrevendo a energia cinética e a interação elétron-núcleo. Já $G_{\mu\nu}$, por sua vez, é a matriz que envolve dois elétrons da matriz de Fock, que engloba as interações coulombiana e de troca.

O Hamiltoniano matricial do núcleo da Eq. (2.29) é representado por:

$$H_{\mu\nu}^{core} = T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{nucl} , \quad (2.30)$$

visto que, as contribuições da energia cinética ($T_{\mu\nu}$) e energia potencial nuclear $V_{\mu\nu}^{nucl}$ são dadas por:

$$T_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}_1) \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 \right] \phi_{\nu}(\mathbf{r}_1) \quad (2.31)$$

$$V_{\mu\nu}^{nucl} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}_1) \left[-\sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_A|} \right] \phi_{\nu}(\mathbf{r}_1) . \quad (2.32)$$

O termo de interação de dois elétrons da Eq. (2.29) é escrito como:

$$G_{\mu\nu} = \sum_{a=1}^{N/2} \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}_1) [2 \mathcal{J}_a(\mathbf{r}_1) - \mathcal{K}_a(\mathbf{r}_1)] \phi_{\nu}(\mathbf{r}_1) , \quad (2.33)$$

ou, a partir das Equações (2.20), (2.21) e (2.22), pode-se reescrever a equação acima como:

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda=1}^K \sum_{\sigma=1}^K P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2} (\mu\lambda|\sigma\nu) \right] , \quad (2.34)$$

sendo $P_{\lambda\sigma}$ a matriz densidade de carga, dada por:

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{a=1}^{N/2} C_{\lambda a} C_{\sigma a}^* , \quad (2.35)$$

e o termo $(\mu\lambda|\sigma\nu)$ sendo escrito como:

$$(\mu\lambda|\sigma\nu) = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}_1) \phi_{\nu}(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\lambda}^*(\mathbf{r}_2) \phi_{\sigma}(\mathbf{r}_2) . \quad (2.36)$$

Como há dependência da matriz de Fock com os coeficientes C , a solução deve ser obtida através do método de campo auto consistente (do inglês *self-consistent field*, *SCF*). Desse modo, deve-se fornecer o número de elétrons, posição, número atômico dos núcleos e um conjunto de funções de base (ψ_i), que comumente são tidas por funções do tipo gaussianas cartesianas, que assumem a forma:

$$\lambda_{lmn}^{(\alpha)} = N_{lmn} (x - x_0)^l (y - y_0)^m (z - z_0)^n e^{-\alpha|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|^2} , \quad (2.37)$$

sendo \mathbf{r} a posição espacial; $\mathbf{r}_0 = (x_0, y_0, z_0)$ a posição onde o átomo está centrado, ou seja, a coordenada do átomo; N é um fator de normalização; α é o expoente da parte gaussiana e $\{l, m, n\}$ são expoentes os da parte cartesiana. O tipo de função cartesiana é dada pela soma $l + m + n$, podendo sua representação ser vista na Tab. 2.2:

Tabela 2.2: Tipo da função cartesiana

tipo de função	$l + m + n$
s	0
p	1
d	2
f	3

A vantagem em se utilizar funções gaussianas é que essas podem ser resolvidas analiticamente, pois o produto de duas funções gaussianas, que estão centradas em pontos distintos - resultam em uma terceira gaussiana que se encontra centrada entre os dois pontos. Desse modo, o cálculo das integrais de dois elétrons é simplificado. Discussões mais detalhadas sobre conjuntos de funções de base utilizadas nos cálculos podem ser encontradas nas referências [17, 57, 58]. Após definir o sistema (número de elétrons, coordenadas e cargas dos núcleos atômicos), bem como o conjunto de funções de base, são calculados as integrais de $S_{\mu\nu}$, $H_{\mu\nu}^{core}$ e $(\mu\nu|\sigma\lambda)$. Com isso, a partir de uma escolha inicial dos coeficientes $C_{\mu i}$ é calculada a matriz de Fock $F_{\mu\nu}$, obtendo-se os autovalores ϵ_i e um novo conjunto de coeficientes $C_{\mu i}^{(2)}$. Utilizando-se os novos coeficientes, o cálculo pode ser refeito, obtendo-se então um terceiro conjunto de coeficientes $C_{\mu i}^{(3)}$. Esse processo se repete até que haja convergência da matriz densidade ($P_{\lambda\sigma}$) do estado fundamental do alvo. A energia eletrônica é calculada a partir da expressão:

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu}^{nucl} + F_{\mu\nu}) , \quad (2.38)$$

para a energia total, soma-se a E_0 a contribuição da repulsão núcleo-núcleo, ou seja:

$$E_{tot} = E_0 + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} . \quad (2.39)$$

É importante ressaltar que em nenhum momento do desenvolvimento do método foi levado em consideração a correlação eletrônica. Deste modo, a energia do estado fundamental obtida pelo método Hartree-Fock será maior que a energia exata.

Capítulo 3

Descrição do método de espalhamento

Feita a descrição do alvo, faz-se necessário realizar a descrição do espalhamento. Deste modo, este capítulo possui o intuito de introduzir o método de espalhamento utilizado nesse trabalho. Primeiramente, abordar-se-á uma descrição geral do processo de espalhamento, trazendo à tona suas características. Em seguida, em relação ao princípio variacional de Schwinger, será tratado o método multicanal de Schwinger, que é uma extensão do princípio variacional de Schwinger. Por fim, serão descritas as implementações feitas no cálculo de espalhamento.

3.1 Descrição do Espalhamento

Para fins de observação, inicialmente deve ser considerado como esboço do processo de espalhamento a Fig. 3.1. Uma partícula, com momento inicial \mathbf{k}_i , incide sobre uma molécula alvo, ocorrendo a interação entre elas, e, dessa forma, logo após a partícula é espalhada com momento final \mathbf{k}_f . Tal partícula é coletada por um detector posicionado em uma região fora do sistema partícula-alvo, para que não haja interferência. Essa medida das partículas coletadas é feita com respeito à direção de incidência do feixe.

Após o espalhamento, vários processos podem ocorrer. Pode-se destacar alguns desses processos como:

- *Espalhamento elástico:* Neste processo ($e^- + A \rightarrow e^- + A$), a molécula alvo (A) não sofre qualquer alteração em suas variáveis, ou seja, as energias do elétron incidente e da molécula alvo permanecem as mesmas antes e após a interação.
- *Excitação:* Pode ocorrer a transferência da energia do elétron incidente para o alvo ($e^- + A \rightarrow e^- + A^*$), resultando, no processo final alguns modos de excitação, sendo vibracional, rotacional ou eletrônico.

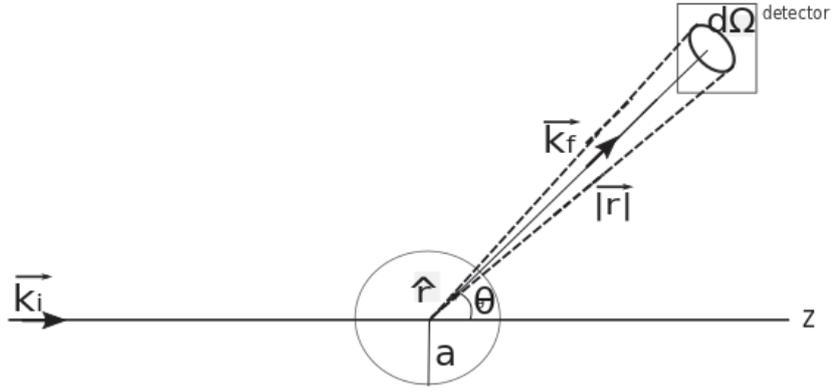


Figura 3.1: Representação de uma partícula com momento inicial \mathbf{k}_i incidindo em uma molécula alvo estacionária. Logo após a colisão, a partícula do contínuo é espalhada por um ângulo θ e passa a ter um momento final \mathbf{k}_f . A partícula espalhada é coletada por um detector.

- *Ionização:* A energia transferida à molécula alvo pode ser suficiente para acarretar a remoção de um ou mais elétrons ($e^- + A \rightarrow 2e^- + A^+$).
- *Processos dissociativos:* A energia do elétron incidente pode ser suficiente para resultar na quebra da molécula alvo ($e^- + (AB) \rightarrow e^- + A + B$).

Cada uma dessas possibilidades é denominada canal, podendo esse ser aberto ou fechado. O que define se é um canal aberto ou fechado é a conservação da energia:

$$E_{tot} = E_i + \frac{k_i^2}{2} = E_f + \frac{k_f^2}{2}, \quad (3.1)$$

sendo $E_{i(f)}$ a energia inicial (final) da molécula, $k_{i(f)}$ o momento linear inicial (final) do elétron e E_{tot} a energia total da colisão. Se a energia total é conservada, o canal é dito aberto e, caso contrário, é dito fechado. Se mais de um canal ocorre no processo, ele é tido como um processo multicanal. Neste trabalho, serão apresentados resultados de cálculos para espalhamento elástico de elétrons por moléculas, portanto apenas um canal aberto.

3.2 Equação de Lippmann-Schwinger

Levando-se em consideração o espalhamento não-relativístico de uma partícula sem spin e com massa m por um potencial $V(\mathbf{r})$ - sendo r a coordenada espacial medida em relação ao centro de massa da molécula- a Equação de Schrödinger independente do tempo para esse problema é:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad (3.2)$$

sendo E a energia total do sistema, V o potencial espalhador e $\psi(\mathbf{r})$ descreve o movimento da partícula no potencial.

Assumindo-se que o potencial $V(\mathbf{r})$ tende a zero mais rapidamente que $1/r$ quando $r \rightarrow \infty$. Assim, a função de onda deve satisfazer à seguinte condição de contorno assintótica, ou seja, longe do alcance do potencial [16, 59]:

$$\psi(\mathbf{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} A \left[e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + f(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \right], \quad (3.3)$$

sendo A um coeficiente de normalização, que é independente de r . Na Eq. (3.3) no primeiro termo, têm-se uma onda plana, sendo solução da função de onda incidente sem a interação com o alvo. A soma referente ao segundo termo representa uma onda esférica saindo da região do alvo. Já $f(\theta, \phi)$ representa a amplitude de espalhamento, que está relacionada com a seção

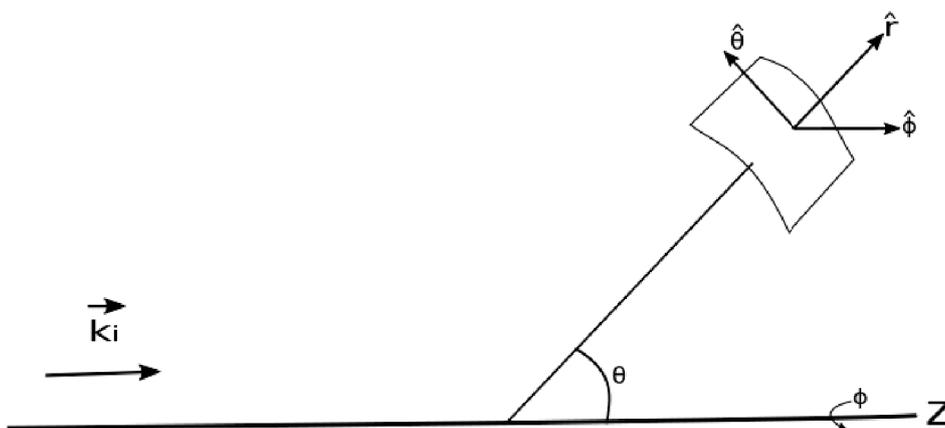


Figura 3.2: Ilustração das coordenadas utilizadas na Eq. (3.3).

de choque diferencial e integral dadas, consecutivamente, por:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta, \phi)|^2, \quad (3.4)$$

$$\sigma_{int} = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} d\theta \sin\theta |f(\theta, \phi)|^2. \quad (3.5)$$

Os ângulos θ e ϕ estão ilustrados na Fig. (3.2) juntamente com a escolha do eixo z na direção do vetor incidente \mathbf{k}_i .

Isso é válido para o espalhamento elástico, pois $|\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_f| = k$. A amplitude de espalhamento traz consigo informações importantes a respeito do processo de interação entre a partícula e o alvo molecular, sendo a quantidade mais importante nos cálculos de espalhamento.

Pode-se reescrever a Eq. (3.2), como:

$$\left[\frac{\nabla^2}{2} + \frac{k^2}{2} \right] \psi(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}), \quad (3.6)$$

em que se utiliza $E = k^2/2$.

A solução geral para a Eq. (3.6) é dada pela Eq. (3.7):

$$\Psi_{\mathbf{k}i}^{(\pm)}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} + \int G_0^{(\pm)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \Psi_{\mathbf{k}i}^{(\pm)}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' , \quad (3.7)$$

em que $e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}}$ é uma onda plana, sendo solução da equação homogênea referente a Eq. (3.6); $G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ é a função de Green correspondente ao operador ∇^2 e ao número k , sendo solução da equação da Eq. (3.8):

$$\left[\frac{\nabla^2}{2} + \frac{k^2}{2} \right] G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') , \quad (3.8)$$

sendo pertinente para o nosso problema de espalhamento, conforme a referência [59] a função de Green, resolvida através do método dos resíduos, é dada por:

$$G_0^{(\pm)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{1}{2\pi} \frac{\pm e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} . \quad (3.9)$$

A Equação (3.7) é conhecida como Equação de Lippmann-Schwinger do espalhamento por um potencial. Essa equação substitui a Equação de Schrödinger (3.2), não precisando incluir condições de contorno, pois a função de Green $G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ carrega consigo toda condição de contorno necessária para a resolução do problema. É importante ressaltar que a função de Green possui duas soluções possíveis, $G_0^{(+)}$ e $G_0^{(-)}$ e, embora a solução negativa seja formal, nesse estudo somente será tratada a solução positiva.

A Equação de Lippmann-Schwinger escrita na notação de Dirac é dada por:

$$|\Psi_{\mathbf{k}i}^{(\pm)}\rangle = |\phi_{\mathbf{k}i}\rangle + G_0^{(\pm)} V |\Psi_{\mathbf{k}i}^{(\pm)}\rangle , \quad (3.10)$$

em que utilizamos as relações abaixo:

$$\int d\mathbf{r} |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}| = \mathbb{1} \quad (3.11)$$

$$\langle \mathbf{r} | \phi_{\mathbf{k}i} \rangle = e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} \quad (3.12)$$

$$G_0^{(\pm)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle \mathbf{r} | G_0^{(\pm)} | \mathbf{r}' \rangle . \quad (3.13)$$

O operador de Green é dado por:

$$G_0^{(\pm)} = \frac{1}{E - H_0 \pm i\epsilon} , \quad (3.14)$$

sendo ϵ uma constante pequena e positiva, cujo objetivo é remover a singularidade da função [16, 60] e $H_0 = H - V = -\frac{\nabla^2}{2}$. É importante frisar que este estudo tem como foco de interesse particular o comportamento assintótico da função no limite de $|\mathbf{r}| \rightarrow \infty$ ou, equivalentemente,

$\mathbf{r} \gg \mathbf{r}'$, têm-se:

$$|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \xrightarrow{r \rightarrow \infty} r - \hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{r}' + O(r^{-1}) + \dots, \quad (3.15)$$

substituindo na Eq. (3.9), obtêm-se:

$$\frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{e^{ikr}}{r} e^{-\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}'} + O(r^{-2}), \quad (3.16)$$

em que foi introduzido o vetor de onda final $\mathbf{k}_f = k\hat{\mathbf{k}}$ que aponta na direção do detector e possui as coordenadas polares (k, θ, ϕ) [59]. Podemos então reescrever a Eq. (3.7) substituindo os termos acima, ficamos com, para o sinal (+):

$$\langle \mathbf{r} | \Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)} \rangle = \Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} + \frac{e^{ikr}}{r} \left[-\frac{1}{2\pi} \int d\mathbf{r}' e^{i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}'} V(\mathbf{r}') \langle \mathbf{r}' | \Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)} \rangle \right]. \quad (3.17)$$

Com isso, realizamos uma comparação da Eq. (3.3) com a Eq. (3.17) e obtemos uma expressão para a amplitude de espalhamento, ou seja:

$$f = -\frac{1}{2\pi} \langle \Phi_{\mathbf{k}_f} | V | \Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)} \rangle. \quad (3.18)$$

Realizando a mesma análise para a função $\Psi_{\mathbf{k}_i}^{(-)}$, podemos obter uma segunda expressão para a amplitude, sendo [17, 59]:

$$f = -\frac{1}{2\pi} \langle \Psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)} | V | \Phi_{\mathbf{k}_i} \rangle. \quad (3.19)$$

Dessa forma, faz-se fundamental partir para a descrição física do que foi obtido através desse estudo até o presente momento. A partir da Eq. (3.17), observa-se que a solução se trata da soma de uma onda plana com uma onda esférica. Em outras palavras, a solução para $\Psi^{(+)}$ é uma onda plana incidente mais um termo que representa o efeito do espalhamento, sendo uma onda esférica emergente. Essa descrição está ilustrada na Fig. (3.3). Por sua vez, $\Psi^{(-)}$ representa uma onda esférica convergindo e uma onda plana espalhada [17, 60, 61]. A Eq. (3.18) envolve uma onda plana incidente mais uma onda esférica divergindo do alvo e a Eq. (3.19) relaciona uma onda esférica convergindo mais uma onda plana espalhada.

Ainda é possível obter uma terceira expressão para a amplitude de espalhamento. Partindo da Eq. (3.10) para o sinal (+), têm-se:

$$|\Phi_{\mathbf{k}_i}\rangle = |\Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}\rangle - G_0^{(+)} V |\Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}\rangle, \quad (3.20)$$

substituindo a equação acima (3.20) na Eq. (3.19), obtêm-se:

$$f = -\frac{1}{2\pi} \langle \Psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)} | (V - V G_0^{(+)} V) | \Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)} \rangle, \quad (3.21)$$

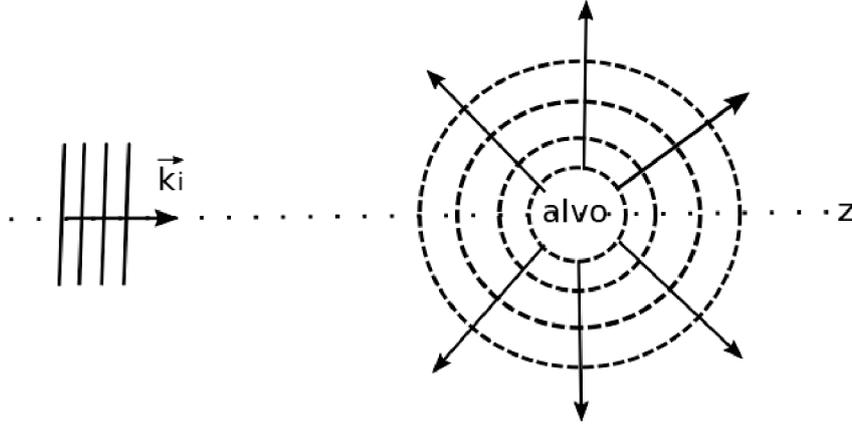


Figura 3.3: Ilustração da condição assintótica dada pela Eq. (3.3) e pela Eq. (3.17). Onda plana incidente com vetor de onda \mathbf{k}_i e onda esférica emergente.

visto que é possível simplificar a equação acima, definindo $(V - VG_0^{(+)}V) = A^{(+)}$, é encontrado:

$$f = -\frac{1}{2\pi} \langle \Psi_{\mathbf{k}f}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\mathbf{k}i}^{(+)} \rangle . \quad (3.22)$$

Ou seja, obtemos três expressões para a amplitude de espalhamento.

3.3 Princípio Variacional de Schwinger

Na seção anterior, foram apresentadas três expressões para a amplitude de espalhamento. Nesta seção, por sua vez, visar-se-á mostrar que, a partir dessas, pode-se construir um funcional, que será o ponto de partida para o desenvolvimento de um método variacional para a amplitude de espalhamento.

Somando as Equações (3.18), (3.19) e subtraindo a Eq. (3.22), obtém-se:

$$[f] = -\frac{1}{2\pi} [\langle \Phi_{\mathbf{k}f} | V | \Psi_{\mathbf{k}i}^{(+)} \rangle + \langle \Psi_{\mathbf{k}f}^{(-)} | V | \Phi_{\mathbf{k}i} \rangle - \langle \Psi_{\mathbf{k}f}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\mathbf{k}i}^{(+)} \rangle] , \quad (3.23)$$

conhecida como forma bilinear do Princípio Variacional de Schwinger [24].

É importante ressaltar que a Eq. (3.23) representa o valor exato da amplitude de espalhamento caso as funções de onda $|\Psi_{\mathbf{k}i}^{(+)}\rangle$ e $\langle \Psi_{\mathbf{k}f}^{(-)}|$ sejam exatas [17, 59]. Para que o funcional $[f]$ da Eq. (3.23) defina um método variacional, é necessário que esse seja estacionário com respeito a variações arbitrárias de primeira ordem das funções de onda. Ou seja, para variações do tipo $|\Psi_{\mathbf{k}i}^{(+)}\rangle \rightarrow |\Psi_{\mathbf{k}i}^{(+)}\rangle + |\delta\Psi_{\mathbf{k}i}^{(+)}\rangle$ e $\langle \Psi_{\mathbf{k}f}^{(-)}| \rightarrow \langle \Psi_{\mathbf{k}f}^{(-)}| + \langle \delta\Psi_{\mathbf{k}f}^{(-)}|$ o funcional $[f]$ deve permanecer inalterado em primeira ordem. Realizando-se a variação no funcional, têm-se:

$$[\delta f] = -\frac{1}{2\pi} \left[\left(\langle \Phi_{\mathbf{k}f} | V - \langle \Psi_{\mathbf{k}f}^{(-)} | A^{(+)} \right) |\delta\Psi_{\mathbf{k}i}^{(+)}\rangle + \langle \delta\Psi_{\mathbf{k}f}^{(-)} | \left(V | \Phi_{\mathbf{k}i} \rangle - A^{(+)} | \Psi_{\mathbf{k}i}^{(+)} \right) \right] , \quad (3.24)$$

é possível observar, a partir da Eq. (3.24) que $\delta[f] = 0$, caso as condições abaixo sejam satisfeitas:

$$\langle \phi_{\mathbf{k}f} | V = \langle \Psi_{\mathbf{k}f}^{(-)} | A^{(+)} , \quad (3.25)$$

e

$$V | \phi_{\mathbf{k}i} \rangle = A^{(+)} | \Psi_{\mathbf{k}i}^{(+)} \rangle . \quad (3.26)$$

Observando as Equações acima, têm-se que (3.26) é igual a Eq. (3.20), para o sinal (+), quando multiplicada pelo potencial V . Para a Eq. (3.25), realizamos o conjugado hermitiano, obtendo:

$$V | \phi_{\mathbf{k}f} \rangle = \left[A^{(+)} \right]^\dagger | \Psi_{\mathbf{k}f}^{(-)} \rangle , \quad (3.27)$$

visto que, caso seja multiplicada a Eq. (3.20) pelo potencial V , para o sinal (-), têm-se a Eq. (3.27). Se $\left[A^{(+)} \right]^\dagger = A^{(-)}$, sendo utilizado a definição $A^{(-)} = V - VG_0^{(-)}V$.

Em suma, $f = 0$ será estacionário com respeito a variações arbitrárias das funções de onda quando $|\Psi_{\mathbf{k}i}^{(+)}\rangle$ ($\langle \Psi_{\mathbf{k}f}^{(-)}|$) for solução da Equação de Lippmann-Schwinger e $\left[A^{(+)} \right]^\dagger = A^{(-)}$ forem satisfeitas.

Desta forma, pode-se expandir a função de onda de espalhamento em uma base de funções tentativas conhecidas ($|\chi_m\rangle$), para assim, obter-se uma expressão para a amplitude de espalhamento:

$$|\Psi_{\mathbf{k}i}^{(+)}\rangle = \sum_m a_m^{(+)}(\mathbf{k}_i) |\chi_m\rangle \quad (3.28)$$

$$\langle \Psi_{\mathbf{k}f}^{(-)}| = \sum_n a_n^{(-)*}(\mathbf{k}_f) \langle \chi_n| , \quad (3.29)$$

sendo $a_m^{(+)}$ e $a_n^{(-)*}$ parâmetros variacionais. Com isso, substituindo-se as Equações (3.28) e (3.29) na Eq. (3.23), e derivando-as em relação aos parâmetros variacionais, ou seja:

$$\frac{\partial[f]}{\partial a_m^{(+)}(\mathbf{k}_i)} = \frac{\partial[f]}{\partial a_n^{(-)*}(\mathbf{k}_f)} = 0 , \quad (3.30)$$

é possível obter os parâmetros variacionais $a_m^{(+)}$ e $a_n^{(-)*}$, conforme foi obtido na referência [15], e portanto têm-se:

$$a_m^{(+)}(\mathbf{k}_i) = \sum_n \langle \chi_n | V | \phi_{\mathbf{k}i} \rangle (d^{-1})_{mn} \quad (3.31)$$

$$a_n^{(-)*}(\mathbf{k}_f) = \sum_m \langle \phi_{\mathbf{k}f} | V | \chi_m \rangle (d^{-1})_{mn} , \quad (3.32)$$

e o elemento de matriz d_{mn} é:

$$d_{mn} = \langle \chi_m | A^{(+)} | \chi_n \rangle . \quad (3.33)$$

Desta forma, substituindo-se os valores encontrados para os parâmetros variacionais nas Equações (3.28) e (3.29), e em seguida substituindo-os na Eq. (3.23), obtém-se a expressão para a amplitude de espalhamento. Frisa-se aqui que a amplitude de espalhamento foi obtida através do Princípio Variacional de Schwinger [24], sendo dada pela seguinte expressão:

$$f = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle \phi_{\mathbf{k}f} | V | \chi_m \rangle (d^{-1})_{mn} \langle \chi_n | V | \phi_{\mathbf{k}i} \rangle . \quad (3.34)$$

Uma das vantagens de utilizar o Princípio Variacional de Schwinger está no uso da função de Green, pois as condições de contorno estão incorporadas nessa última. Deste modo, as funções de base ($|\chi_m\rangle$) não precisam satisfazer nenhuma condição de contorno. Também faz-se necessário observar que as configurações estão sempre multiplicadas pelo potencial, o que faz com que seja preciso descrever o problema apenas na região do potencial. Se este for de curto alcance, pode-se utilizar, por exemplo, funções de quadrado integrável (L^2) como funções de base conhecidas ($|\chi_m\rangle$) [62, 63].

3.4 Método das ondas parciais

A equação de espalhamento no método SMC, além de ser escrita na forma integral também pode ser escrita na forma diferencial. Utiliza-se o método das ondas parciais na expansão da função de onda de espalhamento para a obtenção da amplitude de espalhamento, que será descrita nesta seção.

Inicia-se o referido estudo partindo da Eq. (3.2), em que foi considerado um potencial esfericamente simétrico $V(r)$. Reescrevendo a equação em coordenadas esféricas e usando:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} , \quad (3.35)$$

e

$$L^2 = - \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] . \quad (3.36)$$

Têm-se que a Equação (3.2) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\left\{ \frac{1}{2} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{L^2}{r^2} \right] - V(r) + \frac{k^2}{2} \right\} \psi(\mathbf{r}) = 0, . \quad (3.37)$$

Como H , L^2 e L_z formam um conjunto completo de operadores que comutam, ou seja, $[H, L^2] = [H, L_z] = 0$, pode-se expandir a função de onda ψ em termos correspondentes a valores dos

números quânticos l e m :

$$\psi = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l c_{lm}(k) R_l(k, r) Y_l^m(\theta, \phi), \quad (3.38)$$

sendo $Y_l^m(\theta, \phi)$ os harmônicos esféricos, e sendo autofunções de L^2 e L_Z pode-se utilizar:

$$L^2 Y_l^m(\theta, \phi) = l(l+1) Y_l^m(\theta, \phi), \quad (3.39)$$

assim, é obtida uma equação para a função radial $R_l(k, r)$, em que a mesma não depende do número quântico m , e é dada por:

$$\left[\frac{1}{2r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{2r^2} - V(r) + \frac{k^2}{2} \right] R_l(k, r) = 0. \quad (3.40)$$

É conveniente utilizar uma nova função desconhecida, como $u_l(k, r) = rR_l(k, r)$, na Eq.(3.40), obtendo:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} - U(r) \right] u_l(k, r) = 0, \quad (3.41)$$

sendo definido $U(r) = 2V(r)$. Para um potencial de curto alcance a solução da Eq. (3.41) é dada em termos das funções de Bessel e Neumann esféricas [16, 60] e possui o comportamento assintótico:

$$u_l(r \rightarrow \infty) \underset{\sim}{\sim} \text{sen} \left[kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l(k) \right]. \quad (3.42)$$

Para um problema sem interação, temos o comportamento assintótico:

$$u_l(r \rightarrow \infty) \underset{\sim}{\sim} \text{sen} \left[kr - \frac{l\pi}{2} \right]. \quad (3.43)$$

O termo $\delta_l(k)$ é conhecido como deslocamento de fase (do inglês *phase shift*) e é responsável pela influência do potencial da interação.

Através da condição de contorno assintótica dada pela Eq. (3.3), obtemos uma expressão para a amplitude de espalhamento em termos do deslocamento de fase $\delta_l(k)$ ¹, dada por:

$$f_k(\theta) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{i\delta_l(k)} \text{sen} \delta_l(k) P_l(\cos\theta), \quad (3.44)$$

sendo $P_l(\cos\theta)$ os polinômios de Legendre de ordem l [37]. A seção de choque diferencial pode ser obtida tomando o módulo quadrado da Eq. (3.44), assim:

¹Detalhes matemáticos são encontrados nas referências [16, 60]

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{k^2} \sum_l \sum_{l'} (2l+1)(2l'+1) e^{i[\delta_l(k) - \delta_{l'}(k)]} \times \text{sen}\delta_l(k) \text{sen}\delta_{l'}(k) P_l(\cos\theta) P_{l'}(\cos\theta), \quad (3.45)$$

na equação acima foi omitida a notação $\frac{d\sigma}{d\Omega}(k, \theta)$. Para a seção de choque total, obteve-se:

$$\sigma_{tot}(k) = \int d\Omega |f_k(\theta)|^2 = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \text{sen}^2 \delta_l(k). \quad (3.46)$$

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

$$\sigma_{tot}(k) = \sum_{l=0}^{\infty} \sigma_l(k), \quad (3.47)$$

sendo $\sigma_l(k)$ dado por:

$$\sigma_l(k) = \frac{4\pi}{k^2} (2l+1) \text{sen}^2 \delta_l(k). \quad (3.48)$$

Através da Eq. 3.47, viu-se que há uma contribuição máxima quando $\sigma_l^{max} = \frac{4\pi}{k^2} (2l+1)$ para $\delta_l(k) = (n+1/2)\pi$. Quando o deslocamento de fase assume o valor $\delta_l(k) = n\pi$ (para $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$) não há contribuição da onda parcial l para o espalhamento, o que acarreta no fenômeno conhecido como mínimo de Ramsauer-Townsend².

Para que seja apreciado o significado físico do deslocamento de fase, nota-se que

$$r = \frac{1}{k} \left(n\pi + \frac{l\pi}{2} - \delta_l(k) \right) \quad (3.49)$$

$$r_0 = \frac{1}{k} \left(n\pi + \frac{l\pi}{2} \right), \quad (3.50)$$

são os nós, ou os zeros das funções, da solução radial com e sem a ação do potencial. Deste modo, quando o potencial é repulsivo, $V(r) > 0$, o deslocamento de fase é $\delta_l(k) < 0$, e a onda espalhada se “atrasa” em relação à onda livre, e para potenciais atrativos, $V(r) < 0$, deve-se ter $\delta_l(k) > 0$, e a onda espalhada é adiantada em relação a onda livre. Esse comportamento pode ser visto na Fig. 3.4.

²Conhecido também como efeito Ramsauer-Townsend, que leva o nome dos cientistas que estudaram o espalhamento de elétrons em baixa energia por átomos de gases nobres, em que o mesmo passava por mínimos para determinadas energias de incidência [16, 37]

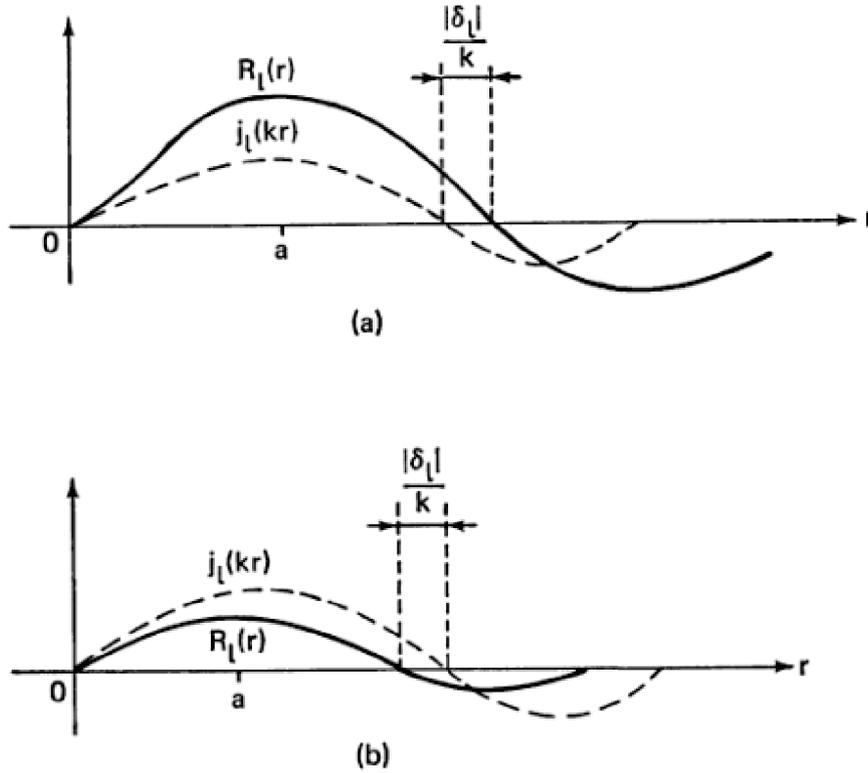


Figura 3.4: Representação do efeito da função de onda radial livre. Figura superior a) representa um potencial repulsivo e figura inferior b) representa um potencial atrativo. Figura retirada de [16].

Através da seção de choque diferencial (SCD), fez-se possível analisar o padrão de onda dominante no cálculo de espalhamento. Vê-se, então, por meio da Eq.(3.44), que o comportamento é regido pelo quadrado dos polinômios de Legendre. Então, na Fig. 3.5, têm-se $[P_l(\cos\theta)]^2$ em função de θ , para $l = 1, 2$ e 3 , ou seja,

$$P_1(\cos\theta) = \cos\theta, \quad (3.51)$$

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

$$P_3(\cos\theta) = \frac{1}{2}(5\cos^3\theta - 3\cos\theta). \quad (3.53)$$

Deste modo, quando uma SCD possui um mínimo em torno de 90° , pode-se concluir que a onda parcial para $l=1$ domina naquela energia, por isso é possível afirmar que a SCD apresenta um padrão de onda- p . Quando uma DCS apresenta dois mínimos em torno das regiões de 55° e 126° , diz-se que a onda parcial para $l = 2$ domina aquela energia e possui um padrão de onda- d . Por fim, quando a DCS possui três mínimos nas regiões próximas de 39° , 90° e 141° , a onda parcial que domina aquela energia é $l = 3$, e possui um padrão que chamamos de onda- f .

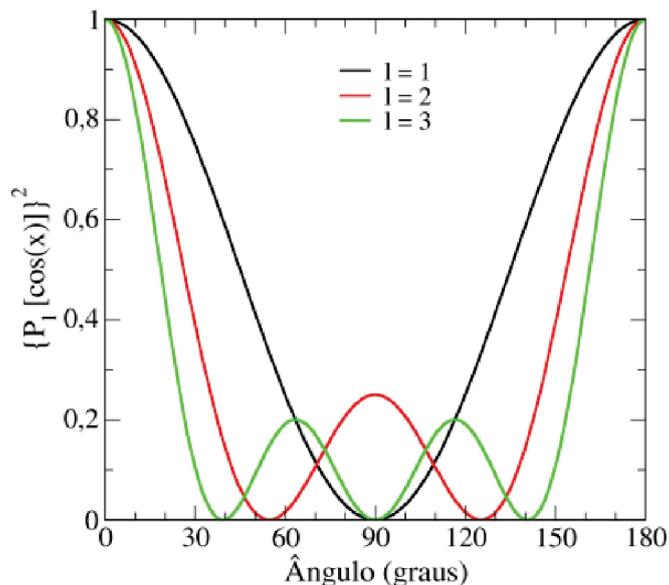


Figura 3.5: Polinômios de Legendre para $l = 1, 2$ e 3 . Para $l = 1$ têm-se um mínimo em 90° ; em $l = 2$ têm-se dois mínimos em 55° e 126° ; e, por fim, em $l = 3$ têm-se três mínimos em 39° , 90° e 141° .

Para espalhamento de pósitrons e elétrons, é importante ressaltar que é possível analisar a autofase do espalhamento para a onda- s , sendo esse o deslocamento de fase entre a onda plana incidente e a onda esférica. Utiliza-se essa análise para compreender se há ou não um *estado virtual*³, sendo esse válido para moléculas apolares. Define-se, dessa forma, o comprimento de espalhamento, dado por:

$$\alpha = - \lim_{k \rightarrow 0} \frac{1}{k} \tan[\delta_0(k)], \quad (3.54)$$

a equação acima depende da tangente da autofase para energias próximas de zero. Em regiões de baixa energia, se a curva da autofase para a onda- s tiver uma inclinação positiva, têm-se um comprimento de espalhamento negativo ($\alpha < 0$), corroborando com a existência de um estado virtual. Para uma inclinação negativa da autofase tem-se um comprimento de espalhamento positivo ($\alpha > 0$), havendo um estado fracamente ligado, ou seja, o potencial é forte o suficiente para suportar um estado ligado, conseqüentemente, a seção de choque vai a infinito. O significado físico do comprimento de espalhamento α pode ser entendido através da Fig. 3.6, onde apresenta a função $u(r)$ em função de r . O comprimento de espalhamento é o ponto de interseção da função de onda com o eixo r . Para um potencial repulsivo, $\alpha > 0$, e é da ordem do alcance do potencial R (Fig. 3.6 a)). Para um potencial atrativo, a interseção é do lado negativo (Fig. 3.6 b)). Deixando o poço mais fundo, ou seja, aumentando a atração, a função de onda pode cruzar o eixo r pelo lado positivo (Fig. 3.6 c)).

³Também conhecido como *ressonância de energia zero* [16], é o estado quase ligado entre o elétron incidente e a molécula alvo.

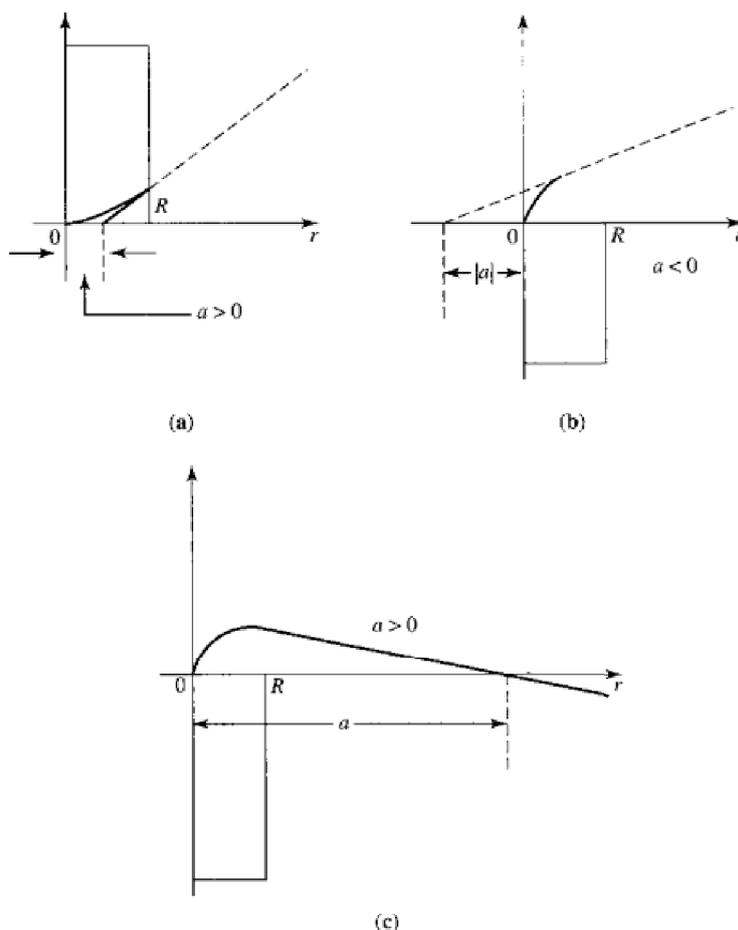


Figura 3.6: Gráfico de $u(r)$ em função de r . A figura superior do lado esquerdo a) apresenta o potencial repulsivo, a figura superior do lado direito b) apresenta o potencial atrativo e a figura inferior c) apresenta uma atração maior. Figura retirada da referência [60].

3.5 Método Multicanal de Schwinger

Nas seções anteriores, foram descritas equações sem a especificação da partícula, com essa possuindo massa m e sem spin. A partir de agora deduziremos equações para o espalhamento de elétrons, especificamente. Nesta etapa, serão utilizadas as seções anteriores para a obtenção da amplitude de espalhamento através do método multicanal de Schwinger (SMC), em que o mesmo é uma extensão do Princípio Variacional de Schwinger. Este método é aplicável para moléculas com geometria arbitrária, em espalhamento de baixa energia (~ 30 eV)⁴.

Há a possibilidade da troca do elétron do contínuo por um elétron do alvo, sendo esse efeito oriundo da antissimetria da função de onda de espalhamento. Em baixa energia, há tempo suficiente para ocorrer a distorção da nuvem eletrônica do alvo devido ao campo elétrico do elétron incidente. Esse método permite a inclusão dos efeitos de troca, polarização, correlação,

⁴Acima desta faixa de energia há competição de outros canais, como por exemplo, canais de excitação, ionização, não sendo só o elástico.

entre outros efeitos, de maneira *ab initio*, sendo derivados diretamente de princípios teóricos [24].

Desta forma, pode-se considerar a fins de exemplo a situação em que um elétron incide, com momento \mathbf{k}_i , em uma molécula com M núcleos e N elétrons, sendo V o potencial de interação entre o alvo e o elétron incidente. O Hamiltoniano desse problema é representado por:

$$H = T_{N+1} + H_N + V = H_0 + V, \quad (3.55)$$

sendo T_{N+1} o operador de energia cinética do elétron incidente, H_N a Hamiltoniana eletrônica do alvo e V é o potencial de interação do alvo com o elétron incidente. O mesmo é dado pela seguinte expressão:

$$V = \sum_{A=1}^M \frac{-Z_A}{|\mathbf{r}_{N+1} - \mathbf{R}_A|} + \sum_{j=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_{N+1} - \mathbf{r}_j|}, \quad (3.56)$$

em que \mathbf{R}_A são as coordenadas nucleares, \mathbf{r}_j as coordenadas eletrônicas e \mathbf{r}_{N+1} a coordenada do elétron do contínuo. O primeiro termo da Eq. (3.56) representa a repulsão entre o elétron do contínuo e o i -ésimo elétron da molécula alvo, e o segundo termo corresponde à atração entre o elétron do contínuo e o A -ésimo núcleo. Já T_{N+1} é dado por:

$$T_{N+1} = -\frac{1}{2} \nabla_{N+1}^2. \quad (3.57)$$

Comparando a Eq. (3.55) com a Eq. (3.6), observa-se que o hamiltoniano para o espalhamento de elétrons é a soma da Eq. (3.6) com o hamiltoniano da molécula alvo H_N . De maneira semelhante, amplia-se o problema para muitos corpos. As soluções da equação de Schrödinger para o Hamiltoniano dado na Eq. (3.55) devem satisfazer a condição de contorno assintótica para $r_{N+1} \rightarrow \infty$ [64, 54]:

$$\begin{aligned} \Psi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{r}_{N+1}) \xrightarrow{r_{N+1} \rightarrow \infty} & \left[\Phi_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \otimes e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}_{N+1}} \right] \\ & + \sum_f^{\text{abertos}} f(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i) \left[\Phi_f(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \otimes \frac{e^{i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}_{N+1}}}{r_{N+1}} \right], \end{aligned} \quad (3.58)$$

sendo Φ_i a função de onda do estado inicial do alvo, Φ_f indica o estado final da molécula e k_i e k_f são os momentos inicial e final do elétron do contínuo, respectivamente. O somatório é realizado sobre os possíveis estados finais. Ressalta-se que este caso se trata do espalhamento elástico e, conseqüentemente, o momento linear final para o elétron incidente deve ser $|\mathbf{k}_f| = |\mathbf{k}_i| = k$, bem como o estado final da molécula deve ser igual ao estado inicial. Desse modo, para o espalhamento elástico, têm-se:

$$\begin{aligned} \Psi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{r}_{N+1}) \xrightarrow{r_{N+1} \rightarrow \infty} & \left[\Phi_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \otimes e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}_{N+1}} \right] \\ & + f(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i) \left[\Phi_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \otimes \frac{e^{i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}_{N+1}}}{r_{N+1}} \right]. \end{aligned} \quad (3.59)$$

A função de onda deve satisfazer a equação de Schrödinger.

$$\begin{aligned}\hat{H}|\Psi\rangle &= (E - H_{N+1})|\Psi\rangle \\ \hat{H}|\psi\rangle &= 0,\end{aligned}\tag{3.60}$$

sendo $\hat{H} = E - H_{N+1}$, e $E = E_i + k_i^2/2 = E_f + k_f^2/2$, a energia total da colisão.

A parte inicial do problema em questão, sem a interação do potencial, consiste da solução homogênea da equação:

$$H_0|S_{\mathbf{k}i}\rangle = \left(E_i + \frac{k_i^2}{2}\right)|S_{\mathbf{k}i}\rangle,\tag{3.61}$$

sendo $H_0 = H_N + T_{N+1}$ e $|S_{\mathbf{k}i}\rangle$ a autofunção do Hamiltoniano não-perturbado. A autofunção do problema sem o potencial ($V = 0$) é composta por uma parte associada ao estado da molécula alvo e uma onda plana do elétron do contínuo.

$$|S_{\mathbf{k}i}\rangle = |\Phi_i\rangle \otimes |e^{i\mathbf{k}i \cdot \mathbf{r}_{N+1}}\rangle.\tag{3.62}$$

A solução geral do problema, dessa forma, será composta pela solução da equação homogênea somada à solução particular do problema com o potencial, como pode ser observado pela condição assintótica dada pela Eq. (3.58). Como foi visto na seção anterior, a equação de Lippmann-Schwinger é escrita da seguinte forma:

$$|\Psi_{\mathbf{k}i,f}^{(\pm)}\rangle = |S_{\mathbf{k}i,f}\rangle + G_0^{(\pm)}V|\Psi_{\mathbf{k}i,f}^{(\pm)}\rangle,\tag{3.63}$$

onde o índice (\pm) está associado com a forma da função de onda de espalhamento, $|\Psi_{\mathbf{k}i,f}^{(\pm)}\rangle$ representa a função de onda de espalhamento para $(N + 1)$ elétrons do sistema e $|S_{\mathbf{k}i,f}\rangle$, dado pela Eq. (3.62), é o auto estado do Hamiltoniano H_0 associado a uma onda plana. Para o índice $(+)$, têm-se uma onda plana incidente somada a uma onda esférica emergindo. O sinal $(-)$ está associado a soma de uma onda esférica convergente mais uma onda plana. Ressalta-se que o operador de Green (G_0) ainda é dado pela Eq. (3.14), porém, H_0 é dado por $H_0 = H_N + T_{N+1}$. Desse modo, quando G_0 é expandido na base de coordenadas, deve-se levar em conta os auto estados do alvo e da partícula espalhada [61]. Também deve-se notar que, na Eq. (3.63), a função de onda $|\Psi_{\mathbf{k}i}^{(\pm)}\rangle$ é antissimétrica em relação a troca de elétrons, diferentemente, $G_0^{(\pm)}$, que não o é. Para contornar este problema, deve-se incluir os auto estados do contínuo do alvo na função de Green [65]. Dessa forma, expande-se a mesma na base de auto estados de H_0 , tendo:

$$G_0^{(\pm)} = \sum_n^f \int d^3k \frac{|\Phi_n \mathbf{k}\rangle \langle \Phi_n \mathbf{k}|}{E - E_n - \frac{k^2}{2} \pm i\epsilon},\tag{3.64}$$

em que o símbolo \sum_n^f representa uma soma sobre os estados discretos do alvo e uma integral sobre os estados do contínuo, e a integral em \mathbf{k} é realizada sobre o momento linear da partícula livre. Para a Equação (3.64), utiliza-se a relação $H_0|\Phi_n \mathbf{k}\rangle = \left(E + \frac{k_n^2}{2}\right)|\Phi_n \mathbf{k}\rangle$, ainda de $E =$

$E_i + k_i^2/2 = E_f + k_f^2/2$, pode-se reescrever a Eq. (3.64) como:

$$G_0^{(\pm)} = \sum_n^f \int d^3k \frac{|\Phi_n \mathbf{k}\rangle \langle \Phi_n \mathbf{k}|}{\frac{k_n^2}{2} - \frac{k^2}{2} \pm i\epsilon}. \quad (3.65)$$

Com a implementação dos auto estados do alvo na função de Green, pode-se reescrever as amplitudes de espalhamento obtidas nas seções anteriores. Então, a partir das Equações (3.18) e (3.19), têm-se:

$$f = -\frac{1}{2\pi} \langle S_{\mathbf{k}f} | V | \Psi_{\mathbf{k}i}^{(+)} \rangle \quad (3.66)$$

$$f = -\frac{1}{2\pi} \langle \Psi_{\mathbf{k}f}^{(-)} | V | S_{\mathbf{k}i} \rangle. \quad (3.67)$$

Realizando-se então o mesmo procedimento feito na seção anterior, para o sinal (+), a fim de obter-se a terceira expressão para a amplitude de espalhamento, têm-se:

$$f = -\frac{1}{2\pi} \langle \Psi_{\mathbf{k}f}^{(-)} | (V - V G_0^{(+)} V) | \Psi_{\mathbf{k}i}^{(+)} \rangle. \quad (3.68)$$

Desse modo, têm-se novamente, três expressões para a amplitude de espalhamento, e, a partir destas, faz-se possível a obtenção do funcional para a amplitude de espalhamento de moléculas por elétrons como:

$$f = -\frac{1}{2\pi} \left[\langle S_{\mathbf{k}f} | V | \Psi_{\mathbf{k}i}^{(+)} \rangle + \langle \Psi_{\mathbf{k}f}^{(-)} | V | S_{\mathbf{k}i} \rangle - \langle \Psi_{\mathbf{k}f}^{(-)} | (V - V G_0^{(+)} V) | \Psi_{\mathbf{k}i}^{(+)} \rangle \right]. \quad (3.69)$$

A Equação (3.69) é formalmente correta, porém é inviável computacionalmente, devido à implementação dos estados do alvo na função de Green. Essa implementação abre possibilidades para o processo de ionização e, conseqüentemente, gera um potencial de longo alcance (potencial de Coulomb), em que após a colisão existiriam dois ou mais elétrons submetidos ao potencial de um íon [54, 66, 6].

Para sanar o problema da ocorrência da ionização, faz-se necessário introduzir um operador de projeção P sobre os canais abertos⁵ do alvo, sendo esse dado por:

$$P = \sum_l^{\text{abertos}} |\Phi_l(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)\rangle \langle \Phi_l(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)|, \quad (3.70)$$

sendo Φ_l auto-estados do Hamiltoniano eletrônico do alvo H_N .

Com isso, para remover a parte que representa o estado do contínuo na função de Green,

⁵Energeticamente acessíveis [54].

aplica-se o operador de projeção P na Eq. (3.63), obtendo:

$$P|\Psi_{\mathbf{k}i}^{(+)}\rangle = |S_{\mathbf{k}i}\rangle + G_P^{(+)}V|\Psi_{\mathbf{k}i}^{(+)}\rangle, \quad (3.71)$$

sendo $G_P^{(+)}$ a função de Green projetada no espaço gerado pelo operador P , definido por:

$$PG_0^{(\pm)} = G_P^{(\pm)} = \sum_l^{\text{abertos}} \int d^3k \frac{|\Phi_l \mathbf{k}\rangle \langle \Phi_l \mathbf{k}|}{\frac{k_l^2}{2} + \frac{k^2}{2} \pm i\epsilon}. \quad (3.72)$$

Multiplicando a Eq. (3.71), para o sinal (+), pelo potencial V , têm-se:

$$VP|\Psi_{\mathbf{k}i}^{(+)}\rangle = V|S_{\mathbf{k}i}\rangle + VG_P^{(+)}V|\Psi_{\mathbf{k}i}^{(+)}\rangle, \quad (3.73)$$

ainda é possível fazer:

$$V|S_{\mathbf{k}i}\rangle = VP|\Psi_{\mathbf{k}i}^{(+)}\rangle - VG_P^{(+)}V|\Psi_{\mathbf{k}i}^{(+)}\rangle, \quad (3.74)$$

em que se pode definir $A^{(+)} = VP - VG_P^{(+)}V$. Diferentemente da seção anterior, não é possível garantir a estabilidade variacional do funcional, pois o operador VP não é hermitiano ($[V, P] \neq 0$). Para contornar esse problema, deve-se construir uma nova expressão para o operador $A^{(+)}$, com o propósito de recuperar as informações perdidas referentes aos canais fechados, devido à introdução do operador P . Para isso, deve-se separar a função de onda em duas partes, como:

$$|\Psi_{\mathbf{k}i}^{(+)}\rangle = aP|\Psi_{\mathbf{k}i}^{(+)}\rangle + (1 - aP)|\Psi_{\mathbf{k}i}^{(+)}\rangle, \quad (3.75)$$

sendo a um parâmetro a ser definido mais adiante. Os termos do lado direito da Equação (3.75) representam a projeção dos canais abertos e a contribuição dos canais fechados, consecutivamente.

Faz-se imprescindível que a Eq. (3.75) satisfaça a equação de Schrödinger, dessa forma:

$$\hat{H}|\Psi_{\mathbf{k}i}^{(+)}\rangle = \hat{H} \left[aP|\Psi_{\mathbf{k}i}^{(+)}\rangle + (1 - aP)|\Psi_{\mathbf{k}i}^{(+)}\rangle \right] = 0, \quad (3.76)$$

sendo $\hat{H} = E - H$. Utilizando a Eq. (3.71) no primeiro termo do lado direito da Eq. (3.76), têm-se:

$$\hat{H} \left[a \left(|S_{\mathbf{k}i}\rangle + G_P^{(+)}V|\Psi_{\mathbf{k}i}^{(+)}\rangle \right) + (1 - aP)|\Psi_{\mathbf{k}i}^{(+)}\rangle \right] = 0. \quad (3.77)$$

Utilizando-se as relações abaixo a fim de obter uma expressão para o operador $A^{(+)}$:

$$[H_0, P] = 0, \quad (3.78)$$

$$\hat{H}P|\Psi_{\mathbf{k}i}^{(+)}\rangle = \frac{1}{2} [\hat{H}_0P + P\hat{H}_0] |\Psi_{\mathbf{k}i}^{(+)}\rangle - VP|\Psi_{\mathbf{k}i}^{(+)}\rangle, \quad (3.79)$$

observando-se que,

$$P\hat{H} = P\hat{H}_0 - PV ,$$

$$P\hat{H} = \frac{1}{2} (\hat{H}_0P + P\hat{H}_0) - PV ,$$

$$P\hat{H} = \frac{1}{2} (\hat{H}P + P\hat{H}) + \frac{1}{2} (VP - PV) . \quad (3.80)$$

Com isso, chega-se à seguinte equação:

$$\left[\frac{1}{2} (PV + VP) - VG_p^{(+)}V + \frac{1}{a}\hat{H} - \frac{1}{2} (P\hat{H} + \hat{H}P) \right] |\psi_{\mathbf{k}i}^{(+)}\rangle = V |S_{\mathbf{k}i}\rangle , \quad (3.81)$$

em que é possível definir

$$A^{(+)} = \frac{1}{2} (PV + VP) - VG_p^{(+)}V + \frac{1}{a}\hat{H} - \frac{1}{2} (P\hat{H} + \hat{H}P) . \quad (3.82)$$

Realizando-se o procedimento acima para a função de onda $\langle \psi_{\mathbf{k}i}^{(-)} |$, obtêm-se a expressão para o operador $A^{(-)}$:

$$A^{(-)} = \frac{1}{2} (PV + VP) - VG_p^{(-)}V + \frac{1}{a}\hat{H} - \frac{1}{2} (P\hat{H} + \hat{H}P) . \quad (3.83)$$

A partir das Equações (3.82) e (3.83), observa-se que os operadores $A^{(\pm)}$ obedecem à condição de estabilidade para a amplitude de espalhamento, ou seja, $(A^{(+)})^\dagger = A^{(-)}$ para qualquer valor de a , desde que sejam utilizadas funções de quadrado integrável (L^2) nos elementos de matriz. Caso contrário, para elementos de matriz que não envolvam funções do tipo L^2 , ou seja, elementos de matriz que envolvam funções do contínuo, essa condição não é mais satisfeita. O problema está contido no termo

$$\frac{1}{a}\hat{H} - \frac{1}{2} (P\hat{H} + \hat{H}P) , \quad (3.84)$$

que envolve funções do contínuo (operador de energia cinética, o qual acopla duas funções do contínuo) e, com isso, o operador \hat{H} deixa de ser hermitiano [14]. Para contornar esse problema, os elementos de matriz do operador presente na Eq. (3.84) que envolvem funções do contínuo devem ser nulos. Deste modo, é preciso que a assumo o valor $a = N + 1$, para que a condição de estabilidade seja satisfeita $(A^{(+)})^\dagger = A^{(-)}$ - como demonstrado detalhadamente nas referências [54, 66, 21]) - garantindo assim o uso do método variacional para o cálculo da amplitude de espalhamento.

Semelhante à seção anterior, para o espalhamento por um potencial para uma partícula com massa m sem spin, quer-se obter uma expressão para a amplitude de espalhamento. Para isso, deve-se expandir as funções de onda ($|\psi_{\mathbf{k}i}^{(+)}\rangle$) e ($\langle \psi_{\mathbf{k}f}^{(-)} |$) em um conjunto de funções de base

conhecidas $\{|\chi_m\rangle\}$ (quadrado integrável L^2). Tendo em vista que o processo aqui descrito é semelhante ao da seção anterior, pode-se apontar diretamente a amplitude de espalhamento obtida pelo método multicanal de Schwinger. Deste modo, têm-se:

$$f = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle S_{kf} | V | \chi_m \rangle (d^{-1})_{mn} \langle \chi_n | V | S_{ki} \rangle, \quad (3.85)$$

sendo d_{mn} dado por:

$$d_{mn} = \langle \chi_m | A^{(+)} | \chi_n \rangle, \quad (3.86)$$

e o operador $A^{(+)}$ assume a forma:

$$A^{(+)} = \frac{1}{2} (PV + VP) - VG_P^{(+)}V + \frac{1}{N+1} \hat{H} - \frac{1}{2} (P\hat{H} + \hat{H}P) \quad (3.87)$$

3.6 Aproximações Estático-Troca e Estático-Troca mais Polarização

Nas seção anterior, foi obtida a amplitude de espalhamento pelo método SMC, em que a mesma é encontrada através do uso de expansões de funções de bases conhecidas ($\{|\chi_m\rangle\}$). Desta maneira, neste momento do estudo, estas funções de base serão determinadas. Tais bases são construídas por um produto antissimetrizado do estado do alvo e por uma função que representa o elétron do contínuo, denominado orbital de espalhamento.

Cada função χ_m é denominada configuração, e o conjunto de funções $\{\chi_m\}$ forma o chamado espaço de configurações de $(N+1)$ elétrons. Visto que o método SMC é variacional, quanto maior o número de configurações, maior a flexibilização da função de onda. Porém, quanto maior o número de configurações, maior é o custo computacional.

Desta forma, neste trabalho são empregados dois níveis de aproximação, sendo esses o Estático-Troca (SE do inglês, *Static-Exchange*) e Estático-Troca mais polarização (SEP, do inglês *Static-Exchange plus polarization*).

3.6.1 Estático-troca

Na aproximação SE, leva-se em conta o efeito Coulombiano, originado da interação entre os elétrons e os núcleos da molécula alvo e do elétron incidente e que acarreta um potencial estático atrativo. Nesse caso, considera-se o efeito de troca entre um elétron da molécula e o elétron do contínuo, que advém da função de antissimetrização, para respeitar a indistinguibilidade dos $(N+1)$ -elétrons do sistema. Nesta aproximação, considera-se apenas o estado fundamental da molécula alvo, pois não se leva em conta a deformação da nuvem eletrônica, tendo em vista a aproximação do elétron incidente. Em outras palavras, a molécula se mantém “congelada” antes e após a colisão. Esta aproximação é adequada para energias acima de 10

eV, pois a velocidade que o elétron passa pela molécula é grande o suficiente, permitindo a desconsideração da distorção da nuvem eletrônica. Dessa forma, os efeitos de polarização se tornam menos importantes. Com isso, as funções de base na aproximação SE são:

$$|\chi_m\rangle = \mathcal{A}_{N+1} [|\Phi_0\rangle \otimes |\phi_m\rangle] , \quad (3.88)$$

sendo $|\Phi_0\rangle$ a função que descreve o estado fundamental do alvo (em que é obtido via método de Hartree-Fock), $|\phi_m\rangle$ é o orbital que representa o elétron do espalhamento e \mathcal{A}_{N+1} é o operador de antissimetriação de $(N + 1)$ elétrons. Vale ressaltar que os orbitais de espalhamento gerados são representados em termos dos orbitais virtuais da molécula (VOs, do inglês *virtual orbitals*) gerados a partir do cálculo de estrutura eletrônica a nível Hartree-Fock. Como dito inicialmente, em baixas energias essa aproximação não é o suficiente para a descrição do espalhamento, pois o elétron colide lentamente com o alvo. Sendo assim, a descrição da deformação da nuvem eletrônica é primordial.

3.6.2 Estático-troca mais Polarização

Na aproximação SEP, leva-se em conta a deformação da nuvem eletrônica que se dá devido à presença do elétron do contínuo, sendo considerado o efeito de polarização. Ainda, são inclusas excitações virtuais simples do alvo, onde um elétron é retirado do orbital ocupado, denominado orbital de buraco, e passa a ocupar um orbital desocupado, denominado orbital de partícula. Com isso, aumenta-se o espaço de configurações, tendo como objetivo flexibilizar a função de onda de espalhamento. Frisa-se que excitações virtuais são energeticamente inacessíveis, visto que antes do elétron incidente retornar ao contínuo, a molécula alvo retorna ao seu estado fundamental. Assim, sua expressão é dada por:

$$|\chi_{im}^r\rangle = \mathcal{A}_{N+1} [|\Phi_i^r\rangle \otimes |\phi_m\rangle] , \quad (3.89)$$

sendo $|\Phi_i^r\rangle$ excitação virtual do alvo, onde o elétron passa do i -ésimo orbital ocupado (orbital de buraco) para o r -ésimo orbital desocupado (orbital de partícula). Para cada excitação o estado de spin pode ser singlete ou tripleto. A configuração é formada pelo produto antissimetrizado de um estado excitado com um orbital orbital de espalhamento.

É possível adicionar um grande número de excitações para construir o espaço de configurações, porém, um número de configurações demasiadamente grande acarreta num grande custo computacional. Dessa forma, é preciso estabelecer critérios para a escolha das configurações relevantes para a descrição do processo de espalhamento.

Um dos critérios utilizados para construir o espaço de configurações, satisfaz a seguinte equação:

$$\epsilon_{par} - \epsilon_{bur} + \epsilon_{esp} < \Delta , \quad (3.90)$$

sendo ε a representação dos orbitais de partícula (*par*), buraco (*bur*) e espalhamento (*esp*); e Δ é o valor de corte em energia. Este último define a dimensão do espaço de configurações, e ao invés de selecionar os orbitais, esse seleciona as próprias configurações.

Diferentemente de selecionar as configurações, outro critério de polarização é selecionar os orbitais de buraco, partícula e espalhamento a fim de gerar o espaço de configurações que sejam mais importantes na descrição do espalhamento. Esses são escolhidos de forma que sejam abaixo de um valor de algum valor de corte de energia.

Como citado na aproximação SE - em que se utiliza os VOs como orbitais de espalhamento e de partícula - neste momento esses não são mais utilizados. Do ponto de vista espacial, os VOs estão mais deslocalizados da região de interação elétron-molécula, acarretando em um longo tempo de convergência dos cálculos realizados [48]. Para isso, utiliza-se tipos de orbitais virtuais mais compactos, buscando otimizar o tempo de convergência, o que será posteriormente apresentado nesse estudo.

3.7 Orbitais virtuais melhorados e Orbitais virtuais modificados

Na seção anterior foi citado que não é adequado utilizar VOs para representar estados excitados. Desse modo, nessa seção apresentaremos os orbitais utilizados neste trabalho na aproximação SEP, sendo eles os orbitais virtuais melhorados (IVOs, do inglês *Improved Virtual Orbitals*) [67] e orbitais virtuais modificados (MVOs, do inglês *Modified Virtual Orbitals*) [68].

Os IVOs são obtidos com a retirada de um elétron da molécula alvo do orbital ocupado de maior energia (HOMO, do inglês *highest occupied molecular orbital*), visto que esses orbitais são gerados através do cálculo da estrutura eletrônica da molécula alvo no estado fundamental. Logo após a retirada do elétron do orbital HOMO, diagonaliza-se o operador de Fock do cátion de carga +1, obtendo-se os novos conjuntos de orbitais virtuais. Desse modo, os IVOs são gerados num campo de $(N - 1)$ -elétrons, em que N é o número de elétrons da molécula alvo, sendo possível estabelecer o acoplamento de spin como singlete ou tripleto [67, 14]. Esse novo conjunto de $(N - 1)$ -elétrons é suficiente para descrever excitações simples da molécula alvo, pois a energia necessária para adicionar um elétron ao sistema de $(N - 1)$ elétrons é próxima da energia de excitação, sendo então incluídas na aproximação SEP

Outra possibilidade é a de utilização dos MVOs, que são gerados com certa semelhança aos IVOs, porém, em vez de retirar um elétron do orbital de mais alta energia, retira-se n elétrons de $n/2$ orbitais ocupados de mais alta energia, e em seguida diagonaliza-se o operador de Fock do cátion de carga $+n$. Em outras palavras, os MVOs são obtidos num campo de $(N - n)$ elétrons, sendo N o número de elétrons da molécula e n é o número par de elétrons que foram removidos. Ressalta-se que, nesses procedimentos, são mantidas as simetrias espacial e de spin da molécula no estado fundamental.

3.8 Pseudopotenciais

Os cálculos realizados tanto para a obtenção da estrutura eletrônica quanto para o espalhamento podem demorar um longo período de tempo para se concretizarem, dependendo das moléculas tratadas. Isso se dá devido às integrais de dois elétrons, que são calculadas para todas as combinações das funções de base possíveis uma vez que, como visto no cálculo da estrutura eletrônica, as integrais de dois elétrons envolvem quatro funções Gaussianas-Cartesianas e, além dessas, o cálculo SMC envolve três integrais Gaussianas- Cartesianas. Desse modo, para átomos pesados ou moléculas que possuem uma grande quantidade de elétrons, os cálculos podem ser demasiadamente demorados, exigindo um esforço computacional significativo.

Para facilitar essa questão, é possível substituir o potencial gerado pelos núcleos atômicos e elétrons de caroço por pseudopotenciais (PP). A justificativa para essa substituição é que, em espalhamento à baixas energias, o elétron incidente não é capaz de acessar o caroço atômico, pois está fortemente ligado ao núcleo. Deste modo, apenas os elétrons de valência influenciam no problema, sendo esses responsáveis também pelas ligações químicas, potenciais de ionização, energia de dissociação da molécula, entre outros fenômenos. Com isso, os orbitais espaciais representam apenas os elétrons de valência. Desta forma, o uso dos pseudopotenciais favorece um ganho de custo computacional para sistemas com núcleos mais pesados, permitindo o estudo de sistemas com um número maior de elétrons.

Os pseudopotenciais utilizados neste trabalho são os de Bachelet, Hamann e Schlüter (BHS), que podem ser encontrados para quase todos os átomos da tabela periódica na referência [69]. Os mesmos foram implementados computacionalmente por Bettega *et al.* [23]. Os pseudopotenciais possuem a forma:

$$\hat{V}_{PP} = \hat{V}_{core} + \hat{V}_{ion} , \quad (3.91)$$

sendo a parte local \hat{V}_{core} dada por:

$$\hat{V}_{core} = -\frac{Z_v}{r} \sum_{i=1}^2 c_i \text{erf} \left(\rho_i^{\frac{1}{2}} r \right) , \quad (3.92)$$

e a parte não-local:

$$\hat{V}_{ion} = \sum_{n=0}^1 \sum_{j=1}^3 \sum_{l=0}^2 A_{njl} r^{2n} e^{-\sigma_{jl} r^2} \sum_{m=-l}^l |lm\rangle \langle lm| , \quad (3.93)$$

sendo Z_v a carga de valência e os parâmetros A_{njl} , σ_{jl} , c_i e ρ_i são dados em [69], definindo assim a forma do pseudopotencial.

Nos cálculos de estrutura eletrônica, o potencial $-Z/r$ é substituído pelo pseudopotencial

\hat{V}_{PP} , como por exemplo, o termo:

$$V_{\mu\nu}^{nucl} = \int d\mathbf{r} \phi_{\mu}(\mathbf{r}) \left[-\frac{Z_C}{r} \right] \phi_{\nu}(\mathbf{r}) , \quad (3.94)$$

é substituído por:

$$V_{\mu\nu}^{PP} = \int d\mathbf{r} \phi_{\mu}(\mathbf{r}) \hat{V}_{PP} \phi_{\nu}(\mathbf{r}) . \quad (3.95)$$

No cálculo de espalhamento SMC, as integrais que envolvem o orbital atômico, onda plana e potencial nuclear são dadas por:

$$V_{k\nu}^{nucl} = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \left[-\frac{Z_C}{r} \right] \phi_{\nu}(\mathbf{r}) , \quad (3.96)$$

são substituídas por:

$$V_{k\nu}^{PP} = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \hat{V}_{PP} \phi_{\nu}(\mathbf{r}) . \quad (3.97)$$

Ressalta-se que todas as integrais que envolvem o pseudopotencial (V^{PP}) continuam sendo resolvidas analiticamente. As funções Gaussianas-Cartesianas utilizadas como funções de base precisam necessariamente representar os elétrons de valência. Dessa forma, a geração das funções de base para representar os pseudopotenciais é descrita na referência [70]. É importante mencionar que o método SMC passa a ser então denominado método multicanal de Schwinger implementado com pseudopotenciais (SMCPP) [15].

3.9 Mudança de referencial

A Eq. (3.85) para a amplitude de espalhamento foi obtida no referencial da molécula, denominado, em inglês, *body-frame*, representada pelo índice b , permitindo a exploração da simetria da molécula e diminuindo o custo computacional. Porém, para que seja possível realizar comparações com os resultados experimentais, deve-se alterar o referencial, para que esse possa coincidir com o referencial do laboratório, representado pelo índice L . No referencial do laboratório o eixo z se encontra ao longo da direção de incidência do elétron do contínuo (\mathbf{k}_i). Desse modo, rotacionando-se o referencial da molécula (x, y, z) para o referencial do laboratório (x', y', z'), através da rotação de Euler [14]. Inicialmente, expande-se a amplitude de espalhamento em harmônicos esféricos:

$$f^b(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) = \sum_{l=0}^{l_{max}} f_{lm}(\mathbf{k}_i, k_f) Y_l^m(\hat{k}_f) , \quad (3.98)$$

vale lembrar que o índice b é devido ao referencial da molécula. Ademais, também faz-se necessário explicitar a dependência da amplitude de espalhamento em \mathbf{k}_i e \mathbf{k}_f , sendo os

coeficientes de expansão dados por:

$$f_{lm}(\mathbf{k}_i, k_f) = \int d\hat{k}_f Y_l^{m*}(\hat{k}_f) f^b(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f), \quad (3.99)$$

sendo que o vetor \mathbf{k}_f é dado por $(k_f, \theta, \phi) = (k_f, \hat{k}_f)$. Agora, faz-se necessário utilizar as matrizes de rotação de Wigner ($D_{m'm}^{(l)}(\alpha, \beta, \gamma)$), sendo α , β e γ os ângulos de Euler⁶ [60]. Para isso serão utilizados os ângulos ($\alpha = \phi_i, \beta = \theta_i, \gamma = 0$), que podem ser vistos na Fig. (3.7). Para a mudança de coordenadas utilizando as matrizes de Wigner, têm-se a seguinte

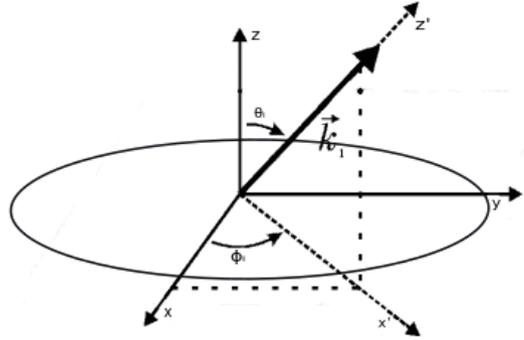


Figura 3.7: Representação da mudança de coordenadas do referencial da molécula (coordenadas sem linha) para o referencial de laboratório (coordenadas com linha), com os ângulos de Euler.

relação:

$$Y_l^{m'}(\hat{k}_f) = \sum_{m=-l}^l D_{m'm}^{(l)}(\phi_i, \theta_i, 0) Y_l^m(\hat{k}_f). \quad (3.100)$$

utilizando a inversa da Eq. (3.100):

$$Y_l^m(\hat{k}_f) = \sum_{m'=-l}^l D_{mm'}^{*(l)}(\phi_i, \theta_i, 0) Y_l^{m'}(\hat{k}_f). \quad (3.101)$$

Desta forma, com as relações acima, a amplitude de espalhamento no referencial de laboratório pode ser escrita como:

$$f^{LAB}(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i) = \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m'=-l}^l \sum_{m=-l}^l f_{lm}^b(\mathbf{k}_i, k_f) D_{mm'}^{(l*)}(\phi_i, \theta_i, 0) Y_l^{m'}(\hat{k}_f), \quad (3.102)$$

em que o índice *LAB* representa o referencial de laboratório. Para a obtenção da seção de choque diferencial no referencial de laboratório, fez-se:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta', \phi', k_f, k_i) = \frac{k_f}{4\pi k_i} \int d\hat{k}_i |f^{LAB}(\mathbf{k}'_f, \mathbf{k}_i)|^2, \quad (3.103)$$

⁶Mais informações sobre os ângulos de Euler é encontrada na referência [60].

sendo que os ângulos no referencial do laboratório são dados como $\hat{k}'_f = (\theta', \phi')$. Frisa-se que, experimentalmente, as moléculas estão orientadas de forma aleatória, como dito inicialmente. Então, na expressão calculada acima, para a seção de choque diferencial, é feita uma média sobre a direção de incidência \hat{k}_i . Em outras palavras, a situação anteriormente mencionada compare-se ao ato de deixar a molécula fixa e considerar diversas orientações em relação a \hat{k}_i .

Para a obtenção da seção de choque física, é realizada uma média sobre o ângulo ϕ' e sobre os estados iniciais de spin, e uma soma sobre os estados finais de spin do elétron do contínuo também é realizada [71].

Para obter a seção de choque integral basta integrar a Eq. (3.103), resultando em:

$$\sigma = 2\pi \int_0^\pi d\theta_f \sin(\theta_f) \frac{d\sigma}{d\Omega}, \quad (3.104)$$

também é possível obter a seção de choque de transferência de momento:

$$\sigma_{tm} = 2\pi \int_0^\pi d\theta_f \sin(\theta_f) [1 - \cos(\theta_f)] \frac{d\sigma}{d\Omega}, \quad (3.105)$$

ao incluir o fator $[1 - \cos(\theta_f)]$, leva-se em conta o versor do momento transferido pelo elétron, sendo esse responsável pela exclusão do espalhamento em baixos ângulos, ignora as partículas espalhadas na direção frontal $\theta \sim 0$. Através da Fig. 3.8, têm-se o elétron incidente com o vetor de onda inicial \mathbf{k}_i , e final \mathbf{k}_f . O vetor de onda que descreve a transferência de momento linear para o alvo é representado por $\Delta\mathbf{K}$, sendo este diretamente proporcional a $(1 - \cos(\theta))$. Assim, para elétrons espalhados em ângulos maiores a transferência de momento linear é maior do que os elétrons espalhados a baixos ângulos.

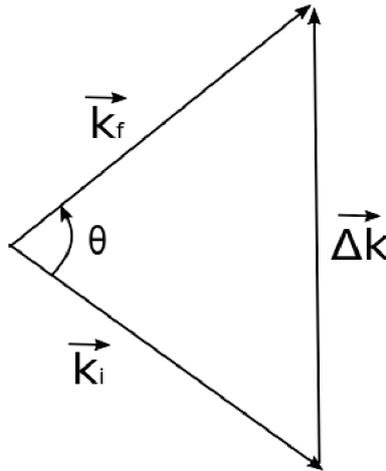


Figura 3.8: Representação dos vetores de onda do elétron do contínuo, sendo \mathbf{k}_i e \mathbf{k}_f os vetores de onda inicial e final, consecutivamente. O vetor $\Delta\mathbf{K} \sim 1 - \cos(\theta)$ representa a transferência de momento linear para o alvo.

Como dito nas seções precedentes, nossos cálculos são realizados no canal elástico, sendo

$k_i = k_f$. A molécula, por sua vez, permanece no estado fundamental durante o processo de colisão. Com isso, o operador de projeção toma a forma:

$$P = |\Phi_0\rangle \langle \Phi_0| \quad (3.106)$$

3.10 Efeito do Potencial de Dipolo Elétrico

Nesta seção, serão tratados os efeitos causados pelas moléculas polares. Se a molécula possui momento de dipolo permanente, essa acaba por ter uma interação de longo alcance com o elétron do contínuo. Porém, devido às funções L^2 no método SMC esse efeito é truncado pelo curto alcance das funções, havendo uma boa descrição apenas na região da molécula. O potencial de dipolo da molécula tem contribuições significativas a baixos ângulos de espalhamento e a baixas energias [14].

Desse modo, para recuperar a informação perdida referente à interação de longo alcance devido ao dipolo, é possível utilizar-se do procedimento denominado *Born-closure*, em que utiliza-se a primeira aproximação de Born (FBA, do inglês *First Born Approximation*) para obtenção da amplitude de espalhamento que considera o efeito do potencial de longo alcance [72, 73]. Assim, a amplitude de espalhamento que leva em conta o dipolo é dada por:

$$f^{FBA}(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) = 2i \frac{\mathbf{D} \cdot (\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f)}{|\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f|^2}, \quad (3.107)$$

sendo \mathbf{D} o momento de dipolo da molécula, \mathbf{k}_i e \mathbf{k}_f os momentos inicial e final do elétron incidente, respectivamente. Para o espalhamento elástico, em que têm-se $|\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_f|$, a Eq. (3.107) diverge, assim, \mathbf{k}_f deve ser ligeiramente diferente de \mathbf{k}_i , simulando uma excitação rotacional na molécula.

Dessa forma, com a expansão das amplitudes de espalhamento obtida via método SMC (f^{SMC}) e na primeira aproximação de Born f^{FBA} em ondas parciais, obtém-se:

$$f(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) = \sum_{l=0}^{l_{SMC}} \sum_{m=-l}^{+l} \left(f_{lm}^{SMC}(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) - f_{lm}^{FBA}(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) \right) Y_{lm}(\hat{\mathbf{k}}_f) + f^{FBA}(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f), \quad (3.108)$$

sendo f_{lm}^{SMC} e f_{lm}^{FBA} os coeficientes obtidos através da expansão. Na Equação (3.107), para ondas parciais com momento angular pequeno, ou seja, para baixos valores de l (potenciais de curto alcance no processo de espalhamento, $l \leq l_{SMC}$) o método SMC descreve bem o problema. Na situação com ondas parciais com momento angular maior, em outras palavras, para grandes valores de l (potencial de longo alcance, $l > l_{SMC}$), o termo que leva em conta o potencial de dipolo f^{FBA} é suficiente para, novamente, descrever o problema. Devido ao fato do potencial do momento de dipolo se manifestar significativamente em baixos ângulos e em baixas energias de impacto, o valor de l_{SMC} varia com a energia. Por isso, escolhe-se o valor de

l_{SMC} através da comparação da seção de choque diferencial sem e com a correção do momento de dipolo, onde deve haver similaridade entre elas a partir de $\sim 20^\circ$, onde o efeito devido ao dipolo é desprezível. Frisa-se que o momento de dipolo não altera a posição da ressonância apenas a magnitude em baixas energias, sendo esse o maior interesse neste trabalho.

Para explicar-se o porquê da influência significativa de l 's grandes no problema de espalhamento, será utilizada a teoria semi-clássica. Na Fig. 3.9 encontra-se a representação de uma partícula incidente numa esfera rígida de raio R , sendo b o parâmetro de impacto (distância perpendicular do eixo da esfera à direção do movimento) e θ o ângulo de espalhamento. Há uma relação entre o parâmetro de impacto e o ângulo de espalhamento, uma vez que quanto maior o parâmetro de impacto, menor é o ângulo [74], de modo que com b tendendo a R , θ tende a zero, como mostra a Fig. 3.9.

O momento angular clássico é dado por $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$, em módulo $L = rpsen\alpha$. O momento

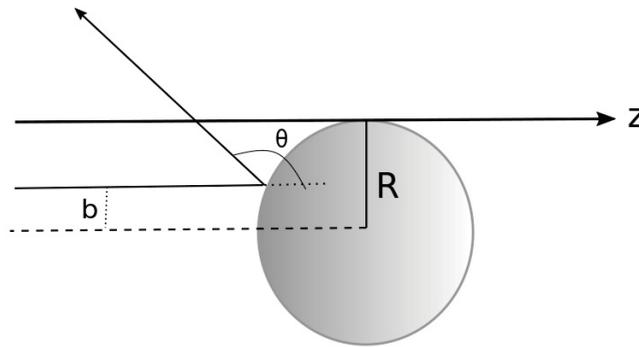


Figura 3.9: Representação do espalhamento por uma esfera rígida. Sendo R o raio da esfera, b o parâmetro de impacto da partícula incidente (linha cheia) e θ é o ângulo de espalhamento.

linear da partícula é \mathbf{p} , o vetor posição é \mathbf{r} , p e r são os módulos do momento linear e vetor posição, respectivamente, e α é o ângulo entre o momento linear e o vetor posição. Por meio da utilização de relações trigonométricas, pode-se obter $L = bp$, ou, $b = L/p$. Quantizando-se essa relação, em que $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$ e $p = \hbar k$, obtém-se:

$$b = \frac{L}{p} = \frac{\sqrt{l(l+1)}\hbar}{\hbar k} \sim \frac{l}{k}, \quad (3.109)$$

observa-se que quanto maior o parâmetro de impacto, maior é o valor de l . Para o caso limite, onde $b = R$, têm-se $l \sim kR$. Ou seja, aumentar o valor de R seria análogo a considerar um potencial de maior alcance e, conseqüentemente, considerar ondas parciais maiores (l grandes) para melhor descrever o processo de espalhamento.

3.11 Efeito de Ressonância

Como dito inicialmente, nos possíveis eventos que podem ocorrer no processo de espalhamento, há possibilidade da ocorrência de uma ressonância ou também chamada de íon negativo temporário. Esse evento ocorre devido a uma captura temporária do elétron do contínuo por algum orbital desocupado da molécula alvo [75, 76]. A ressonância pode ser classificada como de forma, caroço excitado ou de Feshbach. Neste trabalho será tratada apenas a ressonância de forma.

Através da Fig. 3.10, pode-se explicar a formação da ressonância de forma. Na Fig. 3.10 têm-se um potencial efetivo (V_{efet}), que é dado pela soma da barreira de momento angular ($l(l+1)/r^2$) e um potencial de poço quadrado ($-V_0$). Sendo este (V_{efet}) atrativo a curtas distâncias e repulsivo a grandes distâncias. Caso o elétron incida com energia E_1 , ele sentirá apenas a barreira de momento angular e em seguida será espalhado. No entanto, se o elétron incidir com energia E_2 , o mesmo pode tunelar o potencial efetivo e há a possibilidade de ele ser aprisionado temporariamente na região do potencial e, em seguida voltar ao estado do contínuo via tunelamento. A ressonância se diz de *forma* devido à forma do potencial que aprisiona o elétron.

Na ressonância de caroço excitado, a captura do elétron ocorre por um orbital vazio da molécula alvo, como na ressonância de forma. O que difere é que ele vem acompanhado de uma excitação do alvo. A esse estado excitado denomina-se de estado *pai*. Esse processo de ressonância, divide-se em dois tipos, sendo atribuída a classificação de acordo com o estado *pai*. O primeiro tipo dá-se quando a ressonância é abaixo do estado *pai*, encontrando-se uma ressonância de caroço excitado do tipo I ou de Feshbach. Para o segundo tipo, a ressonância se encontra acima do estado *pai*, sendo denominada de ressonância de tipo II. Na ressonância de tipo II, quem aprisiona o elétron é a forma do potencial, e por isso também é conhecida como ressonância de forma de caroço excitado [75, 61].

No estudo de espalhamento de elétrons por moléculas, um dos objetivos é identificar e caracterizar essas ressonâncias. Essas aparecem nas seções de choque através de estruturas pronunciadas (picos). A energia em que essas estruturas estão centradas, correspondem às energias da ressonância. A ressonância tem tempo de vida da ordem de 10^{-15} a 10^{-10} s [75, 61], sendo que esse tempo é maior que o tempo de passagem do elétron do contínuo pela região da molécula (esse sendo da ordem de 10^{-16} s para energias de colisão da ordem de 1 eV [54]).

Também é possível obter o tempo de vida da ressonância através do princípio da incerteza de Heisenberg:

$$\Delta E \Delta t \approx \hbar, \quad (3.110)$$

sendo ΔE a largura da ressonância Γ , e Δt o intervalo de tempo, ou o tempo de vida da ressonância τ . Como pode ser visto na Fig. 3.11.

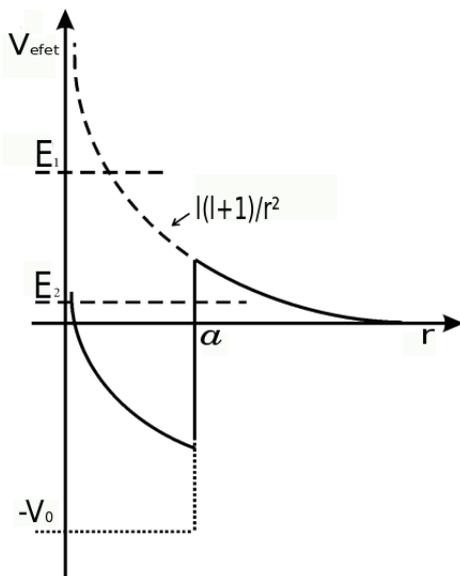


Figura 3.10: Esquema da formação da ressonância, devido ao potencial efetivo.

Reorganizando-se os termos, têm-se:

$$\tau \approx \frac{\hbar}{\Gamma}, \quad (3.111)$$

ou seja, através da equação acima, pode-se obter o tempo de vida médio do íon transiente. A título de comentário, em colisões a baixas energias o tempo de vida da ressonância é significativamente grande, conseqüentemente, resultando em uma largura estreita [16].

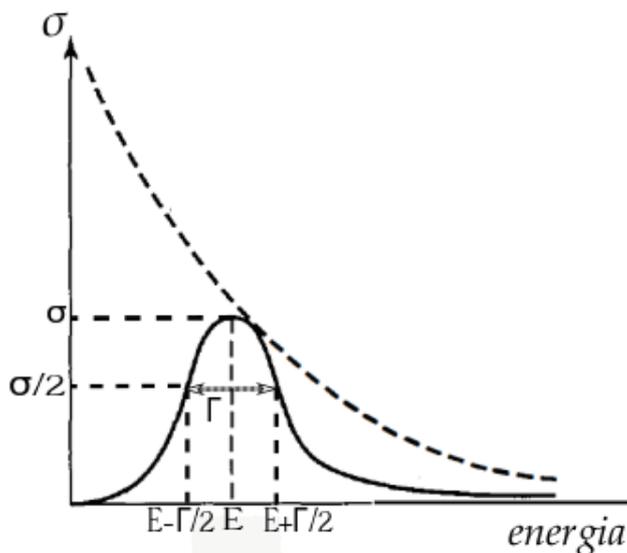


Figura 3.11: Representação de uma ressonância na seção de choque integral. (Figura adaptada da referência [16].)

Também é possível estimar a posição da ressonância de forma através de relações empíricas de escala [77]. Essas relacionam a energia em que ocorre a ressonância de forma, obtida

experimentalmente, com a energia do orbital vazio, sendo essa obtida via cálculo de estrutura eletrônica. Ou seja:

$$VAE = m \times VOE + b, \quad (3.112)$$

sendo VAE a energia da ressonância (do inglês, *Vertical Attachment Energy*), VOE a energia do orbital vazio (do inglês, *Virtual Orbital Energy*), sendo utilizado nos cálculos presentes nesse estudo o orbital molecular desocupado mais baixo, ou LUMO (do inglês, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), e b e m são parâmetros dados de acordo com a escala utilizada, neste trabalho, os dados para esses coeficientes foram obtidos da referência [77], sendo $m = 0,64795$ e $b = -1,4298$. Ou seja, para um grupo de moléculas em que se conhece a energia ressonante, é calculada a energia do orbital vazio responsável por aquela ressonância, com isso, obtêm-se os valores dos parâmetros m e b . Assim, é obtida a relação empírica de escala, permitindo o mapeamento da posição da energia da ressonância. Essas relações são de boa valia, auxiliando no mapeamento da ressonância [77].

3.12 O SMC para o espalhamento de pósitrons

Anteriormente, foi enfatizado que o foco deste trabalho é o espalhamento de elétrons, porém, foram realizados cálculos para espalhamento de pósitrons. Por isso, nesse momento serão apresentadas as mudanças necessárias no método SMC para o estudo do espalhamento de pósitrons [78, 79].

A primeira grande diferença entre o elétron e o pósitron é na antisimetria da função de onda do projétil em relação ao alvo. O pósitron não precisa satisfazer princípio de exclusão de Pauli. Deste modo, não é necessário antisimetizar a função de onda de espalhamento. Levando essa diferença em consideração, o operador $A^{(\pm)}$ assume a forma:

$$A^{(\pm)} = PVP + Q\hat{H}Q - VG_p^{\pm}V, \quad (3.113)$$

sendo P o operador de projeção nos canais abertos do alvo, Q é o operador sobre o espaço dos canais fechados, sendo dado por $Q = 1 - P$ e $\hat{H} = E - H$. O potencial toma a forma:

$$V = \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_{N+1} - \mathbf{R}_A|} - \sum_{j=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_{N+1} - \mathbf{r}_j|}, \quad (3.114)$$

sendo \mathbf{r}_{N+1} o vetor posição do pósitron do contínuo e, \mathbf{r}_j e \mathbf{R}_A são as coordenadas dos elétrons e núcleos do alvo molecular.

Das aproximações utilizadas nas funções de base para o cálculo de pósitrons, faz-se valer a utilização da aproximação de pacote de bósons Estático mais Polarização. Nesta aproximação são levados em consideração a interação do pósitron com a molécula alvo (potencial estático) e os efeitos da polarização causados devido ao pósitron incidente. Esta última é implementada

nos cálculos através de excitações virtuais simples do alvo. Deste modo, as funções de base $|\chi\rangle$ são dadas por:

$$|\chi_m\rangle = |\Phi_0\rangle \otimes |\phi_m\rangle , \quad (3.115)$$

$$|\chi_{im}^r\rangle = |\Phi_i^r\rangle \otimes |\phi_m\rangle , \quad (3.116)$$

sendo $|\Phi_0\rangle$ a função de onda que descreve o estado fundamental da molécula; $|\Phi_i^r\rangle$ uma excitação virtual do i -ésimo orbital de buraco para o r -ésimo orbital de partícula e $|\phi_m\rangle$ o orbital de espalhamento que representa o pósitron do contínuo. Vale comentar que, diferentemente, no caso de espalhamento de elétrons, em que os orbitais $|\phi_m\rangle$ são apenas os vazios devido ao princípio de exclusão de Pauli, no caso de espalhamento de pósitrons os orbitais que representam o pósitron do contínuo devem levar em conta os orbitais ocupados [37]. Por este motivo não se deve usar pseudopotenciais para o sistema de colisões pósitron-molécula, como previamente considerado no caso de espalhamento de elétrons, pois há a possibilidade do pósitron visitar os orbitais de caroço. Dessa maneira, o cálculo para o espalhamento de pósitrons exige uma demanda computacional muito maior em relação ao cálculo de elétrons. Enfatiza-se também que para representar os orbitais de partícula de espalhamento foram utilizados os MVOs, descritos na seção 3.7.

Capítulo 4

Efeito da metilação na ressonância da molécula de Formamida

4.1 Introdução - Formamida e metiladas

A molécula de Formamida (HCONH_2) possui inúmeras aplicações, que vão desde a área industrial até a produção de fármacos. Por exemplo, ela é um dos constituintes das misturas de vitrificação crioprotetora usadas na criopreservação de tecidos e órgãos [80]. Também é utilizada na reação da Formamida com radicais livres, visando a formação da guanina, hipoxantina, purina e adenina, sem necessidades de utilização de solventes, sendo esses últimos compostos das bases nitrogenadas que compõem os ácidos nucleicos da síntese pré-biótica [81].

Neste trabalho também buscou-se estudar o efeito da metilação na posição da ressonância da molécula HCONH_2 . A metilação possui um grande interesse medicinal pois, como visto na introdução, a mesma tem relação direta com atividades tumorais [27, 28]. Com a introdução de um ou dois grupos metil obtém-se a: N-metilformamida (HCONHCH_3 , NMF) e a N-dimetilformamida ($(\text{CH}_3)_2\text{NCOH}$, DMF), todas contando com aplicações na indústria e na produção de fármacos [81]. A NMF é de grande interesse na medicina, uma vez que possui atividade antitumoral [82].

Para o caso de espalhamento de elétrons pela molécula de formamida foram encontrados dados na literatura para fins comparativos. Para essa, há dados experimentais que apresentam uma ressonância em torno de 2,05 eV [83, 84] e resultados teóricos que reportam uma ressonância em torno de 2,5 eV [85] e 3,5 eV [86]. Também há estudos sobre a dissociação desta molécula via aprisionamento do elétron (DEA, do inglês *Dissociative electron attachment*), que denotam a ocorrência de um pico pronunciado em torno de 2,0 eV e 2,7 eV [87].

Foram encontrados resultados na literatura sobre DEA para a N-metilformamida [88] e N-dimetilformamida [89]. Os mesmos apresentam picos pronunciados em torno de 2,0 eV para a N-metilformamida.

Desse modo, buscou-se identificar e caracterizar a ressonância na molécula de formamida. Além disso, buscamos identificar se com a adição de grupos metil há alguma mudança na posição da ressonância, através das suas seções de choque. Para fins comparativos, também foram analisados os confômeros da N-metilformamida [26], que serão apresentados posteriormente.

Logo, neste capítulo, faz-se imprescindível apresentar as seções de choque integrais, de transferência de momento e diferenciais. Os cálculos foram realizados através do método multicanal de Schwinger implementado com pseudopotenciais (SMCPP) nas aproximações estático-troca (SE) e estático-troca mais polarização (SEP), para energias de até 10 eV. Os detalhes computacionais serão apresentados primeiramente, para então apresentar-se os resultados individuais de cada molécula, para que, ao fim, seja realizada a comparação entre elas.

4.2 Procedimentos Computacionais

Os cálculos da estrutura eletrônica e de espalhamento foram realizados na geometria de equilíbrio do estado fundamental das moléculas. Inicialmente, realizou-se uma otimização da geometria da molécula para encontrar a geometria de equilíbrio. Para isso, foi utilizado o conjunto de bases aug-cc-pVDZ para todos os átomos de todas as moléculas, com a teoria de perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem (MP2) que inclui a correlação eletrônica, pois essa não é levada em consideração no método Hartree-Fock. Isso foi feito por meio da utilização de pacotes implementados no software GAMESS [90]. Nas Figuras 4.1 e 4.2 são apresentadas as estruturas geométricas das moléculas, geradas pelo software Macmolplt [91]. Todas as estruturas foram otimizadas no grupo pontual de simetria C_s .

Tendo sido obtida a geometria otimizada, passa-se a descrever a molécula alvo utilizando o método Hartree-Fock. Para representar os núcleos e elétrons de caroço, foram utilizados os pseudopotenciais BHS [69], conforme descrito na revisão teórica. Para descrever os elétrons de valência foram utilizados os conjuntos de funções de bases $5s5p2d$ (as funções do tipo d foram retiradas da referência [92]). Essas foram utilizadas nos átomos de carbono, nitrogênio e oxigênio das moléculas. Na Tabela 4.1 apresentam-se os expoentes das funções de base gaussianas carterianas para $5s5p2d$.

Para os átomos de hidrogênio foram utilizadas as funções de base contraídas de Dunning $4s/3s$ [93], com uma função adicional do tipo p . Apresentamos tais expoentes com seus respectivos coeficientes na Tab. 4.2.

Para a descrição da aproximação SEP, foram utilizados os orbitais virtuais melhorados (IVOs) [67], como fora descrito no capítulo 3. Para o valor de corte em energia foi utilizado $\Delta = 1,54$ hartrees para todas as moléculas.

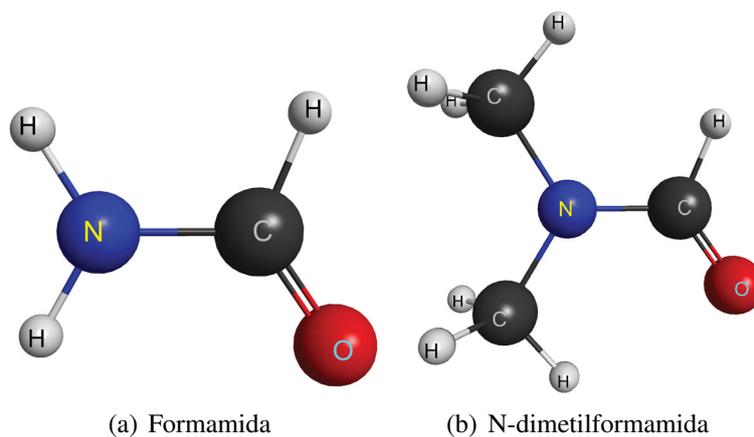


Figura 4.1: Estruturas otimizadas (em MP2/aug-cc-pVDZ) das moléculas de: a) Formamida (HCONH_2). b) N-dimetilformamida ($(\text{CH}_3)_2\text{NCOH}$).

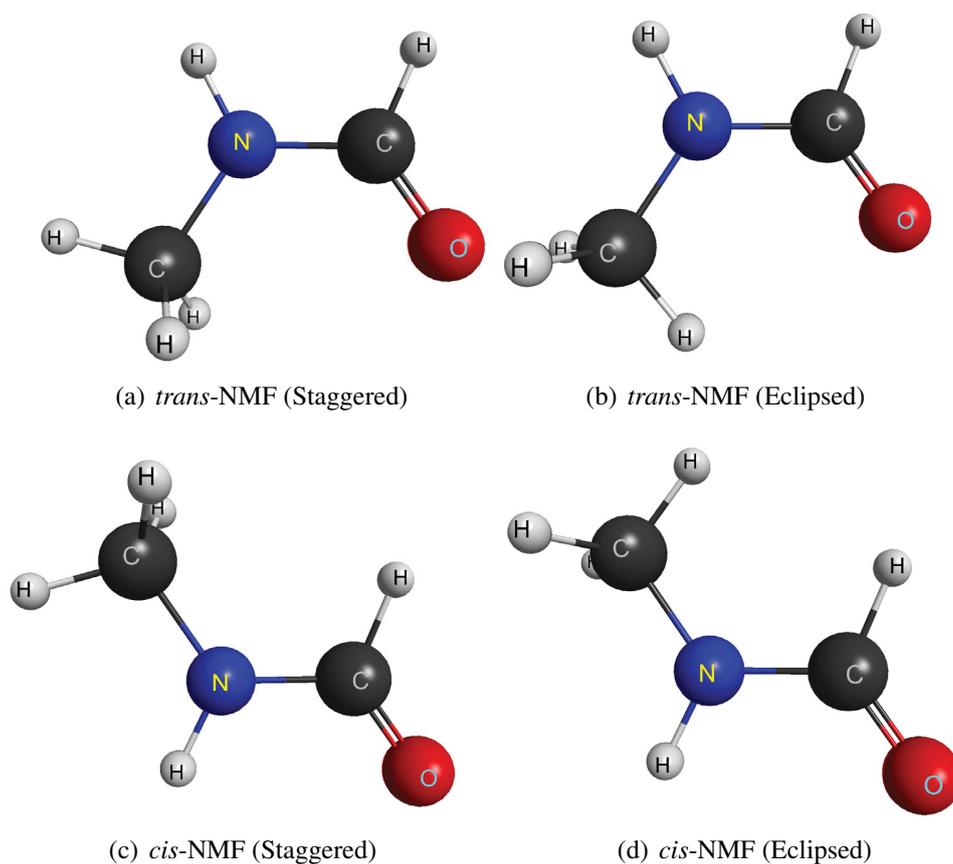


Figura 4.2: Estruturas otimizadas (em MP2/aug-cc-pVDZ) dos confôrmeros da NMF.

Na Tabela 4.3 estão dispostas as moléculas e as quantidades de configurações geradas para as simetrias irredutíveis A' e A'' , consecutivamente. Ressalta-se que neste estudo foram consideradas as excitações do alvo com acoplamento singlete e tripleto.

Tabela 4.1: Expoentes das funções gaussianas cartesianas usadas para descrever os átomos utilizando a base $5s5p2d$.

Tipo	Expoentes do Carbono	Expoentes do Nitrogênio	Expoentes do Oxigênio
<i>s</i>	12,496 28	17,567 34	16,058 78
<i>s</i>	2,470 286	3,423 615	5,920 242
<i>s</i>	0,614 028	0,884 301	1,034 907
<i>s</i>	0,184 028	0,259 045	0,316 843
<i>s</i>	0,039 982	0,055 708	0,065 203
<i>p</i>	5,228 869	7,050 692	10,141 27
<i>p</i>	1,592 058	1,910 543	2,783 023
<i>p</i>	0,568 612	0,579 261	0,841 010
<i>p</i>	0,210 326	0,165 395	0,232 940
<i>p</i>	0,072 250	0,037 192	0,052 211
<i>d</i>	0,603 592	0,403 039	0,756 793
<i>d</i>	0,156 753	0,091 192	0,180 759

Tabela 4.2: Expoentes e coeficientes das funções gaussianas cartesianas usadas para descrever os átomos de Hidrogênio presentes nas moléculas.

Tipo	Expoentes do Hidrogênio	coeficientes do Hidrogênio
<i>s</i>	13,3615	0,130844
<i>s</i>	2,0133	0,921539
<i>s</i>	0,4538	1,000000
<i>s</i>	0,1233	1,000000
<i>p</i>	0,7500	1,000000

Tabela 4.3: Dados utilizados para o cálculo de espalhamento das moléculas consideradas neste estudo.

Molécula	configurações (A')	configurações (A'')
Formamida	3 715	3 467
<i>cis</i> -NMF (Staggered)	8 985	8 636
<i>trans</i> -NMF (Staggered)	9 021	8 660
<i>cis</i> -NMF (Eclipsed)	9 040	8 681
<i>trans</i> -NMF (Eclipsed)	9 017	8 681
DMF	17 580	17 080

Na Tabela 4.4 pode ser visto o valor do momento de dipolo calculado em comparação com o valor experimental. Frisa-se que neste estudo não foi encontrado o valor experimental para os confôrmeros da NMF.

Na Tabela 4.5 apresenta-se os valores da energia total de cada molécula obtida utilizando-se a base de otimização de geometria.

Nas seções seguintes serão discutidos os cálculos de espalhamento para as moléculas citadas anteriormente. Iniciaremos a discussão com a molécula de formamida, para que ao

Tabela 4.4: Momento de dipolo das moléculas.

Molécula	Momento de dipolo calculado (D)	Momento de dipolo experimental (D)
Formamida	4,33	3,73 [94]
<i>trans</i> -NMF (Staggered)	4,34	
<i>trans</i> -NMF (Eclipsed)	4,29	
<i>cis</i> -NMF (Staggered)	4,69	
<i>cis</i> -NMF (Eclipsed)	4,68	
DMF	4,30	3,82 [94]

Tabela 4.5: Energia total das moléculas obtidas utilizando a base aug-cc-pVDZ/MP2 (unidades dadas em Hartree).

Molécula	Energia (Hartree)
Formamida	-169,9616
<i>trans</i> -NMF (Staggered)	-208,6523
<i>trans</i> -NMF (Eclipsed)	-208,6521
<i>cis</i> -NMF (Staggered)	-208,6482
<i>cis</i> -NMF (Eclipsed)	-208,6498
DMF	-247,8187

final do capítulo seja realizada uma comparação entre as moléculas, permitindo a verificação do efeito da metilação na mesma.

4.3 Resultados e discussões - Formamida

Na Figura 4.3 é apresentada a seção de choque integral elástica nas aproximações SE e SEP, para energias de 0 até 10 eV. Ainda na Fig. 4.3, comparamos estes resultados com resultados teóricos obtidos por Bettega, M. H. F. [85]. O autor utilizou o método SMC para o cálculo de espalhamento de elétrons pela molécula de formamida utilizando a base *5s5p3d* e um número maior de configurações nas simetrias A' e A'' , encontrando uma ressonância π^* em 2,50 eV [85]. A seção de choque na aproximação SEP apresenta o mesmo comportamento com os resultados comparados.

Na aproximação SE foi encontrado um pico pronunciado em aproximadamente 4,30 eV. Quando se leva em consideração a deformação da nuvem eletrônica devido ao efeito da polarização, aproximação SEP, o pico pronunciado se posiciona em energia mais baixa, em torno de 2,32 eV. Posteriormente, serão apresentados os orbitais LUMO, os quais indicam essa estrutura pronunciada como uma ressonância de forma de caráter π^* , advinda da ligação C=O. Resultados experimentais da posição da ressonância encontram a mesma em torno de 2,05 eV [83, 84]. Desse modo, os cálculos na aproximação SEP se apresentam em bom acordo com relação a posição da ressonância experimental.

É possível notar que em energias mais altas (acima de 9 eV) as curvas começam a se

sobrepôr, isso se dá porque o efeito da polarização não é tão dominante em altas energias.

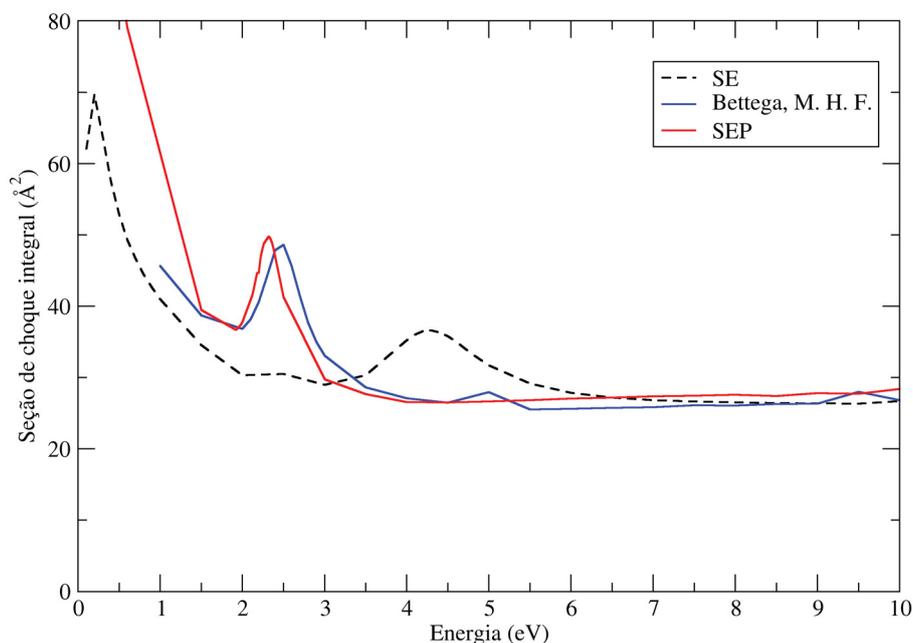


Figura 4.3: Seção de choque integral nas aproximações SE (linha tracejada preta) e SEP (linha cheia vermelha) comparadas com os resultados obtidos por Bettega, M. H. F. [85]. O autor utilizou o método SMC para o espalhamento de elétrons pela molécula de Formamida.

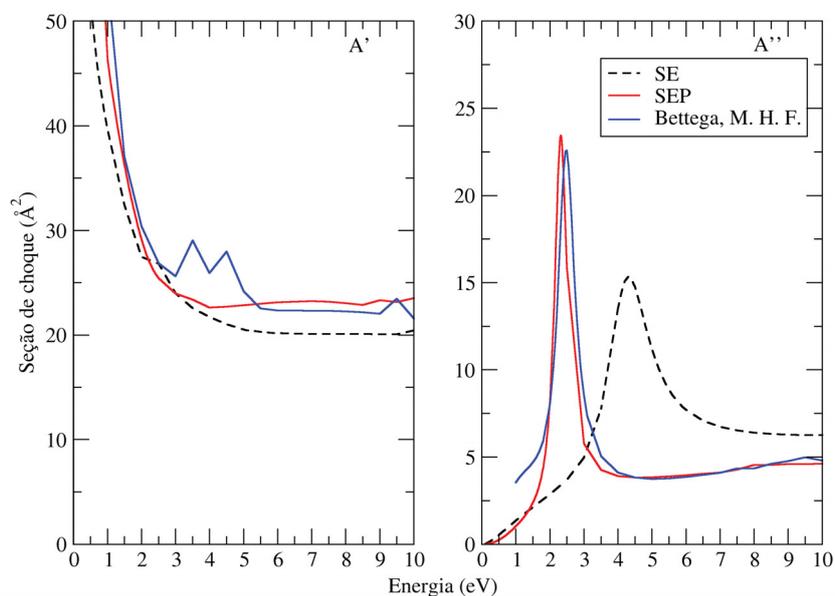


Figura 4.4: Decomposição por simetria da seção de choque integral nas aproximações SE (linha tracejada preta) e SEP (linha cheia vermelha). Na Figura do lado esquerdo temos a simetria A' e ao lado direito a simetria A'' .

Para saber de qual simetria é proveniente a ressonância, fez-se o gráfico da seção de choque integral decomposta por simetria, que pode ser vista na Fig. 4.4, contendo as simetrias A'

e A'' nas aproximações SE e SEP, respectivamente. Através da Fig. 4.4 observa-se que a ressonância pertence à simetria A'' , em que se apresenta uma pico pronunciado em torno de 4,30 eV na aproximação SE e que desloca-se para energia de 2,32 eV na aproximação SEP.

Conforme discutido no capítulo 3, é possível estimar a posição da ressonância utilizando uma lei empírica de escala em que, para cada ressonância, é atribuída o aprisionamento de um elétron por um dado orbital molecular que se encontra desocupado. Com o uso da Eq. (3.112), precisa-se obter a energia deste orbital virtual desocupado (*VOE*). Para isso, foi realizado um cálculo de otimização de geometria e, após, foi feito um cálculo de estrutura eletrônica na aproximação Hartree-Fock, conforme a referência [77]. Para realizar ambos os cálculos, foi empregada a base 6-31G*, conforme a referência [77]. Os valores de energia dos orbitais escolhidos para o *VOE* são aqueles em que ocorre a maior probabilidade do elétron do contínuo ser capturado por um dado tempo, sendo os orbitais caracterizados como sendo do tipo π^* . Com isso, a posição da ressonância obtida por meio dessa estimativa foi 2,08 eV. Deste modo, o cálculo na aproximação SEP se apresenta em bom acordo com a lei de escala utilizada.

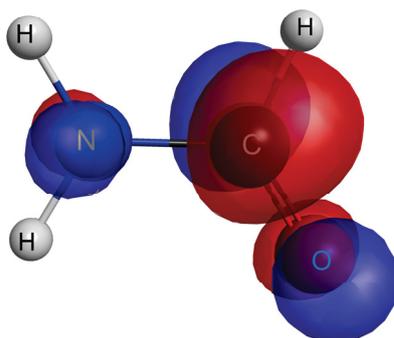


Figura 4.5: Representação do LUMO (simetria a'') obtida no cálculo Hartree-Fock. Representação gerada através do software Macmolplt [91]).

Com o uso da mesma base descrita anteriormente foi possível representar graficamente o orbital responsável pela formação da ressonância π^* , como pode ser visto na Fig. 4.5, sendo este o LUMO.

Na Figura 4.6 estão presentes as seções de choque diferenciais para energias de 5, 7, 8 e 10 eV, nas aproximações SE (linha tracejada preta), SEP (linha cheia vermelha) e com as correções devido ao dipolo permanente da molécula SEP+Born (linha cheia verde). Em 8 eV pode-se notar a presença de dois mínimos suavizados na aproximação SE (deslocados para ângulos mais altos) e a formação de três mínimos nas aproximações SEP e SEP+Born. Na faixa de energia de 10 eV, encontra-se dois mínimos na aproximação SE, indicando um padrão de onda-*d* e três mínimos um pouco mais pronunciados em relação às energias de 8 e 10 eV nas aproximações SEP e SEP+Born, porém em ângulos mais altos. Para os fins desse

estudo, sugere-se que esse deslocamento para ângulos mais altos seja devido a uma mistura dos padrões de onda $-d$ e $-f$. É possível notar o aumento acentuado em baixos ângulos na aproximação SEP+Born, esse aumento sendo devido ao efeito de dipolo que acarreta num potencial de longo alcance.

Essa possibilidade da combinação de l 's diferentes nas seções de choque diferenciais pode ser explicada por intermédio da amplitude de espalhamento, reescrita utilizando-se o método das ondas parciais. Como a seção de choque é dada como o módulo quadrado da amplitude de espalhamento, a qual tem contribuições de diferentes valores de l 's, mesmo havendo um valor de l predominante, há possibilidade de ter interferência de outros valores de l .

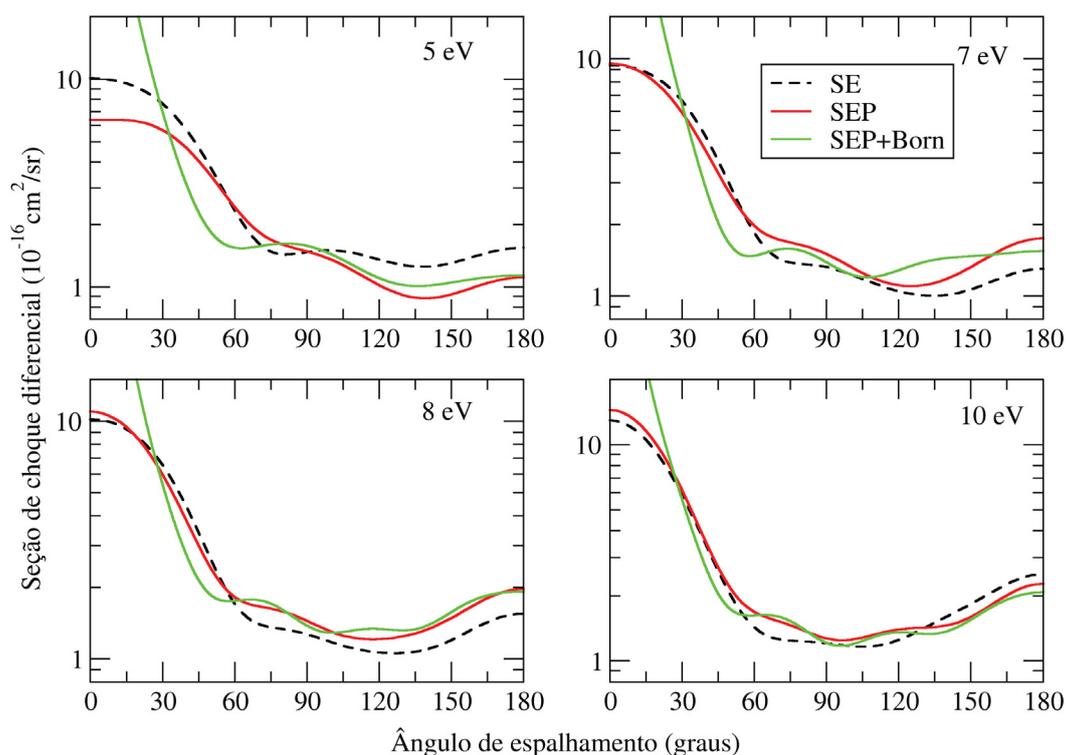


Figura 4.6: Seção de choque diferencial elástica para as energias de 5, 7, 8 e 10 eV nas aproximações SE, SEP e SEP+Born.

Para um resumo do que foi obtido através dos cálculos para a formamida, nas aproximações SE e SEP foi encontrada uma ressonância de caráter π^* em 4,30 e 2,32 eV, respectivamente, sendo essa proveniente da simetria A'' do grupo pontual C_s em que os cálculos foram realizados. Para isso foi utilizada uma lei empírica de escala para estimar a posição da ressonância, os coeficientes m e b utilizados estão apresentados na seção 3.11. O valor obtido para a posição da ressonância via lei de escala foi de 2,08 eV. Assim, o cálculo na aproximação SEP mostrou estar em bom acordo com a lei empírica de escala. Apresentou-se também, para fins comparativos, trabalhos experimentais e teóricos que reportam a posição da ressonância [83, 84, 85]. Realizando essa comparação, o cálculo considerando o efeito da polarização mostrou estar em bom acordo com os resultados experimentais e teóricos para a posição da

ressonância. Por fim, através do método das ondas parciais para o estudo dos padrões de onda, foi identificado um padrão de onda-*d* na aproximação SE para 10 eV e um padrão misto entre -*d* e -*f* para 8 e 10 eV na aproximação SEP.

4.4 Resultados e discussões - N-dimetilformamida

As seções de choque integrais elástica nas aproximações SE (linha tracejada preta) e SEP (linha cheia vermelha) para a molécula de N-dimetilformamida são apresentadas na Fig. 4.7 para energias de até 10 eV. Na aproximação em que a nuvem eletrônica é considerada congelada (SE) encontra-se uma estrutura em aproximadamente 4,79 eV. Quando se leva em consideração o efeito de polarização em baixas energias, aproximação SEP, a estrutura passa a se posicionar em torno de 2,40 eV.

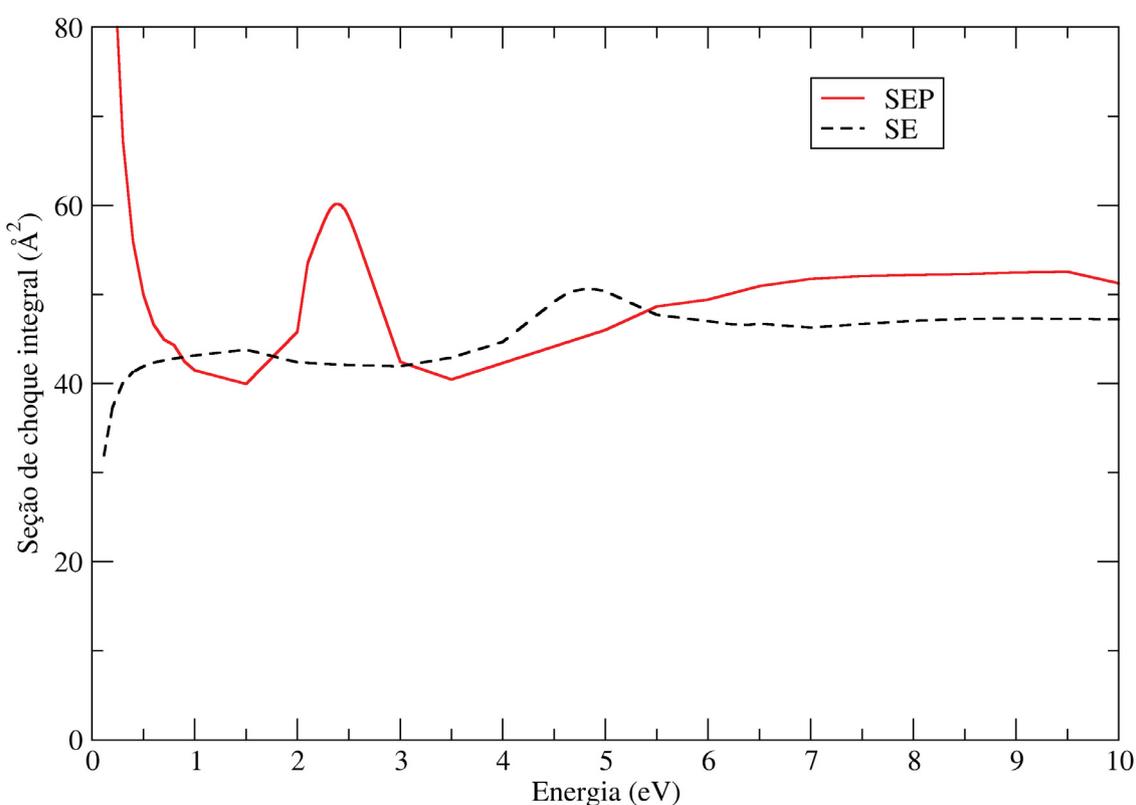


Figura 4.7: Seção de choque integral elástica nas aproximações SE (linha tracejada preta) e SEP (linha cheia vermelha) para a molécula de N-dimetilformamida.

Com o objetivo de associar a estrutura ressonante que aparece nas SCI com as representações irreduzíveis do grupo pontual C_s , o qual foi utilizado nos presentes cálculos, apresentou-se na Fig. 4.8 a decomposição da seção de choque integral elástica por simetria. Através da Fig. 4.8, observa-se que a ressonância é proveniente da simetria A'' e se encontra em 4,79 eV e 2,40 eV nas aproximações SE e SEP, consecutivamente.

Acima de 6 eV na simetria A' na aproximação SEP, se apresenta uma estrutura pronunciada

na curva, considerada como uma estrutura espúria neste estudo. Em aproximadamente 10 eV na simetria A'' na mesma aproximação, têm-se um pico pronunciado também tratado como uma estrutura espúria.

A fim de caracterizar e estimar a posição da ressonância, utiliza-se da mesma lei empírica que foi empregada no estudo da molécula de Formamida, descrito anteriormente. Através dessa lei empírica obtém-se uma estimativa da posição da ressonância de 2,06 eV. Ainda na mesma abordagem, na Fig. 4.9 tem-se a representação do orbital ressonante através do LUMO, apresentando ser do tipo π^* .

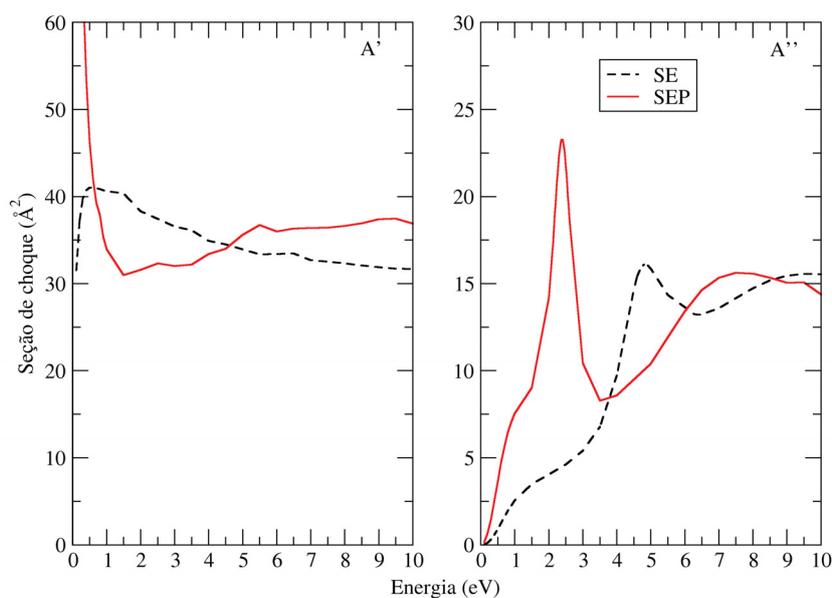


Figura 4.8: Decomposição da seção de choque integral elástica por simetria nas aproximações SE (linha tracejada preta) e SEP (linha cheia vermelha). Na Figura do lado esquerdo temos a simetria A' e ao lado direito a simetria A'' .

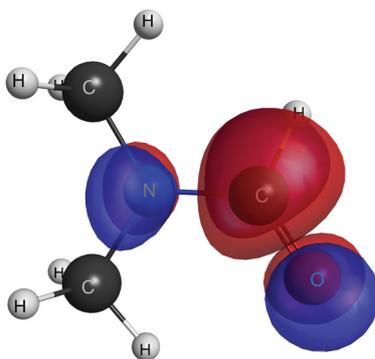


Figura 4.9: Representação do LUMO (simetria a'') obtida no cálculo Hartree-Fock. Representação gerada através do software MacmolPlt [91]).

Referente às seções de choque diferenciais, as mesmas são apresentadas na Fig. 4.10 nas aproximações SE, SEP e SEP+Born para as energias 7, 8 e 10 eV. Tratando-se da aproxima-

ção SE, a partir de 7 eV até 8 eV foram identificados dois mínimos, mostrando o domínio de uma onda parcial $l = 2$, ou seja, um padrão de onda d . Ainda na mesma aproximação, em 10 eV, pode-se observar a formação de um padrão suavizado de onda f . Quando se leva em consideração o efeito da polarização (considerada utilizando a aproximação SEP), faz-se possível identificar a formação de três picos em 7 eV deslocados em ângulos maiores. Em 10 eV os três picos se tornam mais pronunciados, ocorrendo em ângulos mais baixos, com uma mistura de padrões da onda, entre d e f . A aproximação SEP+Born inclui os efeitos do momento de dipolo que acarreta num potencial de longo alcance, aumentando significativamente a magnitude vista na SCD.

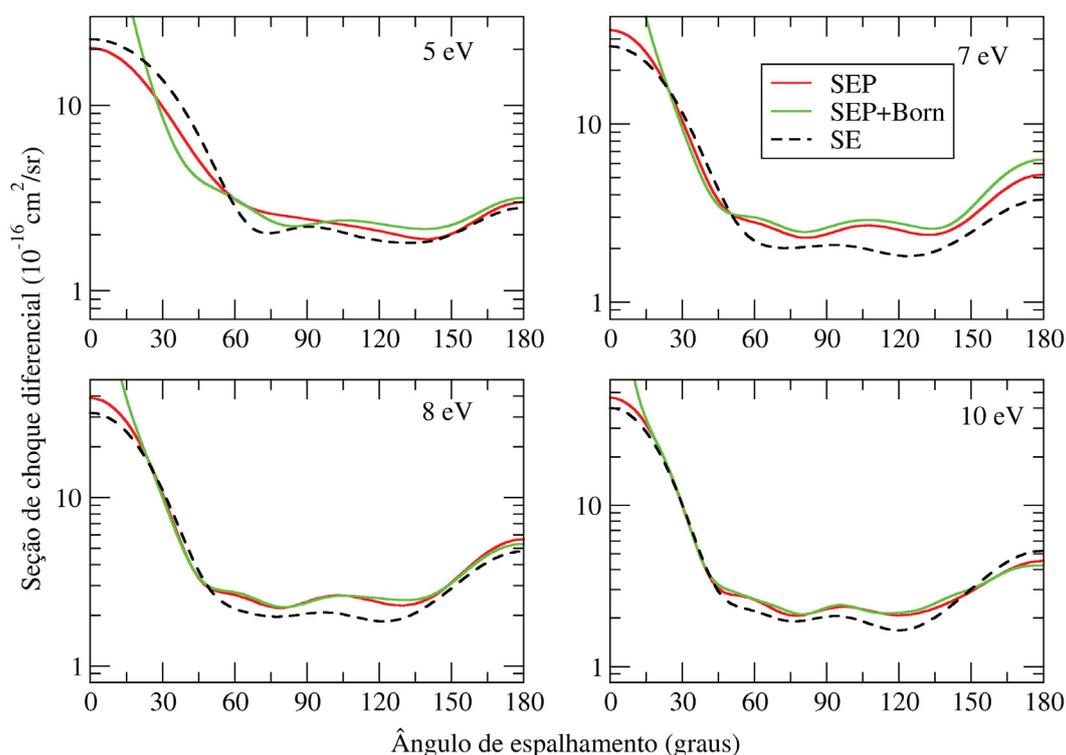


Figura 4.10: Seção de choque diferencial elástica para as energias de 5, 7, 8 e 10 eV nas aproximações SE (linha tracejada preta) e SEP (linha cheia vermelha).

Nos cálculos desenvolvidos neste estudo consideram-se as aproximações SE e SEP, sendo encontrada uma ressonância de caráter π^* centrada em 4,79 eV e 2,40 eV, consecutivamente. Como o cálculo da molécula alvo foi realizado no grupo pontual C_s e esse possui duas representações irredutíveis, é possível identificar que a ressonância advém da simetria A'' . Para corroborar com os cálculos da posição da ressonância, foi utilizada uma lei de empírica de escala [77] para estimar a posição, o que resultou na ressonância π^* posicionada em 2,06 eV.

Com a comparação da posição da ressonância, o cálculo na aproximação SEP está em bom acordo com a lei de escala. Observa-se assim a formação de um padrão de onda- d nas energias de 7 eV até 8 eV. Em 10 eV há a formação de um padrão de onda- f na aproximação SE. Levando em conta o efeito polarização, identifica-se a mistura dos padrões de onda- d

e f na aproximação SEP em 7 eV, suavizados devido ao deslocamento em ângulos maiores. Em 10 eV, por sua vez, ainda permanece a mistura dos padrões de onda d e f , porém mais pronunciados na mesma aproximação.

4.5 Resultados e discussões - N-metilformamida

Nesta seção serão apresentados os resultados das seções de choque para a molécula de N-metilformamida. Segundo a referência [26], a NMF possui quatro confômeros, deste modo, o cálculo de espalhamento foi realizado para os quatro confômeros que serão apresentados no decorrer dessa seção.

Na Figura 4.11 foram apresentadas as seções de choque integrais elásticas para os confômeros da molécula de NMF para energias até 10 eV. As linhas tracejadas representam a aproximação SE e as linhas cheias a aproximação SEP.

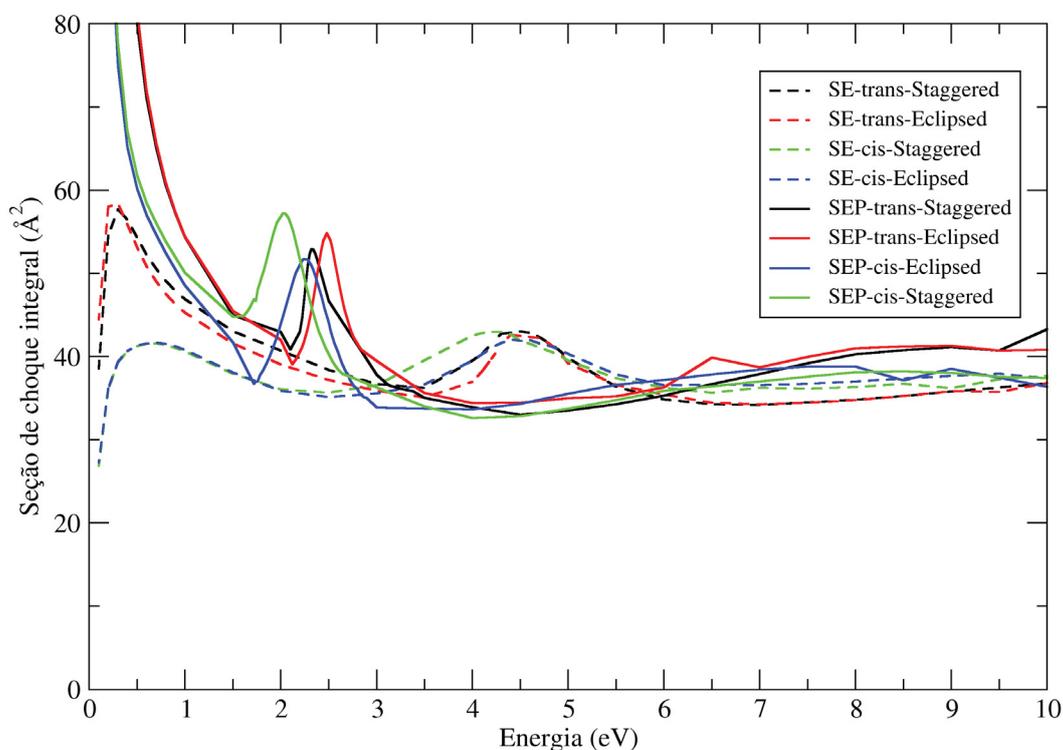


Figura 4.11: Seção de choque integral elástica nas aproximações SE (linhas tracejadas) e SEP (linhas cheias) para os confômeros da molécula de N-metilformamida. Note que as linhas da cor preta são do confômero *trans*-Staggered, da cor vermelha são do confômero *trans*-Eclipsed, a cor verde são do confômero *cis*-Staggered e, por fim, a cor azul representam o confômero *cis*-Eclipsed.

Ainda na Fig. 4.11, pode-se notar picos pronunciados nas aproximações SE e SEP. O confômero *trans*-Staggered apresenta um pico centrado em 4,50 eV e 2,32 eV nas aproximações SE (linha tracejada preta) e SEP (linha cheia preta), respectivamente. No confômero *trans*-Eclipsed encontra-se um pico posicionado em 4,53 eV e 2,48 eV nas aproximações SE (linha

tracejada vermelha) e SEP (linha cheia vermelha). Na aproximação SE (linha tracejada verde) e SEP (linha cheia verde) para o confômero *cis*-Staggered, encontra-se uma estrutura elevada em torno de 4,22 eV e 2,00 eV. Por fim, o confômero *cis*-Eclipsed apresenta um pico em torno de 4,44 eV na aproximação SE (linha tracejada azul) e 2,25 eV na aproximação SEP (linha cheia azul).

Com a finalidade de investigar a simetria do grupo C_s , que é responsável pela estrutura nas SCI, apresenta-se nesse estudo a decomposição por simetria da seção de choque integral na Fig. 4.12 nas aproximações SE e SEP para energias até 10 eV. Ao lado esquerdo da Fig. 4.12 temos a representação irreduzível A' e ao lado direito a representação A'' . Observando-se a seção de choque por simetria, é possível ver que a estrutura é proveniente da simetria A'' .

Ainda na simetria A'' , no confômero *trans*-Staggered é apresentado um pico em torno de 4,50 eV na aproximação SE e 2,32 eV na aproximação SEP. Para o confômero *trans*-Eclipsed, na aproximação SE têm-se uma estrutura em aproximadamente 4,53 eV, e quando se leva em conta o efeito de polarização, a estrutura se posiciona em mais baixas energias, estando em 2,48 eV.

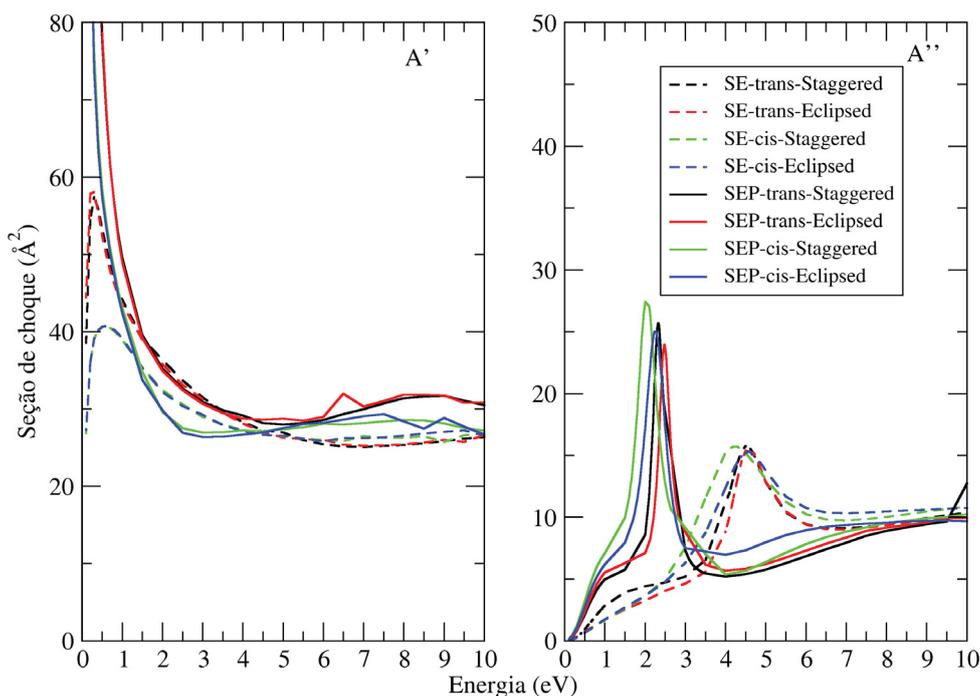


Figura 4.12: Decomposição por simetria da seção de choque integral elástica nas aproximações SE e SEP. É importante notar que as linhas tracejadas são respectivas da aproximação SE e as linhas cheias da aproximação SEP. Na Figura ao lado esquerdo temos a simetria A' e ao lado direito a simetria A'' . Ver o texto para acompanhar a discussão.

Na aproximação SE para o confômero *cis*-Staggered é reconhecida uma estrutura em 4,22 eV, passando a encontrar-se na energia de 2,00 eV, quando é considerado o efeito de polarização. Por fim, o confômero *cis*-Eclipsed apresenta uma estrutura pronunciada em 4,44 eV na

aproximação SE que desloca-se para baixas energias na aproximação SEP, encontrando-se em 2,25 eV. Vale comentar que neste último confômero, na simetria A' , o pico que se apresenta na aproximação SEP em torno de 8 eV é considerado uma estrutura espúria devido a canais que podem estar abertos nessa faixa de energia.

Como nas seções anteriores, é utilizada uma lei empírica de escala para estimar a posição da ressonância. Através da lei de escala é encontrada uma ressonância π^* em torno de 2,06 eV para o confômero *trans*-Staggered, 2,11 eV para o confômero *trans*-Eclipsed, 1,92 eV para o confômero *trans*-Staggered e para o confômero *cis*-Eclipsed uma ressonância posicionada em 2,12 eV.

Tabela 4.6: Comparação da posição da ressonância na aproximação SEP e pela lei empírica de escala (em eV).

Molécula	SEP	VAE
<i>trans</i> -NMF (Staggered)	2,32	2,06
<i>trans</i> -NMF (Eclipsed)	2,48	2,11
<i>cis</i> -NMF (Staggered)	2,00	1,92
<i>cis</i> -NMF (Eclipsed)	2,25	2,12

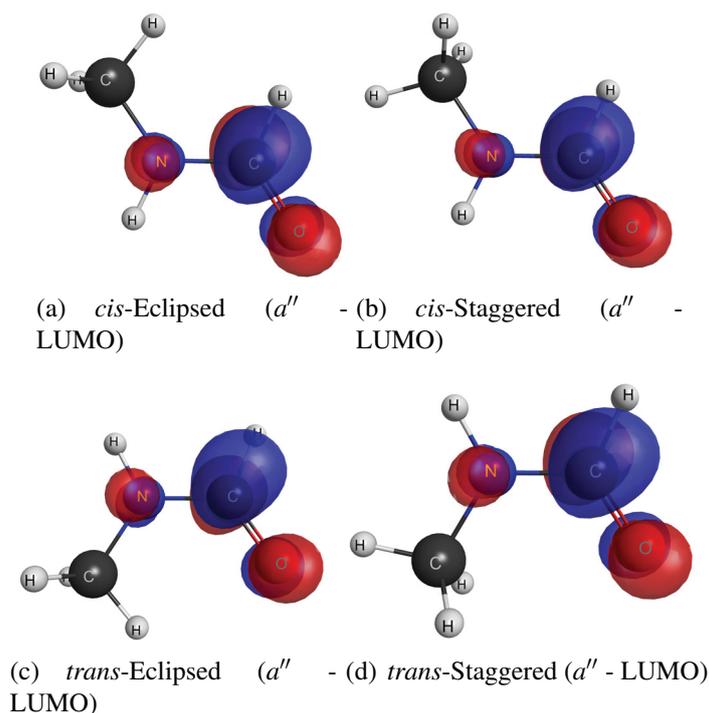


Figura 4.13: Representação do a) LUMO para o confômero *cis*-Eclipsed (simetria a''), b) LUMO para o confômero *cis*-Staggered (simetria a''), c) LUMO para o confômero *trans*-Eclipsed (simetria a'') e d) LUMO para o confômero *trans*-Staggered (simetria a'') obtidas no cálculo Hartree-Fock. Representações geradas através do software Macmolplt [91]).

Na Tabela 4.6 apresenta-se uma comparação da posição da ressonância caracterizada como sendo do tipo π^* na aproximação SEP (segunda coluna) e a estimativa dada pela lei de escala

(terceira coluna).

Utilizando o software GAMESS [90], foi realizado o cálculo da estrutura eletrônica, com a mesma base que foi empregada na lei de escala. Por meio deste cálculo obteve-se a representação gráfica dos orbitais responsáveis pela ressonância (LUMO). Os mesmos podem ser vistos na Fig. 4.13. É possível observar que os valores da posição da ressonância dos confôrmeros estão próximos, o que se reflete na forma do orbital presente na Fig. 4.13. Ainda mais, é importante comentar que o confôrmero *cis*-Staggered possui a ressonância em mais baixa energia quando comparada com os outros confôrmeros, tanto via método SMCPP quanto pela estimativa dada pela lei de escala. Diferentemente, o confôrmero *trans*-Eclipsed possui a ressonância em mais alta energia, tanto via método SMCPP quanto via lei de escala.

Em seguida serão analisados os padrões de onda dominante em cada confôrmero através das seções de choque diferenciais. Após, serão comparados os padrões de onda dos confôrmeros na aproximação SEP. Na Fig. 4.14 pode ser vista a seção de choque diferencial elástica para o confôrmero *trans*-Staggered para as energias de 5, 7, 8 e 10 eV dos cálculos realizados nas aproximações SE, SEP e SEP+Born. Através da SCD podemos identificar um padrão de onda-*d* devido a dois mínimos presentes em 5 eV, mas deslocados em ângulos mais altos. Em 7 eV também são presenciados dois mínimos, posicionados 60° e 121° na aproximação SE, e em 8 e 10 eV é possível observar três mínimos suaves, indicando um padrão de onda-*f*. Na aproximação SEP são identificados três mínimos suavizados em 8 eV, com isso, mostrando um padrão dominante de onda-*f*, esse mesmo padrão se repete na aproximação SEP+Born, havendo um aumento de magnitude em baixos ângulos devido ao longo alcance do potencial.

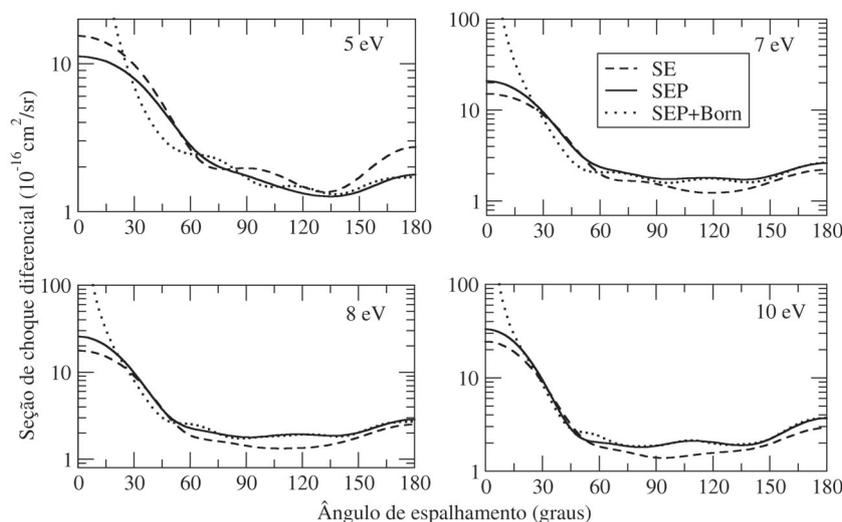


Figura 4.14: Seção de choque diferencial elástica para as energias de 5, 7, 8 e 10 eV nas aproximações SE e SEP para o confôrmero *trans*-Staggered.

Para o confôrmero *trans*-Eclipsed, é apresentada a respectiva seção de choque diferencial elástica na Fig. 4.15 para as energias 5, 7, 8 e 10 eV nas aproximações SE, SEP e SEP+Born. Ao negligenciarmos o efeito da polarização (aproximação SE), são encontrados dois mínimos

em ângulos mais altos para a energia de 5 eV. Em 7 e 8 eV mantêm-se presentes os dois mínimos, porém em ângulos mais baixos, ou seja, um padrão de onda-*d*. Quando é considerado o efeito da polarização (aproximação SEP) encontram-se três mínimos suavizados em 8 eV indicando um padrão de onda-*f*. Havendo um alto aumento na magnitude em baixos ângulos na aproximação SEP+Born, devido ao alcance do potencial de dipolo.

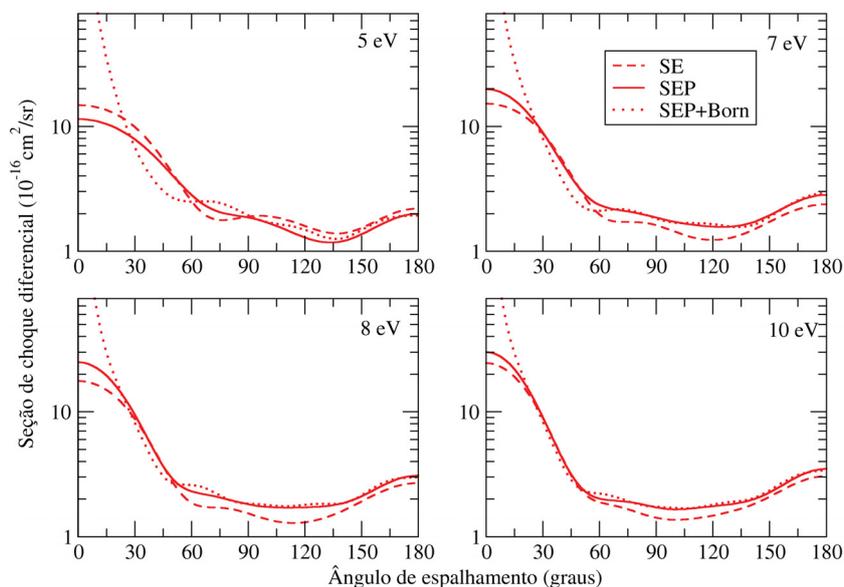


Figura 4.15: Seção de choque diferencial elástica para as energias de 5, 7, 8 e 10 eV nas aproximações SE e SEP para o confômero *trans*-Eclipsed.

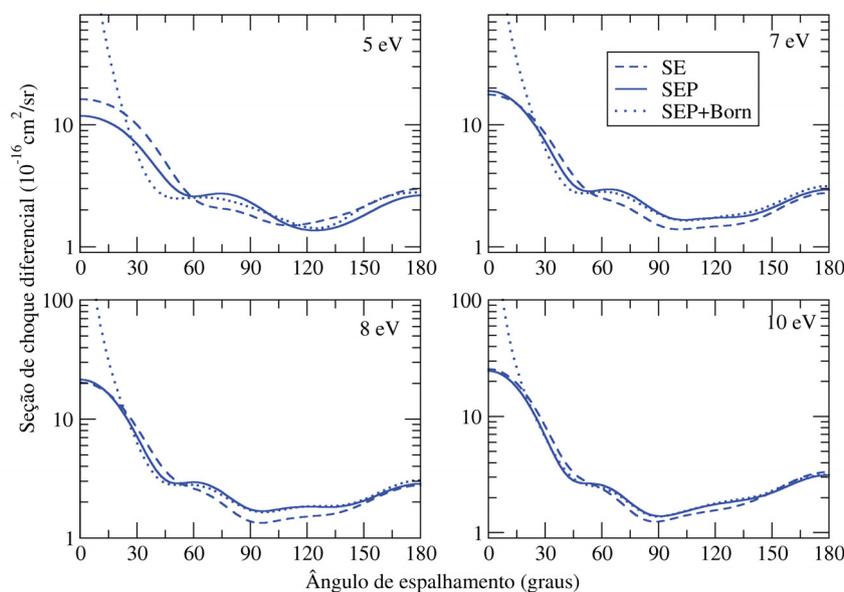


Figura 4.16: Seção de choque diferencial elástica para as energias de 5, 7, 8 e 10 eV nas aproximações SE e SEP para o confômero *cis*-Eclipsed.

Na Fig. 4.17 pode ser vista a seção de choque diferencial elástica para o confômero

cis-Staggered nas aproximações SE, SEP e SEP+Born para as energias de 5, 7, 8 e 10 eV. Diferentemente das SCD dos dois confôrmers apresentados anteriormente, em 5 eV é possível ver dois mínimos, mostrando uma onda parcial $l = 2$, ou seja, um padrão de onda- d na aproximação SE. Ainda na mesma aproximação, em 7, 8 e 10 eV podem ser vistos três mínimos mais pronunciados, mostrando um padrão de onda- f dominante nessas energias. Tendo sido considerados os efeitos de polarização nos cálculos realizados (aproximações SEP e SEP+Born), pode-se ver a formação de três mínimos em 7 eV, se tornando mais intensos em 8 e 10 eV, sendo assim, um padrão de onda- f dominante nessas faixas de energia. Observa-se o alto aumento na magnitude em baixos ângulos na aproximação SEP+Born, sendo devido a inclusão do potencial de dipolo, acarretando no potencial de longo alcance.

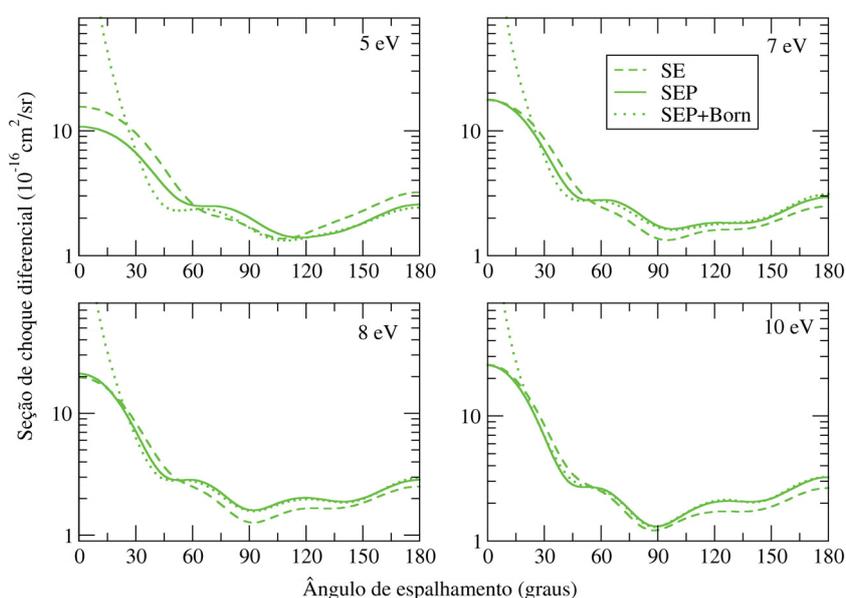


Figura 4.17: Seção de choque diferencial elástica para as energias de 5, 7, 8 e 10 eV nas aproximações SE e SEP para o confôrmere *cis*-Staggered.

A seção de choque diferencial elástica nas aproximações SE, SEP e SEP+Born para o confôrmere *cis*-Eclipsed pode ser vista na Fig. 4.16 para as energias de 5, 7, 8 e 10 eV. Observando-se dois mínimos suaves em 5 eV ao considerar-se a nuvem eletrônica congelada (aproximação SE), indicando um padrão de onda- d e em 8 e 10 eV observam-se três mínimos suaves, mostrando um padrão de onda- f . Na aproximações SEP e SEP+Born, a partir de 7 eV, evidenciam-se três mínimos suaves que ficam mais pronunciados em 10 eV, ou seja, nessa faixa de energias existem um padrão de onda- f dominante, havendo um alto aumento na magnitude em baixos ângulos na aproximação SEP+Born, sendo devido ao potencial de longo alcance.

Na Fig. 4.18 é apresentada a seção de choque diferencial para os quatro confôrmers na aproximação SEP para energias de 5, 7, 8 e 10 eV. Realizando-se essa comparação, vê-se que a partir de 7 eV têm-se a formação de três mínimos para os quatro confôrmers, mas em 8 e 10 eV o confôrmere *cis*-Staggered, apresenta esses mínimos mais pronunciados em relação aos

outros confôrmeros. Dessa forma, têm-se um padrão de onda-*f* dominante.

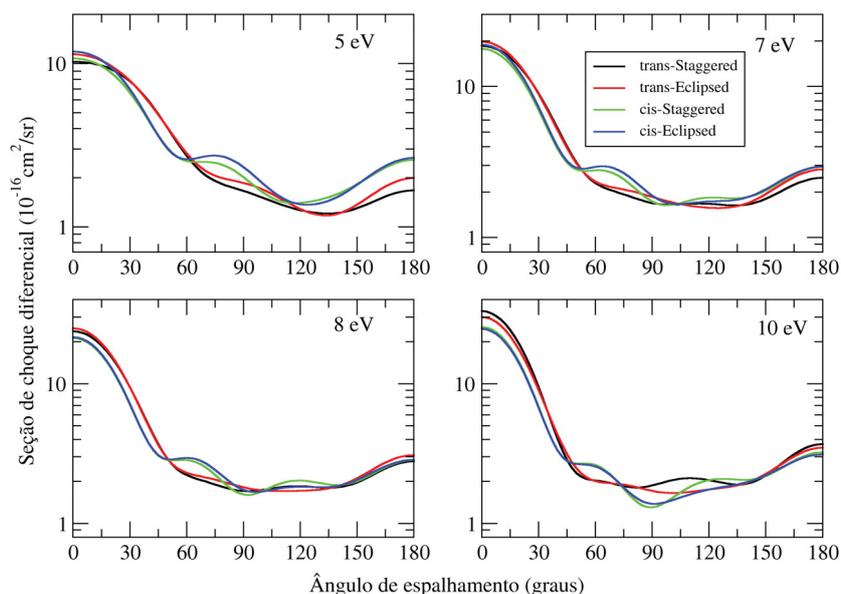


Figura 4.18: Seção de choque diferencial elástica para as energias de 5, 7, 8 e 10 eV na aproximação SEP para os quatro confôrmeros. As cores referentes aos confôrmeros são: cor preta para o confôrmero *trans*-Staggered, cor vermelha para o confôrmero *trans*-Eclipsed, cor verde para o confôrmero *cis*-Staggered e cor azul para o confôrmero *cis*-Eclipsed.

Na Tab. 4.7 pode ser vista uma comparação dos resultados obtidos nessa seção via método SMCPP com a lei de escala. Na primeira coluna encontra-se os respectivos confôrmeros, na segunda e terceira colunas têm-se as aproximações SE e SEP, consecutivamente; e na quarta coluna encontra-se a posição estimada da ressonância através da lei de escala. Pode-se observar através dos cálculos realizados e pela lei de escala, esta última a qual estima a posição da ressonância π^* , que o confôrmero *cis*-Staggered possui a ressonância em mais baixa energia em relação aos outros confôrmeros, e diferentemente, o confôrmero *trans*-Eclipsed possui a ressonância em mais alta energia. Em relação aos padrões de onda que identificados, pode-se ver que na aproximação SE, para os quatro confôrmeros predomina o padrão de onda-*d*, e quando os efeitos da polarização não são negligenciados, observa-se um padrão de onda-*f*, sendo mais suave no confôrmero *trans*-Staggered e mais pronunciado no confôrmero *cis*-Staggered.

Tabela 4.7: Comparação da posição da ressonância nas aproximações SE e SEP com a lei empírica de escala (posições dadas em eV).

Molécula	SE	SEP	VAE
<i>trans</i> -NMF (Staggered)	4,50	2,32	2,06
<i>trans</i> -NMF (Eclipsed)	4,53	2,48	2,11
<i>cis</i> -NMF (Staggered)	4,22	2,00	1,92
<i>cis</i> -NMF (Eclipsed)	4,44	2,25	2,12

4.6 Análise da metilação na posição da ressonância da Formamida

Após apresentar os resultados obtidos para cada molécula, reserva-se esta seção para a discussão sobre o efeito da metilação na molécula de formamida. Como o foco deste trabalho é verificar o efeito substitucional dos grupos metil sobre a posição da ressonância da molécula de formamida, analisaremos então apenas a simetria ressonante. Ademais, encontra-se no Apêndice A a discussão a respeito do efeito substitucional nos padrões de onda.

Na Figura 4.19 apresenta-se a seção de choque para a simetria A'' nas aproximações SE e SEP para energias de até 10 eV.

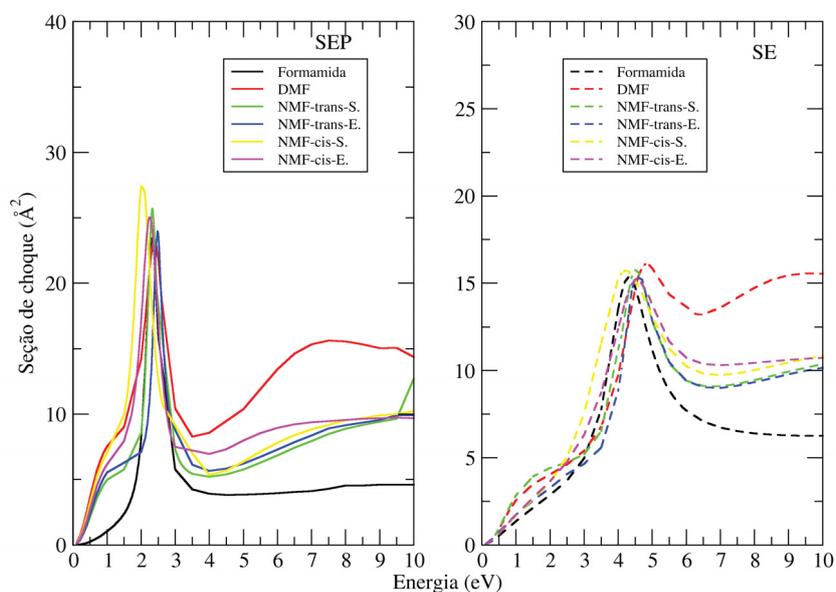


Figura 4.19: Seção de choque para a simetria ressonante (A'') nas aproximações SE (lado direito) e SEP (lado esquerdo). As cores das curvas para cada molécula são: Formamida (cor preta), NMF-*trans*-Staggered (cor verde), NMF-*trans*-Eclipsed (cor azul), NMF-*cis*-Staggered (cor amarela), NMF-*cis*-Eclipsed (cor magenta) e DMF (cor vermelha).

Na Tab. 4.8 consta a posição da ressonância para cada molécula estudada neste capítulo, em que a primeira coluna apresenta a molécula, segunda e terceira colunas apresentam os cálculos realizados na aproximação SE e SEP, consecutivamente, na quarta coluna é apresentado o valor da posição da ressonância estimado via lei de escala e, na quinta coluna consta a largura da ressonância. Essa comparação tem o intuito de verificar se há alteração na posição da ressonância, com a adição do grupo metil, à molécula de formamida. Ao substituir o átomo de Hidrogênio por um grupo metil no átomo de Nitrogênio na molécula de formamida, têm-se a molécula de N-metilformamida, com a última possuindo quatro confôrmeros. Assim, conforme o cálculo na aproximação SE, para o confôrmero *cis*-NMF (Staggered), a adição do grupo metil tende a estabilizar a ressonância, pois essa se encontra em encontra 4,32 eV na molécula de formamida e, para o confôrmero, a ressonância se encontra em 4,22 eV. Esse fato

4.6. ANÁLISE DA METILAÇÃO NA POSIÇÃO DA RESSONÂNCIA DA FORMAMIDA⁸⁷

não se altera quando é considerado o efeito de polarização (aproximação SEP). A ressonância π^* se encontra em 2,32 eV para a formamida, e em 2,00 eV quando adiciona-se o grupo metil. Esses resultados se consolidam diante da apresentação da posição da ressonância estimada via lei empírica de escala, por meio da relação presente na Eq. 3.112, que aponta a existência da ressonância em 1,92 eV. Também vê-se alteração na largura da ressonância, em que no cálculo SEP para o confômero a largura tem um pequeno aumento, com isso a ressonância tem um menor tempo de vida.

Tabela 4.8: Comparação da posição da ressonância nas aproximações SE e SEP com a lei de escala (posições dadas em eV) e a largura da ressonância (medida em eV).

Molécula	SE	SEP	VAE	Γ
Formamida	4,30	2,32	2,08	0,45
DMF	4,79	2,40	2,06	0,62
<i>trans</i> -NMF (Staggered)	4,50	2,32	2,06	0,40
<i>trans</i> -NMF (Eclipsed)	4,53	2,48	2,11	0,34
<i>cis</i> -NMF (Staggered)	4,22	2,00	1,92	0,48
<i>cis</i> -NMF (Eclipsed)	4,44	2,25	2,12	0,52

Ao analisar a posição da ressonância do confômero *trans*-NMF (Staggered) em relação a Formamida, ambas presentes na Tab. 4.8, observa-se que na aproximação SE o confômero possui a posição da ressonância em energia mais baixa, devido a adição do grupo metil, em comparação à ressonância da formamida. Quando considerado o efeito de polarização (aproximação SEP), a posição da ressonância no confômero encontra-se em mesma energia em comparação com a posição da ressonância da molécula de formamida, ou seja, a adição do grupo metil não altera a posição da ressonância da molécula de formamida. Através da lei de escala utilizada, essa nos apresenta uma ressonância π^* abaixo do valor obtido para a formamida, sugerindo que a adição do metil estabiliza a ressonância. A mudança observada na largura da ressonância, mostra que a ressonância tem um tempo de vida maior em comparação com a ressonância da formamida, devido a redução da largura do confômero.

Em relação ao confômero *trans*-NMF (Eclipsed), o cálculo realizado na aproximação SE mostra que, com a adição do grupo metil, a ressonância tende a ser desestabilizada, passando a se encontrar em energia mais alta em relação a ressonância da formamida. Quando considerado o efeito de polarização (aproximação SEP), a desestabilização da posição da ressonância ainda permanece, e para corroborar com esse resultado, o cálculo realizado via lei de escala confirma as respostas apresentadas nas aproximações SE e SEP. A diminuição da largura da ressonância para este confômero, indica que com a adição do metil a ressonância tende a ter um menor tempo de vida, como pode-se ver na Tab. 4.8.

A posição da ressonância no confômero *cis*-NMF (Eclipsed) em relação à molécula de formamida, na aproximação SE, nos indica que o grupo metil tende a desestabilizar a ressonância, pois conforme apresentado na Tab. 4.8, a ressonância π^* do confômero se encontra

em energia mais alta em comparação com a formamida. Diferentemente, quando considera-se o efeito da polarização que ocorre em baixa energia, por meio do cálculo realizado na aproximação SEP, vê-se que a ressonância tende a se estabilizar no confôrmero. Para verificar os resultados encontrados nas duas aproximações, utiliza-se a lei empírica de escala e, através dela, observa-se que a ressonância π^* da molécula de formamida se posiciona em mais alta energia, sendo desestabilizada, quando se adiciona o grupo metil. Ainda na Tab. 4.8, a ressonância para o confôrmero, no cálculo SEP, tende a ter um menor tempo de vida, devido ao aumento da largura da ressonância com a adição do grupo metil.

Por fim, com a adição de dois grupos metil ao átomo de Nitrogênio na molécula de formamida, resulta na molécula de N-dimetilformamida. Na aproximação SE, vê-se que a posição da ressonância em comparação com a ressonância da formamida tende a se deslocar para energias mais altas, ou seja, desestabilizando-a, como pode ser visto na Tab. 4.8. Ainda nos valores apresentados na Tab. 4.8, quando passa a se considerar o efeito de polarização (aproximação SEP), observa-se que a desestabilização da ressonância ainda permanece. Diferentemente, quando se estima a posição da mesma utilizando a lei de escala, verifica-se que há uma diferença pequena entre as posições em que se encontram a ressonância π^* , indicando uma pequena estabilização da posição.

Dessa forma, vê-se que a adição de um grupo metil na estrutura molecular da formamida tende a estabilizar ou desestabilizar a posição da ressonância, dependendo da posição do metil na estrutura molecular. Vê-se na Tab. 4.8 que a ressonância tende a apresentar um menor tempo com a adição de dois grupos metil na estrutura molecular da formamida, devido ao aumento da largura dessa.

Para compreender melhor o efeito substitucional na posição da ressonância, realizou-se uma análise populacional de Mulliken para se obter a distribuição da carga líquida na molécula. Conforme a Lei de Gauss, o potencial estático do alvo sentido pelo elétron do contínuo deve ser atrativo. Sendo o LUMO, responsável pela ressonância, é localizada na molécula uma superfície gaussiana que esteja localizada nas proximidades da molécula vai envolver uma carga que é positiva, tornando assim o potencial atrativo para o elétron. Havendo cargas na parte ressonante da molécula, de maneira geral, se a carga líquida for positiva, o potencial sobre o elétron incidente tende a ser mais atrativo favorecendo a estabilização da ressonância. Diferentemente, caso a carga líquida seja negativa, o potencial será menos atrativo, conseqüentemente, favorecendo a desestabilização da ressonância. Como o potencial, a grosso modo, contém contribuições da parte estática, de troca e de polarização, a carga líquida afeta o termo do potencial estático. Ainda, através da Fig. 3.10, uma carga líquida positiva equivale a tornar o poço mais fundo e uma carga líquida negativa torna o poço mais raso. De maneira quantitativa, os valores das cargas líquidas foram obtidos através do cálculo HF, em que utilizou-se a mesma base da lei de escala referente a Eq. (3.112).

4.6. ANÁLISE DA METILAÇÃO NA POSIÇÃO DA RESSONÂNCIA DA FORMAMIDA89

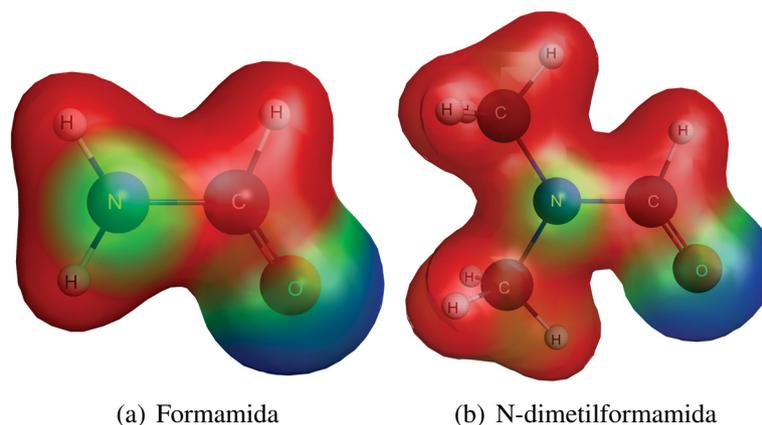


Figura 4.20: Densidade eletrônica das moléculas de: a) Formamida (CH₃NO). b) N-dimetilformamida ((CH₃)₂NCOH). Na imagem da densidade eletrônica, a cor azul indica densidade de carga negativa, a cor vermelha positiva e a verde nula.

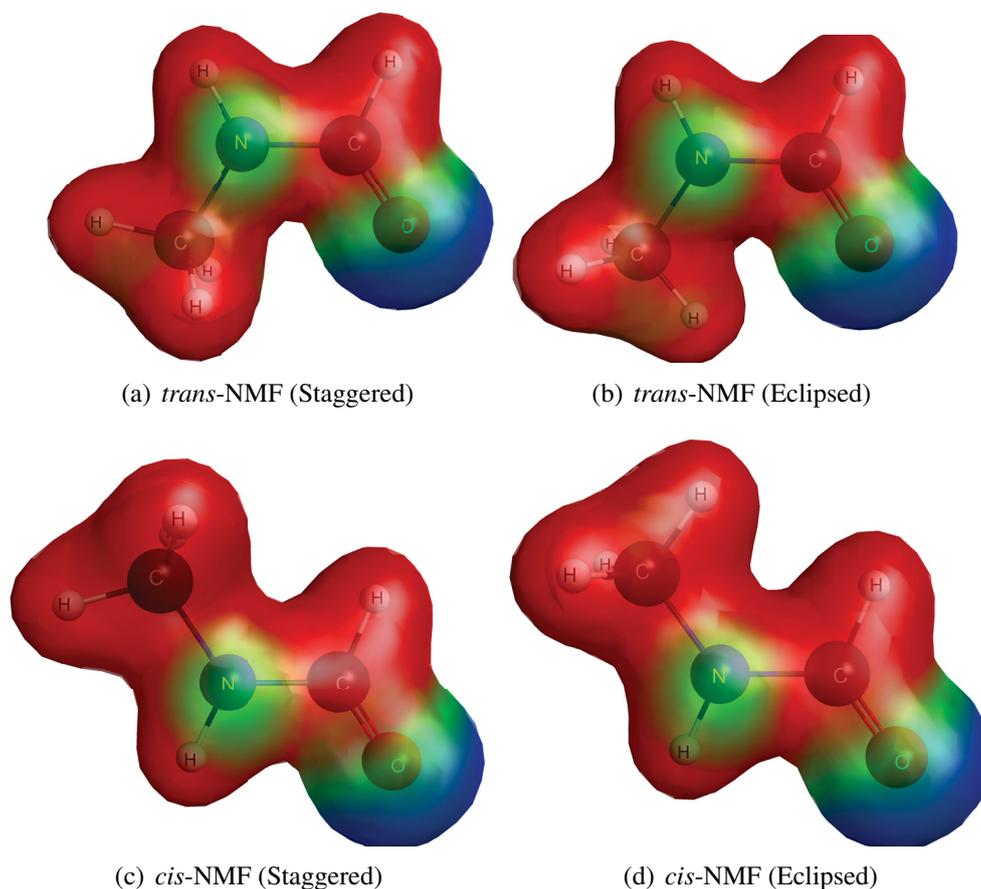


Figura 4.21: Densidade eletrônica dos confôrmeros da NMF. Na imagem da densidade eletrônica, a cor azul indica densidade de carga negativa, a cor vermelha positiva e a verde nula.

Para a molécula de DMF obtemos um valor de carga líquida equivalente a -0,42 e para a formamida têm-se um valor de -0,74. Ou seja, o valor obtido para a DMF é mais positivo em relação ao valor obtido para a formamida, dessa forma, o potencial sentido pelo elétron

para a molécula de DMF é mais atrativo. Com isso, a ressonância tende a estabilizar. Como o cálculo para a análise populacional de Mulliken depende da base utilizada, essa análise acaba se tornando sensível conforme a base, podendo haver uma troca de sinal.

Adiante, para o confômero *trans*-Staggered da molécula de NMF, obteve-se o valor da carga líquida de -0,23 e o para a formamida de -0,37. Dessa forma, o potencial é mais atrativo para o confômero, assim, a ressonância tende a se encontrar em mais baixa energia. Em relação ao confômero *trans*-Eclipsed o valor obtido para a carga líquida foi de -0,23, sendo assim, mais positivo que o valor obtido para a molécula de formamida. Dessa forma, a ressonância tende a estabilizar. Para os confômeros *cis* Staggered e Eclipsed, obteve-se um valor de -0,22 para a carga líquida, sendo mais positivo do que o valor obtido para a formamida que foi de -0,36. Dessa forma, a ressonância tende a se estabilizar nos dois confômeros.

Também é possível verificar o efeito substitucional nas moléculas através das suas respectivas densidades eletrônicas¹. Essas podem ser vistas nas Figuras 4.20 e 4.21. Observa-se que com a adição de um ou dois grupos metil na estrutura molecular da formamida têm-se uma maior densidade de carga positiva na região do metil, porém, não há mudança na região da ligação dupla, sendo essa em que se localiza a ressonância π^* .

¹As densidades eletrônicas das moléculas foram geradas por meio do cálculo HF, utilizando-se o mesmo conjunto de base (6-31G*) empregados na lei de escala.

Capítulo 5

Efeito da metilação na ressonância na molécula de Acetamida

5.1 Introdução - Acetamida e metiladas

Recentemente, a molécula de acetamida (CH_3CONH_2) tem sido explorada significativamente em aplicações na área da saúde, tanto na produção de fármacos quanto no tratamento de algumas doenças. Resultados recentes indicam que uma nova série de derivados substituídos com acetamida e dois pró-fármacos de doravirina, que foram sintetizados com NNRTIs (do inglês *Non-nucleoside reverse transcriptase inhibitors*, conhecidos como antirretrovirais), têm mostrado resultados positivos com inibição moderada nas cepas do HIV-1 do tipo selvagem [95].

A acetamida também tem se apresentado como uma boa candidata a medicamentos antiepiléticos [96]. Destaca-se o seu uso em potencial para produzir fármacos voltados ao tratamento da úlcera, apontando resultados satisfatórios em relação aos medicamentos apresentados no trabalho [97]. Também foi encontrado seu uso no tratamento para diabetes [98], assim como sua utilização como medicação auxiliar no tratamento de paralisia cerebral [99].

O estudo da metilação é de grande interesse na medicina, pois há uma relação entre a desregulamentação da quantidade de metilação contida no *DNA* com a presença de tumores e cânceres [28]. Com a adição de um ou dois grupos metil na estrutura molecular da acetamida, obtém-se as moléculas de N-metilacetamida (NMA) e N-dimetilacetamida (DMA). Reforça-se que cálculos para espalhamento de elétrons pela molécula de acetamida não foram encontrados na literatura, tendo sido localizados apenas resultados experimentais para DEA, apresentando uma estrutura pronunciada em torno de 2,0 eV [100].

A metilação na acetamida é devida à adição de um ou dois grupos metil no Nitrogênio presente na acetamida. Nas Figuras 5.1, 5.2 e 5.3 é possível observar a diferença na estrutura molecular da acetamida com a adição do grupo metil. Para a formação da N-metilacetamida (NMA, $\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$), substitui-se um dos Hidrogênios ao longo da ligação com o Nitrogênio

(H—N) pelo metil (CH_3 —N). Com a substituição dos dois Hidrogênios que estão ligados com o Nitrogênio (H_2 —N) por dois grupos metil ($(\text{CH}_3)_2$ —N) obtemos a N-dimetilacetamida (DMA, $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$). Reforçamos que tanto a N-metilacetamida quanto a N-dimetilacetamida possuem aplicações na indústria e na produção de fármacos [101, 102, 103, 104], também possuindo o grupo amida, que é característico das proteínas e polipeptídeos [26].

Através da literatura, foi possível encontrar dois confôrmeros da NMA, divididos em *cis* e *trans*, que podem ser visualizados nas Figuras 5.2 e 5.3. Cada confôrmero *cis* e *trans* possui mais quatro confôrmeros, totalizando oito confôrmeros [26].

Logo, neste capítulo serão apresentadas as seções de choque integrais e diferenciais. Os cálculos foram realizados através do método multicanal de Schwinger implementado com pseudopotenciais (SMCPP) nas aproximações estático-troca (SE) e estático-troca mais polarização (SEP). As energias de incidência do elétron são de até 10 eV. Faz-se importante iniciar com a apresentação metodológica empregada neste trabalho, que foi a mesma utilizada na seção anterior. Em seguida, serão apresentados os resultados individuais de cada molécula, para que ao final seja realizado o estudo do efeito da metilação.

5.2 Procedimentos Computacionais

Os cálculos de estrutura eletrônica e espalhamento foram realizados na geometria otimizada no estado fundamental das moléculas. Para a otimização foi utilizado o pacote GAMESS [90], assim como descrito na seção precedente, com a teoria de perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem (MP2). Empregou-se também o conjunto de base aug-cc-pVDZ. As geometrias das moléculas podem ser vistas nas Figuras 5.1, 5.2 e 5.3, tendo sido geradas através do software Macmolplt [91].

Após a otimização de geometria, foram realizados os cálculos de estrutura eletrônica. Os cálculos foram descritos na aproximação de Hartree-Fock, e o potencial produzido pelos núcleos e elétrons de caroço foram substituídos pelos pseudopotenciais de BHS [69]. Para representar os elétrons de valência, empregou-se o conjunto de funções de base $5s5p2d$ nos átomos de carbono, nitrogênio e oxigênio. As mesmas foram geradas conforme descrito na referência [70]. Na Tab. 4.1 da seção anterior foram apresentados os expoentes das funções de base gaussianas cartesianas. Para os átomos de hidrogênio, utilizou-se a base contraída $4s/3s$ [93] em que foi acrescentado uma função do tipo p . É possível ver na Tab. 4.2 seus expoentes.

Como o objetivo é estudar o efeito da metilação, preocupou-se em realizar o mesmo procedimento para todas as moléculas. Desta forma, para a aproximação estático-troca mais polarização foram empregados os orbitais virtuais melhorados (IVOs) [67]. O valor de corte em energia utilizado foi $\Delta = 1,2$ hartrees. As configurações geradas se encontram presentes na Tabela 5.1.

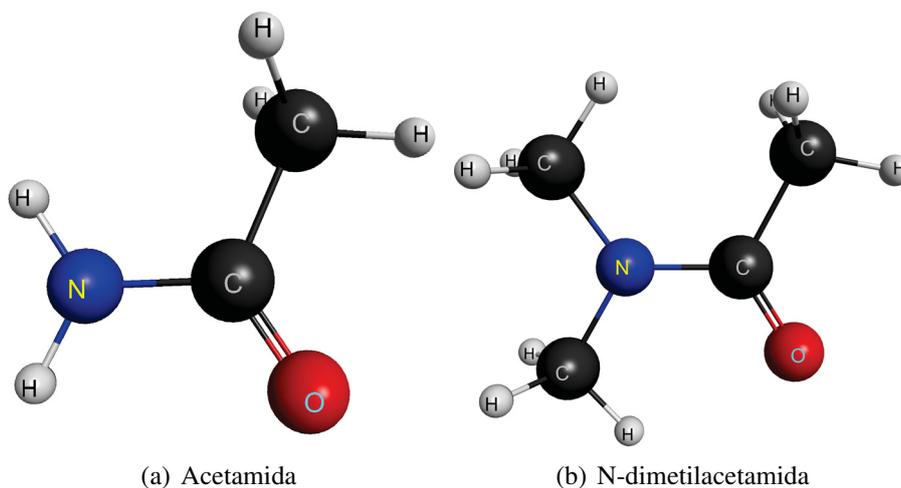


Figura 5.1: Fórmula estrutural das moléculas de: a) Acetamida (CH₃CONH₂). b) N-dimetilacetamida (CH₃CN(CH₃)₂).

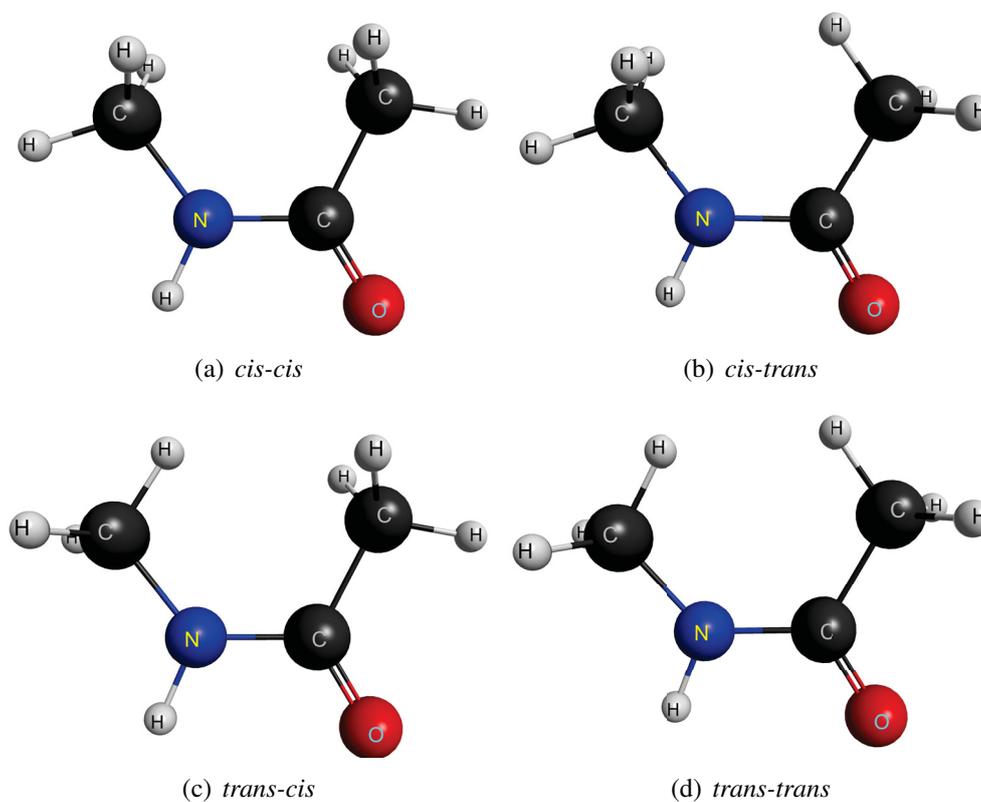


Figura 5.2: Fórmula estrutural dos confôrmers da *cis*-NMA.

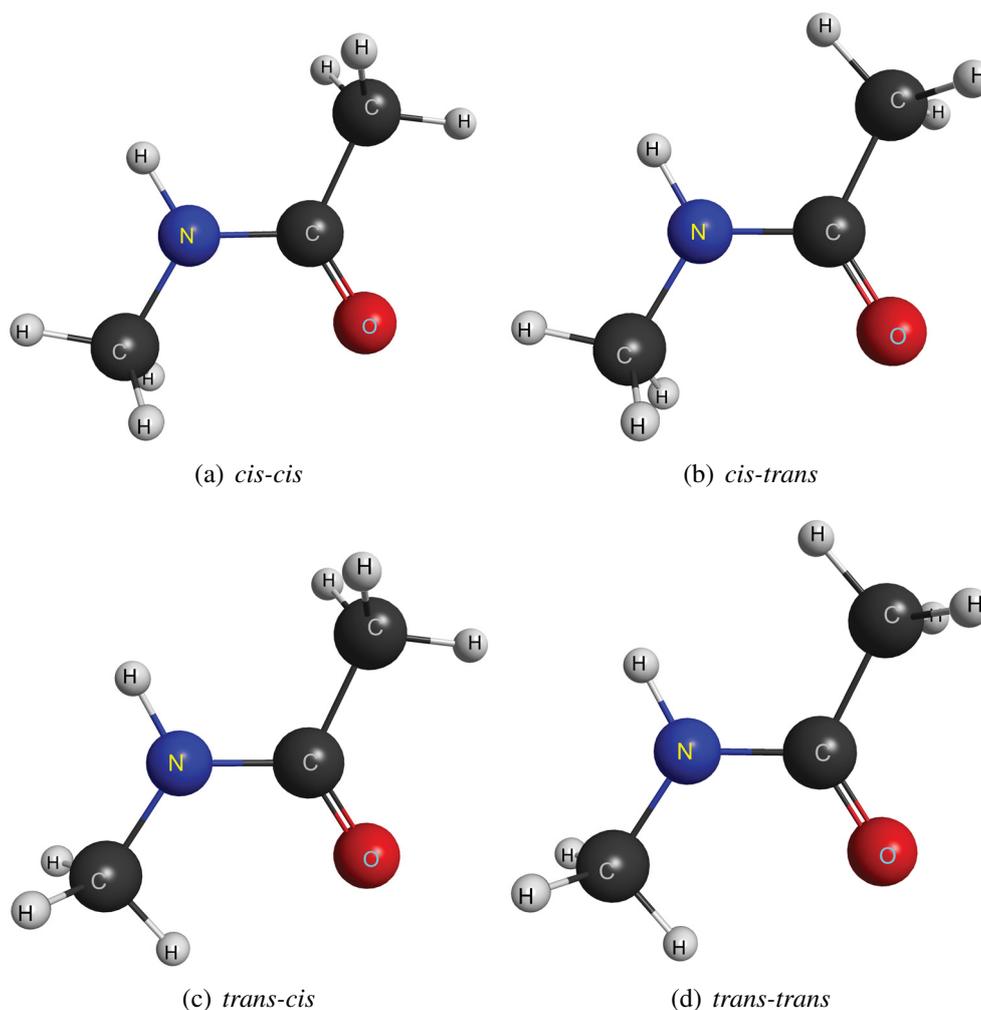


Figura 5.3: Fórmula estrutural dos confôrmeros da *trans*-NMA.

O cálculo com polarização foi realizado apenas para o confôrmero de energia total mais baixa, como será visto adiante.

Ressalta-se que, como dito na seção anterior, as moléculas pertencem ao grupo pontual C_s , havendo então duas representações irredutíveis, a saber, A' e A'' . Assim, os cálculos foram realizados separadamente para cada simetria. Além disso, também são consideradas excitações do tipo singlete e tripleto para ambas as simetrias das moléculas.

Tabela 5.1: Dados utilizados para o cálculo de espalhamento das moléculas.

Molécula	configurações (A')	configurações (A'')
Acetamida	5 325	5 283
NMA- <i>cis</i> (<i>cis-trans</i>)	10 559	10 505
NMA- <i>trans</i> (<i>cis-trans</i>)	10 450	10 410
DMA	18 154	18 115

O momento de dipolo calculado para as moléculas se encontra na Tab. 5.2. Na literatura

foram encontrados os valores do momento de dipolo apenas da acetamida¹, NMA-*trans* (*cis-cis*)², NMA-*trans* (*trans-cis*)³ e DMA⁴.

Tabela 5.2: Momento de dipolo das moléculas. Na primeira coluna tem-se as moléculas estudadas, na segunda e terceira colunas têm-se o momento de dipolo calculado neste trabalho e o momento de dipolo experimental, respectivamente.

Molécula	Dipolo calculado (D)	Dipolo experimental (D)
Acetamida	4,33	3,76
NMA- <i>cis</i> (<i>cis-cis</i>)	4,61	
NMA- <i>cis</i> (<i>cis-trans</i>)	4,60	
NMA- <i>cis</i> (<i>trans-cis</i>)	4,58	
NMA- <i>cis</i> (<i>trans-trans</i>)	4,56	
NMA- <i>trans</i> (<i>cis-cis</i>)	4,27	3,85
NMA- <i>trans</i> (<i>cis-trans</i>)	4,26	
NMA- <i>trans</i> (<i>trans-cis</i>)	4,20	3,70
NMA- <i>trans</i> (<i>trans-trans</i>)	4,20	
DMA	4,30	3,79

Na Tabela 5.3 apresenta-se a energia total para cada molécula, esta foi obtida utilizando a mesma base empregada no procedimento de otimização de geometria. Na próxima seção será

Tabela 5.3: Energia total obtida no nível de teoria MP2/aug-cc-pVDZ das moléculas (unidades dadas em Hartree).

Molécula	Energia (Hartree)
Acetamida	-208,6696
NMA- <i>cis</i> (<i>cis-cis</i>)	-247,8442
NMA- <i>cis</i> (<i>cis-trans</i>)	-247,8427
NMA- <i>cis</i> (<i>trans-cis</i>)	-247,8435
NMA- <i>cis</i> (<i>trans-trans</i>)	-247,8411
NMA- <i>trans</i> (<i>cis-cis</i>)	-247,8474
NMA- <i>trans</i> (<i>cis-trans</i>)	-247,8479
NMA- <i>trans</i> (<i>trans-cis</i>)	-247,8470
NMA- <i>trans</i> (<i>trans-trans</i>)	-247,8476
DMA	-287,0244

iniciada a discussão dos resultados de espalhamento de elétrons pelas moléculas aqui citadas individualmente, para que, ao final do capítulo seja realizada uma comparação dos resultados. A comparação tem o intuito de verificar o efeito de metilação na posição da ressonância na molécula de acetamida.

¹Retirado da referência [94]

²Retirado da referência [105]

³Retirado da referência [106]

⁴Retirado da referência [107].

5.3 Resultados e Discussões - Acetamida

A referida discussão será iniciada apresentando-se a seção de choque integral para a molécula de acetamida na Fig. 5.4 para energias até 10 eV nas aproximações SE e SEP. Percebe-se uma estrutura pronunciada em torno de 4,77 eV para o cálculo realizado na aproximação SE e, ao considerar-se o efeito de polarização (SEP), essa passa a se encontrar em energias mais baixas, se posicionando em torno de 3,00 eV. Como o potencial de polarização é atrativo, isso equivale a deixar o poço da Fig. 3.10 mais fundo e consequentemente, a ressonância se posiciona em energia mais baixa. Essa estrutura é uma ressonância de caráter π^* .

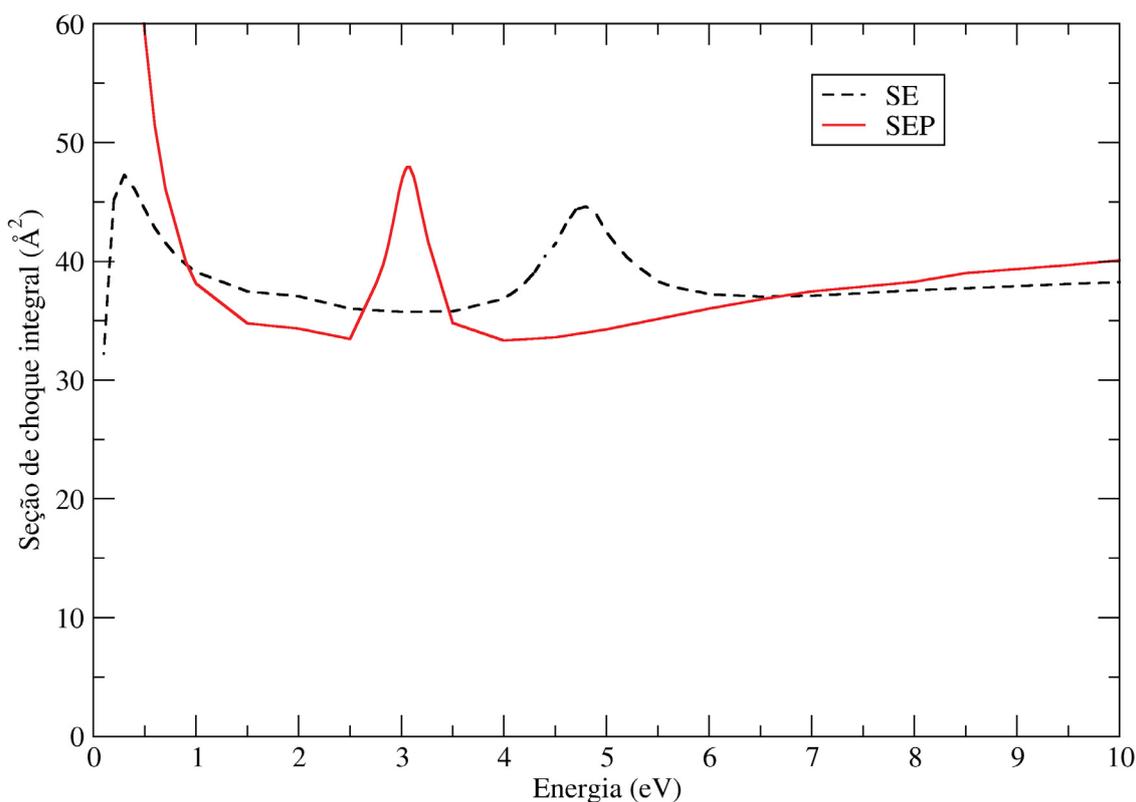


Figura 5.4: Seção de choque integral elástica nas aproximações SE (linha tracejada preta) e SEP (linha cheia vermelha) para a molécula de Acetamida.

Apresenta-se na Fig. 5.5 a decomposição por simetria da seção de choque integral nas aproximações SE e SEP. Considerando-se a nuvem eletrônica congelada (aproximação SE) observamos uma ressonância π^* em torno de 4,77 eV. Já para o efeito de polarização (aproximação SEP), em que o elétron do contínuo distorce a nuvem eletrônica devido ao campo elétrico, a ressonância se encontra em energia mais baixa, onde se posiciona em 3,00 eV.

Para estimar a posição da ressonância, assim como no capítulo anterior, foi utilizada uma lei empírica de escala por meio da relação $VAE = m \times VOE + b$, em que os coeficientes m e b foram apresentados na seção 3.11, retirados da referência [77]. Realizou-se o mesmo procedimento descrito anteriormente para a molécula de formamida.

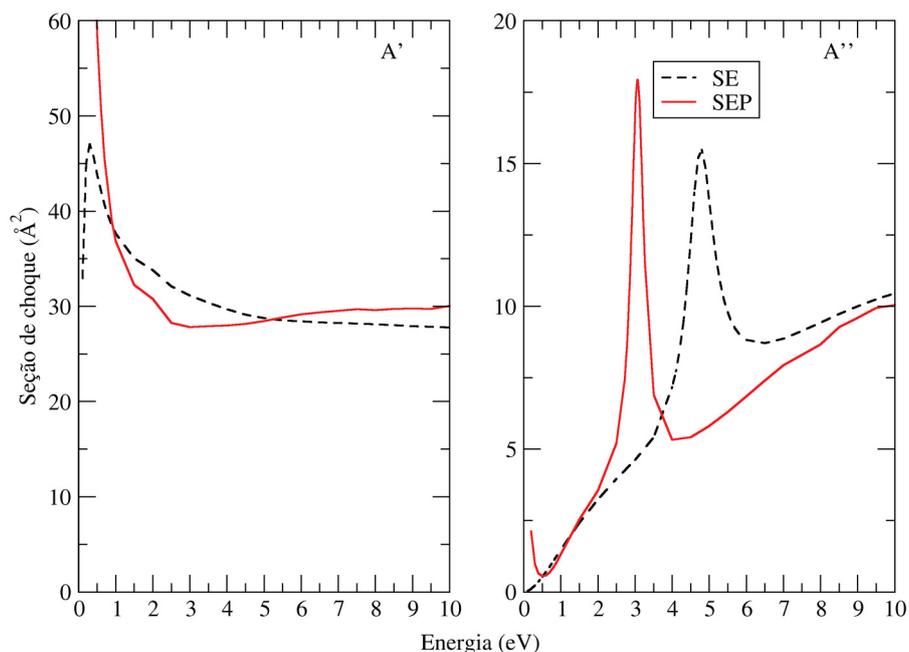


Figura 5.5: Seção de choque integral elástica por decomposição em simetria nas aproximações SE (linha tracejada preta) e SEP (linha cheia vermelha). Na Figura do lado esquerdo temos a simetria A' e ao lado direito a simetria A'' .

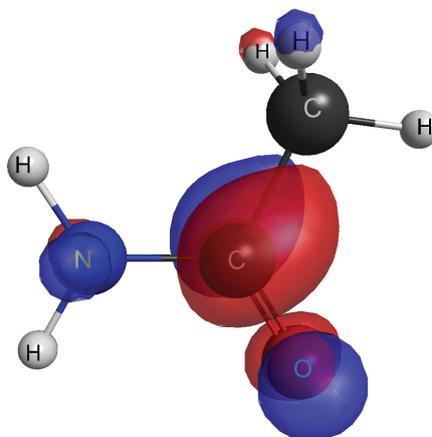


Figura 5.6: Representação do LUMO (simetria a''), obtida no cálculo Hartree-Fock. Representações geradas através do software Macmolplt [91]).

Através da lei de escala, a estimativa para a posição da ressonância π^* está centrada em 2,07 eV. Como dito inicialmente, não foram encontrados resultados na literatura para o espalhamento de elétrons pela molécula de acetamida para poder realizar comparações com os cálculos aqui presentes, mas foram encontrados trabalhos disponíveis na literatura para medidas experimentais de DEA [100], que apresentaram picos pronunciados em torno de 2,00 eV.

É importante ressaltar que a lei de escala é uma estimativa da posição da ressonância, sendo essa obtida através de um cálculo de estrutura eletrônica. Com a mesma base utilizada para

a estimar a posição da ressonância, representa-se o orbital que é responsável pela captura do elétron (LUMO, na simetria A''), podendo ser visto na Fig. 5.6.

Apresentam-se na Fig. 5.7 as seções de choque diferenciais com o intuito de investigar o padrão de onda dominante para as energias de 5, 7, 8 e 10 eV nas aproximações SE, SEP e SEP+Born. Percebe-se a formação de dois mínimos suaves na aproximação SE em 5 eV, indicando um padrão de onda- d . Esses mínimos se tornam mais pronunciados em 10 eV, mostrando um padrão de onda- d . Ao considerar o efeito da polarização (aproximação SEP), na faixa de energia de 5 eV, observa-se a formação de dois picos suavizados, que se tornam mais intensos em 10 eV, também apresentando o padrão de onda- d . Considerando o efeito de longo alcance de potencial devido ao momento de dipolo, percebe-se o crescimento acentuado em baixos ângulos na aproximação SEP+Born e a curva passa a coincidir com a aproximação SEP em ângulos mais altos.

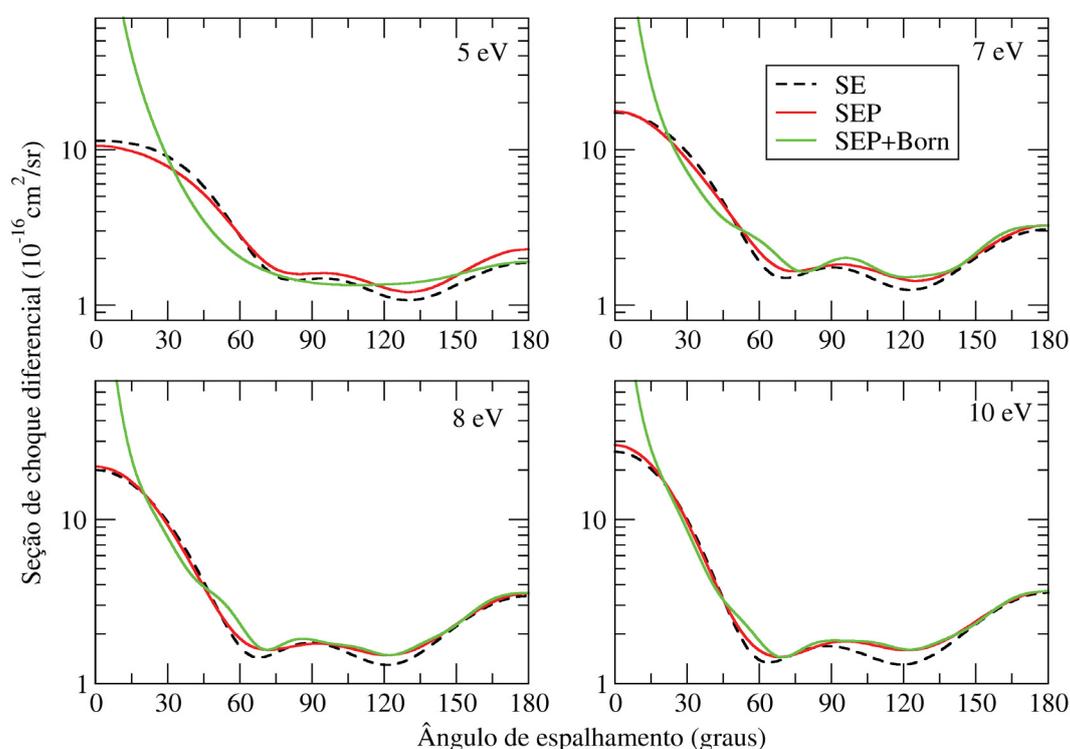


Figura 5.7: Seção de choque diferencial elástica para as energias de 5, 7, 8 e 10 eV nas aproximações SE (linha tracejada preta), SEP (linha cheia vermelha) e SEP+Born (linha cheia verde).

Nesta seção apresentamos a seções de choque integral elástica e decomposição em simetria, onde a última apresentou como sendo a simetria A'' a responsável pela ressonância de caráter π^* . A ressonância se localiza em 4,77 eV na aproximação SE e quando levamos em conta o efeito da polarização (aproximação SEP) a ressonância se encontra em energia mais baixa, estando centrada em 3,00 eV. A lei de escala estimou a posição da ressonância π^* em 2,07 eV, sendo essa estimativa obtida através de um cálculo de estrutura eletrônica. Na literatura foram

encontrados dados experimentais para DEA, em que o mesmo apresentou estrutura em torno de 2,00 eV [100]. Por fim, nas seções de choque diferenciais elásticas, foi analisado o padrão de onda dominante e, através delas, observou-se que a partir de 5 eV têm-se a formação de um padrão de onda *d* na aproximação SE apresentando dois mínimos. O mesmo acontece quando se considera o efeito de polarização (aproximação SEP). Em 10 eV encontra-se dois mínimos mais pronunciados nas aproximações SE e SEP, mostrando que o padrão de onda dominante é do tipo *-d*.

5.4 Resultados e Discussões - N-dimetilacetamida

Como visto inicialmente, a N-dimetilacetamida difere da acetamida pela presença de dois grupos metil (CH_3) nas ligações com o átomo de Nitrogênio (N). Essa também apresenta uma ressonância do tipo π^* . Nos cálculos aqui realizados a ressonância apresenta estar centrada em 4,89 eV na aproximação SE e considerando o efeito de polarização através da aproximação SEP, a ressonância se encontra em energia mais baixa, centrada em 2,20 eV, como pode ser visto na seção de choque integral na Fig. 5.8. Vale lembrar que os cálculos desse estudo foram realizados no grupo pontual C_s da molécula, tendo esse duas representações irredutíveis.

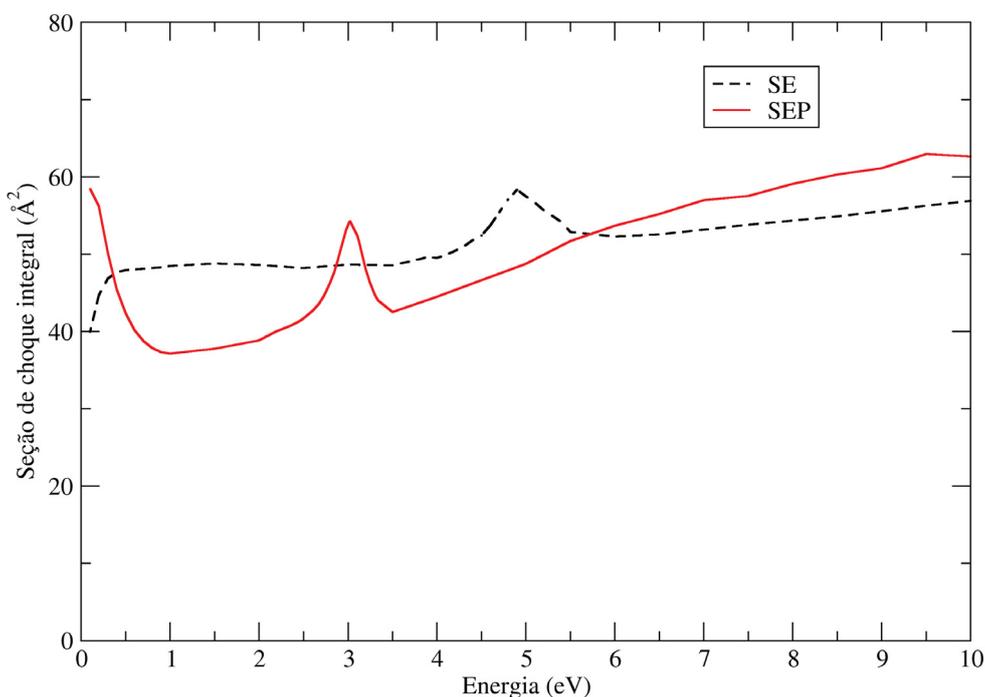


Figura 5.8: Seção de choque integral elástica nas aproximações SE (linha tracejada preta) e SEP (linha cheia vermelha) para a molécula de N-dimetilacetamida.

Como pode ser visto na decomposição por simetria da seção de choque integral elástica presente na Fig. 5.9, a ressonância é proveniente da simetria A'' (lado direito da Fig. 5.9). Os picos pronunciados presentes na simetria A' são estruturas espúrias, devido a possíveis canais

que podem estar abertos, mas são tratados como fechados. No cálculo na aproximação SE, foi obtida uma ressonância em torno de 4,89 eV e, quando considerado o efeito de polarização em baixa energia (SEP, linha cheia vermelha), a ressonância passa a ser encontrada em 3,00 eV.

Buscou-se mapear a posição da ressonância com o uso de uma lei empírica de escala, a mesma utilizada anteriormente. A posição da ressonância π^* estimada via lei de escala está centrada em 2,02 eV.

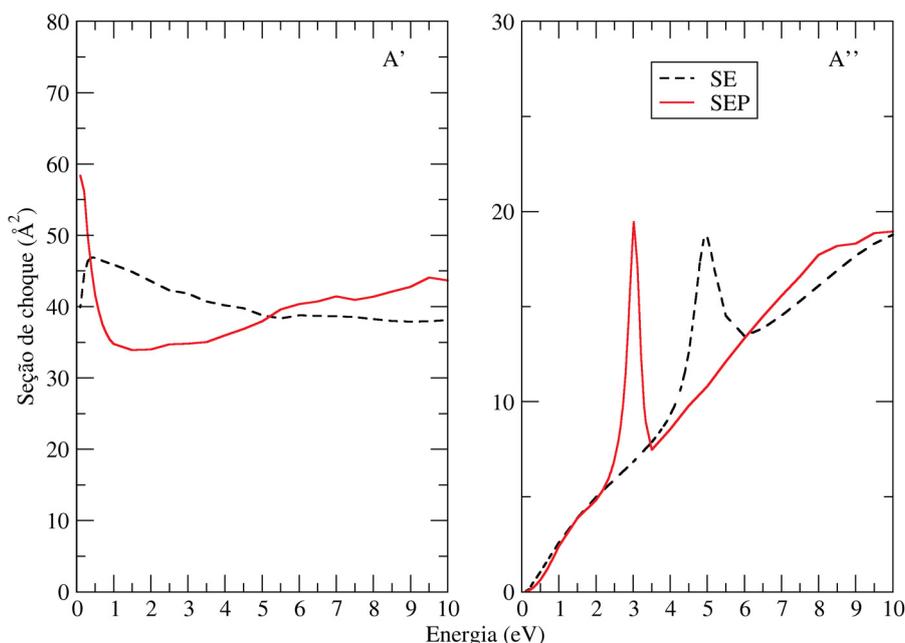


Figura 5.9: Seção de choque integral elástica por simetria nas aproximações SE (linha tracejada preta) e SEP (linha cheia vermelha). Na Figura do lado esquerdo têm-se a simetria A' e ao lado direito a simetria A'' .

O orbital responsável pelo aprisionamento do elétron (LUMO, proveniente da representação irredutível A'') do contínuo está representado na Fig. 5.10.

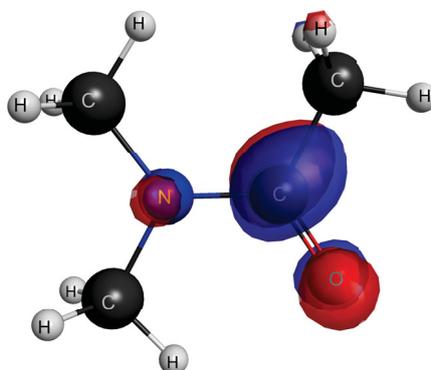


Figura 5.10: Representação do LUMO (simetria a'') obtida no cálculo Hartree-Fock. Representação gerada através do software Macmolpl [91]).

Por fim, na Figura 5.11 apresentam-se as seções de choque diferenciais elásticas, com o

intuito de analisar o padrão de onda dominante nas aproximações SE (linha tracejada preta), SEP (linha cheia vermelha) e SEP+Born (linha cheia verde). A partir de 5 eV pode-se observar dois mínimos suavizados na aproximação SE, que se tornam mais pronunciados em 8 eV e voltam a ser mais suaves em 10 eV, apresentando um padrão de onda-*d*. De maneira semelhante, na aproximação SEP, observa-se dois mínimos em 5 eV se tornando mais pronunciados em 8 e 10 eV. Percebe-se o crescimento acentuado em baixos ângulos na aproximação SEP+Born, sendo devido ao potencial de longo alcance do efeito de dipolo, em ângulos mais altos a curva passa a coincidir com a aproximação SEP.

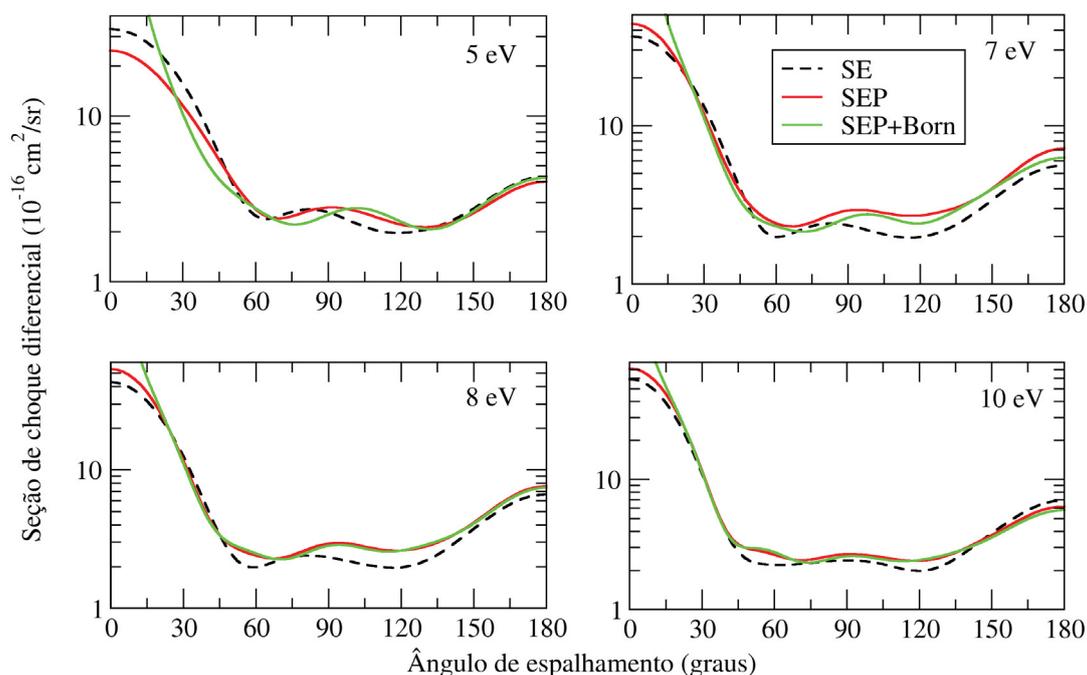


Figura 5.11: Seção de choque diferencial elástica para as energias de 5, 7, 8 e 10 eV nas aproximações SE (linha tracejada preta), SEP (linha cheia vermelha) e SEP+Born (linha cheia verde).

Esta seção foi iniciada por meio da apresentação da seção de choque integral, que apresenta uma ressonância de caráter π^* (o caráter da ressonância pode ser visto na Fig. 5.10) em 4,89 eV na aproximação SE e passa a se posicionar em 3,00 eV quando os efeitos de polarização não são negligenciados. Frisa-se que essa é proveniente da simetria A'' . A diferença da posição da ressonância obtida via método SMCPP com o valor obtido via lei de escala, em que essa apresentou a existência de uma ressonância π^* em 2,02 eV, pode ser explicada pois a lei de escala é uma estimativa empírica realizada através de cálculos de estrutura eletrônica. Ao analisar os padrões de onda dominantes, observa-se que na faixa de 5 eV a 8 eV, têm-se uma maior influência da onda parcial $l = 2$ na aproximação SE, ou seja, um padrão de onda-*d*, e na mesma faixa de energia para a aproximação SEP também observam-se dois mínimos tornando-se mais pronunciados em 10 eV. Para a aproximação SEP+Born, tem-se o crescimento acentuado da seção de choque diferencial em baixos ângulos, sendo devido ao

efeito de longo alcance do potencial.

5.5 Resultados e Discussões - N-metilacetamida

Conforme visto inicialmente, a molécula de N-metilacetamida (NMA) possui dois confôrmeros (*cis* e *trans*) e, dentre eles, cada um possui mais quatro confôrmeros, totalizando oito confôrmeros. Desta forma, foram feitos os cálculos na aproximação SE para os oito confôrmeros, por ser uma operação computacionalmente mais viável, e apenas foram realizados os cálculos na aproximação SEP para o confôrmero que possui energia total mais negativa. Na Tab. 5.3 vê-se que o confôrmero mais estável é do grupo *trans*-NMA, sendo o *cis-trans*.

Desta maneira, realizou-se o cálculo na aproximação SEP para o confôrmero anteriormente mencionado, e optou-se por realizar o cálculo na aproximação SEP para o confôrmero *cis-trans* do grupo *cis*-NMA para realizar comparações entre os confôrmeros *cis-trans*. Essa discussão pode ser iniciada através da apresentação da seção de choque integral elástica na aproximação SE para energias de até 10 eV para os confôrmeros do grupo *cis*-NMA na Fig. 5.12, em que o mesmo possui os confôrmeros *cis-cis* (linha tracejada preta), *cis-trans* (linha tracejada vermelha), *trans-cis* (linha tracejada verde) e *trans-trans* (linha tracejada azul).

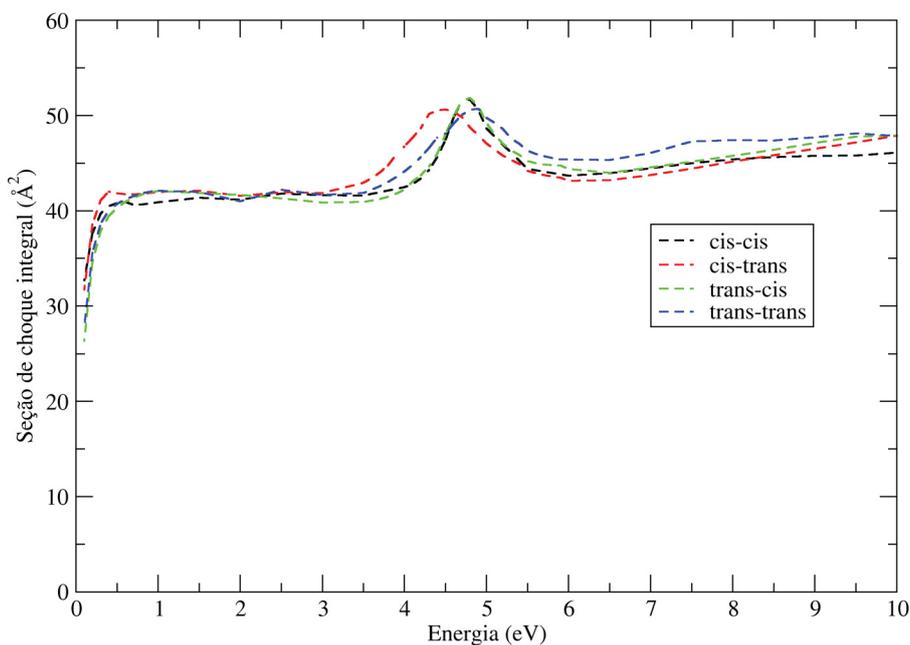


Figura 5.12: Seção de choque integral elástica na aproximação SE para os confôrmeros *cis* da molécula de N-metilacetamida. As cores das curvas referentes para as moléculas são: preta para o confôrmero *cis-cis*; vermelha para o confôrmero *cis-trans*; verde para o confôrmero *trans-cis* e azul para o confôrmero *trans-trans*.

Observa-se um pico pronunciado para os quatro confôrmeros. Para o confôrmero *cis-cis* ele se encontra em torno de 4,75 eV; para o confôrmero *cis-trans* encontra-se essa estrutura

pronunciada próximo de 4,49 eV; para o confômero *trans-cis* têm-se a estrutura em 4,75 eV e, por fim, para o confômero *trans-trans*, esta se posiciona em 4,86 eV. No decorrer desta seção será visto que o pico pronunciado presente nas seções de choque integral é referente a uma ressonância do tipo π^* .

Com os resultados na aproximação SE, observa-se que o confômero *cis-trans* possui a posição da ressonância em mais baixa energia em relação aos outros confômeros. Em seguida, na Fig. 5.13 apresenta-se a seção de choque integral nas aproximações SE e SEP para energia de até 10 eV. Como dito anteriormente, o confômero *cis-trans* possui uma ressonância π^* em torno de 4,49 eV na aproximação SE, considerando-se o efeito de polarização que domina em baixas energias (aproximação SEP) - devido ao campo elétrico do elétron incidente na região do alvo molecular -, a ressonância passa a estar centrada em 2,80 eV.

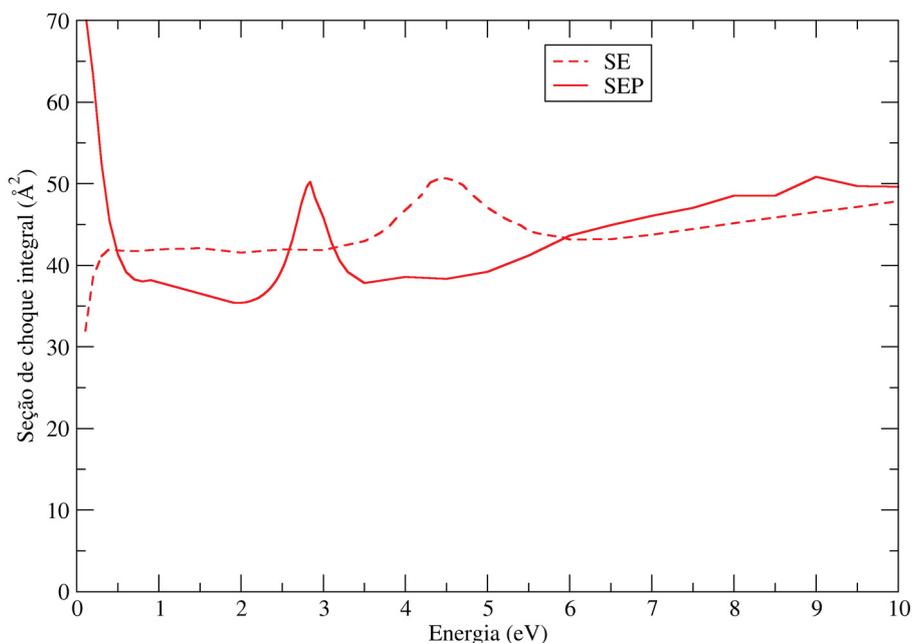


Figura 5.13: Seção de choque integral nas aproximações SE e SEP para o confômero *cis-trans* do grupo *cis-NMA*.

Na Figura 5.14 apresenta-se a decomposição por simetria da seção de choque integral na aproximação SE para energia de até 10 eV para os confômeros do grupo *cis-NMA*. Como os cálculos foram realizados no grupo pontual C_s , em que há duas representações irreduzíveis sendo elas a simetria A' e A'' , vê-se que a maior contribuição para a seção de choque integral vem da simetria A' e a ressonância é proveniente da simetria A'' .

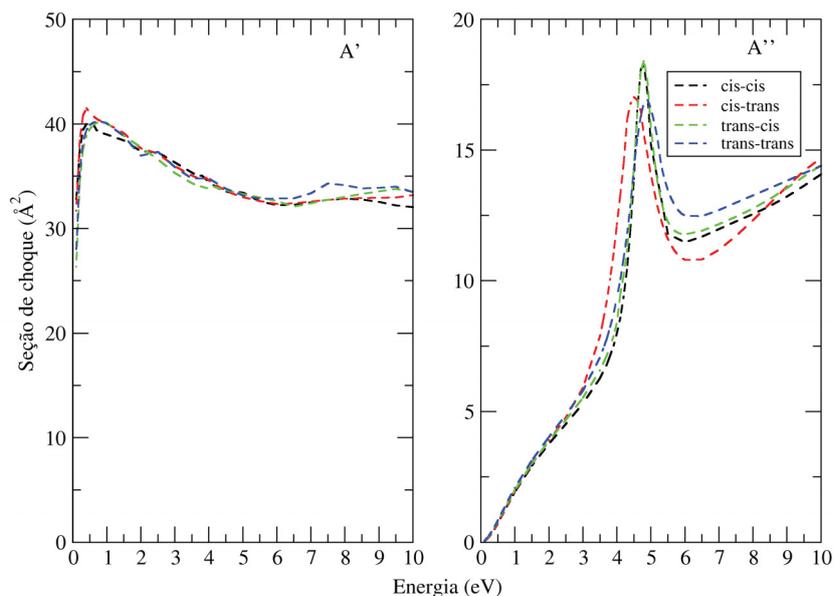


Figura 5.14: Decomposição por simetria da seção de choque integral na aproximação SE dos conformeros do grupo *cis*-NMA. Na Figura do lado esquerdo têm-se a simetria A' e ao lado direito a simetria A'' .

Apresenta-se a seção de choque integral elástica por decomposição em simetria para o conformero *cis-trans* na Fig. 5.15, nas aproximações SE e SEP para energia de até 10 eV. Percebe-se que a maior contribuição vista da SCI é proveniente da simetria A' , em que a mesma possui algumas estruturas espúrias, devidas a possíveis canais que estão abertos, mas que nos cálculos realizados nesse estudo são tratados como fechados.

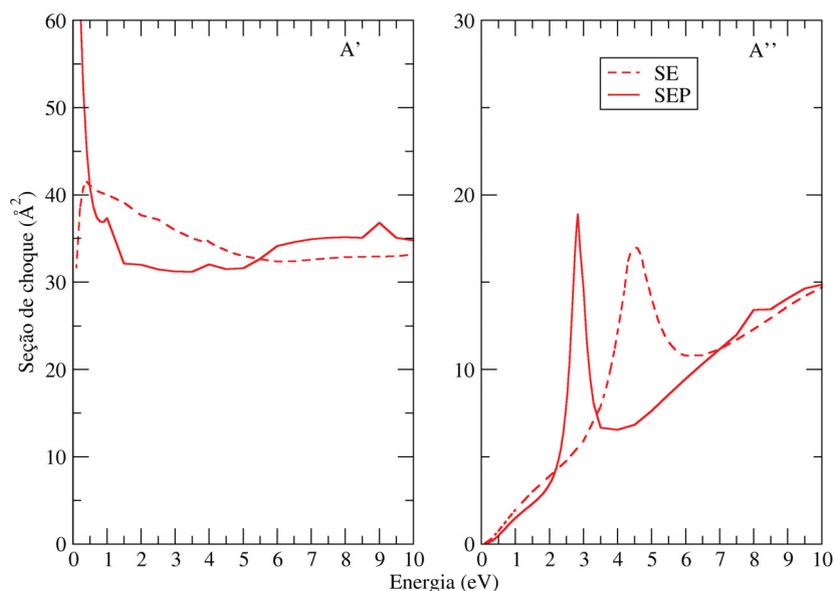


Figura 5.15: Decomposição por simetria da seção de choque integral elástica nas aproximações SE e SEP para o conformero *cis-trans*. Na Figura do lado esquerdo temos a simetria A' e ao lado direito a simetria A'' .

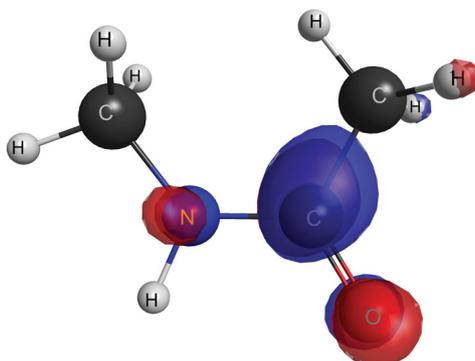


Figura 5.16: Representação do LUMO (simetria a'') do confômero *cis-trans* do grupo *cis-NMA*, obtida no cálculo Hartree-Fock. Representação gerada através do software Macmolplt [91]).

Para se verificar os resultados dos cálculos, fez-se uso de uma lei empírica de escala, como nas seções anteriores, para estimar a posição da ressonância π^* [77]. Através do cálculo realizado, a lei de escala estima a existência de uma ressonância centrada em 1,94 eV. Utilizando a mesma base (6-31G*) na qual foi realizado o cálculo da lei de escala, representa-se o orbital responsável pelo aprisionamento do elétron (LUMO), que pode ser visto na Fig. 5.16.

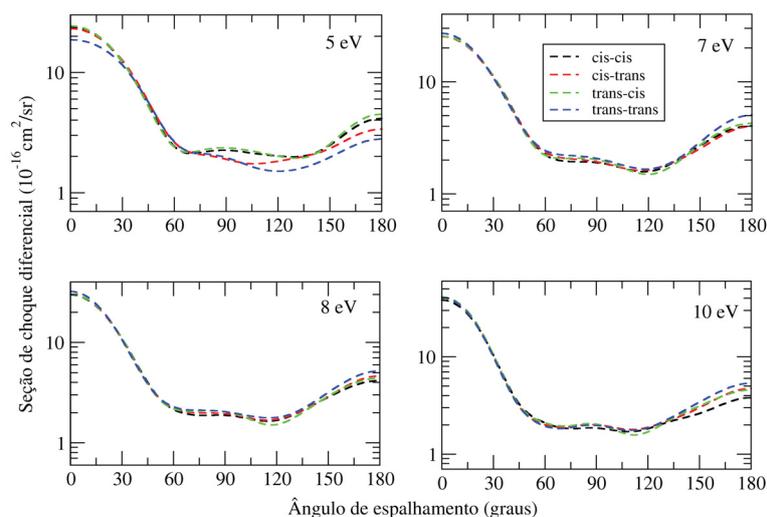


Figura 5.17: Seção de choque diferencial elástica para as energias de 5, 7, 8 e 10 eV na aproximação SE. O confômero *cis-cis* é representado pela linha tracejada preta, o confômero *cis-trans* pela linha tracejada vermelha, o confômero *trans-cis* pela linha tracejada verde e o confômero *trans-trans* pela linha tracejada azul.

Nas Figuras 5.17 e 5.18 apresenta-se as seções de choque diferenciais. A primeira é referente aos confômeros *cis-NMA* na aproximação SE e a segunda aos confômeros *cis-trans* nas aproximações SE e SEP. Ambas as SCDs são fornecidas para as energias de 5, 7, 8 e 10 eV. Primeiramente, na Fig. 5.17 vê-se que a partir de 7 eV há a formação de dois mínimos, nos quatro confômeros. A presença desses dois mínimos se torna mais intensa em 8 e 10 eV, os quais indicam uma onda parcial $l = 2$, ou seja, um padrão de onda- d . Quando não

negligencia-se o efeito de polarização (aproximação SEP), Fig. 5.18, vê-se a presença de dois mínimos no confôrmere *cis-trans* (linha cheia vermelha) em 8 e 10 eV, o que se assemelha com a aproximação SE.

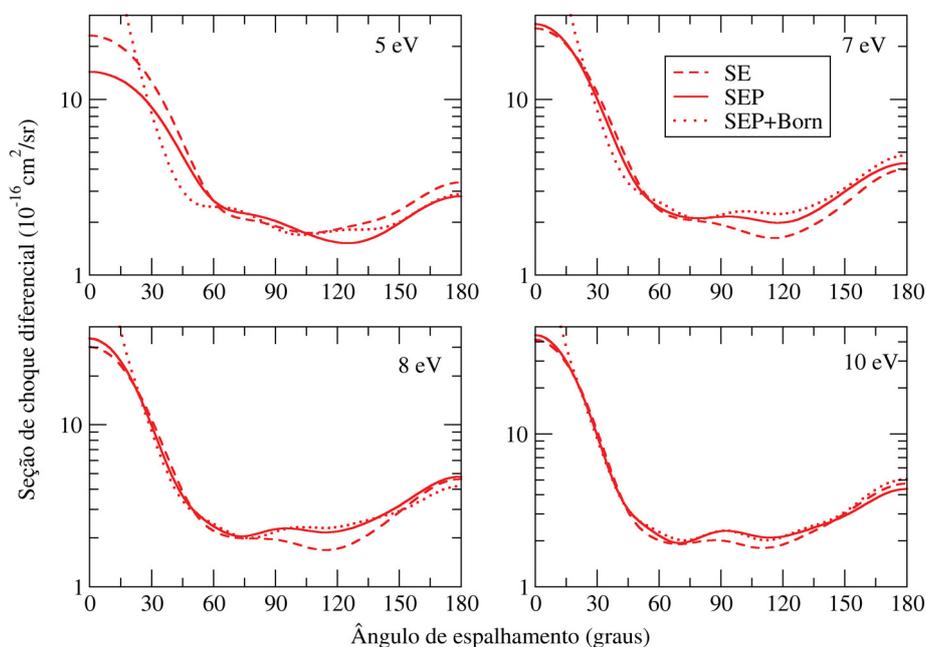


Figura 5.18: Seção de choque diferencial elástica para as energias de 5, 7, 8 e 10 eV nas aproximações SE e SEP para o confôrmere *cis-trans* do grupo *cis-NMA*.

Em seguida, será apresentada a discussão do grupo *trans-NMA*. Como dito inicialmente, esse apresenta quatro confôrmers. Na Fig. 5.19 vê-se a seção de choque integral elástica para os quatro confôrmers, sendo eles o confôrmere *cis-cis* (linha tracejada preta), confôrmere *cis-trans* (linha tracejada magenta), confôrmere *trans-cis* (linha tracejada verde) e o confôrmere *trans-trans* (linha tracejada azul). Percebem-se estruturas pronunciadas nos quatro confôrmers, estando elas centradas em 4,83 eV para o confôrmere *cis-cis*, 4,78 eV para o confôrmere *cis-trans*, 4,86 eV para o confôrmere *trans-cis* e 4,90 eV para o confôrmere *trans-trans*, sendo essas estruturas tidas como ressonâncias do tipo π^* , em que essa se encontra na energia mais baixa para o confôrmere *cis-trans*.

Na Figura 5.20 apresenta-se a seção de choque integral elástica para o confôrmere *cis-trans* do grupo *trans-NMA*, em que esse apresenta a energia total mais baixa em relação aos outros confôrmers como ser visto na Tab. 5.3. Como visto inicialmente, a aproximação SE possui uma estrutura em torno de 4,78 eV, e quando considera-se o efeito de polarização que domina em baixas energias a mesma se encontra em 3,10 eV.

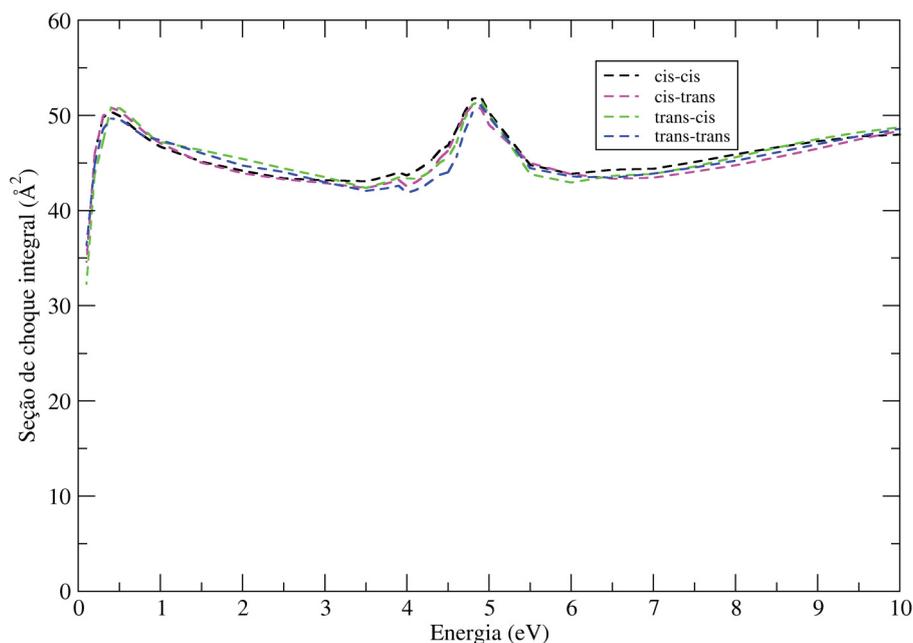


Figura 5.19: Seção de choque integral elástica na aproximação SE para o grupo *trans*-NMA. A cor azul representa o conformêro *cis-cis*; magenta o conformêro *cis-trans*; verde o conformêro *trans-cis* e, azul o conformêro *trans-trans*.

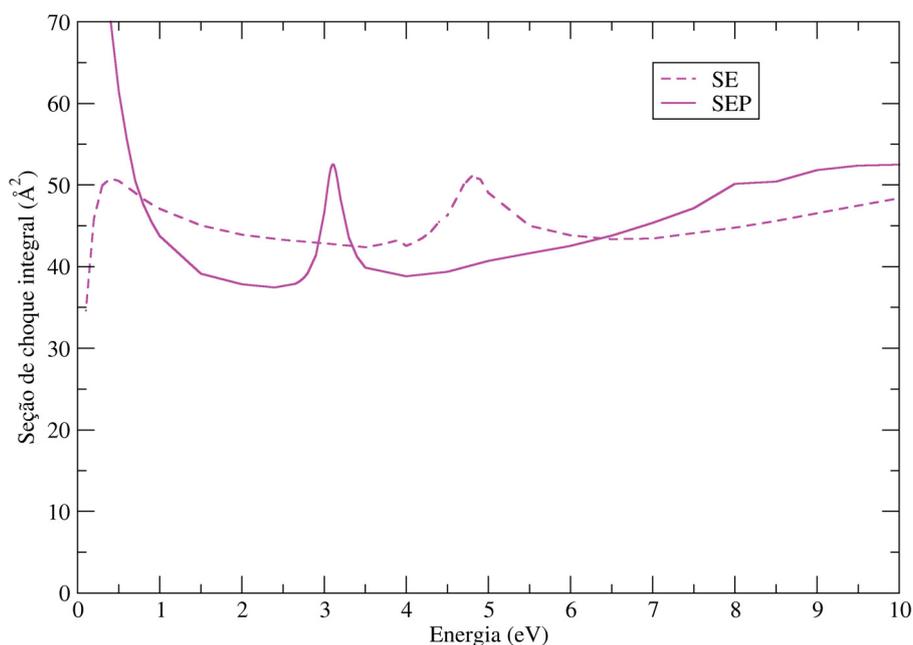


Figura 5.20: Seção de choque integral elástica nas aproximações SE e SEP para o conformêro *cis-trans* do grupo *trans*-NMA.

Para compreender de qual simetria é proveniente a ressonância e qual tem a maior contribuição para a magnitude da SCI, na Figura 5.21 apresenta-se a seção de choque integral elástica por decomposição em simetria na aproximação SE para energia de até 10 eV. Através dela, vê-se

que a maior contribuição para a magnitude da SCI vem da simetria A' e a ressonância é oriunda da simetria A'' .

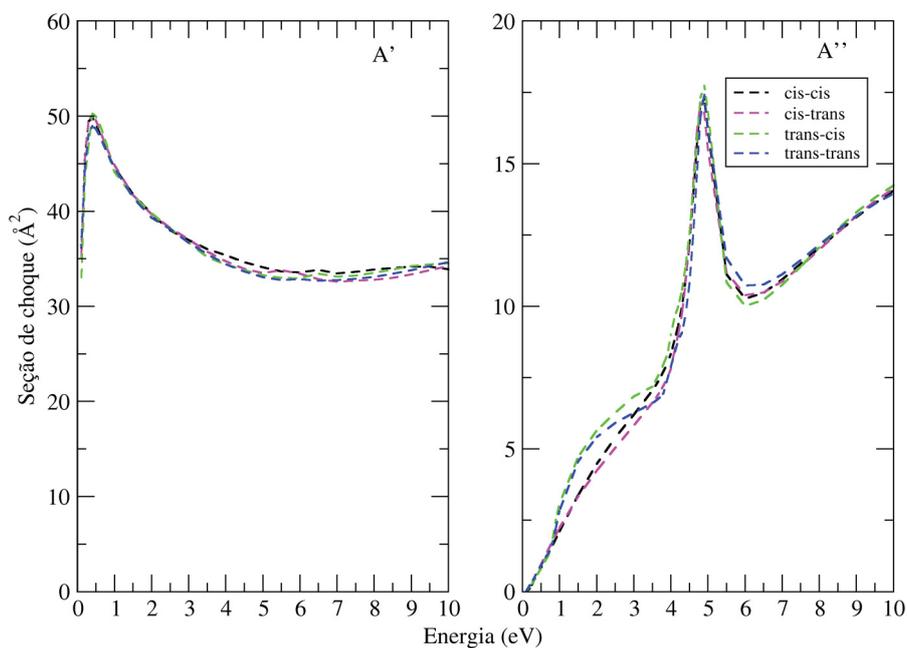


Figura 5.21: Seção de choque integral elástica por decomposição em simetria na aproximação SE para os confômeros do grupo *trans*-NMA. Na Figura do lado esquerdo têm-se a simetria A' e ao lado direito a simetria A'' . A cor azul representa o confômero *cis-cis*; magenta o confômero *cis-trans*; verde o confômero *trans-cis* e, azul o confômero *trans-trans*.

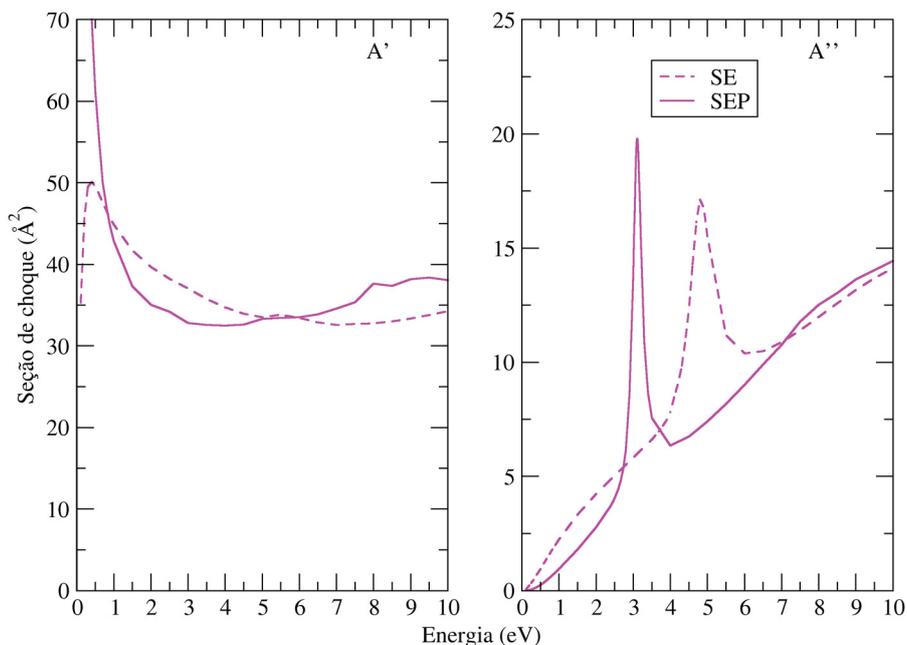


Figura 5.22: Seção de choque integral elástica por decomposição em simetria do confômero *cis-trans* para o grupo *trans*-NMA. Na Figura do lado esquerdo têm-se a simetria A' e ao lado direito a simetria A'' .

A decomposição por simetria da seção de choque integral elástica do conformero *cis-trans* do grupo *trans*-NMA é apresentada na Fig. 5.22. Mostrou-se anteriormente que o conformero *cis-trans* na aproximação SE possui uma ressonância π^* em torno de 4,78 eV. Quando passamos a considerar a deformação da nuvem eletrônica causada pelo elétron incidente (aproximação SEP), a ressonância se encontra em energia mais baixa, posicionando-se em torno de 3,10 eV. Vê-se também que a maior contribuição para a magnitude da seção de choque integral é proveniente da simetria A' .

Para estimar a posição da ressonância, não diferente das outras seções, utilizou-se uma lei empírica de escala. O procedimento dessa foi descrito no capítulo da metilação da molécula de formamida, sendo por isso omitido nesse momento do estudo. O referido procedimento apresentou a existência de uma ressonância π^* em 2,07 eV.

Por meio da base utilizada para a lei de escala, foi possível representar o orbital responsável pelo aprisionamento do elétron. Esse pode ser visto na Fig. 5.23, sendo o LUMO responsável pelo aprisionamento e tem um caráter π^* .

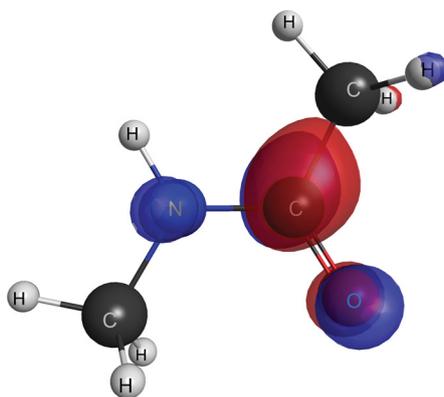


Figura 5.23: Representação do LUMO (simetria a''), obtida no cálculo Hartree-Fock, para o conformero *cis-trans* do grupo *trans*-NMA. Representação gerada através do software Macmolplt [91]).

Através das seções de choque diferenciais elásticas buscou-se analisar os padrões de onda dominantes. As SCDs podem ser vistas nas Figuras 5.24 e 5.25, a primeira contendo os quatro conformeros do grupo *trans*-NMA na aproximação SE, e a segunda contendo o conformero *cis-trans* nas aproximações SE e SEP. Na aproximação SE para os quatro conformeros percebe-se dois mínimos em 7 e 8 eV, indicando um padrão de onda- d . Em 10 eV é possível distinguir dois mínimos suavizados com uma contribuição de onda f , devido ao deslocamento dos ângulos. Na aproximação SEP o cálculo foi realizado para o conformero *cis-trans*, na Fig. 5.25 pode-se ver a SCD. De 5 a 8 eV podemos ver um padrão de onda- d para a aproximação SEP, e a partir de 10 eV evidencia-se dois mínimos deslocados, indicando uma possível contribuição da onda f .

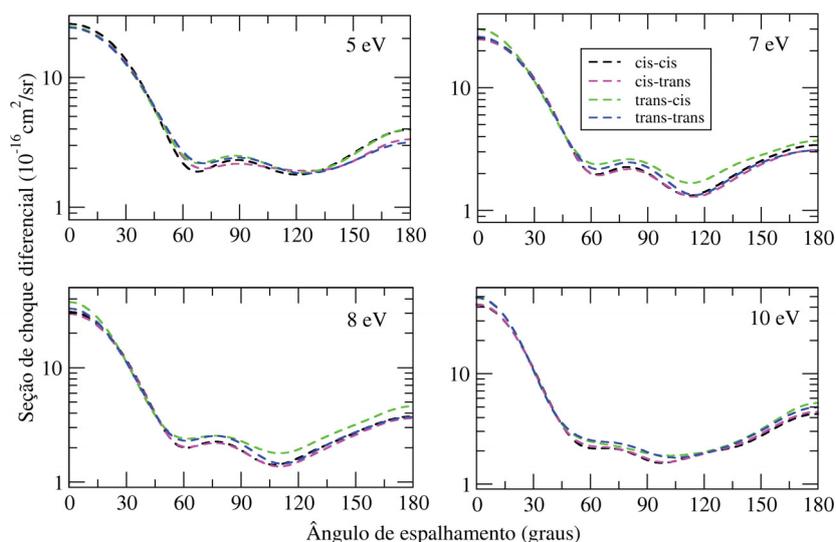


Figura 5.24: Seção de choque diferencial elástica para as energias de 5, 7, 8 e 10 eV na aproximação SE para os confôrmers do grupo *trans*-NMA. A cor azul representa o confôrmere *cis-cis*; magenta o confôrmere *cis-trans*; verde o confôrmere *trans-cis* e, azul o confôrmere *trans-trans*.

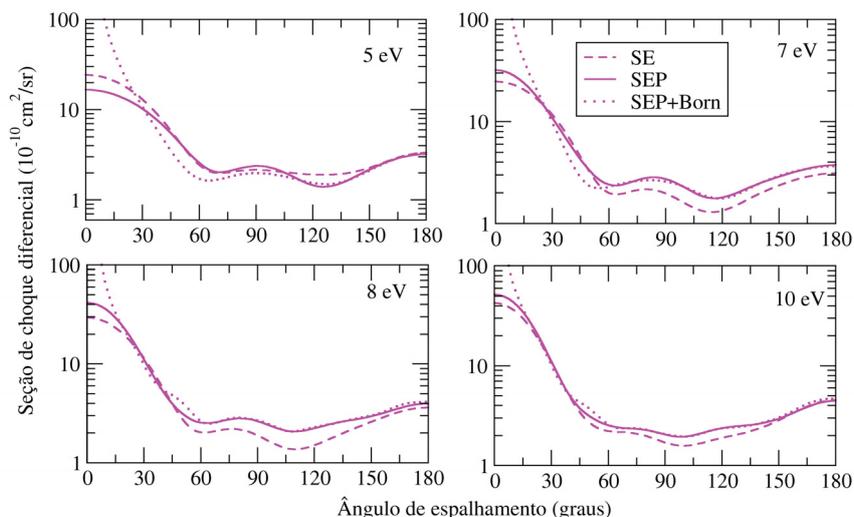


Figura 5.25: Seção de choque diferencial elástica para as energias de 5, 7, 8 e 10 eV nas aproximações SE e SEP para o confôrmere *cis-trans* do grupo *trans*-NMA. Ver o texto para acompanhar a discussão.

Para resumir do que foi apresentado nesta seção, iniciou-se apresentando a molécula de N-metilacetamida. Essa possui dois grupos de confôrmers, sendo eles o *cis*-NMA e o *trans*-NMA. Cada grupo possui mais quatro confôrmers, totalizando oito confôrmers estudados nesta seção. Para todos foram feitos os cálculos na aproximação SE, tendo sido realizado cálculo na aproximação SEP apenas para o confôrmere que possui a energia total mais baixa, sendo o *cis-trans* do grupo *trans*-NMA e para seu equivalente - mesmo não tendo a energia

mais baixa entre os confôrmeros do grupo *cis*-NMA - o confôrmero *cis-trans* do grupo *cis*-NMA, para realizar comparações. Em seguida, apresentou-se a seção de choque integral na aproximação SE para os confôrmeros do grupo *cis*-NMA. Estes apresentaram uma estrutura centrada em 4,75 eV para o confôrmero *cis-cis*; o confôrmero *cis-trans* apresentou uma estrutura em 4,49 eV; o confôrmero *trans-cis* apresentou uma estrutura centrada em 4,75 e o confôrmero *trans-trans* uma estrutura em 4,86 eV.

Para os confôrmeros *cis-trans*, quando se leva em consideração o efeito de polarização (aproximação SEP), a ressonância passa a se posicionar em energias mais baixas, estando em 2,80 eV. Para averiguar os cálculos, estimou-se a posição da ressonância π^* através de uma lei empírica de escala, essa apresenta a existência de uma ressonância em 1,94 eV. Estudando-se os padrões de onda apresentados nas seções de choque diferenciais dos confôrmeros, vê-se que na aproximação SE os quatro confôrmeros a partir de 7 a 10 eV apresentam dois mínimos, indicando um padrão de onda-*d*. Na aproximação SEP, no confôrmero *cis-trans*, vemos a formação de um padrão de onda-*d* em 8 eV devido aos dois mínimos presentes na SCD, se tornando mais pronunciado em 10 eV.

Para o grupo *trans*-NMA apresenta-se a SCI para os quatro confôrmeros, esses apresentaram estruturas pronunciadas na aproximação SE em 4,83 eV para o confôrmero *cis-cis*; 4,78 eV para o confôrmero *cis-trans*, o confôrmero *trans-cis* apresentou um pico em 4,86 eV e o confôrmero *trans-trans* em 4,90 eV. Como comentado, o confôrmero *cis-trans* possui a energia total mais baixa em relação aos outros confôrmeros do grupo *trans*-NMA. Assim, realizou-se o cálculo na aproximação SEP, sendo obtida uma ressonância em torno de 3,10 eV. Vê-se através da seção de choque integral por decomposição em simetria que a ressonância dos confôrmeros é oriunda da simetria A'' e a simetria A' é que mais contribui para a magnitude da SCI. Estimou-se a posição da ressonância através da lei de escala, em que se obtém a existência de uma ressonância π^* em 2,07 eV. Essa diferença entre os resultados obtidos via método SMCPP e o estimado via lei de escala pode ser explicado, pois a lei de escala é uma estimativa via cálculo de estrutura eletrônica.

Em relação aos padrões de onda observados nas SCD, vê-se que na aproximação SE em 7 e 8 eV têm-se a presença de dois mínimos para os quatro confôrmeros, indicando um padrão de onda-*d*. Já em 10 eV vê-se a formação de três mínimos, indicando um padrão de onda-*f*. Quando se considera o efeito de polarização no confôrmero *cis-trans* do grupo *trans*-NMA, veem-se dois mínimos presentes a partir de 5 eV até 8 eV, o que indica uma maior contribuição da onda parcial $l = 2$, ou seja, um padrão de onda-*d*. Já em 10 eV evidenciam-se três mínimos suaves, mostrando um padrão de onda dominante do tipo -*f*.

5.6 Análise da metilação na posição da ressonância da Acetamida

Nesta seção será iniciada a discussão sobre o efeito da metilação na posição da ressonância da molécula de Acetamida. No início do capítulo, viu-se que com a substituição de um ou dois grupos metil no átomo de Nitrogênio na molécula de acetamida obtém-se as derivadas N-metilacetamida (NMA) e N-dimetilacetamida (DMA). Para a NMA, segundo a referência [26], encontram-se oito confôrmeros que podem ser divididos em dois grupos, sendo eles o *cis*-NMA e o *trans*-NMA. Cada grupo possui quatro confôrmeros. Desse modo, realizou-se o cálculo na aproximação SE para os oito confôrmeros, porém, escolheu-se o confôrmero *cis-trans* do grupo *trans*-NMA para realizar o cálculo na aproximação SEP, pelo mesmo ter a energia total mais negativa. Optou-se por realizar o cálculo na aproximação SEP para o confôrmero *cis-trans* do grupo *cis*-NMA. Dessa forma, nesta seção realiza-se a discussão sobre o efeito substitucional da metilação na molécula de acetamida e no Apêndice B encontra-se discussões gerais a respeito da adição de um ou dois grupos metil na estrutura molecular da acetamida.

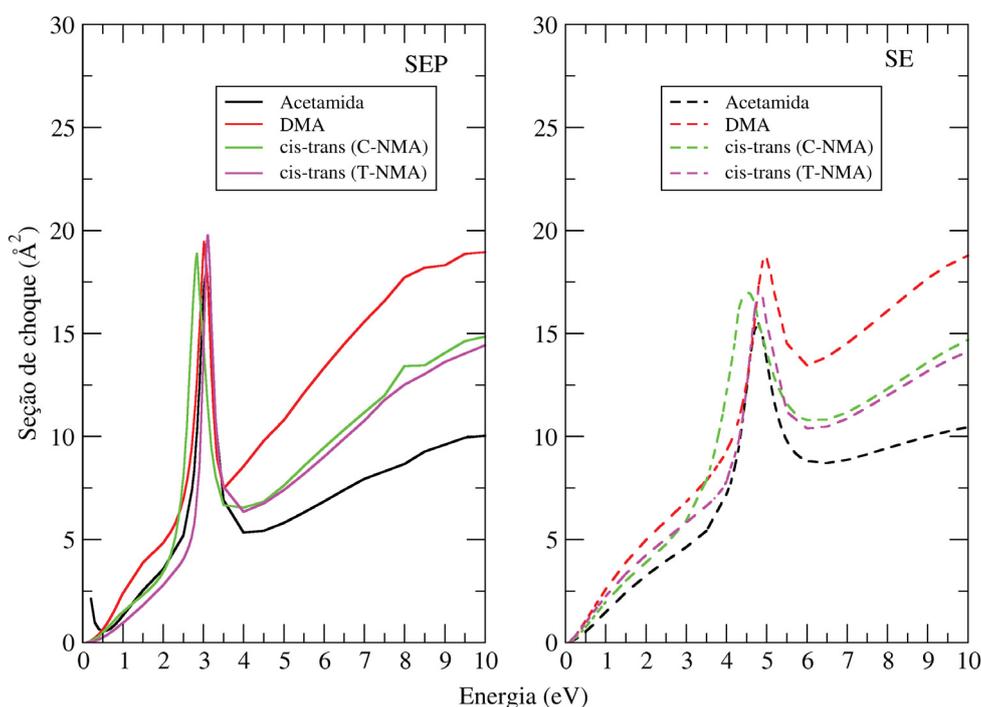


Figura 5.26: Seção de choque para a simetria ressonante (A'') nas aproximações SE (lado direito) e SEP (lado esquerdo). As cores das curvas para cada molécula são: Acetamida (cor preta), *cis-trans* grupo *cis*-NMA (cor verde), *cis-trans* do grupo *trans*-NMA (cor magenta) e DMF (cor vermelha).

Na Fig. 5.26 apresenta-se a seção de choque para a simetria A'' , sendo esta a simetria ressonante, nas aproximações SE (figura esquerda) e SEP (figura direita) para energias de

5.6. ANÁLISE DA METILAÇÃO NA POSIÇÃO DA RESSONÂNCIA DA ACETAMIDA 113

até 10 eV. Nessa consta a comparação das seções de choque para as moléculas de acetamida (cor vermelha); confômero *cis-trans* do grupo *cis*-NMA (cor verde); confômero *cis-trans* do grupo *trans*-NMA (cor magenta) e DMF (cor vermelha).

Na Tabela 5.4 consta a comparação da posição da ressonância π^* de cada molécula, obtidas nas aproximações SE, SEP e via lei de escala. Ainda na Tab. 5.4, apresenta-se a largura da ressonância de cada molécula. Vê-se que as posições dessas encontram-se em valores próximos e, deste modo, o orbital responsável pelo aprisionamento (LUMO) possui características semelhantes, como foi visto nas seções anteriores.

Diante da posição da ressonância, o cálculo na aproximação SE para a molécula de DMA apresenta que a adição de dois grupos metil tende a desestabilizar a ressonância da molécula de acetamida, essa se encontrando em mais alta energia. Em contra partida, no cálculo na aproximação SEP, a posição da ressonância não se altera com a adição dos dois grupos metil, conforme podem ser vistos na Tab. 5.4 e Fig. 5.26. Diferentemente, a posição estimada pela lei de escala nos diz que a adição dos dois grupos metil no átomo de Nitrogênio tende a estabilizar a posição da ressonância. Ainda na Tab. 5.4, vê-se a redução da largura da ressonância da molécula de DMA em relação a largura da ressonância da acetamida, indicando um maior tempo de vida dessa ao adicionar dois grupos metil.

Tabela 5.4: Comparação da posição da ressonância nas aproximações SE e SEP com a lei de escala (posições dadas em eV). Na primeira coluna têm-se a respectiva molécula, a segunda e a terceira colunas apresentam os resultados dos cálculos realizados na aproximação SE e SEP, respectivamente e, por último, na quarta coluna têm-se a posição estimada via lei empírica de escala dada pela Eq. (3.112) com os coeficientes retirados da referência [77] e apresentados na seção 3.11. A quinta coluna apresenta a largura da ressonância (medida em eV).

Molécula	SE	SEP	VAE	Γ
Acetamida	4,77	3,00	2,07	0,41
DMA	4,89	3,00	2,02	0,36
<i>cis-trans</i> (<i>cis</i> -NMA)	4,49	2,80	1,94	0,45
<i>cis-trans</i> (<i>trans</i> -NMA)	4,78	3,10	2,07	0,30

Ao tratar-se da adição de um grupo metil, obtém-se o confômero do grupo *cis* e *trans*. Para o primeiro confômero *cis-trans* (*cis*-NMA), o qual apresenta na aproximação SE que a ressonância tende a estabilizar - ou seja, a ressonância na molécula *cis-trans* (*cis*-NMA) se encontra em energia mais baixa em relação a molécula de acetamida, como pode ser visto na Tab. 5.4 - ; na aproximação SEP, por sua vez, esse efeito se mantém. Observando-se a seção de choque na Fig. 5.26 e o valor apresentado na Tab. 5.4, vê-se que ela tende a estabilizar a posição da ressonância. Utilizando a lei de escala para mapear a posição da ressonância, vê-se que ela está centrada em 1,94 eV, ou seja, ela tende a estabilizar a posição da ressonância da acetamida com a adição de um grupo metil. Ainda na Tab. 5.4, pode-se ver o aumento da largura da ressonância ao adicionar o grupo metil, isso indica uma diminuição no tempo de vida desse estado transiente.

Para o confômero *cis-trans* do grupo *trans*-NMA, observa-se no cálculo que considera a nuvem eletrônica congelada (aproximação SE), mesmo na presença do elétron do contínuo na região do alvo molecular, que a ressonância tende a ser desestabilizada com a adição do grupo metil na molécula de acetamida. O mesmo resultado se mantém quando é considerado o efeito de polarização (aproximação SEP) em baixa energia, como pode ser visto na seção de choque (Fig. 5.26) e na Tab. 5.4, em que a posição da ressonância do confômero *cis-trans* (*trans*-NMA) se encontra em energia mais alta em relação à molécula de acetamida. Observando-se os valores da Tab. 5.4, vê-se que a mudança na posição da ressonância na molécula de acetamida - devido a adição do grupo metil - é pequena. Quando se estima a posição da ressonância através da lei de escala, observa-se que a adição do grupo metil (comparação realizada com a lei de escala calculada para a acetamida) nada afeta na posição dessa ressonância. Também pode-se ver na Tab. 5.4 que com a adição do grupo metil na estrutura molecular da acetamida, a ressonância do confômero tende a ter uma diminuição em sua largura, indicando um aumento no seu tempo de vida.

Com o intuito de melhorar o entendimento dos resultados dos cálculos de espalhamento de elétrons pela molécula de acetamida e suas derivadas, foram analisadas as cargas líquidas nas moléculas. Os cálculos realizados foram descritos na seção 4, em que estes foram obtidos através do cálculo HF, em que utilizou-se a mesma base (6-31G*) da lei de escala referente a Eq. (3.112).

Para a molécula de N-dimetilacetamida, obteve-se o valor da carga líquida de -0,41, sendo mais positivo em relação ao valor obtido para a acetamida, sendo este último igual a -0,53. Dessa forma, o potencial é mais atrativo para o elétron do contínuo para a DMA, assim, a ressonância tende a estabilizar. Para os confômeros *cis-trans* dos grupos *cis* e *trans*, obteve-se o valor da carga líquida igual a -0,21 e -0,26, consecutivamente. Estes apresentando valores mais positivos que o valor obtido para a acetamida, sendo de -0,36. Em ambos os confômeros o potencial estático tende a ser mais atrativo para o elétron do contínuo, conseqüentemente, a ressonância tende a estabilizar. Vê-se então que o hidrogênio tem um caráter doador de elétrons em comparação com o grupo metil.

Na Figura 5.27 veem-se as densidades eletrônicas das moléculas, essas sendo geradas através do cálculo HF utilizando-se a base 6-31G*. Observa-se a distribuição de carga positiva ao adicionar o grupo metil na molécula de acetamida. E este efeito substitucional não altera a região em que se localiza a ressonância, pois mesmo o substituinte possuindo um caráter doador de elétrons mais forte que o átomo de hidrogênio, percebe-se que não é suficiente para alterar a região da densidade eletrônica. Isso se reflete na mudança da posição da ressonância da acetamida, sendo muito pequena como pode ser visto na Tab. 5.4.

5.6. ANÁLISE DA METILAÇÃO NA POSIÇÃO DA RESSONÂNCIA DA ACETAMIDA115

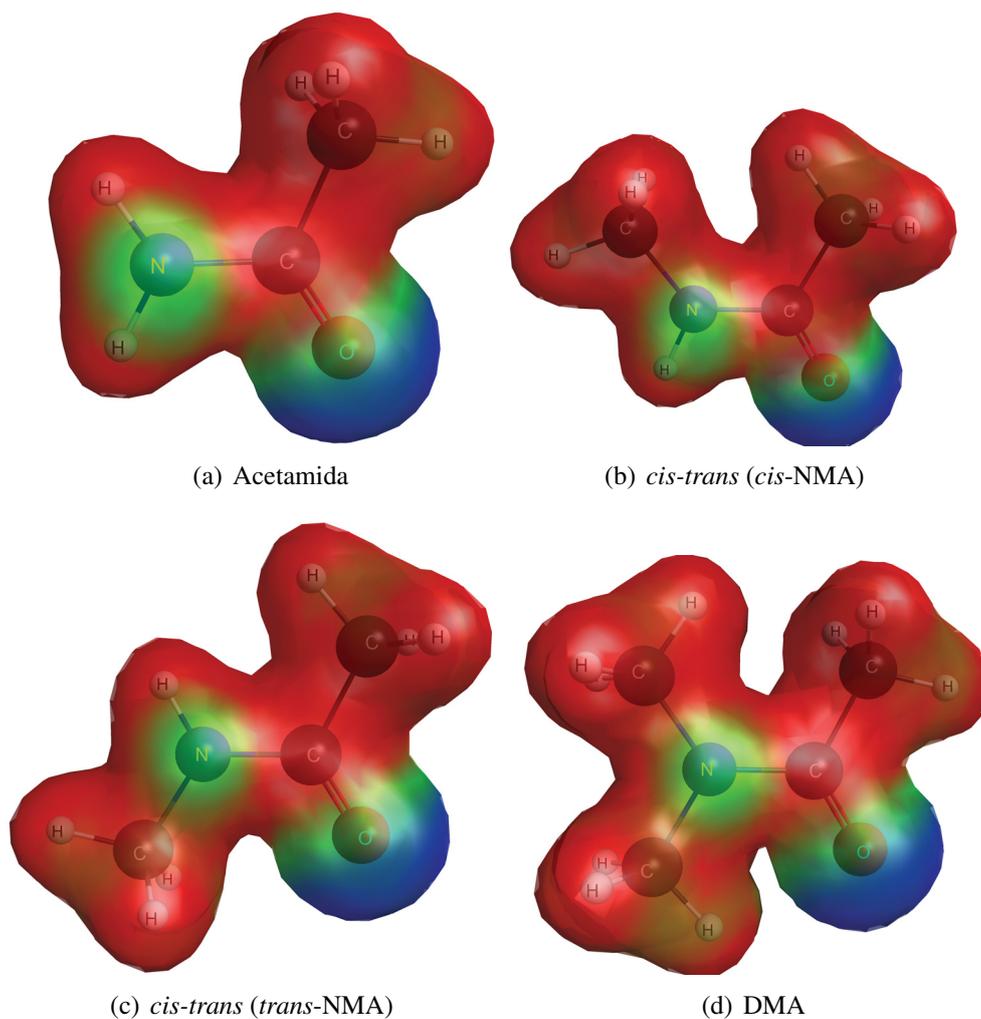


Figura 5.27: Densidade eletrônica das moléculas de a) Acetamida, dos conforméros *cis-trans* do grupo b) *cis* e c) *trans* e, d) DMA. Na imagem da densidade eletrônica, a cor azul indica densidade de carga negativa, a cor vermelha positiva e a verde nula.

Capítulo 6

Espalhamento de elétrons pelas moléculas de Etilenodiamina e Dimetildiazeno

6.1 Introdução

Foi enfatizado que o foco do trabalho é estudar o efeito da metilação nas moléculas de acetamida e formamida. Porém, foram realizados cálculos para outros dois sistemas para fins comparativos e de estudo, sendo eles a Etilenodiamina ($C_2H_4(NH_2)_2$) e o Dimetildiazeno ($CH_3N_2CH_3$, ou também conhecido como Azometano). Uma das principais aplicações da Etilenodiamina se encontra na química sintética, devido à alta capacidade dessa molécula em formar produtos por meio de reações com compostos que pertencem a várias classes orgânicas, como por exemplo, álcoois, aldeídos, cetonas, entre outras [53, 108, 109, 110, 111].

As reações com essa molécula resultam na formação de espécies importantes em aplicações de algumas áreas, como por exemplo, na indústria agroquímica, na produção de pesticidas e fungicidas [53, 112]. O uso dessa molécula também se encontra na produção de fármacos, sendo seu uso maior na produção de antibióticos [53, 113]. Devido às reações que ocorrem na Dimetildiazeno [114], os compostos que resultam também possuem aplicação prática, como por exemplo, na produção de polímeros [115], ou como iniciadores nas polimerizações de radicais livres [53, 116].

Devido às aplicações, vê-se a importância em estudar tais moléculas. Para fins comparativos, há dados teóricos para espalhamento de elétrons pelas moléculas de etilenodiamina e dimetildiazeno. Tais resultados apresentam uma ressonância em torno de 10,0 eV para a etilodiamina, caracterizando uma ressonância do tipo σ^* e uma ressonância em torno de 2,0 eV para a dimetildiazeno, sendo tida como uma ressonância do tipo π^* [53].

6.2 Procedimentos Computacionais

Assim como descrito nas seções anteriores, os cálculos de estrutura eletrônica e espalhamento foram realizados com a estrutura no nível de equilíbrio através do método de Hartree-Fock. Para isso, o estudo foi iniciado com a otimização de geometria, para encontrar a geometria de equilíbrio, em que a mesma foi otimizada através do software GAMESS [90], juntamente com a teoria de perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem (MP2), em que empregou-se o conjunto de base aug-cc-pVDZ [90]. Na Figura 6.1 podem ser vistas as estruturas das moléculas que foram geradas através do software Macmolplt [91]. É importante comentar que ambas as moléculas pertencem ao grupo pontual de simetria C_{2h} , em que há quatro representações irredutíveis, a saber, A_g , A_u , B_g e B_u .

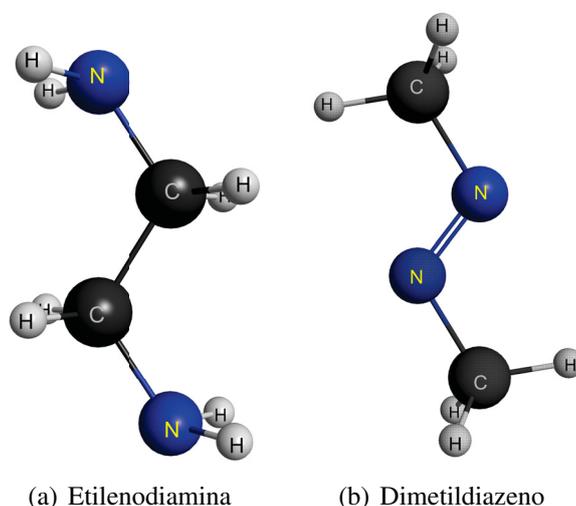


Figura 6.1: Fórmula estrutural das moléculas de: a) Etilenodiamina ($C_2H_4(NH_2)_2$). b) Dimetildiazeno ($CH_3N_2CH_3$)

Após a otimização de geometria, fez-se o cálculo da estrutura eletrônica do alvo, como dito inicialmente, via método Hartree-Fock. Para isso, utilizou-se dos pseudopotenciais de BHS [69] para descrever os elétrons de caroço dos átomos de Carbono e Nitrogênio, e funções do tipo gaussianas cartesianas para descrever os elétrons de valência. Realizou-se dois cálculos com conjunto de funções de bases diferentes. No primeiro cálculo empregou-se o conjunto de base do tipo $5s5p2d$ - representados por funções do tipo Gaussianas-Cartesianas - nos átomos de Carbono e Nitrogênio. Na Tab. 4.2 foram apresentados os expoentes e coeficientes utilizados no primeiro cálculo. Para o segundo cálculo, foram incluídas duas funções extras do tipo s e p , com coeficientes 0,013927 e 0,003481 para função do tipo s e, 0,009298 e 0,002324 do tipo p , nos átomos de Nitrogênio de ambas as moléculas. Para os átomos de Hidrogênio, foram empregadas a base $4s/3s$ [93] com uma função adicional do tipo p , em que os expoentes foram os mesmos empregados nos cálculos anteriores e estão apresentados na Tab. 4.2.

Na aproximação SEP foram utilizados os orbitais virtuais melhorados (IVOs) [67]. Na

Tab. 6.1 se encontram as moléculas e os respectivos orbitais de partícula e espalhamento, e as respectivas simetrias irredutíveis do grupo pontual C_{2h}^1 que contém a quantidade de configurações geradas.

Para os dois cálculos realizados, empregou-se número de configurações diferentes para a descrição da aproximação SEP. No primeiro, que contém as funções do tipo $5s5p2d$, como os cálculos para cada simetria são feitos independentemente um do outro, nas simetrias ressonantes das moléculas não foram acrescentadas tantas configurações para não haver supercorrelação. Para a molécula de dimetildiazeno, na simetria ressonante foram consideradas excitações do tipo singleto (S), para não haver supercorrelação, e excitações do tipo sigleto e tripleto (S+T) para as demais simetrias da molécula. Na Tab. 6.1, encontram-se as moléculas estudadas e o número de orbitais de partícula e espalhamento empregada nos cálculos. Para a molécula de etilenodiamina, foram utilizados 58 e 46 orbitais de partícula e espalhamento para a simetria não ressonante e para as simetrias ressonantes, respectivamente. E para a molécula de dimetildiazeno, utilizou-se 56 orbitais de partícula e espalhamento para as simetrias não ressonantes e 45 orbitais de partícula e espalhamento para a simetria ressonante.

No segundo cálculo, que incluiu funções extras² nos átomos de Nitrogênio, empregou-se um número maior de configurações nas simetrias, mantendo a simetria ressonante da molécula de dimetildiazeno com um número menor de configurações. Considerou-se excitações do tipo singleto e tripleto para todas as simetrias de ambas as moléculas. Na Tab. 6.2 consta a molécula e o respectivo número de orbitais de partícula e espalhamento utilizados. Para a molécula de etilenodiamina foram utilizadas 70 orbitais de partícula e de espalhamento para todas as simetrias. Para a molécula de dimetildiazeno foram utilizados 75 orbitais de partícula e espalhamento para as simetrias não ressonantes e 48 orbitais de partícula e de espalhamento para a simetria ressonante.

Frisamos que ambas as moléculas são apolares.

Tabela 6.1: Dados utilizados para cálculo de espalhamento das moléculas, no qual empregou-se funções do tipo $5s5p2d$.

Molécula (orbitais de par/esp)	(Ag)	(Au)	(Bg)	(Bu)
Etilenodiamina (58) e (46)	10 993	6 908	6 892	6 926
Dimetildiazeno (56 - S+T) e (45 - S)	9 468	9 439	3 083	9 453

Tabela 6.2: Dados utilizados para o cálculo de espalhamento das moléculas, no qual empregou-se funções extras nos átomos de Nitrogênio.

Molécula (orbitais de par/esp)	(Ag)	(Au)	(Bg)	(Bu)
Etilenodiamina (70)	16 161	15 940	15 810	15 968
Dimetildiazeno (75) e (48)	17 383	16 675	6 930	17 159

¹O grupo pontual utilizado para otimização de geometria e para o cálculo da estrutura eletrônica foi o C_{2h} que possui quatro representações irredutíveis sendo elas, A_g , A_u , B_g e B_u .

²Funções com expoentes menores, ou chamadas de funções difusas.

6.3 Resultados e Discussões - Etilenodiamina

Na Figura 6.2 apresenta-se a seção de choque integral elástica (SCI) nas aproximações SE (linha tracejada preta), SEP (linha cheia vermelha, cálculo sem as funções extras) e SEP+FE (linha cheia magenta, FE - funções extras) para as energias de 0 até 20 eV. Para fins comparativos, foi incluída a SCI de Souza, G. L. C. [53], em que o autor utiliza um potencial modelo denominado potencial óptico complexo juntamente com o método dos aproximantes de Padé [53]. O autor reporta uma ressonância do tipo σ^* em torno de 10 eV, essa tendo contribuições das simetrias A_u , B_g e B_u , como será visto adiante na decomposição por simetria da seção de choque integral.

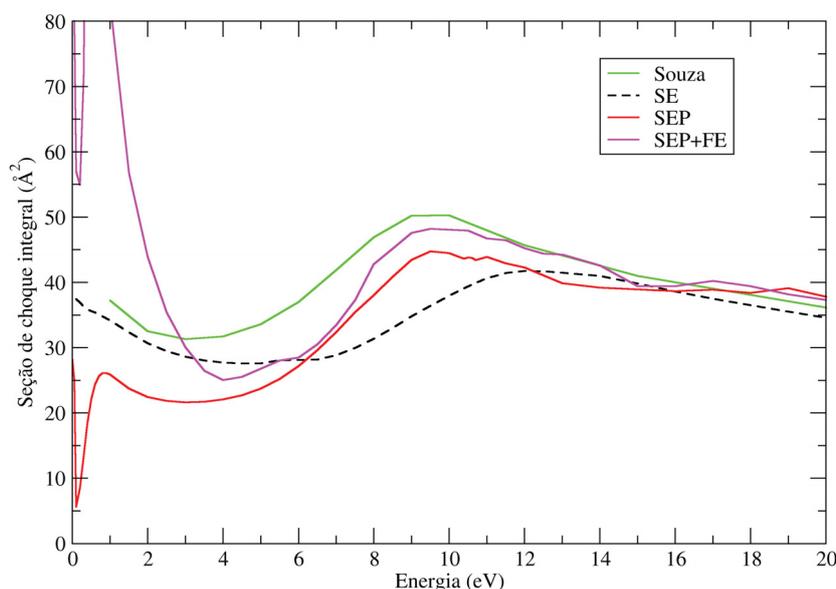


Figura 6.2: Seção de choque integral nas aproximações SE (linha tracejada preta), SEP (linha cheia vermelha), SEP+FE (linha cheia magenta) comparada com os resultados obtidos por Souza, G. L. C. [53] (linha cheia verde) para a molécula de etilenodiamina.

Nos cálculos realizados neste trabalho, com a aproximação SE (linha tracejada preta), encontrou-se uma estrutura pronunciada em torno de 12 eV. Será visto adiante que essa surge devido a contribuição das simetrias A_u , B_g e B_u , sendo uma superposição de ressonâncias. Quando é levada em conta a deformação da nuvem eletrônica causada pelo elétron incidente, ou seja sendo considerado o efeito da polarização, ou aproximação SEP (linha cheia vermelha), a ressonância se desloca para aproximadamente 10 eV. O mesmo comportamento é visto no cálculo onde são incluídas funções extras. Essa diferença na posição da ressonância observada nas aproximações SE, SEP e SEP+FE, se deve ao fato do potencial se tornar mais atrativo para o elétron do contínuo ao incluir-se o efeito da polarização. É possível fazer uma analogia ao espalhamento por um potencial referente a Fig. 3.10, considerando o efeito da polarização, deixa-se o poço mais profundo e, com isso, energias menores são necessárias para a formação do íon transiente.

O segundo cálculo, com a inclusão de funções extras e o aumento do número de configurações, foi realizado afim de corrigir a diferença da magnitude em baixas energias, entre o cálculo na aproximação SEP e o resultado obtido por Souza, G.L.C. Porém, como visto nas seções de choque, não foi possível realizar essa correção. E acima de 6 eV o cálculo com as funções extras passa a coincidir com o primeiro cálculo na aproximação SEP.

Na Fig. 6.3 apresenta-se a decomposição por simetrias da seção de choque integral. É possível notar o aparecimento das estruturas pronunciadas nas simetrias A_u , B_g e B_u nas aproximações SE, SEP e SEP+FE. Na aproximação SE essas estruturas se posicionam em torno de 12 eV. Considerando o efeito causado pela passagem do elétron nas proximidades da molécula alvo distorcendo a nuvem eletrônica, ou seja, o efeito de polarização (SEP e SEP+FE), vê-se que a ressonância se desloca para energias mais baixas, assim se encontrando em torno de 10 eV para as três simetrias ressonantes.

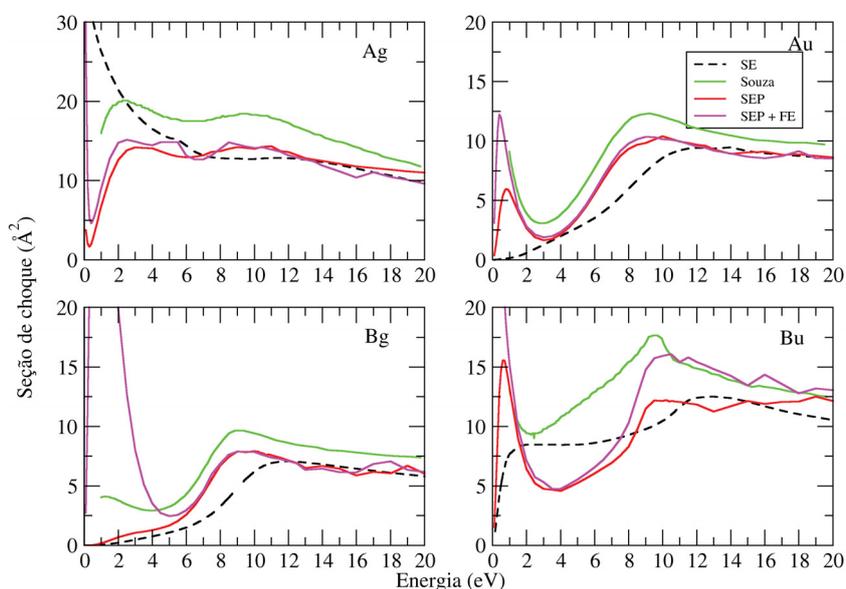


Figura 6.3: Decomposição por simetria da seção de choque integral nas aproximações SE (linha tracejada preta), SEP (linha cheia vermelha) e SEP+FE (linha cheia magenta), em comparação com os resultados obtidos por Souza, G. L. C. [53] (linha cheia verde) para a molécula de etilenodiamina. Os cálculos foram realizados no grupo pontual C_{2h} , deste modo, a molécula apresenta quatro representações irredutíveis, sendo elas A_g , A_u , B_g e B_u .

Observando-se a Fig. 6.3 vemos que a simetria B_u é a que mais contribui para a seção de choque integral. Os dados de Souza, G. L. C. [53] obtidos através de um potencial modelo, também apresentam picos pronunciados nas mesmas simetrias em aproximadamente 10 eV, possuindo um caráter σ^* . O alto aumento na magnitude da seção de choque para as simetrias não ressonantes é devido a barreira de momento angular, em que há contribuição de outros valores de $l \neq 0$.

Na Tabela 6.3 apresenta-se a comparação da posição das ressonâncias para as devidas simetrias, nas aproximações SE, SEP e SEP+FE, com os resultados obtidos por Souza, G.

L. C. [53]. Observa-se que os cálculos realizados estão em bom acordo com os resultados apresentados pelo autor.

Tabela 6.3: Comparação da posição das ressonâncias por decomposição de simetria da ICS (posição da ressonância dada em eV).

Simetria	SE	SEP	SEP+FE	Souza, G. L. C [53]
A_u	12	10	10	10
B_g	12	10	10	10
B_u	12	10	10	10

Utilizando o método das ondas parciais, como explanado na parte teórica, pode-se analisar o comportamento das seções de choque diferenciais para caracterizar o padrão de onda dominante no espalhamento. Deste modo, na Fig. 6.4 são apresentadas as seções de choque diferenciais (SCD) nas aproximações SE, SEP e SEP+FE, juntamente com os resultados de Souza, G. L. C. [53], para as energias de 2, 4, 6, 8, 10 e 12 eV.

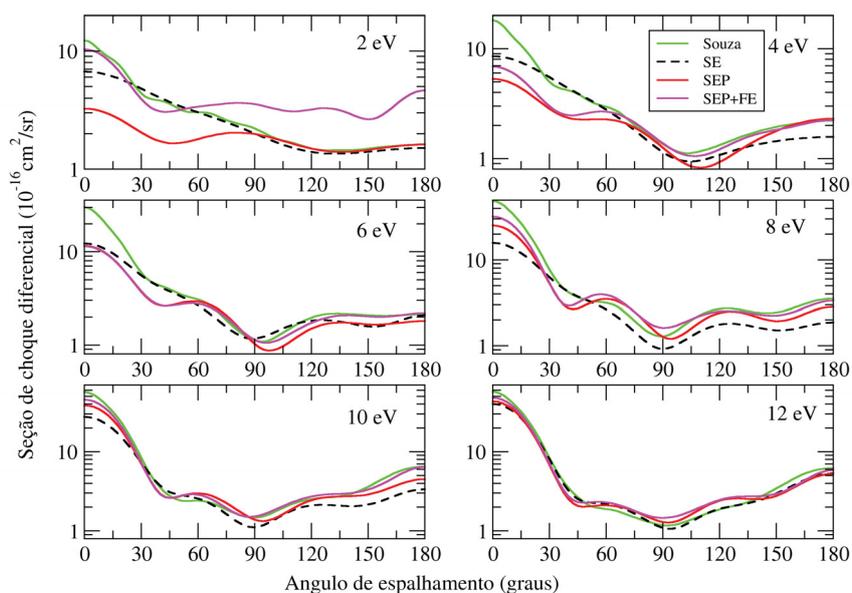


Figura 6.4: Seção de choque diferencial para as energias de 2, 4, 6, 8, 10 e 12 eV nas aproximações SE, SEP e SEP+FE, realizando uma comparação com os resultados de Souza, G. L. C para a molécula de etilenodiamina. O autor reporta um padrão de onda- f em 10 eV. [53]

O autor reporta um padrão de onda- f para a energia de 10 eV. Nos cálculos realizados no presente estudo vê-se um padrão de onda- f se formando a partir de 8 eV, se tornando mais pronunciado em 10 eV na aproximação SE. Para as aproximações SEP e SEP+FE, é possível observar um comportamento de onda- f se formando em 6 eV, e partir de 8 até 10 eV, a forma de onda- f se torna mais visível, estando assim em bom acordo com o resultado de Souza, G. L. C. [53].

Devido ao mínimo evidenciado em baixas energias nas aproximações SEP e SEP+FE na

seção de choque, foi necessário analisar a seção de choque para a onda- s ($l=0$). Na Figura 6.5 apresenta-se a seção de choque integral para a onda- s (figura superior) e a sua respectiva autofase (figura inferior). Percebe-se que a seção de choque se anula em 0,38 eV nas duas aproximações e, na figura de baixo, nessa mesma energia a autofase inverte seu sinal, deixando de ser positiva e passando a ser negativa. Desse modo, esse comportamento é característico de um mínimo de Ramsauer-Townsend (RT). O comportamento da autofase mostra que o mínimo de RT surge a partir do cancelamento da parte atrativa (devido ao potencial estático e de polarização) e repulsiva (devido a antissimetria da função de onda, que ocorre pelo princípio de exclusão de Pauli).

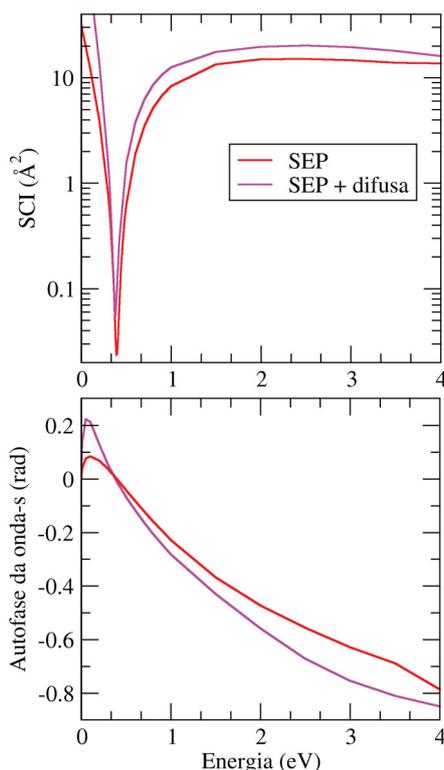


Figura 6.5: Seção de choque para $l = 0$ (onda parcial s , figura superior) e a autofase para a mesma (figura inferior).

Observando-se novamente a Fig. 6.5, para energias menores que 0,38 eV o elétron incidente sente um potencial atrativo (devido a autofase para $l = 0$ positiva) e para energias acima de 0,38 eV o potencial é repulsivo (região onde a autofase é negativa). Realizou-se também o cálculo do comprimento de espalhamento, afim de investigar se há um estado ligado ou virtual devido ao crescimento da magnitude da seção de choque em baixas energias. Esse resultou em $-1,57 a_0$ para o cálculo SEP e $-5,29 a_0$ para o cálculo SEP+FE, ou seja, sendo um estado virtual.

Em resumo, o cálculo SE realizado auxiliou na verificação da existência e mapeamento da posição da ressonância na seção de choque, bem como ajudou a verificar quais as simetrias que contribuem para a existência dessa e, incluindo o efeito da polarização, devido à presença do elétron do contínuo nas proximidades do alvo, o cálculo SEP apresenta bom acordo com os re-

sultados obtidos por Souza, G. L. C. [53]. Com o intuito de verificar a diferença da magnitude em relação o resultado na aproximação SEP com o resultado teórico presente na literatura, realizou-se um segundo cálculo. Nesse último, aumentou-se o número de configurações e incluiu-se funções difusas. Dessa maneira, percebe-se que falta polarização nos resultados obtidos por Souza, G. L. C [53].

Os padrões de onda observados nas seções de choque diferenciais estão de acordo com os apresentados nos resultados do autor, sendo um padrão de onda- f em 10 eV. Foi verificada também a existência de um mínimo de Ramsauer-Townsend em torno de 0,38 eV, já nos resultados obtidos por Souza, G. L. C. [53] não se verifica o mesmo.

6.4 Resultados e Discussões - Dimetildiazeno

Na Figura 6.6 apresenta-se a seção de choque integral elástica nas aproximações SE (linha tracejada preta), SEP (linha cheia vermelha) e SEP+FE (linha cheia magenta), sendo que as aproximações SEP e SEP+FE consideram o efeito de polarização devido à aproximação do elétron do contínuo com a molécula alvo. Os cálculos foram realizados de 0 até 20 eV e comparados com os resultados obtidos por Souza, G. L. C. [53].

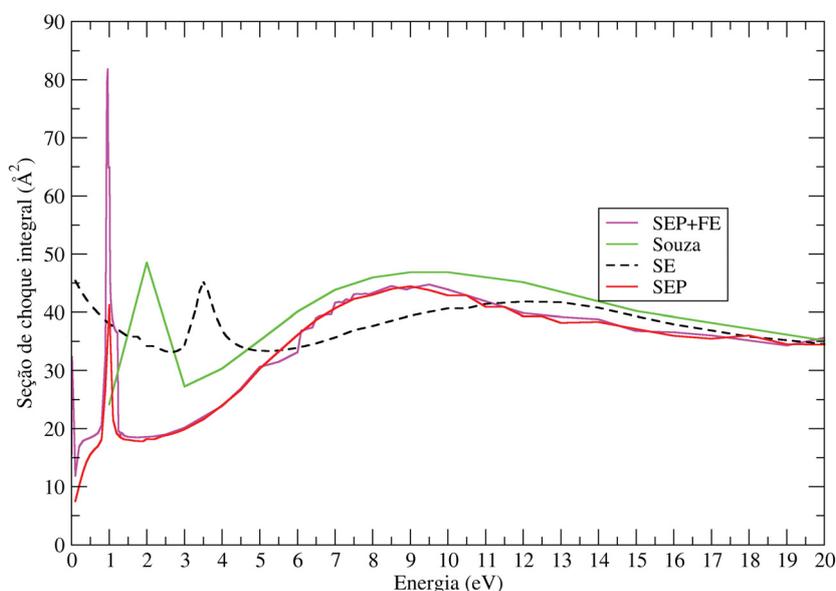


Figura 6.6: Seção de choque integral elástica nas aproximações SE (linha tracejada preta), SEP (linha cheia vermelha) e SEP+FE (linha cheia magenta) juntamente com os resultados obtidos por Souza, G. L. C. [53] (linha cheia verde) para a molécula de dimetildiazeno.

A aproximação SE na SCI apresenta uma estrutura em torno de 3,47 eV, e se posiciona em energias mais baixas quando é levado em conta a deformação da nuvem eletrônica na aproximação SEP, se encontrando em torno de 1,00 eV. Em comparação com os resultados de Souza, G. L. C. [53], o mesmo apresenta uma estrutura pronunciada em 2,00 eV de caráter π^*

advinda da ligação dupla $N=N$. Verifica-se na Fig. 6.6 uma diferença em magnitude na seção de choque. Com o intuito de corrigir essa diferença, realizou-se um segundo cálculo com funções extras adicionadas nos átomos de Nitrogênio e o aumento do número de configurações nas simetrias não ressonantes, porém, o comportamento do segundo cálculo, SEP+FE, se assemelha ao cálculo na aproximação SEP, e a ressonância se posiciona em 0,98 eV.

Na Figura 6.7 pode ser vista a decomposição por simetria da seção de choque integral elástica. Através dela pode-se constatar qual simetria contribui para a formação da ressonância e, para o presente cálculo, vê-se que apenas a simetria B_g contribui para a formação da ressonância. A mesma se apresenta em torno de 3,47 eV na aproximação SE, se desloca para energias mais baixas na aproximação SEP, se posicionando em torno de 1,00 eV e na aproximação SEP+FE a ressonância se encontra em 0,98 eV.

Nas simetrias A_u e B_u , nas aproximações SEP e SEP+FE, acima de 6 eV há pequenos picos pronunciados que aqui são tratados como estruturas espúrias, pois há canais que poderiam estar abertos, mas são tratados como fechados.

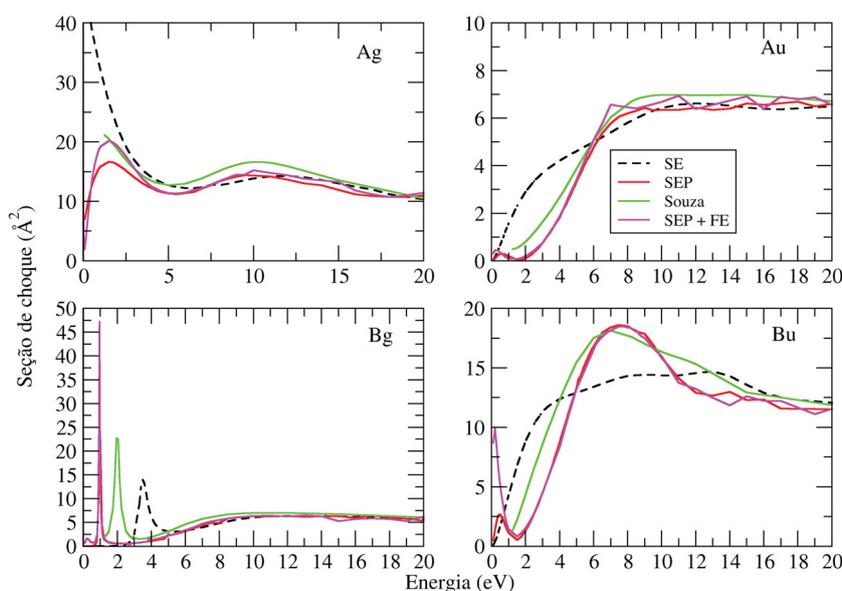


Figura 6.7: Decomposição por simetria da seção de choque integral nas aproximações SE (linha tracejada preta), SEP (linha cheia vermelha) e SEP+FE (linha cheia magenta), comparando com os resultados de Souza, G. L. C. [53] (linha cheia verde) para a molécula de dimetildiazeno.

Com o intuito de estimar a posição da ressonância, utilizou-se uma lei empírica de escala [77], conforme descrito o seu procedimento na seção 4, dada pela Eq. (3.112). Assim, a geometria foi otimizada no estado fundamental da molécula, utilizando a teoria de perturbação MP2 com a base 6-31G*. Após a otimização, realizou-se um cálculo a nível Hartree-Fock, para obter a energia do orbital vazio (VOE), sendo este responsável pela ressonância. Os parâmetros m e b apresentados na Eq. (3.112) são 0,64795 e 1,4298, respectivamente, em que esses foram retirados da referência [77].

A Tabela 6.4 apresenta uma comparação entre a posição da ressonância nos cálculos das aproximações SE, SEP e SEP+FE, com a lei de escala e os resultados obtidos por Souza, G. L. C. [53]. Percebe-se que o cálculo nas aproximações SEP e SEP+FE estão em bom acordo com a lei de escala.

Tabela 6.4: Comparação da posição da ressonância (em eV).

Molécula	SE	SEP	SEP+FE	VAE	Souza, G. L. C.
Dimetildiazeno	3,47	1,00	0,98	1,14	2.00

Com o mesmo procedimento que obtivemos a lei de escala, geramos os orbitais moleculares vazios que podem ser vistos na Fig. 6.8, ressaltamos que o orbital LUMO é responsável pela ressonância π^* .

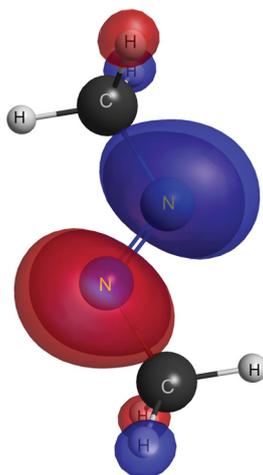


Figura 6.8: Representação do LUMO (simetria b_g) obtida no cálculo Hartree-Fock. A figura foi gerada utilizando o software Macmolplt [91]).

Na Figura 6.9 apresenta-se a seção de choque diferencial nas aproximações SE, SEP e SEP+FE, para energias de 2, 4, 5, 8, 10 e 12 eV. Comparando com os resultados obtidos por Souza, G. L. C. [53]. A partir de 4 eV os cálculos nas aproximações SEP e SEP+FE passam a ter o mesmo comportamento que os resultados da literatura, a diferença em 2 eV se dá pelo autor reportar uma ressonância π^* nessa faixa de energia. A diferença em 2 eV entre as aproximações SEP e SEP+FE se deve ao número de configurações empregadas nesta última. A partir de 12 eV as aproximações SE e SEP coincidem, pois em energias acima desta faixa os efeitos da distorção da nuvem eletrônica não são tão pronunciados em comparação às energias mais baixas. Ressalta-se também que identificamos a formação de um padrão de onda- d em torno de 6 a 8 eV. O autor da referência [53] relata que não identificou padrão de onda nas SCD.

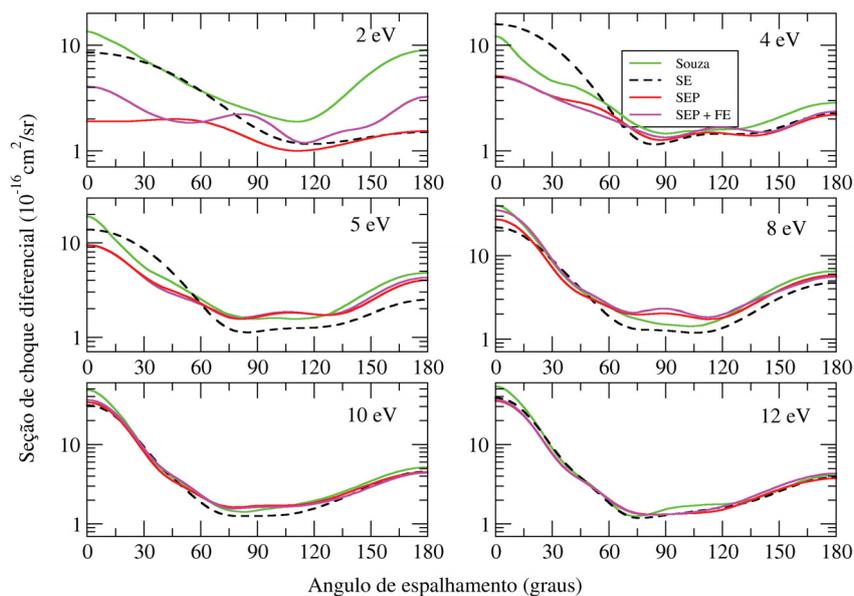


Figura 6.9: Seção de choque diferencial elástica para as energias de 2, 4, 5, 8, 10 e 12 eV nas aproximações SE, SEP e SEP+FE, realizando uma comparação com os resultados de Souza, G. L. C. [53] para a molécula de dimetildiazeno.

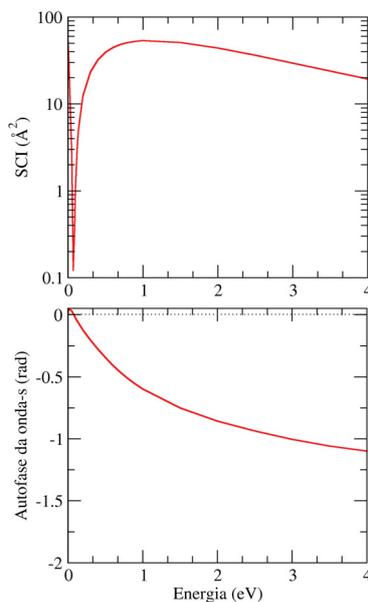


Figura 6.10: Seção de choque para $l = 0$ (onda parcial s , figura superior) e a autofase para a mesma (figura inferior).

Devido à presença de um mínimo na seção de choque na aproximação SEP+FE, na Fig. 6.10 apresenta-se a seção de choque para a onda- s e sua respectiva autofase. Observa-se que a autofase muda de sinal na região no mínimo, caracterizando um mínimo de Ramsauer-Townsend. Esse mínimo se localiza em 0,07 eV.

Para compreender a natureza desse mínimo, utiliza-se da expressão da seção de choque

decomposta em ondas parciais:

$$\sigma_{tot}(k) = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \text{sen}^2 \delta_l(k) = \sum_{l=0}^{\infty} \sigma_l(k), \quad (6.1)$$

em que, para energias próximas de zero, apenas a onda- s ($l = 0$) contribui para a seção de choque. Dessa forma:

$$\sigma_{tot}(k) = \frac{4\pi}{k^2} \text{sen}^2 \delta_0(k) = \sigma_0(k). \quad (6.2)$$

Quando o elétron do contínuo é submetido a um potencial efetivo atrativo, a autofase é positiva, $\delta_0(k) > 0$. Diferentemente, se o potencial for repulsivo, têm-se $\delta_0(k) < 0$. Se em uma dada energia, o potencial troca de sinal, passando de repulsivo para atrativo, logo o potencial é nulo $V = 0$, desse modo $\delta_0(k) = 0$. Quando isso acontece, a seção de choque é nula e o elétron do contínuo não é espalhado, caracterizando a ocorrência de um mínimo de RT. Também fez-se necessário realizar o cálculo do comprimento de espalhamento devido ao grande aumento na magnitude da seção de choque em energias próximas de zero, resultando em $-2,17 a_0$, corroborando a existência de um estado virtual.

Em resumo, no cálculo realizado nesse trabalho, na aproximação SE verifica-se uma ressonância em torno de 3,47 eV na simetria B_g . Levando em conta os efeitos de polarização em baixa energia, a ressonância passou a se posicionar em mais baixa energia, estando em torno de 1,10 eV na aproximação SEP e 0,98 eV na aproximação SEP+FE, mostrando estar de acordo com a lei de escala utilizada neste trabalho, em que essa apontou uma ressonância de caráter π^* em 1,10 eV.

Nos cálculos realizados por Souza, G. L. C. [53], a ressonância se encontra em aproximadamente 2,00 eV, na simetria B_g , sendo proveniente da ligação $N \equiv N$. Sugerimos que essa discordância da posição da ressonância do autor em relação aos cálculos nas aproximações SEP e SEP+FE seja devido a diferença no tratamento da polarização nos cálculos do autor. Nos cálculos desta pesquisa para a seção de choque diferencial, encontrou-se um padrão de onda- d nas faixas de energias de 6 a 8 eV. Também identificou-se um mínimo de RT na aproximação SEP+FE, diferentemente, na aproximação SEP não encontramos a existência do mínimo, sendo devido ao número de configurações empregadas.

Capítulo 7

Espalhamento de pósitrons pela molécula de Formamida

Para a molécula de formamida, já foi feita uma introdução das suas aplicações na seção de espalhamento de elétrons e, desse modo, essa discussão pode ser omitida aqui sem ocasionar prejuízos. Enfatiza-se que não há resultados para espalhamento de pósitrons pela molécula de formamida disponíveis na literatura. Dessa forma, realiza-se comparações dos cálculos obtidos neste trabalho com o resultado teórico de espalhamento de pósitrons pelas moléculas de ácido fórmico e formaldeído encontrados na literatura. As estruturas das moléculas se encontram na Fig. 7.1. Assim, pode-se iniciar a explanação com a parte computacional, apresentando-se os detalhes que foram empregados para o cálculo de pósitrons.

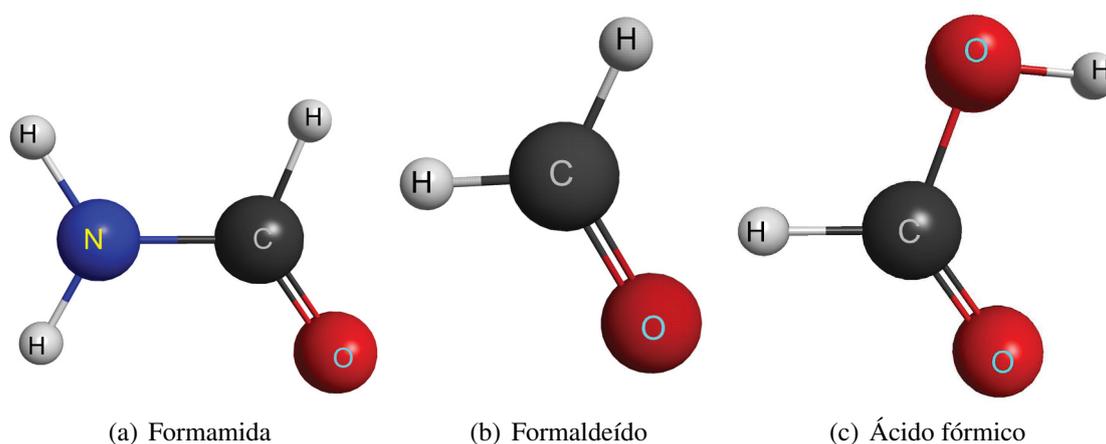


Figura 7.1: Fórmula estrutural das moléculas de: a) formamida (CH_3NO), b) formaldeído (CH_2O) e c) ácido fórmico (HCOOH)

Assim como nas outras outras seções, utilizou-se do método multicanal de Schwinger, na aproximação Estática mais Polarização (SP), para energias de até 8 eV. Para a otimização de geometria, foi utilizada a base $\text{DZV++}(2d,1p)$ juntamente com a teoria de perturbação de segunda ordem de Møller-Plesset (MP2), ambas implementadas no software GAMESS [90].

A base que fora utilizada na otimização de geometria também foi empregada nos cálculos de espalhamento. Enfatiza-se que os efeitos de polarização são descritos através de excitações simples do alvo na função de onda de espalhamento, desse modo, faz-se necessário indicar quais são os orbitais de buraco e de partícula empregados no cálculo, assim como também é necessário indicar os orbitais utilizados como orbitais de espalhamento. Dessa maneira, dos 12 orbitais ocupados foram utilizados os 9 orbitais de valência como orbitais de buraco e os 50 primeiros orbitais virtuais modificados (MVOs), que foram gerados no campo de carga +6, como orbitais de partícula. É importante comentar que diferentemente do espalhamento de elétrons em que o potencial estático e de polarização são atrativos, o potencial estático para o espalhamento de pósitrons é repulsivo, dessa forma, o potencial de polarização deve ser bem descrito.

Como orbitais de espalhamento foram utilizados todos os orbitais ocupados mais os 50 orbitais virtuais modificados, totalizando 62 orbitais de espalhamento. Os cálculos foram realizados no grupo pontual molecular C_s , em que há duas representações irredutíveis, sendo elas A' e A'' . Apresentam-se as configurações geradas na Tab. 7.1.

Tabela 7.1: Configurações geradas para o cálculo de espalhamento de pósitrons pela molécula de Formamida.

Molécula	configurações (A')	configurações (A'')
Formamida	15 939	12 054

O momento de dipolo calculado resultou em 4,33 D, sendo considerado alto, o que acarreta uma interação de longo alcance, e as funções de base (L^2) não conseguem descrever bem essa interação, pois a mesma trunca pelo curto alcance das funções gaussianas. Na próxima seção serão apresentados os resultados obtidos neste trabalho com o uso do método SMC.

7.1 Resultados e Discussões

Na Figura 7.2 apresenta-se a seção de choque integral elástica para o espalhamento de pósitrons pela molécula de Formamida, na aproximação SP e SP + Born (a qual inclui o procedimento Born-closure) para energias de até 10 eV. Para descrever a interação de longo alcance devido ao potencial de dipolo, utilizando-se o procedimento Born-closure apresentado na seção teórica, os valores empregados para l_{SMC} foram: $l_{SMC} = 1$ de 0,5 a 1,9 eV, $l_{SMC} = 2$ para energias de 2 a 4 eV, $l_{SMC} = 3$ para energias de 5 a 8 eV e $l_{SMC} = 4$ para energias de 8,5 a 10 eV. Juntamente, apresenta-se uma comparação com os resultados teóricos obtidos para o espalhamento de pósitrons pelas moléculas de ácido fórmico (HCOOH) na aproximação SP + Born obtido pelos autores Zecca *et al.* [52] e de formaldeído na aproximação SP + Born obtido pelos autores Zecca *et al.* [117], sendo ambos os cálculos foram realizados utilizando o método SMC.

A diferença entre as seções de choque se encontram na formação da ressonância presenciada no espalhamento de elétrons, pois não identificou-se a formação da ressonância de forma para espalhamento de pósitrons. Abaixo de 4,35 eV a SCI para o cálculo de pósitrons domina em relação ao de elétrons, ou seja, os pósitrons são mais espalhados em baixas energias, e acima dessa energia o cálculo de elétrons tem sua magnitude aumentada. O motivo para essa inversão pode ser devido ao canal de formação do positrônio que não está implementado no método SMC. Estima-se através da relação $E_{ps} = PI - 6,8\text{eV}$, sendo PI o potencial de ionização obtido na aproximação HF e 6,8 eV é a energia do estado fundamental do positrônio, que corresponde a metade da energia de ligação do átomo de hidrogênio. O valor obtido para E_{ps} é de 4,35 eV. O canal de formação do positrônio contribui cerca de 50% da seção de choque total [118]. Dessa maneira, não é esperada uma descrição correta da seção de choque acima dessa energia.

Também observou-se concordância no comportamento na seção de choque integral (considerando o efeito de dipolo utilizado o procedimento *Born-closure*) para o espalhamento de pósitrons pela molécula de ácido fórmico e formaldeído, sendo os resultados teóricos do ácido fórmico obtidos pelos autores Zecca *et al.* [52] e do formaldeído obtidos por Zecca *et al.* [117]. Acredita-se que a diferença da magnitude seja referente ao tamanho da molécula e ao momento de dipolo da molécula de formamida ser consideravelmente alto em relação ao ácido fórmico (que apresenta um momento de dipolo de 1,41 D [52]) e ao formaldeído (momento de dipolo de 2,92D [117]).

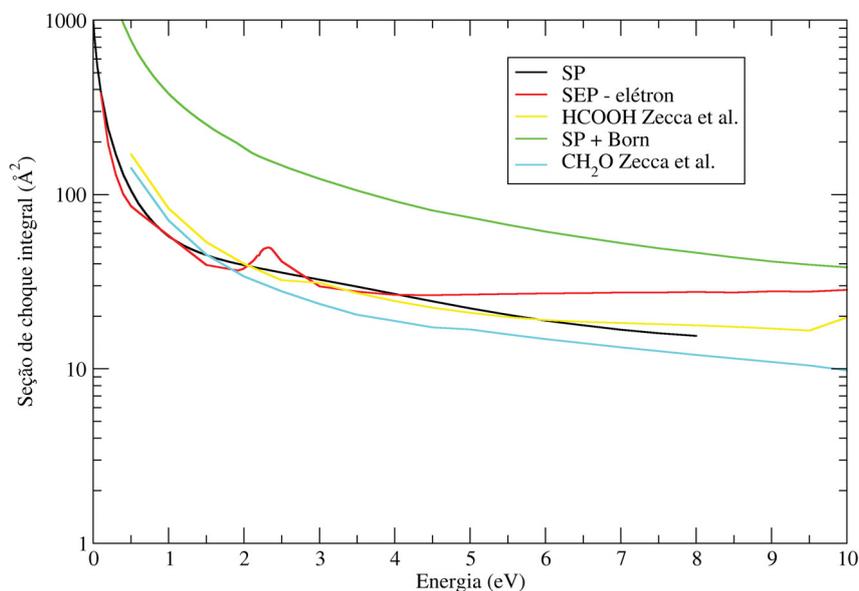


Figura 7.2: Seção de choque integral elástica para o espalhamento de pósitrons pela molécula de Formamida nas aproximações SP (linha cheia preta) e SP + Born (linha cheia verde), juntamente, comparando com os resultados de elétrons na aproximação SEP (linha cheia vermelha); com o espalhamento de pósitrons pelas moléculas de ácido fórmico na aproximação SP + Born (linha cheia amarela) obtidos por Zecca *et al.* [52] e formaldeído (linha cheia ciano) obtidos por Zecca *et al.* [117]. Ler o texto para acompanhar a discussão.

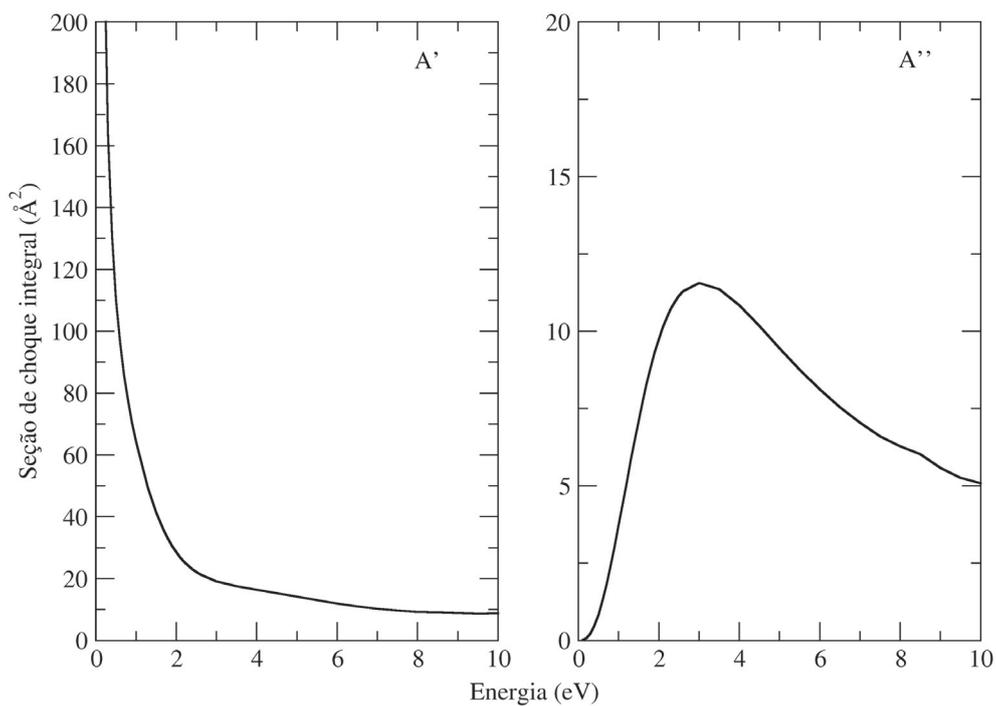


Figura 7.3: Seção de choque integral por simetria na aproximação SP. Na figura do lado esquerdo têm-se a simetria A' e ao lado direito a simetria A'' .

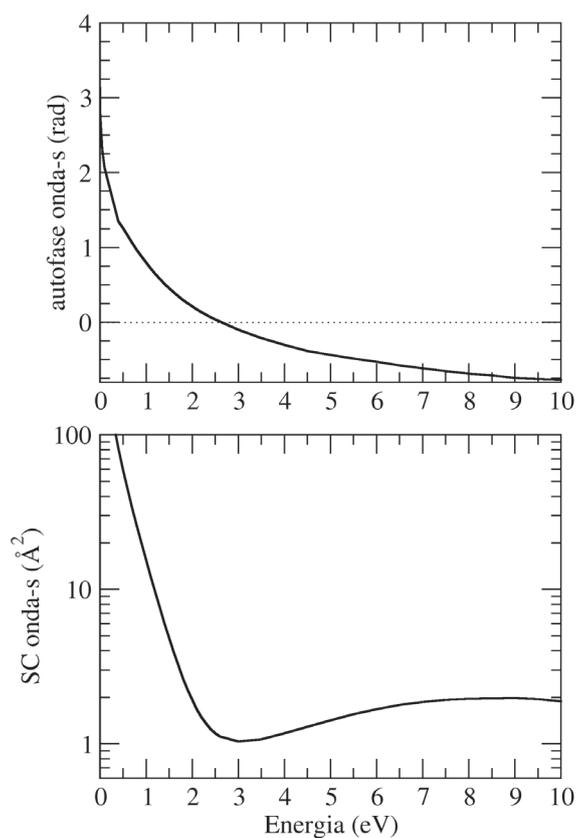


Figura 7.4: Autofase (figura superior) e seção de choque para a onda- s ($l = 0$, figura inferior).

A decomposição em simetria da seção de choque integral elástica é apresentada na Fig. 7.3. Percebe-se que a simetria A' contribui significativamente para a magnitude da SCI, diferentemente, a simetria A'' tem pouca contribuição.

Na Figura 7.4 apresenta-se a autofase e a seção de choque, ambas calculadas para a onda s (ou seja, para a contribuição da onda parcial $l = 0$). Pode-se observar na SC o grande aumento da magnitude para as energias que estão próximas de zero e a presença de um mínimo. O mínimo está posicionado em torno de 2,61 eV, mesmo valor em que ocorre a mudança do sinal da autofase, ou seja, na mesma faixa de energia que a autofase passa por zero. Devido à inclinação da autofase, a qual indica um estado ligado, fez-se possível verificar o comprimento de espalhamento, tendo esse mostrado a existência do que foi previamente mencionado, obtendo um valor de $\alpha = 16,68 a_0$, o que indica a possibilidade de haver um estado ligado. Sugere-se que, devido ao alto valor do momento de dipolo, esse estado ligado seja um estado ligado por dipolo.

A seção de choque diferencial é apresentada adiante na Fig. 7.5 para as energias de 3, 5, 7 e 10 eV. A SCD apresenta os resultados para a formamida nas aproximações SP e SP+Born, em comparação com os resultados obtidos neste trabalho para o espalhamento de elétrons na aproximação SEP e SEP+Born.

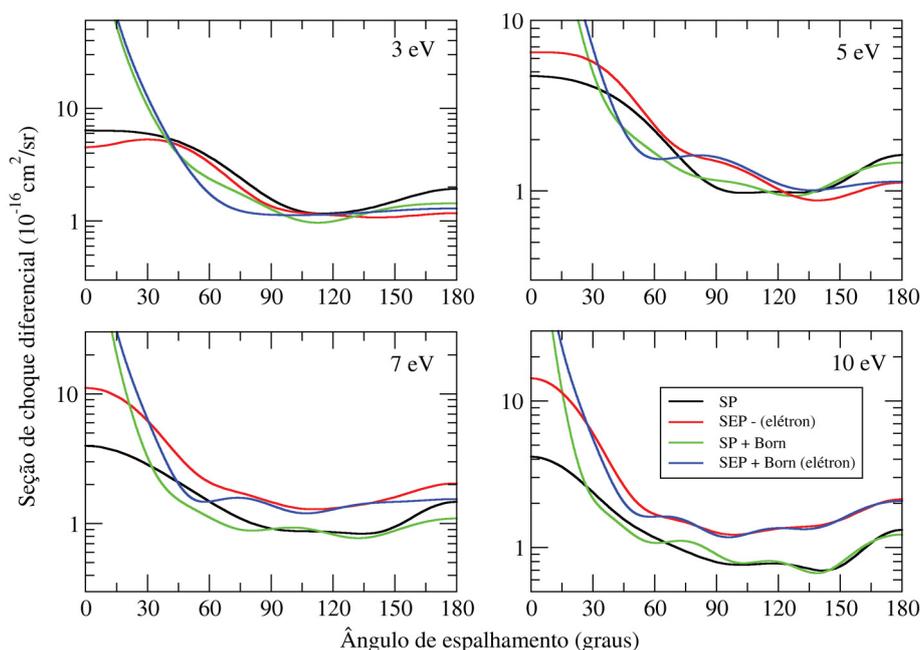


Figura 7.5: Seção de choque diferencial para as energias de 3, 5, 7 e 10 eV na aproximação SP + Born (linha cheia verde) em comparação com os resultados para o cálculo de elétrons na aproximações SEP (linha cheia vermelha) e SEP+Born (linha cheia azul).

É possível notar que a seção de choque para o espalhamento de elétrons dominante em magnitude em energias mais altas em relação ao espalhamento de pósitrons para a molécula de formamida. Em energias mais altas as DCSs, tanto para o espalhamento de pósitrons quanto

de elétrons, possuem o comportamento semelhante. Em energias mais baixas, as magnitudes para o espalhamento de elétrons e pósitrons também são semelhantes. A diferença em baixas energias se dá pela existência da ressonância no espalhamento de elétrons, visto que não foi possível identificar a presença de uma ressonância de forma no espalhamento de pósitrons.

Capítulo 8

Considerações finais

Nesta dissertação apresentamos as seções de choque obtidas para o cálculo de espalhamento elástico de elétrons em baixa energia pelas moléculas de acetamida e formamida. Em seguida, estudamos moléculas derivadas da acetamida e formamida, onde são adicionados um ou dois grupos metil na estrutura molecular. O objetivo da adição do grupo metil foi estudar o efeito da metilação na posição da ressonância das moléculas de acetamida e formamida. Com a adição de um grupo metil na molécula de formamida, obtemos as moléculas de N-metilformamida (NMF). E com a adição de dois grupos metil, obtemos a molécula de N-dimetilformamida (DMF). Também com a adição de um grupo metil na estrutura molecular da acetamida obtemos a molécula de N-metilacetamida (NMA). E com a adição de dois grupos metil na acetamida, obtemos a molécula N-dimetilacetamida (DMA). Os cálculos das seções de choque foram realizados na aproximação de núcleos fixos, utilizando o método Multicanal de Schwinger na sua versão implementada com pseudopotenciais de Bachelet, Hamann e Schlüter, dentro das aproximações estático-troca e estático-troca mais polarização.

Para a molécula de Formamida encontrou-se uma ressonância π^* , proveniente da simetria A'' , mostrando bom acordo com os resultados experimental e teórico e com a posição estimada via lei de escala. Verificou-se que a adição do grupo metil na molécula de formamida altera a posição da ressonância, podendo estabilizar ou desestabilizar essa. A adição de dois grupos metil (molécula de DMF) na molécula de formamida tende a desestabilizar a posição da ressonância. Diferentemente, estimou-se a posição da ressonância via lei de escala para a molécula de DMF, e em comparação com a molécula de formamida, a posição da ressonância se encontra em mais baixa energia para a DMF, mostrando que a adição dos dois grupos metil tendem a estabilizar a posição da ressonância.

Identificou-se um padrão de onda misto entre d e f em 10 eV na seção de choque diferencial na molécula de formamida. Para a molécula de DMF foi identificado o mesmo padrão misto, entre d e f . Em seguida, para o confômero *trans-NMF* (Staggered) observou-se que a adição do grupo metil na estrutura molecular da formamida, não altera a posição da ressonância, em contrapartida, segundo a lei de escala utilizada, a ressonância tende a estabilizar. Com

o cálculo realizado para o conformero *trans*-NMF (Eclipsed) observou-se que com a adição do grupo metil, a ressonância tende a ser desestabilizada em relação à posição obtida para a formamida. O conformero *cis*-NMF (Staggered) apresentou ter a posição da ressonância em energia mais baixa em comparação com a posição dessa para a molécula de formamida, dessa forma, a ressonância tende a estabilizar com a adição do grupo metil.

Por fim, para o último conformero estudado (*cis*-NMF - Eclipsed) obteve que com a adição do grupo metil a ressonância tende a estabilizar. Diferentemente, a lei de escala indicou que a ressonância tende a ser desestabilizada. Através das SCDs identificou-se nos quatro conformeros o padrão de onda *f* nas faixa de energia de 8 devido à presença de três mínimos. Também observou-se que a magnitude das seções de choque aumenta conforme o tamanho da estrutura molecular, sendo esse aumento devido à adição do grupo metil na molécula de formamida.

Com o estudo desenvolvido para a molécula de acetamida, foi identificada uma ressonância do tipo π^* proveniente da simetria A'' . Através da seção de choque diferencial elástica identificou-se um padrão de onda *d* em 8 e 10 eV. Para o cálculo realizado para a molécula de DMA observa-se que a adição de dois grupos metil não altera a posição da ressonância, o que difere do resultado obtido via lei de escala, em que essa apresentou que a ressonância tende a estabilizar. Para a mesma molécula, foram encontrados dois mínimos presentes em 8 eV e três mínimos em 10 eV, sendo correspondentes aos padrões de onda *d* e *f*, consecutivamente. Isso corrobora com o que foi dito anteriormente, que quanto maior o sistema, se faz necessário um maior número de ondas parciais para descrever o processo de espalhamento.

Para os conformeros da molécula de NMA estudados nesta dissertação, *cis-trans*, vê-se que a adição do grupo metil desestabiliza a ressonância para o conformero do grupo *trans*-NMA e estabiliza a ressonância para o conformero do grupo *cis*-NMA. De acordo com a lei de escala utilizada, essa mostrou que ocorre a estabilização da ressonância para o conformero do grupo *cis*-NMA e, para o conformero do grupo *trans*-NMA a posição da ressonância não se altera. Na seção de choque diferencial elástica para o conformero *cis-trans* do grupo *cis*-NMA, identifica-se um padrão de onda *d* em 8 e 10 eV, semelhante ao padrão da molécula de acetamida. De acordo com a seção de choque diferencial para o conformero *cis-trans* do grupo *trans*-NMA, em 8 eV temos um padrão dominante de onda *d* e em 10 eV identificou-se a formação de três mínimos em ângulos deslocados, sendo uma mistura de padrões de onda *d* e *f*. O que foi visto em relação à magnitude nos cálculos realizados para a formamida e suas derivadas na SCI também foi identificado nos cálculos para a acetamida e suas derivadas, ou seja, quanto maior a estrutura molecular maior é a magnitude na SCI.

Além do estudo do efeito da metilação sobre a posição da ressonância nas moléculas de acetamida e formamida, foram estudados outros dois sistemas, sendo eles a etilenodiamina e dimetildiazeno. Ambas as moléculas pertencem ao grupo pontual de simetria C_{2h} . Para a molécula de etilenodiamina, foram obtidas três simetrias ressonantes, havendo uma superposição das ressonâncias que se somam para obter uma única estrutura vista na seção de choque

integral. As estruturas ressonantes (sendo elas de caráter σ^*) e a SCD, foram comparadas com os resultados de Souza, G. L. C. [53], apresentando bom acordo. Diferentemente, a magnitude presente na SCI do autor se encontra maior em magnitude em relação aos cálculos deste estudo, o que não era esperado, pois as SCDs possuem uma semelhança significativa em ângulos altos. Dessa forma, para se verificar a origem dessa diferença, foi realizado um segundo cálculo. Esse apresenta um número maior de configurações e incluiu-se funções difusas nos átomos de Nitrogênio. Porém o comportamento obtido no segundo cálculo, foi semelhante ao primeiro. Também reportou-se a existência de um mínimo de Ramsauer-Townsend nos dois cálculos realizados através do método SMC.

Para a molécula de Dimetildiazeno, das quatro simetrias pertencentes ao grupo C_{2h} , observou-se que a ressonância π^* é proveniente da simetria B_g , possuindo concordância com a simetria ressonante obtida por Souza, G. L. C. [53], porém, há uma discordância na posição da ressonância encontrada pelo autor. O cálculo via lei de escala, que visa estimar a posição da ressonância, se encontra em bom acordo com os cálculos obtidos neste trabalho. Deste modo, sugerimos que há falta polarização nos cálculos realizados por Souza, G. L. C. [53] em relação aos presentes neste estudo. Devido à diferença em magnitude em baixas energias, realizou-se um segundo cálculo, em que nesse aumentou-se o número de configurações e incluiu-se funções difusas nos átomos de Nitrogênio. Todavia, o comportamento obtido neste foi o mesmo em relação ao primeiro cálculo realizado. Em relação as SCDs, obteve-se um padrão misto de onda d , diferentemente do autor, que não identificou um padrão de onda em seus cálculos.

Para o cálculo de espalhamento de pósitrons pela molécula de formamida, realizou-se uma comparação com o espalhamento de pósitrons pelas moléculas de ácido fórmico dos autores Zecca *et al.* [52] e de formaldeído obtido pelos autores Zecca *et al.* [117]. Essa comparação foi realizada devido à ausência de resultados na literatura para o espalhamento de pósitrons pela formamida. Também se fez interessante realizar a comparação com o espalhamento de elétrons, para uma melhor compreensão dos fenômenos entre espalhamento de pósitrons e elétrons. Através da seção de choque integral observamos que em baixas energias o pósitron é mais espalhado que o elétron e em energias mais altas o elétron tende a ser mais espalhado.

Em relação ao ácido fórmico na aproximação SP+Born e ao formaldeído na aproximação SP+Born, vê-se que há o mesmo comportamento para o cálculo nesse estudo que considera o efeito de longo alcance do dipolo (SP+Born), sendo a diferença da magnitude devido ao alto valor do momento de dipolo da molécula de formamida e também dentro ao fato desta última possuir uma estrutura maior. Também identificou-se um mínimo, sendo observada a possibilidade da existência de um estado ligado pela molécula de formamida. Em relação a seção de choque diferencial, verificamos a mesma tendência já observada na SCI, onde em baixas energias o espalhamento de pósitrons é maior e em energias mais altas o comportamento se inverte, sendo o espalhamento de elétrons que domina.

Em suma, os resultados obtidos via método SMCP estão em bom acordo em relação

àqueles encontrados na literatura.

Apêndice A

Discussões gerais: metilação na molécula de Formamida

Neste apêndice apresenta-se as demais análises a respeito do efeito substitucional do grupo metil na molécula de formamida. Inicia-se apresentando a seção de choque integral elástica nas aproximações SE (linhas tracejadas) e SEP (linhas cheias) para as moléculas de Formamida (cor preta), NMF-*trans*-Staggered (cor verde), NMF-*trans*-Eclipsed (cor azul), NMF-*cis*-Staggered (cor amarela), NMF-*cis*-Eclipsed (cor magenta) e DMF (cor vermelha) na Fig. A.1. Percebe-se que a magnitude de seção de choque aumenta quanto maior o número de átomos presentes na molécula, ou seja, a magnitude de seção de choque aumenta quanto maior é o tamanho da molécula. Isso pode ser explicado através da seção de choque, visto que a mesma tem dimensões de uma área efetiva, quanto maior é a área que foi medida maior é a magnitude da seção de choque. Também apresentamos a seção de choque de transferência de momento na Fig. A.2. Optou-se por mostrar a SCTM porque o efeito do momento de dipolo elétrico na magnitude desta é menor devido ao termo $(1 - \cos(\theta))$ que é integrado junto com a seção de choque diferencial elástica. Assim dá menos peso ao elétron espalhado em baixos ângulos e mais peso para o espalhamento em ângulos mais altos. Vê-se que essa possui o mesmo comportamento que é visto na SCI.

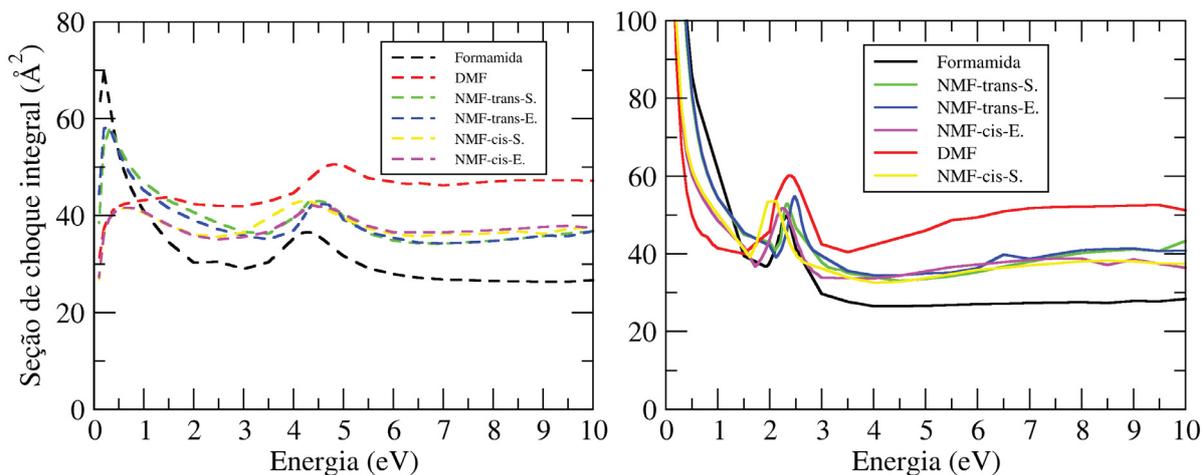


Figura A.1: Seção de choque integral elástica nas aproximações SE (figura superior) e SEP (figura inferior) para as moléculas estudadas nesta seção. Representação da cor das curvas dadas por: Formamida (cor preta), NMF-*trans*-Staggered (cor verde), NMF-*trans*-Eclipsed (cor azul), NMF-*cis*-Staggered (cor amarela), NMF-*cis*-Eclipsed (cor magenta) e DMF (cor vermelha).

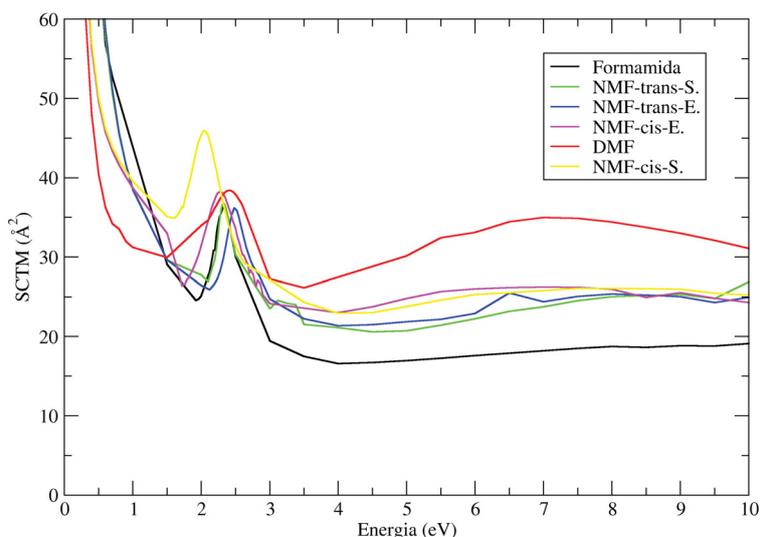


Figura A.2: Seção de choque de transferência de momento (SCTM) na aproximação SEP. Formamida (cor preta), NMF-*trans*-Staggered (cor verde), NMF-*trans*-Eclipsed (cor azul), NMF-*cis*-Staggered (cor amarela), NMF-*cis*-Eclipsed (cor magenta) e DMF (cor vermelha).

Ademais, nas Figuras A.3 e A.4 são apresentadas as seções de choque diferenciais elásticas das moléculas consideradas nesta seção, com a primeira contendo a aproximação SE (linha tracejada) e a segunda a aproximação SEP (linha cheia). O intuito das comparações das SCDs é o de analisar se há alguma mudança nos padrões de onda com a adição do grupo metil na molécula de formamida. Deste modo, iniciou-se analisando a aproximação SE e, para concluir esta seção, será analisada a SCD calculada na aproximação SEP.

Tabela A.1: Comparação do padrão de onda dominante. Primeira coluna refere-se à molécula estudada, segunda e terceira colunas corresponde à energia de 8 eV, respectivamente, e quarta e quinta colunas são referentes à energia de 10 eV.

Molécula	SE (8 eV)	SEP (8 eV)	SE (10 eV)	SEP (10 eV)
Formamida	<i>d</i>	<i>d/f</i>	<i>d</i>	<i>d/f</i>
DMF	<i>d</i>	<i>d/f</i>	<i>f</i>	<i>d/f</i>
<i>trans</i> -NMF (Staggered)	<i>f</i>	<i>f</i>	<i>f</i>	
<i>trans</i> -NMF (Eclipsed)	<i>f</i>	<i>f</i>		
<i>cis</i> -NMF (Staggered)	<i>f</i>	<i>f</i>	<i>f</i>	<i>f</i>
<i>cis</i> -NMF (Eclipsed)	<i>f</i>	<i>f</i>	<i>f</i>	<i>f</i>

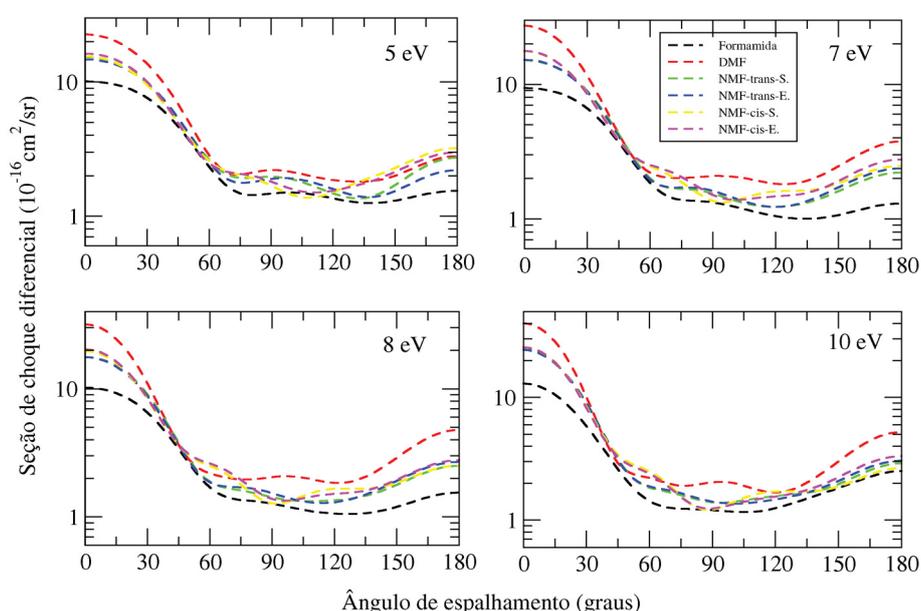


Figura A.3: Seção de choque diferencial elástica para as energias 5, 7, 8 e 10 eV nas aproximações SE. A linha da cor preta é referente a molécula de formamida, cor verde referente ao conformero NMF-*trans*-Staggered, cor azul do conformero NMF-*trans*-Eclipsed, cor amarela do conformero NMF-*cis*-Staggered, cor magenta representa o conformero NMF-*cis*-Eclipsed, e por fim, a representação da molécula de DMF é a cor vermelha.

Na Tab. A.1 apresenta-se o padrão de onda dominante em cada faixa de energia da referida molécula. Como visto na SCI, a magnitude da SCD presente nas aproximações SE e SEP nas Fig. A.3 e A.4 é maior para a molécula que possui estrutura molecular maior. Desse modo, a DMF tem uma magnitude maior em relação à formamida e à NMF.

Em relação ao padrão de onda dominante, percebe-se que na aproximação SE na molécula de formamida encontra-se um padrão de onda-*d* tanto em 8 eV quanto em 10 eV. Quando se adiciona o grupo metil (conformeros NMF) passa-se a ter um padrão de onda-*f*. Isto também se reflete quando substitui-se os Hidrogênios no átomo de Nitrogênio na molécula de formamida: o padrão de onda-*f* predomina em 8 e 10 eV na aproximação SE.

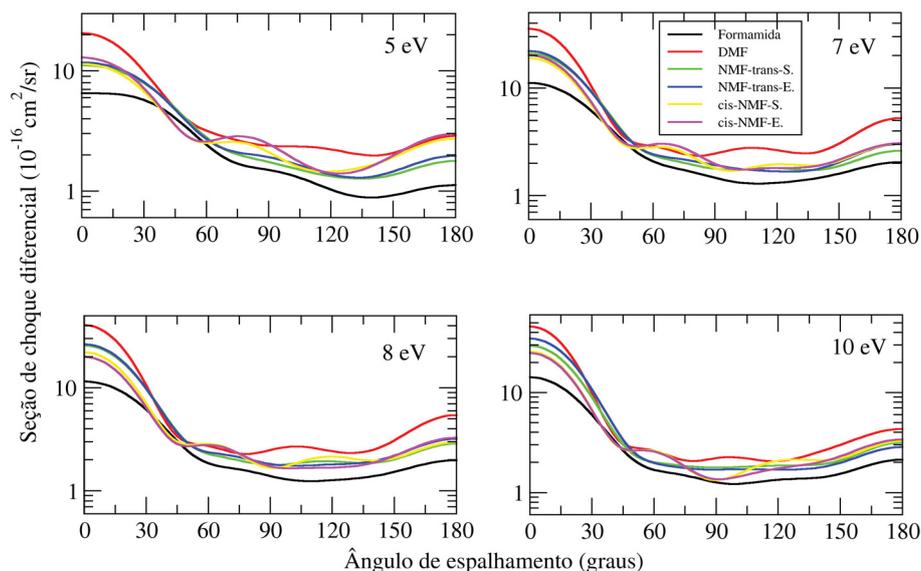


Figura A.4: Seção de choque diferencial elástica para as energias de 5, 7, 8 e 10 eV nas aproximações SEP. A curva da cor preta é referente a molécula de formamida, cor verde referente ao confômero NMF-*trans*-Staggered, cor azul do confômero NMF-*trans*-Eclipsed, cor amarela do confômero NMF-*cis*-Staggered, cor magenta representa o confômero NMF-*cis*-Eclipsed, e por fim, a representação da molécula de DMF é a cor vermelha.

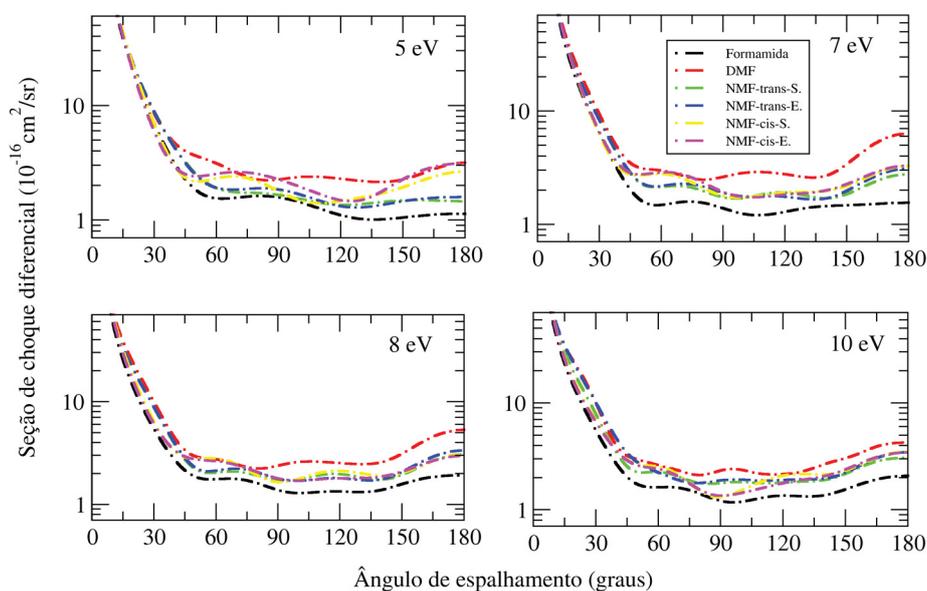


Figura A.5: Seção de choque diferencial elástica para a energias de 5, 7, 8 e 10 eV na aproximação SEP+Born. A curva da cor preta é referente a molécula de formamida, cor verde referente ao confômero NMF-*trans*-Staggered, cor azul do confômero NMF-*trans*-Eclipsed, cor amarela do confômero NMF-*cis*-Staggered, cor magenta representa o confômero NMF-*cis*-Eclipsed, e por fim, a representação da molécula de DMF é a cor vermelha.

Considerando-se o efeito de polarização (aproximação SEP), vê-se que a formamida possui um padrão misto de ondas *-d* e *-f*. Diferentemente, nos confômeros NMF, vê-se um padrão

de onda- f . O padrão de onda- f também é visto na DMF para as energias de 8 e 10 eV.

Como as moléculas possuem um alto valor de momento de dipolo, utilizamos o procedimento Born-closure para levar em conta o efeito do potencial de longo alcance. Na Tab. B.2 constam os valores do momentum angular de corte (l_{SMC}) utilizados no procedimento Born-closure para obter a amplitude de espalhamento (Eq. 3.108) para os casos que há momento de dipolo. Na Figura B.5 apresentamos a seção de choque diferencial elástica na aproximação SEP+Born. Percebe-se que há um crescimento acentuado em baixos ângulos, como já era esperado, pois nesta região há grande importância do efeito do potencial de dipolo.

Tabela A.2: Valores de l_{SMC} utilizados na correção do dipolo de cada molécula (procedimento Born-closure). Na primeira coluna temos a molécula estudada, da segunda coluna à sexta coluna temos na primeira linha o valor da energia e , abaixo a partir da segunda linha em diante temos os valores de l_{SMC} utilizado.

Molécula	1 eV	3 eV	5 eV	7 eV	8 eV	10 eV
Formamida	1	2	3	3	4	4
DMF	1	3	4	5	5	7
<i>trans</i> -NMF (Staggered)	1	2	3	4	4	5
<i>trans</i> -NMF (Eclipsed)	1	2	3	4	5	5
<i>cis</i> -NMF (Staggered)	1	3	3	4	4	5
<i>cis</i> -NMF (Eclipsed)	1	3	4	4	4	5

Apêndice B

Discussões gerais: metilação na molécula de Acetamida

Neste Apêndice serão discutidos os aspectos gerais do efeito substitucional do grupo metil na estrutura molecular da acetamida.

Desta forma, apresenta-se a seção de choque integral elástica nas aproximações SE (Figura superior) e SEP (Figura inferior) na Fig. B.1 para energias de até 10 eV. Também foi apresentada a seção de choque de transferência de momento (SCTM) na Fig. B.2, a qual dá menos peso ao elétron espalhado em baixos ângulos e mais peso para o espalhamento em ângulos mais altos. Desse modo o efeito do momento de dipolo elétrico na magnitude da seção de choque é menor. Observa-se que a SCTM possui o mesmo comportamento que é visto na SCI.

Na Figura B.1, vê-se tanto na aproximação SE quanto na SEP, que quanto maior é a estrutura molecular maior é a magnitude da seção de choque. Observou-se esse mesmo comportamento também no cálculo realizado para a formamida, NMF e DMF. Esse efeito pode ser compreendido através da seção de choque, visto que essa tem dimensão de uma área efetiva, dessa forma, quanto maior é a área de incidência, maior é a magnitude da seção de choque.

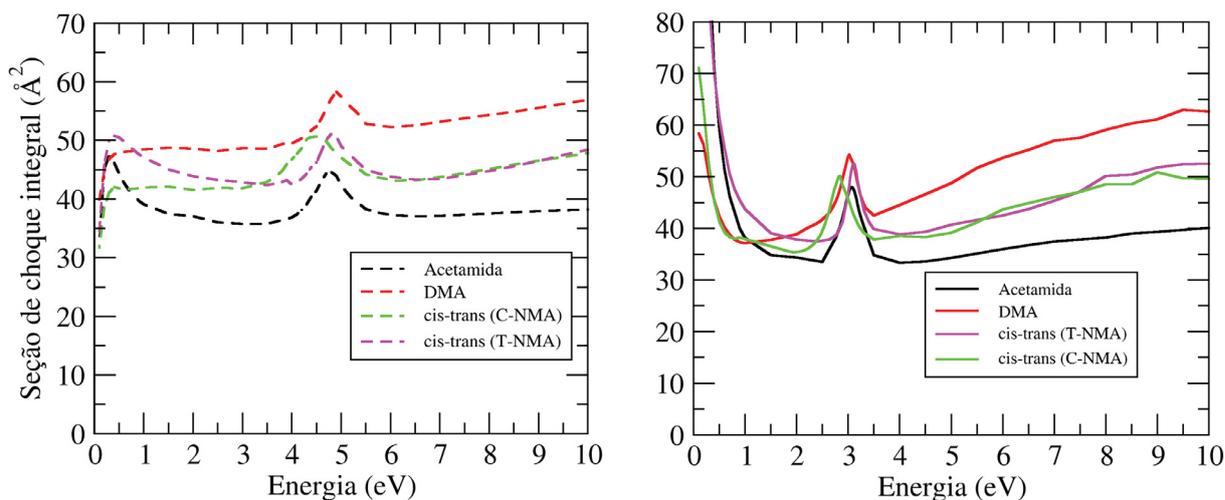


Figura B.1: Seção de choque integral elástica nas aproximações SE (figura superior) e SEP (figura inferior) para as moléculas estudadas nesta seção. Ver texto para acompanhar a discussão. A molécula de acetamida é representada pela cor preta, a cor magenta é referente ao confômero *cis-trans* do grupo *trans*-NMA, a cor verde é atribuído ao confômero *cis-trans* do grupo *cis*-NMA e a cor vermelha é referente a molécula DMA.

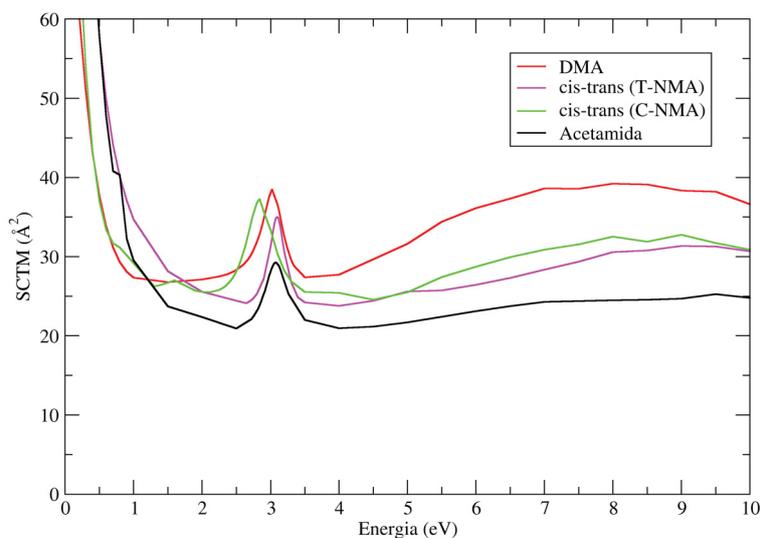


Figura B.2: Seção de choque de transferência de momento (SCTM) na aproximação SEP. A molécula de acetamida é representada pela cor preta, a cor magenta é referente ao confômero *cis-trans* do grupo *trans*-NMA, a cor verde é atribuído ao confômero *cis-trans* do grupo *cis*-NMA e a cor vermelha é referente a molécula DMA.

Para analisar os padrões de onda, apresentam-se as seções de choque diferenciais elásticas nas aproximações SE e SEP nas Fig. B.3 e B.4, consecutivamente, para as energias de 5, 7, 8 e 10 eV. Na Tab. B.1 encontram-se os padrões de onda dominantes para a acetamida e suas derivadas para as energias de 8 e 10 eV. Pode-se observar o padrão de onda-*d* na molécula de acetamida, devido aos dois mínimos presentes nas SCDs, para o cálculo realizado nas

aproximações SE e SEP para as energias de 8 e 10 eV nas Fig. B.3 e B.4, que se encontra presente na Tab. B.1.

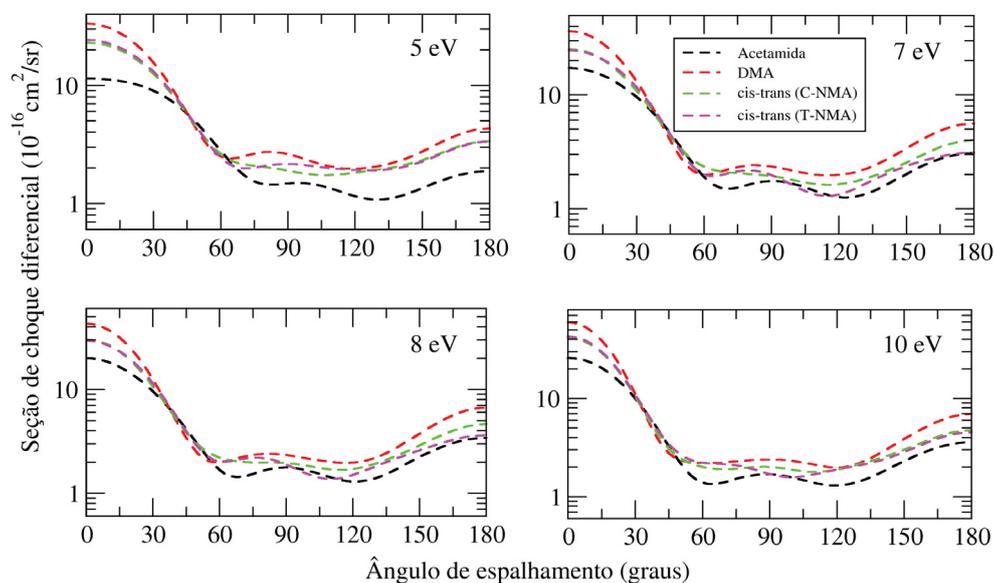


Figura B.3: Seção de choque diferencial elástica para a energias de 5, 7, 8 e 10 eV na aproximação SE. A molécula de acetamida é representada pela cor preta, a cor magenta é referente ao confôrmere *cis-trans* do grupo *trans*-NMA, a cor verde é atribuído ao confôrmere *cis-trans* do grupo *cis*-NMA e a cor vermelha é referente a molécula DMA.

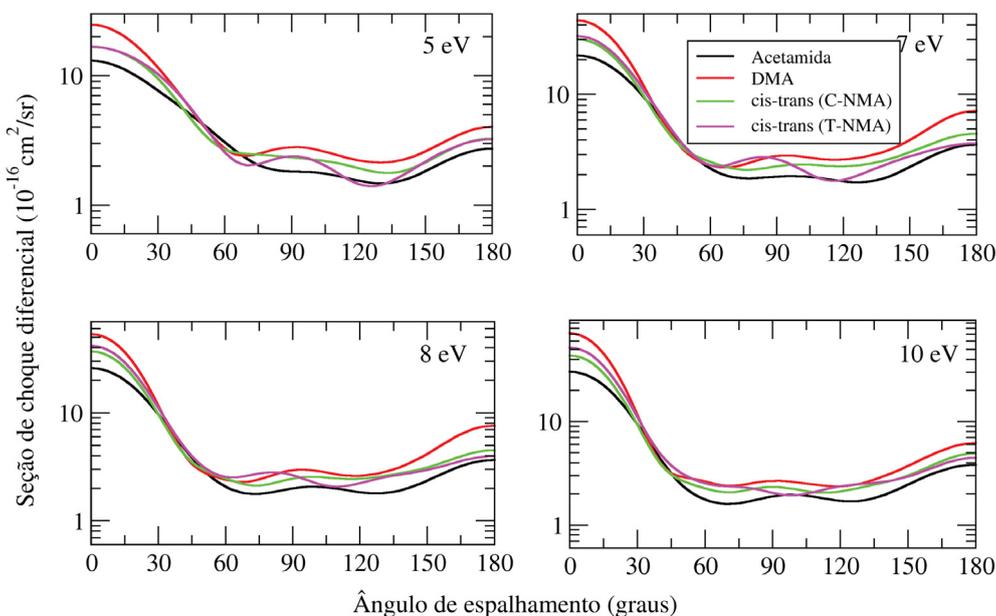


Figura B.4: Seção de choque diferencial elástica para a energias de 5, 7, 8 e 10 eV na aproximação SEP. A molécula de acetamida é representada pela cor preta, a cor magenta é referente ao confôrmere *cis-trans* do grupo *trans*-NMA, a cor verde é atribuída ao confôrmere *cis-trans* do grupo *cis*-NMA e a cor vermelha é referente a molécula DMA.

Com a substituição de dois grupos metil no átomo de Nitrogênio da molécula de acetamida, vê-se que nas aproximações SE e SEP para a sua derivada (DMA, linha vermelha), o padrão de onda- d se mantém em 8 eV; na aproximação SE em 10 eV observou-se o padrão de onda- d , pois constatam-se dois mínimos na SCD presente na Fig. B.3. Diferentemente, para a energia de 10 eV na aproximação SEP, identifica-se uma mistura de padrões de onda entre d e f , em que há a contribuição da onda f devido a posição dos mínimos.

Com a substituição de um grupo metil no átomo de Nitrogênio da molécula de acetamida, realizou-se o cálculo de espalhamento nas aproximações SE e SEP para dois dos possíveis confôrmeros da NMA, sendo eles o *cis-trans* (*cis*-NMA) e o *cis-trans* (*trans*-NMA). Para o confôrmero *cis-trans* do grupo *cis*-NMA (curva verde), observa-se que o padrão de onda não se altera com a adição do metil na molécula de acetamida nas aproximações SE e SEP para 8 e 10 eV. Já para o confôrmero *cis-trans* do grupo *trans*-NMA (curva magenta), o mesmo padrão de onda- d permanece nas aproximações SE e SEP para 8 eV, devido aos dois mínimos presentes na SCD na Fig. B.3. Diferentemente, em 10 eV na aproximação SEP presenciaram-se três mínimos, indicando um padrão f . É possível notar que a posição do grupo metil na molécula de NMA altera o padrão de onda na aproximação que considera o efeito de polarização.

Tabela B.1: Comparação do padrão de onda dominante. Na primeira coluna temos a molécula estudada, na segunda e terceira colunas temos o padrão referente a aproximação SE e, na quarta e quinta colunas temos o padrão referente a aproximação SEP.

Molécula	SE (8 eV)	SE (10 eV)	SEP (8 eV)	SEP (10 eV)
Acetamida	d	d	d	d
DMA	d	d	d	d
<i>cis-trans</i> (<i>cis</i> -NMA)	d	d	d	d
<i>cis-trans</i> (<i>trans</i> -NMA)	d	d	d/f	d/f

Tabela B.2: Valores de l_{SMC} utilizados na correção do dipolo de cada molécula (procedimento Born-closure). Na primeira coluna encontra-se a molécula estudada; da segunda coluna à sexta coluna têm-se na primeira linha o valor da energia e, abaixo, a partir da segunda linha em diante, têm-se os valores l_{SMC} utilizados.

Molécula	1 eV	3 eV	5 eV	7 eV	8 eV	10 eV
Acetamida	1	2	3	5	6	6
DMA	1	3	4	4	5	5
<i>cis-trans</i> (<i>cis</i> -NMA)	1	3	4	4	5	5
<i>cis-trans</i> (<i>trans</i> -NMA)	1	3	3	4	7	7

Devido ao momento de dipolo elétrico da molécula que acarreta num efeito de potencial de longo alcance, emprega-se o procedimento Born-closure. Na Figura B.5 apresenta-se a seção de choque diferencial elástica na aproximação SEP+Born. Percebe-se que o crescimento é acentuado em baixos ângulos, como já era esperado, pois nesta região há grande influência no espalhamento devido ao potencial de dipolo. Na Tab. B.2 constam os valores do momentum

angular de corte (l_{SMC}) utilizados no procedimento Born-closure para obter a amplitude de espalhamento (Eq. 3.108) para os casos que há momento de dipolo.

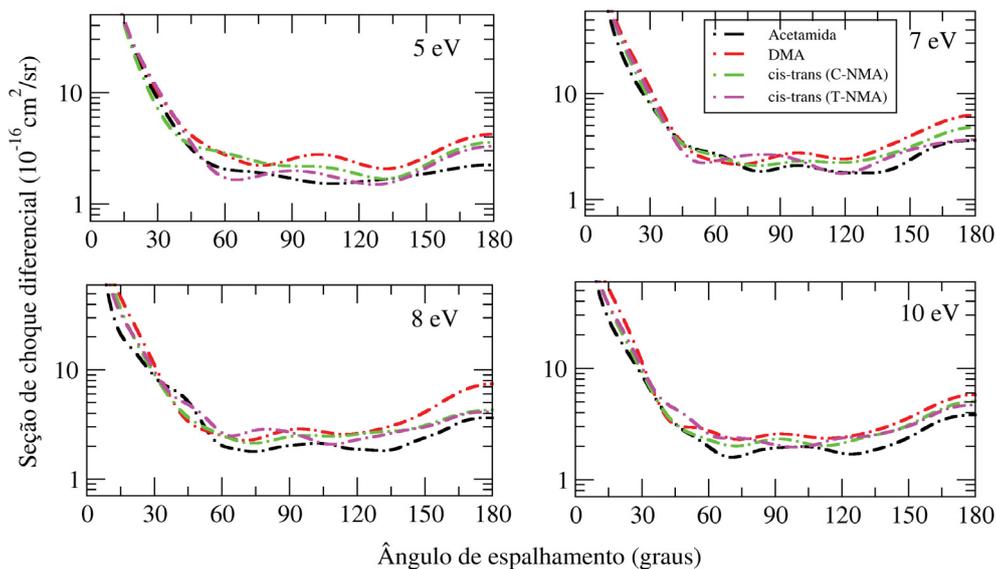


Figura B.5: Seção de choque diferencial elástica para a energias de 5, 7, 8 e 10 eV na aproximação SEP+Born. A molécula de acetamida é representada pela cor preta, a cor magenta é referente ao conformero *cis-trans* do grupo *trans*-NMA, a cor verde é atribuído ao conformero *cis-trans* do grupo *cis*-NMA e a cor vermelha é referente a molécula DMA.

Referências

- [1] W. M. Huo and Y. K Kim. Electron collision cross-section data for plasma modeling. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 27(5):1225, 1999.
- [2] Loucas G. Christophorou and James K. Olthoff. Electron interactions with plasma processing gases: present status and future needs. *Applied Surface Science*, 192(4):309, 2002.
- [3] Carl Winstead and Vicent Mckoy. Electron-molecule collisions in low-temperature plasmas. The role of theory. *Advances in Atomic, Molecular, and Optical Physics*, 43:111, 2000.
- [4] Michael A. Lieberman and Allan J. Lichtenberg. *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. John Wiley and Sons, 1994.
- [5] William Nicholas Guy Hitchon. *Plasma Processes for Semiconductor Fabrication*. Cambridge, 1999.
- [6] Adriana do Rocio Lopes. Polarização do alvo molecular no espalhamento de elétrons. Tese de doutorado em Física, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.
- [7] M. J. Baldwin; S. C. Haydon and M. P. Fewell. Metastable states and nitriding plasmas. *Surface and Coatings Technology*, 97(3):423, 1997.
- [8] F. D. Egitto and L. J. Matienzo. Plasma modification of polymer surfaces for adhesion improvement. *Journal of Research and Development*, 38(4):423, 1994.
- [9] Badia Boudaïffa; Pierre Cloutier; Darel Huting; Michael A. Huels and Léon Sanche. Resonant formation of DNA Strand Breaks by low-energy (3 to 20 eV) Electrons. *Science*, 287:1658, 2000.
- [10] I. Anusiewicz, M. Sobczyk, J. Berdys-Kochanska, P. Skurski, and J. Simons. A theoretical model for indirect dissociative electron attachment. *The Journal of Physical Chemistry A*, 109(3):484, 2005.
- [11] Fábris Kossoski. Dinâmica de íons temporários de biomoléculas halogenadas. Tese de doutorado em Física, Universidade de São Paulo, 2016.

- [12] X. Pan; P. Cloutier; D. Hunting and L. Sanche. Dissociative electron attachment to DNA. *Physical Review Letters*, 90(20):208102, 2003.
- [13] Frédéric Martin, Paul D. Burrow, Zhongli Cai, Pierre Cloutier, Darel Hunting, and Léon Sanche. Dna strand breaks induced by 0–4 eV electrons: The role of shape resonances. *Physical Review Letters*, 93(6):068101, 2004.
- [14] Giseli Maria Moreira. Espalhamento de elétrons por moléculas de CCl_4 , XF_4 ($X = \text{Si}, \text{Ge}$) e 1,2-butadieno. Dissertação de mestrado em Física, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.
- [15] Márcio Henrique Franco Bettega. Estudo do espalhamento elástico de elétrons por átomos através de pseudopotenciais "local-density". Tese de doutorado em Física, Universidade Estadual de Campinas, 1993.
- [16] C. J. Joachain. *Quantum collision theory*. Amsterdam: North-Holland Physics Publishing, New York, 1975.
- [17] Attila Szabo and Neil S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications, INC, 1997.
- [18] Adalberto Fazzio; José David M. Vianna and Sylvio Canuto. *Teoria quântica de moléculas e sólidos: simulação computacional*. Editora Livraria da Física, São Paulo, 2004.
- [19] Nelson H. Morgon and Kaline Coutinho. *Métodos de química teórica e modelagem molecular*. Editora Livraria da Física, São Paulo, 1 edition, 2007.
- [20] C. C. J. Roothaan. New developments in molecular orbital theory. *Reviews of modern physics*, 23(2):69, 1951.
- [21] Kazuo Takatsuka and Vincent McKoy. Extension of the variational principle beyond the static-exchange approximation. *Physical Review A*, 24(5):2473, 1981.
- [22] Marco A.P. Lima; Luiz M. Brescansin; Antônio da Silva JR.; Carl Winstead and Vincent McKoy. Applications of the Schwinger multichannel method to electron-molecule collisions. *Physical Review A*, 41(1):327, 1990.
- [23] M. H. F. Bettega, L. G. Ferreira, and M. A. P. Lima. Transferability of local-density norm-conserving pseudopotentials to electron-molecule-collision calculations. *Physical Review A*, 47(2):1111, 1993.
- [24] Julian Schwinger. A variational principle for scattering problems. *Physical Review*, 72(742), 1947.

- [25] Thiago Correia de Freitas. Espalhamento de elétrons por moléculas de relevância biológica: fase gasosa, microssolvatação e fase condensada. Tese de doutorado em Física, Universidade Federal do Paraná, 2012.
- [26] G. Nandini and D. N. Sathyanarayana. Ab initio studies on geometry and vibrational spectra of n-methylformamide and n-methylacetamide. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 579:1, 2002.
- [27] Naila Francis Paulo de Oliveira, Aline Cristiane Planello, Denise Carleto Andia, and Ana Paula de Souza Pardo. Metilação de DNA e câncer. *Revista Brasileira de Cancerologia*, 56:493, 2010.
- [28] Daniel D. De Carvalho; Shikhar Sharma; Jueng Soo You; Sheng-Fang Su; Phillippa C. Taberlay; Theresa K. Kelly; Xiaojing Yang; Gangning Liang and Peter A. Jones. DNA methylation screening identifies driver epigenetic events of cancer cell survival. *Cancer Cell*, 21:655, 2012.
- [29] Brian R. Herb; Florian Wolschin; Kasper D. Hansen; Martin J. Aryee; Ben Langmead; Rafael Irizarry; Gro V. Amdam and Andrew P. Feinberg. Reversible switching between epigenetic states in honeybee behavioral subcastes. *Nature Neuroscience*, 10:1371, 2012.
- [30] Stephanie D. Biergens; Charles Claudianos; Judith Reinhard and C. G. Galizia. DNA methylation adjusts the specificity of memories depending on the learning context and promotes relearning in honeybees. *Frontiers in Molecular Neuroscience*, 9(82), 2016.
- [31] Tina Wang; Jianzhu Ma; Andrew N. Hogan; Samson Fong; Katherine Licon; Brian Tsui; Jason F. Kreisberg; Peter D. Adams; Anne-Ruxandra Carvunis; Danika L. Bannasch; Elaine A. Ostrander and Trey Ideker. Quantitative translation of dog-to-human aging by conserved remodeling of epigenetic networks. 2019.
- [32] Fernanda B. Nunes; Márcio H. F. Bettega and Sergio d'Almeida Sanchez. Substituents' effect in electron attachment to epigenetic modifications of cytosine. *The Journal of Chemical Physics*, 24(146):244314, 2017.
- [33] Ahmad Sakaamini; L. R. Hargreaves; M. A. Khakoo; D. F. Pastega and M. H. F. Bettega. Elastic scattering of low-energy electrons from toluene. *Physical Review A*, 93(4):042704, 2016.
- [34] Paul Adrien Maurice Dirac. The quantum theory of the electron. part I. *Journal of physical and chemical reference data*, A117(601), 1928.
- [35] Paul Adrien Maurice Dirac. The quantum theory of the electron. part II. *Journal of physical and chemical reference data*, A118(351), 1928.

- [36] Carl D. Anderson. The positive electron. *Physical Review Journals Archive*, 43(491), 1933.
- [37] Alessandra de Souza Barbosa. Espalhamento elástico de elétrons e pósitrons por moléculas cíclicas. Tese de doutorado em Física, Universidade Federal do Paraná, 2017.
- [38] H. Häkkinen, S. Mäkinen, and M. Manninen. Positron states in dislocations: Shallow and deep traps. *Europhysics Letters*, 9(8):809, 1989.
- [39] Shoichiro Tanigawa. Defects in ZnO thin films grown on ScAlMgO₄ substrates probed by a monoenergetic positron beam. *Hyperfine Interactions*, 93:2481, 2003.
- [40] Shoichiro Tanigawa. Defects in semiconductors observed by positron annihilation. *Hyperfine Interactions*, 79:575, 1993.
- [41] C. Hugenschmidt, U. Holzwarth, M. Jansen, S. Kohn, and K. Maier. Crystallization of silica studied by positron annihilation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 217:72, 1997.
- [42] Ting-Ting He and Jia-He Tian. Application of positron emission tomography molecular probes in hepatocellular carcinoma biological imaging. *Chinese Medical Sciences Journal*, 26(2):113, 2011.
- [43] R. L. Wahl. Principles and practice of positron emission tomography. *Lippincott Williams & Wilkins*, 138:442, 2002.
- [44] Jessica Anna Cintolo; Julia Tchou and Daniel A. Pryma. Diagnostic and prognostic application of positron emission tomography in breast imaging: emerging uses and the role of PET in monitoring treatment response. *Breast Cancer Res. Treat.*, 138:331, 2013.
- [45] Nidhal Guessoum, Reuven Ramaty, and Richard E. Lingenfelter. Positron annihilation in the interstellar medium. *The Astrophysical Journal*, 378:170, 1991.
- [46] J. C. Higdon, R. E. Lingenfelter, and R. E. Rothschild. The galactic positron annihilation radiation and the propagation of positrons in the interstellar medium. *Astrophysical Journal*, 698:350, 2009.
- [47] C. Champion and C. Le Loirec. Positron follow-up in liquid water: I. A new Monte Carlo track-structure code. *Physics in Medicine and Biology*, 51(7):1707, 2006.
- [48] Flávio Matias da Silva. Espalhamento elástico de elétrons e pósitrons por aminoalcanos. Dissertação de mestrado em Física, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

- [49] G. F. Gribakin, Jason A. Young, and C. M. Surko. Positron-molecule interactions: resonant attachment, annihilation and bound states. *Reviews of Modern Physics*, 82(3):2557, 2010.
- [50] Pedro Arce; Antonio Muñoz Roldan; Montse Moraleda; J. M. Gómez-Ros; Fernando Blanco; Jose M. Pérez and Gustavo Garcia. Integration of the low-energy particle track simulation code in Geant4. *The European Physical Journal D*, 69:188, 2015.
- [51] M. C. Fuss; A. G. Sanz; A. Muñoz; F. Blanco; M. J. Brunger; S. J. Buckman; P. Limão-Vieira and G. García. Current prospects on Low Energy particle track simulation for biomedical applications. *Applied Radiation and Isotopes*, 83:159, 2014.
- [52] Antonio Zecca; Luca Chiari; A. Sarkar; Marco A. P. Lima; Márcio H. F. Bettega; Kate L. Nixon and Michael J. Brunger. Positron scattering from formic acid. *Physical Review A*, 48(4):042707, 2008.
- [53] Gabriel L. C. de Souza. Electron interactions with 1,2-ethylenediamine and dimethyldiazene. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 234:64, 2019.
- [54] Márcio T. do N. Varella. O Método Multicanal de Schwinger aplicado ao espalhamento de elétrons i: Aspectos Formais. *Revista Physicae*, 1:45–53, 2000.
- [55] Eduardo Hollauer. *Química Quântica*. gen: LTC, Rio de Janeiro, 1 edition, 2007.
- [56] Charlotte Froese-Fisher. *The Hartree-Fock Methods for Atoms*. John Wiley & Sons, New York, 1 edition, 1977.
- [57] Frank Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*. Wiley, New York, 1999.
- [58] S. Huzinaga. *Comput. Phys. Rep.*, 2(279), 1985.
- [59] Philip G. Burke and Charles J. Joachain. *Theory of Electron - Atom Collisions: Part 1. Potential Scattering*. Plenum Press, New York and London, 1994.
- [60] J.J. Sakurai and Jim Napolitano. *Mecânica Quântica Moderna*. Bookman, Porto Alegre, 2 edition, 2013.
- [61] Alessandra de Souza Barbosa. *Espalhamento de elétrons por halopirimidinas e piridina*. Dissertação de mestrado em Física, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.
- [62] Robert R. Lucchese; Kazuo Takatsuka and Vincent McKoy. Applications of the Schwinger variational principle to electron-molecule collisions and molecular photoionization. *Physics Reports*, 131:147, 1986.

- [63] Deborah Kay Watson. Schwinger variational methods. *Advances in Atomic and Molecular Physics*, 25:221, 1989.
- [64] Neal Francis Lane. The theory of electron —molecule collisions. *Reviews of modern physics*, 52:29, 1980.
- [65] Sidney Geltman. *Topics in atomic collision theory*, volume 30. Academic Press, New York, 1969.
- [66] Winifred M. Huo and Franco A. Gianturco. *Computational Methods for electron-molecule collisions*. Plenum Press, New York and London, 1995.
- [67] William J. Hunt and William A. Goddard III. Excited states of H₂O using improved virtual orbitals. *Chemical Physics Letters*, 3:414, 1969.
- [68] Charles W. Bauschlicher Jr. The construction of modified virtual orbitals (MVO's) which are suited for configuration interaction calculations. *The Journal of Chemical Physics*, 72(2):880, 1980.
- [69] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter. Pseudopotentials that work: From H to Pu. *Physical Review B*, 26(8):4199, 1982.
- [70] M. H. F. Bettega; A. P. P. Natalense; M. A. P. Lima; Ferreira L. G et al. Note on the generation of gaussian bases for pseudopotential calculations. *International Journal of Quantum Chemistry*, 60(4):821, 1996.
- [71] Marco A. P. Lima; Thomas L. Gibson; Kazuo Takatsuka and Vincent Mckoy. Multichannel Schwinger variational cross sections for electron-impact excitation of the $b^3 \Sigma_u^+$ state in H₂. *Physical Review A*, 30(4):1741, 1984.
- [72] M. T. do N. Varella, M. H. F. Bettega, A. J. R. da Silva, and M. A. P. Lima. Cross sections for rotational excitations of NH₃, PH₃, AsH₃, and SbH₃ by electron impact. *The Journal of chemical physics*, 110(5):2452, 1999.
- [73] M. T. do N. Varella, M. H. F. Bettega, M. A. P. Lima, and L. G. Ferreira. Low-energy electron scattering by H₂O, H₂S, H₂Se, and H₂Te. *The Journal of chemical physics*, 111(14):6396, 1999.
- [74] Robert Martin Eisberg e Robert Resnick. *Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*. Campus, 1979.
- [75] George J. Schulz. Resonances in electron impact on atoms and diatomic molecules. *Reviews of Modern Physics*, 45(3), 1973.

- [76] J. N. Bardsley and F. Mandl. Resonant scattering of electrons by molecules. *Rep. Prog. Phys.*, 31(2):471, 1968.
- [77] S. W. Staley and J. T. Strnad. Calculation of the energies of π^* negative ion resonance states by the use of Koopmans' theorem. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(1):116, 1994.
- [78] José S. E. Germano and Marco A. P. Lima. Schwinger Multichannel method for positron-molecule scattering. *Physical Review A*, 47(5):3976, 1993.
- [79] Sergio d'Almeida Sanchez. O aprimoramento do método multicanal de Schwinger para o espalhamento de pósitrons por Átomos/moléculas. Tese de doutorado em Física, Universidade Estadual de Campinas, 2008.
- [80] Carlos Pereira das Graças, Alexandre In Piao Gomes Lim, Andrei Antonioni Guedes Fidelis, Júlio Roquete Cardoso, Hélio Blume, and Rafael Gianella Mondadori. Methylformamide in ram semen cryopreservation. *Ciência Animal Brasileira*, 14(4), 2013.
- [81] Yassin A. Jeilani, Huyen Thi Nguyen, Dominique Newallo, Jean-Marie D. Dimandjaa, and Minh Tho Nguyen. Free radical routes for prebiotic formation of dna nucleobases from formamide. *Physical Chemistry Chemical Physics*, (15), 2013.
- [82] E. Nicholas Gate; Michael D. Threadgill; Malcolm F. G. Stevens; David Chubb; Lisa M. Vickers; Simon P. Langdon; John A. Hickman and Andreas Gescher. Structural studies on bioactive compounds. 4. A structure-antitumor activity study on analogs of n-methylformamide. *Journal of Medicinal Chemistry*, 26(6):1046, 1986.
- [83] M. Seydou; A. Modelli; B. Lucas; K. Konate; C. Desfrancois and J. P. Schermann. Electron attachment to strongly polar clusters - formamide molecule and clusters. *European Physics Journal D*, 35:199, 2005.
- [84] T. P. M. Goumans; F. A. Gianturco; F. Sebastianelli; I. Baccarelli and J. L. Rivail. Dissociative electron attachment to formamide: Direct and indirect pathways from resonant intermediates. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 5(1):217, 2009.
- [85] Márcio Henrique Franco Bettega. Collisions of low-energy electrons with formamide. *Physical Review A*, 81:062717, 2010.
- [86] M. G. P. Homem; I. Iga; G. L. C. de Souza; A. I. Zanelato; L. E. Machado; J. R. Ferraz; A. S. dos Santos; L. M. Brescansin; R. R. Lucchese and M.-T. Lee. Electron collisions with ammonia and formamide in the low- and intermediate-energy ranges. *Physical Review A*, 90:062704, 2014.

- [87] T. Hamann, A. Edtbauer, F. Ferreira da Silva, S. Denif, P. Scheierb, and P. Swiderek. Dissociative electron attachment to gas-phase formamide. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13:12305, 2011.
- [88] M. Michele Dawley and Sylwia Ptasińska. Dissociative electron attachment to gas-phase n-methylformamide. *International Journal of Mass Spectrometry*, page 143, 2014.
- [89] Zhou Li, M. Michele Dawley, Ian Carmichael, and Sylwia Ptasińska. Electron-induced fragmentation of methylated formamides. *International Journal of Mass Spectrometry*, (410):36, 2016.
- [90] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, et al. General atomic and molecular electronic structure system. *Journal of Computational Chemistry*, 14(11):1347, 1993.
- [91] B. M. Bode and M. S. Gordon. Macmolplt: a graphical user interface for gamess. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 16(3):133, 1998.
- [92] Letícia S. Maioli and Márcio Henrique Franco Bettega. Elastic electron scattering from nitrobenzene. *The Journal of Chemical Physics*, 147, 2017.
- [93] Thom H. Dunning Jr. Gaussian basis functions for use in molecular calculations. i. contraction of (9s5p) atomic basis sets for the first-row atoms. *The Journal of Chemical Physics*, 53(7):2823, 1970.
- [94] Ralph D. Nelson Jr., David R. Lide, and Arthur A. Maryott. Selected Values of Electric Dipole Moments for Molecules in the Gas Phase. National Bureau of Standards, 1967.
- [95] Zhao Wang, Zhao Yu, Dongwei Kang, Jian Zhang, Ye Tian, Dirk Daelemans, Erik De Clercq, Christophe Pannecouque, Peng Zhan, and Xinyong Liu. Design, synthesis and biological evaluation of novel acetamide-substituted doravirine and its prodrugs as potent hiv-1 nrtis. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 27(3):447, 2019.
- [96] Tomoyuki Tanaka; Nana Yajima; Tomoko Kiyoshi; Yoshiki Miura; Yoshifumi Inoue; Takuya Nishimaki and Seiji Iwama. Identification of 2-(2'-fluoro-[1,1'-biphenyl]-2-yl)acetamide as a Sodium Valproate-like broad spectrum anti-epileptic drug candidate. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 29(2):138, 2019.
- [97] Fatmah A. S. Alasmay; Amani S. Awaad; Ahmed M. Alafeefy; Reham M. El-Meligy and Saleh I. Alqasoumi. Novel quinazoline and acetamide derivatives as safe anti-ulcerogenic agent and anti-ulcerative colitis activity. *Saudi Pharmaceutical Journal*, 26(1):138, 2018.

- [98] Neelesh Maheshwari; Chandrabose Karthikeyana; Shraddha V. Bhadada; Chandan Sahid; Amit K. Verma; N. S. Hari Narayana Moorthya and Piyush Trivedi. Synthesis and biological evaluation of some N-(3-(1H-tetrazol-5-yl) phenyl)acetamide derivatives as novel non-carboxylic PTP1B inhibitors designed through bioisosteric modulation. *Bioorganic Chemistry*, 80:145, 2018.
- [99] Francisca Salete Pinheiro Chagas Ribeiro, Penildon Silva, Maria Lúcia Villas Boas Doria, Alza de Oliveira Lima, Marisa Prates Campos, Antonieta Novaes Ferreira, Maria Júlia Passos Rocha Santos, Regina Lúcia Ávila, and Ione da Silva Martins. Pyrrolidone acetamide as an auxiliary drug in the treatment of cerebral palsy. *Arquivos de Neuro-Psiquiatria*, 34(2), 1976.
- [100] Constanze Koenig-Lehmann, Janina Kopyra, Iwona Dąbkowska, Jaroslav Kočíšek, and Eugen Illenberger. Excision of CN^+ and OCN^+ from acetamide and some amide derivatives triggered by low energy electrons. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10:6954, 2008.
- [101] Chafik Ghayor, Bebek Gjoksi, Jing Dong, Barbara Siegenthaler, Amedeo Caffisch, and Franz E. Weber. N,N Dimethylacetamide a drug excipient that acts as bromodomain ligand for osteoporosis treatment. *Scientific Reports*, 7(42108).
- [102] Himanshu Ranjan Verma, Kamallesh K. Singh, and Tilak Raj Mankhand. Comparative study of printed circuit board recycling by cracking of internal layers using organic solvents-dimethylformamide and dimethylacetamide. *Journal of Cleaner Production*, 142:1721, 2017.
- [103] Aurélien Boisset, Johan Jacquemin, and Mérièm Anouti. Physical properties of a new deep eutectic solvent based on lithium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide and N-methylacetamide as superionic suitable electrolyte for lithium ion batteries and electric double layer capacitors. *Electrochimica Acta*, 102:120, 2013.
- [104] W. Zaidi, L. Timperman, and M. Anouti. Deep eutectic solvent based on sodium cations as an electrolyte for supercapacitor application. *Electrochimica Acta*, 4(86):45647, 2014.
- [105] Krzysztof Pralat, Jan Jadzyn, and Stefania Balanicka. Dielectric properties and molecular structure of amide solutions. 1. n-methylacetamide in carbon tetrachloride. *The Journal of Physical Chemistry*, 87(8):1385, 1983.
- [106] Mitsuo Kitano, Tsutomu Fukuyama, and Kozo Kuchitsu. Molecular structure of N-Methylacetamide as studied by gas electron diffraction. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 46:384, 1973.

- [107] J. Lagowski. *The Chemistry of Nonaqueous Solvents*, volume 46. Elsevier, 1976.
- [108] Camila A. Wegermann; Paola Strapasson; Stela M. M. Romanowski; Adailton Bortoluzzi; Ronny R. Ribeiro; Fábio S. Nunes and Sueli M. Drechsel. Synthesis, characterization and catalytic activity toward dye decolorization by manganese (ii) mononuclear complexes. *Applied Catalysis A: General*, 454:11, 2013.
- [109] Hiroyuki Naito, Takeshi Hata, and Hirokazu Urabe. Facile preparation of n-protected 2-alkylidene-1,3-imidazolidines. *Tetrahedron Letters*, 49(14):2298, 2008.
- [110] Pavel Yanev and Plamen Angelov. Synthesis of functionalised β -keto amides by aminoacylation/domino fragmentation of β -enamino amides. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 14(1):2602, 2018.
- [111] Lucie Fischer Michael Kahnt, Ahmed Al-Harrasi, and René Csuk. Ethylenediamine derived carboxamides of betulinic and ursolic acid as potential cytotoxic agents. *Molecules*, 23(10):2558, 2018.
- [112] Terry R. Roberts and David H. Hutson. *Metabolic Pathways of Agrochemicals: Part 2: Insecticides and Fungicides*. Royal Society of Chemistry, 1999.
- [113] S. R. S. Saibabu Kotti, Cody Timmons, and Guigen Li. Vicinal diamino functionalities as privileged structural elements in biologically active compounds and exploitation of their synthetic chemistry. *Chem. Biol. Drug. Des.*, 67(2):101, 2006.
- [114] Steven M. Malinak, Anton M. Simeonov, Patrick E. Mosier, Charles E. McKenna, and Dimitri Coucouvanis. Catalytic reduction of cis-dimethyldiazene by the $[\text{MoFe}_3\text{S}_4]^{3+}$ clusters. The four-electron reduction of a $\text{n}=\text{n}$ bond by a nitrogenase-relevant cluster and implications for the function of nitrogenase. *Journal American Chemical Society*, 7:1662, 1997.
- [115] Ming Zhu, Xiao Liu, Baijun Liu, Zhenhuan Jiang, and Toshihiko Matsumoto. Poly(ether ketone azomethane)s and poly(ether ketone imide)s containing naphthylene moieties. *Polymer. Bulletin*, 67(9):1761, 2011.
- [116] Hongjun Yang, Zhongrui Wang, Lei Cao, Wenyan Huang, Qiming Jiang, Xiaoqiang Xue, Yiye Song, , and Bibiao Jiang. Self-condensing reversible complexation-mediated copolymerization for highly branched polymers with in situ formed inimers. *Polymer Chemistry*, 8(44):6844, 2017.
- [117] A. Zecca, E. Trainotti, L. Chiari, G. García, F. Blanco, M. H. F. Bettega, M. T. do N. Varella, M. A. P. Lima, and M. J. Brunger. An experimental and theoretical investigation into positron and electron scattering from formaldehyde. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 44:195202, 2011.

- [118] W. E. Kauppila, E. G. Miller, H. F. M. Mohamed, K. Pipinos, T. S. Stein, and E. Surdutovich. Investigations of positronium formation and destruction using $3\gamma/2\gamma$ annihilation-ratio measurements. *Physical Review Letters*, 93:113401, 2004.