

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MURILO DE OLIVEIRA SILVA

ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS POR MOLÉCULAS:  
INFLUÊNCIA DO ACOPLAMENTO MULTICANAL SOBRE O  
CANAL ELÁSTICO E PROCESSOS DE EXCITAÇÃO  
ELETRÔNICA

CURITIBA PR

2024

MURILO DE OLIVEIRA SILVA

ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS POR MOLÉCULAS:  
INFLUÊNCIA DO ACOPLAMENTO MULTICANAL SOBRE O  
CANAL ELÁSTICO E PROCESSOS DE EXCITAÇÃO  
ELETRÔNICA

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

Área de concentração: *Física Atômica e Molecular*.

Orientador: Prof. Dr. Márcio Henrique Franco Bettega.

Coorientadora: Profa. Dra. Romarly Fernandes da Costa.

CURITIBA PR

2024

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Silva, Murilo de Oliveira

Espalhamento de elétrons por moléculas: influência do acoplamento multicanal sobre o canal elástico e processos de excitação eletrônica / Murilo de Oliveira Silva. – Curitiba, 2024.

1 recurso on-line : PDF.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física.

Orientador: Márcio Henrique Franco Bettega

Coorientadores: Romarly Fernandes da Costa

1. Espalhamento (Física). 2. Elétrons. 3. Espalhamento elástico. 4. Pirazinas. 5. Pirrol. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Bettega, Márcio Henrique Franco. IV. Costa, Romarly Fernandes da. V. Título.

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **MURILO DE OLIVEIRA SILVA** intitulada: "**Espalhamento de Elétrons por Moléculas: Influência do Acoplamento Multicanal Sobre o Canal Elástico e Processos de Excitação Eletrônica**", 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 doutor 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, 23 de Fevereiro de 2024.

Assinatura Eletrônica

23/02/2024 20:03:51.0

MARCIO HENRIQUE FRANCO BETTEGA

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

23/02/2024 19:59:14.0

RODRIGO JOSÉ OCHEKOSKI MOSSANEK

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

23/02/2024 21:28:49.0

MANOEL GUSTAVO PETRUCELLI HOMEM

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS)

Assinatura Eletrônica

25/02/2024 12:48:31.0

MÁRCIO TEIXEIRA DO NASCIMENTO VARELLA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO)

Assinatura Eletrônica

23/02/2024 20:05:50.0

ROMARLY FERNANDES DA COSTA

Coorientador(a) (FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC)

*“Seu pai já te ensinou a estender a rede no mar?” - última frase dita pelo meu avô para mim.*

# AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, professor Márcio Bettega, por esses 6 anos de orientação. Pessoa na qual tenho total respeito e admiração, levo o senhor como exemplo de pesquisador e de ser humano. Obrigado por tornar a caminhada da vida acadêmica mais leve e por todos os cafés.

A minha (co)orientadora, professora Romarly. A senhora foi essencial na minha formação e na exploração desse mundo da excitação eletrônica. Obrigado pelas palavras doces e de conforto e, pelas várias chamadas de vídeo no google meet.

A professora Giseli, além de ter sido peça fundamental na minha formação e nas colaborações, foi numa das várias conversas do intercâmpio que ela me incentivou a me inscrever para o processo seletivo do doutorado. Sou eternamente grato.

Aos meus pais, Maurício e Méri, por servirem como apoio. Sempre que me senti triste e desesperançoso, lembrava de vocês e isso me fazia forte.

Aos meus falecidos avós, João e Erondina, nascidos e criados na ilha. Criaram 9 filhos com o sustento vindo da pesca. Exemplos de força e superação. Desde que eu disse a minha avó que meu foco era estudar, sempre que me via perguntava como estavam os meus estudos. Meu avô, mesmo com alzheimer avançado, sempre se lembrava de mim e que eu não residia mais na cidade. A sua última pergunta a mim foi “seu pai já te ensinou a estender a rede no mar?”. Eu amo muito vocês.

Aos amigos que fiz durante a pós-graduação, em especial: Talitha, Morgana e Carla. Obrigado pelas boas conversas da vida e por entenderem o lugar que ocupam. Vocês me fizeram sentir pertencente, reconhecendo o quão difícil é a trajetória de quem vem de baixo.

Ao meu amigo Menon que mesmo estando distante (PUC-Rio) sempre se fez presente.

Ao GFAM (Grupo de Física Atômica e Molecular) pelas reuniões e sempre finalizadas com um bom café.

As pessoas que residi em Curitiba durante toda a minha vida de UFPR: Alexia, Bhranda, Giulia, Laís e Miriã. As conversas da vida que duravam horas.

Aos meus amigos por serem estarem dispostos a marcar um café aleatoriamente durante a semana: Everson, Alan, Ivan e Eduardo Mariano. Em principal o Everson, que em tão pouco tempo ocupou um lugar considerável nas minhas amizades.

A todos os meus amigos da vida curitibana, em especial: Aaron, Eduardo Moura e Renan Rizzardo.

A banca, professor Gustavo Homem, professor Márcio Varella e o professor Rodrigo Mossanek, pelas excelentes contribuições e apontamentos ao trabalho.

A pré-banca, professora Alessandra, professor Sérgio Sanchez e professor Milton.

A CAPES pelos 4 anos de bolsa.

Ao secretário da pós, Leandro, por sempre atender as minhas “urgências” não tão urgentes assim.

Ao Professor Carlos de Carvalho pelo suporte computacional.

A UFPR por acolher esse caíçara por 6 anos.

Por fim, a todos aqueles que fazem ciência e tentam tornar o mundo um lugar melhor e mais acessível.

# RESUMO

Neste trabalho apresentamos as seções de choque elástica e eletronicamente inelástica para o espalhamento de elétrons de baixa energia pelas moléculas de pirazina, pirrol e pelos isômeros 2H-pirano (2HPY) e 4H-pirano (4HPY). Para realizar os cálculos de espalhamento utilizamos o método multicanal de Schwinger implementado com pseudopotenciais (SMCPP). No caso de todas as moléculas consideradas neste estudo, o estado fundamental foi descrito em nível Hartree-Fock, enquanto que os estados eletronicamente excitados foram tratados de acordo com o método de interação de configurações envolvendo o conjunto completo de excitações simples (FSCI, do inglês *Full-Single Configuration Interactions*). Já a inclusão dos efeitos de acoplamento multicanal foi realizada seguindo a estratégia de base mínima de orbitais para o cálculo de interação de configurações com excitações simples (MOB-SCI, do inglês *Minimal Orbital Basis for Single Configuration Interactions*). Em termos dos resultados obtidos, para cada um dos sistemas moleculares, inicialmente exploramos o espalhamento elástico, discutindo os aspectos relacionados à formação de ressonâncias. Em seguida, investigamos a influência da inclusão dos efeitos de acoplamento multicanal sobre o canal elástico desses sistemas. Para a molécula de pirazina, comparamos os nossos resultados com dados disponíveis na literatura e encontramos uma excelente concordância, tanto com os resultados obtidos a partir do uso de diferentes métodos teóricos quanto a partir de medidas experimentais. Ao analisar a molécula de pirrol, comparamos nossos resultados com alguns poucos dados teóricos disponíveis na literatura e, devido à ausência de medidas envolvendo este sistema, com os dados experimentais para a molécula de furano, obtendo uma boa concordância. No caso dos isômeros 2HPY e 4HPY, devido à ausência de resultados para estes sistemas, comparamos nossos resultados com dados experimentais relacionados ao espalhamento de elétrons pela molécula de benzeno e, mais uma vez, observamos uma excelente concordância entre os nossos resultados e os dados experimentais. Além disso, também examinamos o processo de espalhamento eletronicamente inelástico sob a influência dos efeitos de acoplamento multicanal, apresentando as seções de choque de excitação eletrônica para alguns estados excitados.

**Palavras-chave:** Espalhamento, Elétrons, Elástico, Eletronicamente Inelástico, Pirazina, Pirrol, 2H-pirano, 4H-pirano.

# ABSTRACT

In this work, we present the elastic and electronically inelastic cross sections for the low-energy electron scattering by pyrazine, pyrrole, 2H-pyran (2HPY) and 4H-pyran (4HPY) molecules. To perform the scattering calculations, we employed the Schwinger multichannel method implemented with pseudopotentials (SMCPP). In the case of all molecules considered in this study, the ground state was described at the Hartree-Fock level, while electronically excited states were treated using the Full-Single Configuration Interactions (FSCI) method involving the complete set of single excitations. The inclusion of multichannel coupling effects was carried out following the minimal orbital basis for single configuration interactions (MOB-SCI) strategy. In terms of the obtained results, for each of the molecular systems, we initially explored elastic scattering, discussing aspects related to resonance formation. Subsequently, we investigated the influence of including multichannel coupling effects on the elastic channel of these systems. For the pyrazine molecule, we compared our results with the data available in the literature and found excellent agreement, both with results obtained from different theoretical methods and experimental measurements. When analyzing the pyrrole molecule, we compared our results with a few theoretical data available in the literature and, due to the lack of measurements involving this system, with experimental data for the furan molecule, obtaining very good agreement. In the case of the 2HPY and 4HPY isomers, due to the absence of results for these systems, we compared our results with experimental data related to electron scattering by the benzene molecule and once again observed excellent agreement between our results and experimental data. Additionally, we also examined the electronically inelastic scattering process under the influence of multichannel coupling effects, presenting the electronic excitation of some excited states.

**Keywords:** Scattering, Electrons, Elastic, Electronically Inelastic, Pyrazine, Pyrrole, 2H-pyran, 4H-pyran.

# LISTA DE FIGURAS

|     |   |    |
|-----|---|----|
| 1.1 | Dados a respeito da quantidade de danos induzidos nas fitas simples e dupla do DNA em função da energia do elétron incidente. O painel superior ( <b>A</b> ) apresenta a quebra da fita dupla (DSBs, do inglês <i>Double Strand Breaks</i> ), o painel central ( <b>B</b> ) representa a quebra da fita simples (SSBs, do inglês <i>Single Strand Breaks</i> ), por fim, no painel inferior ( <b>C</b> ) tem-se a perda da forma superenrolada do DNA. (Figura retirada da ref. [1].) . . . . . | 20 |
| 1.2 | Representação pictórica da quebra das simples e dupla fitas do DNA por meio da formação de estados ressonantes que representam a captura do elétron incidente em um orbital vazio de um dos seus constituintes básicos. (Figura adaptada da ref. [2].) . . . . .  | 21 |
| 1.3 | Representação pictórica da geração de plasmas. (Figura adaptada da ref. [3].) . . . . .   | 22 |
| 1.4 | Representação pictórica de alguns processos fundamentais empregados no tratamento da superfície de materiais através do uso de plasmas de processamento. (Figura retirada da ref. [4].) . . . . .   | 22 |
| 1.5 | Estrutura molecular dos sistemas considerados neste trabalho: a) pirazina, b) pirrol, c) 2H-pirano e d) 4H-pirano. . . . .  | 23 |
| 2.1 | Representação de um elétron com momento inicial $\vec{k}_i$ incidindo em uma molécula alvo estacionária. Logo após a colisão, o elétron do contínuo é espalhado em um ângulo $\theta$ com respeito à direção de incidência do feixe de elétrons passa a ter um momento final $\vec{k}_f$ . O elétron espalhado é coletado por um detector dentro de um determinado ângulo sólido $d\Omega$ . . . . .  | 27 |
| 2.2 | Esquema da ocorrência da ressonância devido ao potencial efetivo. . . . .   | 40 |
| 2.3 | Representação pictórica dos diferentes tipos de ressonância. Ao lado esquerdo têm-se os estados fundamental e um estado excitado do alvo molecular. A direita apresenta três tipos de ressonâncias associadas ao estado do alvo sendo: de forma, de Feshbach e de caroço excitado. . . . .  | 40 |
| 2.4 | Representação de uma ressonância na seção de choque integral. (Figura adaptada da referência [5].) . . . . .  | 41 |
| 2.5 | Representação pictórica do efeito do acoplamento multicanal. a) Inicialmente temos um fluxo de água escoando por dois canos. b) Situação na qual são incluídos mais canos para escoar o fluxo inicial, de modo que há uma redução de fluxo devido a quantidade de canos que foram incluídos. . . . .  | 43 |
| 2.6 | Representação do espalhamento por uma esfera rígida, sendo $R$ o raio da esfera, $b$ o parâmetro de impacto da partícula incidente (linha cheia) e $\theta$ é o ângulo de espalhamento. . . . .   | 44 |
| 3.1 | Estrutura molecular da pirazina. . . . .  | 46 |

|      |   |    |
|------|---|----|
| 3.2  | Representação esquemática das energias de excitação vertical (em eV) dos 138 estados eletronicamente excitados da molécula de pirazina, obtidos por meio da estratégia MOB-SCI, destacando os diferentes níveis de acoplamento para os quais os cálculos de espalhamento através do método SMC foram realizados. . . . .  | 49 |
| 3.3  | Decomposição por simetrias da seção de choque integral para o espalhamento de elétrons pela molécula de pirazina na aproximação 1ch-SE (linha tracejada vermelha). . . . .  | 51 |
| 3.4  | Seção de choque integral para o espalhamento elástico de elétrons pela molécula de pirazina. Linha laranja tracejada, presente resultado obtido com o método SMC considerando apenas 1 canal aberto; linha verde clara cheia, presente resultado considerando todos os canais energeticamente acessíveis ao alvo molecular até 50 eV; linha cheia verde escuro, resultado obtido com o método SMC por Winstead e McKoy [6]. . . . .   | 52 |
| 3.5  | Seção de choque integral para o espalhamento elástico de elétrons pela molécula de pirazina. Linha laranja tracejada, presente resultado obtido com o método SMC considerando apenas 1 canal aberto; linha verde clara cheia, presente resultado considerando todos os canais energeticamente acessíveis ao alvo molecular até 50 eV; linha cheia verde escuro, resultado obtido com o método SMC por Winstead e McKoy [6]; linha cheia preta, resultado obtido com o método IAM+SCAR por Sanz <i>et al.</i> [7]; linha tracejada azul, resultado obtido com o método da matriz-R por Graves e Gorfinkiel [8] (cálculos realizados em [9]) e círculos violeta, resultados mensurados por Palihawadana <i>et al.</i> [10]. . . . . | 54 |
| 3.6  | Seção de choque integral para o espalhamento elástico de elétrons pela molécula de pirazina para a simetria $A_g$ . Comparação entre os cálculos utilizando 69 e 148 pares para a construção do espaço de configurações. . . . .  | 55 |
| 3.7  | Seção de choque para $l = 0$ (onda parcial $s$ , painel superior) e a sua respectiva autofase (painel inferior). . . . .  | 56 |
| 3.8  | Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico de elétrons pela molécula de pirazina para as energias de 6, 10, 15, 20, 30 e 50 eV. Linha cheia verde, presente resultado com o melhor nível de acoplamento multicanal; linha tracejada azul, resultado obtido por Mäsín e Gorfinkiel [9] utilizando método da matriz-R; linha cheia preta, resultado obtido Sanz <i>et al.</i> [7] utilizando o método IAM+SCAR e círculos violeta, resultados mensurados por Palihawadana <i>et al.</i> [10].   | 57 |
| 3.9  | Funções de excitação para o espalhamento elástico de elétrons pela molécula de pirazina para os ângulos de 60°, 90° e 120°. Linha cheia verde, presente resultado obtido com o método SMC; linha tracejada azul, resultado obtido por Graves e Gorfinkiel [8] (cálculos realizados em [9]) na aproximação SEP; linha tracejada-ponto-ponto vermelha, resultado obtido por Graves e Gorfinkiel [8] (cálculos realizados em [9]) a nível CC utilizando método da matriz-R; círculos violeta, medições de DCS angulares tomadas em energias discretas na faixa de interesse reportado por Palihawadana <i>et al.</i> [10] e quadrados marrons, dados experimentais obtidos por Palihawadana <i>et al.</i> . . . . .                  | 58 |
| 3.10 | Seção de choque integral de excitação do estado fundamental para os estados eletronicamente excitados $1^3B_{1u}$ (3,60 eV), $1^3B_{2u}$ (3,98 eV) e $1^3B_{3u}$ (4,55 eV) da molécula de pirazina por impacto de elétrons. Linha cheia verde, presentes resultados; linha tracejada azul, resultados via método da matriz-R obtidos por Mašín e Gorfinkiel [9]. . . . .  | 60 |

|      |  |    |
|------|--|----|
| 3.11 | Seção de choque integral de excitação do estado fundamental para os estados eletronicamente excitados $1^1B_{3u}$ (5,39 eV), $1^1B_{2u}$ (6,16 eV) e $1^1B_{1u}$ (7,28 eV) da molécula de pirazina por impacto de elétrons. Linha cheia verde, presentes resultados. . . . .   | 60 |
| 3.12 | Seções de choque para o espalhamento de elétrons pela molécula de pirazina. Apresentamos os resultados obtidos neste trabalho considerando: a contribuição da parte elástica, linha verde; soma das contribuições elástica e eletronicamente inelástica, linha tracejada-pontilhada preta; em comparação com os resultados obtidos para a seção de choque total teórica obtida pelo método IAM+SCAR e seção de choque total experimental reportadas por Sanz <i>et al.</i> [7]. . . . .  | 61 |
| 4.1  | Estrutura molecular do pirrol. . . . .   | 64 |
| 4.2  | Apresentação do esquema das energias de excitação vertical (em eV) dos 208 estados eletronicamente excitados da molécula de pirrol, obtidos por meio da estratégia MOB-SCI, destacando as distintas estratégias de acoplamento multicanal utilizadas nos cálculos de espalhamento através do método SMC. . .   | 67 |
| 4.3  | Decomposição por simetria da seção de choque integral elástica para a molécula de pirrol. Comparamos o presente resultado considerando apenas 1 canal aberto (linha traço-ponto preta - 1ch-SEP) com os resultados obtidos por Oliveira <i>et al.</i> [11] (linha tracejada vermelha) . . . . .  | 68 |
| 4.4  | Seção de choque integral elástica para o espalhamento de elétrons pela molécula de pirrol. Comparamos os cálculos considerando apenas 1 canal aberto (linha traço-ponto preta - 1ch-SEP), de 1 até 209 canais abertos (1ch up to 209ch-SEP - linha cheia azul) com os resultados obtidos por Oliveira <i>et al.</i> [11] (linha tracejada vermelha) . . . . .  | 69 |
| 4.5  | Seção de choque integral elástica para o espalhamento de elétrons pela molécula de pirrol. Comparamos os cálculos considerando apenas 1 canal aberto (linha traço-ponto preta - 1ch-SEP), de 1 até 209 canais abertos (1ch up to 209ch-SEP - linha cheia azul) com os resultados teóricos obtidos: por Oliveira <i>et al.</i> [11] (linha tracejada vermelha) utilizando o método SMC e por Tomer <i>et al.</i> [12] utilizando o método da matriz-R apresentando dois conjuntos de base para realizar os cálculos de espalhamento (linha pontilhada-tracejada verde escuro base STO-3G, linha traço-traço-pontilhada verde clara base DZP). . . . . | 70 |
| 4.6  | Seção de choque diferencial elástica para o espalhamento de elétrons pela molécula de pirrol para as energias de 10, 15, 20, 30, 40 e 50 eV. Comparamos as diferentes estratégias de inclusão do efeito do acoplamento multicanal na seção de choque. . . . .  | 71 |
| 4.7  | Estrutura molecular dos sistemas: a) pirrol e b) furano. . . . .   | 72 |
| 4.8  | Seção de choque integral elástica para o espalhamento de elétrons pela molécula de pirrol. Comparamos nossos resultados com os dados experimentais para o espalhamento de elétrons pela molécula de furano obtidos por Khakoo <i>et al.</i> [13] . . . . .   | 73 |
| 4.9  | Seção de choque diferencial elástica para o espalhamento de elétrons pela molécula de pirrol. Nossas comparações consideram cálculos com um único canal e o melhor nível de acoplamento nas energias selecionadas, e também incluem uma comparação com os dados de espalhamento de elétrons pela molécula de furano obtidos por Khakoo <i>et al.</i> [13]. . . . .   | 73 |

|      |   |    |
|------|---|----|
| 4.10 | Seção de choque integral eletronicamente inelástica para as transições do estado fundamental para os estados excitados: $1^3B_2$ (3,72 eV), $1^3A_1$ (5,11 eV), $1^1A_2$ (5,44 eV) e $1^1B_1$ (6,29 eV). . . . .  | 75 |
| 4.11 | Seção de choque integral eletronicamente inelástica para as transições do estado fundamental para os estados excitados: $1^3B_2$ (1T), $1^3A_1$ (2T), $1^1A_2$ (1S) e $1^1B_1$ (2S). Em comparação com os resultados obtidos por Tomer <i>et al.</i> [12] utilizando o método da matriz-R para os dois primeiros estados tripleto e para o primeiro estado singleto. . . . .  | 76 |
| 4.12 | Seção de choque diferencial eletronicamente inelástica para o espalhamento de elétrons pela molécula de pirrol para as energias de 10, 15, 20, 30, 40 e 50 eV. São consideradas as transições do estado fundamental para os estados excitados: $1^3B_2$ (3,72 eV), $1^3A_1$ (5,11 eV), $1^1A_2$ (5,44 eV) e $1^1B_1$ (6,29 eV). . . . .   | 77 |
| 5.1  | Estrutura molecular dos sistemas a) 2H-pirano e b) 4H-pirano. . . . .   | 80 |
| 5.2  | Apresentação do esquema das energias de excitação vertical (em eV) dos 138 estados eletronicamente excitados do 2H-pirano, obtidos por meio do cálculo MOB-SCI, destacando as distintas estratégias de acoplamento multicanal utilizadas nos cálculos de espalhamento através do método SMC. . . . .  | 85 |
| 5.3  | Apresentação do esquema das energias de excitação vertical (em eV) dos 248 estados eletronicamente excitados do 4H-pirano, obtidos por meio do cálculo MOB-SCI, destacando as distintas estratégias de acoplamento multicanal utilizadas nos cálculos de espalhamento através do método SMC. . . . .  | 86 |
| 5.4  | Decomposição por simetria da seção de choque integral para o espalhamento elástico de elétrons pela molécula de 2H-pirano na aproximação SE para energias de 0 até 50 eV. . . . .   | 87 |
| 5.5  | Decomposição por simetria da seção de choque integral para o espalhamento elástico de elétrons pela molécula de 4H-pirano na aproximação SE para energias de 0 até 50 eV. . . . .   | 87 |
| 5.6  | Seções de choque integrais elásticas de espalhamento por elétrons pelas moléculas de 2HPY (painel esquerdo) e 4HPY (painel direito). Apresentamos as aproximações 1ch-SE e 1ch-SEP, o último nos esquemas de polarização SEP1 e SEP2. . . . .   | 88 |
| 5.7  | Seções de choque integrais elásticas de espalhamento por elétrons pelas moléculas de 2HPY (painel esquerdo) e 4HPY (painel direito). Apresentamos o cálculo considerando apenas um canal aberto (1ch-SEP2) em comparação com o cálculo considerando de 1 a 129 canais abertos (1ch up to 129ch-SEP2) para a molécula de 2HPY e de 1 a 249 canais abertos (1ch up to 249ch-SEP2) para a molécula de 4HPY sem e com o procedimento Born-closure. . . . .  | 89 |
| 5.8  | Seção de choque para o espalhamento de elétrons pelas moléculas de 2HPY e 4HPY para energias de 0,5 até 50 eV. A seção de choque obtida utilizando o método SMC é dada pela soma das contribuições elásticas e eletronicamente inelásticas, estado fundamental mais 128 e 248 estados eletronicamente excitados para os sistemas de 2HPY e 4HPY, respectivamente. Comparamos com os resultados medidos para as seções de choque totais experimentais para o espalhamento de elétrons pela molécula de benzeno obtidos por: círculo verdes, Sueoka [14]; círculo preto, Mozejko <i>et al.</i> [15]; quadrado amarelo, Costa <i>et al.</i> [16] e diamante marrom, Makochekanwa <i>et al.</i> [17]. . . . . | 91 |

|      |  |     |
|------|--|-----|
| 5.9  | Orbitais ressonantes para as moléculas de 2HPY (painel superior) e 4HPY (painel inferior) com seus respectivos autovalores $\epsilon$ . . . . .  | 91  |
| 5.10 | Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico de elétrons pelas moléculas de 2HPY e 4HPY obtidas de acordo com o esquema de polarização SEP2 para as energias de 10, 15, 20, 30, 40 e 50 eV. Linha cheia azul, 1ch-2HPY; linha cheia marrom, 1ch-4HPY; linha laranja traço-ponto, melhor nível de acoplamento de canal para 2HPY; e linha tracejada ciano, melhor nível de acoplamento de canal para 4HPY. Comparamos os presentes resultados com os dados experimentais para o espalhamento de elétrons pela molécula de benzeno obtidos por: quadrado verde, Cho <i>et al.</i> [18]; diamante violeta, Kato <i>et al.</i> [19]; círculo marrom-avermelhado, Sanches <i>et al.</i> [20]; e diamante azul, Cadena <i>et al.</i> [21]. . . . . | 92  |
| 5.11 | Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico de elétrons pela molécula de 2HPY para as energias de 10, 15, 20, 30, 40 e 50 eV. Comparamos os resultados apresentados anteriormente no nível SEP2 (linha laranja traço-ponto) com os resultados com um menor nível de acoplamento multicanal que nomeamos de “resultado anterior” (linha cheia preta). . . . .  | 93  |
| 5.12 | Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico de elétrons pela molécula de 4HPY para as energias de 10, 15, 20, 30, 40 e 50 eV. Comparamos os resultados apresentados anteriormente no nível SEP2 (linha tracejada ciano) com os resultados com um menor nível de acoplamento multicanal que nomeamos de “resultado anterior” (linha cheia preta). . . . .  | 94  |
| 5.13 | Seção de choque integral para a excitação eletrônica do estado fundamental para o primeiro e segundo estados tripletos e primeiro e segundos estados singletos das moléculas 2HPY (painel esquerdo) e 4HPY (painel direito) por impacto de elétrons. Linha tracejada verde: primeiro tripleto (1T); linha tracejada-pontilhada magenta: segundo tripleto (2T); linha azul traço-ponto: primeiro singleto (1S); e linha laranja tracejada-ponto-ponto: segundo singleto (2S). . . . .   | 95  |
| 5.14 | Seções de choque diferenciais para a transição eletrônica do estado fundamental para o primeiro estado tripleto ( $1^3A'$ , limiar a 2,36 eV), segundo estado tripleto ( $2^3A'$ , limiar a 4,41 eV), primeiro estado singleto ( $1^1A''$ , limiar a 5,50 eV) e segundo estado singleto ( $2^1A'$ , limiar a 5,63 eV) da molécula 2HPY para energias de impacto de elétrons de 10, 15, 20, 30, 40 e 50 eV. . . . .   | 96  |
| 5.15 | Seções de choque diferenciais para a transição eletrônica do estado fundamental para o primeiro estado tripleto ( $1^3B_2$ , limiar a 3,82 eV), segundo estado tripleto ( $1^3A_1$ , limiar a 4,14 eV), primeiro estado singleto ( $1^1B_1$ , limiar a 6,20 eV) e segundo estado singleto ( $1^1B_2$ , limiar a 6,66 eV) da molécula 4HPY para energias de impacto de elétrons de 10, 15, 20, 30, 40 e 50 eV. . . . .  | 97  |
| B.1  | Ilustração das coordenadas utilizadas na Eq. (B.2). . . . .  | 123 |
| B.2  | Ilustração da condição assintótica para a função de onda dada pela Eq. (B.2), sendo esta representada pela soma de uma onda plana incidente com vetor de onda $\vec{k}_i$ e uma onda esférica emergente. . . . .   | 126 |
| C.1  | Representação do efeito de deslocamento de fase devido ao potencial de interação sobre a função de onda radial livre. Figura superior a) representa um potencial repulsivo e figura inferior b) representa um potencial atrativo. Figura retirada da referência [5]. . . . .   | 131 |

|     |   |     |
|-----|---|-----|
| C.2 | Polinômios de Legendre para $l = 1, 2$ e $3$ . Para $l = 1$ têm-se um mínimo em $90^\circ$ ; em $l = 2$ têm-se dois mínimos em $55^\circ$ e $126^\circ$ ; e, por fim, em $l = 3$ têm-se três mínimos em $39^\circ, 90^\circ$ e $141^\circ$ . . . . .                                      | 132 |
| D.1 | 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. . . . .  | 134 |
| D.2 | Representação dos vetores de onda do elétron do contínuo, sendo $\vec{k}_i$ e $\vec{k}_f$ os vetores de onda inicial e final, consecutivamente. O módulo do vetor $\Delta\vec{K}$ , $\Delta\vec{K} \sim 1 - \cos(\theta)$ , representa a transferência de momento linear para o alvo. . . | 135 |
| E.1 | Representação da substituição do potencial gerado pelos núcleos atômicos e elétrons de caroço (esquema superior) por pseudopotenciais (esquema inferior). . .   | 137 |

# LISTA DE TABELAS

|     |   |    |
|-----|---|----|
| 1.1 | Tempos típicos de colisão (em segundos) [22]. . . . .   | 25 |
| 2.1 | Energia de excitação vertical para as transições $X^1 \Sigma_g^{(+)} \rightarrow b^3 \Sigma_u^{(+)}$ e $X^1 \Sigma_g^{(+)} \rightarrow B^1 \Sigma_u^{(+)}$ da molécula de $H_2$ (energias em eV). Tabela adaptada da referência [23].   | 37 |
| 3.1 | Expoentes das funções gaussianas cartesianas usadas para descrever os átomos de carbono (C) e nitrogênio (N) nos cálculos realizados com o método SMC. . . . .  | 47 |
| 3.2 | Expoentes e coeficientes das funções gaussianas cartesianas usadas para descrever os átomos de hidrogênio nos cálculos realizados com o método SMC. . . . .   | 47 |
| 3.3 | Energias de excitação vertical para os 8 primeiros estados tripletos eletronicamente excitados obtidos dos cálculos FSCI e MOB-SCI (em eV). Nós comparamos nossos resultados com os resultados teóricos obtidos por Mašín e Gorfinkiel utilizando o método <i>State-Averaged Complete Active Space Self-Consistent Field</i> (SA-CASSCF) [9], Y. Li <i>et al.</i> utilizando o método <i>Symmetry Adapted Cluster-Configuration Interaction with Single and Double operator</i> (SAC-CI SD-R) [24], M. Schreiber <i>et al.</i> utilizando o método <i>Complete Active-Space Second-Order Perturbation Theory</i> (CASPT2) [25] e de Triple-Order (CASPT3) [25] e também comparamos com os resultados experimentais obtidos por I. C. Walker e M. H. Palmer utilizando as técnicas <i>Vacuum Ultraviolet Absorption</i> (VUV) e <i>Electron-Energy-Loss Spectroscopy</i> (EEL) [26], G. Fischer [27] e Y. Okuzawa <i>et al.</i> utilizando a técnica <i>UV-IR Double Resonance Dip Spectroscopy</i> [28]. . . . .  | 48 |
| 3.4 | Energias de excitação vertical para os 11 primeiros estados singletos eletronicamente excitados obtidos dos cálculos FSCI e MOB-SCI (em eV). Nós comparamos nossos resultados com os resultados teóricos obtidos por Mašín e Gorfinkiel utilizando o método <i>State-Averaged Complete Active Space Self-Consistent Field</i> (SA-CASSCF) [9], Y. Li <i>et al.</i> utilizando o método <i>Symmetry Adapted Cluster-Configuration Interaction with Single and Double operator</i> (SAC-CI SD-R) [24], J. E. D. Bene <i>et al.</i> com o método <i>The Equation-of-Motion Coupled-Cluster with Singles and Doubles</i> e uma aproximação não iterativa foi usada para estimar os efeitos de excitação tripla (EOM-CCSD(T)) [29], M. Schreiber <i>et al.</i> com os métodos <i>Complete Active-Space Second-Order Perturbation Theory</i> (CASPT2) [25] e <i>Coupled Cluster with Single and Double Excitation</i> (CCSD) [25] e também com resultados experimentais obtidos por I. C. Walker e M. H. Palmer <i>Vacuum Ultraviolet Absorption</i> (VUV) e <i>Electron-Energy-Loss Spectroscopy</i> (EEL) [26], A. Bolovinos <i>et al.</i> utilizando <i>Absolute Vacuum Ultraviolet Absorption</i> [30], Y. Okuzawa <i>et al.</i> utilizando <i>UV-IR Double Resonance Dip Spectroscopy</i> [28] e R. E. Turner <i>et al.</i> utilizando <i>Multiphoton Ionization Spectra</i> (MPI) [31]. . . . . | 48 |
| 3.5 | Comparação entre as posições das ressonâncias observadas no espalhamento elástico de elétrons pela molécula de pirazina. . . . .  | 53 |

|     |   |     |
|-----|---|-----|
| 3.6 | Melhor nível de acoplamento para as energias selecionadas. . . . .  | 57  |
| 4.1 | Energias de excitação vertical para os 4 primeiros estados tripletos eletronicamente excitados obtidos nos cálculos FSCI e MOB-SCI para a molécula de pirrol (em eV). Comparamos nossos resultados com os resultados teóricos disponíveis na literatura obtidos por Wan <i>et al.</i> [32] utilizando o método <i>Symmetry Adapted Cluster-Configuration Interaction</i> (SAC-CI); por Nakatsuji <i>et al.</i> [33] utilizando o método SAC-CI; por Palmer <i>et al.</i> [34] utilizando o método <i>Multi-Reference Multi-Root CI</i> ; e os dados experimentais obtidos por Veen [35] utilizando a técnica de espectroscopia por impacto de elétrons. . . . .   | 65  |
| 4.2 | Energias de excitação vertical para os 14 primeiros estados singletos eletronicamente excitados obtidos nos cálculos FSCI e MOB-SCI para a molécula de pirrol (em eV). Comparamos nossos resultados com os resultados teóricos disponíveis na literatura obtidos por Wan <i>et al.</i> [32] utilizando o método <i>Symmetry Adapted Cluster-Configuration Interaction</i> (SAC-CI); por Nakatsuji <i>et al.</i> [33] utilizando o método SAC-CI; por Palmer <i>et al.</i> [36] e Palmer <i>et al.</i> [34] utilizando o método <i>Multi-Reference Multi-Root CI</i> ; por Nakano <i>et al.</i> [37] utilizando o método <i>Complete Active Space Self-Consistent Field</i> (CASSCF); e os dados experimentais listados no trabalho de Wan <i>et al.</i> [32]. . . . . | 66  |
| 4.3 | Comparação entre as posições das ressonâncias observadas no espalhamento elástico de elétrons pela molécula de pirrol (em eV). . . . .  | 69  |
| 4.4 | Melhor nível do acoplamento multicanal nas determinadas faixas de energias usadas nos presentes cálculos para a molécula de pirrol. . . . .   | 72  |
| 4.5 | Comparação entre as energias de excitação vertical obtidas por meio da estratégia MOB-SCI com os resultados obtidos por Tomer <i>et al.</i> [12] utilizando o método SAC-CI. . . . .  | 75  |
| 5.1 | Expoentes das funções gaussianas cartesianas usadas para descrever o átomo de oxigênio utilizando a base <i>5s5p2d</i> . . . . .  | 81  |
| 5.2 | Número de CSFs ( $N_{CSF}$ ) por simetria, para as moléculas 2HPY e 4HPY, utilizados nos cálculos de espalhamento realizados nos níveis de aproximação SEP1 e SEP2. . . . .   | 81  |
| 5.3 | Energias de excitação vertical (em eV) para os primeiros 20 estados eletrônicos excitados da molécula 2HPY obtidos a partir de cálculos FSCI e MOB-SCI em comparação com aquelas obtidos em cálculos realizados com o uso do método TD-DFT. . . . .   | 83  |
| 5.4 | Energias de excitação vertical (em eV) para os 40 estados eletrônicos excitados para a molécula 4HPY obtidas nos cálculos FSCI e MOB-SCI em comparação com aquelas obtidas nos cálculos realizados com o uso do método TD-DFT. . . . .  | 84  |
| 5.5 | Posição das ressonâncias para espalhamento elástico de elétrons pelas moléculas 2HPY e 4HPY obtidas nos níveis de aproximação 1ch-SE, 1ch-SEP1 e 1ch-SEP2 (em eV). . . . .  | 88  |
| 5.6 | Melhor nível do acoplamento multicanal nas determinadas faixas de energias usadas nos presentes cálculos para as moléculas 2HPY e 4HPY. . . . .   | 92  |
| 5.7 | Melhor nível de acoplamento nas energias selecionadas para a molécula de 2HPY. . . . .  | 93  |
| 5.8 | Melhor nível de acoplamento nas energias selecionadas para a molécula de 4HPY. . . . .  | 94  |
| A.1 | Tempos típicos (dados em segundos) . . . . .  | 112 |
| A.2 | Tipo da função cartesiana . . . . .   | 118 |

|     |  |     |
|-----|--|-----|
| A.3 | Lista de orbitais da molécula de 2H-pirano. A primeira linha representa os orbitais de buraco, totalizando 16 orbitais. A segunda linha em diante são os orbitais de partícula. A cor preta representa os orbitais da simetria $A'$ e a cor verde representa os orbitais da simetria $A''$ . . . . . | 120 |
| A.4 | Tabela de multiplicação de grupo conforme grupo pontual $C_s$ . . . . .  | 121 |

# LISTA DE ACRÔNIMOS

|             |  |
|-------------|--|
| BP          | Buraco-partícula   |
| CASPT2      | Complete Active-Space Second-Order Perturbation Theory                             |
| CAS-CI      | Complete Active Space - Configuration Interaction                                  |
| CCSD        | Coupled Cluster with Single and Double Excitation                                  |
| CI          | Configuration Interactions   |
| DCS         | Differential Cross Section   |
| EEL         | Electron-Energy-Loss   |
| EOM-CCSD(T) | Equation-of-Motion Coupled-Cluster with Singles and Doubles                        |
| FBA         | First Born Approximation   |
| FSCI        | Full-Single Configuration Interactions   |
| HOMO        | Highest Occupied Molecular Orbital   |
| ICS         | Integral Cross Section   |
| IVOs        | Improved Virtual Orbitals  |
| SA-CASSCF   | State-Averaged Complete Active Space Self-Consistent Field                         |
| SAC-CI      | Symmetry Adapted Cluster-Configuration Interaction                                 |
| SAC-CI SD-R | Symmetry Adapted Cluster-Configuration Interaction with Single and Double operator |
| MOB-SCI     | Minimal Orbital Basis for Single Configuration Interactions                        |
| MPI         | Multiphoton Ionization Spectra   |
| RT          | Ramsauer-Townsend  |
| SMC         | Schwinger Multichannel   |
| VOs         | Virtual Orbitals   |
| VUV         | Vacuum Ultraviolet Absorption  |
| TCIS        | Truncated Configuration Interaction with Single                                    |
| TD DFT      | Time-Dependent Density Functional Theory   |

# SUMÁRIO

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>Introdução</b>   | <b>19</b> |
| <b>2</b> | <b>Descrição teórica</b>  | <b>26</b> |
| 2.1      | O espalhamento . . . . .  | 26        |
| 2.2      | Método Multicanal de Schwinger . . . . .  | 28        |
| 2.3      | Os níveis das aproximações nos cálculos de espalhamento . . . . .   | 34        |
| 2.3.1    | Aproximação estático-troca . . . . .  | 34        |
| 2.3.2    | Aproximação estático-troca mais polarização . . . . .   | 35        |
| 2.4      | Acoplamento multicanal via estratégia MOB-SCI . . . . .   | 36        |
| 2.5      | Orbitais virtuais melhorados . . . . .  | 38        |
| 2.5.1    | Acoplamento multicanal e o espaço de configurações . . . . .  | 39        |
| 2.6      | Fenômenos no espalhamento de elétrons por moléculas . . . . .   | 39        |
| 2.7      | Efeito do potencial de dipolo elétrico . . . . .  | 43        |
| <b>3</b> | <b>Espalhamento de elétrons pela molécula de pirazina: acoplamento multicanal e excitação eletrônica</b>  | <b>45</b> |
| 3.1      | Introdução . . . . .  | 45        |
| 3.2      | Detalhes computacionais . . . . .   | 46        |
| 3.3      | Resultados . . . . .  | 50        |
| 3.3.1    | Espalhamento elástico . . . . .   | 50        |
| 3.3.2    | Espalhamento inelástico: excitação eletrônica . . . . .   | 59        |
| 3.4      | Considerações . . . . .   | 61        |
| <b>4</b> | <b>Espalhamento de elétrons pela molécula de pirrol: acoplamento multicanal e excitação eletrônica</b>  | <b>63</b> |
| 4.1      | Detalhes computacionais . . . . .   | 64        |
| 4.2      | Resultados . . . . .  | 67        |
| 4.2.1    | Espalhamento elástico . . . . .   | 67        |
| 4.2.2    | Espalhamento inelástico: excitação eletrônica . . . . .   | 74        |
| 4.3      | Considerações . . . . .   | 77        |
| <b>5</b> | <b>Espalhamento de elétrons pelas moléculas de 2H- e 4H-pirano: espectro ressonante dos isômeros, acoplamento multicanal e excitação eletrônica</b> | <b>79</b> |
| 5.1      | Detalhes computacionais . . . . .   | 80        |
| 5.2      | Resultados . . . . .  | 86        |
| 5.2.1    | Espalhamento elástico: espectro ressonante . . . . .  | 86        |
| 5.2.2    | Espalhamento inelástico: excitação eletrônica . . . . .   | 94        |
| 5.3      | Considerações . . . . .   | 97        |

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| <b>6</b> | <b>Considerações e perspectivas futuras</b>  | <b>98</b>  |
| 6.1      | Publicações Científicas . . . . .            | 100        |
|          | <b>Referências Bibliográficas</b>            | <b>103</b> |
| <b>A</b> | <b>Descrição teórica da molécula alvo</b>    | <b>112</b> |
| A.1      | Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .    | 112        |
| A.2      | Método Hartree-Fock . . . . .                | 113        |
| A.3      | Interação de Configurações . . . . .         | 118        |
| A.4      | Descrição MOB-SCI . . . . .                  | 120        |
| <b>B</b> | <b>Princípio Variacional de Schwinger</b>    | <b>122</b> |
| B.1      | Equação de Lippmann-Schwinger . . . . .      | 122        |
| B.2      | Princípio Variacional de Schwinger . . . . . | 126        |
| <b>C</b> | <b>Método das ondas parciais</b>             | <b>129</b> |
| <b>D</b> | <b>Mudança de referencial</b>                | <b>133</b> |
| <b>E</b> | <b>Pseudopotenciais</b>                      | <b>136</b> |

# Capítulo 1

## Introdução

O objetivo deste trabalho consiste em analisar fenômenos que se manifestam na interação entre elétrons ( $e^-$ ) e moléculas durante colisões em baixa energia (entre 0 a 50 eV). Esta análise abrange alguns aspectos, tais como a ocorrência de ressonâncias e o efeito do acoplamento multicanal, entre outros. A relevância deste estudo é evidenciada pelas suas amplas aplicações, englobando, por exemplo, os campos de pesquisa biológico e industrial.

Dentro do contexto das aplicações biológicas, o interesse pela investigação desses fenômenos ganhou destaque sobretudo a partir das pesquisas conduzidas por Boudaïffa *et al.* [1]. Essas investigações constituem uma série de estudos na qual os autores demonstraram que os efeitos genotóxicos resultantes da exposição a radiação ionizante em células vivas não são atribuídos exclusivamente ao impacto direto dos fótons primários de alta energia. Em grande parte, as possíveis lesões no DNA, sejam elas letais ou não, originam-se das espécies secundárias produzidas pelo feixe primário de radiação ionizante. Das espécies secundárias, a mais abundante é aquela constituída pelos elétrons de baixa energia, geralmente com valores entre 1 eV e 20 eV. Para investigar esses danos, os pesquisadores irradiaram DNA plasmídeo com elétrons de baixa energia sob condições de vácuo ultra-alto. Na Figura 1.1, são apresentados os resultados obtidos por esses cientistas, em termos da quantidade de danos causados ao DNA, na forma de quebra de simples e de dupla fita, e da perda do DNA superenrolado, em função da energia do elétron incidente. Os autores ressaltaram três considerações relacionadas a esses achados. A primeira delas é que a irradiação com elétrons de baixa energia pode provocar danos significativos ao DNA, mesmo quando a energia dos elétrons está abaixo do limiar de ionização do DNA (7,5 eV a 10 eV). A segunda é que o dano ao DNA por elétrons de 3 eV até 20 eV é dependente da energia cinética inicial do elétron incidente, particularmente abaixo de 14 eV a 15 eV, onde foram observadas limiares próximos de 3 eV a 5 eV e picos intensos próximos a 10 eV, os quais representam o dano causado ao DNA. E, finalmente, a terceira é que o mecanismo de dano ao DNA depende também da natureza da partícula que deposita a energia, por exemplo, os valores máximos de rendimento de quebras das simples e duplas fitas medidos acima de 7 eV são aproximadamente de uma a duas ordens de magnitude maiores do que os observados para fótons. Além disso, a forte dependência em energia da quebra das fitas do DNA, que foi observada abaixo de 14 eV, é atribuída ao aprisionamento do elétron em uma molécula do DNA, seguida de ruptura de ligação química localizada e reações subsequentes dos produtos de fragmentação. Este último resultado foi melhor compreendido pelos autores assim que irradiaram elétrons de baixa energia em filmes finos constituídos por moléculas que são componentes básicos do DNA como, por exemplo, a molécula de timina [38]. Posteriormente, outros experimentos [39, 40, 41] que consistiam em bombardear moléculas com feixes de elétrons de baixa energia (0-20 eV) mostraram que tais elétrons podem iniciar a fragmentação, devido a ocorrência de uma ressonância. Essa última

se forma pela captura do elétron do contínuo em algum orbital desocupado do alvo molecular, formando um íon transitente negativo.

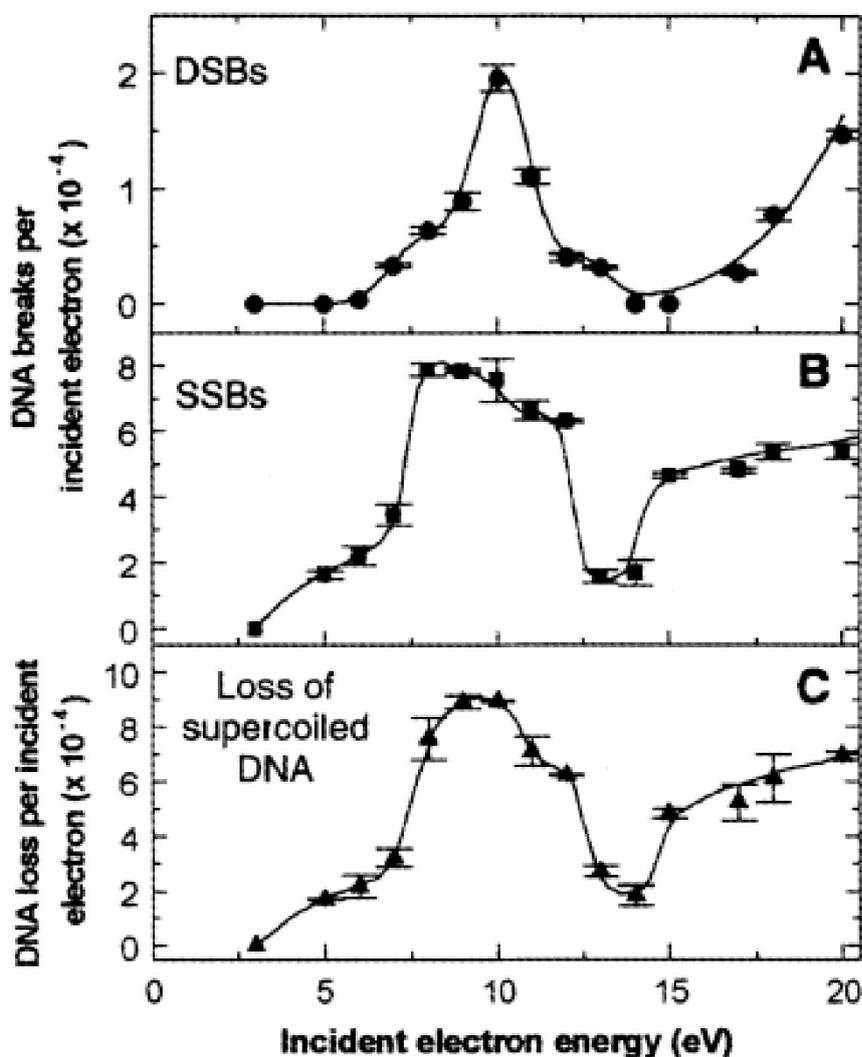


Figura 1.1: Dados a respeito da quantidade de danos induzidos nas fitas simples e dupla do DNA em função da energia do elétron incidente. O painel superior (A) apresenta a quebra da fita dupla (DSBs, do inglês *Double Strand Breaks*), o painel central (B) representa a quebra da fita simples (SSBs, do inglês *Single Strand Breaks*), por fim, no painel inferior (C) tem-se a perda da forma superenrolada do DNA. (Figura retirada da ref. [1].)

O interesse nesse assunto e os estudos envolvendo o espalhamento de elétrons por moléculas de relevância biológica continuam ativos mesmo depois de um pouco mais de duas décadas da publicação deste artigo. Com o tempo, diferentes estudos revelaram que as lesões no DNA e RNA podem ser induzidas por uma variedade de mecanismos, incluindo processos diretos, como ionização, excitações eletrônica e vibracional, entre outros, assim como mecanismos indiretos, por exemplo, por meio da ocorrência de estados ressonantes [42, 43]. Este último mecanismo foi observado na faixa de energia de 0 a 4 eV [44], e tem o potencial de causar quebras nas fitas simples e duplas do DNA. A Figura 1.2 ilustra o processo de captura de um elétron secundário originado da radiação ionizante levando a ocorrência de uma ressonância [44], podendo levar a lesões nas fitas do DNA. Além disso, foi observado que após a interação do elétron com a molécula, o elétron pode deixar a molécula ou a subunidade molecular em um estado

excitado, seja ele vibracional ou eletrônico. Como resultado, as moléculas que se encontram em estados excitados (originados tanto pela interação com partículas primárias quanto com elétrons secundários) podem levar à formação de íons e radicais energéticos de modo que, antes do sistema atingir a termalização, essas espécies interagem com as biomoléculas presentes no meio [45, 46].

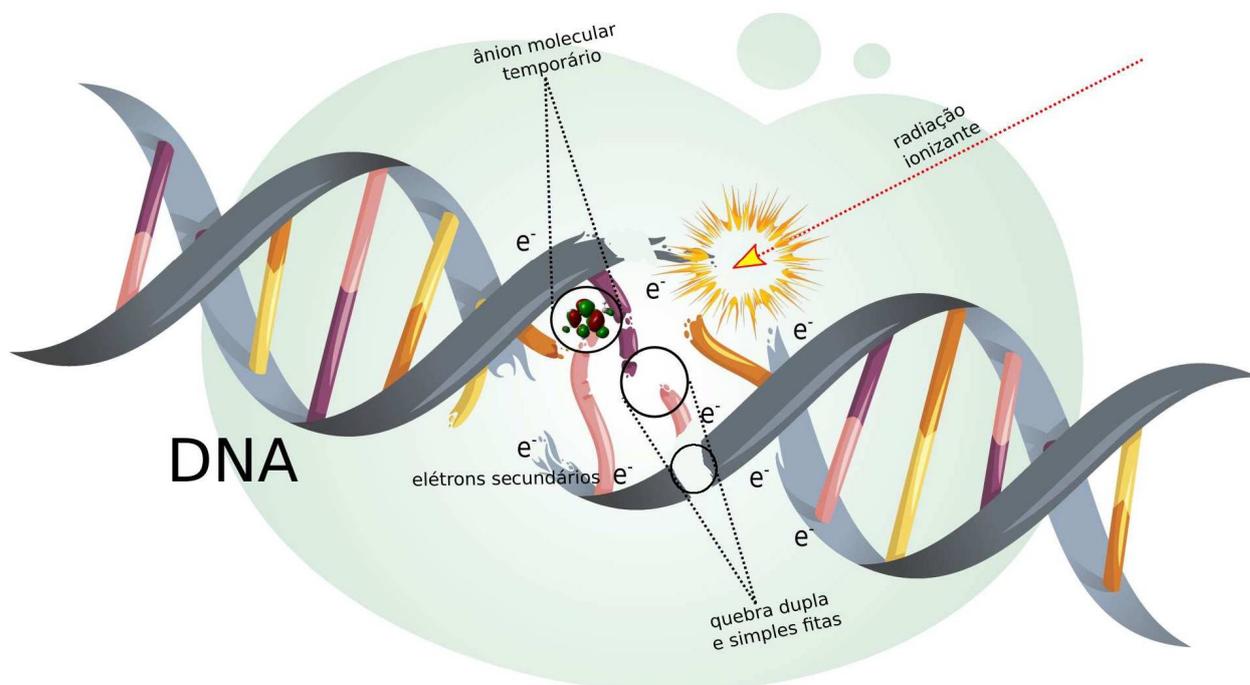


Figura 1.2: Representação pictórica da quebra das simples e dupla fitas do DNA por meio da formação de estados ressonantes que representam a captura do elétron incidente em um orbital vazio de um dos seus constituintes básicos. (Figura adaptada da ref. [2].)

Dado que a radiação ionizante é amplamente empregada em aplicações médicas, tanto para o diagnóstico de doenças quanto para tratamentos terapêuticos [47], é de vital importância realizar estudos sobre a interação entre elétrons e biomoléculas. Isso é relevante tanto no contexto do espalhamento elástico, que envolve a formação de ressonâncias de forma, as quais podem desencadear possíveis danos no DNA, quanto em processos eletronicamente inelásticos, como a excitação eletrônica, conforme discutido anteriormente.

Na área industrial, uma das aplicações associadas ao espalhamento de elétrons é observada nos conhecidos plasmas de processamento ou plasmas frios [48, 49, 50, 51, 52], como são frequentemente denominados (energia típica dos elétrons nos plasmas frios é da ordem de 1,5 eV). Esses plasmas desempenham um papel essencial na fabricação de dispositivos microeletrônicos. Os plasmas são gerados quando uma pequena quantidade de gás é introduzida em uma câmara de vácuo e exposta a um campo eletromagnético alternado, resultando na ionização do gás. A Figura 1.3 ilustra a geração do plasma. Nesse processo, os elétrons são acelerados pelo campo eletromagnético, originando uma variedade de espécies secundárias, que podem incluir íons, elétrons, radicais livres e outras. Em outras palavras, plasma é uma forma ionizada de gás composta por partículas neutras (átomos ou moléculas) e partículas carregadas eletricamente, como íons e elétrons livres.

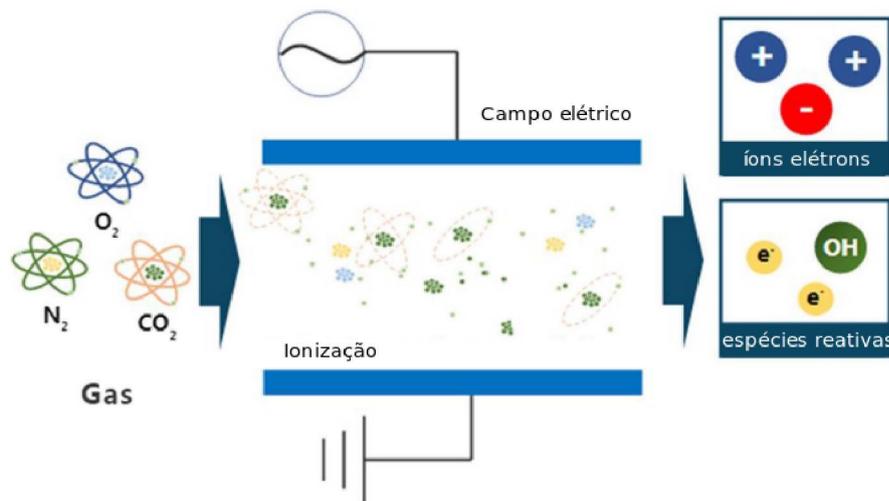


Figura 1.3: Representação pictórica da geração de plasmas. (Figura adaptada da ref. [3].)

Como se sabe, os processos de colisão são responsáveis por transferência de energia e, desse modo, no meio das descargas elétricas ocorrem fenômenos químicos altamente reativos. Esses fenômenos são responsáveis por processos de corrosão controlada (*etching*) [53], recobrimento de superfícies (*coating*) [51, 53], deposição de filmes poliméricos (*polymerization*), nitretação de superfícies (*nitriding*) e descontaminação e esterilização de materiais (*cleaning*) [53, 54, 55]. Essas técnicas, representadas na Fig. 1.4, acarretam diversas transformações químicas e físicas nas superfícies dos materiais expostos aos plasmas, incluindo mudanças na dureza, resistência, composição e outras propriedades.

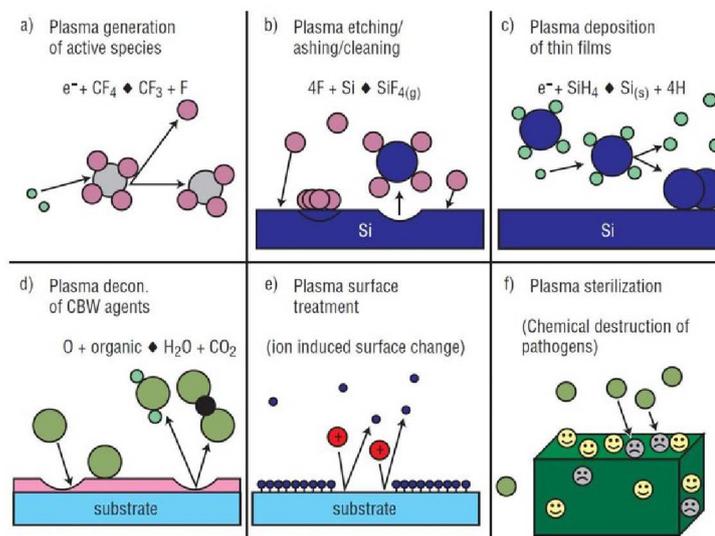


Figura 1.4: Representação pictórica de alguns processos fundamentais empregados no tratamento da superfície de materiais através do uso de plasmas de processamento. (Figura retirada da ref. [4].)

A modelagem desses plasmas utiliza dados de seções de choque, que podem ser obtidas experimentalmente ou teoricamente, para o entendimento de alguns fenômenos e principalmente para melhor compreender a dinâmica dos plasmas. Sendo assim, o conhecimento das seções de choque para o espalhamento de elétrons por moléculas são fundamentais para a modelagem dos plasmas de processamento [48].

Com base nessas considerações, este estudo tem como objetivo investigar o espalhamento de elétrons, tanto elástico quanto eletronicamente inelástico, pelas moléculas de pirazina, pirrol e pelos isômeros 2H-pirano (2HPY) e 4H-pirano (4HPY), sendo as estruturas moleculares desses sistemas mostradas na Fig. 1.5. Esses sistemas orgânicos desempenham papéis significativos em aplicações biológicas e na produção de fármacos. A molécula de pirazina é um aza-derivado do benzeno e está presente em diversos alimentos, como pães, carnes e café, desempenhando um papel na contribuição para o aroma de resíduos domésticos [56]. Além disso, do ponto de vista acadêmico, esse sistema tem sido amplamente estudado. Recentemente, Juhás e Zitko [57] conduziram uma análise abrangente, realizando um levantamento na literatura, da interação entre a molécula de pirazina e compostos à base de pirazina com alvos proteicos, destacando as principais interações que essas moléculas estabelecem com proteínas. Este sistema também é um análogo simplificado das nucleobases pirimidínicas, tornando-o um modelo valioso para investigar colisões de elétrons com os componentes do DNA e RNA. Devido a sua alta simetria (pertencente ao grupo  $D_{2h}$ ) e a ausência de momento de dipolo, a molécula de pirazina têm atraído a atenção de várias pesquisas, tanto estudos teóricos [6, 9, 8, 58] quanto experimentais [7, 10, 59], referentes ao espalhamento elástico por impacto de elétrons.

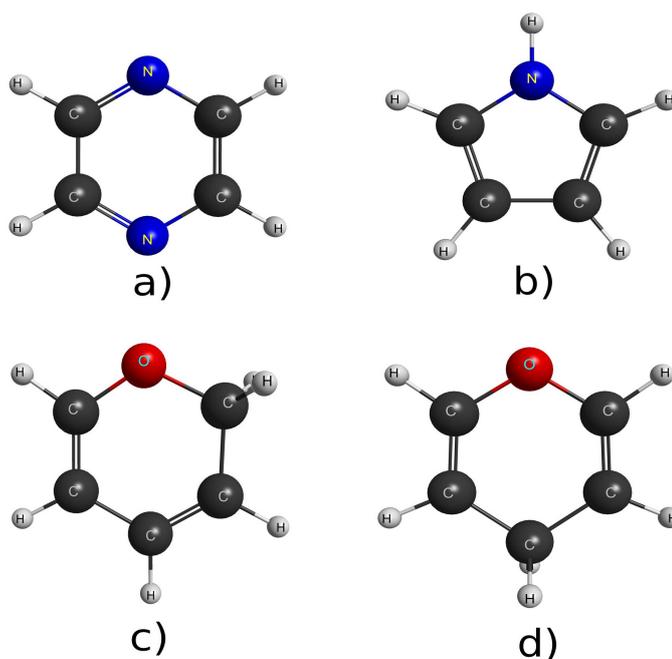


Figura 1.5: Estrutura molecular dos sistemas considerados neste trabalho: a) pirazina, b) pirrol, c) 2H-pirano e d) 4H-pirano.

A molécula de pirrol é um sistema orgânico com relevância na química medicinal, especialmente no contexto do desenvolvimento de novas reações sintéticas e produtos farmacêuticos [60]. Há um trabalho na literatura [61] que apresenta uma revisão que se concentra no pirrol e em seus derivados heterofundidos, destacando suas atividades anticancerígenas, antimicrobianas e antivirais. Além disso, cientistas estão empenhados em desvendar um conjunto de regras químicas para possibilitar a leitura digital do DNA por meio de moléculas artificiais. Conforme destacado por Baird e Dervan [62], as poliamidas contendo aminoácidos N-metilimidazol e N-metilpirrol têm a capacidade de formar complexos no sulco menor (região em que a distância entre as bases nitrogenadas do DNA é menor) do DNA, permitindo que a especificidade da sequência de DNA seja controlada pela ordem dos aminoácidos de pirrol e imidazol. Isso implica

que essas moléculas têm a capacidade de se conectar a pares específicos de bases no DNA. No âmbito do estudo de colisões de elétrons, a molécula de pirrol possui resultados teóricos [11, 12] que fornecem informações sobre as seções de choque elásticas e eletronicamente inelásticas [12]. No entanto, é importante observar a ausência de resultados experimentais para esse sistema. Além disso, tanto resultados teóricos [12, 63] quanto experimentais [63, 64, 65] estão disponíveis, apresentando o mapeamento e caracterização de estados ressonantes relacionados à molécula de pirrol. Portanto, nossa contribuição no âmbito do processo de colisão de elétrons com a molécula de pirrol visa avaliar a influência do efeito de acoplamento multicanal no canal elástico e investigar o processo de excitação eletrônica.

Os isômeros 2HPY e 4HPY, que são anéis heterocíclicos de seis membros contendo átomos de oxigênio, desempenham um papel essencial na estrutura molecular presente em todo o reino vegetal e são de grande interesse na pesquisa aplicada, sobretudo na indústria farmacêutica. Eles possuem uma notável propensão para exibir atividades biológicas variadas [66], desempenhando papéis de extrema importância em áreas como farmacologia: ação antibacteriana, atividade antiviral, propriedades anticoagulantes, efeitos antianafiláticos, atividade anticancerígena, ação diurética, no tratamento de doenças neurodegenerativas, e em diversas outras aplicações [46]. Devido à sua instabilidade, esses heterocíclicos de oxigênio de seis membros também são de fáceis reações e sínteses e, com isso, têm atraído consideravelmente a atenção na área de química sintética [67]. Além disso, no contexto de moléculas de interesse relacionadas a danos ao DNA, 2HPY e 4HPY podem ser considerados os protótipos mais simples dos carboidratos (desoxirribose e ribose) presentes na estrutura do DNA e RNA. Estudos recentes que buscam investigar a interação de um análogo de 4HPY com o DNA revelaram que esse análogo se liga a três bases nitrogenadas (guanina, timina e adenina) e, por meio do cálculo de parâmetros termodinâmicos (entalpia e entropia), sugeriram que a formação de ligações de hidrogênio desempenha um papel fundamental no processo de ligação entre os análogos de 4HPY e as bases do DNA mencionadas acima [68]. Essas descobertas são de relevância significativa, uma vez que a ligação de pequenas moléculas ao DNA é crucial no desenvolvimento de sistemas de entrega direcionada de medicamentos para o tratamento do câncer. Do ponto de vista de colisões de elétrons com os isômeros 2HPY e 4HPY, não há resultados disponíveis na literatura. Portanto, nossa contribuição consistirá em analisar e caracterizar os estados ressonantes destes sistemas, além de avaliar o efeito do acoplamento multicanal no canal elástico e o estudo do processo de excitação eletrônica.

Nesse trabalho são apresentados os resultados de seções de choque integral (ICS, do inglês *Integral Cross Section*) e diferencial (DCS, do inglês *Differential Cross Section*) para os sistemas apresentados acima. Os alvos são descritos dentro da aproximação Born-Oppenheimer, onde leva-se em consideração que a massa do núcleo é significativamente maior que a massa do elétron e, conseqüentemente, o movimento nuclear (de vibração e rotação) possui tempo característico muito maior que o tempo característico do movimento eletrônico (colisão e excitação eletrônica). Como exemplo, os tempos característicos, retirados da referência [22], de colisão não ressonante para a molécula de  $N_2$  podem ser vistos na Tab. 1.1. Em contrapartida, o tempo de vida de uma ressonância é maior que o tempo típico de passagem do elétron pela molécula, da ordem de  $10^{-10}$  a  $10^{-15}$  s [69]. Quando o tempo de uma colisão ressonante é da ordem do tempo típico do movimento dos núcleos atômicos em vibrações a aproximação de núcleos fixos não é adequada na região de ocorrência de ressonância, pois pode haver um forte acoplamento da ressonância com os modos vibracionais do sistema estudado, não sendo possível descrever de maneira satisfatória a largura e magnitude das ressonâncias.

Tabela 1.1: Tempos típicos de colisão (em segundos) [22].

|                      | N <sub>2</sub>      | Tempo típico        |
|----------------------|---------------------|---------------------|
| Colisão (1 eV)       | $1 \times 10^{-16}$ | $1 \times 10^{-16}$ |
| Colisão (30 eV)      | $3 \times 10^{-17}$ | $2 \times 10^{-17}$ |
| Excitação eletrônica | $4 \times 10^{-17}$ | $5 \times 10^{-17}$ |
| Rotação              | $1 \times 10^{-12}$ | $1 \times 10^{-12}$ |
| Vibração             | $1 \times 10^{-15}$ | $1 \times 10^{-14}$ |

Para o cálculo de espalhamento, foi utilizado o método multicanal de Schwinger implementado com pseudopotenciais (SMCPP) [70, 71, 72, 73]. Tal método é uma extensão do princípio variacional de Schwinger, sendo então um método variacional para obtenção da amplitude de espalhamento. O método SMCPP pode ser aplicado para colisões elástica e eletronicamente inelástica de elétrons por moléculas de geometria arbitrária. Os efeitos de polarização - que consideram a deformação da nuvem eletrônica devido à passagem do elétron do contínuo nas proximidades da região da molécula - são incluídos de forma *ab initio* e representados por excitações virtuais simples do alvo. Além disso, a função de onda de espalhamento não precisa satisfazer a nenhuma condição assintótica, a qual é descrita pela função de Green. Consequentemente, a função de onda de espalhamento pode ser expandida em termos de funções de quadrado integrável. Os efeitos de acoplamento multicanal são incorporados através da estratégia de base mínima de orbitais para o cálculo de interação de configurações para excitações simples (MOB-SCI, do inglês *Minimal Orbital Basis for Single Configuration Interactions*) a partir da referência utilizando o método de interação de configurações envolvendo o conjunto completo de excitações simples (FSCI, do inglês *Full Single Configuration Interaction*).

A estrutura desta tese é organizada da seguinte forma: O Capítulo 2 oferece base teórica essencial para o desenvolvimento dos cálculos teóricos conduzidos neste estudo. Nos Capítulos 3, 4 e 5, apresentamos os resultados relativos ao espalhamento de elétrons pelas moléculas de pirazina, pirrol e pelos isômeros 2HPY e 4HPY. Por fim, o Capítulo 6 engloba as considerações finais desta tese.

No Apêndice A é abordada a descrição do alvo molecular em seu estado fundamental utilizando o método Hartree-Fock e a descrição dos estados eletronicamente excitados por meio do método FSCI. Também é apresentado, no Apêndice B, o princípio variacional de Schwinger, que descreve o espalhamento de uma partícula por um potencial. O Apêndice C discute o método das ondas parciais, o qual envolve a reformulação da amplitude de espalhamento na forma diferencial. Uma vez que a amplitude de espalhamento é obtida no referencial da molécula, é necessário convertê-la para o referencial de laboratório, possibilitando comparações com dados experimentais, como detalhado no Apêndice D. Por fim, o Apêndice E fornece um resumo dos pseudopotenciais empregados nos cálculos de espalhamento.

## Capítulo 2

### Descrição teórica

Esse capítulo tem o intuito de apresentar a metodologia teórica que foi utilizada neste trabalho. Antes dos cálculos de espalhamento propriamente ditos, é necessário realizar a descrição do alvo molecular. Para isso, utilizamos o método Hartree-Fock dentro da aproximação de núcleos fixos, conhecida também como aproximação de Born-Oppenheimer. Após a descrição do alvo molecular, partimos para descrição do problema do espalhamento  $e^-$ -molécula, onde obtemos a amplitude de espalhamento através do método multicanal de Schwinger (SMC). Em baixas energias, pode ocorrer a ocorrência de ressonâncias, sendo que a descrição correta das mesmas depende no nível de polarização (esse efeito ocorre devido a interação do campo elétrico do elétron incidente com a nuvem eletrônica do alvo molecular) empregado nos cálculos. Conforme a energia do elétron incidente aumenta, outros fenômenos passam a dominar o processo de colisão  $e^-$ -alvo (por exemplo, a probabilidade de excitação eletrônica do alvo molecular). Portanto, a inclusão desses fenômenos, através dos chamados efeitos de acoplamento multicanal, é imprescindível para a descrição adequada dos processos de espalhamento elástico e eletronicamente inelásticos.

Neste trabalho serão empregadas as unidades atômicas, de modo que,  $\hbar = e = m_e = 1$ , sendo  $\hbar$  a constante de Planck dividida por  $2\pi$ ,  $e$  é a carga elementar e  $m_e$  é a massa do elétron. Consequentemente, as unidades de energia e de seção de choque são de 1 hartree (= 27,212 eV) e de raio de Bohr ao quadrado ( $1 a_0^2 = 0,280028 \text{ \AA}^2$ ) [74], consecutivamente. A energia com a qual o elétron incide sobre o alvo molecular é dada em elétron-volt (eV).

#### 2.1 O espalhamento

O problema de espalhamento trata de um feixe de partículas colimado e monoenergético, nesse caso de elétrons, colidindo com um alvo, sendo tratado aqui como moléculas em fase gasosa. Após a interação entre eles, as partículas são espalhadas e as informações sobre o processo de colisão são coletadas por um detector que está posicionado a uma distância suficiente afastada do alvo. O detector contabiliza o número de partículas que foram espalhadas em um determinado ângulo sólido  $d\Omega$ . Essa medida das partículas coletadas é feita com respeito à direção de incidência do feixe.

Vamos agora estabelecer uma ponte entre teoria e experimento em um processo de colisão. Quando um feixe de partículas, colimado e monoenergético (estrito e com energia bem definida, de tal forma que as interações causadas pelos efeitos de interferência e coerência entre as partículas do feixe podem ser desprezadas), incide sobre um gás, as moléculas que compõem o gás atuam como centros espalhadores. As moléculas do gás estão a grandes distâncias uma das outras quando comparadas com o comprimento de onda de de Broglie do elétron, permitindo

que os efeitos de interferência entre as ondas espalhadas por diferentes moléculas possam ser desprezados. O gás deve possuir baixa densidade (da ordem de  $10^{-9}$  a  $10^{-5}$  g/m<sup>3</sup>), para que sejam desprezados os efeitos de espalhamento múltiplos e, assim, cada molécula do gás se comporta como centro espalhador independente. Com essas condições é então considerado o caso de espalhamento de uma partícula incidente com um alvo molecular, conforme representado na Fig. 2.1.

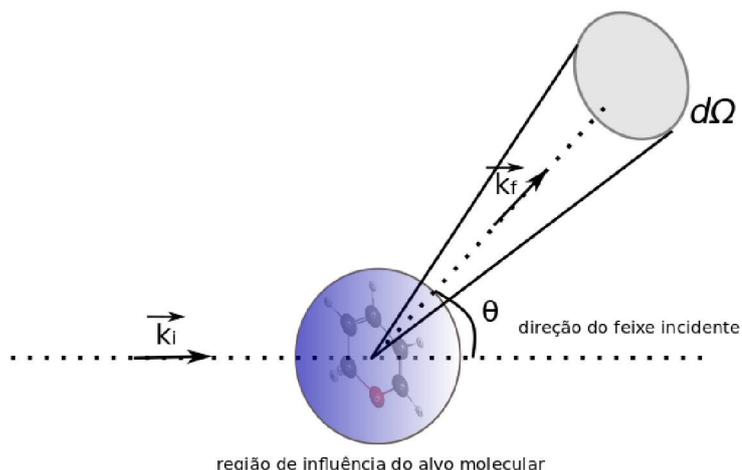


Figura 2.1: Representação de um elétron com momento inicial  $\vec{k}_i$  incidindo em uma molécula alvo estacionária. Logo após a colisão, o elétron do contínuo é espalhado em um ângulo  $\theta$  com respeito à direção de incidência do feixe de elétrons passa a ter um momento final  $\vec{k}_f$ . O elétron espalhado é coletado por um detector dentro de um determinado ângulo sólido  $d\Omega$ .

Após a colisão  $e^-$ -molécula, vários processos podem ocorrer, dentre eles:

- *Espalhamento elástico:* Neste processo ( $e^- + A \rightarrow e^- + A$ ), a molécula alvo ( $A$ ) não sofre qualquer alteração em seus graus de liberdade, ou seja, as energias do elétron incidente e da molécula alvo permanecem as mesmas antes e após a interação.
- *Espalhamento inelástico:* O elétron incidente pode transferir energia para o alvo ( $e^- + A \rightarrow e^- + A^*$ ), resultando no final do processo de interação alguns modos de excitação, sendo eles o de vibração, eletrônico e rotacional. Nesse trabalho trataremos apenas a excitação eletrônica.
- *Ionização:* A energia transferida pelo elétron incidente para a 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 induzir a quebra de ligações químicas na molécula alvo ( $e^- + (AB) \rightarrow e^- + A + B^-$ ).

Como descrito acima, cada possível estado resultante no processo de colisão é denominado canal, podendo esse ser tratado como aberto ou fechado. Todos os possíveis estados finais devem respeitar a conservação da energia dada por:

$$E_{tot} = E_{\Gamma} + \frac{k_{\Gamma}^2}{2} = E_{\Gamma'} + \frac{k_{\Gamma'}^2}{2}, \quad (2.1)$$

sendo  $E_{\Gamma(\Gamma')}$  a energia inicial (final) da molécula,  $k_{\Gamma(\Gamma')}$  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 está aberto durante o processo de colisão, este é tido como um processo multicanal. Neste trabalho, serão apresentados resultados de cálculos para espalhamento elástico e inelástico (especificamente tratando da excitação eletrônica) de elétrons por moléculas.

As análises de interesse (como, por exemplo, ocorrência de ressonâncias, efeito do acoplamento multicanal, entre outros) para os cálculos de espalhamento serão conduzidas a partir dos resultados de seções de choque integrais e diferenciais. Nesse sentido, faz-se oportuno definir a seção de choque diferencial  $\frac{d\sigma_k}{d\Omega}$  como sendo igual ao número de partículas espalhadas  $dn$  por unidade de tempo e por unidade de fluxo incidente  $F_i$ , dentro de um ângulo sólido  $d\Omega$ :

$$dn = \frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{k}_f, \vec{k}_i) F_i d\Omega. \quad (2.2)$$

Também há a relação entre a seção de choque diferencial medida em laboratório e a amplitude de espalhamento  $f_k$  que é obtida teoricamente, dada por:

$$\frac{d\sigma_k}{d\Omega} = \frac{k_f}{k_i} |f(\vec{k}_f, \vec{k}_i)|^2 \quad (2.3)$$

A partir da Eq. (2.3) também é possível obter a seção de choque integral  $\sigma_{int}(k)$ , tal que:

$$\sigma_{int}(k) = \int d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{k}_f, \vec{k}_i). \quad (2.4)$$

## 2.2 Método Multicanal de Schwinger

Foi comentado na seção anterior que as análises de interesse serão feitas a partir das seções de choque de espalhamento, sendo que essas têm relação direta com a amplitude de espalhamento, conforme será visto no decorrer desta seção. Para determinar a amplitude de espalhamento, utilizamos o método multicanal de Schwinger, sendo esse uma extensão do princípio variacional de Schwinger (para maiores detalhes, consultar o Apêndice B.2), e que foi desenvolvido para tratar o espalhamento de baixa energia de elétrons ou pósitrons por moléculas de geometria arbitrária [75].

Iniciamos a discussão descrevendo o Hamiltoniano do sistema da colisão  $e^-$ -molécula, que é dado por:

$$H_{N+1} = H_N + T_{N+1} + V = H_0 + V, \quad (2.5)$$

sendo  $H_N$  o Hamiltoniano eletrônico com  $N$  elétrons do alvo descrito na aproximação de Born-Oppenheimer,  $T_{N+1}$  o operador de energia cinética do elétron e  $V$  o potencial de interação entre o alvo molecular e o elétron incidente. O Hamiltoniano eletrônico é dado por:

$$H_N = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{A=1}^M -\frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} \right] + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (2.6)$$

em que o primeiro termo é o operador de energia cinética do  $i$ -ésimo elétron, o segundo é o operador associado a atração coulombiana entre  $i$ -ésimo elétron e o  $A$ -ésimo núcleo separados pela distância  $|\vec{r}_i - \vec{R}_A|$  e o terceiro termo é o operador de repulsão entre o  $i$ -ésimo elétron e o  $j$ -ésimo elétron separados por uma distância  $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ . O operador de energia cinética do elétron incidente  $T_{N+1}$  é escrito como:

$$T_{N+1} = -\frac{1}{2} \nabla_{N+1}^2, \quad (2.7)$$

e o potencial de interação  $e^-$ -molécula é dado pela seguinte expressão:

$$V = \sum_{A=1}^M \frac{-Z_A}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{R}_A|} + \sum_{j=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_j|}, \quad (2.8)$$

em que  $\vec{R}_A$  são as coordenadas nucleares,  $\vec{r}_j$  as coordenadas eletrônicas e  $\vec{r}_{N+1}$  a coordenada do elétron do contínuo. O primeiro e o segundo termo na equação acima representam a interação elétron-núcleo e a interação elétron-elétron, respectivamente.

Dessa forma, a solução do problema de espalhamento consiste em determinar os autoestados do Hamiltoniano  $H_{N+1}$ , os quais são obtidos como solução da Equação de Schrödinger:

$$\begin{aligned} H_{N+1} |\Psi\rangle &= E |\Psi\rangle \\ \hat{H} |\Psi\rangle &= (E - H_{N+1}) |\Psi\rangle = 0, \end{aligned} \quad (2.9)$$

sendo  $E$  a energia total da colisão.

A solução para a Eq. (2.9) é dada pela Eq. de Lippmann-Schwinger:

$$|\Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)}\rangle = |S_{\vec{k}_{i,f}}\rangle + G_0^{(\pm)} V |\Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)}\rangle, \quad (2.10)$$

em que as autofunções devem satisfazer a condição assintótica para o problema físico de espalhamento, dado por:

$$\begin{aligned} \lim_{|\vec{r}_{N+1}| \rightarrow \infty} \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}) &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} [\Phi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_{N+1}} \\ &+ \sum_{f=1}^{N_{abertos}} f(\vec{k}_f, \vec{k}_i) \Phi_f(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \frac{e^{ik_f r_{N+1}}}{r_{N+1}}], \end{aligned} \quad (2.11)$$

em que  $\Phi_i$  e  $\Phi_f$  são os estados inicial e final do alvo molecular,  $e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_{N+1}}$  é a onda plana incidente,  $f(\vec{k}_f, \vec{k}_i)$  é a amplitude de espalhamento e  $\frac{e^{ik_f r_{N+1}}}{r_{N+1}}$  é uma onda esférica que emerge do alvo. A soma dada em  $f$  até  $N_{abertos}$  (número de canais abertos) garante que todos os possíveis estados energeticamente acessíveis ao alvo molecular sejam incluídos nos cálculos de espalhamento [76].

Na Equação (2.10),  $|\Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)}\rangle$  é a função de onda de espalhamento do sistema de  $(N + 1)$ -partículas,  $|S_{\vec{k}_{i,f}}\rangle$  é uma autofunção do Hamiltoniano livre  $H_0$  e  $G_0^{(\pm)}$  é a função de Green de partícula livre. A Eq. (2.10) é a soma de uma autofunção do Hamiltoniano livre, em que essa corresponde à solução da equação homogênea:

$$H_0 |S_{\vec{k}_{i,f}}\rangle = 0 , \quad (2.12)$$

ou seja, quando  $V = 0$  para a situação em que o alvo molecular não interage com a partícula incidente, mais um termo particular obtido com o método da função de Green.

A autofunção do Hamiltoniano  $H_0$  é dado pelo produto do estado inicial (final) do alvo ( $\Phi_{i,f}$ ) e uma onda plana, ou seja:

$$|S_{\vec{k}_{i,f}}\rangle = |\Phi_{i,f}\rangle \otimes |\vec{k}_{i,f}\rangle . \quad (2.13)$$

A função de Green associada ao Hamiltoniano  $H_0$  é definida como:

$$G_0^{(\pm)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{E - H_0 \pm i\epsilon} , \quad (2.14)$$

em que o fator  $i\epsilon$  é inserido como uma alternativa para contornar os pólos da função de Green (a resolução dos pólos pode ser encontrada na seção 5.2 da referência [5]). O termo positivo “+” do fator  $i\epsilon$  é denominado “*outgoing*” em que expressa a condição de contorno na qual se tem uma onda esférica que evolui a partir do centro espalhador para o espaço ao redor (que representa a situação física de interesse) e o termo negativo “-” é chamado de “*ingoing*” representando uma onda esférica incidente e uma onda plana espalhada.

Ainda na função de Green, podemos projetá-la no subespaço vetorial dado pelo produto dos autoestados do alvo ( $H_N$ ) e da partícula livre ( $T_{N+1}$ ):

$$1_{H_0} = 1_{H_N} \otimes 1_{T_{N+1}} , \quad (2.15)$$

e por definição temos:

$$1_{H_N} = \sum_N^{\dagger} |\Phi_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)\rangle \langle \Phi_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)| , \quad (2.16)$$

em que o símbolo  $\sum$  representa uma soma sobre os estados discretos e uma integração sobre os estados do contínuo do alvo molecular. E

$$1_{T_{N+1}} = \int d^3k |\vec{k}\rangle \langle \vec{k}| . \quad (2.17)$$

Utilizando as Equações (2.1), (2.15)-(2.17) e uma vez que:

$$H_0 |\Phi_N \vec{k}\rangle = \left( E_N + \frac{k^2}{2} \right) |\Phi_N \vec{k}\rangle , \quad (2.18)$$

obtemos a função de Green expandida na base dos autoestados de  $H_0$ :

$$G_0^{(\pm)} = \sum_N^{\dagger} \int d^3k \frac{|\Phi_N \vec{k}\rangle \langle \Phi_N \vec{k}|}{\frac{k_N^2}{2} - \frac{k^2}{2} \pm i\epsilon} . \quad (2.19)$$

Retornando à Equação de Lipmann-Schwinger (2.10) e multiplicando-a pelo potencial  $V$ :

$$\begin{aligned}
V |\Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)}\rangle &= V |S_{\vec{k}_{i,f}}\rangle + VG_0^{(\pm)} V |\Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)}\rangle \\
V |S_{\vec{k}_{i,f}}\rangle &= V |\Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)}\rangle - VG_0^{(\pm)} V |\Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)}\rangle \\
V |S_{\vec{k}_{i,f}}\rangle &= (V - VG_0^{(\pm)} V) |\Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)}\rangle \\
V |S_{\vec{k}_{i,f}}\rangle &= A^{(\pm)} |\Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)}\rangle ,
\end{aligned} \tag{2.20}$$

em que o operador  $A^{(\pm)}$  é dado por:

$$A^{(\pm)} = (V - VG_0^{(\pm)} V) . \tag{2.21}$$

Como será apresentado em detalhes no Apêndice B, a expressão de trabalho para a amplitude de espalhamento é obtida a partir da forma bilinear do princípio variacional de Schwinger e é escrita como:

$$f(\vec{k}_f, \vec{k}_i) = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_m \rangle (d^{-1})_{mn} \langle \chi_n | V | S_{\vec{k}_i} \rangle , \tag{2.22}$$

em que  $d_{mn}$  são elementos de matrizes dados por:

$$d_{mn} = \langle \chi_m | A^{(+)} | \chi_n \rangle . \tag{2.23}$$

Para que seja possível aplicar o princípio variacional no cálculo de espalhamento para obter a expressão da amplitude, a condição:

$$A^{(-)\dagger} = A^{(+)} , \tag{2.24}$$

deve ser satisfeita, para que possa ter:

$$V |S_{\vec{k}_i}\rangle = A^{(+)} |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle \tag{2.25}$$

e

$$V |S_{\vec{k}_f}\rangle = A^{(+)\dagger} |\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}\rangle . \tag{2.26}$$

Retornando a expressão da função  $G_0^{(\pm)}$  presente na Eq. (2.19), tal expressão é inviável computacionalmente, devido aos infinitos estados do contínuo. Para contornar esse problema definimos o operador de projeção sobre os canais abertos do alvo,  $P$ , como sendo:

$$P = \sum_{f=1}^{\text{abertos}} |\Phi_f(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)\rangle \langle \Phi_f(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)| , \tag{2.27}$$

em que  $\Phi_f$  são os autoestados do Hamiltoniano eletrônico do alvo  $H_N$  e os canais são escolhidos dependendo do problema a ser estudado [78].

Aplicando então o operador  $P$  na Equação de Lippmann-Schwinger (2.10), temos que:

$$P |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = |S_{\vec{k}_i}\rangle + G_P^{(+)} V |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle , \tag{2.28}$$

em que já foi considerado  $PS_{\vec{k}_i} = S_{\vec{k}_i}$  e  $G_P^{(+)}$  é a função de Green projetada no espaço definido pelo operador de projeção  $P$  sendo escrito como:

$$PG^{(\pm)} = G_P^{(\pm)} = \sum_{f=1}^{\text{abertos}} \int d^3k \frac{|\Phi_f \vec{k}\rangle \langle \Phi_f \vec{k}|}{\frac{k_f^2}{2} - \frac{k^2}{2} \pm i\epsilon}. \quad (2.29)$$

Realizando esse procedimento perdemos a informação sobre a ionização, já que a função de Green foi projetada no espaço de canais abertos removendo os estados do contínuo.

Partindo da Equação de Lippmann-Schwinger (2.28) projetada nos canais abertos, multiplicando-a pelo potencial  $V$ :

$$\begin{aligned} VP |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle &= V |S_{\vec{k}_i}\rangle + VG_P^{(+)}V |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle, \\ VP |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle - VG_P^{(+)}V |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle &= V |S_{\vec{k}_i}\rangle, \\ A^{(+)} |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle &= V |S_{\vec{k}_i}\rangle, \end{aligned} \quad (2.30)$$

em que foi definido  $A^{(+)} = VP - VG_P^{(+)}V$ .

Porém, perde-se a igualdade  $A^{(+)\dagger} = A^{(-)}$ , ou seja, perdemos a garantia da estabilidade variacional para a amplitude de espalhamento, pois em geral,  $[V, P] \neq 0$  (o operador  $VP$  deixa de ser Hermitiano). Para contornar esse problema, se faz necessário construir uma nova expressão para o operador  $A^{(+)}$ , em que será preciso recuperar a informação inclusa no espaço complementar ao espaço gerado pelo operador  $P$ . Então define-se o projetor  $(1 - aP)$ , em que  $a$  é um parâmetro que será definido posteriormente. Seguimos separando a função de onda  $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$  em dois termos, o primeiro termo projetado no espaço de canais abertos e o segundo projetado no espaço dos canais fechados, temos:

$$|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = aP |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle + (1 - aP) |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle \quad (2.31)$$

impondo que esta satisfaça a Equação de Schrödinger:

$$\hat{H} |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = \hat{H} \left[ aP |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle + (1 - aP) |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle \right] = 0. \quad (2.32)$$

Em seguida, utilizando a Eq. (2.28) na Eq. (2.32), temos:

$$\hat{H} \left[ a \left( |S_{\vec{k}_i}\rangle + G_P^{(+)}V |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle \right) + (1 - aP) |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle \right] = 0. \quad (2.33)$$

Utilizando as relações:

$$[H_0, P] = 0 \quad (2.34)$$

$$\hat{H}P |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = \frac{1}{2} [\hat{H}_0P + P\hat{H}_0] |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle - VP |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle, \quad (2.35)$$

em que  $\hat{H}_0 = E - H_0$ , e após algumas manipulações algébricas (conforme a referência [70]) obtemos:

$$A^{(+)} |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = V |S_{\vec{k}_i}\rangle \quad (2.36)$$

e o operador  $A^{(+)}$  passa a ter uma nova expressão, agora sendo dado por:

$$A^{(+)} = \frac{1}{2} (PV + VP) - VG_P^{(+)}V + \frac{1}{a} \left[ \hat{H} - \frac{a}{2} (\hat{H}P + P\hat{H}) \right]. \quad (2.37)$$

Através da nova expressão obtida para o operador  $A^{(+)}$  presente na Eq. (2.37) e, juntamente com a Eq. (2.36) garantimos a condição de estabilidade variacional  $A^{(-)\dagger} = A^{(+)}$  para qualquer valor de  $a$ , desde que sejam utilizadas funções de quadrado integrável ( $L^2$ ) nos elementos de matriz. Porém, essa condição não é satisfeita para funções que não sejam de quadrado integrável [70]. A origem desse problema está nos elementos de matriz do operador:

$$\frac{1}{a} \left[ \hat{H} - \frac{a}{2} (\hat{H}P + P\hat{H}) \right] \quad (2.38)$$

que envolvem 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 [78]. Para contornar esse problema, os elementos de matriz do operador presentes na Eq. (2.38) que envolvem funções que não sejam quadraticamente integráveis devem ser nulos. Deste modo, é preciso que o parâmetro  $a$  assumo o valor  $a = N + 1$ , para que a condição de estabilidade seja satisfeita ( $A^{(+)\dagger} = A^{(-)}$  - para maiores detalhes consultar as referências [22, 71] - garantindo assim o uso do método variacional para obter a amplitude de espalhamento.

Através da forma bilinear do princípio variacional de Schwinger<sup>1</sup>, podemos obter uma nova expressão para a amplitude de espalhamento. Partindo da Eq. (B.34) (nota de rodapé 1) expandindo a função de onda  $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$  e  $\langle\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}|$  em um conjunto conhecido de funções de base e de quadrado integrável  $\{|\chi_m\rangle\}$  (será visto posteriormente que a função de onda é construída como o produto antisimetrizado do estado do alvo e uma função de uma partícula):

$$|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = \sum_m a_m(\vec{k}_i) |\chi_m\rangle, \quad (2.39)$$

e

$$\langle\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}| = \sum_n a_n^*(\vec{k}_f) \langle\chi_n|, \quad (2.40)$$

e impondo a condição que a amplitude de espalhamento  $[f]$  seja estacionária com relação a variações nos coeficientes  $a_m(\vec{k}_i)$  e  $a_n^*(\vec{k}_f)$  (para mais detalhes, consultar o Apêndice B.2):

$$\frac{\partial[f]}{\partial a_m^{(+)}(\vec{k}_i)} = 0, \quad \frac{\partial[f]}{\partial a_n^{(-)}(\vec{k}_f^*)} = 0, \quad (2.41)$$

obtemos assim a expressão de trabalho para amplitude de espalhamento, sendo dada por:

$$f_{\vec{k}_f, \vec{k}_i} = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_m \rangle (d^{-1})_{mn} \langle \chi_n | V | S_{\vec{k}_i} \rangle, \quad (2.42)$$

em que os elementos de matriz  $d_{mn}$  são escritos como:

$$d_{mn} = \langle \chi_m | A^{(+)} | \chi_n \rangle, \quad (2.43)$$

---

<sup>1</sup> $[f] = -(2\pi)^2 [\langle S_{\vec{k}_f} | V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle + \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle - \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle]$

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

$$A^{(+)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(+)}V + \frac{1}{N+1} \left[ \hat{H} - \frac{N+1}{2} (\hat{H}P + P\hat{H}) \right]. \quad (2.44)$$

## 2.3 Os níveis das aproximações nos cálculos de espalhamento

Após realizada a descrição do método multicanal de Schwinger, se faz necessário discutir a forma das funções de base empregadas nos cálculos de espalhamento. O conjunto de funções de base  $|\chi\rangle$  é denominado espaço de configurações de  $(N+1)$ -partículas e cada função é denominada configuração. O espaço de configurações estabelece o nível de aproximação de um cálculo de espalhamento.

Dessa forma, nessa seção realizamos a descrição de dois níveis de aproximação para o espalhamento de elétrons por moléculas, a saber, as aproximações estático-troca (SE, do inglês *Static-Exchange*) e estático-troca mais polarização (SEP, do inglês *Static-Exchange plus Polarization*) para os casos elástico e eletronicamente inelásticos.

### 2.3.1 Aproximação estático-troca

Na aproximação estático-troca as interações consideradas são a coloumbiana, dada pelo potencial estático proveniente da interação entre os elétrons e os núcleos do alvo molecular com o elétron incidente e os efeitos de troca entre o elétron incidente e cada um dos elétrons da molécula. Esse último termo tem origem na antissimetria da função de onda, introduzida com o objetivo de respeitar o princípio de exclusão de Pauli.

O operador de projeção nessa aproximação possui um único termo, que é dado por:

$$P = |\Phi_1\rangle \langle \Phi_1|, \quad (2.45)$$

termo este representando o estado fundamental da molécula alvo.

Conforme dito anteriormente, as funções que compõem o espaço de configurações são obtidas como sendo o produto de uma função que representa o alvo molecular e outra que representa o elétron do contínuo. No caso da aproximação estático-troca, o elétron interage com uma configuração estática da nuvem eletrônica molecular no estado fundamental. Assim, o espaço de configurações é construído como:

$$|\chi_m\rangle = \mathcal{A}_{N+1} |\Phi_1\rangle \otimes |\varphi_m\rangle \quad (2.46)$$

sendo  $|\Phi_1\rangle$  o estado fundamental do alvo,  $|\varphi_m\rangle$  é a função que representa o elétron do contínuo, denominado orbital de espalhamento e  $\mathcal{A}_{N+1}$  é o operador de antissimetrização de  $(N+1)$ -elétrons, que é dado por:

$$\mathcal{A}_{N+1} = \frac{1}{\sqrt{(N+1)!}} \sum_{q=1}^{(N+1)!} \epsilon_q \mathbf{Q}, \quad (2.47)$$

em que  $\epsilon_q$  é o sinal de permutação e  $\mathbf{Q}$  é o operador de permutação. O spin total das configurações resulta num acoplamento dubleto ( $1/2$ ), uma vez que é acoplado o spin da molécula de camada fechada ( $S = 0$ , singleto) com o spin do elétron incidente ( $s = 1/2$ ), resultando no spin total da configuração  $S = 0 + 1/2 = 1/2$ .

Nessa aproximação é considerado apenas o estado fundamental para a descrição do alvo molecular, não levando em conta a distorção da nuvem eletrônica que ocorre devido a presença

do campo elétrico do elétron incidente. Em outras palavras, a nuvem eletrônica da molécula permanece “congelada” antes e depois do processo de colisão. Esse nível de aproximação é válido para energias maiores do que aproximadamente 10 eV, pois nessa faixa de energia a energia cinética do elétron incidente é alta o suficiente para diminuir o tempo de colisão, não havendo tempo para ocorrer uma deformação significativa da nuvem eletrônica da molécula. Porém, em mais baixas energias a descrição do efeito de polarização é essencial. Dessa forma, a aproximação SE não descreve adequadamente o problema de espalhamento, pois nessa faixa de energia o elétron incidente passa mais lentamente pela região da molécula, havendo então a necessidade da polarização ser bem descrita.

### 2.3.2 Aproximação estático-troca mais polarização

Como visto anteriormente a descrição dos efeitos de polarização em baixas energias é essencial. Para isso, recorreremos ao nível de aproximação estático-troca mais polarização, no qual considera-se a deformação da nuvem eletrônica do alvo devido à presença do elétron do contínuo.

O operador  $P$  é o mesmo apresentado na aproximação estático-troca, porém o espaço de configurações  $|\chi_{im}\rangle$  é aumentado por configurações da forma:

$$|\chi_{im}\rangle = \mathcal{A}_{N+1} [|\Phi_i\rangle \otimes |\phi_m\rangle] , \quad (2.48)$$

sendo  $|\Phi_i\rangle$  uma excitação virtual<sup>2</sup> simples do alvo, de um orbital ocupado (orbital de buraco), no estado fundamental, para um orbital virtual desocupado (orbital de partícula),  $|\phi_m\rangle$  é um orbital de espalhamento e  $\mathcal{A}_{N+1}$  é o operador de antissimetização. Cada excitação do alvo pode ter estado de spin total singleto ( $S = 0$ ) ou tripleto ( $S = 1$ ). Como o alvo molecular é descrito como camada fechada, a adição do elétron incidente impõe que o spin global do sistema de  $N + 1$  elétrons seja dubleto, dessa forma apenas configurações com multiplicidade dubleto são consideradas no espaço de configurações.

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

Um dos critérios utilizados para construir o espaço de configurações é satisfazer a seguinte equação:

$$\epsilon_{par} - \epsilon_{bur} + \epsilon_{esp} < \Delta , \quad (2.49)$$

sendo  $\epsilon$  a energia dos orbitais de partícula (*par*), buraco (*bur*) e espalhamento (*esp*); e  $\Delta$  é o valor de corte em energia [79]. Esse critério seleciona diretamente as configurações.

Em resumo, o efeito de polarização ocorre devido a repulsão coulombiana entre os elétrons da molécula e o elétron incidente e, a atração do elétron incidente com os núcleos da molécula. Os orbitais utilizados nessa aproximação são diferentes dos orbitais virtuais utilizados na aproximação SE, pois esses não fornecem uma boa descrição para estados excitados. Os orbitais empregados nessa aproximação são os orbitais virtuais melhorados (IVOs, do inglês *Improved Virtual Orbitals* [80]), pois esses descrevem de maneira aproximada os estados excitados da molécula, conforme descrito em mais detalhes no Apêndice 2.5.

---

<sup>2</sup>São dadas como virtuais por serem energeticamente inacessíveis, visto que o elétron retorna para o contínuo e o alvo molecular retorna ao seu estado fundamental e simples pois não há interação com o estado fundamental, conforme descreve o teorema de Brillouin [74].

## 2.4 Acoplamento multicanal via estratégia MOB-SCI

Nas discussões precedentes abordamos exclusivamente o canal elástico, considerando apenas o estado fundamental do alvo molecular como possível estado final. Nesta seção, começamos a discutir a inclusão de estados excitados que pertencem aos canais abertos nos cálculos de espalhamento. É importante ressaltar que neste trabalho estamos interessados em excitações eletrônicas, e cada estado final que se torna energeticamente acessível é considerado como um canal.

A necessidade de estabelecer um critério para a inclusão do acoplamento multicanal em estudos de colisões entre elétrons e moléculas é de extrema importância, mas também desafiadora. Em outras palavras, a escolha de quantos e quais canais devem ser considerados nos cálculos das seções de choque de espalhamento (incorporados no operador de projeção  $P$ ) desempenha um papel fundamental, onde o operador  $P$  é construído como:

$$P = \sum_{f=1}^{N_{abertos}} |\Phi_f\rangle \langle \Phi_f| , \quad (2.50)$$

em que  $|\Phi_f\rangle$  são os estados do alvo, sendo que para  $f = 1$  representa o estado fundamental da molécula e para  $f > 1$  representa um estado eletronicamente excitado, e a soma corre sobre todos os  $N_{abertos}$  possíveis canais abertos. A energia de impacto do elétron incidente e os limiares de excitação, ou *thresholds*, dos estados excitados determinam quais canais devem ser considerados como abertos nos cálculos de espalhamento.

O desafio associado à seleção de estados eletronicamente excitados, tanto em termos de quantidade quanto daqueles que devem ser incluídos nos cálculos de espalhamento para abordar o acoplamento multicanal, se torna consideravelmente mais complexo ao lidar com sistemas poliatômicos. Isso se deve ao fato de que esses sistemas apresentam uma alta densidade de estados eletrônicos, resultando em um aumento significativo no número de canais abertos durante os processos de excitação eletrônica da molécula-alvo. Esse aumento torna-se evidente à medida que a energia do elétron incidente ultrapassa os primeiros limiares. A inclusão de todos os estados que se tornam energeticamente acessíveis à molécula-alvo durante o processo de colisão pode ser inviável do ponto de vista computacional, devido ao considerável aumento nas demandas de memória e tempo de processamento. Portanto, dada a limitação existente quanto à quantidade de canais que podem ser efetivamente incorporados no processo multicanal, torna-se essencial definir alguns critérios para selecionar os estados excitados.

O estado fundamental da molécula-alvo é representado em nível Hartree-Fock. Em uma versão anterior da implementação computacional do método multicanal de Schwinger, os estados excitados eram descritos, através da aproximação dos orbitais IVOs [23]. Nessa abordagem, os estados excitados são construídos a partir de um par buraco-partícula específico e um determinado acoplamento de spin (singleto ou tripleto). Esse conjunto de orbitais IVOs é utilizado ao longo de todo o cálculo computacional. Como resultado, excitações que envolvem outros orbitais ou que apresentam acoplamentos de spin diferentes daqueles inicialmente definidos na construção dos orbitais IVOs são, em sua maioria, inadequadamente representadas. Um exemplo ilustrativo é apresentado na Tabela 2.1, adaptada da referência [23]. Na primeira coluna, são listados dois estados excitados da molécula  $H_2$ . Na segunda coluna, são apresentados os resultados obtidos ao utilizar orbitais IVOs para descrevê-los, com o acoplamento de spin correspondente indicado entre parênteses, seguindo a nomenclatura de singleto (S) e tripleto (T). As terceira e quarta colunas mostram as comparações obtidas por meio de cálculos de interação de configurações (CI, do inglês *Configuration Interaction*) e os resultados experimentais, respectivamente.

Tabela 2.1: Energia de excitação vertical para as transições  $X^1 \Sigma_g^{(+)} \rightarrow b^3 \Sigma_u^{(+)}$  e  $X^1 \Sigma_g^{(+)} \rightarrow B^1 \Sigma_u^{(+)}$  da molécula de  $H_2$  (energias em eV). Tabela adaptada da referência [23].

| Estado               | SMC (IVO)             | CI         | Experimental |
|----------------------|-----------------------|------------|--------------|
| $b^3 \Sigma_u^{(+)}$ | 9,98 (T) - 11,51 (S)  | 10,62 [81] |              |
| $B^1 \Sigma_u^{(+)}$ | 14,58 (T) - 12,74 (S) | 12,75[82]  | 11,19 [83]   |

A partir dos resultados apresentados na Tabela 2.1, observa-se que o valor obtido para o estado  $b^3 \Sigma_u^{(+)}$  ao qual foi utilizado acoplamento de spin tripleto é próximo do valor obtido pelo cálculo CI, diferente do que ocorre quando é utilizado um IVO com acoplamento de spin singleto. Por outro lado, quanto é utilizado um IVO com acoplamento de spin singleto para descrever o estado  $B^1 \Sigma_u^{(+)}$  o valor obtido concorda bem com o obtido pelo cálculo CI e não é visto bom acordo com o resultado obtido utilizando um IVO com acoplamento de spin tripleto.

Para obter uma boa descrição da excitação eletrônica por impacto de elétrons, é fundamental que os estados incluídos no espaço dos canais acoplados sejam adequadamente representados. No entanto, como ilustrado no exemplo anterior, a aproximação IVO apresenta limitações, uma vez que restringe a escolha de apenas um conjunto de estados com o mesmo acoplamento de spin (escolhendo apenas 1 orbital de buraco), impossibilitando assim uma descrição precisa de todos os estados envolvidos.

Para contornar os problemas descritos acima, a Professora Romarly Fernandes da Costa, em sua tese de doutorado e orientada pelos professores Paixão e Lima [23, 84, 85], propuseram uma estratégia baseada no uso de uma base mínima de orbitais para o cálculo de interações de configurações para excitações simples do alvo. Tal estratégia, denominada MOB-SCI (do inglês, *Minimal Orbital Basis for Single-Excitation Configuration Interactions*), já está bem consolidada na literatura e tem fornecido resultados satisfatórios na descrição e estudo de vários sistemas [78]. Embora o método FSCI seja adequado para cálculos de estrutura eletrônica e ofereça uma solução precisa para excitações simples, ele se torna impraticável quando se trata de cálculos de espalhamento. Isso ocorre devido à necessidade de calcular a amplitude de espalhamento para cada canal individual, o que resultaria em cálculos de espalhamento que seriam computacionalmente impossíveis de serem realizados.

Através da estratégia MOB-SCI, torna-se possível obter uma descrição satisfatória dos estados excitados moleculares que constituem o espaço de canais acoplados, utilizando uma base mínima de orbitais em comparação com o cálculo FSCI. Em resumo, o processo inicia-se com a obtenção de um espectro de energia dos estados excitados do sistema alvo por meio de um cálculo FSCI, no qual a função de onda para um sistema de  $N$ -elétrons é expressa da seguinte forma<sup>3</sup>:

$$|\Phi_{\text{CIS}}\rangle = C_1 |\Phi_1\rangle + \sum_{a,r} C_a^r |\Phi_a^r\rangle, \quad (2.51)$$

o primeiro termo é o estado de referência Hartree-Fock, o segundo termo é composto pelos determinantes que diferem do estado HF por uma excitação simples e os coeficientes ( $C_1$  e  $C_a^r$ ) são parâmetros variacionais. O Hamiltoniano eletrônico é diagonalizado nesta base com o intuito de obter os estados excitados e seus respectivos coeficientes. A diagonalização fornece a energia do estado fundamental e aproximações para as energias dos estados excitados, juntamente com os autoestados (combinações de determinantes de excitações simples). Os coeficientes de expansão estão relacionados com a contribuição de cada par buraco-partícula (BP) para um dado estado excitado. Uma das limitações em utilizar excitações simples é a ausência de correlação, conforme

<sup>3</sup>Para mais detalhes desse tipo de cálculo consultar o Apêndice A

o teorema de Brillouin, os determinantes de excitações simples não interagem com o estado de referência  $\Phi_1$ , ou seja:

$$\langle \Phi'_a | H_N | \Phi_1 \rangle = 0 . \quad (2.52)$$

Desta forma as excitações simples não alteram a energia do estado de referência e a correlação só será incluída a partir das excitações duplas. Porém as excitações simples  $|\Phi'_a\rangle$  interagem com as excitações duplas  $|\Phi_{ab}^{rs}\rangle$  que por sua vez interagem com o estado de referência  $|\Phi_1\rangle$  [74].

A etapa subsequente compreende a identificação dos pares BP associados aos coeficientes obtidos através da diagonalização do FSCI, que contribuem significativamente na descrição do estado excitado selecionado. Em outras palavras, é feita a seleção de um conjunto de determinantes de Slater (cada par buraco-partícula representa um determinante de Slater) para representar de maneira precisa os primeiros estados eletronicamente excitados obtidos a partir do cálculo FSCI. Essa seleção é baseada no módulo quadrado dos coeficientes de cada determinante. Uma vez selecionados os pares BP, eles são incorporados na abordagem MOB-SCI. Nesse método, diagonalizamos o Hamiltoniano do sistema-alvo  $H_N$  mais uma vez, obtendo um novo espectro de energia semelhante ao obtido no cálculo FSCI. A escolha do conjunto específico de pares BP depende do número de estados excitados a serem descritos e/ou de critérios energéticos. Por exemplo, os pares podem ser selecionados de modo a incluir todos os estados excitados com energias abaixo de um determinado limiar (essa estratégia denominada TCIS [76], do inglês *Truncated Configuration Interaction with Single excitations*, fuge do escopo desse trabalho), ou podem ser escolhidos para descrever um ou mais estados excitados da molécula-alvo. A vantagem fundamental dessas estratégias é que agora podemos incluir simultaneamente no cálculo de espalhamento estados com diferentes acoplamentos de spin, os quais serão igualmente bem representados, superando assim as limitações da técnica que utiliza orbitais IVOs.

## 2.5 Orbitais virtuais melhorados

Nesta seção apresentaremos os orbitais utilizados neste trabalho para a obtenção do espectro de estados excitados e para a descrição da aproximação SEP, sendo eles os orbitais virtuais melhorados (IVOs, do inglês *Improved Virtual Orbitals*) [80].

Primeiramente, vale notar que ao realizar o cálculo da estrutura eletrônica do alvo molecular no estado fundamental através do método Hartree-Fock, além de gerar os  $N/2$  orbitais moleculares ocupados pelos  $N$ -elétrons presentes na molécula também, são gerados orbitais desocupados com autovalores positivos (VOs, do inglês *Virtual Orbitals*). Esses orbitais desocupados surgem pelo fato que a base utilizada na expansão dos orbitais espaciais geram um número maior de orbitais do que os  $N/2$  orbitais necessários para a distribuição dos elétrons na molécula, produzindo então  $(K - N/2)$  orbitais desocupados, sendo  $K$  o número total de orbitais gerados. Poderíamos, a princípio, utilizar os VOs obtidos no cálculo de estrutura eletrônica do alvo para representar os orbitais de partícula e de espalhamento para descrever os efeitos de polarização. No entanto, esses orbitais não fornecem uma boa representação para os estados excitados do alvo molecular, pois são gerados no campo de  $N$ -elétrons. Isso se deve pois se alocarmos um elétron em um orbital do tipo VO, o sistema tratará de um estado do sistema com  $(N + 1)$ -elétrons. Conforme o teorema de Koopmans [74], a energia necessária para adicionar um elétron a um sistema de  $N$  elétrons corresponde ao negativo do autovalor de energia do orbital desocupado no qual o elétron será adicionado. Buscando uma melhor descrição dos estados excitados, conseqüentemente descrevendo os efeitos de polarização, de uma molécula com  $N$ -elétrons, uma alternativa é o uso de orbitais gerados em um campo de  $(N - 1)$ -elétrons, que é o caso dos orbitais virtuais melhorados (IVOs, do inglês *Improved Virtual Orbitals*) [80].

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 singleto ou tripleto [80, 78]. Esse novo conjunto de orbitais é adequado 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.

### 2.5.1 Acoplamento multicanal e o espaço de configurações

Após a descrição dos estados eletronicamente excitados a partir da estratégia MOB-SCI, partimos para o cálculo de espalhamento. O espaço de configurações no cálculo que considera a inclusão do efeito de acoplamento multicanal é construído como:

$$|\chi_m\rangle = \mathcal{A}_{N+1} |\Phi_a^r\rangle \otimes |\phi_m\rangle, \quad r = 1, \dots, N_{abertos}, \quad (2.53)$$

em que  $|\Phi_a^r\rangle$  representa o alvo num determinado estado excitado e é o mesmo conjunto de determinantes de Slater de excitações simples utilizados na abordagem MOB-SCI.  $\mathcal{A}_{N+1}$  é o operador de antissimetriação e  $|\phi_m\rangle$  é o orbital de espalhamento.

## 2.6 Fenômenos no espalhamento de elétrons por moléculas

No espalhamento em baixas energias pode ocorrer um processo muito importante durante a interação  $e^-$ -molécula, que corresponde ao aparecimento de uma ressonância na seção de choque caracterizando a formação de um íon temporário negativo. Esse fenômeno ocorre devido à captura temporária do elétron do contínuo em algum orbital desocupado da molécula alvo [69, 86]. A ressonância pode ser classificada como sendo de forma, caroço excitado ou de Feshbach.

Através da Fig. 2.2, pode-se explicar a formação da ressonância de forma. Na Fig. 2.2 tem-se um potencial efetivo ( $V_{efet}$ ), que é dado pela soma das contribuições devido à barreira de momento angular ( $l(l + 1)/r^2$ ) e uma parte atrativa  $-V_0$ . 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 e em baixa energia.

Na ressonância de caroço excitado, a captura do elétron ocorre em um orbital vazio da molécula alvo, como na ressonância de forma. O que difere é que ele vem acompanhado de uma excitação do alvo, sendo a ressonância classificada agora como sendo de “muitas partículas”. 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*, denominada 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 [69, 87]. A representação esquemática que corresponde à explicação deste fenômeno é apresentada na Fig. 2.3.

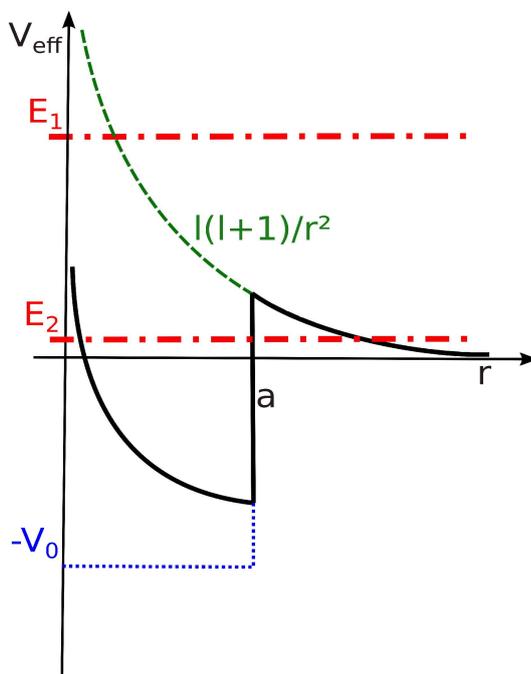


Figura 2.2: Esquema da ocorrência da ressonância devido ao potencial efetivo.

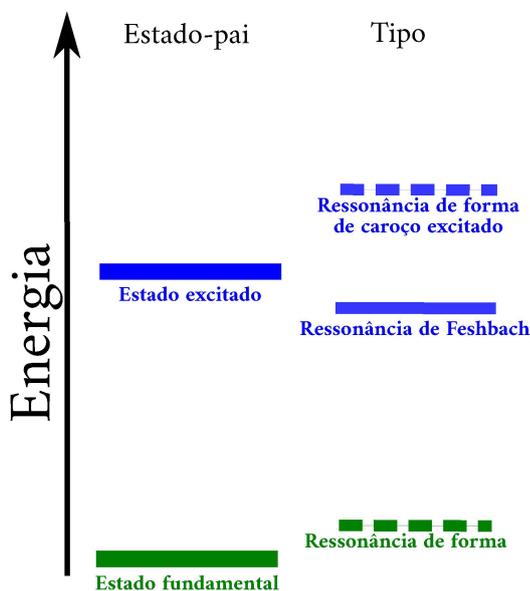


Figura 2.3: Representação pictórica dos diferentes tipos de ressonância. Ao lado esquerdo têm-se os estados fundamental e um estado excitado do alvo molecular. A direita apresenta três tipos de ressonâncias associadas ao estado do alvo sendo: de forma, de Feshbach e de caroço excitado.

No estudo de espalhamento de elétrons por moléculas, um dos objetivos é identificar e caracterizar essas ressonâncias, as quais se manifestam através do aparecimento de estruturas pronunciadas (picos) nas seções de choque. A energia na qual essas estruturas estão centradas, corresponde à energia da ressonância. A ressonância tem tempo de vida da ordem de  $10^{-15}$  a  $10^{-10}$  s [69, 87], 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 [22]).

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

$$\Delta E \Delta t \approx \hbar, \quad (2.54)$$

sendo  $\Delta E$  a largura da ressonância  $\Gamma$ , e  $\Delta t$  o intervalo de tempo, ou o tempo de vida da ressonância  $\tau$ , como pode ser visto na Fig. 2.4. Reorganizando-se os termos, têm-se:

$$\tau \approx \frac{\hbar}{\Gamma}, \quad (2.55)$$

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 [5]. Ainda na Fig. 2.4, a ressonância tem a característica de uma curva *lorentziana*, em que  $E$  é o pico, em energia, da posição da ressonância.

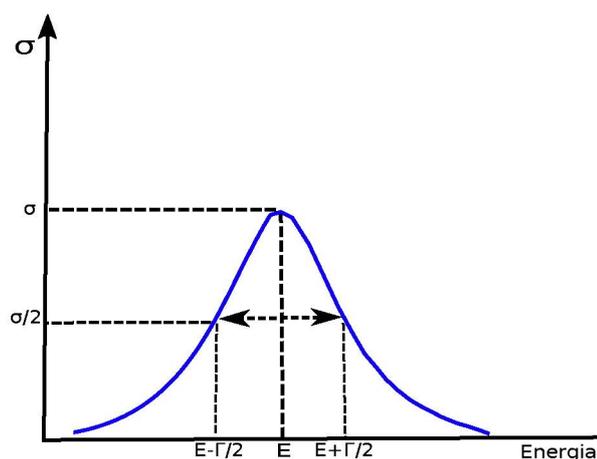


Figura 2.4: Representação de uma ressonância na seção de choque integral. (Figura adaptada da referência [5].)

Também é possível estimar a posição da ressonância de forma através de relações empíricas de escala [88], comumente chamadas de “leis de escala”. Essas leis de escala relacionam a energia em que ocorre a ressonância de forma, obtida experimentalmente, com a energia do orbital vazio, via teorema de Koopmans. O teorema sugere que a adição de um elétron de um sistema é efetivamente equivalente a considerar a energia do orbital molecular correspondente [74, 88]. Tais resultados são obtidos através de cálculos de estrutura eletrônica. Mais precisamente:

$$VAE = m \times VOE + b, \quad (2.56)$$

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 de mais baixa energia, 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 a partir da referência [88], sendo  $m = 0,64795$  e  $b = -1,4298$ .

Conforme a energia de impacto do elétron aumenta, além do efeito da polarização, outros canais se tornam energeticamente acessíveis e os efeitos causados pela abertura e a inclusão desses canais nos cálculos de espalhamento passam a dominar a seção de choque, sendo tal fenômeno denominado de efeito do acoplamento multicanal. Para explicar esse efeito, partimos da Eq. (2.2), que relaciona a seção de choque diferencial com o número de partículas espalhadas por unidade tempo e o fluxo de partículas incidentes. O número de partículas espalhadas por unidade de tempo pode ser escrito como:

$$dn = \frac{J_f r^2 d\Omega}{t}, \quad (2.57)$$

em que  $J_f$  é a densidade de corrente de probabilidade associada com as partículas espalhadas,  $r^2 d\Omega$  é área infinitesimal para a qual as partículas são espalhadas e  $t$  é o tempo. O fluxo incidente está associado com a densidade de probabilidade de partículas incidentes ( $J_i$ ) por:

$$F_i = \frac{J_i}{t}, \quad (2.58)$$

de modo que obtemos a relação da seção de choque diferencial com as densidades de probabilidade de partículas espalhadas e incidentes:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{k}_f, \vec{k}_i) = \frac{J_f r^2}{J_i}. \quad (2.59)$$

Cada canal está associado a uma seção de choque e cada seção de choque está associada a uma corrente de probabilidade. Se a corrente de probabilidade diminui, conseqüentemente a seção de choque correspondente também irá diminuir. Isso se deve ao fato de que a densidade de corrente  $\vec{J}$  respeita a equação da continuidade:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J} = 0, \quad (2.60)$$

com  $\vec{J}$  dado por:

$$\vec{J} = \frac{\hbar^2}{2mi} \text{Re}(\Psi^* \nabla \Psi), \quad (2.61)$$

em que  $\Psi$  é a função de onda de espalhamento.

À medida que a energia de impacto do elétron aumenta, mais canais tornam-se energeticamente acessíveis. Incorporar esses canais como abertos nos cálculos de espalhamento introduz o efeito de acoplamento multicanal e a competição pelo fluxo de probabilidade aumenta, conseqüentemente diminui o fluxo que define cada seção de choque que já estavam abertos, acarretando na diminuição da magnitude da seção de choque. A influência desse efeito torna-se mais proeminente em energias mais altas.

Uma analogia clássica desse efeito é apresentada na Figura 2.5. Inicialmente, caso os canos fossem equiprováveis, temos um fluxo de água com apenas a) dois canos de escoamento abertos, toda a água flui exclusivamente por esses dois canais. Agora, b) à medida que mais canos de escoamento são abertos, a água é distribuída entre os diferentes canos, que competem cada vez mais entre si pelo fluxo incidente de água. Como resultado, os canos originais que inicialmente recebiam toda a água podem experimentar uma redução na intensidade do fluxo, pois parte dela agora é desviada para outros canos de escoamento que agora se encontram abertos. Essa analogia

com uma tubulação de água reflete a competição pelo fluxo na seção de choque à medida que mais canais são considerados, levando a uma redução na magnitude das seções de choque.

É importante comentar que há trabalhos na literatura que utilizam de potenciais modelo para simular o roubo de fluxo devido aos canais inelásticos, como na Referência [89].

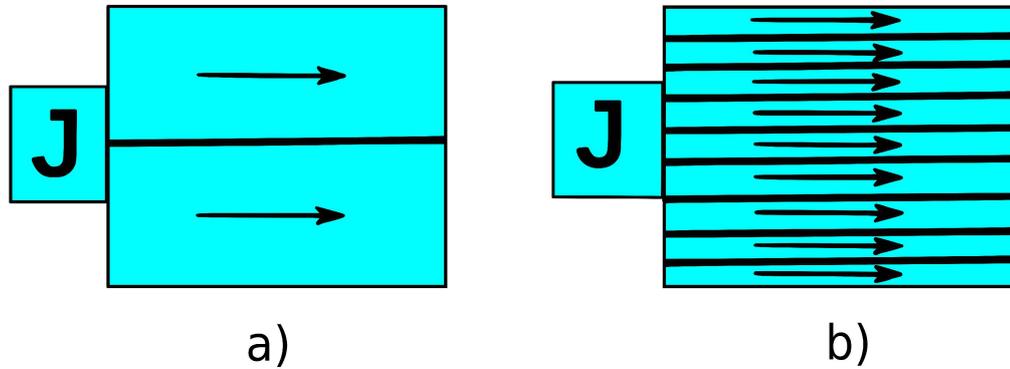


Figura 2.5: Representação pictórica do efeito do acoplamento multicanal. a) Inicialmente temos um fluxo de água escoando por dois canais. b) Situação na qual são incluídos mais canais para escoar o fluxo inicial, de modo que há uma redução de fluxo devido a quantidade de canais que foram incluídos.

## 2.7 Efeito do potencial de dipolo elétrico

Nesta seção serão tratados os efeitos que ocorrem em 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  $L^2$  utilizadas no método SMC, esse efeito é truncado pelo curto alcance destas funções, havendo uma boa descrição apenas na região próxima da molécula. O potencial de dipolo da molécula tem contribuições significativas a baixos ângulos de espalhamento e a baixas energias [78].

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 [90, 91]. Assim, a amplitude de espalhamento que leva em consideração o dipolo é dada por:

$$f^{FBA}(\vec{k}_f, \vec{k}_i) = 2i \frac{\vec{D} \cdot (\vec{k}_i - \vec{k}_f)}{|\vec{k}_i - \vec{k}_f|^2}, \quad (2.62)$$

sendo  $\vec{D}$  o momento de dipolo da molécula,  $\vec{k}_i$  e  $\vec{k}_f$  os momentos inicial e final do elétron incidente, respectivamente.

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

$$f(\vec{k}_f, \vec{k}_i) = \sum_{l=0}^{l_{SMC}} \sum_{m=-l}^{+l} \left( f_{lm}^{SMC}(\vec{k}_f, k_i) - f_{lm}^{FBA}(\vec{k}_f, k_i) \right) Y_{lm}(\hat{k}_f) + f^{FBA}(\vec{k}_f, \vec{k}_i), \quad (2.63)$$

sendo  $f_{lm}^{SMC}$  e  $f_{lm}^{FBA}$  as amplitudes obtidas através da expansão em ondas parciais. Na Equação (2.62), 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 ou, 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 de maneira significativa 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 aproximadamente  $20^\circ$ , onde o efeito devido ao dipolo torna-se desprezível.

Para explicar-se o porquê da influência significativa de  $l$ 's grandes no problema de espalhamento, será utilizada a teoria semi-clássica. Na Fig. 2.6 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  $\theta$  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 [92], de modo que quando  $b$  tende a  $R$ ,  $\theta$  tende a zero, como mostra a Fig. 2.6.

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

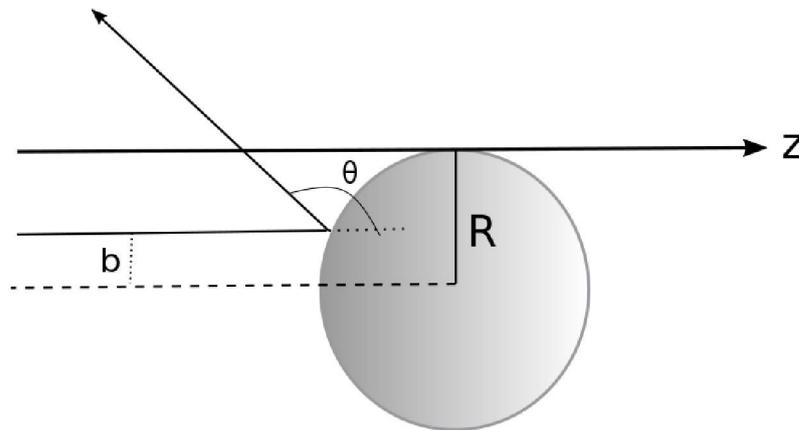


Figura 2.6: Representação do espalhamento por uma esfera rígida, sendo  $R$  o raio da esfera,  $b$  o parâmetro de impacto da partícula incidente (linha cheia) e  $\theta$  é o ângulo de espalhamento.

momento linear da partícula é  $\vec{p}$ , o vetor posição é  $\vec{r}$ ,  $p$  e  $r$  são os módulos do momento linear e o vetor posição, respectivamente, e  $\alpha$  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:

$$b = \frac{L}{p} = \frac{\sqrt{l(l+1)}\hbar}{\hbar k} \sim \frac{l}{k}, \quad (2.64)$$

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.

## Capítulo 3

# Espalhamento de elétrons pela molécula de pirazina: acoplamento multicanal e excitação eletrônica

### 3.1 Introdução

Neste capítulo apresentamos os resultados para o espalhamento de elétrons pela molécula de pirazina, cuja estrutura molecular é mostrada na Fig. 3.1. Trata-se de um aza-derivado da molécula de benzeno, caracterizado como um heterociclo aromático contendo dois átomos de nitrogênio. Esse sistema é notável por sua presença em diversos compostos naturais, inclusive em muitos alimentos e substâncias aromáticas, contribuindo para seus sabores e aromas distintos [93]. Além disso, a pirazina desempenha um papel crucial na química orgânica sintética e possui diversas aplicações de relevância nas áreas farmacêuticas e industrial [94].

Nenner e Schulz [59] foram pioneiros nas investigações envolvendo o espalhamento de elétrons pela pirazina. Os autores identificaram duas ressonâncias de forma  $\pi^*$  nesse sistema posicionadas em 0,065 e 0,87 eV e uma terceira ressonância tendo um caráter misto de forma e de caroço-excitado na energia de 4,10 eV. Posteriormente, Winstead e McKoy [6, 58] realizaram cálculos de espalhamento de elétrons pela pirazina utilizando o método SMC, nos quais também identificaram a presença de três ressonâncias centradas em 0,15, 1,30 e 4,40 eV. Com base em cálculos de estrutura eletrônica para o ânion da pirazina, os autores confirmaram que a ressonância em mais alta energia possui um caráter misto. Măşín e Gorfinkiel [9] também apresentaram seções de choque para a molécula de pirazina através do método da matriz-R, reportando as três ressonâncias mencionadas acima e caracterizando uma série de ressonâncias de caroço-excitado. Por fim, Kossoski [95] em sua tese de mestrado também apresentou seções de choque para o espalhamento de elétrons pelos isômeros  $C_4H_4N_2$ , incluindo a pirazina, utilizando o método SMC em que relatou a existência das mesmas três ressonâncias no canal elástico.

Neste capítulo serão apresentadas as seções de choque elástica e inelástica para o espalhamento de elétrons de baixa energia pela molécula de pirazina. Para o cálculo de espalhamento foi utilizado o método multicanal de Schwinger e, para a determinação do nível de acoplamento multicanal, foi utilizada a estratégia MOB-SCI. O objetivo é o de permitir a inclusão de canais eletronicamente excitados nos cálculos de espalhamento e, com isto, avaliar a influência dos efeitos de acoplamento multicanal através da comparação com os resultados teóricos e experimentais disponíveis na literatura.

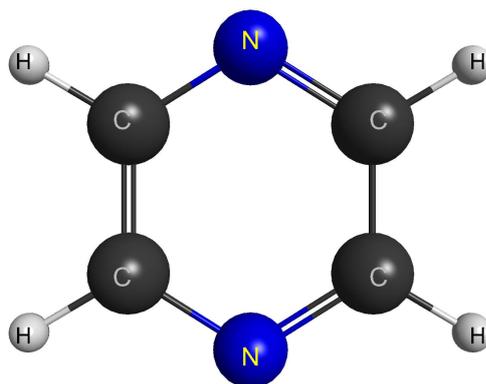


Figura 3.1: Estrutura molecular da pirazina.

## 3.2 Detalhes computacionais

A geometria da molécula de pirazina foi otimizada dentro da aproximação Møller-Plesset (MP2), com uso do programa GAMESS, utilizando a base aug-cc-pVDZ. Com a geometria otimizada, a descrição do alvo foi realizada na aproximação Hartree-Fock para o estado fundamental e na aproximação FSCI para os estados excitados, considerando os núcleos fixos em ambos os casos. Para a descrição dos estados fundamental e excitados utilizamos um conjunto de funções de bases do tipo Gaussianas-Cartesianas geradas por um método variacional, conforme discutido na ref. [96]. Para os átomos de nitrogênio e carbono foram empregadas funções do tipo  $5s5p2d$  e para os átomos de hidrogênio utilizamos as funções de base contraídas de Dunning  $4s/3s$  [97], com uma função adicional do tipo  $p$  com expoente igual a 0,75. Nas Tabelas 3.1 e 3.2 estão listados os expoentes das funções de base utilizadas nos átomos pesados e os valores dos expoentes e coeficientes dos átomos de hidrogênio, respectivamente.

Os cálculos de espalhamento foram realizados dentro da aproximação MOB-SCI [84, 85]. Os pares buraco-partícula foram selecionados com o intuito de descrever os 5 primeiros estados excitados de mais baixa energia cada representação irredutível do grupo  $D_{2h}$  com acoplamento de spin singlete e tripleto, totalizando 80 estados excitados. Esses mesmos pares foram utilizados para compor o espaço de configurações, sendo o número de configurações igual a 3466, 3338, 3396, 3399, 3410, 3326, 3453 e 3416 CSFs para as simetrias  $A_g$ ,  $A_u$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$ ,  $B_{3g}$ ,  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$  e  $B_{3u}$ , sucessivamente.

Tabela 3.1: Expoentes das funções gaussianas cartesianas usadas para descrever os átomos de carbono (C) e nitrogênio (N) nos cálculos realizados com o método SMC.

| Tipo     | C        | N        |
|----------|----------|----------|
| <i>s</i> | 12,49628 | 17,56734 |
| <i>s</i> | 2,470286 | 3,423615 |
| <i>s</i> | 0,614028 | 0,884301 |
| <i>s</i> | 0,184028 | 0,259045 |
| <i>s</i> | 0,039982 | 0,055708 |
| <i>p</i> | 5,228869 | 7,050692 |
| <i>p</i> | 1,592058 | 1,910543 |
| <i>p</i> | 0,568612 | 0,579261 |
| <i>p</i> | 0,210326 | 0,165395 |
| <i>p</i> | 0,072250 | 0,037192 |
| <i>d</i> | 0,603592 | 0,403039 |
| <i>d</i> | 0,156753 | 0,091192 |

Tabela 3.2: Expoentes e coeficientes das funções gaussianas cartesianas usadas para descrever os átomos de hidrogênio nos cálculos realizados com o método SMC.

| 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                   |

Utilizamos os orbitais do tipo IVOs para representar os orbitais de partícula e espalhamento com multiplicidade tripleto, utilizando o orbital ocupado mais alto da simetria  $b_{2g}$  como orbital de buraco e em seguida realizamos um cálculo FSCI obtendo 3015 estados eletronicamente excitados. Desses estados obtidos pelo método FSCI foram selecionados os 80 estados de mais baixa energia. Para descrever esses estados utilizamos 69 pares buraco-partícula para construir a estratégia MOB-SCI. Na escolha desses pares procuramos garantir que os valores de energia dos estados obtidos de acordo com a estratégia MOB-SCI mantivessem pelo menos 90% de concordância com os valores de energia obtidos de acordo com a estratégia FSCI. Nas Tabelas 3.3 e 3.4 são apresentadas as energias para os 8 e 11 primeiros estados tripletos e singletos, consecutivamente, pois esses apresentam resultados teóricos e experimentais na literatura para serem comparados. Nota-se que há inversão entre alguns estados em relação aos resultados comparados, como por exemplo, o segundo estado tripleto obtido via MOB-SCI é equivalente ao terceiro estado tripleto obtido via método SA-CASSCF segundo os resultados de Mašín e Gorfinkiel [9]. Contudo, em geral, os valores obtidos pela estratégia MOB-SCI se encontram em bom acordo quando comparados tanto aos resultados obtidos no cálculo FSCI quanto aos resultados teóricos e experimentais disponíveis na literatura.

Tabela 3.3: Energias de excitação vertical para os 8 primeiros estados tripletos eletronicamente excitados obtidos dos cálculos FSCI e MOB-SCI (em eV). Nós comparamos nossos resultados com os resultados teóricos obtidos por Mašín e Gorfinkiel utilizando o método *State-Averaged Complete Active Space Self-Consistent Field* (SA-CASSCF) [9], Y. Li *et al.* utilizando o método *Symmetry Adapted Cluster-Configuration Interaction with Single and Double operator* (SAC-CI SD-R) [24], M. Schreiber *et al.* utilizando o método *Complete Active-Space Second-Order Perturbation Theory* (CASPT2) [25] e de Triple-Order (CASPT3) [25] e também comparamos com os resultados experimentais obtidos por I. C. Walker e M. H. Palmer utilizando as técnicas *Vacuum Ultraviolet Absorption* (VUV) e *Electron-Energy-Loss Spectroscopy* (EEL) [26], G. Fischer [27] e Y. Okuzawa *et al.* utilizando a técnica *UV-IR Double Resonance Dip Spectroscopy* [28].

| State       | FSCI | MOB-SCI | [9]  | [24] | [98] | [98] | Exp.(VUV/EEL) [26] |
|-------------|------|---------|------|------|------|------|--------------------|
| $1^3B_{1u}$ | 3,20 | 3,60    | 3,86 | 4,25 | 4,15 | 4,33 | —/4,04             |
| $1^3B_{2u}$ | 3,89 | 3,98    | 4,81 | 4,12 | 4,39 | 4,63 | —/4,40             |
| $1^3B_{3u}$ | 3,97 | 4,55    | 4,16 | 3,82 | 3,24 | 3,93 | 3,26 [27]/3,26     |
| $2^3B_{1u}$ | 5,00 | 5,21    | 5,10 | 5,14 | 5,04 | 5,43 | —/5,50-6,00        |
| $1^3B_{2g}$ | 5,22 | 5,94    | 5,28 | 5,39 | 4,84 | 5,32 | 4,59 [28]/4,60     |
| $1^3A_u$    | 6,67 | 7,19    | 5,95 | 5,34 | 4,42 | 5,32 | —/4,20             |
| $1^3B_{1g}$ | 6,99 | 7,13    | 7,09 |      |      |      | —/5,50-6,00        |
| $3^3B_{2u}$ | 7,06 | 7,30    |      |      |      |      |                    |

Tabela 3.4: Energias de excitação vertical para os 11 primeiros estados singletos eletronicamente excitados obtidos dos cálculos FSCI e MOB-SCI (em eV). Nós comparamos nossos resultados com os resultados teóricos obtidos por Mašín e Gorfinkiel utilizando o método *State-Averaged Complete Active Space Self-Consistent Field* (SA-CASSCF) [9], Y. Li *et al.* utilizando o método *Symmetry Adapted Cluster-Configuration Interaction with Single and Double operator* (SAC-CI SD-R) [24], J. E. D. Bene *et al.* com o método *The Equation-of-Motion Coupled-Cluster with Singles and Doubles* e uma aproximação não iterativa foi usada para estimar os efeitos de excitação tripla (EOM-CCSD(T)) [29], M. Schreiber *et al.* com os métodos *Complete Active-Space Second-Order Perturbation Theory* (CASPT2) [25] e *Coupled Cluster with Single and Double Excitation* (CCSD) [25] e também com resultados experimentais obtidos por I. C. Walker e M. H. Palmer *Vacuum Ultraviolet Absorption* (VUV) e *Electron-Energy-Loss Spectroscopy* (EEL) [26], A. Bolovinos *et al.* utilizando *Absolute Vacuum Ultraviolet Absorption* [30], Y. Okuzawa *et al.* utilizando *UV-IR Double Resonance Dip Spectroscopy* [28] e R. E. Turner *et al.* utilizando *Multiphoton Ionization Spectra* (MPI) [31].

| Estado      | FSCI | MOB-SCI | [9]   | [24] | [29] | [25] | [25] | (VUV/EEL) [26] |
|-------------|------|---------|-------|------|------|------|------|----------------|
| $1^1B_{3u}$ | 5,03 | 5,39    | 4,80  | 4,25 | 3,95 | 4,12 | 4,42 | 3,83 [30]/—    |
| $1^1B_{2u}$ | 5,79 | 6,16    | 4,88  | 4,84 | 4,64 | 4,85 | 5,14 | 4,80 [30]/4,80 |
| $1^1B_{1u}$ | 6,45 | 7,28    | 8,59  | 6,68 | 6,58 | 6,89 | 7,18 | 6,50/6,50      |
| $1^1B_{2g}$ | 6,57 | 7,04    | 5,84  | 6,04 | 5,57 | 5,68 | 6,02 | 5,19 [28]/—    |
| $1^1A_u$    | 6,92 | 7,32    | 6,00  | 5,24 | 4,81 | 4,70 | 5,29 | —/5,00         |
| $1^1B_{1g}$ | 7,15 | 7,26    | 7,24  |      | 6,62 | 6,41 | 7,13 | 5,50/6,00      |
| $2^1B_{3u}$ | 8,06 | 8,25    | 9,96  | 7,61 | 7,49 |      |      | 6,75/—         |
| $2^1B_{2u}$ | 8,22 | 8,27    | 9,94  | 7,67 | 7,14 | 7,65 | 8,29 | 7,07/—         |
| $2^1A_u$    | 8,22 | 8,31    | 11,17 |      |      |      |      |                |
| $2^1B_{1u}$ | 8,45 | 9,49    | 10,46 | 8,24 | 7,72 | 7,79 | 8,34 | 6,84/—         |
| $2^1A_g$    | 8,68 | 8,85    | 8,25  | 7,07 | 6,53 | 8,61 | 9,55 | 6,30 [31]/—    |

Dessa forma, os 69 pares deram origem a 69 estados singletos e 69 estados tripletos, totalizando 138 estados excitados. Juntamente com o canal elástico (estado fundamental), os estados obtidos de acordo com a estratégia MOB-SCI também compõem o espaço de canais energeticamente acessíveis ao alvo molecular durante a colisão. Na Fig. 3.2 está a representação esquemática dos 138 estados eletronicamente excitados e a estratégia para os diferentes níveis de acoplamento multicanal considerados nos cálculos de espalhamento. Ou seja, dependendo da energia do elétron incidente um número diferente de estados eletronicamente excitados do alvo foram tratados como abertos no operador  $P$ .

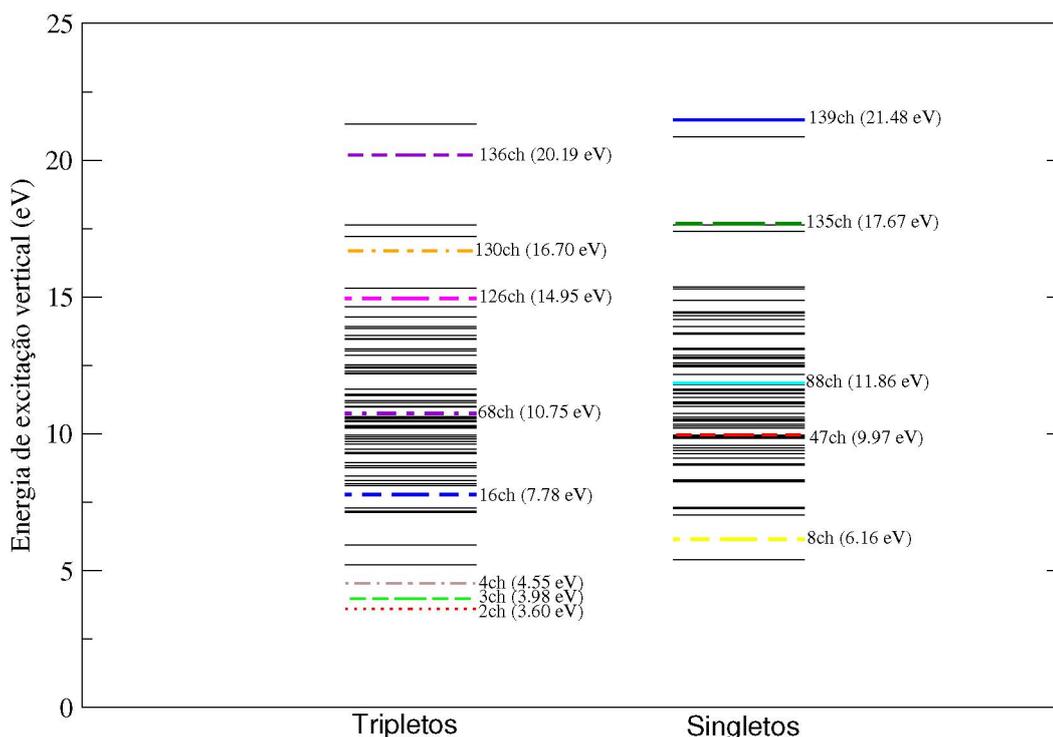


Figura 3.2: Representação esquemática das energias de excitação vertical (em eV) dos 138 estados eletronicamente excitados da molécula de pirazina, obtidos por meio da estratégia MOB-SCI, destacando os diferentes níveis de acoplamento para os quais os cálculos de espalhamento através do método SMC foram realizados.

A nomenclatura  $N_{abertos}ch$ -SEP utilizada na identificação dos diferentes níveis de acoplamento multicanal de acordo com os quais os cálculos de espalhamento foram realizados indica que  $N_{abertos}$  é o número de canais abertos (energeticamente acessíveis ao alvo molecular) para uma dada energia de impacto do elétron incidente. Por exemplo, se apenas o canal elástico está energeticamente acessível temos que  $N_{abertos} = 1$ ; se os canais elástico e o primeiro estado excitado estão energeticamente acessíveis então  $N_{abertos} = 2$ , e seguindo essa mesma linha de raciocínio para os outros estados à medida que vão sendo abertos. Para a molécula de pirazina os cálculos de espalhamento foram realizados nos seguintes níveis de acoplamento: 2ch, 3ch, 4ch, 8ch, 16ch, 47ch, 68ch, 88ch, 126ch, 130ch, 135ch, 136ch e 139ch.

## 3.3 Resultados

### 3.3.1 Espalhamento elástico

A molécula de pirazina é um sistema que já foi previamente estudado utilizando o método SMC [6, 58, 95], trabalhos estes nos quais foram utilizados diferentes critérios de polarização. Winstead e McKoy [58, 6] buscaram descrever e caracterizar as ressonâncias e, para a realização dos cálculos, os autores utilizaram orbitais do tipo MVOs e também mostraram que a inclusão dos estados tripleto é essencial para uma boa descrição da terceira ressonância, uma vez que a mesma possui um caráter misto de forma com caroço-excitado. Kossoski [95] em sua tese de mestrado utilizou orbitais do tipo MVOs para representar os orbitais de buraco e de partícula e para a construção do espaço de configurações utilizou o critério de corte em energia de  $\Delta = -1,45$  Hartree (ou  $-39,45651$  eV) e considerou apenas excitações do tipo singleto para as simetrias  $B_{1u}$  e  $A_u$  e excitações singleto e tripleto para as demais simetrias. O objetivo do presente estudo não é descrever as posições das ressonâncias e sim avaliar o efeito do acoplamento multicanal nos cálculos elástico e de excitação eletrônica. Como já reportado na literatura, conforme a energia do elétron incidente aumenta, mais canais se tornam energeticamente acessíveis e esses passam a competir entre si pelo fluxo da seção de choque, resultando na redução da magnitude da seção de choque [99, 100, 101, 102, 103].

Inicialmente apresentamos na Figura 3.3 a decomposição por simetrias da ICS para o espalhamento de elétrons pela molécula de pirazina para energias de até 50 eV na aproximação 1ch-SE. O nosso objetivo ao apresentar os resultados nesse nível de aproximação é demonstrar a consistência com os estudos prévios sobre esse sistema. Como esperado, observamos o aparecimento de três ressonâncias centradas em 1,87, 2,65 e 8,60 eV oriundas das simetrias  $B_{1u}$ ,  $A_u$  e  $B_{3g}$  em pleno acordo com os resultados reportados por Winstead e McKoy [58, 6] e por Kossoski [95].

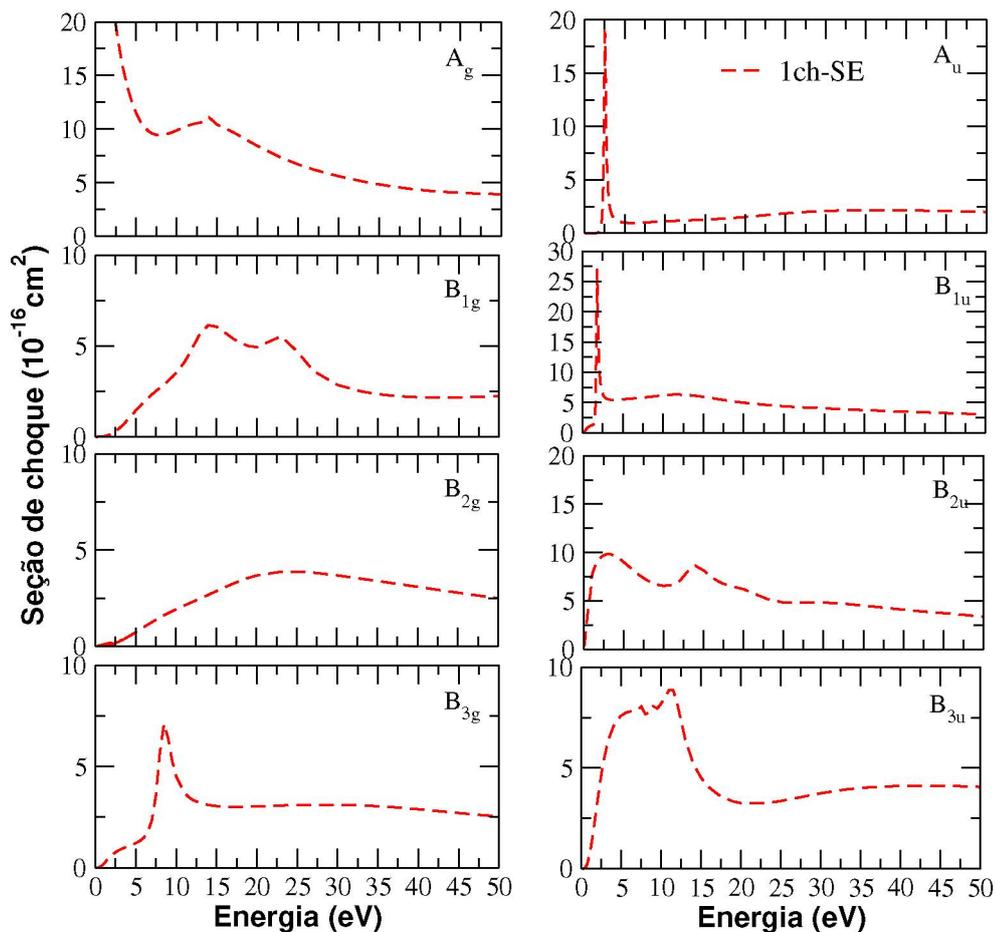


Figura 3.3: Decomposição por simetrias da seção de choque integral para o espalhamento de elétrons pela molécula de pirazina na aproximação 1ch-SE (linha tracejada vermelha).

Apresentamos a ICS elástica na Figura 3.4 para energias de até 50 eV, nela comparamos os cálculos obtidos: considerando apenas 1 canal aberto (estado fundamental - 1ch-SEP) e considerando de 1 a 139 canais abertos (estado fundamental + 69 estados tripletos + 69 estados singletos - 1ch up to 139ch-SEP). Juntamente comparamos com os resultados obtidos por Winstead e McKoy [6]. No painel interno apresentamos a seção de choque para energias de até 7 eV com o intuito de mostrar a região de ocorrência das ressonâncias. No cálculo considerando apenas o estado fundamental aberto, as ressonâncias estão centradas em 0,561, 0,92 e 4,86 eV. Quando consideramos abertos todos os canais energeticamente acessíveis ao alvo molecular, apenas a posição da terceira ressonância se altera, passando a estar centrada em 4,60 eV. A explicação para isso é que as duas ressonâncias em mais baixas energias se encontram antes do primeiro limiar de excitação, enquanto a terceira ressonância se encontra acima do primeiro limiar (conforme a Fig. 3.2 o primeiro nível a 2ch se abre em 3,60 eV). Como essa ressonância possui um caráter misto, Măşín e Gorfinkiel [9] relatam que a inclusão do estado pai nos cálculos de espalhamento tende a posicionar a ressonância mais próxima do valor experimental. Como já mencionado anteriormente, Winstead e McKoy identificaram as ressonâncias em 0,15, 1,30 e 4,40 eV. Em relação aos resultados obtidos pelos autores, temos uma boa descrição na posição da segunda ressonância. Com respeito aos resultados obtidos por Kossoski [95], as estruturas ressonantes estão centradas em 0,06, 1,44 e 4,89 eV, onde as duas últimas ressonâncias obtidas no presente trabalho apresentam uma melhor descrição. Há também algumas estruturas em mais altas energias (acima de 10 eV) no cálculo a 1ch-SEP que são atribuídas a presença de canais

energeticamente acessíveis, mas que são tratados como fechados neste nível de cálculo. Obtemos uma seção de choque limpa de estruturas quando todos os canais energeticamente acessíveis até 50 eV passam a estar abertos nos cálculos de espalhamento (cálculo 1ch up to 139ch-SEP). Mašín e Gorfinkiel [9] realizaram uma série de cálculos, utilizando o método da matriz-R, a fim de descrever as posições das ressonâncias, fazendo testes de bases na aproximação SEP e utilizando o modelo close-coupling. Os autores afirmam que os resultados não apresentam uma convergência nas posições das estruturas ressonantes. Na Tabela 3.5 mostramos a comparação das posições das ressonâncias obtidas no cálculo considerando todos os canais energeticamente acessíveis com os resultados teóricos e experimentais disponíveis na literatura. No caso da matriz-R são apresentados os resultados que os autores apontaram como sendo os melhores em relação aos testes que foram feitos. As diferenças nas posições das ressonâncias entre os resultados teóricos são devidas ao modo que a polarização é incluída nos cálculos. Em relação aos resultados experimentais, observamos um bom acordo em relação a posição apenas no caso da segunda ressonância.

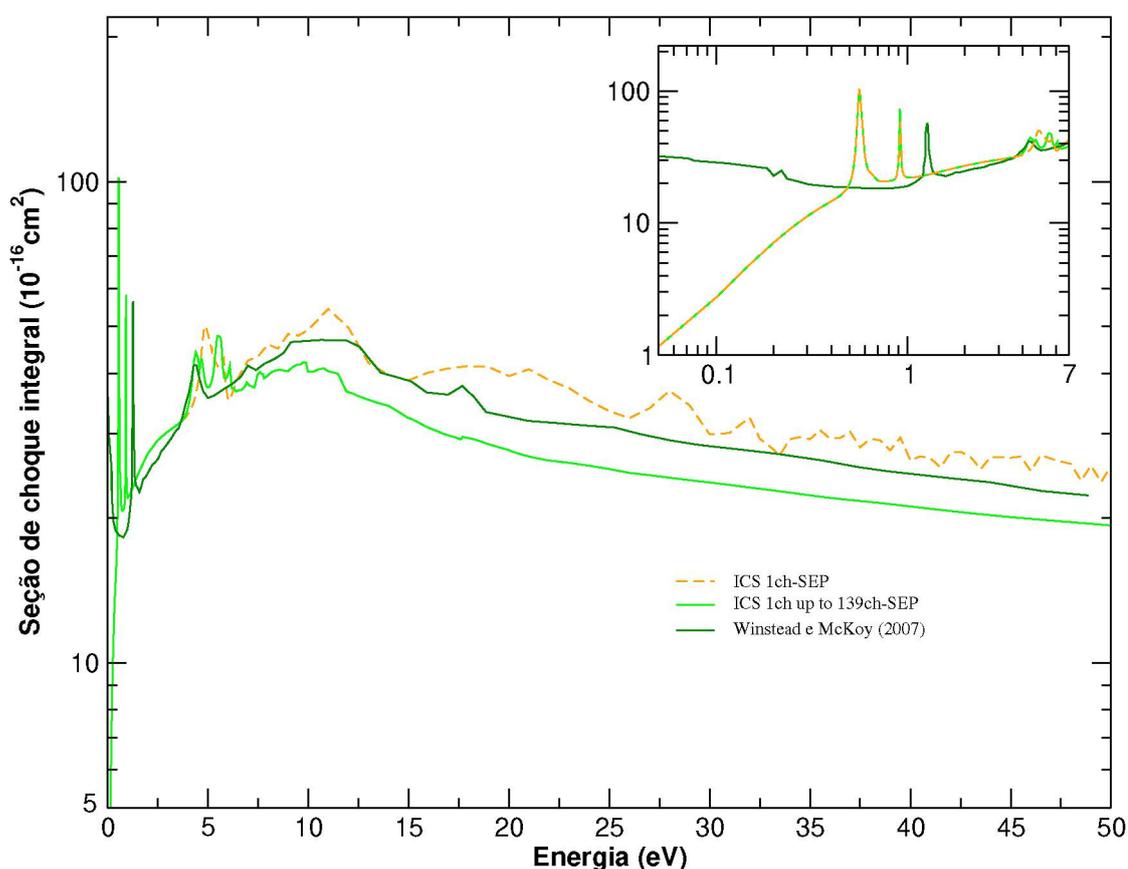


Figura 3.4: Seção de choque integral para o espalhamento elástico de elétrons pela molécula de pirazina. Linha laranja tracejada, presente resultado obtido com o método SMC considerando apenas 1 canal aberto; linha verde clara cheia, presente resultado considerando todos os canais energeticamente acessíveis ao alvo molecular até 50 eV; linha cheia verde escuro, resultado obtido com o método SMC por Winstead e McKoy [6].

Tabela 3.5: Comparação entre as posições das ressonâncias observadas no espalhamento elástico de elétrons pela molécula de pirazina.

| Nível de cálculo                           | $\pi_1^*$ | $\pi_2^*$ | $\pi_3^*$ |
|--|-----------|-----------|-----------|
| Presentes resultados (1ch up to 139ch-SEP) | 0,561     | 0,92      | 4,60      |
| Winstead e McKoy [6]                       | 0,15      | 1,30      | 4,40      |
| Kossoski [95]                              | 0,06      | 1,44      | 4,89      |
| Mašín e Gorfinkiel [9]                     | 0,14      | 1,12      | 5,19      |
| Nenner e Shulz [59]                        | 0,065     | 0,87      | 4,10      |

Na Fig. 3.5 os resultados da ICS elástica obtidos de acordo com o método SMC já apresentados na Fig. 3.4, são comparados com os resultados teóricos obtidos por Graves e Gorfinkiel [8] utilizando o método da matriz-R (cálculos realizados em [9]) e IAM+SCAR obtidos por Sanz *et al.* [7] e os resultados experimentais elásticos obtidos por Palihawadana *et al.* [10]. Para o cálculo em que todos os canais energeticamente acessíveis até 50 eV são considerados, observamos um bom acordo comparado com os resultados obtidos pelo método IAM+SCAR. Na região de ocorrência das ressonâncias (acima de 5 eV) observamos uma razoável concordância entre os nossos resultados e as medidas experimentais. Para a região entre 10 e 20 eV a magnitude da curva permanece dentro das margens de erro experimental.

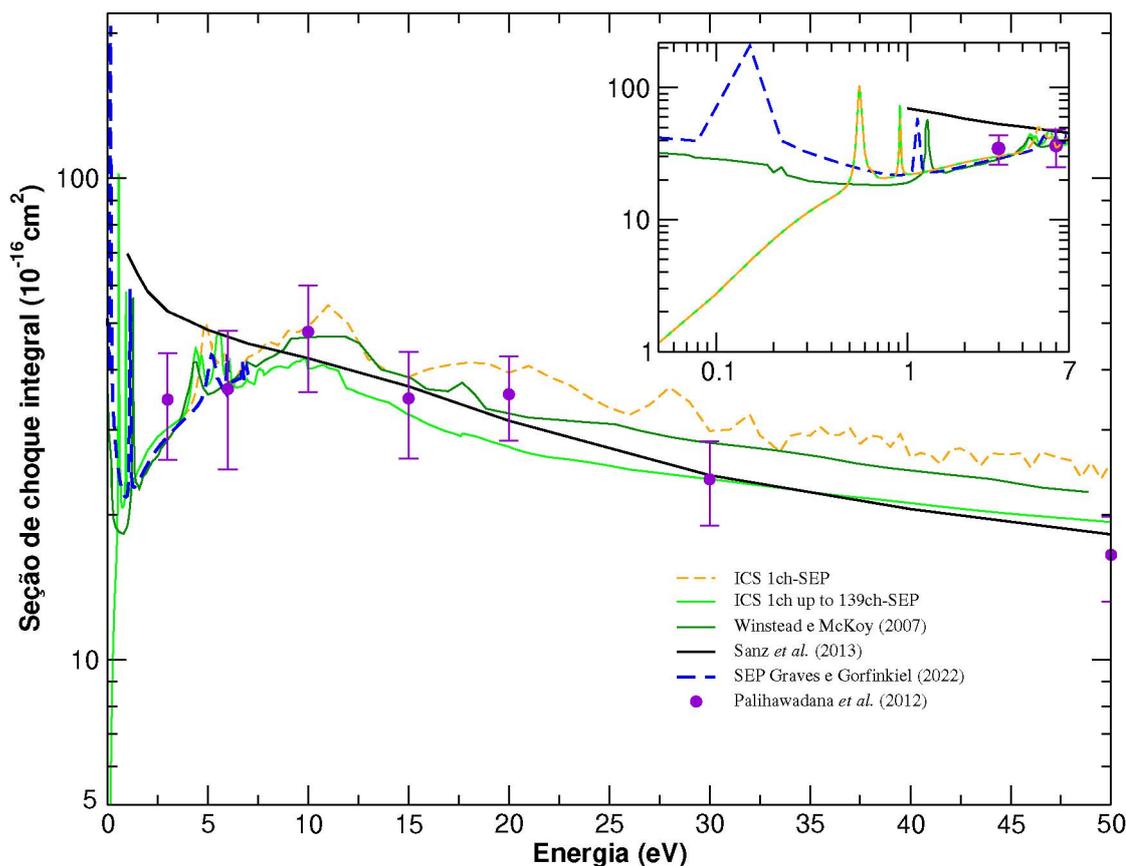


Figura 3.5: Seção de choque integral para o espalhamento elástico de elétrons pela molécula de pirazina. Linha laranja tracejada, presente resultado obtido com o método SMC considerando apenas 1 canal aberto; linha verde clara cheia, presente resultado considerando todos os canais energeticamente acessíveis ao alvo molecular até 50 eV; linha cheia verde escuro, resultado obtido com o método SMC por Winstead e McKoy [6]; linha cheia preta, resultado obtido com o método IAM+SCAR por Sanz *et al.* [7]; linha tracejada azul, resultado obtido com o método da matriz-R por Graves e Gorfinkiel [8] (cálculos realizados em [9]) e círculos violeta, resultados mensurados por Palihawadana *et al.* [10].

Já foi relatada a existência de um mínimo de Ramsauer-Townsend (RT) [6, 9] na ICS para o espalhamento elástico de elétrons pela molécula de pirazina, tanto utilizando o método SMC quanto o método da matriz-R. Nossos cálculos mostram a existência desse mínimo na simetria  $A_g$ . É essencial uma boa descrição da polarização para a descrição do mínimo de RT. Com o intuito de investigar tal efeito e buscando manter o comportamento e magnitude da seção de choque atual para não afetar a ICS em energias mais altas, realizamos um cálculo aumentando o número de pares buraco-partícula de 69 para 148 e, conseqüentemente, aumentando o tamanho do espaço de configurações. Dessa forma, na Fig. 3.6 mostramos a seção de choque para a simetria  $A_g$  apresentando os dois níveis de cálculo. O espaço de configurações construído com o cálculo utilizando 69 pares não foi adequado para descrever completamente os efeitos de polarização. No entanto, ao expandir o espaço de configurações com o cálculo usando 148 pares, conseguimos descrever os efeitos de polarização de forma mais adequada, sendo possível identificar o mínimo de RT. Apresentamos a seção de choque para a onda-s ( $l = 0$ ) do cálculo com 148 pares na Fig. 3.7 (painel superior) e a sua respectiva autofase (painel inferior). Percebe-se que a seção de choque se anula em 0,28 eV, na figura de baixo, nessa mesma energia a autofase inverte seu sinal, deixando de ser positiva e passando a ser negativa. Esse comportamento é característico

de um mínimo de RT. O comportamento da autofase mostra que o mínimo surge a partir do cancelamento da parte atrativa (devido ao potencial estático e de polarização) e repulsiva (devido a interação de troca, que ocorre pelo princípio de exclusão de Pauli).

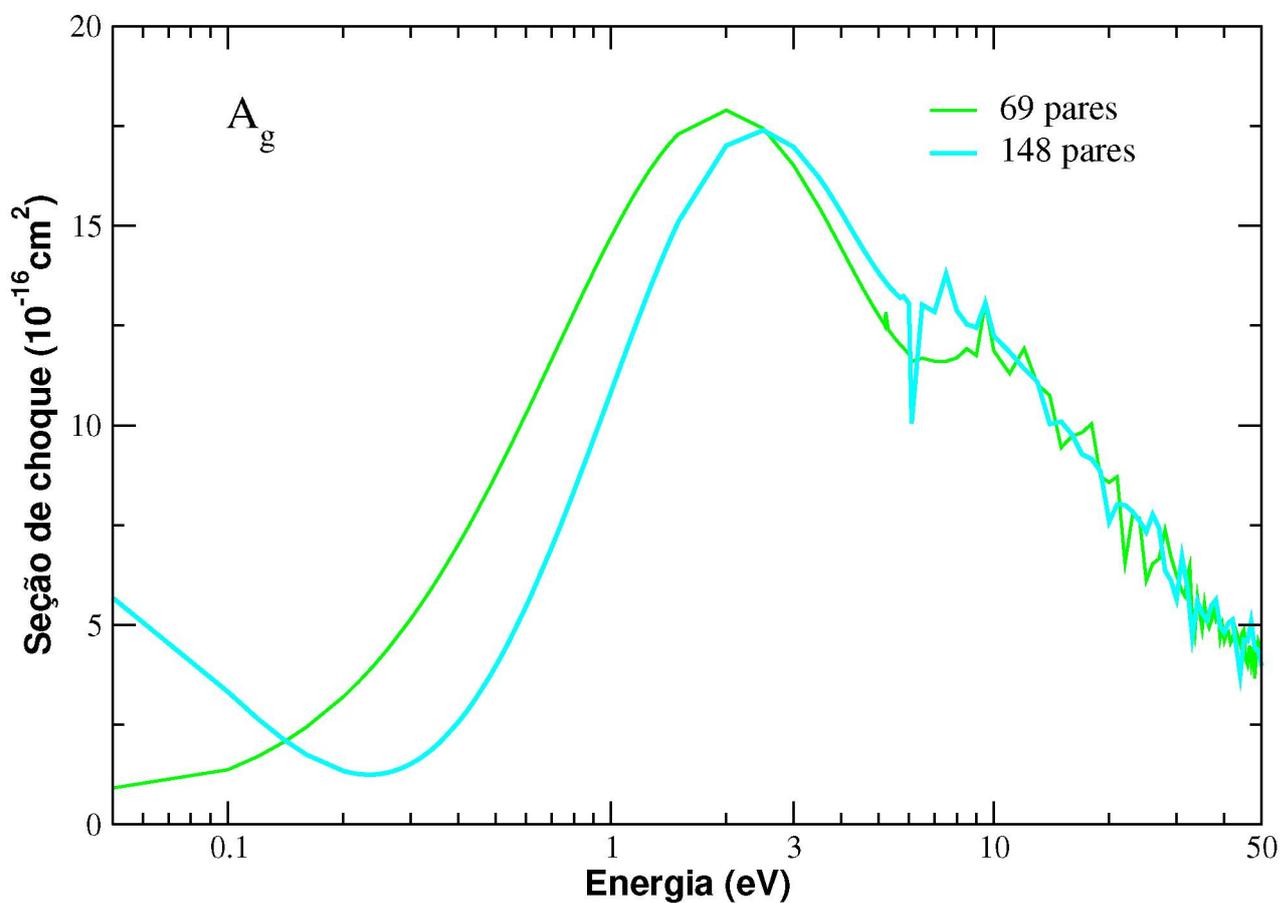


Figura 3.6: Seção de choque integral para o espalhamento elástico de elétrons pela molécula de pirazina para a simetria  $A_g$ . Comparação entre os cálculos utilizando 69 e 148 pares para a construção do espaço de configurações.

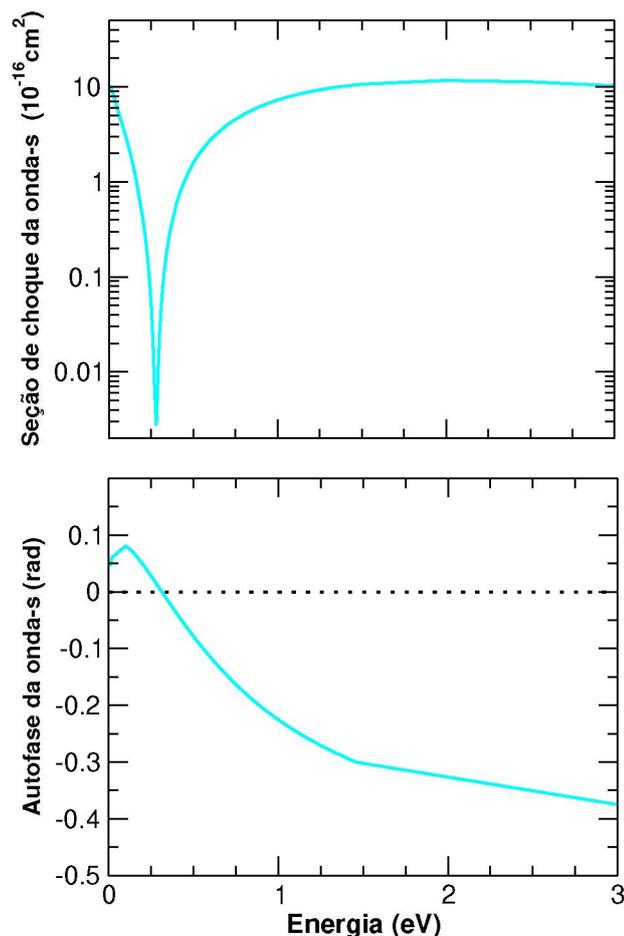


Figura 3.7: Seção de choque para  $l = 0$  (onda parcial  $s$ , painel superior) e a sua respectiva autofase (painel inferior).

Na Figura 3.8 é apresentada a seção de choque diferencial elástica para as energias selecionadas de 6, 10, 15, 20, 30 e 50 eV, sendo que a correspondência do melhor nível de acoplamento em cada intervalo de energia é disponibilizada na Tabela 3.6. Na região de baixos ângulos as DCSs apresentam um mínimo pronunciado, localizado aproximadamente a  $60^\circ$  para a energia de 10 eV e em torno de  $30^\circ$  para as energias de 15, 20, 30 e 50 eV. Além disso, comparamos nossos resultados com os resultados teóricos obtidos pelos métodos da matriz-R [9] e IAM+SCAR e com os dados obtidos por Sanz *et al.* [7]. Em relação a comparação com o método da matriz-R, em geral observamos um bom acordo. No entanto, é importante destacar que há discrepâncias sutis nas magnitudes das DCSs em ângulos intermediários, especificamente, na faixa entre  $35^\circ$  e  $90^\circ$  para energias de 10 e 15 eV, bem como em ângulos mais altos (a partir de  $120^\circ$ ) para a energia de 6 eV. Em relação ao método IAM+SCAR, para as energias apresentadas, devido a ausência do termo de interferência no método IAM+SCAR não há um acordo entre os resultados em baixos ângulos (abaixo de  $30^\circ$ ). Há um nível de concordância para a energia de 30 eV para ângulos acima de  $90^\circ$  e para 50 eV em ângulos acima de  $60^\circ$ . Embora tenham sido identificadas diferenças significativas entre os resultados teóricos, é relevante destacar que há uma excelente concordância entre as DCSs calculadas com o método SMC e os dados experimentais obtidos por Palihawadana *et al.* [10] em todas as energias consideradas. Estes resultados sugerem que os cálculos obtidos pelo método SMC demonstram um equilíbrio adequado tanto na seleção do conjunto de funções de base empregadas para descrever o alvo molecular quanto nas estratégias

adotadas para incorporar os efeitos de polarização e acoplamento multicanal na descrição do processo de espalhamento elástico de elétrons pela molécula de pirazina.

Tabela 3.6: Melhor nível de acoplamento para as energias selecionadas.

| Energia    | Melhor nível de acoplamento |
|------------|-----------------------------|
| 6 eV       | 4ch                         |
| 10 eV      | 47ch                        |
| 15 eV      | 126ch                       |
| 20 eV      | 135ch                       |
| 30 e 50 eV | 139ch                       |

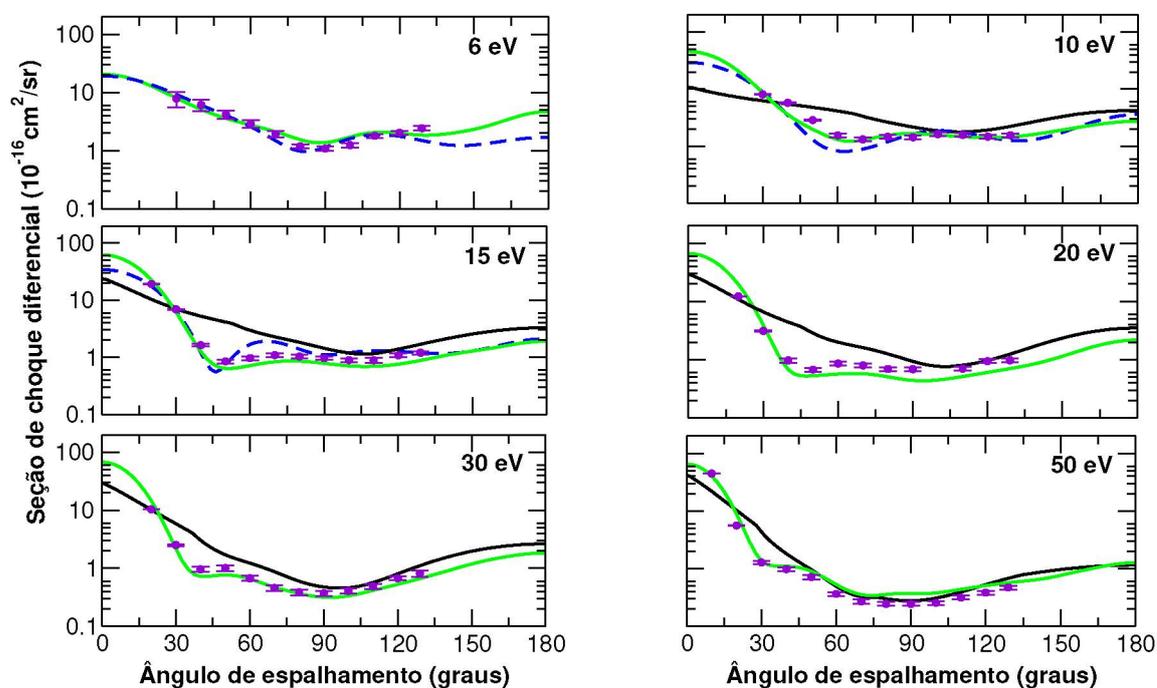


Figura 3.8: Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico de elétrons pela molécula de pirazina para as energias de 6, 10, 15, 20, 30 e 50 eV. Linha cheia verde, presente resultado com o melhor nível de acoplamento multicanal; linha tracejada azul, resultado obtido por Măsin e Gorfinkiel [9] utilizando método da matriz-R; linha cheia preta, resultado obtido Sanz *et al.* [7] utilizando o método IAM+SCAR e círculos violeta, resultados mensurados por Palihawadana *et al.* [10].

Na Figura 3.9 são apresentadas as funções de excitação (seção diferencial em um ângulo específico de espalhamento em função da energia) para o espalhamento elástico de elétrons pela molécula de pirazina para os ângulos de 60°, 90° e 120°. As funções de excitação obtidas neste trabalho são consideradas até 126 canais energeticamente acessíveis até 15 eV como abertos e são comparadas com os resultados obtidos por Graves e Gorfinkiel [8] obtidos em dois níveis de aproximação, a saber, SEP e CC e também com as medições realizadas por Palihawadana *et al.* [10].

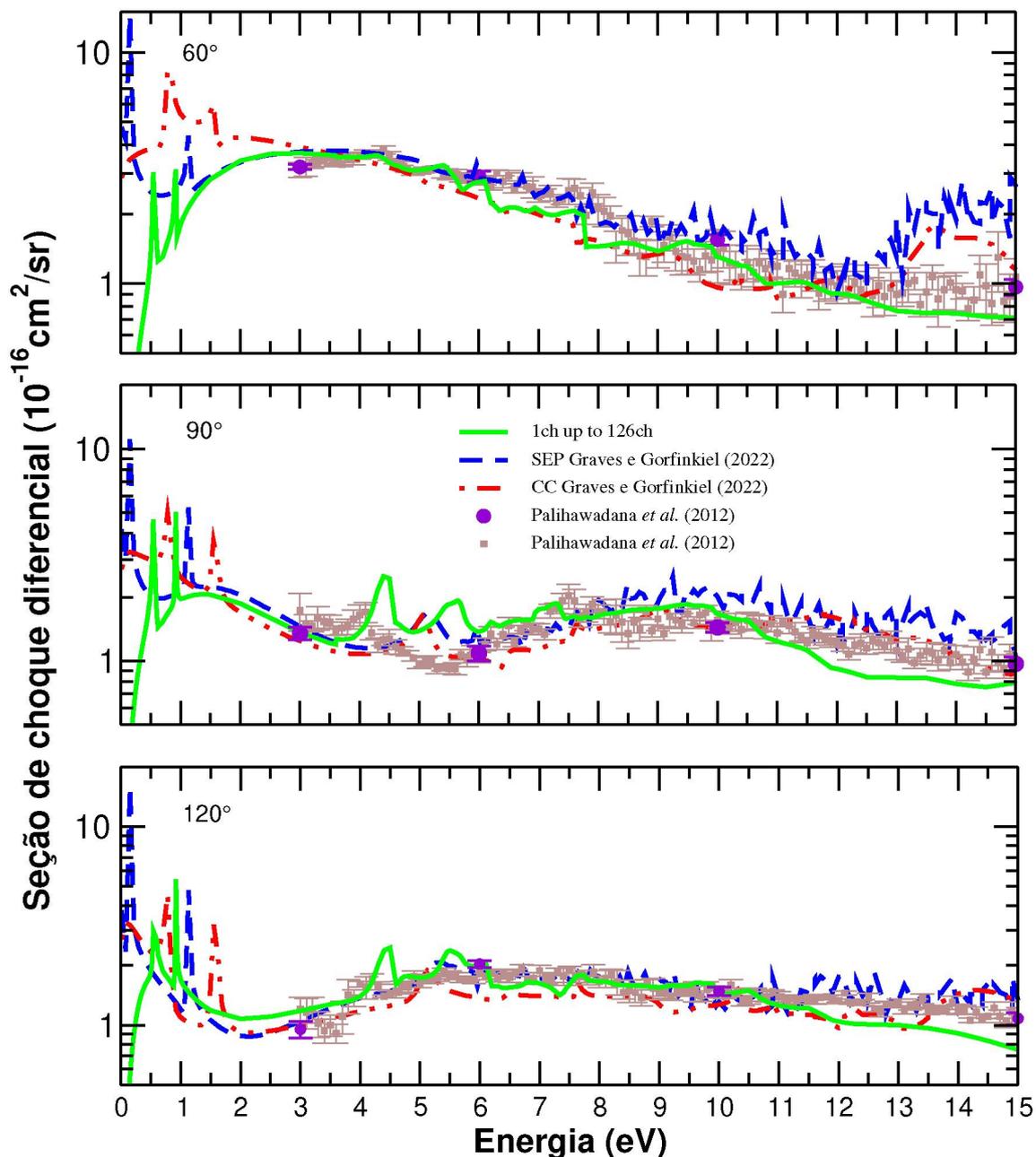


Figura 3.9: Funções de excitação para o espalhamento elástico de elétrons pela molécula de pirazina para os ângulos de 60°, 90° e 120°. Linha cheia verde, presente resultado obtido com o método SMC; linha tracejada azul, resultado obtido por Graves e Gorfinkiel [8] (cálculos realizados em [9]) na aproximação SEP; linha tracejada-ponto-ponto vermelha, resultado obtido por Graves e Gorfinkiel [8] (cálculos realizados em [9]) a nível CC utilizando método da matriz-R; círculos violeta, medições de DCS angulares tomadas em energias discretas na faixa de interesse reportado por Paliawadana *et al.* [10] e quadrados marrons, dados experimentais obtidos por Paliawadana *et al.*

Como era de se esperar, nossos resultados se encontram em melhor concordância com o nível CC obtido pelo método da matriz-R, em razão do fato de que este nível de cálculo também permite a inclusão de estados eletronicamente excitados. Também podemos notar que a inclusão desses estados nos cálculos de espalhamento fornece curvas mais suaves pois, diferentemente para o nível SEP, há um grande número de pseudoressonâncias e uma maior magnitude. Também obtemos

um excelente acordo com os dados experimentais. Assim como no caso da ICS elástica, abaixo de 1,5 eV observa-se as estruturas pronunciadas, sendo essas as ressonâncias já comentadas anteriormente, nos ângulos de  $60^\circ$ ,  $90^\circ$  e  $120^\circ$ . A terceira ressonância, em mais alta energia, observada na ICS é claramente visível nas funções de excitação para os ângulos de  $90^\circ$  e  $120^\circ$ , sem haver contribuição do ângulo de  $60^\circ$ . Essas mesmas observações foram reportadas no trabalho de Graves e Gorfinkiel [8]. As demais estruturas acima de 5 eV possivelmente estão relacionadas aos efeitos de thresholds de canais que vão se tornando energeticamente acessíveis na interação elétron-molécula.

### 3.3.2 Espalhamento inelástico: excitação eletrônica

Nas Figuras 3.10 e 3.11 são apresentadas as seções de choque integrais eletronicamente inelásticas envolvendo a transição do estado fundamental para os três primeiros estados excitados tripletos ( $^3B_{1u}$ ,  $^3B_{2u}$  e  $^3B_{3u}$ ) e para os três primeiros estados excitados singletos ( $^1B_{3u}$ ,  $^1B_{2u}$  e  $^1B_{1u}$ ) por impacto de elétrons pela molécula de pirazina. As flechas verticais indicam os limiares de abertura conforme a estratégia adotada neste trabalho para o acoplamento multicanal, que está esquematizado na Fig. 3.2. As seções de choque apresentadas nesta figura foram obtidas com 1 a 139 canais abertos nas faixas de energia até 50 eV. As características em comum que são observadas é que nas faixas de energia entre 4 e 10 eV as curvas atingem um valor máximo e seguem com uma redução na magnitude. A Fig. 3.2 mostra que, na região abaixo de 15 eV existe uma concentração alta de estados. Isso se reflete nas seções de choque onde há uma alta concentração de estruturas nessa faixa de energia. Algumas dessas estruturas podem estar associadas aos limiares de abertura dos canais, conforme indicado pelas flechas verticais. As tentativas de atribuir um caráter a essas estruturas (do tipo Feshbach ou de caroço-excitado e seus respectivos estados pais) presentes nas seções de choque por meio da inspeção dos orbitais não foram conclusivas.

Na comparação entre os estados descritos aqui e aqueles obtidos por Măsín e Gorfinkiel [9], observa-se uma alteração na sequência dos estados. O segundo estado tripleto identificado no cálculo MOB-SCI corresponde ao terceiro estado encontrado pelos autores, enquanto o terceiro estado identificado neste estudo corresponde ao segundo estado obtido por Măsín e Gorfinkiel. Comparando as seções de choque de excitação do estado fundamental  $^1A_g$  para os estados  $^1B_{1u}$  e  $^1B_{3u}$ , com os resultados obtidos por Măsín e Gorfinkiel [9], uma boa concordância entre as seções de choque para o primeiro estado excitado. Especificamente, os autores identificaram uma estrutura pronunciada, em 4,60 eV, atribuindo-lhe um caráter ressonante de caroço-excitado. Próximo a essa faixa de energia, em 4,66 eV, também observamos uma estrutura mais definida em nossos resultados, que acreditamos ser a mesma estrutura observada nos resultados obtidos pelo método da matriz-R. Além do mais, as duas estruturas em 6,00 e 6,30 eV podem, possivelmente, ser consideradas como uma única estrutura, influenciada por um efeito de limiar devido à abertura de um estado singleto em 6,16 eV, conforme obtido pelo cálculo MOB-SCI. Considerando esse aspecto, essa estrutura pode estar relacionada à estrutura larga observada em 5,70 eV nos resultados obtidos por meio da matriz-R. Os autores atribuem como uma estrutura ressonante originada na simetria  $B_{1g}$  com os estados pais sendo  $^1B_{1u}^?$  e  $^1B_{2u}^?$  (o ponto de interrogação indica que os autores não foram capazes de caracterizar completamente esses estados). Para a transição para o estado  $^1B_{3u}$ , a concordância entre os resultados teóricos não é boa, principalmente para energias acima de 5 eV.

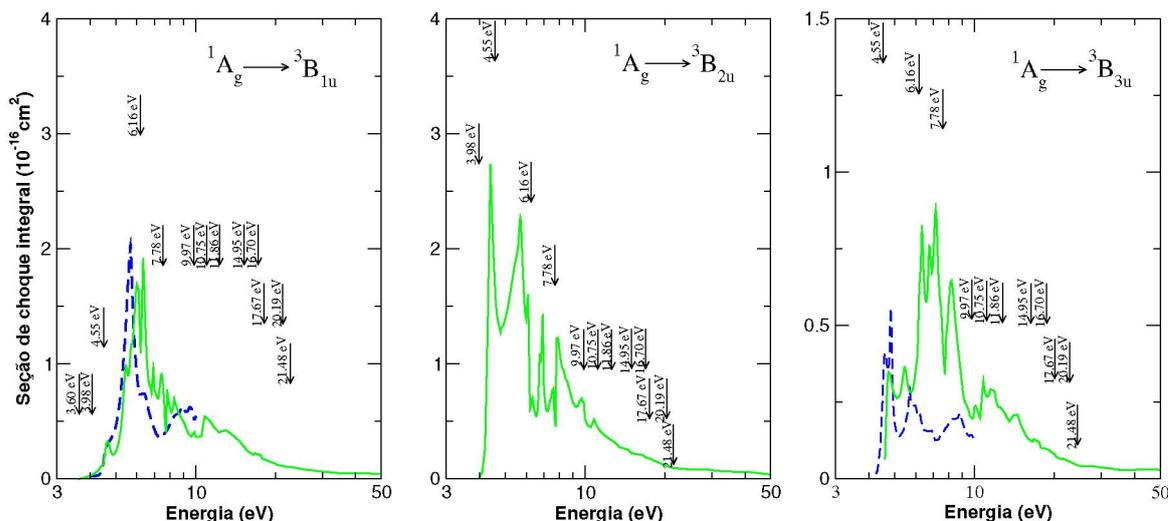


Figura 3.10: Seção de choque integral de excitação do estado fundamental para os estados eletronicamente excitados  ${}^3B_{1u}$  (3,60 eV),  ${}^3B_{2u}$  (3,98 eV) e  ${}^3B_{3u}$  (4,55 eV) da molécula de pirazina por impacto de elétrons. Linha cheia verde, presentes resultados; linha tracejada azul, resultados via método da matriz-R obtidos por Mařín e Gorfinkiel [9].

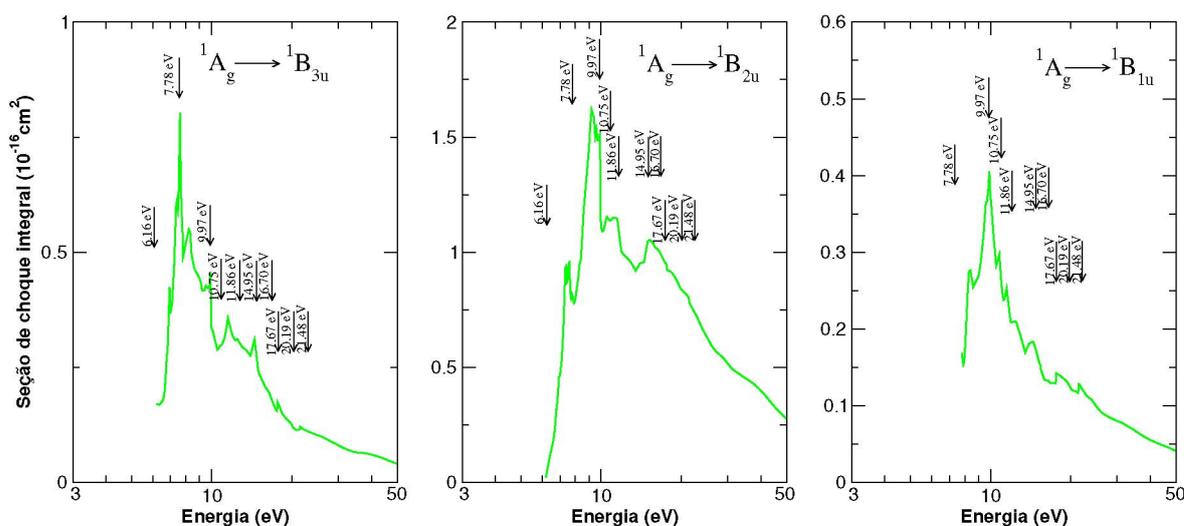


Figura 3.11: Seção de choque integral de excitação do estado fundamental para os estados eletronicamente excitados  ${}^1B_{3u}$  (5,39 eV),  ${}^1B_{2u}$  (6,16 eV) e  ${}^1B_{1u}$  (7,28 eV) da molécula de pirazina por impacto de elétrons. Linha cheia verde, presentes resultados.

Contudo, a estrutura pronunciada em 4,60 eV identificada por Mařín e Gorfinkiel como sendo contribuições de duas ressonâncias oriundas da simetria  $B_{2g}$  também é identificada nos resultados obtidos neste trabalho, estando centrada em torno de 4,50 eV.

Na Figura 3.12 é apresentada a seção de choque somando as contribuições da parte elástica e eletronicamente inelástica (138 estados eletronicamente excitados). Juntamente são apresentadas a seção de choque elástica considerando de 1 a 139 canais abertos, as seções de choque totais obtidas por Sanz *et al.* teoricamente (utilizando o método IAM+SCAR) e experimentalmente. Para energias abaixo de 6 eV, a contribuição proveniente da parte elástica domina a seção de choque (comparação realizada entre a ICS 1ch up to 139ch-SEP e ICS elástica + inelástica). No entanto, acima dessa energia, a contribuição da parte inelástica torna-se

predominante, resultando em um aumento significativo na magnitude da seção de choque. No que diz respeito à comparação com os resultados obtidos pelo método IAM+SCAR, não encontramos concordância com nossos resultados. No entanto, é importante destacar que, observamos um melhor acordo entre os resultados obtidos aqui com os experimentais na faixa de energias compreendida entre 40 e 50 eV, nas outras energias o desacordo pode ser atribuído à contribuição proveniente de outros canais (excitações rotacional, vibracional, ionização, entre outros) que os experimentais medem, pois aqui só tratamos na excitação eletrônica.

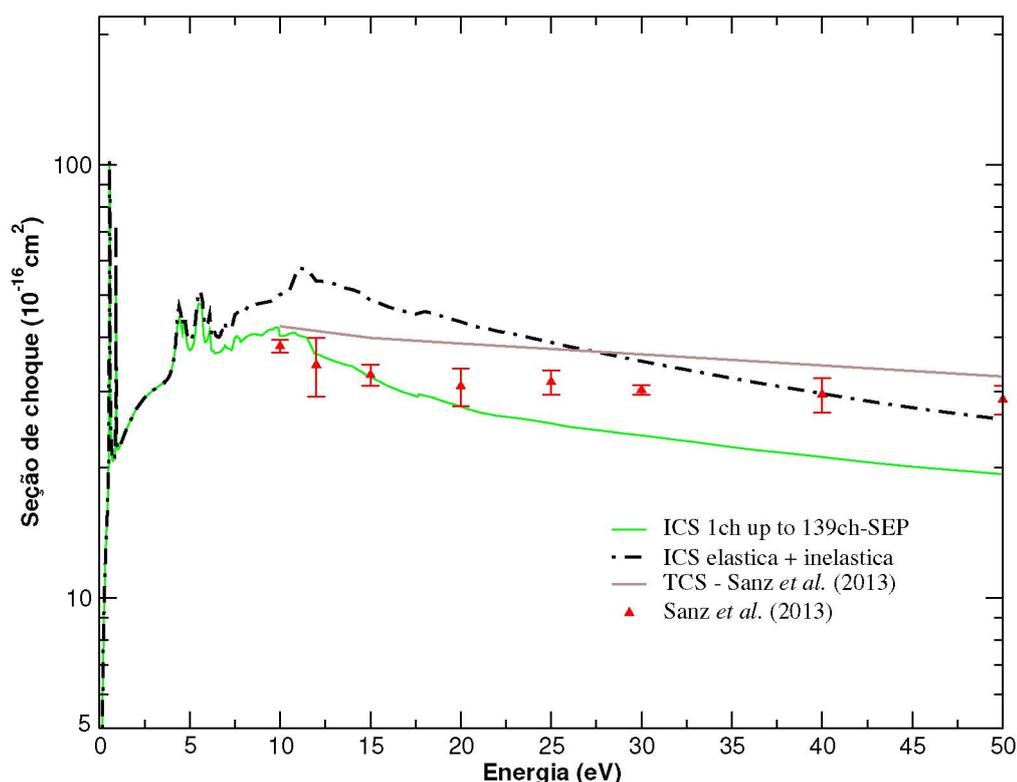


Figura 3.12: Seções de choque para o espalhamento de elétrons pela molécula de pirazina. Apresentamos os resultados obtidos neste trabalho considerando: a contribuição da parte elástica, linha verde; soma das contribuições elástica e eletronicamente inelástica, linha tracejada-pontilhada preta; em comparação com os resultados obtidos para a seção de choque total teórica obtida pelo método IAM+SCAR e seção de choque total experimental reportadas por Sanz *et al.* [7].

### 3.4 Considerações

Neste capítulo apresentamos as seções de choque elástica e eletronicamente inelástica, considerando 138 estados eletronicamente excitados abertos nos cálculos de espalhamento. No cálculo elástico obtivemos um bom acordo tanto com os resultados teóricos quanto com os experimentais presentes na literatura para energias abaixo de 10 eV, onde identificamos as três ressonâncias já reportadas na literatura. Acima de 10 eV, observamos um excelente acordo entre os resultados obtidos neste trabalho com os dados experimentais. Tal concordância denota a importância da inclusão do efeito de acoplamento multicanal nos cálculos de espalhamento que, conforme discutido, se manifesta através da redução na magnitude das ICS e DCSs elásticas devido à competição entre os canais inelásticos que se tornam energeticamente acessíveis conforme a energia do elétron incidente aumenta. Além disso, os resultados obtidos mostram que o efeito se

torna mais evidente na região de energias mais altas. Também apresentamos as seções de choque de excitação eletrônica envolvendo a transição do estado fundamental para os três primeiros estados tripletos e os três primeiros estados singletos. Há apenas um resultado na literatura com o qual foi possível comparar com os resultados obtidos com o método SMC, em que também obtemos uma razoável concordância. Além disso, em total acordo com o resultado obtido no trabalho conduzido por Winstead e McKoy [6, 58] em que os autores identificaram, por meio de um cálculo CI, a terceira ressonância como sendo de caráter misto e com a caracterização das ressonâncias realizada por Masín e Gorfinkiel [9], conseguimos identificar através dos cálculos de espalhamento a possível ressonância de caráter misto oriunda do estado  ${}^3B_{1u}$ . Em resumo, os resultados apresentados destacam a importância dos efeitos de acoplamento multicanal para fornecer seções de choque elásticas em excelente concordância com os resultados experimentais.

## Capítulo 4

# Espalhamento de elétrons pela molécula de pirrol: acoplamento multicanal e excitação eletrônica

Neste capítulo serão apresentadas as seções de choque elástica e eletronicamente inelásticas de espalhamento de elétrons em baixa energia pela molécula de pirrol. As seções de choque de colisão foram calculadas utilizando o método SMC, e a determinação do acoplamento multicanal foi realizada por meio da estratégia MOB-SCI.

O pirrol é uma molécula orgânica aromática simples que pode ser usada como um modelo para investigar a química resultante da interação com elétrons em compostos aromáticos heteronucleares, tais como anilina, fenol, indol, imidazol e bases nitrogenadas. A estrutura molecular desse sistema está ilustrada na Fig. 4.1. A molécula de pirrol foi previamente investigado por Oliveira *et al.* [11] usando o método SMC. Nesse estudo, os autores não apenas se concentraram na caracterização das ressonâncias, mas também exploraram a dissociação da molécula por meio do impacto de elétrons mediado por ressonâncias, uma vez que a molécula de pirrol apresenta uma coordenada dissociativa  $\sigma_{NH}$ . Os autores identificaram duas ressonâncias de caráter  $\pi^*$  e duas ressonâncias em mais alta energia de caráter  $\sigma^*$ . Além disso, as ressonâncias também foram identificadas através de medidas espectroscópicas de transmissão de elétrons (ET, do inglês *Electron Transmission*), conduzidas por Modelli e Burrow [64]. Esses pesquisadores foram pioneiros na identificação e caracterização das ressonâncias, destacando dois picos nos espectros de ET que foram associados a duas ressonâncias  $\pi^*$ . Experimentos de ET mais recentes [65] confirmaram os resultados anteriores e, adicionalmente, revelaram uma estrutura a 0,50 eV, que foi caracterizada como uma ressonância vibracional de Feshbach associada a um estado virtual. Mukherjee *et al.* [63] conduziram recentemente um estudo abrangente, combinando abordagens teóricas e experimentais para investigar o espectro ressonante da molécula de pirrol. Empregando extensões não-Hermitianas da teoria do acoplamento da equação de movimento de teoria de clusters e espectros experimentais de perda de energia de elétrons bidimensionais (EELS, do inglês *Electron Energy Loss Spectroscopy*), eles obtiveram uma boa concordância na identificação e na posição das três ressonâncias previamente descritas na literatura (uma ressonância em energia mais baixa e duas ressonâncias  $\pi^*$ ). Tomer *et al.* [12] apresentam resultados teóricos recentes para seções de choque elástica e eletronicamente inelástica para o espalhamento de elétrons pela molécula de pirrol e seus isômeros para energias de 0,1 até 12 eV utilizando o método da matriz-R. Para a molécula de pirrol, os autores apresentam dois níveis de cálculo, em que a descrição dos estados excitados são feitos através do método *Complete*

*Active Space - Configuration Interaction* (CAS-CI), utilizando dois conjuntos de bases diferentes (STO-3G e DZP). Ambos os níveis de cálculo apresentam ressonâncias de forma e de Feshbach.

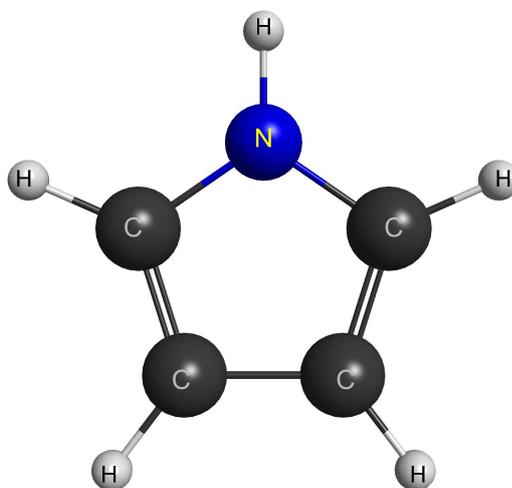


Figura 4.1: Estrutura molecular do pirrol.

Assim, nosso estudo está centrado na análise da influência do acoplamento multicanal no canal elástico e na excitação eletrônica. No que diz respeito à excitação eletrônica, apresentamos as ICSs de transição do estado fundamental para os dois primeiros estados eletronicamente excitados, tanto tripletos quanto singletos, obtidas conforme a abordagem MOB-SCI.

## 4.1 Detalhes computacionais

A geometria da molécula empregada nos cálculos foi otimizada dentro da aproximação MP2, utilizando o software GAMESS [104]. Utilizamos a base aug-cc-pVDZ para otimização. O estado fundamental foi descrito no nível de Hartree-Fock, enquanto os estados eletronicamente excitados foram obtidos por meio da abordagem MOB-SCI. Para descrever os estados fundamental e excitados, empregamos o mesmo conjunto de funções de base Gaussianas-Cartesianas que aquele utilizado para a molécula de pirazina. Para os átomos de nitrogênio e carbono, foram empregadas funções de base  $5s5p2d$ , enquanto para os átomos de hidrogênio, utilizamos funções de base contraídas do tipo Dunning  $4s/3s$  [97], complementadas por uma função adicional do tipo  $p$  com um expoente de 0,75. No capítulo anterior, nas Tabelas 3.1 e 3.2, foram fornecidos os expoentes das funções de base para os átomos de nitrogênio e carbono, bem como os valores dos expoentes e coeficientes para os átomos de hidrogênio, respectivamente. Para uma descrição mais concisa dos estados excitados, empregamos orbitais IVOs para representar os orbitais de partícula e espalhamento com uma multiplicidade tripleto, utilizando o orbital ocupado mais alto da simetria  $a_2$  como orbital de buraco. Subsequentemente, conduzimos um cálculo FSCI, resultando em 2301 estados excitados. A partir do espectro gerado pelo FSCI, selecionamos 80 estados para serem caracterizados por meio da estratégia MOB-SCI. O sistema em questão pertence ao grupo de simetria pontual  $C_{2v}$ , possuindo as simetrias  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$  e  $B_2$ , e, portanto, optamos por escolher 10 estados de cada simetria, tanto tripleto quanto singleto, totalizando os 80 estados excitados. Para caracterizar esses estados, foram necessários 104 pares buraco-partícula, estes compondo o espaço ativo na estratégia MOB-SCI. Da mesma forma que no estudo da molécula de pirazina, nosso objetivo era assegurar que os valores de energia obtidos seguindo

essa estratégia apresentassem uma concordância de pelo menos 90% com os valores obtidos pelo FSCI. Nas Tabelas 4.1 e 4.2 são apresentadas as energias de excitação vertical para os 4 primeiros estados eletronicamente excitados tripletos e os 14 primeiros estados eletronicamente singletos da molécula de pirrol. Selecionamos esse número de estados para comparar com os resultados disponíveis na literatura. O espectro gerado pela estratégia MOB-SCI exibe uma excelente concordância com o espectro obtido através do método FSCI, que é considerado como referência. Embora ocorra uma inversão na ordem de alguns estados, a descrição dos estados obtidos pelo MOB-SCI continua sendo satisfatória. A comparação com resultados teóricos [32, 33, 34, 36] e experimentais [33, 35] demonstra uma boa concordância para os estados de menor energia e uma concordância aceitável para os estados de energia mais elevada. Na Figura 4.2, fornecemos uma representação esquemática do espectro gerado pela estratégia MOB-SCI, que foi empregada nos cálculos de espalhamento. Também apresentamos diversos esquemas de acoplamento multicanal, variando de 1 a 209 canais abertos, cada um deles identificado por meio de linhas coloridas.

Tabela 4.1: Energias de excitação vertical para os 4 primeiros estados tripletos eletronicamente excitados obtidos nos cálculos FSCI e MOB-SCI para a molécula de pirrol (em eV). Comparamos nossos resultados com os resultados teóricos disponíveis na literatura obtidos por Wan *et al.* [32] utilizando o método *Symmetry Adapted Cluster-Configuration Interaction* (SAC-CI); por Nakatsuji *et al.* [33] utilizando o método SAC-CI; por Palmer *et al.* [34] utilizando o método *Multi-Reference Multi-Root CI*; e os dados experimentais obtidos por Veen [35] utilizando a técnica de espectroscopia por impacto de elétrons.

| Estado   | FSCI | MOB-SCI | [32] | [33] | [34] | Exp. [35] |
|----------|------|---------|------|------|------|-----------|
| $1^3B_2$ | 3,46 | 3,72    | 4,58 | 4,65 | 4,59 | 4,20      |
| $1^3A_1$ | 4,92 | 5,11    | 5,60 | 5,84 | 5,55 | 5,10      |
| $1^3A_2$ | 5,29 | 5,37    | 5,08 | 5,17 | 5,00 |           |
| $1^3B_1$ | 6,10 | 6,19    | 5,82 | 5,82 | 5,63 |           |

Tabela 4.2: Energias de excitação vertical para os 14 primeiros estados singletos eletronicamente excitados obtidos nos cálculos FSCI e MOB-SCI para a molécula de pirrol (em eV). Comparamos nossos resultados com os resultados teóricos disponíveis na literatura obtidos por Wan *et al.* [32] utilizando o método *Symmetry Adapted Cluster-Configuration Interaction* (SAC-CI); por Nakatsuji *et al.* [33] utilizando o método SAC-CI; por Palmer *et al.* [36] e Palmer *et al.* [34] utilizando o método *Multi-Reference Multi-Root CI*; por Nakano *et al.* [37] utilizando o método *Complete Active Space Self-Consistent Field* (CASSCF); e os dados experimentais listados no trabalho de Wan *et al.* [32].

| Estado   | FSCI | MOB-SCI | [32] | [33] | [36] | [34] | [37] | Exp.(dados listados na ref. [32]) |
|----------|------|---------|------|------|------|------|------|-----------------------------------|
| $1^1A_2$ | 5,38 | 5,44    | 5,11 | 5,20 | 4,92 | 5,03 | 5,20 | 5,22                              |
| $1^1B_1$ | 6,24 | 6,29    | 5,80 | 5,85 | 5,70 | 5,68 | 5,95 | 5,7                               |
| $2^1A_2$ | 6,33 | 6,41    | 5,81 | 5,95 | 5,74 | 5,71 | 5,94 |                                   |
| $1^1B_2$ | 6,35 | 6,51    | 5,88 | 5,97 | 5,87 | 5,86 | 6,04 | 5,86                              |
| $2^1B_1$ | 6,72 | 6,84    | 6,05 | 6,13 | 5,81 | 5,77 | 6,12 |                                   |
| $2^1B_2$ | 6,79 | 7,35    | 6,48 | 7,52 | 6,51 | 6,48 | 6,57 | 6,2-6,5                           |
| $3^1B_1$ | 6,89 | 6,96    | 6,39 | 6,70 | 6,38 | 6,27 | 6,55 | 6,42                              |
| $3^1A_2$ | 7,02 | 7,07    | 6,38 | 6,85 | 6,45 | 6,25 | 6,51 |                                   |
| $2^1A_1$ | 7,32 | 7,58    | 6,41 | 6,68 | 5,98 | 6,66 | 6,37 |                                   |
| $4^1B_1$ | 7,59 | 7,69    | 6,68 |      | 6,48 | 6,43 | 6,82 | 6,5-6,7                           |
| $4^1A_2$ | 7,62 | 7,89    | 6,44 |      | 6,44 | 6,37 | 6,57 |                                   |
| $3^1A_1$ | 7,96 | 8,01    | 6,64 | 6,89 | 6,52 | 6,54 | 6,87 |                                   |
| $5^1A_2$ | 7,98 | 8,17    | 6,71 |      | 6,55 | 6,92 |      |                                   |
| $3^1B_2$ | 9,09 | 9,62    | 6,76 | 7,59 | 6,61 | 6,71 | 6,90 | 6,78                              |

Finalmente, o espaço de configurações foi construído a partir dos pares buraco-partícula utilizados para compor o espaço ativo na estratégia MOB-SCI. O número de CSFs presente em cada simetria é: 10097  $A_1$ , 7605  $A_2$ , 10016  $B_1$  e 7678  $B_2$ . Seguindo o esquema representado na Figura 4.2, os cálculos de espalhamento foram realizados nos níveis de acoplamento de canais de: 2ch, 3ch, 5ch, 46ch, 80ch, 151ch, 201ch e 209ch.

Embora a molécula de pirrol tenha um momento dipolo calculado de 1,87 D, decidimos não prosseguir com o procedimento de Born-closure, uma vez que o objetivo deste estudo é avaliar a influência dos efeitos de acoplamento multicanal sobre as seções de choque elástica e eletronicamente inelásticas. Considerar o efeito do dipolo não adicionaria informações relevantes a essa análise.

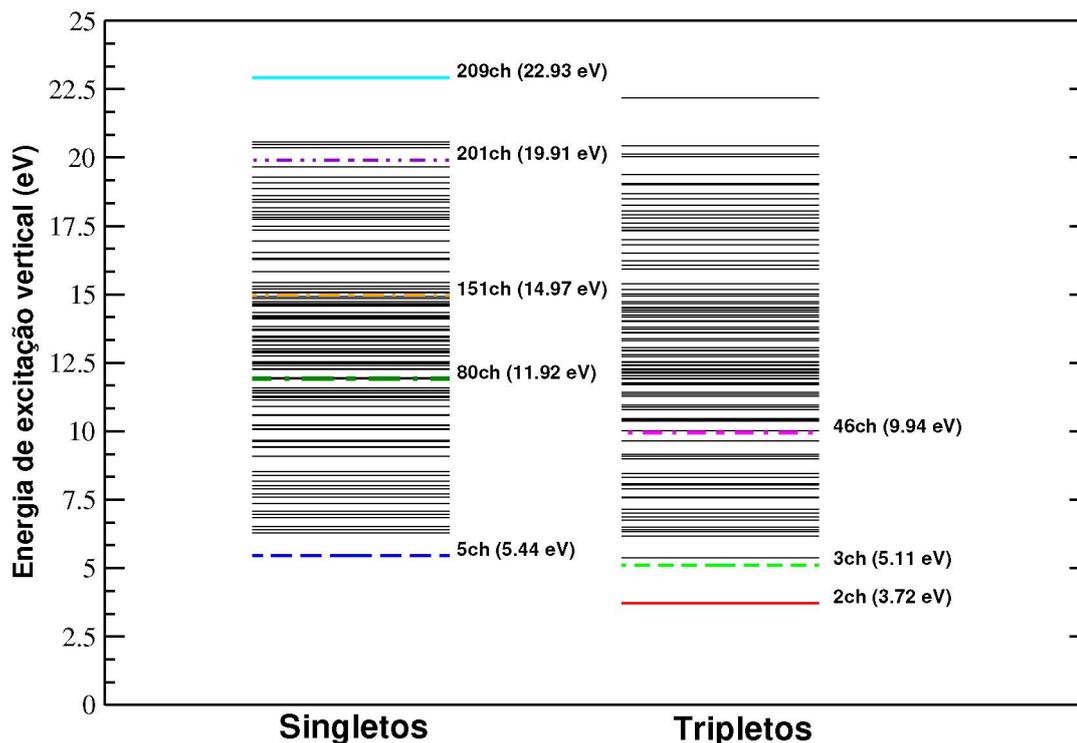


Figura 4.2: Apresentação do esquema das energias de excitação vertical (em eV) dos 208 estados eletronicamente excitados da molécula de pirrol, obtidos por meio da estratégia MOB-SCI, destacando as distintas estratégias de acoplamento multicanal utilizadas nos cálculos de espalhamento através do método SMC.

## 4.2 Resultados

### 4.2.1 Espalhamento elástico

A fim de verificar a consistência dos cálculos de espalhamento realizados neste estudo, comparamos a decomposição por simetria da ICS elástica, conforme mostrado na Figura 4.3, considerando apenas 1 canal aberto, com os resultados previamente obtidos por Oliveira *et al.* [11]. Devido à orientação da molécula adotada em nossos cálculos, houve uma inversão nas simetrias em comparação com aquelas reportadas por estes autores. Portanto, a simetria  $B_1$  nos cálculos reportados por Oliveira *et al.* [11] corresponde à simetria  $B_2$  em nossos cálculos, e vice-versa. As simetrias  $A_1$  e  $A_2$  permaneceram inalteradas. É importante notar que os autores estabeleceram um critério de inclusão dos efeitos de polarização, que envolveu a definição de um valor de corte em energia para os orbitais virtuais modificados (MVOs) de -15,0 eV, a fim de descrever adequadamente a posição das ressonâncias. Oliveira *et al.* identificaram quatro ressonâncias, sendo duas delas em energias mais baixas, associadas às simetrias  $A_2$  e  $B_2$  (simetrias correspondentes aos nossos cálculos), enquanto a terceira e a quarta ressonâncias se encontram em uma energia mais alta, correspondendo à simetria  $A_1$ . Em comparação com estes resultados, observamos uma excelente concordância no comportamento das seções de choque e também na posição das ressonâncias em mais baixa energia. Em nossos cálculos identificamos uma leve estrutura na simetria  $A_1$ , na mesma região de energia onde os autores identificaram a quarta ressonância (a segunda ressonância em mais alta energia na simetria correspondente), onde há algumas estruturas espúrias. Na mesma simetria os autores identificaram uma ressonância em 4,0 eV (a primeira ressonância em mais baixa energia na simetria correspondente), em que essa

está associada a coordenada dissociativa N-H e também estando associada a uma onda parcial de  $l = 2$ . Os autores realizaram cálculos de espalhamento de elétrons pela molécula de pirrol encolhendo e estirando apenas a ligação N-H, a fim de compreender a dissociação que ocorre nessa ligação e como ela afeta o comportamento da ressonância. Através desse estudo os autores mostram que conforme a ligação é estirada, a ressonância tende a estar em mais baixa energia, sugerindo que um estado ligado possa ser formado para um determinado comprimento de N-H. Porém, em nossos cálculos, não identificamos a ressonância em mais baixa energia oriunda da simetria  $A_1$ , mesmo realizando uma decomposição em ondas parciais.

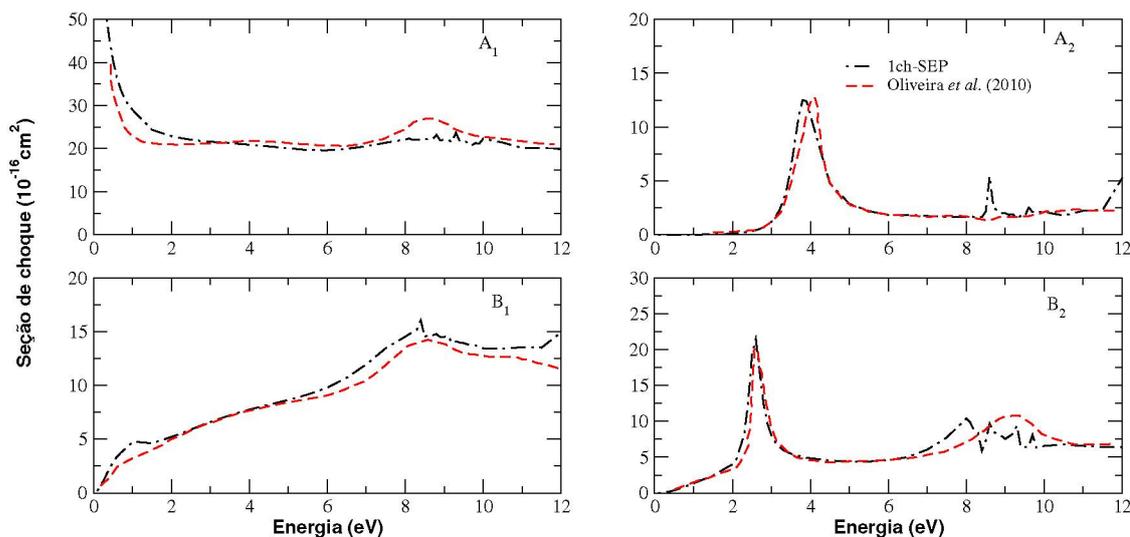


Figura 4.3: Decomposição por simetria da seção de choque integral elástica para a molécula de pirrol. Comparamos o presente resultado considerando apenas 1 canal aberto (linha traço-ponto preta - 1ch-SEP) com os resultados obtidos por Oliveira *et al.* [11] (linha tracejada vermelha)

Inicialmente, mencionamos que encontramos na literatura medidas de ET para identificar e caracterizar a posição das ressonâncias. Modelli e Burrow [64] identificaram as ressonâncias em 2,36 e 3,45 eV, enquanto medidas mais recentes realizadas por Pschenichyuk *et al.* [65] relataram as ressonâncias em 2,33 e 3,44 eV e identificaram uma ressonância em 0,50 eV. Além disso, Mukherjee *et al.* [63] num estudo combinado teórico (envolvendo cálculos de estrutura eletrônica) e experimental, identificaram as mesmas ressonâncias que foram previamente observadas na literatura. As posições obtidas para as estruturas ressonantes estão listadas na Tab. 4.3. A primeira posição apresentada do trabalho desenvolvido por Mukherjee *et al.* [63] listada na Tab. 4.3 trata da posição experimental, a segunda posição trata da geometria obtida adiabaticamente e a terceira é da geometria vertical. Obtivemos uma boa concordância com as posições das ressonâncias em relação aos resultados teóricos e experimentais, especialmente para a primeira ressonância, e uma concordância razoável para a segunda ressonância.

Tabela 4.3: Comparação entre as posições das ressonâncias observadas no espalhamento elástico de elétrons pela molécula de pirrol (em eV).

| Nível de cálculo                | $\pi_1^*$                 | $\pi_2^*$                 | $\sigma_1^*$ e $\sigma_2^*$  |
|---------------------------------|---------------------------|---------------------------|------------------------------|
| Presentes resultados            | 2,56                      | 3,82                      | não identificada e 8,30-9,50 |
| Oliveira <i>et al.</i> [11]     | 2,70                      | 3,80                      | 4,00 e 8,70                  |
| Modelli e Burrow [64]           | 2,36                      | 3,45                      | -                            |
| Pshenichnyuk <i>et al.</i> [65] | 2,33                      | 3,44                      | -                            |
| Mukherjee <i>et al.</i> [63]    | 2,50 (exp) - 2,63 - 2,92  | 3,50 (exp) - 3,27 - 3,53  |                              |
| Tomer <i>et al.</i> [12]        | 1,90 (STO-3G), 3,60 (DZP) | 3,30 (STO-3G), 4,70 (DZP) |                              |

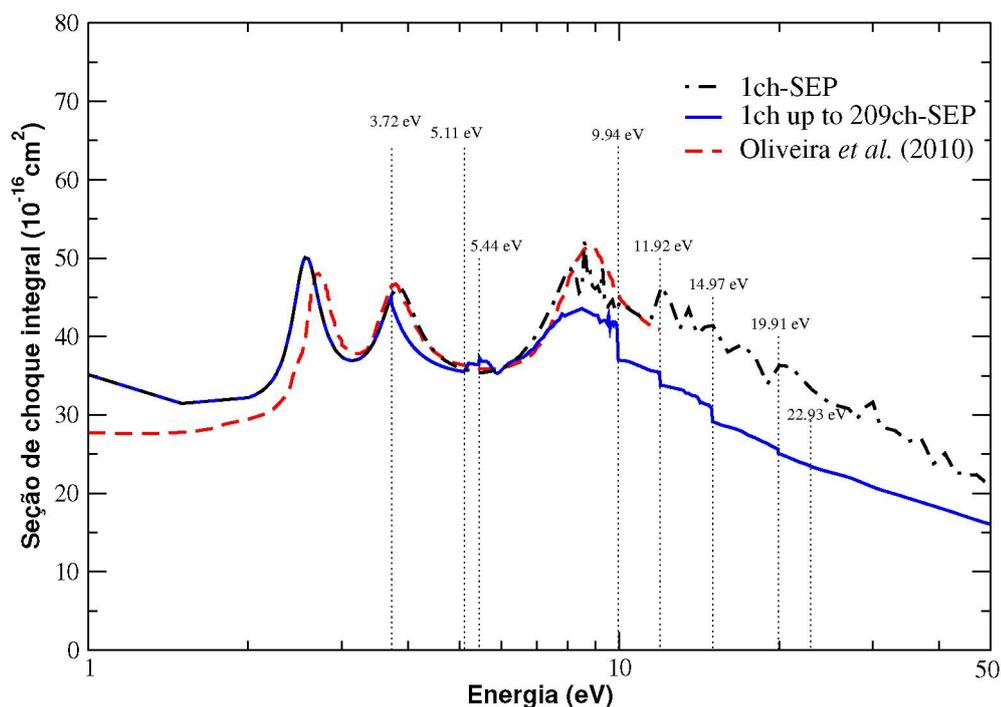


Figura 4.4: Seção de choque integral elástica para o espalhamento de elétrons pela molécula de pirrol. Comparamos os cálculos considerando apenas 1 canal aberto (1ch-SEP - linha traço-ponto preta), de 1 até 209 canais abertos (1ch up to 209ch-SEP - linha cheia azul) com os resultados obtidos por Oliveira *et al.* [11] (linha tracejada vermelha)

Na Figura 4.4, são apresentadas as seções de choque integrais elásticas para o espalhamento de elétrons pela molécula de pirrol em um intervalo de energias de 1 a 50 eV. Nossos resultados são comparados em três cenários: considerando apenas 1 canal aberto (1ch-SEP), considerando de 1 até 209 canais abertos (1ch up to 209ch-SEP), e com os resultados obtidos por Oliveira *et al.* [11]. As linhas pontilhadas verticais indicam os limiares de abertura conforme o esquema adotado para a inclusão do acoplamento multicanal nos cálculos de espalhamento, conforme esquematizado na Fig. 4.2. As estruturas ressonantes presentes nas ICSs já foram abordadas, mas damos uma atenção à segunda estrutura no cálculo considerando todos os canais abertos. Essa se posiciona em cima da abertura do primeiro estado tripleto, conseqüentemente acaba sendo afetada pelo efeito de *threshold*. Em relação aos cálculos considerando apenas 1 canal aberto, observamos um excelente acordo entre as curvas obtidas por estes autores. Entretanto, ao aumentar o número de canais energeticamente acessíveis ao alvo molecular nos cálculos de espalhamento, observamos uma redução significativa na magnitude da seção de choque devido a

competição entre os canais pelo fluxo que define a seção de choque, sendo esse efeito observado em outros sistemas e já bem estabelecido na literatura.

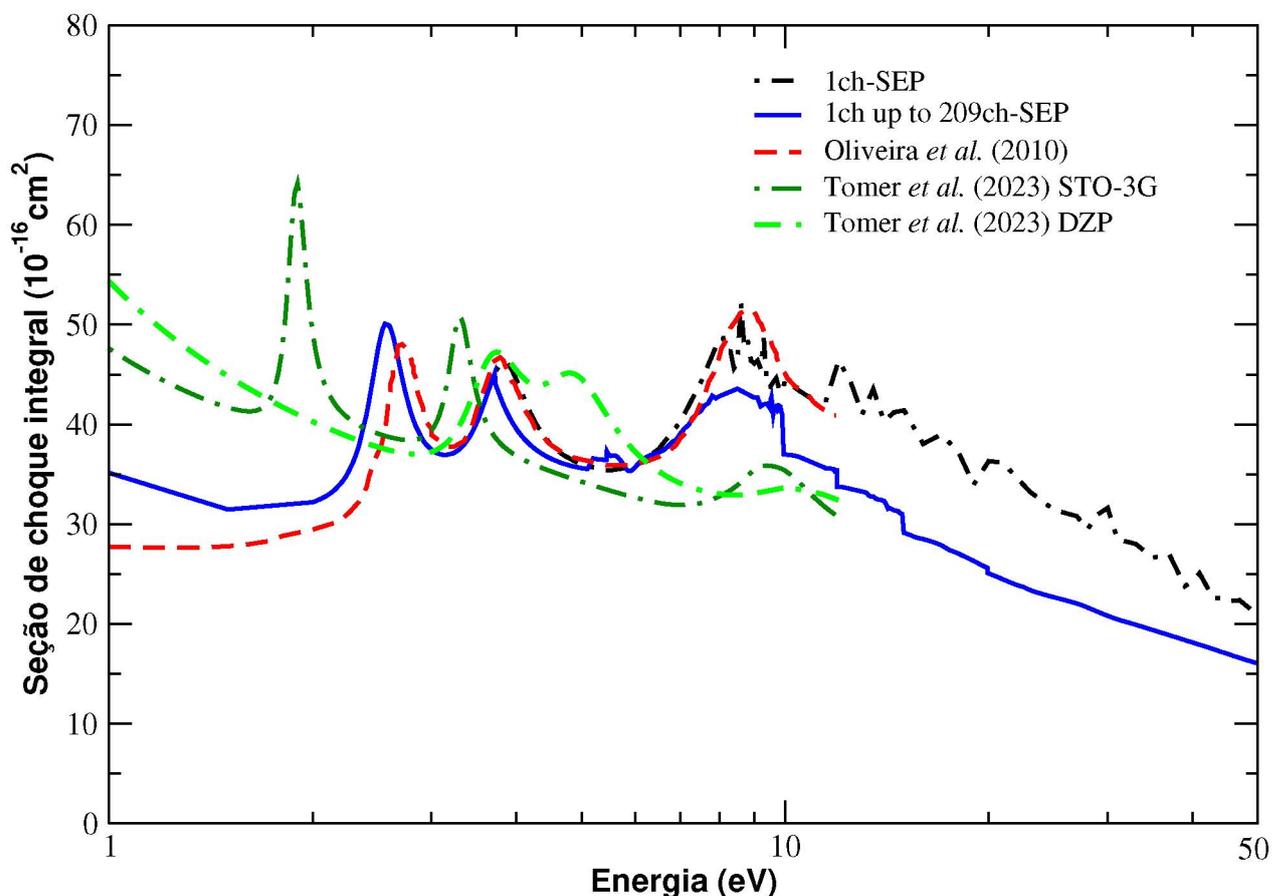


Figura 4.5: Seção de choque integral elástica para o espalhamento de elétrons pela molécula de pirrol. Comparamos os cálculos considerando apenas 1 canal aberto (linha traço-ponto preta - 1ch-SEP), de 1 até 209 canais abertos (1ch up to 209ch-SEP - linha cheia azul) com os resultados teóricos obtidos: por Oliveira *et al.* [11] (linha tracejada vermelha) utilizando o método SMC e por Tomer *et al.* [12] utilizando o método da matriz-R apresentando dois conjuntos de base para realizar os cálculos de espalhamento (linha pontilhada-tracejada verde escuro base STO-3G, linha traço-traço-pontilhada verde clara base DZP).

Na Figura 4.5 apresentamos a ICS elástica considerando os resultados previamente apresentados na Figura 4.4, e adicionamos os resultados teóricos obtidos por Tomer *et al.* [12] utilizando o método da matriz-R. No trabalho desenvolvido pelos autores, os estados excitados são descritos através do método CAS-CI com o uso de dois conjuntos de funções de bases diferentes, tanto para a descrição dos estados quanto para o cálculo de espalhamento, a saber, as bases STO-3G e DZP. Ambos os cálculos exibem duas ressonâncias de forma. No cálculo com a base STO-3G, essas ressonâncias ocorrem em 1,90 e 3,30 eV, enquanto que no cálculo com a base DZP, elas são centradas em 3,60 e 4,70 eV. A discrepância nas posições das ressonâncias é atribuída ao tamanho do espaço de configurações utilizado em cada cálculo. O espaço ativo empregado com o conjunto de base DZP é menor em comparação com o utilizado com o conjunto de base STO-3G, resultando em um número menor de configurações. Isso implica em uma descrição menos precisa da polarização no conjunto de base DZP. Comparando com os nossos resultados, somente a segunda ressonância calculada pelos autores usando o conjunto de bases STO-3G está em consonância com a posição da ressonância obtida em nossos cálculos. Além disso, os autores

identificam a estrutura mais larga entre 8 e 10 eV no cálculo em que utilizam o conjunto de base STO-3G, onde os mesmos afirmam estar em boa concordância com os resultados apresentados por Oliveira *et al.* [11]. Nossos resultados também corroboram a presença dessa mesma estrutura.

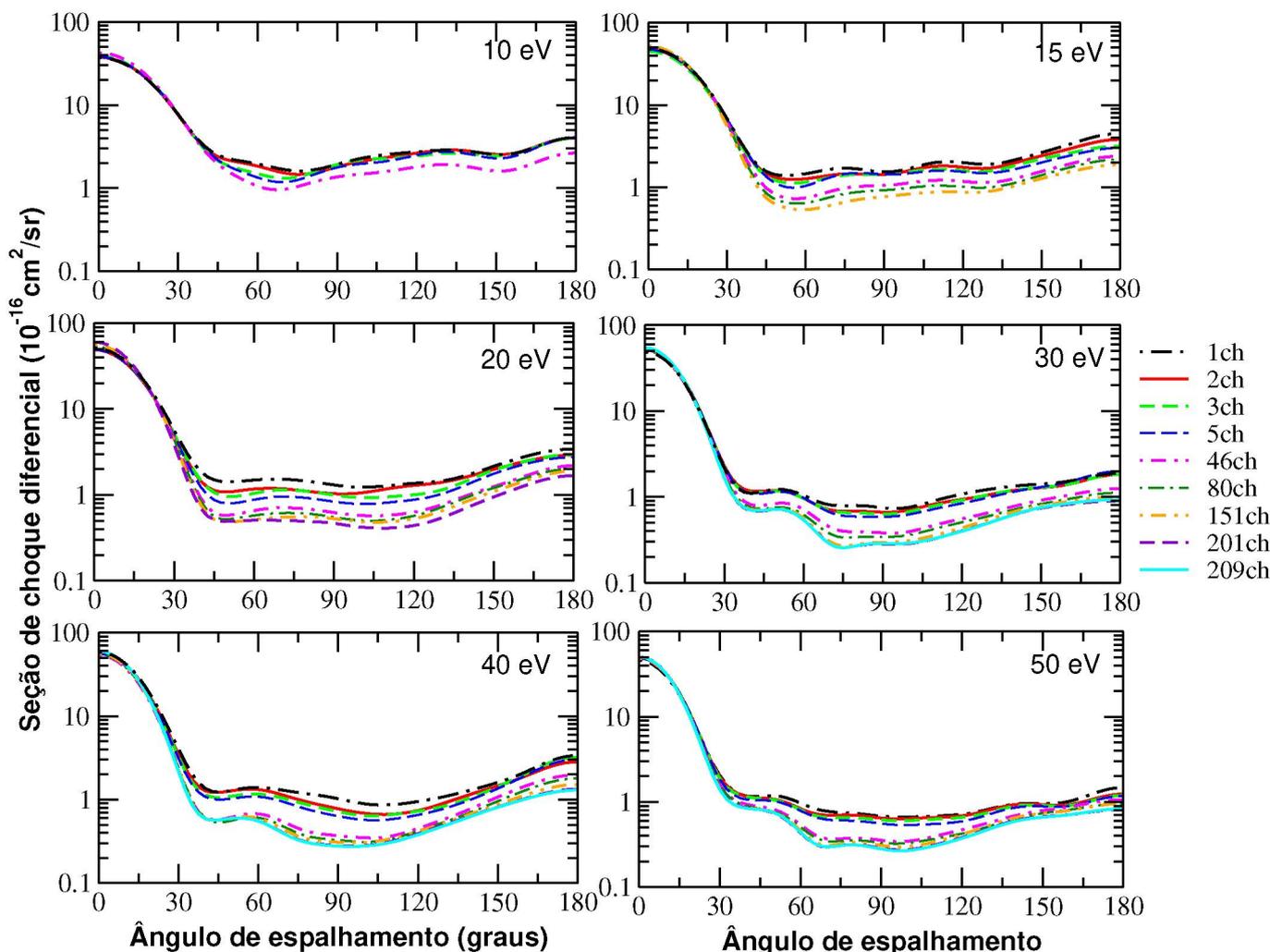


Figura 4.6: Seção de choque diferencial elástica para o espalhamento de elétrons pela molécula de pirrol para as energias de 10, 15, 20, 30, 40 e 50 eV. Comparamos as diferentes estratégias de inclusão do efeito do acoplamento multicanal na seção de choque.

A Figura 4.6 exibe as seções de choque diferenciais elásticas correspondentes aos cálculos realizados nos diferentes níveis de acoplamento multicanal, de acordo com a estratégia utilizada no MOB-SCI, conforme ilustrado na Fig. 4.2. Nota-se que, em toda a faixa de energia, as curvas mantêm um comportamento uniforme para todos os níveis de acoplamento. Conforme um maior número de canais tornam-se energeticamente acessíveis ao alvo molecular, a magnitude da seção de choque tende a diminuir devido à competição entre os canais pelo fluxo da seção de choque. Notavelmente, em 10 eV, observa-se uma redução abrupta na magnitude da seção de choque ao passar do cálculo a 5-canais para o cálculo a 46-canais. Aos 15 eV, os cálculos com 46-canais, 80-canais e 151-canais exibem diferenças suaves na magnitude. Nas energias de 20, 30, 40 e 50 eV, os resultados obtidos nos níveis a partir de 80ch estão bastante próximos entre si indicando um menor roubo de fluxo. O melhor nível de acoplamento para as energias mencionadas podem ser encontrados na Tab. 4.4.

Tabela 4.4: Melhor nível do acoplamento multicanal nas determinadas faixas de energias usadas nos presentes cálculos para a molécula de pirrol.

| Energia (eV) | Pirrol |
|--------------|--------|
| 10           | 46ch   |
| 15           | 151ch  |
| 20           | 201ch  |
| 30, 40, 50   | 209ch  |

Devido à ausência de dados experimentais para o espalhamento de elétrons pela molécula de pirrol, comparamos nossos resultados teóricos com os dados experimentais para o espalhamento de elétrons pela molécula de furano obtidos por Khakoo *et al.* [13]. O pirrol é um análogo do furano, distinguindo-se apenas pelo heteroátomo em sua estrutura, a estrutura de ambos os sistemas se encontra na Fig. 4.7. Na Fig. 4.8, exibimos a ICS elástica para o espalhamento de elétrons pela molécula de pirrol considerando o melhor nível de acoplamento em cada faixa de energia em comparação com os dados experimentais do furano obtidos por Khakoo *et al.* [13]. As linhas pontilhadas verticais indicam o limiar de abertura do acoplamento multicanal conforme estratégia adotada nos cálculos. Verificamos um excelente acordo entre ambos os conjuntos de resultados, com nossos dados situados dentro da margem de erro dos dados experimentais, onde os dados experimentais para as ICSs foram extrapolados em ângulos de 0 a 180° das DCSs.

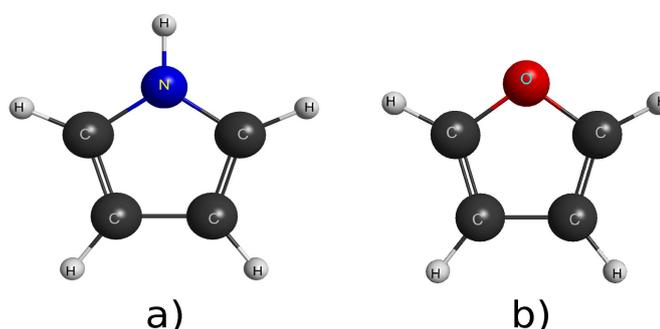


Figura 4.7: Estrutura molecular dos sistemas: a) pirrol e b) furano.

A Figura 4.9 exibe as seções de choque diferenciais elásticas para o espalhamento de elétrons pela molécula de pirrol em energias de 10, 20, 30 e 50 eV. Em cada faixa de energia considerada, realizamos a comparação tanto com um único canal aberto quanto com o melhor nível de acoplamento para as energias selecionadas. Além disso, comparamos esses resultados teóricos com os dados experimentais obtidos por Khakoo *et al.* [13], onde os dados experimentais foram extrapolados em baixos e pequenos ângulos, essa extrapolação é feita para ser possível obter a ICS. Em todas as faixas de energia, notamos uma excelente concordância com os dados experimentais, o que destaca a importância da inclusão do acoplamento multicanal nos cálculos de espalhamento. Isso resulta em uma melhor correspondência entre os resultados teóricos e as medidas experimentais. Além do mais, a similaridade no comportamento das DCSs indica que o elétron do contínuo não distingue a diferença entre os átomos da molécula, e isso se deve ao fato de que o comprimento de onda de de Broglie do elétron do contínuo ser da ordem ou menor que o tamanho da molécula.

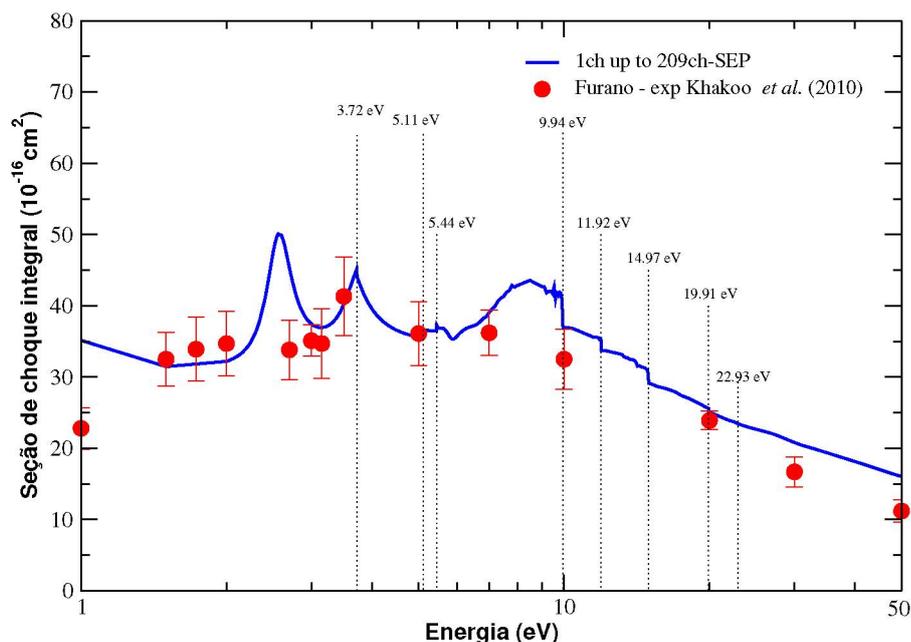


Figura 4.8: Seção de choque integral elástica para o espalhamento de elétrons pela molécula de pirrol. Comparamos nossos resultados com os dados experimentais para o espalhamento de elétrons pela molécula de furano obtidos por Khakoo *et al.* [13]

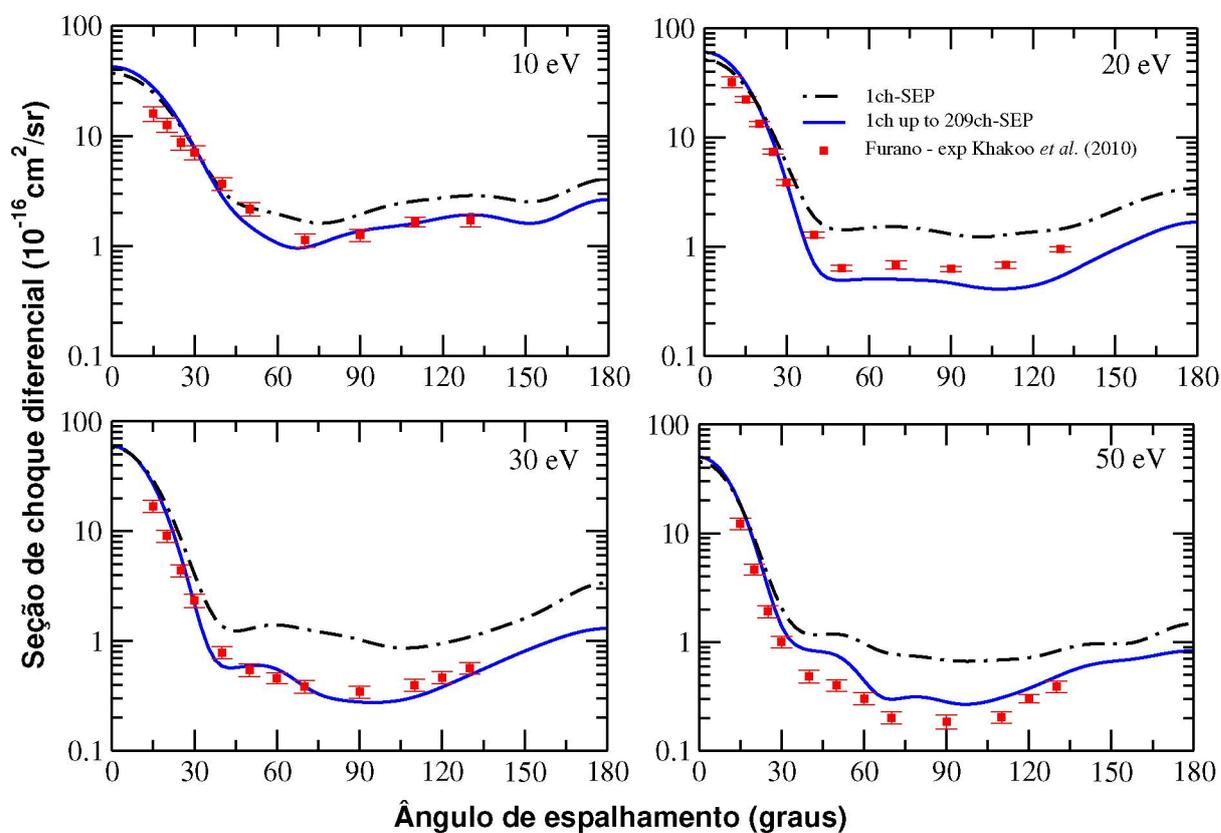


Figura 4.9: Seção de choque diferencial elástica para o espalhamento de elétrons pela molécula de pirrol. Nossas comparações consideram cálculos com um único canal e o melhor nível de acoplamento nas energias selecionadas, e também incluem uma comparação com os dados de espalhamento de elétrons pela molécula de furano obtidos por Khakoo *et al.* [13].

### 4.2.2 Espalhamento inelástico: excitação eletrônica

Na Figura 4.10, são apresentadas seções de choque integrais eletronicamente inelásticas referentes ao espalhamento de elétrons pela molécula de pirrol. As transições eletrônicas correspondem à transição do estado fundamental para os estados excitados  $1^3B_2$  (3.72 eV),  $1^3A_1$  (5.11 eV),  $1^1A_2$  (5.44 eV) e  $1^1B_1$  (6.29 eV), e foram calculadas utilizando a estratégia MOB-SCI. Para nos referirmos a esses estados, utilizaremos os acrônimos: 1T, 2T, 1S e 2S, que correspondem aos estados primeiro tripleto, segundo tripleto, primeiro singleto e segundo singleto, respectivamente. Abaixo de 10 eV, todos os estados apresentam um número acentuado de estruturas, podendo ser pseudoressonâncias ou efeitos de *threshold*. Devido à reduzida magnitude das transições eletrônicas, as seções de choque são mais sensíveis à presenças de pseudoressonâncias ou efeitos de *threshold*. Na energia de 10 eV observa-se uma queda abrupta na magnitude da seção de choque, consistente com o roubo de fluxo considerável nessa região devido ao aumento no número de canais acoplados, onde partimos de um cálculo a 5-canal para o cálculo considerando 46-canal aberto. Observamos que as curvas seguem a ordem em magnitude de:  $2T > 1T > 2S > 1S$ . Trajmar *et al.* [105] discutem teoria de grupos aplicados a regras de seleção de transição entre estados excitados, em que é utilizada a relação:

$$\langle \Psi_f | \mathcal{T} | \Psi_i \rangle \quad (4.1)$$

para obter a amplitude de transição, onde  $\mathcal{T}$  é um operador invariante sob todas as operações do grupo de simetria molecular,  $\langle \Psi_f |$  e  $|\Psi_i \rangle$  são os estados final e inicial do sistema de  $(N + 1)$ -elétrons. A amplitude para uma transição será zero sempre que a relação (4.1) fornecer o valor zero. Por exemplo, consideramos o grupo  $\mathcal{G}$  de transições de simetria que deixam o sistema de  $(N + 1)$ -elétrons inalterado, e determinamos se a relação (4.1) pode ter uma componente totalmente simétrica pertencente ao grupo  $\mathcal{G}$ . Dessa forma, os autores apresentam para o grupo  $C_{2v}$  o seguinte ordenamento para as intensidades: as transições  $A_1 \rightarrow A_1$  como sendo as mais intensas, seguidas das transições  $A_1 \rightarrow B_1$  e  $A_1 \rightarrow B_2$ , sendo essas são equivalentes e, finalmente, como mais fracas as transições  $A_1 \rightarrow A_2$ . De modo que observamos essa ordem,  $1A_1 \rightarrow 1^3A_1 > 1A_1 \rightarrow 1^3B_2 > 1A_1 \rightarrow 1^1B_1 > 1A_1 \rightarrow 1^1A_2$ .

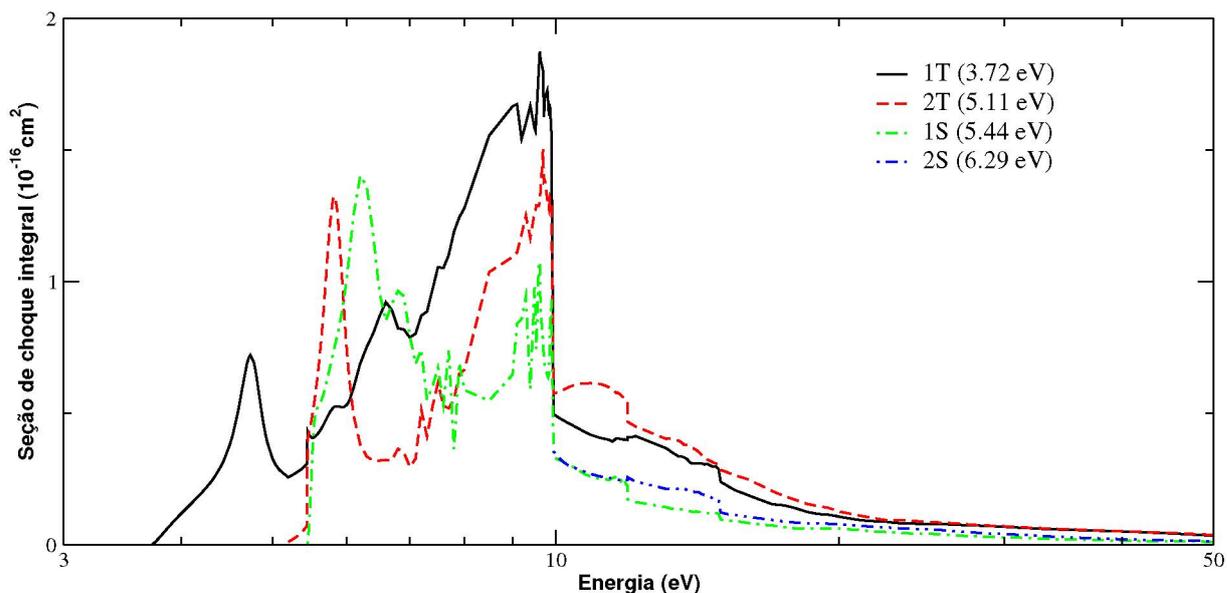


Figura 4.10: Seção de choque integral eletronicamente inelástica para as transições do estado fundamental para os estados excitados:  $1^3B_2$  (3,72 eV),  $1^3A_1$  (5,11 eV),  $1^1A_2$  (5,44 eV) e  $1^1B_1$  (6,29 eV).

Na Figura 4.11 são apresentadas as seções de choque de excitação eletrônica do estado fundamental para os dois primeiros estados tripletos e para o primeiro estado excitado singlete, em comparação com os resultados obtidos por Tomer *et al.* [12] através do método da matriz-R. Os autores descrevem os estados excitados através do método CAS-CI, utilizando dois conjuntos de funções de base diferentes, a saber, STO-3G e DZP. Os limiares de abertura para os estados comparados obtidos pelos autores com o uso dos diferentes conjuntos de bases se encontram na Tab. 4.5 em comparação com os obtidos pela estratégia MOB-SCI. Observa-se uma diferença significativa entre as energias dos estados excitados obtidos pela estratégia MOB-SCI em relação aos obtidos pelos autores, principalmente dos estados excitados singletos. Com o conjunto de base mais robusta, DZP, os autores apresentam energias mais baixas em comparação com a base menor, STO-3G.

Tabela 4.5: Comparação entre as energias de excitação vertical obtidas por meio da estratégia MOB-SCI com os resultados obtidos por Tomer *et al.* [12] utilizando o método SAC-CI.

| Estado   | MOB-SCI | STO-3G [12] | DZP [12] |
|----------|---------|-------------|----------|
| $1^3B_2$ | 3,72    | 4,88        | 4,89     |
| $1^3A_1$ | 5,11    | 6,22        | 6,04     |
| $1^1A_2$ | 5,44    | 13,45       | 8,75     |
| $1^1B_1$ | 6,29    | 12,45       | 9,66     |

No que diz respeito às ICSs eletronicamente inelásticas apresentadas na Fig. 4.11, observamos uma discrepância tanto no comportamento quanto na magnitude em relação aos resultados comparados. Essa diferença pode ser atribuída à quantidade de canais acoplados na faixa de energia até 12 eV. Por exemplo, em nossos cálculos, são considerados até 80 canais abertos na faixa de energia até 12 eV, ao passo que, nos cálculos dos autores para o conjunto de bases STO-3G, estão abertos até 7 canais, e para o conjunto de bases DZP, estão abertos até 27 canais. As estruturas pronunciadas presentes nos resultados obtidos pelos autores nos estados 1T e 2T são classificadas por eles mesmos como estruturas não físicas [12].

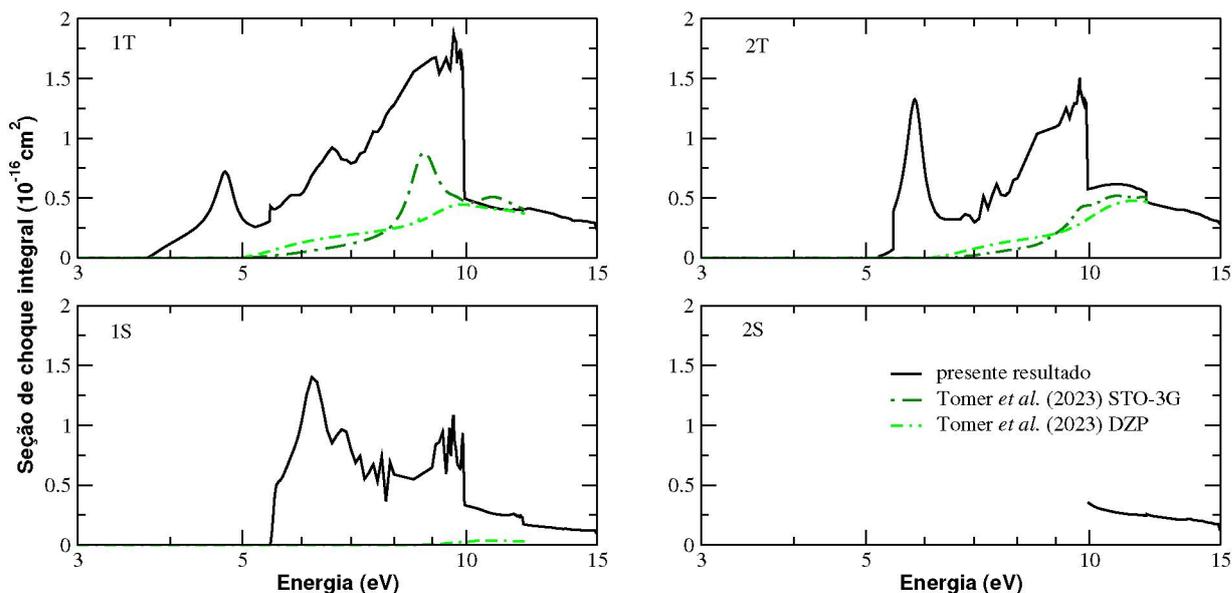


Figura 4.11: Seção de choque integral eletronicamente inelástica para as transições do estado fundamental para os estados excitados:  $1^3B_2$  (1T),  $1^3A_1$  (2T),  $1^1A_2$  (1S) e  $1^1B_1$  (2S). Em comparação com os resultados obtidos por Tomer *et al.* [12] utilizando o método da matriz-R para os dois primeiros estados tripletos e para o primeiro estado singlete.

Na Figuras 4.12 são apresentadas as DCSs para as transições do estado fundamental para os primeiros e segundos estados tripletos e singletos da molécula de pirrol, para as energias de impacto de 10, 15, 20, 30, 40 e 50 eV, considerando o melhor nível de acoplamento multicanal conforme a Tab. 4.4. Nas faixas de energia examinadas nas ICSs (acima de 10 eV), as tendências nas probabilidades de transição se tornam mais visíveis quando observamos as magnitudes das DCSs correspondentes. Ao observar as magnitudes, fica claro que a probabilidade para os estados tripletos é maior do que à dos estados singletos, especialmente para energias acima de 30 eV.

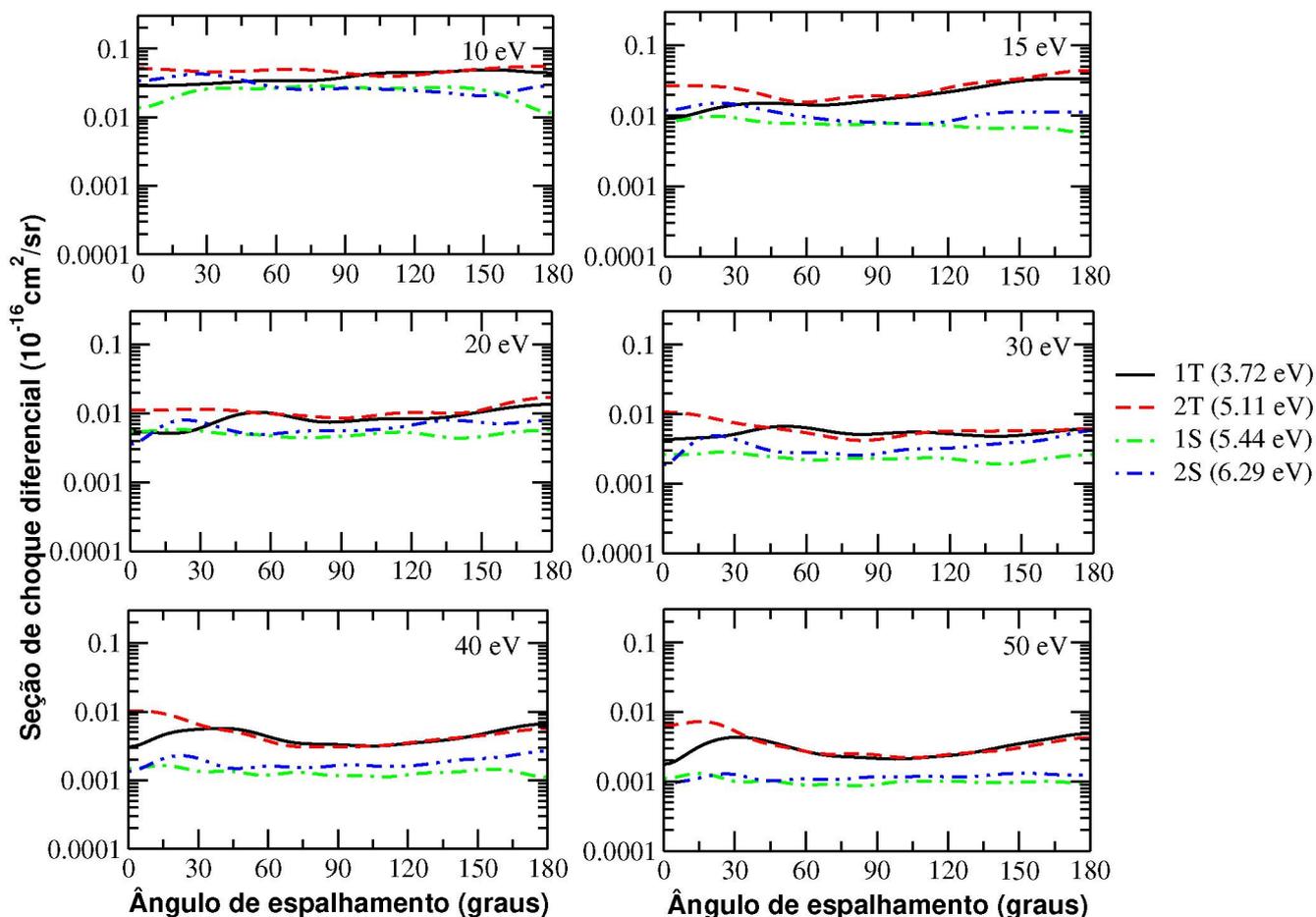


Figura 4.12: Seção de choque diferencial eletronicamente inelástica para o espalhamento de elétrons pela molécula de pirrol para as energias de 10, 15, 20, 30, 40 e 50 eV. São consideradas as transições do estado fundamental para os estados excitados:  $1^3B_2$  (3,72 eV),  $1^3A_1$  (5,11 eV),  $1^1A_2$  (5,44 eV) e  $1^1B_1$  (6,29 eV).

### 4.3 Considerações

Neste capítulo apresentamos as seções de choque elástica e eletronicamente inelásticas para o espalhamento de elétrons pela molécula de pirrol. Conforme já esperado, devido à inclusão dos efeitos de acoplamento multicanal, observamos a redução da magnitude da seção de choque. Realizamos uma comparação com os resultados teóricos obtidos por Oliveira *et al.* [11] através do método SMC e por Tomer *et al.* [12] através do método da matriz-R. Observamos que nosso cálculo, considerando apenas um canal aberto, é consistente tanto em termos de magnitude quanto na posição das ressonâncias, quando comparado aos resultados anteriores obtidos pelo método SMC. Apesar das diferenças nas posições das estruturas ressonantes (possivelmente atribuídas às estratégias distintas empregadas na descrição dos efeitos de polarização) os nossos resultados, quando comparados àqueles obtidos por Tomer *et al.*, apresentam consistência em termos da magnitude das seções de choque. Devido a ausência de resultados experimentais na literatura para o espalhamento de elétrons pela molécula de pirrol, comparamos os nossos resultados com os dados experimentais obtidos por Khakoo *et al.* [13] para o espalhamento de elétrons pela molécula de furano. Notamos um excelente acordo tanto em termos de comportamento quanto em magnitude das seções de choque. A similaridade nas seções de choque é explicada pelo

fato de que, em energias acima de 10 eV, o comprimento de onda de de Broglie do elétron é comparável ou menor que o tamanho da molécula, impedindo que o elétron distinga as diferenças nos heteroátomos presentes nas moléculas. Apresentamos as seções de choque de excitação eletrônica para os dois primeiros estados excitados tripleto e singlete. Em energias abaixo de 10 eV, identificamos um elevado número de estruturas caracterizadas como pseudoressonâncias e efeitos de *threshold*. A baixa magnitude das seções de choque de excitação torna-as mais sensíveis a esses fenômenos. A utilização das regras de transição por simetria fornecem um respaldo para as diferenças observadas na comparação entre as magnitudes das seções de choque para os diferentes estados excitados considerados neste estudo. Já a comparação das seções de choque envolvendo a transição do estado fundamental para os dois primeiros estados tripleto e o primeiro estado singlete com os resultados obtidos por Tomer *et al.* [12] não revela um bom acordo.

Juntamente com os resultados discutidos no capítulo referente ao espalhamento elástico de elétrons pela molécula de pirazina, as conclusões obtidas neste capítulo também reforçam a relevância da incorporação dos efeitos de acoplamento multicanal nos cálculos de espalhamento, destacando sua contribuição na obtenção de resultados confiáveis, sobretudo no que diz respeito à concordância com os dados experimentais disponíveis na literatura. Esperamos que tais resultados motivem a comunidade científica a realizar tanto cálculos adicionais quanto experimentos para investigar o espalhamento de elétrons pela molécula de pirrol.

## Capítulo 5

# Espalhamento de elétrons pelas moléculas de 2H- e 4H-pirano: espectro ressonante dos isômeros, acoplamento multicanal e excitação eletrônica

Neste capítulo serão apresentados os resultados das seções de choque elásticas e eletronicamente inelásticas de espalhamento por impacto de elétrons de baixa energia por moléculas de pirano. Para o cálculo de espalhamento foi utilizado o método multicanal de Schwinger e para a determinação do nível de acoplamento multicanal, foi utilizada a estratégia MOB-SCI.

Entre as várias moléculas de interesse no âmbito dos danos no DNA mencionadas no início desse trabalho, destacamos os anéis cíclicos de seis membros contendo oxigênio, uma vez que podem ser considerados como os protótipos mais simples dos carboidratos (desoxirribose e ribose) presentes na estrutura do DNA e RNA [106, 107, 108]. Essas moléculas têm uma propensão geral para atividades biológicas (farmacológicas, antibacterianas, antivirais, anticoagulantes, antianafiláticas, anticancerígenas, diuréticas, entre outras). Os representantes mais simples desse grupo são os isômeros 2H-pirano (2HPY) e 4H-pirano (4HPY), que diferem entre si pela localização da ligação dupla, com o carbono saturado estando na posição 2 em 2HPY, e na posição 4 em 4HPY, como pode ser visto na Fig. 5.1. É importante comentar que não encontram-se na literatura pesquisas relacionadas ao espalhamento de elétrons por esses sistemas. Desta forma os resultados apresentados neste trabalho são inéditos.

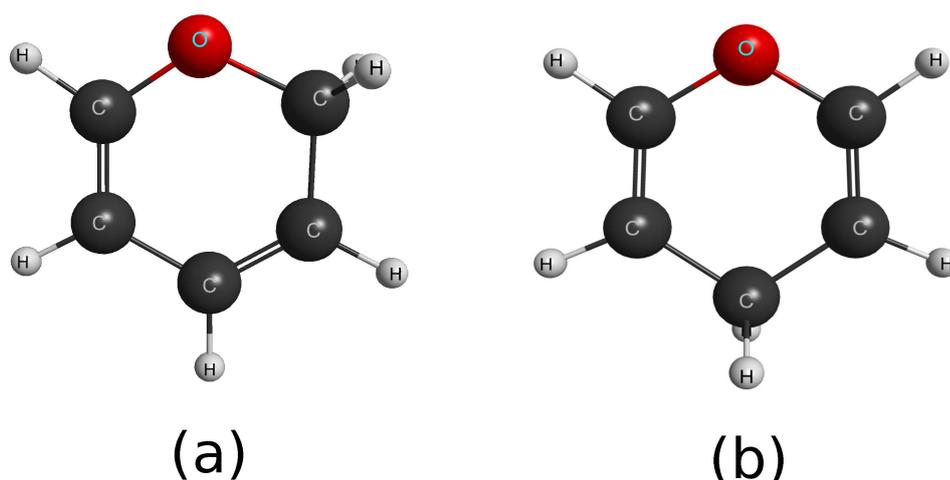


Figura 5.1: Estrutura molecular dos sistemas a) 2H-pirano e b) 4H-pirano.

Iniciamos nosso estudo investigando a presença de ressonâncias em ambos os sistemas, empregando o critério de corte de energia para construir o espaço de configurações. Isso assegura um equilíbrio na polarização em ambos os sistemas. Em seguida, procedemos com a comparação entre as seções de choque das moléculas, com o objetivo de analisar como as diferenças nas posições das ligações duplas afetam a posição das ressonâncias. Posteriormente, apresentamos a equivalência entre os dois critérios de polarização, sendo o último deles considerando o efeito do acoplamento multicanal, com base nas posições das ressonâncias obtidas. Finalizamos nossa análise com a discussão dos cálculos inelásticos e a apresentação das conclusões obtidas.

## 5.1 Detalhes computacionais

Os estados fundamentais das moléculas de 2HPY ( $X^1A'$ ) e 4HPY ( $X^1A_1$ ), foram descritos utilizando o método Hartree-Fock dentro da aproximação de núcleos fixos, nos grupos pontuais  $C_s$  e  $C_{2v}$ , respectivamente. Os cálculos de espalhamento também foram conduzidos dentro desses mesmos grupos de simetria. O grupo  $C_s$  possui as representações irredutíveis<sup>1</sup>  $A'$  e  $A''$ , enquanto o grupo  $C_{2v}$  apresenta representações irredutíveis  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$  e  $B_2$ .

Para descrever os estados fundamental e excitados da molécula alvo, adotou-se um conjunto de funções base do tipo Gaussianas-Cartesianas, geradas por meio de uma abordagem variacional, como detalhado na referência [96]. Para a representação dos átomos mais pesados, ou seja, carbono e oxigênio, foram empregados conjuntos de funções base contendo 5 funções do tipo  $s$ , 5 funções do tipo  $p$  e 2 funções do tipo  $d$ . Os valores dos expoentes para o átomo de carbono podem ser encontrados na Tab. 3.1, enquanto para o átomo de oxigênio estão disponíveis na Tab. 5.1.

Para os átomos de hidrogênio foram utilizadas as funções de base contraídas de Dunning  $4s/3s$  [97], com uma função adicional do tipo  $p$  com expoente igual a 0,75. A Tab. 3.2 apresenta os valores dos expoentes e coeficientes do átomo de hidrogênio.

<sup>1</sup>Representações irredutíveis serão designadas com a nomenclatura simetrias neste trabalho.

Tabela 5.1: Expoentes das funções gaussianas cartesianas usadas para descrever o átomo de oxigênio utilizando a base  $5s5p2d$ .

| Tipo     | O         |
|----------|-----------|
| <i>s</i> | 16,058 78 |
| <i>s</i> | 5,920 242 |
| <i>s</i> | 1,034 907 |
| <i>s</i> | 0,316 843 |
| <i>s</i> | 0,065 203 |
| <i>p</i> | 10,141 27 |
| <i>p</i> | 2,783 023 |
| <i>p</i> | 0,841 010 |
| <i>p</i> | 0,232 940 |
| <i>p</i> | 0,052 211 |
| <i>d</i> | 0,756 793 |
| <i>d</i> | 0,180 759 |

Inicialmente, na construção do espaço de configurações na abordagem SEP, que não que não considera os efeitos de acoplamento multicanal, empregamos os orbitais do tipo IVOs, os quais foram gerados com acoplamento do tipo tripleto usando o orbital ocupado mais alto da simetria  $a''$  para a molécula de 2HPY e da simetria  $b_1$  para a molécula de 4HPY como orbital de buraco. Conforme mencionado anteriormente, adotamos o critério de corte de energia para determinar a dimensão do espaço de configurações, visando equilibrar a descrição dos efeitos de polarização e possibilitar a comparação entre as seções de choque das moléculas investigadas neste estudo. Definimos um valor de corte de energia de  $\Delta = 1,1$  Hartree para ambos os sistemas. Adicionalmente, utilizamos o esquema de polarização derivado do conjunto de determinantes de Slater com excitações simples spin-adaptadas (pares buraco-partícula) que foram originalmente empregados para construir o espaço ativo na abordagem MOB-SCI. Portanto, adotamos a nomenclatura SEP1 para se referir ao esquema de polarização que utiliza o critério de corte em energia, e SEP2 para se referir ao esquema de polarização que envolve os pares buraco-partícula selecionados na abordagem MOB-SCI. O número de configurações para cada simetria nos dois esquemas de polarização consta na Tab. 5.2.

Tabela 5.2: Número de CSFs ( $N_{\text{CSF}}$ ) por simetria, para as moléculas 2HPY e 4HPY, utilizados nos cálculos de espalhamento realizados nos níveis de aproximação SEP1 e SEP2.

| Molécula | Simetria | $N_{\text{CSF}}$ (SEP1) | $N_{\text{CSF}}$ (SEP2) |
|----------|----------|-------------------------|-------------------------|
| 2HPY     | $A'$     | 9 886                   | 13 878                  |
|          | $A''$    | 10 090                  | 12 719                  |
| 4HPY     | $A_1$    | 11 904                  | 12 972                  |
|          | $A_2$    | 10 744                  | 12 185                  |
|          | $B_1$    | 10 768                  | 12 131                  |
|          | $B_2$    | 11 855                  | 12 976                  |

Para incorporar os efeitos devido ao acoplamento multicanal, selecionamos pares buraco-partícula de forma a descrever os 20 primeiros estados eletronicamente excitados (incluindo singletos e tripletos) de cada representação irredutível do grupo  $C_s$  da molécula 2HPY. No caso

da molécula 4HPY, consideramos os 5 primeiros estados (singletos e tripletos) para cada uma das quatro representações irredutíveis do grupo  $C_{2v}$ , resultando em um total de 40 estados descritos.

Nos cálculos FSCI para ambos os sistemas, obtivemos um total de 3392 determinantes de Slater com excitações simples (equivalente a 3392 pares buraco-partícula), gerando 6784 estados eletronicamente excitados (3392 singletos e 3392 tripletos). Para a molécula 2HPY, entre esses 3392 pares, selecionamos 64 pares que, como mencionado anteriormente, descrevem os 5 primeiros estados eletronicamente excitados, abrangendo tanto singletos quanto tripletos de cada representação irredutível, totalizando 20 estados. Desses pares, obtivemos um espectro contendo 128 estados eletronicamente excitados (64 singletos e 64 tripletos). Já para a molécula 4HPY, que pertence ao grupo pontual  $C_{2v}$ , escolhemos 5 estados singletos e tripletos das simetrias  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$  e  $B_2$ . Para descrever esses 40 estados eletronicamente excitados, selecionamos 124 pares buraco-partícula para formar o espaço ativo da estratégia MOB-SCI. Com o uso desses 124 pares, obtivemos um total de 248 estados eletronicamente excitados (124 singletos e 124 tripletos). Ao selecionar os pares para o esquema MOB-SCI, asseguramos que os valores de energia calculados com base nesta estratégia apresentariam, no mínimo, 90% de concordância com aqueles obtidos pelo método FSCI.

Na Tabela 5.3, são apresentadas as energias de excitação vertical dos primeiros 20 estados excitados da molécula 2HPY, obtidas por meio dos métodos FSCI e MOB-SCI. Observamos uma inversão de estados no espectro obtido via MOB-SCI em relação ao FSCI. Mais especificamente, os dois primeiros estados excitados singlete do espectro FSCI trocam de posição no espectro MOB-SCI. Na Tabela 5.4, encontram-se as energias de excitação vertical para os 40 estados excitados da molécula 4HPY. Como pode ser visto nas Tabelas 5.3 e 5.4, os resultados obtidos por meio das abordagens MOB-SCI e FSCI apresentam uma boa concordância entre si. Devido à falta de resultados na literatura para o espectro de estados excitados desses dois sistemas, realizamos também cálculos de estrutura eletrônica utilizando o método de Teoria da Densidade Funcional Dependente do Tempo (TD-DFT, do inglês *Time-Dependent Density Functional Theory*) [109] com o funcional B3LYP e o conjunto de base aug-cc-pVDZ implementado no pacote GAMESS, a fim de comparar com os resultados do FSCI e MOB-SCI. Constatamos, nas Tabelas 5.3 e 5.4, que ao comparar os resultados atuais do FSCI e MOB-SCI com aqueles obtidos por meio de cálculos de estrutura eletrônica TD-DFT, observamos uma boa concordância, principalmente para os estados de energia mais baixa.

Tabela 5.3: Energias de excitação vertical (em eV) para os primeiros 20 estados eletrônicos excitados da molécula 2HPY obtidos a partir de cálculos FSCI e MOB-SCI em comparação com aquelas obtidos em cálculos realizados com o uso do método TD-DFT.

| Estado   | FSCI | MOB-SCI | TD-DFT |
|----------|------|---------|--------|
| $X^1A'$  | 0.00 | 0.00    | 0.00   |
| $1^3A'$  | 2.11 | 2.36    | 2.15   |
| $2^3A'$  | 4.14 | 4.41    | 4.59   |
| $2^1A'$  | 4.90 | 5.63    | 3.96   |
| $1^3A''$ | 5.25 | 5.38    | 4.32   |
| $1^1A''$ | 5.41 | 5.50    | 4.35   |
| $2^3A''$ | 5.98 | 6.08    | 4.85   |
| $2^1A''$ | 6.11 | 6.19    | 4.87   |
| $3^3A''$ | 6.28 | 6.43    | 5.01   |
| $3^1A''$ | 6.35 | 6.47    | 5.02   |
| $4^3A''$ | 6.63 | 6.83    | 5.33   |
| $4^1A''$ | 6,79 | 6,92    | 5,43   |
| $5^3A''$ | 6,80 | 6,93    | 5,54   |
| $5^1A''$ | 6,90 | 7,00    | 5,56   |
| $3^3A'$  | 7,26 | 7,37    | 5,30   |
| $3^1A'$  | 7,50 | 7,60    | 5,31   |
| $4^3A'$  | 8,29 | 8,46    | 6,04   |
| $5^3A'$  | 8,60 | 8,82    | 6,40   |
| $4^1A'$  | 8,66 | 8,88    | 6,38   |
| $5^1A'$  | 8,76 | 9,40    | 6,51   |
| $6^1A'$  | 9,19 | 9,42    | 6,87   |

Tabela 5.4: Energias de excitação vertical (em eV) para os 40 estados eletrônicos excitados para a molécula 4HPY obtidas nos cálculos FSCI e MOB-SCI em comparação com aquelas obtidas nos cálculos realizados com o uso do método TD-DFT.

| Estado   | FSCI | MOB-SCI | TD-DFT | Estado   | FSCI  | MOB-SCI | TD-DFT |
|----------|------|---------|--------|----------|-------|---------|--------|
| $X^1A_1$ | 0.00 | 0.00    | 0.00   | $4^1B_1$ | 8.36  | 8.66    | 6.53   |
| $1^3B_2$ | 3.34 | 3.82    | 3.32   | $3^3A_1$ | 8.54  | 8.75    | 5.94   |
| $1^3A_1$ | 3.58 | 4.14    | 4.01   | $3^1A_1$ | 8.54  | 9.04    | 6.20   |
| $1^3B_1$ | 5.82 | 5.98    | 4.70   | $2^3B_2$ | 8.69  | 8.93    | 6.61   |
| $1^1B_1$ | 6.07 | 6.20    | 4.76   | $5^1B_1$ | 8.75  | 9.01    | 6.89   |
| $1^1B_2$ | 6.12 | 6.66    | 4.70   | $4^3A_2$ | 8.86  | 9.03    | 7.12   |
| $1^3A_2$ | 6.46 | 6.60    | 5.30   | $5^3A_2$ | 8.93  | 9.14    | 7.40   |
| $1^1A_2$ | 6.64 | 6.74    | 5.32   | $4^1A_2$ | 8.94  | 9.08    | 7.14   |
| $2^3B_1$ | 6.93 | 7.13    | 5.45   | $4^1A_1$ | 8.95  | 9.52    | 6.93   |
| $2^1B_1$ | 7.03 | 7.17    | 5.47   | $3^3B_2$ | 9.04  | 9.28    | 7.11   |
| $3^3B_1$ | 7.34 | 7.58    | 5.90   | $5^1A_2$ | 9.05  | 9.21    | 7.42   |
| $2^3A_2$ | 7.44 | 7.56    | 5.97   | $4^3A_1$ | 9.07  | 9.50    | 6.94   |
| $3^1B_1$ | 7.51 | 7.68    | 5.97   | $2^1B_2$ | 9.38  | 9.61    | 7.19   |
| $2^1A_2$ | 7.54 | 7.61    | 6.00   | $5^1A_1$ | 9.52  | 9.94    | 7.71   |
| $2^3A_1$ | 7.76 | 7.99    | 5.55   | $3^1B_2$ | 10.04 | 10.46   | 7.34   |
| $3^3A_2$ | 7.93 | 8.04    | 6.38   | $4^3B_2$ | 10.20 | 10.55   | 7.44   |
| $4^3B_1$ | 8.03 | 8.47    | 6.46   | $5^3A_1$ | 10.33 | 10.81   | 8.28   |
| $3^1A_2$ | 8.06 | 8.14    | 6.42   | $5^3B_2$ | 10.46 | 10.72   | 8.33   |
| $2^1A_1$ | 8.09 | 8.28    | 5.64   | $4^1B_2$ | 10.62 | 10.81   | 7.97   |
| $5^3B_1$ | 8.33 | 8.87    | 6.74   | $5^1B_2$ | 10.72 | 10.90   | 8.46   |
|          |      |         |        | $6^1A_1$ | 10.95 | 11.26   | 8.38   |

Conforme mencionado anteriormente, os estados e pseudoestados obtidos por meio da estratégia MOB-SCI, juntamente com o canal elástico, compõem o espaço de canais energeticamente acessíveis durante a colisão com o alvo molecular. Para as moléculas 2HPY e 4HPY, obtivemos um total de 128 e 248 estados eletronicamente excitados, respectivamente. Nas Figuras 5.2 e 5.3 são apresentadas as energias de excitação vertical obtidos conforme a estratégia MOB-SCI, juntamente com os detalhes sobre a inclusão desses estados nos cálculos de espalhamento. No presente estudo, o melhor nível de acoplamento para energia de 50 eV é de 129 e 249 canais para as moléculas de 2HPY e 4HPY, respectivamente.

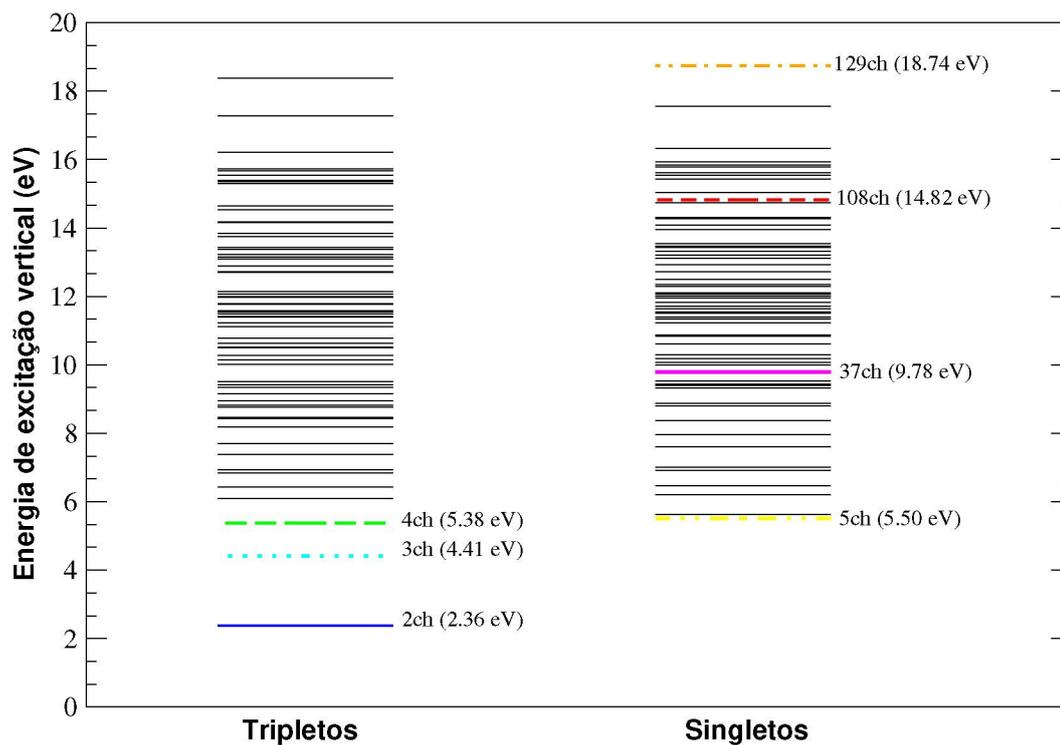


Figura 5.2: Apresentação do esquema das energias de excitação vertical (em eV) dos 138 estados eletronicamente excitados do 2H-pirano, obtidos por meio do cálculo MOB-SCI, destacando as distintas estratégias de acoplamento multicanal utilizadas nos cálculos de espalhamento através do método SMC.

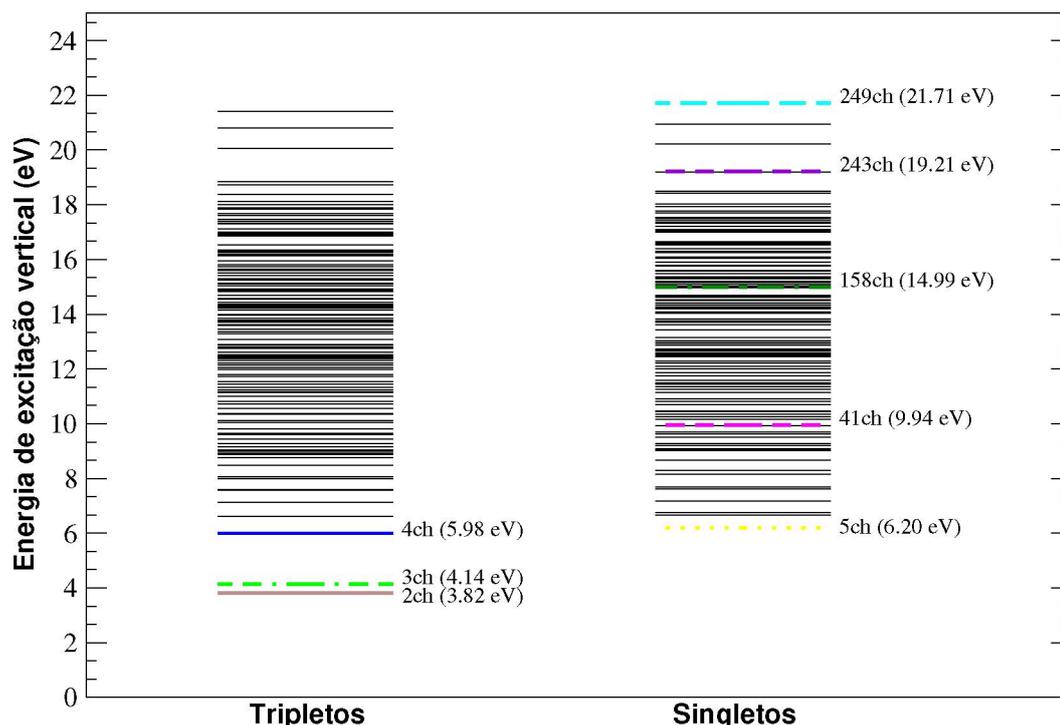


Figura 5.3: Apresentação do esquema das energias de excitação vertical (em eV) dos 248 estados eletronicamente excitados do 4H-pirano, obtidos por meio do cálculo MOB-SCI, destacando as distintas estratégias de acoplamento multicanal utilizadas nos cálculos de espalhamento através do método SMC.

Ambos os sistemas são polares com momentos de dipolo calculados como 0,94 D e 1,14 D, para o 2HPY e 4HPY, respectivamente. Portanto, empregamos o procedimento de Born-closure para considerar o efeito de longo alcance do potencial de dipolo. A seleção dos valores de  $l_{SMC}$  foi realizada comparando as DCSs obtidas sem e com a inclusão do Born-closure, observando uma concordância acima de aproximadamente 20°. A escolha do valor de  $l_{SMC}$  depende da energia do elétron incidente e, nos cálculos atuais, escolhemos  $l = 1$  para o intervalo de 0,1 a 0,5 eV,  $l = 2$  de 0,6 a 1,0 eV,  $l = 3$  de 1,1 a 1,9 eV,  $l = 4$  de 2,0 a 2,9 eV,  $l = 5$  de 3,0 a 4,4 eV,  $l = 6$  de 4,5 a 5,9 eV,  $l = 7$  de 6,0 a 8,9 eV,  $l = 8$  de 9,0 a 9,4 eV,  $l = 9$  de 9,5 a 9,9 eV e  $l = 10$  de 10,0 a 50,0 eV.

## 5.2 Resultados

### 5.2.1 Espalhamento elástico: espectro ressonante

Nas Figuras 5.4 e 5.5, são apresentadas as ICSs elásticas decompostas por simetria para o espalhamento de elétrons pelas moléculas 2HPY e 4HPY, respectivamente, no nível SE. Ao analisar a seção de choque da molécula 2HPY, identificamos três estruturas ressonantes. Duas delas estão localizadas em energias mais baixas, centradas em 2,80 e 6,70 eV, e são associadas à simetria  $A''$ . A terceira estrutura está em uma energia mais alta, em 11,20 eV, e é atribuída à simetria  $A'$ . No caso da molécula 4HPY, observamos a presença de três estruturas distintas, cada uma associada a uma simetria específica. Essas estruturas estão centradas em 3,70, 5,60 e 10,60 eV e são atribuídas às simetrias  $A_2$ ,  $B_1$  e  $B_2$ . Essa aproximação visa identificar a presença

de ressonâncias nas moléculas. Com base nessa informação, avançamos para a descrição dos efeitos de polarização na aproximação SEP.

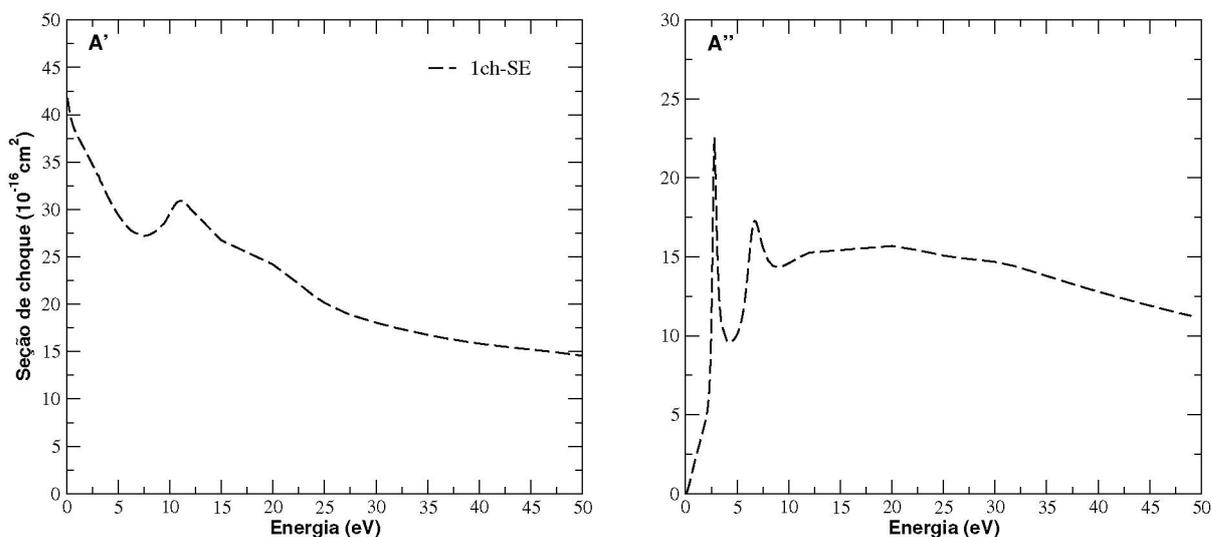


Figura 5.4: Decomposição por simetria da seção de choque integral para o espalhamento elástico de elétrons pela molécula de 2H-pirano na aproximação SE para energias de 0 até 50 eV.

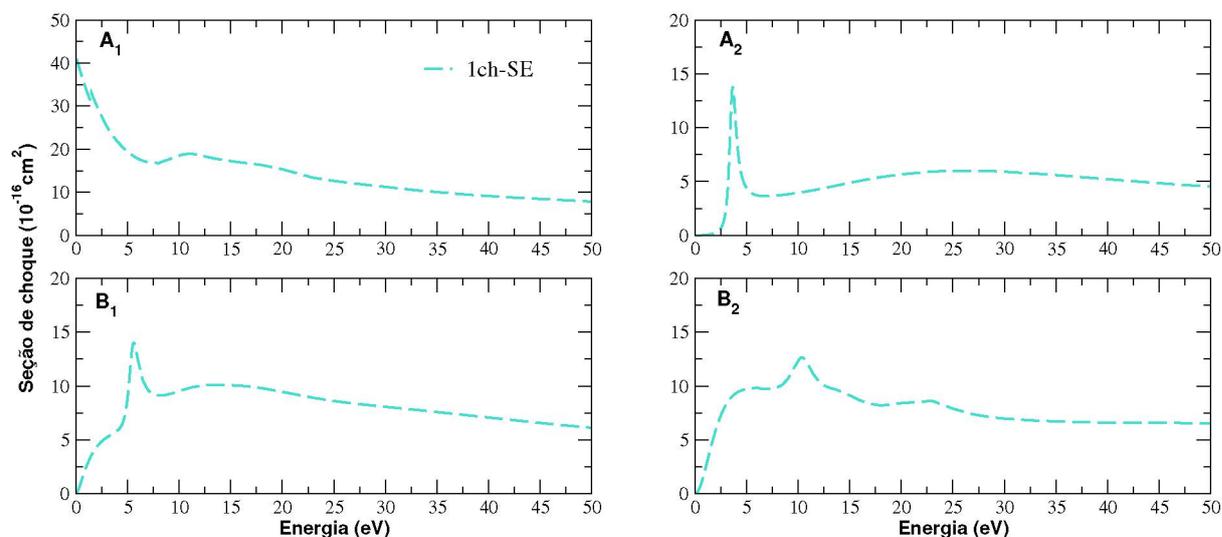


Figura 5.5: Decomposição por simetria da seção de choque integral para o espalhamento elástico de elétrons pela molécula de 4H-pirano na aproximação SE para energias de 0 até 50 eV.

Como esperado, ao considerar os efeitos de polarização as ressonâncias tendem a se posicionar em mais baixas energias. Na Figura 5.6 são apresentadas ICSs elásticas nas aproximações 1ch-SE, 1ch-SEP1 e 1ch-SEP2 para as moléculas de 2HPY (painel esquerdo) e 4HPY (painel direito). Para a molécula de 2HPY, no nível 1ch-SEP1, as ressonâncias passam a estar centradas em 1,38, 4,54 e em torno de 9,50-10,00 eV, por outro lado, no nível 1ch-SEP2, as ressonâncias se encontram em 1,32, 4,46 e 9,50-10,00 eV. Para a molécula de 4HPY, no nível 1ch-SEP1, as ressonâncias estão em 2,08, 3,92 e 9,24-10,00 eV, já no nível 1ch-SEP2, as estruturas ressonantes estão em 2,20, 3,94 e 9,50-10,00 eV. Uma das preocupações ao realizar um cálculo com a inclusão de efeitos do acoplamento multicanal é garantir que as ressonâncias que aparecem no canal elástico estejam bem descritas. Como podemos observar na Tab. 5.5,

há um bom acordo com o esquema de polarização SEP2 quando comparado com o esquema SEP1, onde o último já tem sido aplicado [79, 110] com bastante sucesso em descrever os efeitos de polarização através do método SMC. Dessa maneira, nos concentraremos em apresentar os resultados referentes aos cálculos realizados de acordo com o esquema SEP2.

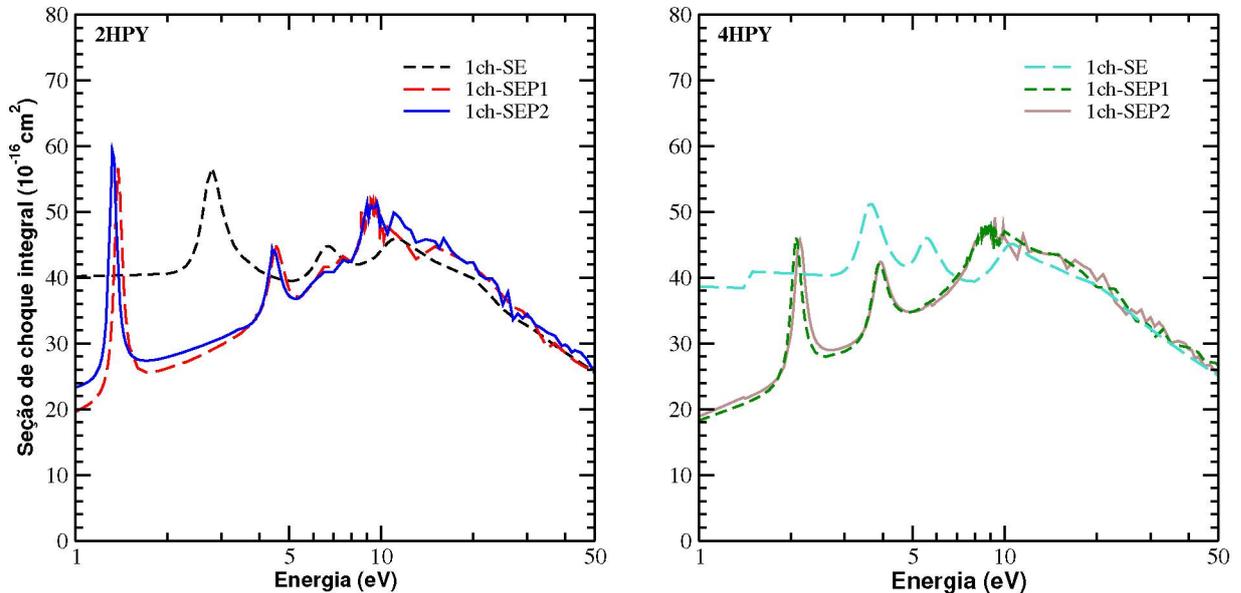


Figura 5.6: Seções de choque integrais elásticas de espalhamento por elétrons pelas moléculas de 2HPY (painel esquerdo) e 4HPY (painel direito). Apresentamos as aproximações 1ch-SE e 1ch-SEP, o último nos esquemas de polarização SEP1 e SEP2.

Tabela 5.5: Posição das ressonâncias para espalhamento elástico de elétrons pelas moléculas 2HPY e 4HPY obtidas nos níveis de aproximação 1ch-SE, 1ch-SEP1 e 1ch-SEP2 (em eV).

| Molécula | Simetria        | SE    | SEP1       | SEP2       | VAE $\pi^*$ |
|----------|-----------------|-------|------------|------------|-------------|
| 2HPY     | $A'' (\pi_1^*)$ | 2.80  | 1.38       | 1.32       | 0.93        |
|          | $A'' (\pi_2^*)$ | 6.70  | 4.54       | 4.46       | 3.33        |
|          | $A'$            | 11.20 | 9.50-10.00 | 9.50-10.00 |             |
| 4HPY     | $A_2 (\pi_1^*)$ | 3.70  | 2.08       | 2.20       | 1.63        |
|          | $B_1 (\pi_2^*)$ | 5.60  | 3.92       | 3.94       | 2.53        |
|          | $B_2$           | 10.60 | 9.24-10.00 | 9.50-10.00 |             |

Na Figura 5.7, são exibidas as ICSs para o espalhamento elástico de elétrons pelas moléculas de 2HPY (painel esquerdo) e 4HPY (painel direito). Consideramos inicialmente apenas um canal aberto (1ch-SEP2) e comparamos esses resultados com cálculos que levam em conta a abertura de mais canais, especificamente de 1 até 129 canais abertos para a molécula de 2HPY (1ch up to 129ch-SEP2) e de 1 até 249 canais abertos para a molécula de 4HPY (1ch up to 249ch-SEP2). Também realizamos esses cálculos tanto sem quanto com a correção do potencial de longo alcance devido ao momento de dipolo (procedimento Born-closure). Para ambos os sistemas, a primeira ressonância ocorre antes do limiar de abertura do primeiro estado eletronicamente excitado, enquanto a segunda ressonância para a molécula de 2HPY (4HPY) está próxima do limiar de abertura do segundo (primeiro e segundo) estado(s) excitado(s). Consequentemente, a segunda ressonância em ambos os sistemas é significativamente afetada

quando mais canais são considerados abertos nos cálculos. Como esperado, notamos que a inclusão de mais canais abertos resulta em uma redução na magnitude das ICSs e em curvas mais suaves (comparação entre os cálculos com apenas 1 canal aberto e os cálculos com vários canais abertos). Essa redução na magnitude e a suavização das curvas tornam-se mais evidentes para energias acima de 8 eV. Além do mais, as seções de choque obtidas com o procedimento Born-closure reproduzem os mesmos resultados discutidos anteriormente, ou seja, a inclusão de ondas parciais de ordem mais alta devido ao potencial de longo alcance aumenta a magnitude das ICSs em energias mais baixas, mas não altera a posição das ressonâncias ou das estruturas espúrias (o Born-closure afeta apenas o espalhamento de fundo).

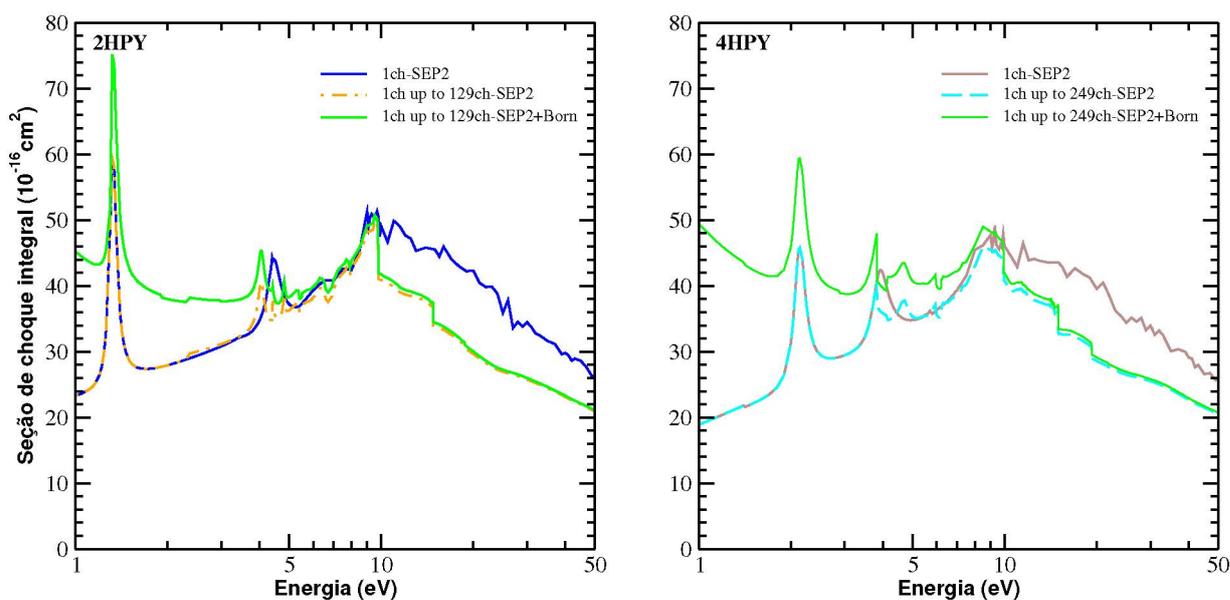


Figura 5.7: Seções de choque integrais elásticas de espalhamento por elétrons pelas moléculas de 2HPY (painel esquerdo) e 4HPY (painel direito). Apresentamos o cálculo considerando apenas um canal aberto (1ch-SEP2) em comparação com o cálculo considerando de 1 a 129 canais abertos (1ch up to 129ch-SEP2) para a molécula de 2HPY e de 1 a 249 canais abertos (1ch up to 249ch-SEP2) para a molécula de 4HPY sem e com o procedimento Born-closure.

Na Figura 5.8 são apresentadas as ICSs de espalhamento de elétrons pelas moléculas de 2HPY e 4HPY considerando a soma das contribuições elástica + inelástica (128 e 248 estados eletronicamente excitados para as moléculas de 2HPY e 4HPY, respectivamente) obtidas pelo método SMC. A partir dos resultados apresentados, é possível observar que, com exceção da região onde ocorre a formação das ressonâncias, as curvas das ICSs apresentam magnitude semelhante em todas as faixas de energias estudadas neste trabalho. Essa similaridade nas curvas acima de 10 eV sugere que o elétron não distingue as diferenças nas posições das ligações duplas entre os dois sistemas, isso se deve pois o comprimento de onda de de Broglie do elétron é da ordem ou menor que o tamanho da molécula. Por exemplo, para as energias de 10 e 50 eV, o comprimento de onda é em torno de 3,87 Å e 1,73 Å em comparação com o tamanho do raio estimado da molécula que é em torno de 1,42 Å. No entanto, em baixas energias, as diferenças nas posições das ligações duplas resultam em variações nas posições das ressonâncias. Essas diferenças podem ser compreendidas em termos do efeito indutivo, que envolve uma alteração local na densidade eletrônica devido à presença de grupos doadores ou aceitadores de elétrons em outras partes da molécula, resultando na formação de um dipolo permanente em uma ligação. Para a primeira ressonância, na molécula de 2HPY ela se posiciona em mais baixa energia

comparada com a 4HPY, devido a diferença de eletronegatividade entre o átomo de oxigênio e carbono ser mais significativa para a ocorrência da primeira ressonância do 2HPY. Pelo contrário, a segunda ressonância para a molécula de 2HPY, tende a estar em mais alta energia quando comparada com a 4HPY, onde o efeito indutivo na atração de elétrons do átomo de oxigênio no átomo carbono passa a ser mais significativo na ocorrência da segunda ressonância para o 4HPY. Para ajudar a caracterizar as estruturas ressonantes recorreremos à diagonalização do Hamiltoniano de  $(N + 1)$ -elétrons dentro da base SEP1, uma vez que esse procedimento fornece os autovalores e autofunções dos autoestados ( $|\Psi_\mu^{N+1}\rangle$ ). Os orbitais correspondentes aos autoestados são construídos por:

$$|\varphi_\mu\rangle = \sum_{m=1}^n |\phi_m\rangle \langle \chi_m | \Psi_\mu^{N+1} \rangle, \quad (5.1)$$

em que o somatório é realizado sobre todas as  $n$  configurações que compõe a aproximação SE, em que  $|\chi_m\rangle = \mathcal{A}_{N+1} |\Phi_1\rangle |\phi_m\rangle$ . Esses orbitais são denominados de orbitais de Dyson e são definidos como a sobreposição entre o estado inicial de  $N$  elétrons e o estado final com  $N + 1$  elétrons, resultando numa função de onda de um elétron. Esses orbitais são úteis na previsão e interpretação de experimentos espectroscópicos e de espalhamento [111]. Seleccionamos os autovalores mais próximos à posição das ressonâncias obtidas nos cálculos de espalhamento. Para o 2HPY, esse procedimento indica dois autoestados na simetria  $A''$  com autovalores em 1,43 eV e 4,53 eV, com orbitais ressonantes localizados ao longo das ligações duplas. Para a molécula 4HPY, os autoestados são identificados nas simetrias  $A_2$  e  $B_1$ , com autovalores de 2,25 e 4,00 eV, os orbitais ressonantes também estão posicionados ao longo das ligações duplas. Os detalhes dos orbitais para ambos os sistemas podem ser encontrados na Figura 5.9. A tendência observada na posição das ressonâncias (seja para estabilização ou desestabilização) é consistente com os valores obtidos por meio da diagonalização. Além disso, ao analisar os orbitais, notamos que há uma contribuição significativa do átomo de oxigênio na ocorrência da primeira ressonância no 2HPY, enquanto este contribui para a ocorrência da segunda ressonância no 4HPY. Devido a alta quantidade de estruturas em torno de 10 eV, não conseguimos caracterizar a ressonância em mais alta energia. Devido a ausência de resultados na literatura para esses sistemas, realizamos a comparação com dados experimentais [14, 15, 16, 17] obtidos para a seção de choque total de espalhamento de elétrons pela molécula de benzeno. A presença de anéis hexagonais compostos por átomos de carbono confere algumas semelhanças estruturais entre as moléculas de benzeno e os isômeros 2HPY e 4HPY, por isso optamos por realizar essa comparação. Observamos um acordo razoável entre os resultados, os dados obtidos por Sueoka [14] apresentam uma magnitude menor que os demais resultados. Costa *et al.* [16] relatam que essa diferença pode ser atribuída em partes devido a baixa resolução do aparato experimental de Sueoka nessas faixas de energia.

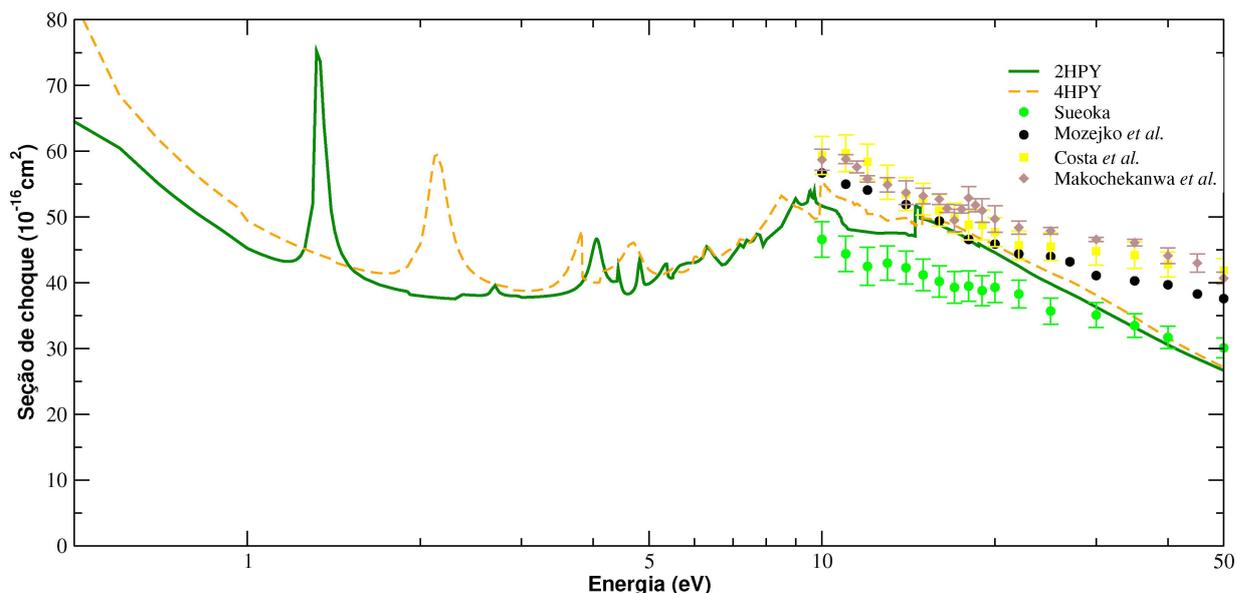


Figura 5.8: Seção de choque para o espalhamento de elétrons pelas moléculas de 2HPY e 4HPY para energias de 0,5 até 50 eV. A seção de choque obtida utilizando o método SMC é dada pela soma das contribuições elásticas e eletronicamente inelásticas, estado fundamental mais 128 e 248 estados eletronicamente excitados para os sistemas de 2HPY e 4HPY, respectivamente. Comparamos com os resultados medidos para as seções de choque totais experimentais para o espalhamento de elétrons pela molécula de benzeno obtidos por: círculo verdes, Sueoka [14]; círculo preto, Mozejko *et al.* [15]; quadrado amarelo, Costa *et al.* [16] e diamante marrom, Makochekanwa *et al.* [17].

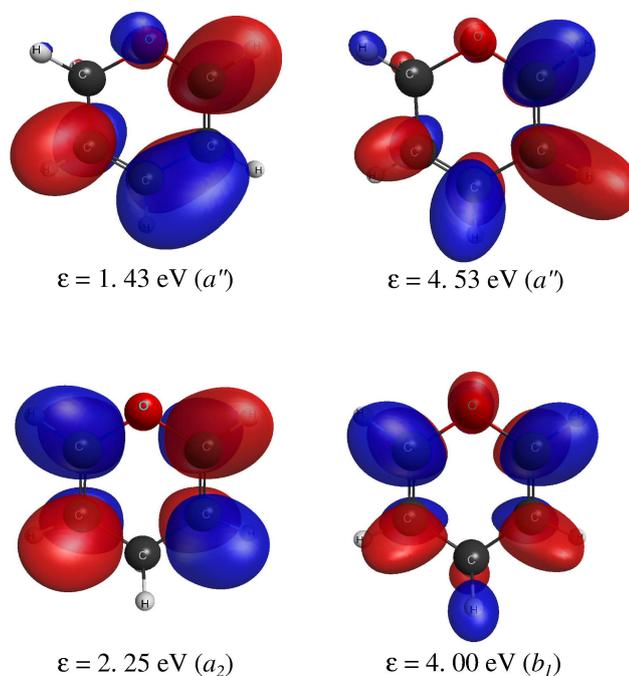


Figura 5.9: Orbitais ressonantes para as moléculas de 2HPY (painel superior) e 4HPY (painel inferior) com seus respectivos autovalores  $\epsilon$ .

Através da Equação (2.56) estimamos as posições das ressonâncias para ambos os sistemas, onde os valores obtidos estão presentes na Tab. 5.5 e seguem as mesmas tendências que as obtidas pelos cálculos de espalhamento.

Na Figura 5.10 são apresentadas as DCSs para o espalhamento elástico de elétrons pelas moléculas de 2HPY e 4HPY para as energias de 10, 15, 20, 30, 40 e 50 eV. Apresentamos os resultados considerando apenas 1 canal aberto em comparação com o melhor nível de acoplamento nas energias presentes, conforme esquematizado na Tab. 5.6. A discussão realizada nas ICSs também se aplica aqui, onde observamos uma redução na magnitude da seção de choque, porém mais evidente, em comparação com os cálculos que consideram um maior número de canais abertos. Além disso, o fenômeno de “roubo de fluxo” se torna mais pronunciado à medida que a energia de impacto do elétron aumenta. Não surpreendentemente, na faixa de energia entre 10 e 50 eV, a diferença na posição das ligações duplas parece ter uma influência menor em comparação com o espectro de ressonâncias dos isômeros 2HPY e 4HPY. Na verdade, ao comparar os resultados para 2HPY e 4HPY, notamos que as seções de choque têm praticamente a mesma magnitude e, em alguns casos, apresentam apenas variações muito pequenas em relação ao padrão oscilatório nas DCSs. As diferenças observadas na comparação entre os resultados 1ch-SEP2 para 2HPY e 1ch-SEP2 para 4HPY podem ser atribuídas à presença de várias pseudorressonâncias nas respectivas curvas ICS. No entanto, é importante observar que, para o melhor nível de acoplamento na faixa de energia de 10 eV, as curvas são notavelmente similares. Além disso, realizamos uma comparação de nossos resultados com dados experimentais [18, 20, 19, 21] relativos ao espalhamento elástico de elétrons pela molécula de benzeno. Essa comparação se justifica devido às semelhanças estruturais entre esses sistemas. Ao analisar os resultados obtidos de acordo com o melhor nível de acoplamento multicanal em uma dada energia para ambos os isômeros, observamos um excelente acordo com as comparações experimentais em toda a faixa de energia, tanto em magnitude quanto no padrão oscilatório. Essa similaridade nas seções de choque sugere que o elétron não distingue as diferenças causadas pela substituição de um átomo de carbono por um átomo de oxigênio e a saturação que ocorre no átomo de carbono na estrutura molecular, pois como comentando anteriormente, o comprimento de onda de de Broglie do elétron nessas energias é da ordem do tamanho da molécula.

Tabela 5.6: Melhor nível do acoplamento multicanal nas determinadas faixas de energias usadas nos presentes cálculos para as moléculas 2HPY e 4HPY.

| Energia (eV) | 2HPY  | 4HPY  |
|--------------|-------|-------|
| 10           | 37ch  | 41ch  |
| 15           | 108ch | 158ch |
| 20           | 129ch | 243ch |
| $\geq 30$    | 129ch | 249ch |

Figura 5.10: Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico de elétrons pelas moléculas de 2HPY e 4HPY obtidas de acordo com o esquema de polarização SEP2 para as energias de 10, 15, 20, 30, 40 e 50 eV. Linha cheia azul, 1ch-2HPY; linha cheia marrom, 1ch-4HPY; linha laranja traço-ponto, melhor nível de acoplamento de canal para 2HPY; e linha tracejada ciano, melhor nível de acoplamento de canal para 4HPY. Comparamos os presentes resultados com os dados experimentais para o espalhamento de elétrons pela molécula de benzeno obtidos por: quadrado verde, Cho *et al.* [18]; diamante violeta, Kato *et al.* [19]; círculo marrom-avermelhado, Sanches *et al.* [20]; e diamante azul, Cadena *et al.* [21].

Foi realizado um cálculo com uma abordagem menos ambiciosa em termos da quantidade de canais incluídos para descrição dos efeitos de acoplamento multicanal, mas com o mesmo objetivo de descrever os 20 primeiros estados excitados e verificar o critério de convergência no canal elástico na molécula de 2HPY. Para a descrição dos 20 primeiros estados excitados foram utilizado 47 pares BP. Dessa forma, fornecemos as seções de choque diferenciais para energias de 10, 15, 20, 30, 40 e 50 eV com o cálculo atual no nível SEP2, em comparação com o que chamaremos de “resultado anterior”, como mostrado na Fig. 5.11. A comparação entre o melhor nível de acoplamento para ambos os cálculos está resumida na Tab. 5.7. Para as energias consideradas, observamos um bom acordo entre os cálculos que envolvem um menor número de acoplamentos multicanais e os resultados atuais.

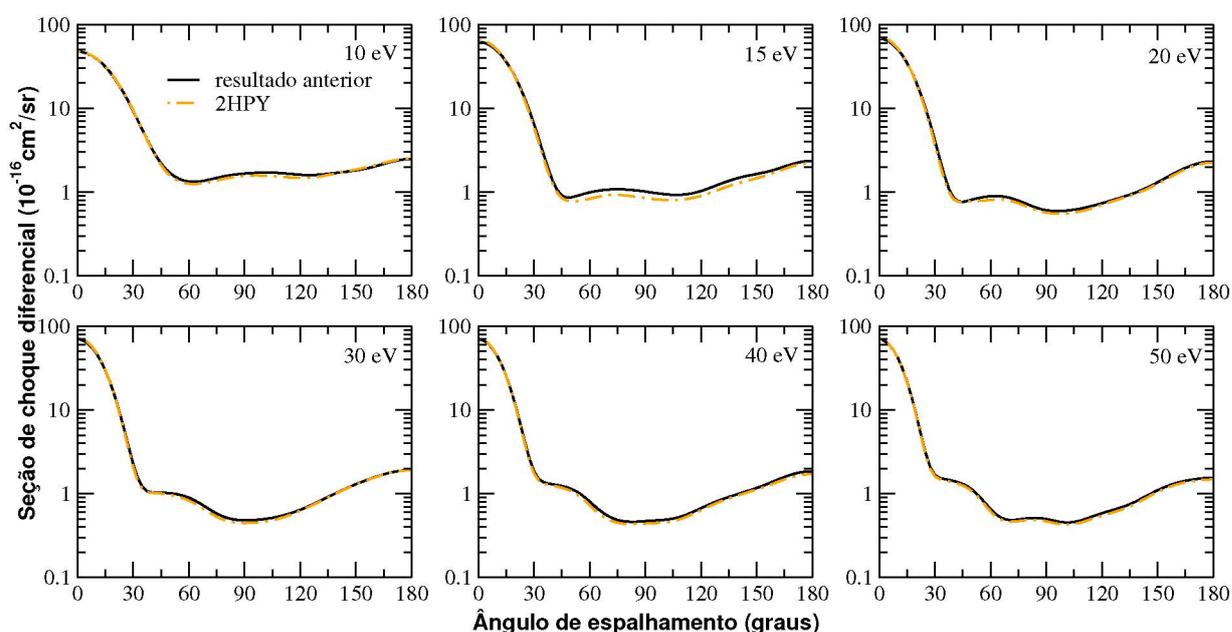


Figura 5.11: Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico de elétrons pela molécula de 2HPY para as energias de 10, 15, 20, 30, 40 e 50 eV. Comparamos os resultados apresentados anteriormente no nível SEP2 (linha laranja traço-ponto) com os resultados com um menor nível de acoplamento multicanal que nomeamos de “resultado anterior” (linha cheia preta).

Tabela 5.7: Melhor nível de acoplamento nas energias selecionadas para a molécula de 2HPY.

| Energia      | resultado anterior | 2HPY  |
|--------------|--------------------|-------|
| 10 eV        | 22ch               | 37ch  |
| 15 eV        | 33ch               | 108ch |
| $\geq 20$ eV | 95ch               | 129ch |

No caso da molécula 4HPY, adotamos um procedimento semelhante ao descrito para a molécula 2HPY. Entretanto, neste caso, buscamos descrever 40 estados, com o objetivo de avaliar o nível de acoplamento multicanal, porém utilizando 62 pares BP. Apresentamos as seções de choque diferenciais elásticas para as energias de 10, 15, 20, 30, 40 e 50 eV, comparando os resultados atuais com o que também denominaremos de “resultado anterior”, como ilustrado na Fig. 5.12. A Tabela 5.8 exibe os melhores níveis de acoplamento entre os dois conjuntos de resultados para as energias selecionadas. Para este sistema, observamos um aumento mais significativo no número de canais em comparação com o sistema 2HPY. Para todas as energias

consideradas, as curvas coincidem entre si. Destacamos, em particular, as energias de 20, 30, 40 e 50 eV, onde o nível de acoplamento é dobrado em relação ao resultado anterior, ou seja, passando de 125 canais para 243/249 canais, e o fenômeno de “roubo de fluxo” é praticamente insignificante.

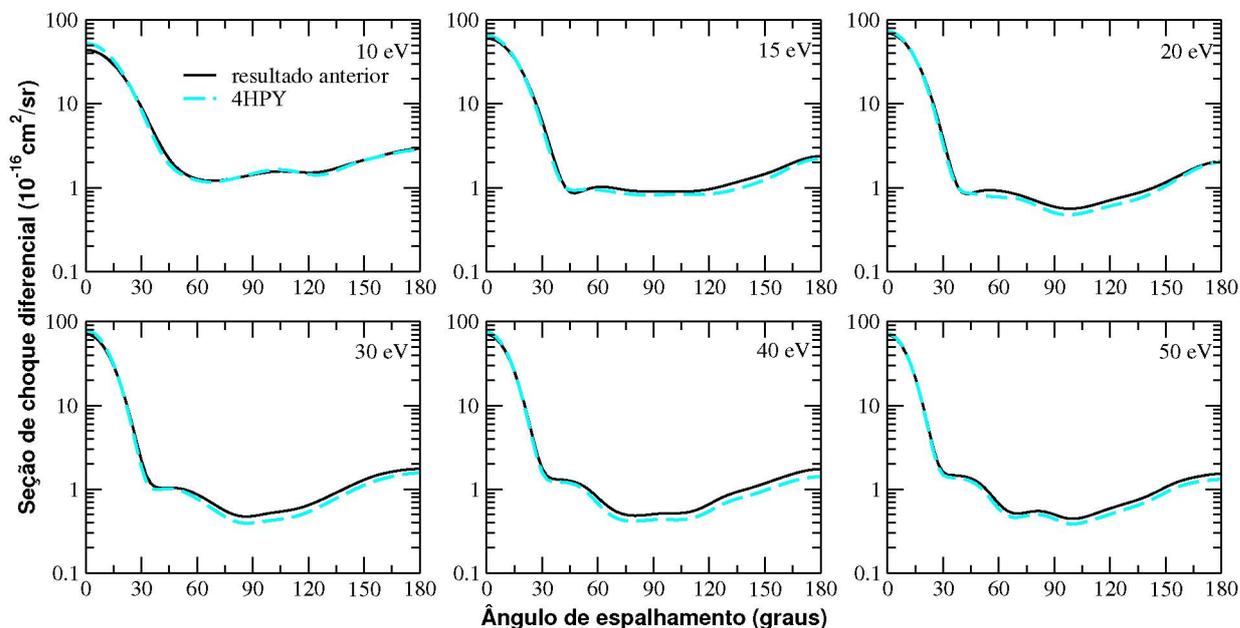


Figura 5.12: Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico de elétrons pela molécula de 4HPY para as energias de 10, 15, 20, 30, 40 e 50 eV. Comparamos os resultados apresentados anteriormente no nível SEP2 (linha tracejada ciano) com os resultados com um menor nível de acoplamento multicanal que nomeamos de “resultado anterior” (linha cheia preta).

Tabela 5.8: Melhor nível de acoplamento nas energias selecionadas para a molécula de 4HPY.

| Energia      | resultado anterior | 4HPY  |
|--------------|--------------------|-------|
| 10 eV        | 35ch               | 41ch  |
| 15 eV        | 96ch               | 158ch |
| 20 eV        | 125ch              | 243ch |
| $\geq 30$ eV | 125ch              | 249ch |

A comparação desses resultados sugere um equilíbrio na seleção de pares para descrever os estados eletronicamente excitados usando a estratégia MOB-SCI, ou seja, a diferença no espectro nos dois cálculos é pequena. Nas seções de choque, indicam que a competição de fluxo é extremamente pequena, onde a contribuição para o roubo do fluxo é quase imperceptível.

## 5.2.2 Espalhamento inelástico: excitação eletrônica

Assim como ocorre no espalhamento elástico, as seções de choque de excitação eletrônica também sofrem uma redução na magnitude à medida que outros canais eletrônicos se tornam energeticamente acessíveis ao alvo molecular durante o processo de colisão. Mesmo que o efeito de roubo de fluxo aumente com o aumento do número de canais, observamos que a partir de um determinado nível de acoplamento que a redução da magnitude entre os

níveis é quase imperceptível. Nesta seção, apresentaremos os resultados obtidos para algumas transições eletrônicas. É importante destacar que não existem resultados na literatura para realizar comparações com esses sistemas.

Na Figura 5.13, realizamos uma comparação das ICSs para transições do estado fundamental para os dois primeiros estados eletronicamente excitados, tanto singletos quanto tripletos, obtidos por meio da estratégia MOB-SCI. As seções de choque das moléculas 2HPY (painel esquerdo) e 4HPY (painel direito) são consideradas de 1 até 129 canais abertos e de 1 até 249 canais abertos, respectivamente. Abaixo de 10 eV, as curvas das ICSs apresentam diversas estruturas, demonstrando alta sensibilidade aos efeitos dos limiares de abertura e pseudorressonâncias. Portanto, nossa discussão se concentrará nos resultados para energias acima de 10 eV. Para a molécula 2HPY, observamos que as ICSs relacionadas à excitação do estado fundamental para os estados  $1^3A'$  (2,36 eV),  $2^3A'$  (4,41 eV),  $1^1A''$  (5,50 eV) e  $2^1A'$  (5,63 eV) têm praticamente a mesma magnitude, com a seguinte ordem:  $ICS_{2^1A'} > ICS_{2^3A'} > ICS_{1^3A'} > ICS_{1^1A''}$ . Esse padrão está em conformidade com o fato de que todas essas transições são permitidas por simetria, conforme estabelecido na referência [112]. Além disso, observamos que a transição para o segundo estado tripleto possui uma magnitude maior em comparação com os outros estados, o que também está de acordo com a regra de seleção de spin e simetria abordada na referência [105]. Já no caso da molécula 4HPY, as ICSs relacionadas à excitação do estado fundamental para os estados eletronicamente excitados  $1^3B_2$  (3,82 eV),  $1^3A_1$  (4,14 eV),  $1^1B_1$  (6,20 eV) e  $1^1B_2$  (6,66 eV) seguem uma ordenação em que  $ICS_{1^1B_2} > ICS_{1^3A_1} > ICS_{1^3B_2} > ICS_{1^1B_1}$ . Conforme discutido nas referências [112, 105], embora todas essas transições sejam permitidas por simetria, a transição  $A_1 \rightarrow A_1$  deveria ser a mais intensa. No entanto, ao considerar que a transição é opticamente permitida do sistema elétron-molécula de singlete-singlete, concluímos que a transição para o segundo estado singlete deve ser a mais intensa, o que está em conformidade com o padrão de ordenação indicado em nossos resultados.

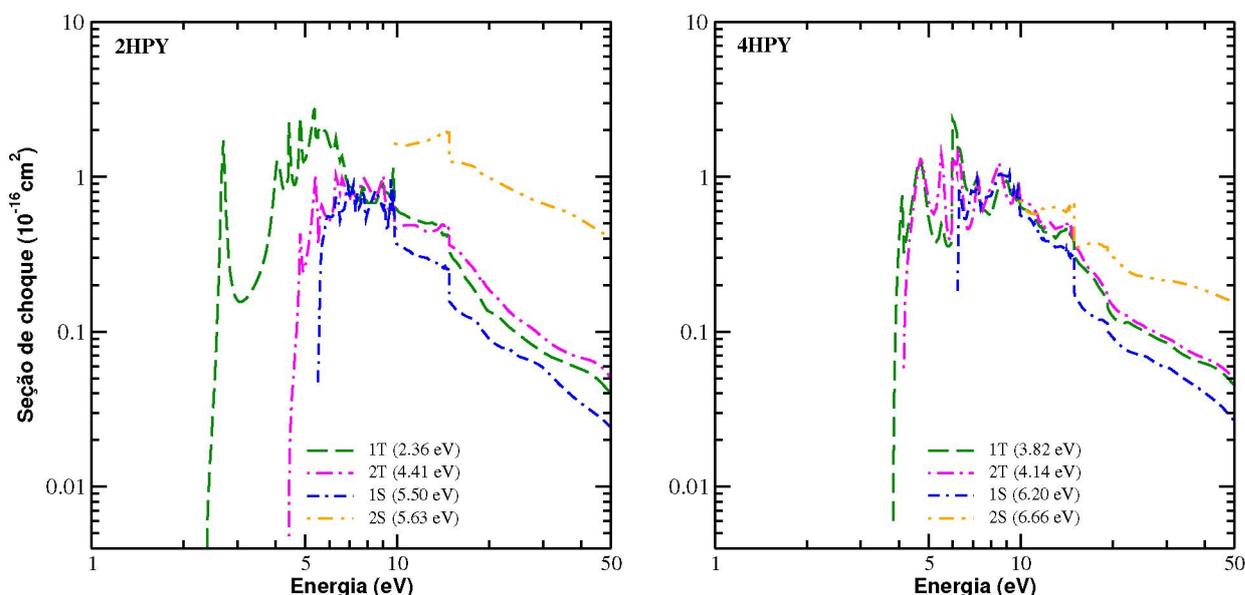


Figura 5.13: Seção de choque integral para a excitação eletrônica do estado fundamental para o primeiro e segundo estados tripletos e primeiro e segundos estados singletos das moléculas 2HPY (painel esquerdo) e 4HPY (painel direito) por impacto de elétrons. Linha tracejada verde: primeiro tripleto (1T); linha tracejada-pontilhada magenta: segundo tripleto (2T); linha azul traço-ponto: primeiro singlete (1S); e linha laranja tracejada-ponto-ponto: segundo singlete (2S).

Nas Figuras 5.14 e 5.15 são apresentadas as DCSs para as transições do estado fundamental para os primeiros e segundos estados tripletos e singletos das moléculas de 2HPY e 4HPY para as energias de impacto de 10, 15, 20, 30, 40 e 50 eV, considerando o melhor nível de acoplamento multicanal conforme a Tab. 5.6. Nas faixas de energia analisadas nas ICSs (acima de 10 eV), as tendências nas probabilidades de transição tornam-se mais evidentes ao examinarmos as magnitudes das DCSs correspondentes. Conforme discutido anteriormente, a partir de 15 eV, observa-se que o segundo estado singleto apresenta uma magnitude mais expressiva em comparação aos demais estados examinados, tanto para o 2HPY quanto para o 4HPY. Além disso, as DCSs para ambos os isômeros seguem uma sequência consistente em termos de magnitude, da seguinte forma:  $2S > 2T > 1T > 1S$ . Nesse contexto, os acrônimos 1T, 2T, 1S e 2S referem-se aos primeiros estados tripletos, segundos estados tripletos, primeiros estados singletos e segundos estados singletos de cada um dos isômeros 2HPY e 4HPY, respectivamente.

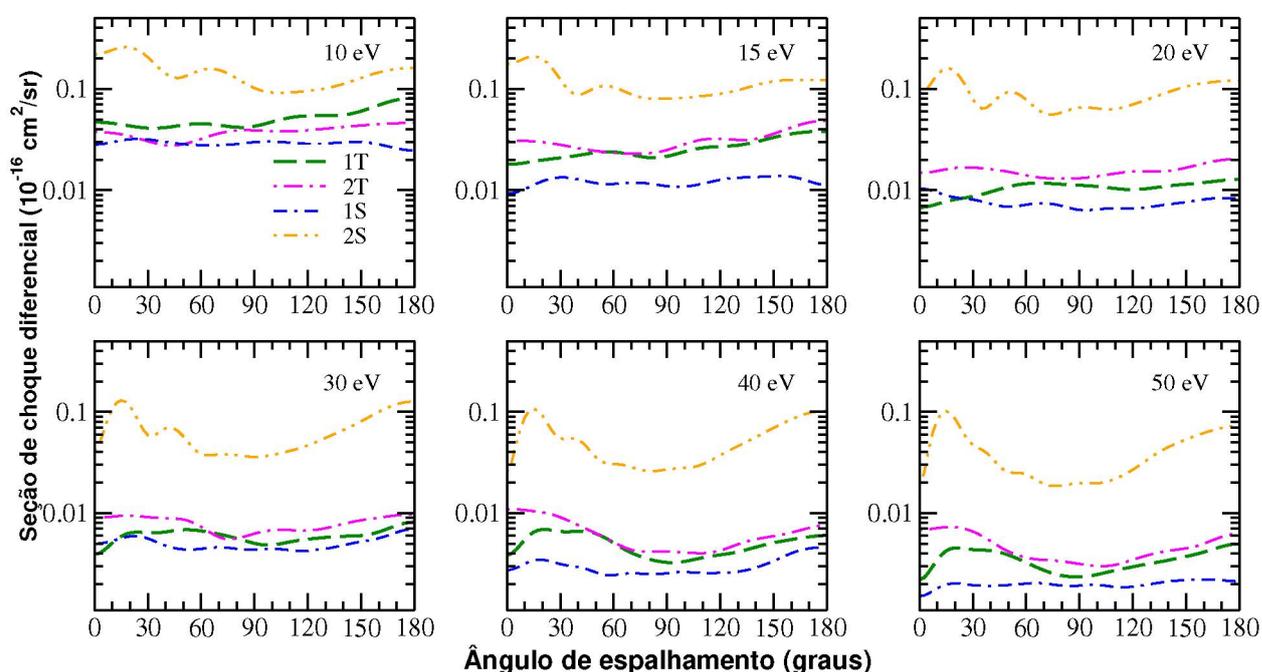


Figura 5.14: Seções de choque diferenciais para a transição eletrônica do estado fundamental para o primeiro estado tripleto ( $1^3A'$ , limiar a 2,36 eV), segundo estado tripleto ( $2^3A'$ , limiar a 4,41 eV), primeiro estado singleto ( $1^1A''$ , limiar a 5,50 eV) e segundo estado singleto ( $2^1A'$ , limiar a 5,63 eV) da molécula 2HPY para energias de impacto de elétrons de 10, 15, 20, 30, 40 e 50 eV.

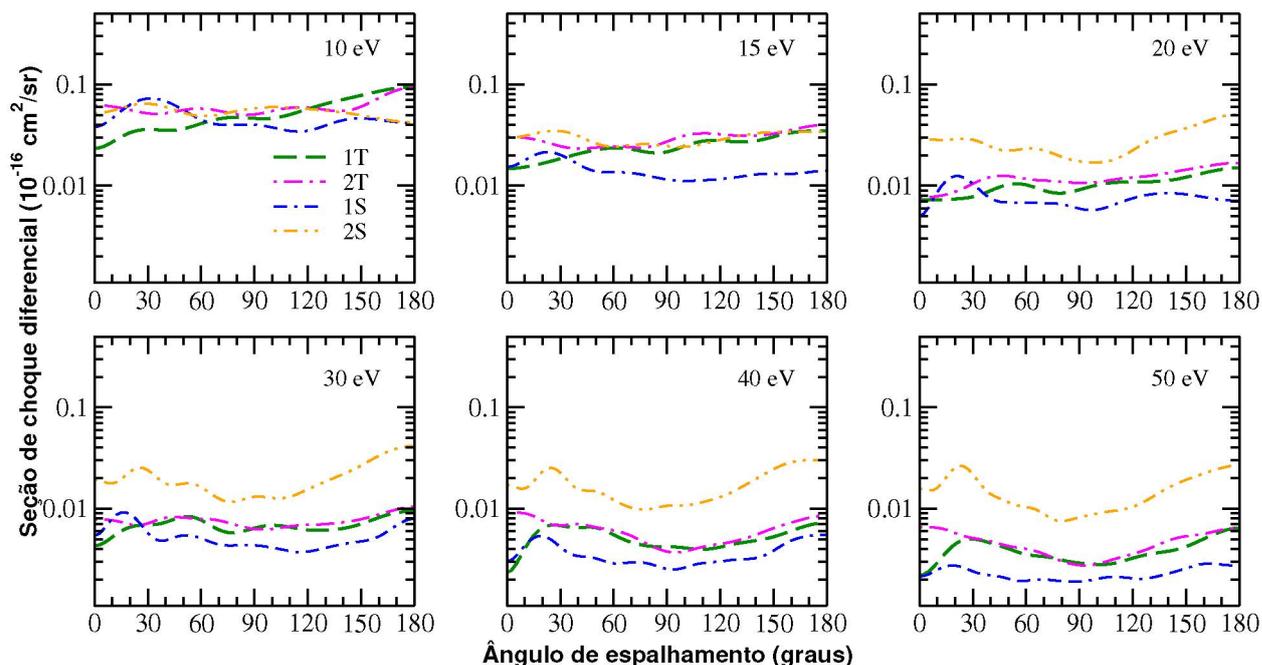


Figura 5.15: Seções de choque diferenciais para a transição eletrônica do estado fundamental para o primeiro estado tripleto ( $1^3B_2$ , limiar a 3,82 eV), segundo estado tripleto ( $1^3A_1$ , limiar a 4,14 eV), primeiro estado singlete ( $1^1B_1$ , limiar a 6,20 eV) e segundo estado singlete ( $1^1B_2$ , limiar a 6,66 eV) da molécula 4HPY para energias de impacto de elétrons de 10, 15, 20, 30, 40 e 50 eV.

### 5.3 Considerações

Neste capítulo apresentamos seções de choque elásticas e eletronicamente inelásticas para o espalhamento de elétrons em baixa energia pelos isômeros 2HPY e 4HPY, sendo esses resultados inéditos na literatura. Construímos o espaço de configurações com o critério de corte em energia, com o intuito de balancear a polarização e garantir uma boa descrição da posição das ressonâncias para ambos os sistemas. Com o espaço de configurações construído a partir dos pares buraco-partícula, garantimos uma boa concordância na posição das ressonâncias e na magnitude da seção de choque no cálculo a 1 canal. Com a inclusão dos estados eletronicamente excitados nos cálculos de espalhamento, observamos o efeito de acoplamento multicanal, ou seja, a redução da magnitude da seção de choque devido a competição entre os canais elástico e inelásticos. Também apresentamos uma possível explicação para a diferença na posição das ressonâncias devido as diferenças nas localizações das ligações duplas. Nas seções de choque de excitação eletrônica, apresentamos a excitação para os dois primeiros estados tripletos e singletos, em que utilizamos a regra de seleção por simetria para respaldar nossos resultados. Comparamos nossos resultados (seção de choque elástica) com os dados experimentais para o espalhamento de elétrons pela molécula de benzeno, onde obtemos um excelente acordo entre as seções de choque. Para energias acima de 10 eV, os seções de choque para os isômeros 2HPY e 4HPY e a molécula de benzeno possuem uma similaridade tanto em comportamento quanto em magnitude, onde a explicação para esse acordo é devido ao comprimento de onda de de Broglie do elétron ser da ordem do tamanho dos sistemas e o acordo na magnitude ser devido a inclusão do efeito do acoplamento multicanal ser de extrema importância.

## Capítulo 6

### Considerações e perspectivas futuras

No âmbito desta tese, foram apresentadas as seções de choque tanto para o espalhamento elástico como para o espalhamento eletronicamente inelástico de elétrons em baixa energia pelas moléculas de pirazina, pirrol e pelos isômeros 2HPY e 4HPY. Empregamos o método multicanal de Schwinger com a utilização de pseudopotenciais para obter as amplitudes de espalhamento. A descrição dos estados fundamentais dos sistemas foi realizada por meio do método Hartree-Fock, enquanto os estados eletronicamente excitados foram descritos através da estratégia MOB-SCI. O primeiro sistema abordado foi a molécula de pirazina. Nossos resultados apresentaram uma concordância satisfatória com estudos anteriores que empregaram o método SMC [6, 58] considerando apenas o canal elástico aberto. Nestes estudos anteriores, identificaram-se três ressonâncias para a pirazina, sendo que a terceira ressonância exibe características de ressonância de forma e de caroço excitado. Ao considerar o efeito do acoplamento multicanal em nossos cálculos, obtivemos uma boa concordância com os resultados teóricos anteriores [7, 8, 9] e com os dados experimentais disponíveis na literatura [10]. Destacamos a excelente concordância com os resultados experimentais [10], mostrando a relevância da inclusão dos efeitos de acoplamento multicanal em nossos cálculos de espalhamento de elétrons. Além disso, apresentamos as seções de choque eletronicamente inelásticas, ilustrando a transição do estado fundamental para os três primeiros estados singletos e tripletos. Ao compararmos as seções de choque para o primeiro e terceiro estados tripletos com os resultados teóricos obtidos pelo método da matriz-R [9], observamos uma boa concordância entre eles, tanto em comportamento quanto em magnitude. Adicionalmente, com respaldo dos resultados apresentados por Winstead e McKoy [6] e Mäsín e Gorfinkiel [9], conseguimos identificar em nossos cálculos a presença da ressonância de caroço-excitado na seção de choque do primeiro estado tripleto, a qual se manifesta como uma ressonância de caráter misto no canal elástico. Também identificamos a alta sensibilidade das seções de choque eletronicamente inelásticas aos efeitos de threshold e pseudoressonâncias.

Outra investigação realizada neste estudo envolveu o espalhamento de elétrons pela molécula de pirrol. Este sistema já havia sido objeto de estudo anteriormente usando o método SMC [11]. No entanto, nossa contribuição se concentrou em examinar a influência do efeito de acoplamento multicanal sobre o canal elástico. Inicialmente, verificamos que as ressonâncias foram adequadamente descritas no canal elástico, apresentando uma sólida concordância tanto com os resultados teóricos [11, 12] quanto com os dados experimentais [63, 64, 65] disponíveis na literatura, apenas não foi identificada uma ressonância que foi prevista por Oliveira *et al.* [11]. Em seguida, observamos a redução na magnitude da seção de choque elástica comparando os cálculos que consideravam apenas um canal aberto com aqueles que incluíram de 1 até 209 canais, além da diminuição na quantidade de pseudoressonâncias quando consideramos todos os canais abertos. No caso das DCSs, foram realizadas comparações entre diferentes níveis

de acoplamento multicanal adotados nos cálculos conforme a estratégia MOB-SCI. Observou-se mais detalhadamente a diminuição na magnitude das DCSs à medida que mais canais se tornaram energeticamente acessíveis ao alvo molecular. Esse efeito já é conhecido na literatura e decorre da competição pelo fluxo entre os canais elástico e eletronicamente inelástico, que define a seção de choque. Vale ressaltar que, devido à ausência de dados experimentais na literatura para as seções de choque do espalhamento de elétrons pela molécula de pirrol, optou-se por realizar comparações com o análogo mais próximo, que é a molécula de furano. Nesse contexto, identificou-se um excelente acordo tanto na ICS quanto nas DCSs. Nas DCSs, acima de 10 eV, notou-se uma semelhança na magnitude e no padrão oscilatório, indicando que o elétron do contínuo não distingue a troca do átomo de oxigênio pelo átomo de nitrogênio na estrutura molecular do sistema, onde acima dessa faixa de energia o comprimento de onda de de Broglie do elétron é da ordem ou menor que o tamanho da molécula. Ao analisar as ICS e DCSs de transição para os dois primeiros estados tripleto e singleto, notamos que suas magnitudes seguem um padrão, tal que:  $2T_{3A_1} > 1T_{3B_2} > 2S_{1B_1} > 1S_{1A_2}$ . Este comportamento sugere que essas probabilidades de transição podem ser justificadas à luz das regras de seleção de simetria previamente discutidas em [105]. Também realizamos a comparação das ICSs eletronicamente inelásticas para os dois primeiros estados tripletos e para o primeiro estado singleto com os resultados teóricos obtidos por Tomer *et al.* [12], em que não observamos um bom acordo, sendo possivelmente devido a diferença na quantidade de canais considerados nos cálculos.

Para concluir, apresentamos as ICSs para os isômeros 2HPY e 4HPY. Dois critérios para a inclusão dos efeitos de polarização foram empregados. O primeiro critério constrói o espaço de configurações com base em um corte de energia, assegurando o balanço no espaço de configurações para ambos os sistemas. Identificamos três ressonâncias para os dois isômeros: duas de menor energia, com caráter  $\pi^*$ , e uma ressonância de energia mais alta, possivelmente de caráter  $\sigma^*$ . O segundo critério se baseia no número de pares buraco-partícula usados para descrever os estados eletronicamente excitados. Ao comparar os resultados obtidos com estes critérios, observamos uma equivalência na posição das ressonâncias para ambos os sistemas. Além disso, observamos que na região de ocorrência de ressonâncias, o elétron incidente é sensível às localizações nas posições das ligações duplas, o que se reflete nas diferentes posições das ressonâncias. Essas diferenças podem ser atribuídas ao efeito indutivo resultante da presença do átomo de oxigênio, e nossos resultados são respaldados pela análise dos orbitais responsáveis pela captura do elétron. Em seguida, nossos resultados se concentram no critério que incorpora os estados eletronicamente excitados nos cálculos de espalhamento. Por meio da análise das ICSs e DCSs, identificamos a competição por fluxo à medida que mais canais se tornam energeticamente acessíveis, o que já era esperado. Diferentemente da região de ocorrência de ressonância, acima de 10 eV mostramos que o comportamento das ICS e DCS para os isômeros se assemelha, o que nos diz que o elétron do contínuo não distingue a diferença na posição das ligações duplas. Devido a ausência de resultados na literatura para esses sistemas, comparamos os presentes resultados com os dados experimentais para a molécula de benzeno, observando um excelente acordo tanto para a ICS quanto para a DCSs. Os resultados obtidos para as ICSs de excitação eletrônica para os dois primeiros estados tripletos e singletos mostra uma tendência interessante para os isômeros, que segue:  $2S > 2T > 1T > 1S$ , que também são respaldados conforme as regras de seleção por simetria estabelecidas nas referências [105, 112].

O trabalho desenvolvido nesta tese é um dos pioneiros na questão de número de canais acoplados nos cálculos de espalhamento utilizando a estratégia MOB-SCI. Iniciamos a apresentação de resultados considerando até 139 canais, partindo para 209 e então 129 e 249 canais, para as moléculas de pirazina, pirrol e os isômeros 2HPY e 4HPY, respectivamente. Como apresentado aqui, no canal elástico a tendência na inclusão do efeito do acoplamento

multicanal nos cálculos de espalhamento é observar a excelente concordância com os resultados experimentais. As seções de choque envolvendo a excitação eletrônica partindo do estado fundamental para outros estados de interesse ainda são poucos exploradas na literatura, de modo que com os resultados e discussões apresentados aqui, esperamos motivar parte da comunidade científica em realizar tantos cálculos quanto medições experimentais. O próximo passo é compreender as estruturas presentes nas seções de choque de excitação. Como essas são sensíveis aos efeitos de *thresholds* e as pseudoressonâncias presentes, acabam dificultando a compreensão e análise das estruturas que se manifestam nas seções de choque. Então o enfoque será em buscar meios para conseguir diferenciar um efeito de outro e a caracterizar as ressonâncias.

## 6.1 Publicações Científicas

Os artigos a seguir são resultados do trabalho desenvolvido nesta tese:

**Elastic and electronically inelastic scattering of electrons by the pyrazine molecule.**

de autoria de: Murilo O. Silva, Giseli M. Moreira, Jaime Rosado, Francisco Blanco, Gustavo García, Márcio H. F. Bettega e Romarly F. da Costa. Publicado na revista *Physical Chemistry Chemical Physics*, no ano de 2024.

Tal trabalho também foi convidado para ser contra capa da revista, como segue imagem abaixo:

**Elastic and electronically inelastic scattering of electrons by 2H-pyran and 4H-pyran molecules.**

de autoria de: Murilo O. Silva, Giseli M. Moreira, Márcio H. F. Bettega e Romarly F. da Costa. Publicado na revista *Journal of Applied Physics*, no volume 135, página 024702, no ano de 2024.

Também foram publicados os seguintes artigos durante o doutoramento:

**Elastic Electron Scattering by Diborane(6) and Diborane(4) Molecules.**

de autoria de Murilo O. Silva, Giseli M. Moreira, Romarly F. da Costa e Márcio H. F. Bettega. Publicado na revista *The Journal of Physical Chemistry A*, no volume 126, na página 6710, no ano de 2022.

**Methylation and isomerization effects on the elastic electron scattering cross sections by  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ .**

de autoria de Pedro A. S. Randi, Murilo O. Silva, Giseli M. Moreira, Romarly F. da Costa e Márcio H. F. Bettega. Publicado na revista *The European Physical Journal D*, no volume 77, no ano de 2023.

## Referências Bibliográficas

- [1] B. Boudaïffa; P. Cloutier; D. Huting; M. A. Huels e L. Sanche. Resonant formation of DNA Strand Breaks by low-energy (3 to 20 eV) Electrons. *Science*, 287:1658, 2000.
- [2] G. Richter. Drexel Medicine Researchers Develop New Technology to Target DNA Damage Repair in Cancer Patients, 2020.
- [3] Shin-Ping Lin; D. Khumsupan; Yu-Jou Chou; Kuan-Chen Hsieh; Hsien-Yi Hsu; Y. Ting e Kuan-Chen Cheng. Applications of atmospheric cold plasma in agricultural, medical, and bioprocessing industries. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 106:7737, 2022.
- [4] G. S. Selwyn; H.W. Herrmann; J. Park e I. Henins. Materials processing using an atmospheric pressure, RF-generated plasma source. *Contributions to Plasma Physics*, 41(6):610, 2001.
- [5] C. J. Joachain. *Quantum Collision Theory*. North-Holland, 1975.
- [6] C. Winstead e V. McKoy. Low-energy electron scattering by pyrazine. *Physical Review A*, 76:012712, 2007.
- [7] A. G. Sanz; M. C. Fuss; F. Blanco; J. D. Gorfinkiel; D. Almeida; F. Ferreira da Silva; P. Limão-Vieira; M. J. Brunger; e G. García. An investigation into electron scattering from pyrazine at intermediate and high energies. *The Journal of Chemical Physics*, 139:184310, 2003.
- [8] V. Graves e J. Gorfinkiel. R-matrix calculations for elastic electron and positron scattering from pyrazine: effect of the polarization description. *The European Physical Journal D*, 76:43, 2022.
- [9] Z. Mašín e J. Gorfinkiel. Elastic and inelastic low-energy electron collisions with pyrazine. *The Journal of Chemical Physics*, 135:144308, 2011.
- [10] P. Palihawadana; J. P. Sullivan; S. J. Buckman e M. J. Brunger. Electron scattering from pyrazine: elastic differential and integral cross sections. *The Journal of Chemical Physics*, 137:204307, 2012.
- [11] E. M. de Oliveira; M. A. P. Lima; M. H. F. Bettega; S. d'A. Sanchez; R.F. da Costa; M.T. do N. Varella. Low-energy electron collisions with pyrrole. *The Journal of Chemical Physics*, 132(20):204301, 2010.
- [12] H. Tomer; B. Goswami; P. Modak; M. J. Alam; S. Ahmad; e B. Antony. Low-energy electron scattering from pyrrole and its isomers. *The Journal of Physical Chemistry A*, 127(49):10464, 2023.

- [13] M. A. Khakoo; J. Muse; K. Ralphs; R. F. da Costa; M. H. F. Bettega e M. A. P. Lima. Low-energy elastic electron scattering from furan. *Physical Review A*, 81:062716, 2010.
- [14] O. Sueoka. Total cross section measurements for positron and electron scattering on benzene molecules. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 21:L631, 1988.
- [15] P. Mozejko; G. Kasperski; C. Szmytkowski; G. P. Karwasz; R. S. Brusa e A. Zecca. Absolute total cross section measurements for electron scattering on benzene molecules. *Chemical Physics Letters*, 257:309, 1996.
- [16] F. Costa; L. Álvarez; A. I. Lozano; Francisco Blanco; Juan Carlos Oller; A. Muñoz; A. de S. Barbosa; M. H. F. Bettega; F. F. da Silva; P. Limão-Vieira; R. D. White; M. J. Brunger e G. García. Experimental and theoretical analysis for total electron scattering cross sections of benzene. *The Journal of Chemical Physics*, 151:084310, 2019.
- [17] C. Makochekanwa; O. Sueoka e M. Kimura. Comparative study of electron and positron scattering from benzene  $C_6H_6$  and hexafluorobenzene  $C_6F_6$  molecules. *Physical Review A*, 68:032707, 2003.
- [18] H. Cho; R. J. Gulley; K. Sunohara; M. Kitajima; L. J. Uhlmann; H. Tanaka e S. J. Buckman. Elastic electron scattering from  $C_6H_6$  and  $C_6F_6$ . *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, Volume 34, Number 6*, 34(6):1019, 2001.
- [19] H. Kato; M. C. Garcia; T. Asahina; M. Hoshino; C. Makochekanwa; H. Tanaka; F. Blanco e G. García. Absolute elastic differential cross sections for electron scattering by  $C_6H_5CH_3$  and  $C_6H_5CF_3$  at 1.5–200 eV: A comparative experimental and theoretical study with  $c_6h_6$ . *Physical Review A*, 79:062703, 2009.
- [20] I. P. Sanches; R. T. Sugohara; L. Rosani; M-T. Lee e I. Iga. Cross sections for elastic electron collisions on two hydrocarbon compounds: *n*-butane and benzene in the intermediate-energy range. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 41(18):185202, 2008.
- [21] A. de A. Cadena; A. G. Falkowski; R. Pocaroba; R. Jones; M. Mathur; J. G. Childers; A. S. Barbosa; M. H. F. Bettega; R. F. da Costa; M. A. P. Lima; F. Kossoski; e M. A. Khakoo. Cross sections for elastic electron scattering by benzene at low and intermediate energies. *Physical Review A*, 106:062825, 2022.
- [22] M. T. do N. Varella. O método multicanal de Schwinger aplicado ao espalhamento de elétrons I: Aspectos formais. *Revista Physicae*, 1:45, 2000.
- [23] R. F. da Costa. Aprimorando a representação do alvo no método multicanal de Schwinger para o espalhamento de elétrons por moléculas. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.
- [24] Y. Li; J. Wan e X. Xu. Theoretical study of the vertical excited states of benzene, pyrimidine, and pyrazine by the symmetry adapted cluster—configuration interaction method. *Journal of Computational Chemistry*, 28(10):1658, 2007.
- [25] M. Schreiber; M. R. Silva-Junior; S. P. A. Sauer e W. Thiel. Benchmarks for electronically excited states: CASPT2, CC2, CCSD, and CC3. *The Journal of Chemical Physics*, 128(13):134110, 2008.

- [26] I. C. Walker e M. H. Palmer. The electronic states of the azines. IV. pyrazine, studied by VUV absorption, near-threshold electron energy-loss spectroscopy and ab initio multi-reference configuration interaction calculations. *Chemical Physics*, 153(1):169, 1991.
- [27] G. Fischer. The triplet  ${}^3B_{3u}(n) \leftarrow {}^1a_g(X)$  absorption spectrum of pyrazine vapour. *Chemical Physics Letters*, 79(3):573, 1981.
- [28] Y. Okuzawa; M. Fujii e M. Ito. Direct observation of second excited 1,3 ( $n, \pi^*$ ) states of pyrazine by UV—IR double resonance dip spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 171(4):341, 1990.
- [29] J. E. D. Bene; J. D. Watts e R. J. Bartlett. Coupled-cluster calculations of the excitation energies of benzene and the azabenzenes. *The Journal of Chemical Physics*, 106(14):6051, 1997.
- [30] A. Bolovinos; P. Tsekeris; J. Philis; E. Pantos e G. Andritsopoulos. Absolute vacuum ultraviolet absorption spectra of some gaseous azabenzenes. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 103(2):240, 1984.
- [31] R. E. Turner; V. Vaida; C. A. Molini; J. O. Berg e D. H. Parker. The multiphoton ionization spectra of pyridine and pyrazine. *Chemical Physics*, 28:47, 1978.
- [32] J. Wan; J. Meller; M. Hada; M. Ehara e H. Nakatsuji. Electronic excitation spectra of furan and pyrrole: Revisited by the symmetry adapted cluster—configuration interaction method. *The Journal of Chemical Physics*, 113(18):7853, 2000.
- [33] H. Nakatsuji; O. Kitao and T. Yonezawa. Cluster expansion of the wave function. Valence and Rydberg excitations and ionizations of pyrrole, furan, and cyclopentadiene. *The Journal of Chemical Physics*, 83(2):723–734, 1985.
- [34] M. H. Palmer; I. C. Walker e M. F. Guest. The electronic states of pyrrole studied by optical (VUV) absorption, near-threshold electron energy-loss (EEL) spectroscopy and ab initio multi-reference configuration interaction calculations. *Chemical Physics*, 238(2):179, 1998.
- [35] E. H. Van Veen. Triplet  $\pi \rightarrow \pi^*$  transitions in thiophene, furan and pyrrole by low-energy electron-impact spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 41(3):535, 1976.
- [36] M. H. Palmer; I. C. Walker; C. C. Ballard e M. F. Guest. The electronic states of furan studied by VUV absorption, near-threshold electron energy-loss spectroscopy and ab initio multi-reference configuration interaction calculations. *Chemical Physics*, 192(2):111, 1995.
- [37] H. Nakano; T. Tsuneda; T. Hashimoto e K. Hirao. Theoretical study of the excitation spectra of five-membered ring compounds: Cyclopentadiene, furan, and pyrrole. *The Journal of Chemical Physics*, 104(6):2312, 1996.
- [38] X. Pan; P. Cloutier; D. Hunting e L. Sanche. Dissociative electron attachment to DNA. *Physical Review Letters*, 90:208102, 2003.

- [39] A. D. Bass e L. Sanche. Absolute and effective cross-sections for low-energy electron-scattering processes within condensed matter. *Radiation and Environmental Biophysics*, 37(4):243, 1998.
- [40] P. Rowntree; L. Parenteau e L. Sanche. Anion yields produced by low-energy electron impact on condensed hydrocarbon films. *The Journal of Physical Chemistry*, 95(12):4902, 1991.
- [41] P. Mozejko e L. Sanche. Cross section calculations for electron scattering from DNA and RNA bases. *Radiation and Environmental Biophysics*, 42(3):201, 2003.
- [42] Z. Tan; Y. Xia; X. Liu; M. Zhao; Y. Ji; F. Li e B. Huang. Cross sections of electron inelastic interactions in DNA. *Radiation and Environmental Biophysics*, 43(3):173, 2004.
- [43] S. Tonzani e C. H. Greene. Low-energy electron scattering from DNA and RNA bases: Shape resonances and radiation damage. *The Journal of Chemical Physics*, 124(5):054312, 2006.
- [44] F. Martin; P. D. Burrow; Z. Cai; P. Cloutier; D. Hunting e L. Sanche. DNA strand breaks induced by 0–4 eV electrons: The role of shape resonances. *Physical Review Letters*, 93:068101, 2004.
- [45] Y. Zheng e L. Sanche. Clustered DNA damages induced by 0.5 to 30 eV electrons. *International Journal of Molecular Sciences*, 20:3749, 2019.
- [46] Y. Gao; Y. Zheng e L. Sanche. Low-energy electron damage to condensed-phase DNA and its constituents. *International Journal of Molecular Sciences*, 22:7879, 2021.
- [47] J. L. Ryan. Ionizing radiation: The good, the bad, and the ugly. *Journal of Investigative Dermatology*, 132(3, Part 2):985, 2012.
- [48] W. M. Huo e Y. K Kim. Electron collision cross-section data for plasma modeling. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 27(5):1225, 1999.
- [49] L. G. Christophorou e J. K. Olthoff. Electron interactions with plasma processing gases: present status and future needs. *Applied Surface Science*, 192(4):309, 2002.
- [50] C. Winstead e V. McKoy. Electron-molecule collisions in low-temperature plasmas. The role of theory. *Advances in Atomic, Molecular, and Optical Physics*, 43:111, 2000.
- [51] M. A. Lieberman e A. J. Lichtenberg. *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. John Wiley and Sons, 1994.
- [52] William Nicholas Guy Hitchon. *Plasma Processes for Semiconductor Fabrication*. Cambridge, 1999.
- [53] A. R. Lopes. Polarização do alvo molecular no espalhamento de elétrons. Tese de doutorado em Física, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.
- [54] M. J. Baldwin; S. C. Haydon e M. P. Fewell. Metastable states and nitriding plasmas. *Surface and Coatings Technology*, 97(3):423, 1997.
- [55] F. D. Egitto e L. J. Matienzo. Plasma modification of polymer surfaces for adhesion improvement. *Journal of Research and Development*, 38(4):423, 1994.

- [56] C. Wang; J. Yu; D. L. Gallagher; J. Byrd; W. Yao; Q. Wang; Q. Guo; A. M. Dietrich e Min Yang. Pyrazines: A diverse class of earthy-musty odorants impacting drinking water quality and consumer satisfaction. *Water Research*, 182:115971, 2020.
- [57] M. Juhás e J. Zitko. Molecular interactions of pyrazine-based compounds to proteins. *Journal of Medicinal Chemistry*, 63(17):8901, 2020.
- [58] C. Winstead e V. McKoy. Resonant channel coupling in electron scattering by pyrazine. *Physical Review Letters*, 98:113201, 2007.
- [59] I. Nenner e G. J. Schulz. Temporary negative ions and electron affinities of benzene and n-heterocyclic molecules: pyridine, pyridazine, pyrimidine, pyrazine, and striazine. *Journal of Chemical Physics*, 62:1747, 1975.
- [60] S. C. Philkhana; F. O. Badmus; I. C. Dos Reis e R. Kartika. Recent advancements in pyrrole synthesis. *Synthesis (Stuttg)*, 9(53):1531, 2021.
- [61] G. L. Petri; V. Spanò; R. Spatola; R. Holl; M. V. Raimondi; P. Barraja e A. Montalbano. Bioactive pyrrole-based compounds with target selectivity. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 208:112783, 2020.
- [62] E. E. Baird e P. B. Dervan. Solid phase synthesis of polyamides containing imidazole and pyrrole amino acids. *Journal of the American Chemical Society*, 118(26):6141, 1996.
- [63] M. Mukherjee; T. P. R. Kumar; M. Ranković; P. Nag; J. Fedor e A.I. Krylov. Spectroscopic signatures of states in the continuum characterized by a joint experimental and theoretical study of pyrrole. *The Journal of Chemical Physics*, 157(20):204305, 2022.
- [64] A. Modelli e P. D. Burrow. Electron attachment to the aza-derivatives of furan, pyrrole, and thiophene. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108(26):5721, 2004.
- [65] S. A. Pshenichnyuk; I. I. Fabrikant; A. Modelli; S. Ptasińska e A. S. Komolov. Resonance electron interaction with five-membered heterocyclic compounds: Vibrational feshbach resonances and hydrogen-atom stripping. *Physical Review A*, 100:012708, 2019.
- [66] P. J. Brogden; C. D. Gabbutt e J. D. Hepworth. Pyrans and fused pyrans: (i) structure. *Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, 3:645, 1984.
- [67] G. Brahmachari. Chapter 11 - Green synthetic approaches for biologically relevant 2-amino-4h-pyrans and 2-amino-4h-pyran-annulated heterocycles in aqueous media. *Green Synthetic Approaches for Biologically Relevant Heterocycles*, page 504, 2021.
- [68] M.M.V. Ramana; Rahul Betkar; A. Nimkar; Prasanna Ranade; B.i Mundhe e Sachin Pardeshi. Synthesis of a novel 4H-pyran analog as minor groove binder to DNA using ethidium bromide as fluorescence probe. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 152:165, 2016.
- [69] G. J. Schulz. Resonances in electron impact on atoms and diatomic molecules. *Reviews of Modern Physics*, 45(3):423, 1973.
- [70] M. A. P. Lima e V. McKoy. Aspects of the Schwinger multichannel variational formulation. *Physical Review A*, 38(1):501, 1988.

- [71] K. Takatsuka e V. McKoy. Extension of the Schwinger variational principle beyond the static-exchange approximation. *Physical Review A*, 24:2473, 1981.
- [72] M. H. F. Bettega; L. G. Ferreira e M. A. P. Lima. Transferability of local-density norm-conserving pseudopotentials to electron-molecule-collision calculations. *Physical Review A*, 47(2):1111, 1993.
- [73] R. R. Lucchese; K. Takatsuka e V. McKoy. Applications of the Schwinger variational principle to electron-molecule collisions and molecular photoionization. *Physics Reports*, 131:147, 1986.
- [74] A. Szabo e N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Eletronic Structure Theory*. Dover Publications, INC, 1947.
- [75] J. Schwinger. A variational principle for scattering problems. *Physical Review*, 72:742, 1947.
- [76] A. G. Falkowski. Excitação eletrônica do etanol por impacto de elétrons de baixa energia. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2020.
- [77] W. M. Huo e F. A. Gianturco. *Computational methods for electron-molecule collisions*. Plenum Press, New York and London, 1995.
- [78] G. M. Moreira. Espalhamento de elétrons e pósitrons por moléculas: espalhamento elástico, acoplamento multicanal e microsolvatação. Tese de doutorado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2020.
- [79] F. Kossoski; M. H. F. Bettega; M. A. P. Lima e L. G. Ferreira. Low-energy electron scattering from the aza-derivatives of pyrrole, furan, and thiophene. *The Journal of Chemical Physics*, 138(23):234311, 2013.
- [80] W. J. Hunt e W. A. Goddard III. Excited states of H<sub>2</sub>O using improved virtual orbitals. *Chemical Physics Letters*, 3:414, 1969.
- [81] W. Kolos e L. Wolniewicz. Vibrational and rotational energies for the B<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>, C<sup>1</sup>Π<sub>u</sub>, and a<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> states of the hydrogen molecule. *The Journal of Chemical Physics*, 48:3672, 1968.
- [82] L. Wolniewicz e K. Dressleri. The EF, GK, and HH<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> states of hydrogen. improved ab initio calculation of vibrational states in the adiabatic approximation. *The Journal of Chemical Physics*, 82:3292, 1985.
- [83] T. E. Sharp. Potential-energy curves for molecular hydrogen and its ions. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 2:119, 1970.
- [84] R. F. da Costa; F. J. da Paixão e M. A. P. Lima. Electron-impact excitation of H<sub>2</sub>: minimal orbital basis for single configuration interaction. *Journal of Physics B*, 37:L129, 2004.
- [85] R. F. da Costa; F. J. da Paixão e M. A. P. Lima. Cross sections for electron-impact excitation of the H<sub>2</sub> molecule using the MOB-SCI strategy. *Journal of Physics B*, 38:4363, 2005.
- [86] J. N. Bardsley e F. Mandl. Resonant scattering of electrons by molecules. *Reports on Progress in Physics*, 31(2):471, 1968.

- [87] A. de S. Barbosa. Espalhamento de elétrons por halopirimidinas e piridina. Dissertação de mestrado em Física, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.
- [88] S. W. Staley e J. T. Strnad. Calculation of the energies of  $\pi^*$  negative ion resonance states by the use of Koopmans' theorem. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(1):116, 1994.
- [89] 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.
- [90] M. T. do N. Varella; M. H. F. Bettega; A. J. R. da Silva e M. A. P. Lima. Cross sections for rotational excitations of  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$ , and  $\text{SbH}_3$  by electron impact. *The Journal of Chemical Physics*, 110(5):2452, 1999.
- [91] M. T. do N. Varella; M. H. F. Bettega; M. A. P. Lima e L. G. Ferreira. Low-energy electron scattering by  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ , and  $\text{H}_2\text{Te}$ . *The Journal of Chemical Physics*, 111(14):6396, 1999.
- [92] R. M. Eisberg e R. Resnick. *Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*. Campus, 1979.
- [93] C. Wang; J. Yu; D. L. Gallagher; J. Byrd; W. Yao; Q. Wang; Q. Guo; A. M. Dietrich e Min Yang. Pyrazines: A diverse class of earthy-musty odorants impacting drinking water quality and consumer satisfaction. *Water Research*, 182:115971, 2020.
- [94] M. Juhás e J. Zitko. Molecular interactions of pyrazine-based compounds to proteins. *Journal of Medicinal Chemistry*, 63(17):8901, 2020.
- [95] F. Kossoski. Espalhamento Elastico de Eletrons por Isômeros de  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$  e  $\text{C}_3\text{H}_3\text{NX}$  ( $\text{X}=\text{NH}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{S}$ ). Dissertação de mestrado em Física, Universidade Federal do Paraná, 2012.
- [96] M. H. F. Bettega; A. P. P. Natalense; M. A. P. Lima e L. G. Ferreira. Note on the generation of gaussian bases for pseudopotential calculations. *International Journal of Quantum Chemistry*, 60(4):821, 1996.
- [97] T. 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.
- [98] P. Weber e J. R. Reimers. Ab initio and density functional calculations of the energies of the singlet and triplet valence excited states of pyrazine. *The Journal of Physical Chemistry A*, 103(48):9821, 1999.
- [99] D. B. Jones; G. B. da Silva; R. F. C. Neves; H. V. Duque; L. Chiari1; E. M. de Oliveira; M. C. A. Lopes; R. F. da Costa; M. T. do N. Varella; M. H. F. Bettega; M. A. P. Lima e M. J. Brunger. An experimental and theoretical investigation into the excited electronic states of phenol. *The Journal of Chemical Physics*, 141(7):074314, 2014.
- [100] F. F. da Silva; E. Lange; P. Limão-Vieira; N. C. Jones; S. V. Hoffmann; M.-J. Hubin-Franskin; J. Delwiche; M. J. Brunger; R. F. C. Neves; M. C. A. Lopes; E. M. de Oliveira;

- R. F. da Costa; M. T. do N. Varella; M. H. F. Bettega; F. Blanco; G. García; M. A. P. Lima e D. B. Jones. Electronic excitation of furfural as probed by high-resolution vacuum ultraviolet spectroscopy, electron energy loss spectroscopy, and ab initio calculations. *The Journal of Chemical Physics*, 143(14):144308, 2015.
- [101] M. H. F. Bettega; R. F. C. Neves; M. C. A. Lopes; F. Blanco; G. García; D. B. Jones; M. J. Brunger; M. A. P. Lima; R. F. da Costa e M. T. do N. Varella. The electron-furfural scattering dynamics for 63 energetically open electronic states. *The Journal of Chemical Physics*, 144(12):124310, 2016.
- [102] G. M. Moreira; M. H. F. Bettega e R. F. da Costa. Elastic and electronically inelastic electron collisions by the thiophene molecule. *Physical Review A*, 103:012804, 2021.
- [103] P. A. S. Randi; G. M. Moreira e M. H. F. Bettega. Electron collisions with formic acid. *The European Physical Journal D*, 75:306, 2021.
- [104] 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; e others. General atomic and molecular electronic structure system. *Journal of Computational Chemistry*, 14(11):1347, 1993.
- [105] W. A. Goddard III; D. L. Huestis; D. C. Cartwright; e S. Trajmar. Group theoretical selection rules for electron-impact spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, (11):329, 1971.
- [106] E. Lescrinier; M. Froeyen e P. Herdewijn. Difference in conformational diversity between nucleic acids with a six-membered ‘sugar’ unit and natural ‘furanose’ nucleic acids. *Nucleic Acids Research*, 31(12):2975, 2003.
- [107] F. Martiniuk; M. Mehler; A. I. Pellicer; S. e Tzall; G. La Badies; C. Hobart; A. Ellenbogen e R. Hirschhorn. Isolation of a cDNA for human acid  $\alpha$ -glucosidase and detection of genetic heterogeneity for mrna in three  $\alpha$ -glucosidase-deficient patients. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 83(24):9641, 1986.
- [108] A. G. Krishna; D. Balasubramanian e K. N. Ganesh. Sugar-DNA molecular recognition: specific interaction of  $\alpha$ -1,4-glucopyranose chains with DNA in the minor groove. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 202(1):204, 1994.
- [109] E. Runge e E. K. U. Gross. Density-functional theory for time-dependent systems. *Physical Review Letters*, 52:997, 1984.
- [110] M. O. Silva; G. M. Moreira; M. H. F. Bettega e S. d’A. Sanchez. Effect of single and double methylation on the position of the  $\pi^*$  shape resonance of formamide and acetamide. *Chemical Physics*, 555:111432, 2022.
- [111] J. V. Ortiz. Dyson-orbital concepts for description of electrons in molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 153:070902, 2020.
- [112] G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure. III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*. Van Nostrand, New York and London, 1950.
- [113] E. Hollauer. *Química Quântica*. Gen: LTC, Rio de Janeiro, 1 edition, 2007.

- [114] C. Froese-Fisher. *The Hartree-Fock Methods for Atoms*. John Wiley & Sons, New York, 1 edition, 1977.
- [115] C. C. J. Roothaan. New developments in molecular orbital theory. *Reviews of Modern Physics*, 23(2):69, 1951.
- [116] F. Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*. Wiley, New York, 1999.
- [117] S. Huzinaga. Basis sets for molecular calculations. *Computer Physics Reports*, 2:279, 1985.
- [118] J. B. Foresman; M. Head-Gordon; J. A. Pople e M. J. Frisch. Toward a systematic molecular orbital theory for excited states. *The Journal of Physical Chemistry*, 96:135, 1992.
- [119] P. G. Burke e C. J. Joachain. *Theory of Electron - Atom Collisions: Part 1. Potential Scattering*. Plenum Press, New York and London, 1994.
- [120] J. J. Sakurai e J. Napolitano. *Mecânica Quântica Moderna*. Bookman, Porto Alegre, 2 edition, 2013.
- [121] M. H. F. Bettega. Estudo do espalhamento elástico de elétrons por átomos através de pseudopotenciais "local-density". Tese de doutorado em Física, Universidade Estadual de Campinas, 1993.
- [122] D. K. Watson. Schwinger variational methods. *Advances in Atomic and Molecular Physics*, 25:221, 1989.
- [123] A. de S. Barbosa. Espalhamento elástico de elétrons e pósitrons por moléculas cíclicas. Tese de doutorado em Física, Universidade Federal do Paraná, 2017.
- [124] M. A. P. Lima; T. L. Gibson; K. Takatsuka e V. McKoy. Multichannel Schwinger variational cross sections for electron-impact excitation of the  $b^3 \Sigma_u^+$  state in  $H_2$ . *Physical Review A*, 30(4):1741, 1984.
- [125] G. B. Bachelet; D. R. Hamann e M. Schlüter. Pseudopotentials that work: From H to Pu. *Physical Review B*, 26(8):4199, 1982.

# Apêndice A

## Descrição teórica da molécula alvo

Este Apêndice tem o intuito de complementar o que foi apresentado no corpo principal deste trabalho. Primeiramente apresentamos 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 molecular (sistema multieletrônico) no estado fundamental, utilizando a aproximação Born-Oppenheimer. É importante ressaltar que, neste trabalho, empregamos as unidades atômicas, de modo que,  $\hbar = e = m_e = 1$ , sendo  $\hbar$  a constante de Planck dividida por  $2\pi$ ,  $e$  a carga elementar e  $m_e$  a massa do elétron. Conseqüentemente, as unidades de energia e seção de choque são 1 hartree e raio de Bohr ao quadrado ( $1 a_0^2 = 0,280028 \text{ \AA}^2$ ) [74], respectivamente.

### A.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 então a necessidade de se utilizar algumas aproximações para poder resolvê-la.

Uma das aproximações é a de Born-Oppenheimer [74], em que 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. Levando isso em consideração para os cálculos de estado ligado e de espalhamento, como exemplo, têm-se os tempos característicos de colisão para a molécula de  $N_2$  na Tab. A.1. Importante lembrar que o tempo de colisão presente na Tab. A.1 é para o caso do espalhamento não ressonante.

Tabela A.1: Tempos típicos (dados em segundos)

|                      | $N_2$               | Tempo típico        |
|----------------------|---------------------|---------------------|
| Colisão (1 eV)       | $1 \times 10^{-16}$ | $1 \times 10^{-16}$ |
| Colisão (30 eV)      | $3 \times 10^{-17}$ | $2 \times 10^{-17}$ |
| Excitação eletrônica | $4 \times 10^{-17}$ | $5 \times 10^{-17}$ |
| Rotação              | $1 \times 10^{-12}$ | $1 \times 10^{-12}$ |
| Vibração             | $1 \times 10^{-15}$ | $1 \times 10^{-14}$ |

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

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

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. Na Eq. (A.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 comentado, a massa do núcleo é muito maior que a massa do elétron. Consequentemente, o movimento do núcleo se torna mais lento que o movimento do elétron. A partir disso, pode-se considerar uma configuração fixa para os núcleos, levando em consideração somente a parte eletrônica na Equação de Schrödinger. Desta maneira, o segundo termo da Eq. (A.1) pode ser “negligenciado”, e a repulsão entre os núcleos pode ser considerada constante, de modo que a Eq. (A.1) se torna:

$$H_{mol} = H_{ele} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (\text{A.2})$$

Dessa forma o problema, passa a ser apenas a resolução do Hamiltoniano eletrônico ( $H_{ele}$ ), ou seja:

$$H_{ele} = \sum_{i=1}^N -\frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M -\frac{Z_A}{r_{iA}}. \quad (\text{A.3})$$

## A.2 Método Hartree-Fock

Utilizando-se da aproximação Born-Oppenheimer, pode-se então partir para o método variacional de Hartree-Fock, a fim de descrever o estado fundamental eletrônico [74]. 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

$$E_0 = \langle \Psi_0 | H_{ele} | \Psi_0 \rangle, \quad (\text{A.4})$$

sendo a função de onda  $|\Psi_0\rangle$  dada por um determinante de Slater<sup>1</sup> de funções de uma partícula  $\chi_i$ , denominados de spin-orbitais, que é dado por:

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N\rangle. \quad (\text{A.5})$$

<sup>1</sup>Esta representação fornece a combinação antissimétrica de  $N$  spin-orbitais. O determinante para um sistema de  $N$ -elétrons na representação de coordenadas, possui a seguinte forma:

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

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

É importante ressaltar que cada spin-orbital é o produto entre uma função espacial de um elétron  $\psi_i$  (orbital molecular) e a parte de spin (sendo spin *up*  $\alpha(\omega)$  e spin *down*  $\beta(\omega)$ ) dado pela Eq. (A.6):

$$\chi(\vec{x}) = \begin{cases} \psi(\vec{r})\alpha(\omega) \\ \psi(\vec{r})\beta(\omega) \end{cases}, \quad (\text{A.6})$$

sendo que o melhor conjunto de spin-orbitais é aquele que minimiza o valor de  $E_0$ . Na Equação (A.6), cada spin-orbital depende de quatro coordenadas, sendo três espaciais ( $\vec{r}$ ) e uma de spin ( $\omega$ ).

Aplicamos, então, o princípio variacional a fim de obter o melhor conjunto de spin-orbitais. Deste modo, podemos reescrever a energia total na forma de um funcional de spin-orbitais como:

$$E_0[\{\chi_j\}] = \sum_{j=1}^N [j|h|j] + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N [jj|kk] - [jk|kj], \quad (\text{A.7})$$

onde  $h$  é dado por:

$$h(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}}, \quad (\text{A.8})$$

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

O primeiro termo da Eq. (A.7), também tido como monoelétrônico, representa a soma da energia cinética e de atração nuclear de um elétron ao núcleo da molécula, sendo dado por:

$$[j|h|j] = h_{jj} = \int d\vec{x}_1 \chi_j^*(\vec{x}_1) \left( -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) \chi_j(\vec{x}_1), \quad (\text{A.9})$$

O segundo e o terceiro termos representam as contribuições que a interação de repulsão eletrônica fornece para a energia total e são dadas pelas seguintes equações:

$$[jj|kk] = \mathcal{J}_{jk} = \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \chi_j^*(1) \chi_j(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_k^*(2) \chi_k(2), \quad (\text{A.10})$$

e

$$[jk|kj] = \mathcal{K}_{jk} = \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \chi_j^*(1) \chi_k(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_k^*(2) \chi_j(2), \quad (\text{A.11})$$

sendo a Eq. (A.10) denominada integral de Coulomb, responsável pela repulsão coulombiana entre as distribuições de carga. A Eq. (A.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 [113].

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

$$\int \chi_j^*(\vec{x}_1) \chi_k(\vec{x}_1) d\vec{x}_1 = [j|k] = \delta_{jk}. \quad (\text{A.12})$$

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

$$([j|k] - \delta_{jk}) = 0. \quad (\text{A.13})$$

Com isso, o funcional para os spin-orbitais, que deve seguir a restrição imposta na Eq. (A.13), tem a seguinte característica:

$$\mathcal{L}[\{\chi_j\}] = E_0[\{\chi_j\}] - \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \epsilon_{kj} ([j|k] - \delta_{jk}) , \quad (\text{A.14})$$

sendo  $\epsilon_{kj}$  um conjunto de multiplicadores de Lagrange. Assim, deve-se minimizar o valor de  $\mathcal{L}[\{\chi_j\}]$  de modo a obter a menor energia do estado fundamental. 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 [74]), 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  $j$ :

$$f(i)\chi_j(i) = \epsilon_j\chi_j(i) \quad (j = 1, 2, \dots, N) , \quad (\text{A.15})$$

sendo  $f(i)$  denominado operador de Fock, dado pela Eq. (A.16), e  $\epsilon_j$  é o autovalor referente ao orbital  $\chi_j$ . Na Equação (A.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.

$$f(i) = -\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + v^{HF}(i) . \quad (\text{A.16})$$

O primeiro e o segundo termos da Eq. (A.16) são referentes à energia cinética do elétron e à 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  $i$ -ésimo devido aos demais elétrons.

Para um sistema de camada fechada, em que cada orbital possui dois elétrons de spins opostos (orbitais moleculares duplamente ocupados, o que resulta em um estado global de spin singleto), 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:

$$f(\vec{r}_i)\psi_j(\vec{r}_i) = \epsilon_j\psi_j(\vec{r}_i), \quad (j = 1, 2, \dots, N/2) , \quad (\text{A.17})$$

de modo que o operador de Fock é reescrito como:

$$f(\vec{r}_i) = -\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + v^{HF}(\vec{r}_i) , \quad (\text{A.18})$$

e o potencial de Hartree-Fock é dado por:

$$v^{HF}(\vec{r}_i) = \sum_{a=1}^{N/2} [2\mathcal{J}_a(\vec{r}_i) - \mathcal{K}_a(\vec{r}_i)] , \quad (\text{A.19})$$

sendo  $\mathcal{J}_a$  e  $\mathcal{K}_a$  os operadores de Coulomb e de troca, respectivamente, como já especificados anteriormente. Tais operadores são definidos a partir da sua atuação sobre os orbitais-espaciais, tal que:

$$\mathcal{J}_a(\vec{r}_i)\psi_b(\vec{r}_i) = \left[ \int d\vec{r}_j \psi_a^*(\vec{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_a(\vec{r}_j) \right] \psi_b(\vec{r}_i) \quad (\text{A.20})$$

$$\mathcal{K}_a(\vec{r}_i)\psi_b(\vec{r}_i) = \left[ \int d\vec{r}_j \psi_a^*(\vec{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_b(\vec{r}_j) \right] \psi_a(\vec{r}_i) . \quad (\text{A.21})$$

A partir das Equações (A.17), (A.20) e (A.21), pode-se observar a dependência do operador de Fock com as autofunções  $\psi_j(\vec{r}_i)$ . A Eq. (A.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 [114]. No entanto, há a possibilidade de introduzir um conjunto de funções de base espacial conhecidas, com o intuito de converter a equação diferencial em um conjunto de equações algébricas, permitindo a resolução da mesma por técnicas matriciais [115, 74]. Em outras palavras, reescrevem-se os orbitais espaciais como uma combinação linear de orbitais atômicos  $\phi_\mu$ . Com isso, os orbitais moleculares são escritos como:

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_\mu \quad (i = 1, 2, \dots, K) , \quad (\text{A.22})$$

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

Substituindo a Eq. (A.22) na Eq. (A.17), para  $\vec{r}_i = \vec{r}_1$ , e alterando o índice  $\mu$  por  $\nu$ , temos:

$$f(\vec{r}_1) \sum_{\nu=1}^K C_{\nu i} \phi_\nu(\vec{r}_1) = \epsilon_i \sum_{\nu=1}^K C_{\nu i} \phi_\nu(\vec{r}_1) . \quad (\text{A.23})$$

Projetando a Eq. (A.23) em  $\phi_\mu^*$  e integrando, obtemos:

$$\sum_{\nu=1}^K C_{\nu i} \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(\vec{r}_1) \phi_\nu(\vec{r}_1) = \epsilon_i \sum_{\nu=1}^K C_{\nu i} \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(\vec{r}_1) \phi_\nu(\vec{r}_1) . \quad (\text{A.24})$$

Pela Equação (A.24) definimos duas novas matrizes, a de sobreposição, também conhecida como matriz de “*overlap*”, e a de Fock, onde seus elementos são dados por:

$$S_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(\vec{r}_1) \phi_\nu(\vec{r}_1) \quad (\text{A.25})$$

$$F_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(\vec{r}_1) f(\vec{r}_1) \phi_\nu(\vec{r}_1) . \quad (\text{A.26})$$

Deste modo, reescrevemos a Eq. (A.24), obtendo:

$$\sum_{\nu=1}^K F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \epsilon_i \sum_{\nu=1}^K S_{\mu\nu} C_{\nu i} , \quad (\text{A.27})$$

a Equação (A.27) é conhecida como a equação Hartree-Fock-Roothaan e  $\epsilon_i$  é a energia associada ao  $i$ -ésimo orbital espacial. Ou, ainda, também podemos escrevê-la como:

$$\sum_{\nu=1}^K C_{\nu i} (F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) = 0 \quad \mu = 1, 2, \dots, K. \quad (\text{A.28})$$

Na Equação (A.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:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + G_{\mu\nu}, \quad (\text{A.29})$$

em que  $H_{\mu\nu}^{core}$  é 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. (A.29) é representado por:

$$H_{\mu\nu}^{core} = T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{nucl}, \quad (\text{A.30})$$

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

$$T_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi_{\mu}^*(\vec{r}_1) \left[ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 \right] \phi_{\nu}(\vec{r}_1) \quad (\text{A.31})$$

$$V_{\mu\nu}^{nucl} = \int d\vec{r}_1 \phi_{\mu}^*(\vec{r}_1) \left[ -\sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_A|} \right] \phi_{\nu}(\vec{r}_1). \quad (\text{A.32})$$

O termo de interação de dois elétrons da Eq. (A.29) é escrito como:

$$G_{\mu\nu} = \sum_{a=1}^{N/2} \int d\vec{r}_1 \phi_{\mu}^*(\vec{r}_1) [2 \mathcal{J}_a(\vec{r}_1) - \mathcal{K}_a(\vec{r}_1)] \phi_{\nu}(\vec{r}_1), \quad (\text{A.33})$$

ou, a partir das Equações (A.20), (A.21) e (A.22), pode-se reescrever a equação acima como:

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda=1}^K \sum_{\sigma=1}^K P_{\lambda\sigma} \left[ (\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2} (\mu\lambda|\sigma\nu) \right], \quad (\text{A.34})$$

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

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{a=1}^{N/2} C_{\lambda a} C_{\sigma a}^*, \quad (\text{A.35})$$

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

$$(\mu\lambda|\sigma\nu) = \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \phi_{\mu}^*(\vec{r}_1) \phi_{\nu}(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\lambda}^*(\vec{r}_2) \phi_{\sigma}(\vec{r}_2). \quad (\text{A.36})$$

Como há dependência da matriz de Fock com os coeficientes  $C$ , a solução deve ser obtida através do método de campo auto consistente (SCF, do inglês *Self-Consistent Field*). Desse modo,

inicialmente deve-se fornecer o número de elétrons, posição, número atômico dos núcleos e um conjunto de funções de base ( $\psi_i$ ), que comumente são dadas por funções do tipo gaussianas cartesianas, que assumem a forma:

$$\lambda_{lmn}^{(\alpha)} = N_{lmn} (x - x_0)^l (y - y_0)^m (z - z_0)^n e^{-\alpha |\vec{r} - \vec{r}_0|^2}, \quad (\text{A.37})$$

sendo  $\vec{r}$  a posição espacial;  $\vec{r}_0 = (x_0, y_0, z_0)$  a posição onde o átomo está centrado, ou seja, a coordenada do átomo;  $N$  é um fator de normalização;  $\alpha$  é o expoente da parte gaussiana e  $\{l, m, n\}$  são os expoentes da parte cartesiana. O tipo de função cartesiana é dada pela soma  $l + m + n$ , podendo sua representação ser vista na Tab. A.2:

Tabela A.2: Tipo da função cartesiana

| tipo de função | $l + m + n$ |
|----------------|-------------|
| <i>s</i>       | 0           |
| <i>p</i>       | 1           |
| <i>d</i>       | 2           |
| <i>f</i>       | 3           |

A vantagem em se utilizar funções gaussianas é que os elementos de matriz (A.31-A.34) podem ser resolvidos 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 podem ser encontradas nas referências [74, 116, 117]. Após definir o sistema (número de elétrons, coordenadas e cargas dos núcleos atômicos), bem como o conjunto de funções de base, são calculadas 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  $\epsilon_i$  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:

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu}^{nucl} + F_{\mu\nu}), \quad (\text{A.38})$$

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

$$E_{tot} = E_0 + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}. \quad (\text{A.39})$$

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.

### A.3 Interação de Configurações

Como foi mencionado anteriormente, o método Hartree-Fock não leva em consideração a correlação eletrônica. A energia obtida pelo método é a melhor possível para o caso de um

único determinante, porém as interações eletrônicas perdem seus detalhes e são tratadas por uma interação média autoconsistente, ou seja, a descrição em que é utilizada um único determinante de Slater não leva em conta a correlação entre elétrons e, conseqüentemente, a energia eletrônica total difere da solução exata da equação de Schrödinger dentro da aproximação de núcleos fixos. A diferença entre a energia de Hartree-Fock e a energia exata não relativística é denominada de energia de correlação.

Com o intuito de fornecer soluções aproximadas que possam sanar a limitação que o método de HF carrega, surgiram diferentes alternativas de introduzir a correlação eletrônica, dando origem a uma ampla gama de métodos correlacionados, tanto métodos variacionais quanto perturbativos. Entre tais métodos, se destaca o método de Interação de Configurações (CI, do inglês *Configurations Interaction*). Tal método é conceitualmente simples, mas é inviável computacionalmente.

Basicamente, o método CI consiste em construir o autoestado  $|\Phi_{CI}\rangle$  de  $H$  como uma combinação linear de determinantes de Slater, ou seja, representamos a função de onda exata como uma combinação linear de funções de  $N$ -elétrons, na forma

$$|\Phi_{CI}\rangle = C_1 |\Phi_1\rangle + \sum_{a,r} C_a^r |\Phi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} C_{ab}^{rs} |\Phi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} C_{abc}^{rst} |\Phi_{abc}^{rst}\rangle + \dots, \quad (\text{A.40})$$

em que os coeficientes  $C_1$ ,  $C_a^r$ ,  $C_{ab}^{rs}$ , etc, são os parâmetros a serem determinados pelo princípio variacional e  $|\Phi_1\rangle$  é o estado fundamental Hartree-Fock, o qual é tomado como referência para construir os determinantes e as excitações possíveis [74]. No segundo termo da equação acima temos uma configuração excitada, denominada excitação simples, em que o orbital ocupado  $\chi_a$  é substituído por um orbital desocupado  $\chi_r$ . Semelhantemente, no terceiro termo da expansão temos dois elétrons inicialmente ocupando os orbitais,  $\chi_a$  e  $\chi_b$ , sendo os mesmos promovidos para os orbitais virtuais  $\chi_r$  e  $\chi_s$ , denominada excitação dupla. A mesma lógica é aplicada para os termos seguintes.

A expansão dada na Eq. (A.40) é a função de estado para o CI completo, conhecida como *Full-CI*. Porém, quando a expansão contém um número limitado de excitações, é denominada como CI truncado. Como dito inicialmente, o método é conceitualmente simples, mas inviável computacionalmente. Contudo, pode ser aplicado a sistemas pequenos e também limitado a utilização de um conjunto de funções de base pequeno que resulte num baixo número de configurações necessárias para expandir a função de onda  $|\Phi_{CI}\rangle$ . Uma alternativa para lidar com tal problema e possibilitar o estudo de sistemas maiores, é truncar a expansão até um determinado nível de excitações [23]. Para o desenvolvimento deste trabalho, vamos tratar da interação de configurações com excitações simples (CIS, do inglês *Configuration Interaction of Singles*).

Para um sistema de  $N$ -elétrons na aproximação CIS, a função de onda é dada por:

$$|\Phi_{CIS}\rangle = C_0 |\Phi_0\rangle + \sum_{a,r} C_a^r |\Phi_a^r\rangle, \quad (\text{A.41})$$

em que o primeiro termo é o estado de referência, Hartree-Fock, e o segundo termo é composto pelos determinantes que diferem do estado HF por uma excitação simples. Os coeficientes da expansão são obtidos através da diagonalização do Hamiltoniano na base CIS.

É importante salientar que conforme o teorema de Brillouin [74], a aproximação CIS não introduz correlação eletrônica. Isso se deve ao fato de que os determinantes de excitação simples não interagem com o sistema de referência, não alterando a energia Hartree-Fock. Por sua vez, o método de interação de configurações com todas as excitações simples é variacional e



Tabela A.4: Tabela de multiplicação de grupo conforme grupo pontual  $C_s$ 

| $\begin{array}{c} P \rightarrow \\ B \downarrow \end{array}$ | $A'$  | $A''$ |
|--|-------|-------|
| $A'$   | $A'$  | $A''$ |
| $A''$  | $A''$ | $A'$  |

Como exemplo, temos o primeiro estado excitado tripleto da molécula de 2H-pirano. Conforme o cálculo FSCI, a energia igual a desse estado é de 2,11 eV. Com o uso da estratégia MOB-SCI, obtemos a energia desse estado sendo 2,47 eV. Para a descrição desse estado foram selecionados três pares BP. Abaixo mostramos os coeficientes desses pares.

1 Estado  $1^3A'$  - contribuição de 97%

$$\text{coeficiente} \quad 0.9413 \left( \frac{16}{169} \right) \frac{a''}{a''} = a' ;$$

$$\text{coeficiente} \quad 0.2679 \left( \frac{15}{170} \right) \frac{a''}{a''} = a' ;$$

$$\text{coeficiente} \quad 0.1106 \left( \frac{14}{169} \right) \frac{a''}{a''} = a' ,$$

onde:

$$C_{\text{coeficiente}} \left( \frac{\text{orbital de buraco}}{\text{orbital de partcula}} \right) \frac{\text{simetria do orbital de buraco}}{\text{simetria do orbital de partcula}} = \text{simetria global do estado.}$$

Para obter a contribuição total dos pares para o estado excitado sob consideração, calculamos o módulo quadrado do coeficiente de cada par e somamos os mesmos, após isso, o valor obtido é multiplicado por 100 para ter a contribuição em porcentagem. É importante comentar que o mesmo par BP pode contribuir para diferentes estados excitados.

## Apêndice B

### Princípio Variacional de Schwinger

Conforme comentado no corpo principal deste trabalho, o método multicanal de Schwinger é obtida como uma extensão do princípio variacional de Schwinger e foi desenvolvido para o estudo de espalhamento de elétrons de baixa energia por moléculas de geometria arbitrária. Então, neste apêndice, apresentamos a base conceitual para o desenvolvimento formal do método, em que iniciamos apresentando a Equação de Lippmann-Schwinger e, em seguida, o problema de espalhamento por um potencial.

#### B.1 Equação de Lippmann-Schwinger

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

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi_{\vec{k}_{i,f}}(\vec{r}) = E\Psi_{\vec{k}_{i,f}}(\vec{r}), \quad (\text{B.1})$$

sendo  $E$  a energia total,  $V$  o potencial espalhador e  $\Psi_{\vec{k}_{i,f}}$  a função de onda que descreve o movimento da partícula sob a ação deste potencial.

Assumindo-se que o potencial  $V(\vec{r})$  tende a zero mais rapidamente que  $1/r$  quando  $|\vec{r}| \rightarrow \infty$ , temos que a função de onda deve satisfazer à seguinte condição de contorno assintótica (ou seja, longe do alcance do potencial) [5, 119]:

$$\langle \vec{r} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle = \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}) \xrightarrow{|\vec{r}| \rightarrow \infty} \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \left[ e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + f(k, \theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \right], \quad (\text{B.2})$$

Na Eq. (B.2) no primeiro termo, têm-se uma onda plana, solução sem a interação. A soma referente ao segundo termo representa uma onda esférica modulada pela amplitude dependente de  $k$ ,  $\theta$  e  $\phi$ . Já  $f(k, \theta, \phi)$  representa a amplitude de espalhamento, que está relacionada com a seção de choque diferencial e integral dadas, por:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(k, \theta, \phi)|^2, \quad (\text{B.3})$$

$$\sigma_{int} = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin\theta d\theta |f(k, \theta, \phi)|^2. \quad (\text{B.4})$$

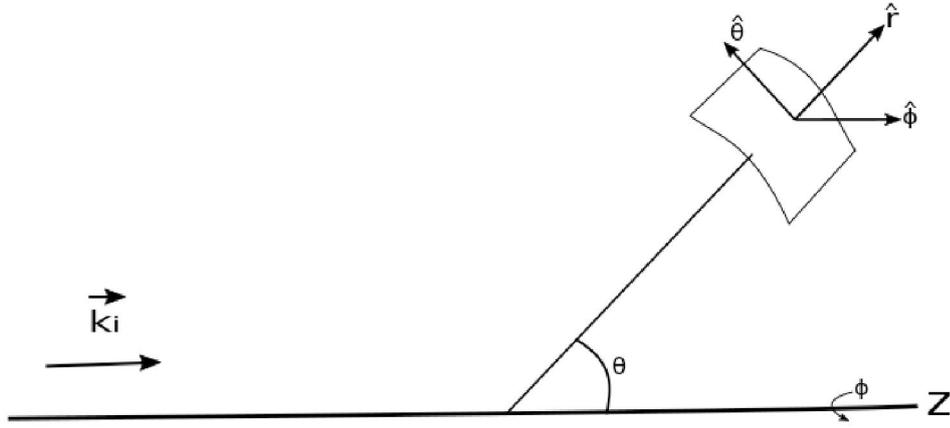


Figura B.1: Ilustração das coordenadas utilizadas na Eq. (B.2).

Os ângulos  $\theta$  e  $\phi$  estão ilustrados na Fig. (B.1) juntamente com a escolha do eixo  $z$  na direção do vetor incidente  $\vec{k}_i$ .

A amplitude de espalhamento traz consigo informações relevantes a respeito do processo de interação entre a partícula e o alvo molecular, sendo a quantidade mais importante nos cálculos de espalhamento.

A Eq. (B.1) pode ser reescrita como:

$$\left[ \frac{\nabla^2}{2} + \frac{k^2}{2} \right] \Psi_{\vec{k}_{i,f}}(\vec{r}) = V(\vec{r}) \Psi_{\vec{k}_{i,f}}(\vec{r}), \quad (\text{B.5})$$

em que se utiliza  $E = k^2/2$ . Ou, ainda<sup>1</sup>, na notação de Dirac:

$$H |\Psi_{\vec{k}_{i,f}}\rangle = E |\Psi_{\vec{k}_{i,f}}\rangle. \quad (\text{B.6})$$

A solução para a Eq. (B.6) é composta por duas partes, a primeira sendo dada pela resolução da Eq. homogênea e a segunda dada pela parte não-homogênea. A primeira é dada pelo problema sem interação, ou seja:

$$H_0 |S_{\vec{k}_{i,f}}\rangle = E |S_{\vec{k}_{i,f}}\rangle, \quad (\text{B.7})$$

em que  $|S_{\vec{k}_{i,f}}\rangle$  é uma onda plana, cuja solução é uma onda plana com vetor de onda  $\vec{k}$ :

$$|S_{\vec{k}_{i,f}}\rangle = |\vec{k}_{i,f}\rangle, \quad (\text{B.8})$$

e na representação de coordenadas é:

$$\langle \vec{r} | S_{\vec{k}_{i,f}} \rangle = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\vec{k}_{i,f} \cdot \vec{r}}. \quad (\text{B.9})$$

E a solução geral para a Eq. (B.6) é:

$$|\Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)}\rangle = |S_{\vec{k}_{i,f}}\rangle + G_0^{(\pm)} |\Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)}\rangle \quad (\text{B.10})$$

<sup>1</sup>Empregamos a relação  $H = H_0 + V(\vec{r})$ .

A Equação (B.10) é conhecida como Equação de Lippmann-Schwinger para o espalhamento por um potencial. Essa equação substitui a Eq. de (B.1), não precisando incluir condições de contorno, pois a função de Green  $G_0(\vec{r}, \vec{r}')$  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 viável do ponto de vista formal, nesse estudo somente será tratada a solução positiva, pois é essa que possui significado físico de interesse para o problema. O operador de Green é dado por:

$$G_0^{(\pm)} = \frac{1}{(E - H_0 \pm i\epsilon)}. \quad (\text{B.11})$$

Em seguida, protejamos a Eq. de Lippmann-Schwinger na base de coordenadas  $|\vec{r}\rangle$ , obtendo:

$$\langle \vec{r} | \Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)} \rangle = \langle \vec{r} | S_{\vec{k}_{i,f}} \rangle + \langle \vec{r} | G_0^{(\pm)} V | \Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)} \rangle, \quad (\text{B.12})$$

e utilizando a relação de completeza na equação acima:

$$\int d^3 \vec{r}' |\vec{r}'\rangle \langle \vec{r}'| = 1, \quad (\text{B.13})$$

temos:

$$\langle \vec{r} | \Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)} \rangle = \langle \vec{r} | S_{\vec{k}_{i,f}} \rangle + \int d^3 \vec{r}' \langle \vec{r} | G_0^{(\pm)} | \vec{r}' \rangle \langle \vec{r}' | V | \Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)} \rangle. \quad (\text{B.14})$$

Definindo a função de Green como sendo igual a:

$$G_0^{(\pm)}(\vec{r}, \vec{r}') = \langle \vec{r} | G_0^{(\pm)} | \vec{r}' \rangle, \quad (\text{B.15})$$

ou ainda,

$$G_0^{(\pm)}(\vec{r}, \vec{r}') = \langle \vec{r} | \left[ \frac{1}{(E - H_0 \pm i\epsilon)} \right] | \vec{r}' \rangle, \quad (\text{B.16})$$

e introduzindo na função de Green a relação de completeza da base de ondas planas:

$$\int dk' |\vec{k}'\rangle \langle \vec{k}'| = 1, \quad (\text{B.17})$$

obtemos que:

$$G_0^{(\pm)}(\vec{r}, \vec{r}') = \langle \vec{r} | \left[ \frac{1}{(E - H_0 \pm i\epsilon)} \right] \left\{ \int dk' |\vec{k}'\rangle \langle \vec{k}'| \right\} | \vec{r}' \rangle \quad (\text{B.18})$$

Com o uso da Eq. (B.9), do autovalor do problema sem interação na base de ondas planas,  $H_0 |\vec{k}\rangle = \frac{k^2}{2} |\vec{k}\rangle$ , e utilizando o valor da energia total da colisão, temos para a Eq. (B.18):

$$G_0^{(\pm)} = \int d\vec{k}' \frac{\langle \vec{r} | \vec{k}' \rangle \langle \vec{k}' | \vec{r}' \rangle}{\frac{k'^2}{2} - \frac{k^2}{2} \pm i\epsilon}. \quad (\text{B.19})$$

Após algumas manipulações algébricas, temos para a função de Green:

$$G_0^{(\pm)} = -\frac{1}{8\pi^3} \int d\vec{k}' \frac{e^{i\vec{k}' \cdot (\vec{r} - \vec{r}')}}{k'^2 - k^2 \mp i\epsilon}. \quad (\text{B.20})$$

Esta integral é resolvida pelo teorema de resíduos, em que aqui omitimos o passo a passo para a resolução, o qual pode ser encontrado nas referências [5, 119]. Dessa forma, o resultado é dado por:

$$G_0^{(\pm)}(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{\pm ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|}. \quad (\text{B.21})$$

Substituindo a Eq. (B.21) na Eq. (B.14), obtemos:

$$\langle \vec{r} | \Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)} \rangle = \frac{e^{i\vec{k}_{i,f} \cdot \vec{r}}}{(2\pi)^{3/2}} - 2 \int d\vec{r}' \frac{1}{4\pi} \frac{e^{\pm ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} V(\vec{r}') \langle \vec{r}' | \Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)} \rangle. \quad (\text{B.22})$$

É importante frisar que este estudo tem como foco o comportamento da função de onda no limite de  $|\vec{r}| \rightarrow \infty$  (ou, equivalentemente,  $|\vec{r}| \gg |\vec{r}'|$ ). Sendo assim, podemos reescrever o termo  $|\vec{r}-\vec{r}'|$  como:

$$|\vec{r}-\vec{r}'| \xrightarrow{|\vec{r}| \rightarrow \infty} \vec{r} - \hat{r} \cdot \vec{r}' + O(r^{-1}) + \dots \quad (\text{B.23})$$

Substituindo esse resultado na Eq. (B.21), obtém-se:

$$\frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \xrightarrow{|\vec{r}| \rightarrow \infty} \frac{e^{ikr} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}'}}{r} + O(r^{-2}). \quad (\text{B.24})$$

Podemos, então, reescrever a Eq. (B.22) substituindo os termos acima para a função de onda  $\Psi^{(+)}$  e ficamos com:

$$\langle \vec{r} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle = \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}) = \frac{e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}}{(2\pi)^{3/2}} + \frac{e^{ikr}}{r} \left[ -\frac{1}{2\pi} \int d\vec{r}' e^{-i\vec{k}_f \cdot \vec{r}'} V(\vec{r}') \langle \vec{r}' | \psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \right]. \quad (\text{B.25})$$

Comparando as Equações (B.2) e (B.25), podemos encontrar uma expressão para a amplitude de espalhamento:

$$f_{\vec{k}_{i,f}}(\theta, \phi) = -(2\pi)^{1/2} \int d\vec{r}' e^{-i\vec{k}_f \cdot \vec{r}'} V(\vec{r}') \langle \vec{r}' | \psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle. \quad (\text{B.26})$$

Podemos também reescrever a Eq. (B.26) utilizando a notação de Dirac, através das relações:

$$\langle S_{\vec{k}_f} | \vec{r}' \rangle = \frac{e^{-i\vec{k}_f \cdot \vec{r}'}}{(2\pi)^{3/2}}, \quad (\text{B.27})$$

$$\langle \vec{r}' | V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle = V(\vec{r}') \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}'), \quad (\text{B.28})$$

e, após algumas manipulações algébricas, obtemos:

$$f_{\vec{k}_{i,f}}(\theta, \phi) = -(2\pi)^{1/2} \langle S_{\vec{k}_f} | V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle. \quad (\text{B.29})$$

É possível obter uma segunda expressão para amplitude de espalhamento, utilizando a função  $\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}$ , dada por:

$$f_{\vec{k}_{i,f}}(\theta, \phi) = -(2\pi)^{1/2} \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle. \quad (\text{B.30})$$

A partir da Eq. (B.25), 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 dada pela soma de uma onda plana incidente mais um termo que representa o efeito do espalhamento, representado por uma onda esférica emergente. Essa descrição está ilustrada na Fig. (B.2). A função de onda  $\Psi^{(-)}$ , por sua vez, representa uma onda esférica convergindo e uma onda plana espalhada [74, 120, 87].

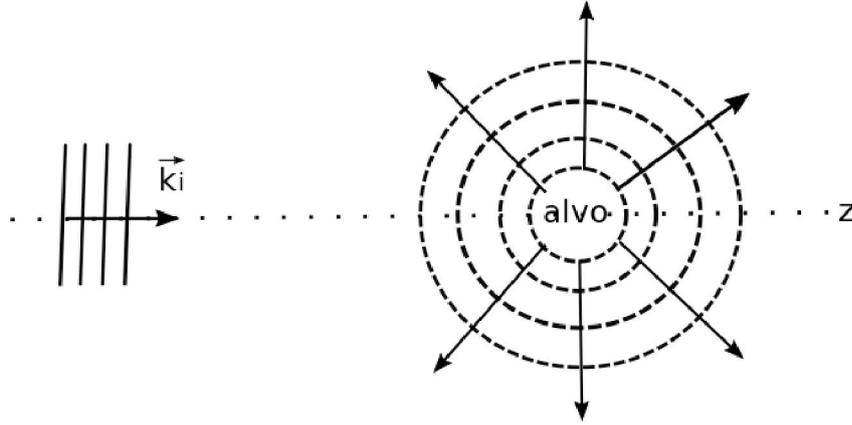


Figura B.2: Ilustração da condição assintótica para a função de onda dada pela Eq. (B.2), sendo esta representada pela soma de uma onda plana incidente com vetor de onda  $\vec{k}_i$  e uma onda esférica emergente.

Ainda é possível obter uma terceira expressão para a amplitude de espalhamento. Partindo da Eq. (B.10) para o sinal (+), tem-se:

$$|S_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle - G_0^{(+)}V|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle . \quad (\text{B.31})$$

Substituindo a (B.31) acima na Eq. (B.30), obtém-se:

$$f = -(2\pi)^2 \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | (V - VG_0^{(+)}V) | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle . \quad (\text{B.32})$$

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

$$f = -(2\pi)^2 \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle . \quad (\text{B.33})$$

Com isso, obtemos três expressões para a amplitude de espalhamento.

## B.2 Princípio Variacional de Schwinger

Na seção anterior, foram apresentadas três expressões para a amplitude de espalhamento. Nesta seção, por sua vez, pretende-se mostrar que, 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 (B.29), (B.30) e subtraindo a Eq. (B.33), obtém-se o seguinte funcional para a amplitude de espalhamento:

$$[f] = -(2\pi)^2 [\langle S_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle + \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | S_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle - \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle] , \quad (\text{B.34})$$

conhecido como forma bilinear do Princípio Variacional de Schwinger [75].

É importante ressaltar que a Eq. (B.34) representa o valor exato da amplitude de espalhamento caso as funções de onda  $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$  e  $\langle\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}|$  sejam exatas [74, 119]. Para que o funcional  $[f]$  da Eq. (B.34) 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  $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle \rightarrow |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle + |\delta\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$  e  $\langle\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}| \rightarrow \langle\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}| + \langle\delta\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}|$  o funcional  $[f]$  deve permanecer inalterado em primeira ordem. Realizando-se a variação no funcional, tem-se:

$$[\delta f] = -(2\pi)^2 \left[ \left( \langle S_{\vec{k}_f} | V - \langle\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} \right) |\delta\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle + \langle\delta\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | \left( V |S_{\vec{k}_i}\rangle - A^{(+)} |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle \right) \right] = 0. \quad (\text{B.35})$$

Impomos que a Eq. (B.35) seja  $\delta[f] = 0$ , e obtemos:

$$\langle S_{\vec{k}_f} | V = \langle\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} \quad (\text{B.36})$$

e

$$V |S_{\vec{k}_i}\rangle = A^{(+)} |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle. \quad (\text{B.37})$$

Observando as equações acima, têm-se que (B.37) é igual a Eq. (B.31), para o sinal (+), quando multiplicada pelo potencial  $V$ . Para a Eq. (B.36), tomamos o conjugado Hermitiano, obtendo:

$$V |S_{\vec{k}_f}\rangle = \left[ A^{(+)} \right]^\dagger |\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}\rangle. \quad (\text{B.38})$$

Caso a Eq. (B.31) seja multiplicada pelo potencial  $V$ , para o sinal (-), obtemos, de forma equivalente, a Eq. (B.38).

Em suma,  $f$  será estacionária com respeito à variações arbitrárias das funções de onda quando  $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$  ( $\langle\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}|$ ) for solução da equação de Lippmann-Schwinger e  $[A^{(+)}]^\dagger = A^{(-)}$  forem satisfeitas.

Podemos aproveitar o princípio variacional, considerando os kets e bras na forma:

$$|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle \longrightarrow A |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle \quad (\text{B.39})$$

$$\langle\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}| \longrightarrow \tilde{B}^* \langle\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}|, \quad (\text{B.40})$$

em que  $A$  e  $\tilde{B}$  são parâmetros variacionais. Substituindo as Equações (B.39) e (B.40) na forma bilinear dada na Eq. (B.34), variando com respeito a  $A$  e  $\tilde{B}^*$  e impondo a condição do funcional ser estacionário:

$$\frac{\partial [f(\vec{k}_i, \vec{k}_f)]}{\partial A} = \frac{\partial [f(\vec{k}_i, \vec{k}_f)]}{\partial \tilde{B}^*} = 0, \quad (\text{B.41})$$

obtemos então:

$$[f(\vec{k}_i, \vec{k}_f)] = -(2\pi)^2 \frac{\langle\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V |S_{\vec{k}_i}\rangle \langle S_{\vec{k}_i} | V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle}{\langle\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle}, \quad (\text{B.42})$$

em que essa equação é conhecida como forma fracionária do princípio variacional de Schwinger. Observando que todos os termos aparecem multiplicados pelo potencial de interação  $V$ , temos

que as funções de espalhamento precisam ser bem descritas apenas na região em que o potencial  $V$  é relevante. Além disso, vale a pena notar que as condições de contorno do problema já estão incluídas no operador de Green  $G_0^{(\pm)}$ .

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

$$|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = \sum_m a_m^{(+)}(\vec{k}_i) |\chi_m\rangle \quad (\text{B.43})$$

$$\langle\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}| = \sum_n a_n^{(-)*}(\vec{k}_f) \langle\chi_n| , \quad (\text{B.44})$$

sendo  $a_m^{(+)}$  e  $a_n^{(-)*}$  parâmetros variacionais. Com isso, substituindo-se as Eqs. (B.43) e (B.44) na Eq. (B.34), e derivando-as em relação aos parâmetros variacionais, ou seja:

$$\frac{\partial[f]}{\partial a_m^{(+)}(\vec{k}_i)} = \frac{\partial[f]}{\partial a_n^{(-)*}(\vec{k}_f)} = 0 , \quad (\text{B.45})$$

é possível obter os parâmetros variacionais  $a_m^{(+)}$  e  $a_n^{(-)*}$ , conforme foi demonstrado na referência [121], e portanto têm-se:

$$a_m^{(+)}(\vec{k}_i) = \sum_n \langle\chi_n|V|S_{\vec{k}_i}\rangle (d^{-1})_{mn} \quad (\text{B.46})$$

$$a_n^{(-)*}(\vec{k}_f) = \sum_m \langle S_{\vec{k}_f}|V|\chi_m\rangle (d^{-1})_{mn} , \quad (\text{B.47})$$

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

$$d_{mn} = \langle\chi_m|A^{(+)}|\chi_n\rangle . \quad (\text{B.48})$$

Desta forma, substituindo-se os valores encontrados para os parâmetros variacionais nas Equações (B.43) e (B.44), e em seguida substituindo-os na Eq. (B.34), 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 [75], sendo dada pela seguinte expressão:

$$f = -(2\pi)^2 \sum_{m,n} \langle S_{\vec{k}_f}|V|\chi_m\rangle (d^{-1})_{mn} \langle\chi_n|V|S_{\vec{k}_i}\rangle . \quad (\text{B.49})$$

Uma das vantagens de utilizar o Princípio Variacional de Schwinger está no uso da função de Green, a qual carrega as condições de contorno. Deste modo, as funções de base ( $|\chi_m\rangle$ ) não precisam satisfazer nenhuma condição de contorno. Também faz-se oportuno observar que as funções estão sempre multiplicadas pelo potencial, o que faz com que seja preciso descrever o problema apenas na região do alcance do potencial  $V$ . Se  $V$  for de curto alcance, pode-se utilizar, por exemplo, funções de quadrado integrável ( $L^2$ ) como funções de base conhecidas ( $|\chi_m\rangle$ ) [73, 122].

## Apêndice C

### Método das ondas parciais

Além de ser escrita na forma integral, a equação que representa o espalhamento no método SMC também pode ser escrita na forma diferencial. Para tanto, utiliza-se o método das ondas parciais na expansão da função de onda de espalhamento para a obtenção da amplitude de espalhamento, o qual será descrito nesta seção.

Inicia-se o referido estudo partindo da Eq. (B.1), no qual foi considerado um potencial esféricamente simétrico  $V(r)$ . Reescrevendo a equação em coordenadas esféricas e usando as expressões para os operadores laplacianos ( $\nabla^2$ ) e momento angular ao quadrado ( $L^2$ ) em coordenadas esféricas:

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

e

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

Obtém-se que a Equação (B.1) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\left\{ \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{L^2}{r^2} \right] - V(r) + \frac{k^2}{2} \right\} \psi(\mathbf{r}) = 0. \quad (\text{C.3})$$

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  $\Psi(r, \theta, \phi)$  em termos correspondentes valores dos números quânticos  $l$  e  $m$ :

$$\Psi(r, \theta, \phi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l c_{lm}(k) R_l(k, r) Y_l^m(\theta, \phi), \quad (\text{C.4})$$

onde os harmônicos esféricos  $Y_l^m(\theta, \phi)$  são autofunções de  $L^2$  e  $L_z$ , tal que:

$$L^2 Y_l^m(\theta, \phi) = l(l+1) Y_l^m(\theta, \phi), \quad (\text{C.5})$$

e

$$L_z Y_l^m(\theta, \phi) = m Y_l^m(\theta, \phi). \quad (\text{C.6})$$

Com base nesses resultados, 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:

$$\left[ \frac{1}{2r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{2r^2} - V(r) + \frac{k^2}{2} \right] R_l(k, r) = 0. \quad (\text{C.7})$$

É conveniente utilizar uma nova função, escrita como  $u_l(k, r) = rR_l(k, r)$ , na Eq.(C.7), obtendo:

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} + k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} - U(r) \right] u_l(k, r) = 0, \quad (\text{C.8})$$

sendo  $U(r) = 2V(r)$ . Para um potencial de curto alcance a solução da Eq. (C.8) é dada em termos das funções de Bessel e Neumann esféricas [5, 120] e possui seguinte o comportamento assintótico:

$$u_l \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \sin \left[ kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l(k) \right]. \quad (\text{C.9})$$

Para um problema sem interação, temos o comportamento assintótico:

$$u_l \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \sin \left[ kr - \frac{l\pi}{2} \right]. \quad (\text{C.10})$$

O termo  $\delta_l(k)$  é conhecido como deslocamento de fase (do inglês *phase shift*) e é responsável por incorporar a influência do potencial de interação na descrição do problema em questão.

Fazendo uso da condição de contorno assintótica dada pela Eq. (B.2), obtemos uma expressão para a amplitude de espalhamento em termos do deslocamento de fase  $\delta_l(k)$ <sup>1</sup>, dada por:

$$f_k(\theta) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{i\delta_l(k)} \sin \delta_l(k) P_l(\cos \theta), \quad (\text{C.11})$$

que o termo  $P_l(\cos \theta)$  representa os polinômios de Legendre de ordem  $l$  [123]. A seção de choque diferencial pode ser obtida tomando o módulo quadrado da Eq. (C.11), de forma que:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{k^2} \sum_l \sum_{l'} (2l+1)(2l'+1) e^{i[\delta_l(k) - \delta_{l'}(k)]} \times \sin \delta_l(k) \sin \delta_{l'}(k) P_l(\cos \theta) P_{l'}(\cos \theta). \quad (\text{C.12})$$

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

$$\sigma_{tot}(k) = \int d\Omega |f_k(\theta)|^2 = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l(k). \quad (\text{C.13})$$

Pode-se definir a seção de choque total em termos das seções de choque para cada onda parcial  $l$ , ou seja:

$$\sigma_{tot}(k) = \sum_{l=0}^{\infty} \sigma_l(k), \quad (\text{C.14})$$

sendo  $\sigma_l(k)$  dado por:

$$\sigma_l(k) = \frac{4\pi}{k^2} (2l+1) \sin^2 \delta_l(k). \quad (\text{C.15})$$

<sup>1</sup>Detalhes matemáticos são encontrados nas referências [5, 120]

Através da Eq. (C.14), 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-Townsend<sup>2</sup>.

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

$$r = \frac{1}{k} \left( n\pi + \frac{l\pi}{2} - \delta_l(k) \right) \quad (\text{C.16})$$

$$r_0 = \frac{1}{k} \left( n\pi + \frac{l\pi}{2} \right), \quad (\text{C.17})$$

são os nós 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. C.1.

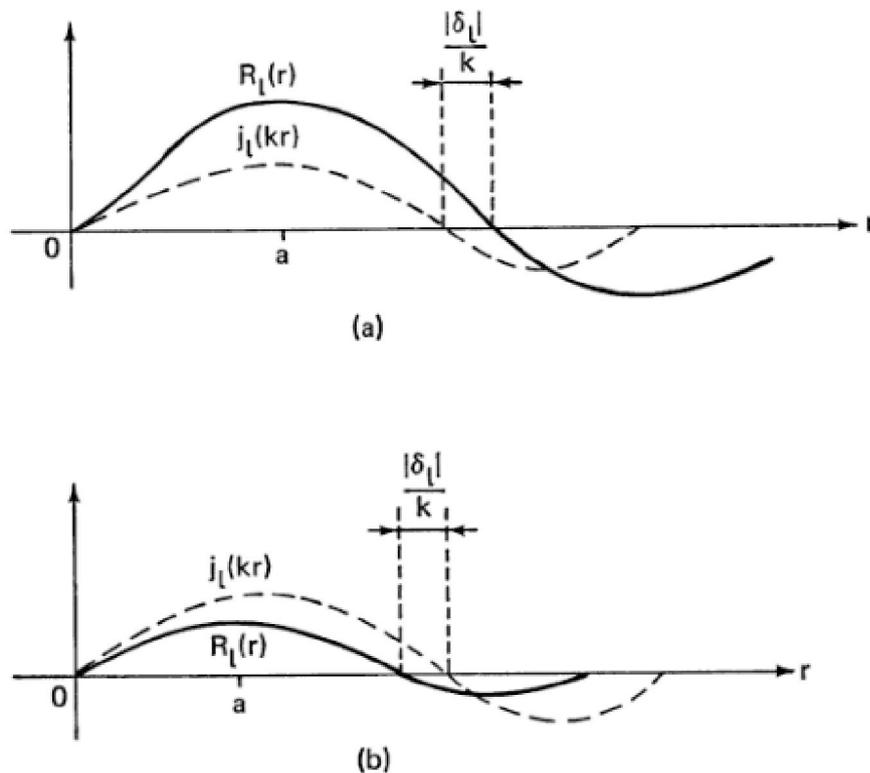


Figura C.1: Representação do efeito de deslocamento de fase devido ao potencial de interação sobre a função de onda radial livre. Figura superior a) representa um potencial repulsivo e figura inferior b) representa um potencial atrativo. Figura retirada da referência [5].

A partir da expressão para a seção de choque diferencial (DCS, do inglês *differential cross section*), torna-se possível analisar o padrão de onda dominante no cálculo de espalhamento. Observa-se, então, por meio da Eq.(C.11), que o comportamento é regido pelo módulo quadrado

<sup>2</sup>Conhecido 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, no qual a seção de choque passava por mínimos para determinadas energias de incidência [5]

dos polinômios de Legendre. Na Fig. C.2, apresentam-se os polinômios  $[P_l(\cos\theta)]^2$  em função de  $\theta$ , para  $l = 1, 2$  e  $3$ , ou seja,

$$P_1(\cos\theta) = \cos\theta, \quad (\text{C.18})$$

$$P_2(\cos\theta) = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1), \quad (\text{C.19})$$

$$P_3(\cos\theta) = \frac{1}{2}(5\cos^3\theta - 3\cos\theta). \quad (\text{C.20})$$

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

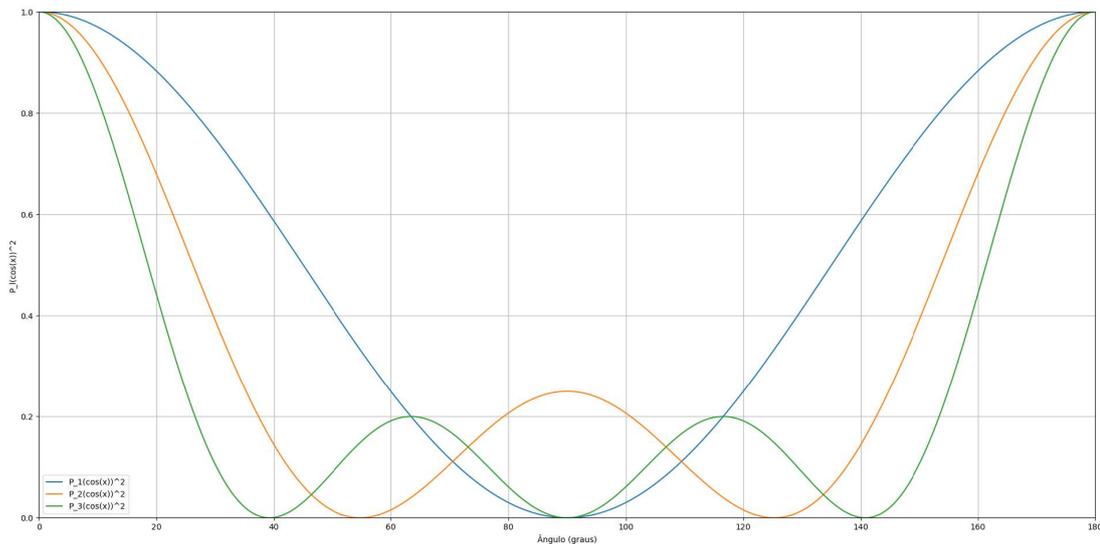


Figura C.2: Polinômios de Legendre para  $l = 1, 2$  e  $3$ . Para  $l = 1$  têm-se um mínimo em  $90^\circ$ ; em  $l = 2$  têm-se dois mínimos em  $55^\circ$  e  $126^\circ$ ; e, por fim, em  $l = 3$  têm-se três mínimos em  $39^\circ$ ,  $90^\circ$  e  $141^\circ$ .

## Apêndice D

### Mudança de referencial

No corpo desse trabalho, mais precisamente no capítulo 2, obtivemos a expressão de trabalho para a amplitude de espalhamento, que pode ser vista na Eq. (2.42). Essa expressão foi obtida no referencial da molécula (denominado, em inglês como *body-frame* e indexada, portanto, pelo superíndice  $B$ ) permitindo explorar a simetria da molécula e, com isso, 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 superíndice  $L$ . No referencial do laboratório o eixo  $z$  se encontra ao longo da direção de incidência do elétron do contínuo ( $\vec{k}_i$ ). A relação entre as expressões para a amplitude de espalhamento nestes dois referenciais é obtida rotacionando-se o referencial da molécula ( $x, y, z$ ) para o referencial do laboratório ( $x', y', z'$ ), através da rotação de Euler. Inicialmente, expande-se a amplitude de espalhamento em harmônicos esféricos:

$$f^B(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = \sum_{l=0}^{l_{max}} f_{lm}(\vec{k}_i, k_f) Y_l^m(\hat{k}_f), \quad (D.1)$$

vale lembrar que o superíndice  $B$  é devido ao referencial da molécula. Ademais, também faz-se necessário explicitar a dependência da amplitude de espalhamento em  $\vec{k}_i$  e  $\vec{k}_f$ , sendo os coeficientes de expansão dados por:

$$f_{lm}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = \int d\hat{k}_f Y_l^{m*}(\hat{k}_f) f^B(\vec{k}_i, \vec{k}_f), \quad (D.2)$$

sendo que o vetor  $\vec{k}_f$  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  $\alpha, \beta$  e  $\gamma$  são os ângulos de Euler<sup>1</sup> [120]. Para isso, serão utilizados os ângulos ( $\alpha = \varphi_i, \beta = \theta_i, \gamma = 0$ ), que podem ser vistos na Fig. (D.1).

Para a mudança de coordenadas, utilizando as matrizes de Wigner, obtém-se a seguinte relação:

$$Y_l^{m'}(\hat{k}'_f) = \sum_{m=-l}^l D_{m'm}^{(l)}(\phi_i, \theta_i, 0) Y_l^m(\hat{k}_f). \quad (D.3)$$

Agora, tomando a inversa da Eq. (D.3), resulta que:

$$Y_l^m(\hat{k}_f) = \sum_{m'=-l}^l D_{mm'}^{*(l)}(\phi_i, \theta_i, 0) Y_l^{m'}(\hat{k}'_f). \quad (D.4)$$

<sup>1</sup>Mais informações sobre os ângulos de Euler podem ser encontradas na referência [120].

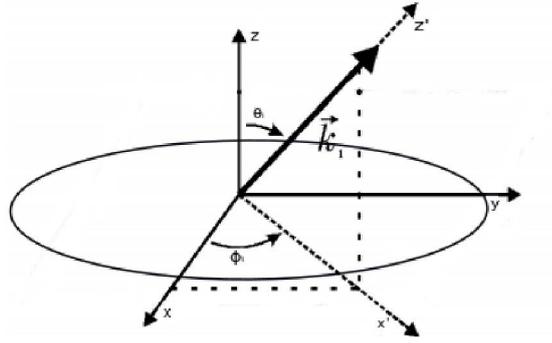


Figura D.1: Representação da mudança de coordenadas do referencial da molécula (coordenadas sem linha) para o referencial de laboratório (coordenadas com linha), com os ângulos de Euler.

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

$$f^{LAB}(\vec{k}_f, \vec{k}_i) = \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m'=-l}^l \sum_{m=-l}^l f_{lm}^B(\vec{k}_i, k_f) D_{mm'}^{(l*)}(\phi_i, \theta_i, 0) Y_l^{m'}(\hat{k}'_f), \quad (D.5)$$

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

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta', \phi', k_f, k_i) = \frac{k_f}{4\pi k_i} \int d\hat{k}_i |f^L(\vec{k}'_f, \vec{k}_i)|^2, \quad (D.6)$$

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 obtida acima, é feita uma média sobre a direção de incidência  $\hat{k}_i$ . Em outras palavras, a situação anteriormente mencionada compara-se ao ato de deixar a molécula fixa e considerar diversas orientações em relação à direção de incidência  $\hat{k}_i$ .

Para a obtenção da seção de choque física, é realizada uma média sobre o ângulo  $\phi'$  e sobre os estados iniciais de spin, e uma soma sobre os estados finais de spin do elétron do contínuo também é realizada [124].

Para obter a seção de choque integral basta integrar a Eq. (D.6), resultando em:

$$\sigma_{ICS} = \int_0^\pi \text{sen}(\theta_f) d\theta_f \frac{d\sigma}{d\Omega}. \quad (D.7)$$

A partir da seção de choque diferencial, também é possível obter a seção de choque de transferência de momento:

$$\sigma_{MTCS} = \int_0^\pi \text{sen}(\theta_f) d\theta_f [1 - \cos(\theta_f)] \frac{d\sigma}{d\Omega}, \quad (D.8)$$

tal que ao incluir o fator  $[1 - \cos(\theta_f)]$ , leva-se em consideração o versor do momento transferido pelo elétron, sendo esse responsável pela exclusão do espalhamento em baixos ângulos, uma vez que ignora as partículas espalhadas na direção frontal  $\theta \sim 0$ . Através da Fig. D.2, tem-se o elétron incidente com o vetor de onda inicial  $\vec{k}_i$ , e final  $\vec{k}_f$ . O vetor de onda que descreve a transferência de momento linear para o alvo é representado por  $\Delta\vec{K}$ , 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.

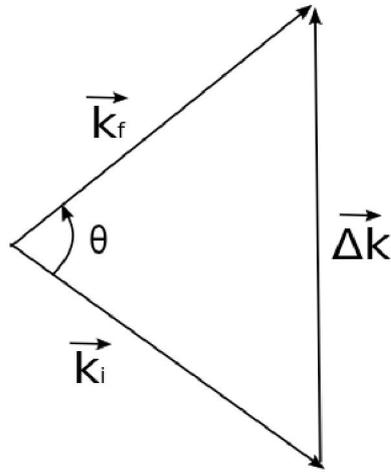


Figura D.2: Representação dos vetores de onda do elétron do contínuo, sendo  $\vec{k}_i$  e  $\vec{k}_f$  os vetores de onda inicial e final, consecutivamente. O módulo do vetor  $\Delta\vec{k}$ ,  $\Delta\vec{k} \sim 1 - \cos(\theta)$ , representa a transferência de momento linear para o alvo.

## Apêndice E

### 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 e do conjunto de funções de base utilizados nos cálculos. 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 contornar esta dificuldade, é possível substituir o potencial gerado pelos núcleos atômicos e elétrons de caroço por pseudopotenciais (PP), como pode ser visualizado na Fig. E.1. A justificativa para essa substituição é que, em espalhamento à baixas energias, o elétron incidente não é capaz de acessar os elétrons de caroço, pois estes estão fortemente ligados ao núcleo. Deste modo, apenas os elétrons de valência influenciam no problema, sendo os responsáveis pelas ligações químicas. Desta forma, o uso dos pseudopotenciais implica na redução do 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 propostos no trabalho de Bachelet, Hamann e Schlüter (BHS), que podem ser encontrados para quase todos os átomos da tabela periódica na referência [125]. Os mesmos foram implementados computacionalmente no método SMC por Bettega *et al.* [72]. Os pseudopotenciais BHS possuem a forma:

$$\hat{V}_{PP} = \hat{V}_{core} + \hat{V}_{ion} , \quad (E.1)$$

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

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

e a parte não-local:

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

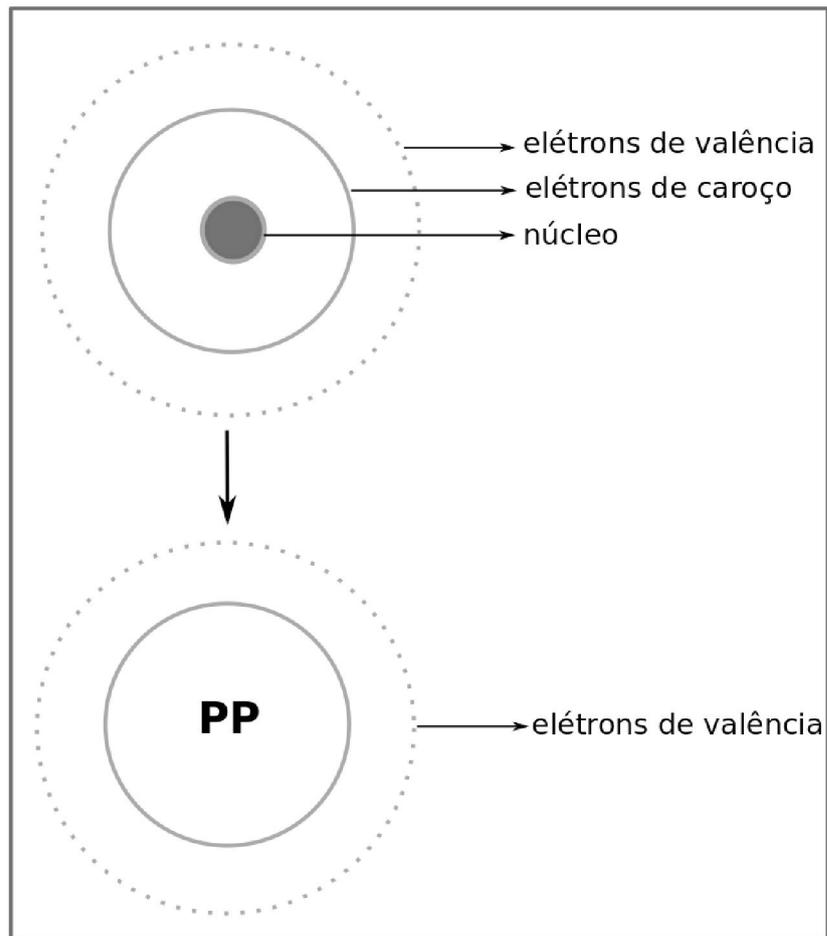


Figura E.1: Representação da substituição do potencial gerado pelos núcleos atômicos e elétrons de caroço (esquema superior) por pseudopotenciais (esquema inferior).

sendo  $Z_v$  a carga de valência e os parâmetros  $A_{njl}$ ,  $\sigma_{jl}$ ,  $c_i$  e  $\rho_i$  são dados em [125] 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:

$$V_{\mu\nu}^{nucl} = \int d\vec{r} \phi_{\mu}(\vec{r}) \left[ -\frac{Z_C}{r} \right] \phi_{\nu}(\vec{r}) , \quad (\text{E.4})$$

é substituído por:

$$V_{\mu\nu}^{PP} = \int d\vec{r} \phi_{\mu}(\vec{r}) \hat{V}_{PP} \phi_{\nu}(\vec{r}) . \quad (\text{E.5})$$

Nos cálculos de espalhamento no método SMC, as integrais que envolvem o orbital atômico, onda plana e potencial nuclear dadas por:

$$V_{kv}^{nucl} = \int d\vec{r} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \left[ -\frac{Z_C}{r} \right] \phi_{\nu}(\vec{r}) , \quad (\text{E.6})$$

são substituídas por:

$$V_{kv}^{PP} = \int d\vec{r} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \hat{V}_{PP} \phi_{\nu}(\vec{r}) . \quad (\text{E.7})$$

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, o procedimento para geração das funções de base para representar os pseudopotenciais é descrita na referência [96]. É importante mencionar que o método SMC passa a ser então denominado método multicanal de Schwinger implementado com pseudopotenciais (SMCPP) [121].