

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

VALÉRIA LIBERTI

CARACTERIZAÇÃO DO ESPECTRO DE RESSONÂNCIAS DO ÁCIDO SALICÍLICO  
E SEUS DERIVADOS HALOGENADOS

CURITIBA PR

2025

VALÉRIA LIBERTI

CARACTERIZAÇÃO DO ESPECTRO DE RESSONÂNCIAS DO ÁCIDO SALICÍLICO  
E SEUS DERIVADOS HALOGENADOS

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Física no Programa de Pós-Graduação em Física, Setor de Ciências Exatas, da Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Profa. Dra. Alessandra de Souza Barbosa.

CURITIBA PR

2025

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

Liberti, Valéria

Caracterização do espectro de ressonâncias do ácido salicílico e seus derivados halogenados / Valéria Liberti. – Curitiba, 2025.

1 recurso on-line : PDF.

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

Orientador: Alessandra de Souza Barbosa

Coorientador:

1. Espalhamento elástico. 2. Ressonância. 3. Ácido salicílico. 4. Schwinger, método de. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Barbosa, Alessandra de Souza. IV. Título.

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894

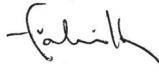
## TERMO DE APROVAÇÃO

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 dissertação de Mestrado de **VALÉRIA LIBERTI**, intitulada: "**Caracterização do espectro de ressonâncias do ácido salicílico e seus derivados halogenados**", sob orientação da Profa. Dra. ALESSANDRA DE SOUZA BARBOSA, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua aprovação no rito de defesa.

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

CURITIBA, 17 de Julho de 2025.

  
ALESSANDRA DE SOUZA BARBOSA  
Presidente da Banca Examinadora



FÁBRIS KOSSOSKI

Avaliador Externo (UNIVERSITÉ TOULOUSE III - PAU SABATIER)  
Documento assinado digitalmente



SERGIO D ALMEIDA SANCHEZ  
Data: 18/07/2025 17:33:46-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

SERGIO D ALMEIDA SANCHEZ

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

# AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Alessandra de Souza Barbosa pela orientação, paciência e incentivo ao longo de toda a pesquisa desde a graduação;

Ao Prof Dr. Márcio Henrique Franco Bettega pela colaboração no artigo do ácido salicílico e apoio que muito contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho;

Aos professores Drs. Milton Massumi Fujimoto e Cristiano Francisco Woellner por fazerem parte da banca avaliadora da pré-defesa;

Aos professores Drs. Sérgio d'Almeida Sanchez e Fábris Kossoski por fazerem parte da banca avaliadora da defesa;

À Profa. Dra. Romarly F. da Costa por fornecer os dados do fenol que foram utilizados nessa dissertação e no artigo;

À Fundação Araucária/UFPR pela bolsa concedida nos últimos 5 meses;

Ao suporte computacional do Prof. Dr. Carlos M. de Carvalho, do DFis-UFPR, LCPAD-UFPR;

Ao programa de Pós-Graduação em Física da UFPR;

À Universidade Federal do Paraná, pela oportunidade de estudar em uma das melhores universidades do país, que oferece um ensino público, gratuito e de excelência;

Aos meus pais pelo apoio, amor e dedicação;

Aos colegas das salas 116 e 113, pela amizade sincera, pelo apoio nos momentos difíceis e pelas risadas que tornaram a jornada muito mais leve;

Aos colegas do Grupo de Física Atômica e Molecular, em especial ao Pedro, na colaboração do artigo e apoio, e ao Vitorino, que gentilmente instalou meu computador e me auxiliou em diversas situações ao longo do mestrado;

Ao Thiago, por me lembrar sempre que a felicidade pode ser encontrada mesmo nas horas mais difíceis, se você lembrar de acender a luz;

À Belinha (em memória), que me acompanhou com lealdade e alegria — especialmente na hora da comida.

“Se só fizer o que sabe, nunca será mais do que é agora.”

– Mestre Shifu, *Kung Fu Panda*

# RESUMO

Nesta dissertação, são apresentadas seções de choque calculadas para o espalhamento elástico de elétrons em baixas energias pelas moléculas de ácido salicílico e seus derivados halogenados: os ácidos 3-clorossalicílico, 4-clorossalicílico e 5-clorossalicílico. O objetivo principal é obter e caracterizar as ressonâncias de forma nesses sistemas, fenômeno que ocorre quando o elétron incidente fica temporariamente aprisionado na região da molécula. Os cálculos foram realizados por meio do método multicanal de Schwinger (SMC), com pseudopotenciais, nas aproximações de estático-troca e de estático-troca mais polarização. O ácido salicílico é um composto orgânico amplamente utilizado na medicina, cosmética e indústria química, em virtude de suas propriedades terapêuticas. Além disso, desempenha funções fisiológicas importantes nas plantas, como a indução da floração, a produção de calor e o aumento da resistência a doenças. Estruturalmente, pode ser interpretado como uma combinação entre as moléculas de fenol e ácido fórmico, analogia útil para a análise das ressonâncias. Foram identificadas no ácido salicílico quatro ressonâncias do tipo  $\pi^*$ , enquanto as moléculas cloradas também apresentam uma ressonância adicional do tipo  $\sigma_{C-Cl}^*$ . As três primeiras ressonâncias  $\pi^*$  do ácido salicílico foram caracterizadas como de forma, e a quarta, como uma ressonância de caráter misto (forma e caroço excitado). Os resultados mostram bom acordo com os dados experimentais de espectroscopia de transmissão de elétrons (ETS) e de captura dissociativa de elétrons (DEA) para a segunda ressonância, enquanto a primeira foi subestimada em energia, a terceira e a quarta ficaram superestimadas em energia. Para os derivados clorados, utilizou-se uma analogia com o clorofenol. No caso do ácido 5-clorossalicílico, nos cálculos estático-troca mais polarização, os resultados mostram que o primeiro estado corresponde a um estado ligado. A segunda ressonância  $\pi^*$  apresenta bom acordo com os dados experimentais, enquanto a energia da terceira e a quarta mostraram-se superestimadas. As moléculas de ácidos 3- e 4-clorossalicílicos apresentaram ressonâncias análogas, que foram comparadas com dados de ETS. Ambas apresentam momento de dipolo superior ao valor crítico de 2,5 D. Moléculas com momento de dipolo acima desse limiar podem apresentar estados ligados induzidos pelo próprio dipolo. Por isso, incluímos funções extras na região mais positiva do dipolo para investigar possíveis estados ligados por dipolo. Observou-se esse estado no ácido 3-clorossalicílico, mas não no 4-clorossalicílico. Em geral, os resultados obtidos apresentam boa concordância com os dados experimentais disponíveis, embora a posição das duas últimas ressonâncias  $\pi^*$  tenham sido superestimadas.

**Palavras-chave:** Espalhamento elástico, método multicanal de Schwinger, ressonâncias, ácido salicílico.

# ABSTRACT

In this dissertation, we present calculated cross sections for low-energy electron elastic scattering by salicylic acid molecules and its halogenated derivatives: 3-chlorosalicylic, 4-chlorosalicylic, and 5-chlorosalicylic acids. The main goal is to obtain and characterize shape resonances in these systems, a phenomenon that occurs when the incident electron becomes temporarily trapped in the molecular region. The calculations were performed using the Schwinger Multichannel (SMC) method with pseudopotentials, within the static-exchange and static-exchange plus polarization approximations. Salicylic acid is an organic compound widely used in medicine, cosmetics, and the chemical industry due to its therapeutic properties. Moreover, it plays important physiological roles in plants, such as inducing flowering, promoting heat production, and increasing resistance to diseases. Structurally, it can be interpreted as a combination of phenol and formic acid molecules, a useful analogy for analysing the resonances. Four  $\pi^*$ -type resonances were identified in salicylic acid, while the chlorinated molecules also exhibit an additional  $\sigma_{C-Cl}^*$  resonance. The first three  $\pi^*$  resonances of salicylic acid were characterized as shape resonances, and the fourth as a resonance with mixed character (shape and core-excited). The results show good agreement with experimental data from electron transmission spectroscopy (ETS) and dissociative electron attachment (DEA) for the second resonance, while position of the first was underestimated and of the third and fourth overestimated. For the chlorinated derivatives, an analogy with chlorophenol was performed. In the case of 5-chlorosalicylic acid, in the static-exchange plus polarization calculations, the results show that the first state corresponds to a bound state. The position of the second  $\pi^*$  resonance shows good agreement with experimental data, while the third and fourth were overestimated. The 3- and 4-chlorosalicylic acid molecules exhibited analogous resonances, which were compared with ETS data. Both have dipole moments above the critical value of 2.5 D. Molecules with dipole moments above this threshold may support dipole-bound states. Therefore, additional functions were included in the region of positive polarity to investigate possible dipole-bound states. Such a state was observed in 3-chlorosalicylic acid, but not in 4-chlorosalicylic acid. In general, the obtained results show good agreement with the available experimental data, although the position of the last two  $\pi^*$  resonances were overestimated.

**Keywords:** Elastic scattering, Schwinger multichannel method, resonances, salicylic acid.

# LISTA DE FIGURAS

1.1	Representação pictórica do fenômeno de ressonância e seus possíveis estados finais.. . . . .	12
1.2	Representação da estrutura molecular do ácido salicílico.. . . . .	13
1.3	Árvore de salgueiro, nome científico <i>Salix</i> . Popularmente conhecida no Brasil como “chorão” ou “Salgueiro-chorão”.. . . . .	13
1.4	Representação da estrutura molecular do ácido acetilsalicílico, conhecido comercialmente como Aspirina. . . . .	14
1.5	(a) Ácido 3-clorossalicílico; (b) Ácido 4-clorossalicílico e (c) Ácido 5-clorossalicílico.. . . . .	15
2.1	Coordenadas usadas no texto.. . . . .	23
2.2	Representação da condição assintótica da Eq.(2.33) na qual temos a onda plana incidente de vetor de onda $\vec{k}_i$ e as ondas esféricas saindo da região de alcance do alvo. . . . .	24
2.3	Representação dos ângulos usados na mudança de referencial.. . . . .	33
2.4	Espalhamento elástico por uma esfera rígida de raio $r_0$ . . . . .	36
2.5	Representação pictórica dos diferentes tipos de ressonâncias e seus estados pai. . . . .	38
2.6	Potencial típico capaz de suportar uma ressonância de forma. $E_r$ é a energia da ressonância. . . . .	39
3.1	Representação do ácido fórmico e do fenol, bem como, de forma simplificada, a maneira como se combinam para compor o ácido salicílico. . . . .	41
3.2	Seção de choque integral (ICS) e transferência de momento (MTCS) para o espalhamento elástico de elétrons pelo ácido salicílico. . . . .	44
3.3	Decomposição das simetrias da seção de choque integral de acordo com o grupo pontual $C_s$ . . . . .	45
3.4	Soma das autofases do ácido salicílico. . . . .	45
3.5	Orbitais moleculares do ácido salicílico, fenol e ácido fórmico obtidos com cálculos de estrutura eletrônica.. . . . .	46
3.6	Orbitais moleculares do ácido salicílico obtidos a diagonalização do Hamiltoniano na base de configurações usada no cálculo SMC. . . . .	47

3.7	Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico de elétrons pelo ácido salicílico. . . . .	48
4.1	Orbitais moleculares do ácido 5-clorossalicílico obtidos através de cálculos de estrutura eletrônica. . . . .	51
4.2	Seção de choque integral (ICS) e transferência de momento (MTCS) para o espalhamento elástico de elétrons pelo ácido 5-clorossalicílico. . . . .	53
4.3	Decomposição de simetrias da seção de choque integral de acordo com o grupo pontual $C_s$ para ácido 5-clorossalicílico. . . . .	54
4.4	Orbitais moleculares do ácido 5-clorossalicílico obtidos com a diagonalização do Hamiltoniano na base de configurações usada no cálculo SMC. . . . .	55
4.5	Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico de elétrons pelo ácido 5-clorossalicílico. . . . .	57
4.6	Representação do ácido 3-clorossalicílico, com o vetor do momento de dipolo indicado por uma seta laranja, apontando da região de menor densidade eletrônica (mais positiva) para a de maior densidade eletrônica (mais negativa)	58
4.7	Seção de choque integral (ICS) e transferência de momento (MTCS) para o espalhamento elástico de elétrons pelo ácido 3-clorossalicílico. . . . .	59
4.8	Decomposição em simetrias da seção de choque integral de acordo com o grupo pontual $C_s$ para o ácido 3-clorossalicílico. . . . .	59
4.9	Orbitais moleculares do ácido 3-clorossalicílico. . . . .	61
4.10	Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico de elétrons pelo ácido 3-clorossalicílico. . . . .	61
4.11	Seção de choque integral (ICS) e transferência de momento (MTCS) para o espalhamento elástico de elétrons pelo ácido 4-clorossalicílico. . . . .	63
4.12	Decomposição em simetrias da seção de choque integral de acordo com o grupo pontual $C_s$ para o ácido 4-clorossalicílico. . . . .	64
4.13	Orbitais moleculares do ácido 4-clorossalicílico obtidos com a diagonalização do Hamiltoniano na base de configurações usada no cálculo SMC. . . . .	65
4.14	Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico de elétrons pelo ácido 4-clorossalicílico.. . . .	66
4.15	Seção de choque na aproximação SEP das moléculas de A3CS, A4CS e A5CS.	67
4.16	Autofases dos ácidos 3-clorossalicílico, 4-clorossalicílico e 5-clorossalicílico. . . .	67
4.17	Seção de choque diferencial na aproximação SEP + Born das moléculas de A3CS, A4CS e A5CS.. . . .	68

# LISTA DE TABELAS

3.1	Tabela com os expoentes das funções Gaussianas cartesianas usadas nos cálculos para átomos de Carbono e Oxigênio. Unidades em $1/a_0$ . . . . .	42
3.2	Tabela com os expoentes e os coeficientes das funções Gaussianas cartesianas usadas nos cálculos para o Hidrogênio. Unidades em $1/a_0$ . . . . .	43
3.3	Valores de $\ell_{\text{SMC}}$ usados no procedimento Born-Closure. Energias em eV. . . . .	43
3.4	Tabela com as posições das ressonâncias (em eV) nos cálculos SE e SEP em comparação os dados experimentais do ácido salicílico. . . . .	47
4.1	Tabela com os expoentes das funções Gaussianas cartesianas usadas nos cálculos para o átomo de Cloro. Unidades em $1/a_0$ . . . . .	52
4.2	Valores de $\ell_{\text{SMC}}$ usados no procedimento Born-Closure para o ácido 5-clorossalicílico. Energias em eV. . . . .	52
4.3	Tabela com as posições das ressonâncias (em eV) nos cálculos SE e SEP em comparação os dados experimentais do ácido 5-clorossalicílico. . . . .	55
4.4	Valores de $\ell_{\text{SMC}}$ usados no procedimento Born-Closure para o ácido 3-clorossalicílico. Energias em eV. . . . .	58
4.5	Tabela com as posições das ressonâncias (em eV) nos cálculos SE e SEP em comparação os dados experimentais do ácido 3-clorossalicílico. . . . .	60
4.6	Valores de $\ell_{\text{SMC}}$ usados no procedimento Born-Closure para o ácido 4-clorossalicílico. Energias em eV. . . . .	62
4.7	Tabela com as posições das ressonâncias (em eV) nos cálculos SE e SEP em comparação os dados experimentais do ácido 4-clorossalicílico. . . . .	64
4.8	Energias obtidas pelo cálculo SEP, juntamente com as larguras ( $\Gamma$ ) e os tempos de vida ( $\tau$ ) das ressonâncias $\pi_2^*$ e $\pi_3^*$ dos isômeros do ácido clorossalicílico. Os valores estão expressos em elétron-volts (eV) e femtossegundos (fs), respectivamente. . . . .	68

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>Introdução . . . . .</b>	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>Descrição Teórica . . . . .</b>	<b>17</b>
	2.1 Introdução . . . . .	17
	2.2 Descrição do Alvo Molecular . . . . .	17
	2.3 Espalhamento Por Um Potencial . . . . .	22
	2.3.1 O Princípio Variacional de Schwinger . . . . .	26
	2.4 O Método Multicanal de Schwinger . . . . .	27
	2.4.1 Mudança de Referencial. . . . .	32
	2.5 As Aproximações Estático-Troca e Estático-Troca Mais Polarização . . . . .	33
	2.5.1 Orbitais Virtuais Modificados (MVOs) . . . . .	34
	2.6 O Potencial de Dipolo . . . . .	35
	2.7 Os Pseudopotenciais . . . . .	36
	2.8 As Ressonâncias . . . . .	37
<b>3</b>	<b>O Ácido Salicílico . . . . .</b>	<b>41</b>
<b>4</b>	<b>Os Ácidos Clorossalicílicos. . . . .</b>	<b>50</b>
	4.1 Ácido 5-Clorossalicílico . . . . .	52
	4.2 Ácido 3-Clorossalicílico . . . . .	57
	4.3 Ácido 4-Clorossalicílico . . . . .	62
	4.4 Comparação entre os isômeros do ácido clorossalicílico. . . . .	66
<b>5</b>	<b>Conclusões. . . . .</b>	<b>69</b>
	<b>REFERÊNCIAS . . . . .</b>	<b>72</b>

## Introdução

O estudo de colisões elétrons por moléculas é de interesse em várias áreas do conhecimento, como no meio acadêmico, ao buscar melhorar os métodos e descrições das interações com átomos e moléculas, e nas áreas tecnológica e biológica.

Na área tecnológica, o estudo do espalhamento de elétrons é fundamental para a compreensão dos plasmas de processamento, amplamente empregados na fabricação de dispositivos multieletrônicos. Nessas colisões, os elétrons interagem com um gás, gerando radicais e íons que, por meio de diversas reações químicas, podem promover corrosão, deposição ou limpeza de superfícies [1]. Com a crescente demanda por materiais com propriedades semicondutoras, o interesse no estudo dos plasmas tem aumentado significativamente. Na modelagem dos plasmas de processamento, utilizam-se dados obtidos a partir da colisão de elétrons com moléculas, tornando a pesquisa em espalhamento de elétrons cada vez mais relevante para o avanço tecnológico [2].

Buscando entender como elétrons de baixa energia poderiam causar danos ao DNA, Boudaïffa e coautores [3] irradiaram moléculas de DNA bacteriano com elétrons de baixa energia e perceberam que houve a quebra da fita simples e dupla do DNA. Esse estudo motivou uma área de pesquisa que busca compreender os processos de colisão de elétrons de baixa energia com moléculas de relevância biológica. Essas quebras são iniciadas pelo aprisionamento do elétron do contínuo na região da molécula de DNA, e não se limitam a moléculas pequenas, podendo também ocorrer em biomoléculas extremamente grandes, induzindo fragmentação e produzindo ânions e radicais [4]. Foi relatado também, que os danos causados por elétrons em energias menores que 4 eV são devidos à formação de ressonâncias de forma [5]. Esse tipo de ressonância ocorre quando o elétron é aprisionado no estado fundamental da molécula alvo, que é devido à forma do potencial de interação elétron-molécula. Para compreender o processo envolvendo elétrons de baixa energia, grupos teóricos e experimentais têm trabalhado para investigar os sistemas associados à formação de ressonâncias em materiais de interesse biológico. Por exemplo, procura-se entender os processos de dissociação e a formação de ressonâncias em sistemas que podem ter relação direta com o DNA [5–7]. Além disso, há estudos dedicados a compreender de que forma o meio pode influenciar a formação de ressonâncias em sistemas de interesse biológico. Investiga-se, por exemplo, como a presença de moléculas de água e/ou a formação de ligações de hidrogênio podem alterar a posição de uma ressonância [8,9].

A ressonância acontece quando o elétron incidente é capturado na região do potencial da molécula, por um tempo de vida finito maior que o tempo típico de passagem

do elétron pela molécula<sup>1</sup> [10, 11]. A depender do mecanismo de captura, a ressonância pode ser classificada como de forma ou de caroço excitado. Na ressonância de forma o elétron é aprisionado no estado fundamental da molécula, e na ressonância de caroço excitado o aprisionamento do elétron está associado a um estado excitado. Na ressonância, o elétron incidente passa a ocupar um orbital anteriormente vazio da molécula-alvo. Se esse orbital for do tipo  $\pi^*$ , a ressonância será classificada como ressonância  $\pi^*$ , o mesmo acontece para orbitais do tipo  $\sigma^*$ . O orbital  $\sigma^*$  possui simetria cilíndrica em torno do eixo internuclear e recebe esse nome porque, quando observado ao longo desse eixo, lembra a distribuição eletrônica de um orbital do tipo  $s$ . Já o orbital  $\pi^*$  apresenta simetria lateral e é assim denominado porque, quando visto ao longo do eixo internuclear, sua distribuição eletrônica se assemelha à de um orbital do tipo  $p$  [12].

O sistema pode evoluir para diferentes estados finais a partir de uma ressonância, como excitação ou dissociação, por exemplo. Na Figura 1.1 é mostrada uma representação pictórica do processo de ressonância e seus possíveis desdobramentos.

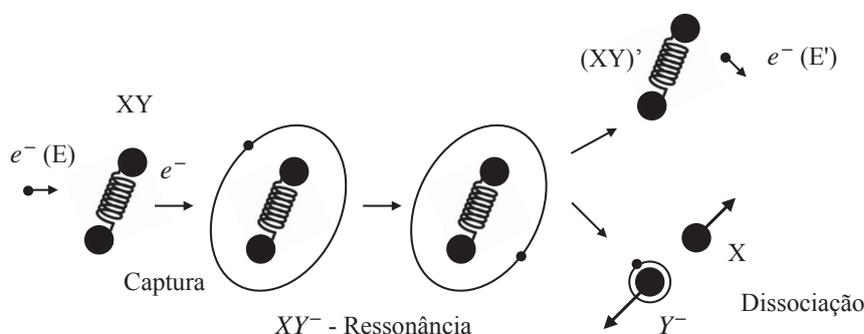


Figura 1.1: Representação pictórica do fenômeno de ressonância e seus possíveis estados finais. Baseado em [13].

Quando as energias inicial e final do elétron ( $e^-$ ) no contínuo são iguais e a molécula permanece no mesmo estado inicial e final, ocorre espalhamento elástico. Se o estado final da molécula for diferente do inicial, podem ocorrer excitações eletrônicas, vibracionais ou rotacionais. A formação de uma ressonância pode levar à dissociação da molécula, produzindo um fragmento neutro (X) e um ânion ( $Y^-$ ) [13]. Dependendo da energia do elétron incidente, a ressonância também pode resultar em fragmentação múltipla, gerando vários produtos. Nosso objetivo é compreender não apenas como elétrons de baixa energia interagem com o DNA, mas também como interagem com outras moléculas de interesse biológico [14].

O ácido salicílico (AS) representado na Figura 1.2 é um composto orgânico amplamente utilizado na medicina, cosmética e indústria química devido às suas notáveis propriedades terapêuticas e químicas. Ele é o principal representante da família dos salicilatos e desempenha um papel importante como herbicida, apresentando diversas funções em plantas, como a indução da floração, a produção de calor e o aumento da resistência a doenças [15–18].

A história dos salicilatos remonta a muito antes de os cientistas descobrirem suas propriedades terapêuticas. Povos antigos de diversas culturas já utilizavam as folhas e a casca da árvore de salgueiro, Figura 1.3, para tratar dores e febres [17]. Durante o século

<sup>1</sup>O tempo de vida típico de uma ressonância é da ordem de  $10^{-10}$  a  $10^{-15}$  s [10], e o tempo típico de passagem do elétron pela molécula é da ordem de  $10^{-16}$  a  $10^{-17}$  s, para energias entre 1 e 30 eV [11].

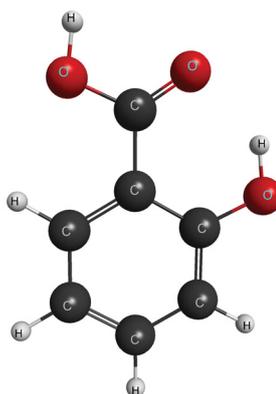


Figura 1.2: Representação da estrutura molecular do ácido salicílico.

XIX, cientistas franceses e alemães competiam para isolar o princípio ativo presente na casca do salgueiro. Em 1828, Johann Buchner conseguiu isolar a salicilina, um glicosídeo alcoólico salicílico, que era o principal salicilato presente na casca da árvore. O nome "ácido salicílico" deriva do nome científico da árvore de salgueiro, *Salix*, em latim. A primeira produção comercial do AS sintético teve início na Alemanha em 1874 [16]. Atualmente, o salicilato mais amplamente utilizado é o ácido acetilsalicílico, comercialmente conhecido como "Aspirina", cuja estrutura está representada na Figura 1.4. Lançada pela companhia Bayer em 1898, ela rapidamente se tornou uma das drogas mais vendidas e amplamente utilizadas no mundo. Nos Estados Unidos, estima-se que o consumo anual de comprimidos de aspirina tenha ultrapassado 16.000 toneladas em 1990 [15–18].

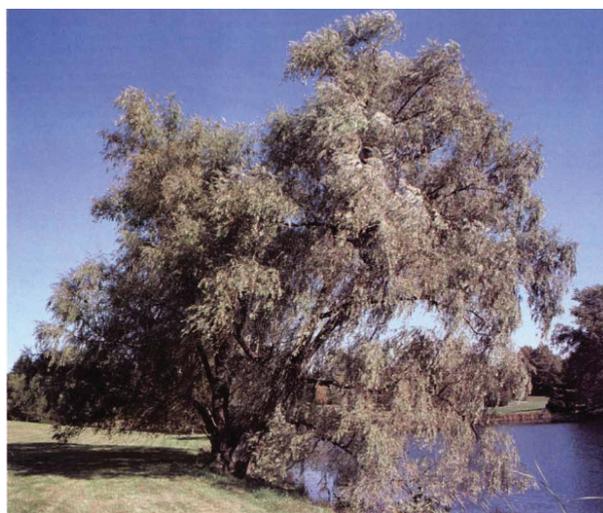


Figura 1.3: Árvore de salgueiro, nome científico *Salix*. Popularmente conhecida no Brasil como "chorão" ou "Salgueiro-chorão". Imagem retirada de [18].

A aspirina acabou se tornando mais efetiva que o ácido salicílico no tratamento de dores pois causa menos irritação no sistema digestivo. A principal diferença entre a aspirina e o ácido salicílico está na capacidade da aspirina de doar um grupo acetil

em reações de transacetilação<sup>2</sup>, bloqueando, assim, a biossíntese de prostaglandinas<sup>3</sup> em animais [19].

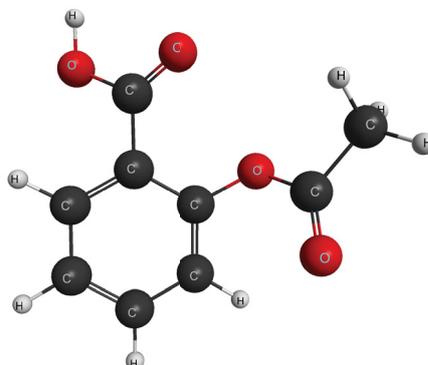


Figura 1.4: Representação da estrutura molecular do ácido acetilsalicílico, conhecido comercialmente como Aspirina.

Além do ácido salicílico, também serão estudados nesta dissertação seus derivados halogenados representados na Figura 1.5 sendo o ácido 3-clorossalicílico, ácido 4-clorossalicílico e ácido 5-clorossalicílico. Todas as figuras das moléculas foram feitas usando a interface gráfica MacMolPlt [20].

Os ácidos clorossalicílicos são derivados halogenados do ácido salicílico, caracterizados pela adição de um átomo de cloro a um dos carbonos do anel benzênico, sendo o número indicado correspondente à posição desse carbono. No artigo de L. Klepper [21] os resultados sugerem que esses derivados halogenados e entre outros derivados do AS podem ter boas aplicações na formulação de herbicidas, tanto como aditivos sinérgicos quanto como compostos ativos independentes, devido à sua capacidade de interferir no metabolismo do nitrogênio e na fotossíntese. Os três ácidos se comportaram de forma semelhante apresentando eficácia na estimulação da redução de nitrato e na emissão de  $\text{NO}_x$  (óxidos de nitrogênio) em folhas de soja. Eles desregulam a redução de nitrato, levando ao acúmulo de nitrito, que então se converte em óxido nítrico (NO) e é liberado pelas folhas. Esse processo pode ser potencializado pelo uso de herbicidas inibidores da fotossíntese, o que foi feito no artigo para o ácido 5-clorossalicílico combinando com o herbicida prometrina no que resultou em um efeito ainda mais tóxico para as plantas [21].

Neste trabalho serão apresentadas as seções de choque de espalhamento por elétrons de baixa energia nas moléculas do ácido salicílico e três de seus derivados halogenados: os ácidos 3-clorossalicílico, 4-clorossalicílico e 5-clorossalicílico. O objetivo principal é obter e caracterizar as ressonâncias de forma nesses sistemas. Os cálculos de espalhamento foram realizados na aproximação de núcleos fixos, usando o método multicanal de Schwinger (SMC, do inglês *Schwinger Multichannel Method*) [22,23] implementado com pseudopotenciais [24] (SMCPP) de G. B. Bachelet e coautores [25]. Os cálculos apresentados utilizam duas aproximações principais: a estático-troca (SE, do inglês *static-exchange*), que desconsidera a distorção da nuvem eletrônica da molécula-alvo causada pela presença do elétron incidente, e a estático-troca mais polarização (SEP, do inglês *static-exchange plus polarization*), que incorpora essa deformação da nuvem eletrônica. A última é especialmente relevante

<sup>2</sup>São reações químicas em que um grupo acetil ( $-\text{COCH}_3$ ) é transferido de uma molécula para outra.

<sup>3</sup>As prostaglandinas são compostos lipídicos derivados de ácidos graxos, que atuam como mediadores químicos no organismo. Ou seja, a aspirina bloqueia a comunicação da dor.

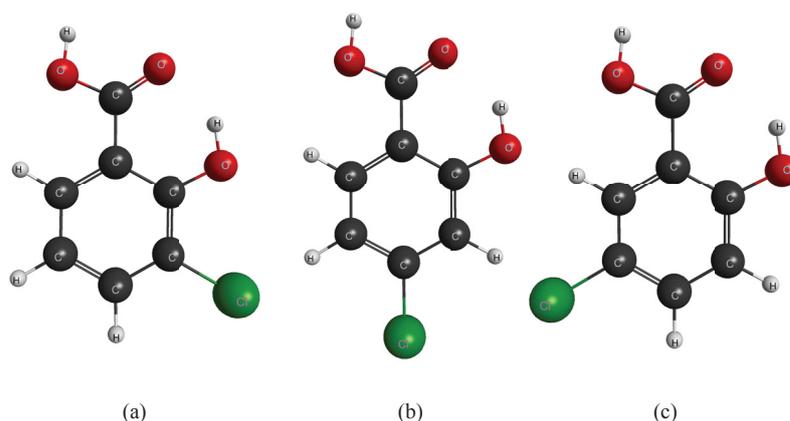


Figura 1.5: (a) Ácido 3-clorossalicílico; (b) Ácido 4-clorossalicílico e (c) Ácido 5-clorossalicílico.

para análises em baixas energias, onde os efeitos de polarização desempenham um papel significativo.

Na molécula de ácido salicílico, espera-se a presença de quatro ressonâncias de forma do tipo  $\pi^*$  e uma ressonância do tipo  $\sigma^*$  associada à ligação OH, (oxigênio-hidrogênio). Nos ácidos clorossalicílicos, além dessas quatro ressonâncias  $\pi^*$  e da ressonância  $\sigma^*$  do grupo OH, também é esperada uma ressonância adicional do tipo  $\sigma^*$ , relacionada à ligação C–Cl, (carbono-cloro). A. M. Scheer e coautores [26] realizaram experimentos de espectroscopia de transmissão de elétrons (ETS, do inglês *Electron Transmission Spectroscopy*) e determinaram as posições de ressonância do ácido salicílico, bem como dos ácidos 3-clorossalicílico, 4-clorossalicílico e 5-clorossalicílico. Para o AS, foram observadas as quatro ressonâncias  $\pi^*$  esperadas. Além disso, os autores realizaram cálculos de estrutura eletrônica que permitiu estabelecer uma relação empírica de escala que pode ser utilizada para estimar a posição das ressonâncias de forma em moléculas similares. No caso dos ácidos clorossalicílicos, a primeira ressonância  $\pi^*$  não foi observada em nenhum dos compostos. A segunda e a terceira ressonâncias  $\pi^*$  foram identificadas, enquanto a quarta ressonância  $\pi^*$  foi observada apenas para o ácido 4-clorossalicílico.

No artigo de S. A. Pshenichnyuk e A. Modelli [27], utilizando ETS, espectroscopia de captura dissociativa de elétrons (DEAS, do inglês *Dissociative Electron Attachment Spectroscopy*) e cálculos de estrutura eletrônica, foram obtidas as ressonâncias do AS e do ácido 5-clorossalicílico. Os resultados para o AS estão em concordância com os dados anteriores. Para o ácido 5-clorossalicílico, também temos concordância entre os dados experimentais: a  $\pi_1^*$  não foi observada e a  $\pi_2^*$  apresenta um valor semelhante a [26], já a terceira ressonância  $\pi^*$  não foi observada, e a quarta ressonância foi detectada. Além disso, os autores também relatam a observação da ressonância  $\sigma^*$  associada à ligação (C–Cl). Em ambos os artigos experimentais, os autores mencionam a possibilidade de que as ressonâncias  $\pi_3^*$  e  $\sigma_{C-Cl}^*$  estejam sobrepostas.

O ácido salicílico pode ser interpretado como uma combinação estrutural do fenol com o ácido fórmico. Essa comparação será útil para a análise das ressonâncias, na qual tomaremos como referência os estudos teóricos baseados no método SMC realizados por R. F. da Costa e coautores para o fenol [28], e por P. A. S. Randi e coautores para o ácido fórmico [29]. De forma análoga, utilizaremos os isômeros do clorofenol e o ácido fórmico como base para comparações com os ácidos clorossalicílicos. De forma que o para-clorofenol corresponde ao ácido 5-clorossalicílico, o meta-clorofenol ao 4-clorossalicílico e o orto-clorofenol ao 3-clorossalicílico. Para embasar essas comparações, consideraremos

resultados teóricos obtidos por meio do método SMC para os clorofenóis, conforme o estudo de F. Kossoski e M. T. do N. Varella [30], bem como dados experimentais de DEA reportados por R. V. Khatymov e coautores [31].

Após esta introdução, a dissertação prossegue com a descrição teórica do problema do espalhamento no Capítulo 2, abordando a descrição do alvo e o método multicanal de Schwinger, além de outras considerações relevantes. Os Capítulos 3 e 4 apresentam os resultados obtidos para o ácido salicílico e seus derivados halogenados. Por fim, o Capítulo 5 resume as principais conclusões deste trabalho.

# Capítulo 2

## Descrição Teórica

### 2.1 Introdução

Durante uma colisão, diversos tipos de processos podem ocorrer entre as partículas. Um deles é o espalhamento elástico, no qual a partícula e o alvo mantêm a mesma energia após a colisão. No espalhamento inelástico, por outro lado, a partícula transfere parte de sua energia para o alvo, o que pode resultar, por exemplo, na excitação eletrônica ou até mesmo na dissociação, que é a quebra de ligações químicas da molécula-alvo. Cada uma dessas possibilidades é chamada de canal. Aqui são apresentados apenas cálculos de espalhamento elástico de elétrons por moléculas [32].

Em um espalhamento de um elétron por um alvo, temos o seguinte Hamiltoniano:

$$H = \frac{p^2}{2m} + H_{alvo} + V \quad (2.1)$$

onde  $\frac{p^2}{2m}$  é o operador de energia cinética do elétron incidente,  $H_{alvo}$  é o Hamiltoniano que descreve o alvo e  $V$  é o potencial de interação entre eles. De acordo com os princípios da mecânica quântica, a dinâmica desse sistema, no regime estacionário é governada pela equação de Schrödinger independente do tempo. Precisamos obter os autoestados do Hamiltoniano da Eq.(2.1), mas essa equação depende do hamiltoniano do alvo, então antes precisamos conhecer seus autoestados. Nessa dissertação o nosso alvo é uma molécula, então inicialmente usamos uma série de aproximações para tal. Vamos fazer isso usando o método Hartree-Fock que será discutido na próxima seção.

### 2.2 Descrição do Alvo Molecular

A mecânica quântica é a principal ferramenta para entender o comportamento de átomos e moléculas. O estudo de átomos multieletrônicos comparado com sistemas unidimensionais ou átomos monoelétrônicos é bastante complexo. Pois agora não temos mais um problema de um único elétron mas sim um problema de  $N$  elétrons [33]. Para encontrar a energia da molécula-alvo precisamos resolver a equação de Schrödinger independente do tempo:

$$H_{alvo} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle, \quad (2.2)$$

onde  $H_{alvo}$  é o Hamiltoniano do alvo para um sistema de  $M$  núcleos e  $N$  elétrons,  $E$  é a energia do sistema e  $|\Psi\rangle$  a função de onda. Vamos usar unidades atômicas para fins de simplificação, onde fazemos  $e = m_e = \hbar = 4\pi\epsilon_0 = 1$ . A unidade de comprimento é o raio de Bohr  $a_0 = 0,52918 \times 10^{-10} m$ . E um hartree equivale a 27,211 eV.

A expressão geral do Hamiltoniano em unidades atômicas é da forma:

$$H_{alvo} = - \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{2M_A} - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B=A+1}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (2.3)$$

onde as letras maiúsculas se referem aos núcleos e as minúsculas aos elétrons. O primeiro termo da Eq.(2.3) se refere ao operador da energia cinética dos núcleos, o segundo ao operador energia cinética dos elétrons, o terceiro representa a atração coulombiana entre elétron e núcleo, quarto e o quinto termo se referem a repulsão elétron-elétron e repulsão núcleo-núcleo respectivamente.

Quanto maior a molécula que buscamos descrever, maior será a dificuldade em resolver a equação de Schrödinger. Para lidar com a complexidade do problema envolvendo muitos elétrons e núcleos em uma molécula, os físicos Max Born e Robert Oppenheimer propuseram uma forma de simplificar a situação. Eles observaram que os núcleos são muito mais massivos que os elétrons e, por isso, se movem muito mais devagar. Aproveitando essa diferença, eles sugeriram que, durante o movimento rápido dos elétrons, os núcleos podem ser considerados praticamente parados. Essa ideia permite separar o movimento dos elétrons do movimento dos núcleos e é conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer. Agora considerando a massa dos núcleos como muito maior que a massa dos elétrons, podemos inicialmente desconsiderar a energia cinética dos núcleos, comparada com a dos elétrons, e definir o hamiltoniano eletrônico, em unidades atômicas:

$$H_{el} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.4)$$

O termo de repulsão nuclear se torna uma constante, pois estamos considerando os núcleos parados, portanto a distância entre eles é fixa.

$$V_{NN} = \sum_{A=1}^M \sum_{B=A+1}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.5)$$

Constantes não alteram autofunções, portanto podemos tratar como um problema puramente eletrônico. Para os núcleos também podemos usar a mesma aproximação e escrever um hamiltoniano nuclear, no qual os núcleos "sentem" uma média da distribuição eletrônica. De modo que o hamiltoniano da dinâmica molecular é dado por:

$$H_{NUC} = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^M \sum_{B=A+1}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + H_{el} \quad (2.6)$$

o qual descreve a vibração, rotação e translação dos núcleos. No entanto, para os cálculos realizados a seguir, consideraremos apenas o hamiltoniano eletrônico.

Na Eq.(2.4), mesmo sob a aproximação de Born-Oppenheimer, permanece um termo de difícil tratamento, o da repulsão entre elétrons. Embora essa equação dependa exclusivamente das coordenadas espaciais dos elétrons, uma descrição quântica completa requer também a consideração do grau de liberdade de spin.

Um conjunto completo para descrever o spin de um elétron consiste em duas funções ortonormais,  $\alpha(w)$  e  $\beta(w)$ , isto é, spin para cima ( $\uparrow$ ) e spin para baixo ( $\downarrow$ ). A função de onda de um elétron, que descreve tanto sua distribuição espacial quanto seu spin, é chamada de spin orbital,  $\chi(\vec{x})$ , onde  $\vec{x}$  indica tanto as coordenadas espaciais quanto as coordenadas de spin. A partir de cada orbital espacial,  $\psi(\vec{r})$ , pode-se formar dois spin orbitais: um correspondente ao spin para cima e o outro ao spin para baixo, multiplicando o orbital espacial pela função de spin  $\alpha$  ou  $\beta$ , respectivamente, ou seja temos que:

$$\chi(\vec{x}) = \begin{cases} \psi(\vec{r})\alpha(w) \\ \psi(\vec{r})\beta(w) \end{cases} \quad (2.7)$$

Dado um conjunto  $k$  de orbitais espaciais  $\{\psi_i(\vec{r})|i = 1, 2, \dots, k\}$ , podemos formar um conjunto de  $2k$  spin orbitais  $\{\chi_i|i = 1, 2, \dots, 2k\}$ . E se os orbitais espaciais forem ortonormais, então os orbitais de spin também serão [33].

Ainda precisamos respeitar o princípio de exclusão de Pauli, que nos diz que "As partículas férmions tem de ser representadas por funções anti-simétricas, quanto à troca de coordenadas" ou "Cada orbital pode acomodar no máximo dois elétrons, que devem possuir spins opostos" [12, 33]. Portanto temos que adicionar essa condição de assimetria na função de onda total.

Uma forma matemática que assegura essa condição de assimetria é fazendo o uso do determinante de Slater:

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) & \dots & \chi_k(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) & \dots & \chi_k(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \chi_2(\vec{x}_N) & \dots & \chi_k(\vec{x}_N) \end{bmatrix} \quad (2.8)$$

O fator  $1/\sqrt{N!}$  é um fator de normalização. O determinante de Slater tem  $N$  elétrons ocupando  $N$  spin orbitais ( $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_k$ ) sem especificar qual elétron está em qual orbital. Cada uma das linhas é classificada por elétron, primeira linha elétron ( $\vec{x}_1$ ), segunda elétron ( $\vec{x}_2$ ) e assim por diante. Nas colunas ficam os spin orbitais, na primeira o spin orbital ( $\chi_1$ ), na segunda ( $\chi_2$ ), etc. Ao trocar as coordenadas de dois elétrons isso corresponde a trocar duas linhas do determinante, o que muda o sinal dele. Portanto o determinante de Slater cumpre com o requisito da anti-simetria. Ter dois elétrons ocupando o mesmo spin orbital corresponde a ter duas colunas no determinante iguais, e seu resultado é zero. Fazendo com que apenas um elétron possa ocupar um único spin orbital, de acordo com o princípio de exclusão de Pauli. É conveniente introduzir uma notação abreviada para o determinante de Slater normalizado, que inclui a constante de normalização e mostra apenas os elementos da diagonal.

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2 \dots \chi_N\rangle \quad (2.9)$$

A solução para o estado fundamental eletrônico na aproximação de Hartree-Fock é dada usando um determinante de Slater. O valor esperado do  $H_{el}$  no estado  $\Psi_0$  é dado por:

$$E_0 = \langle \Psi_0 | H_{el} | \Psi_0 \rangle. \quad (2.10)$$

A função de onda exata  $\Psi_0$  nos dará a menor energia. A minimização do  $E_0$  em relação aos spin orbitais resulta na Eq.(2.11), que é a equação de Hartree-Fock para um elétron ocupando o spin-orbital  $j$ , na qual a solução dela nos fornecerá o melhor conjunto de spin orbitais para o problema.

$$\sum_{j=1}^N f(i)\chi_j(\vec{x}_i) = \varepsilon_j\chi_j(\vec{x}_i) \quad (2.11)$$

O operador de fock  $f(i)$ , é o operador efetivo da partícula e é escrito da seguinte forma:

$$f(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \nu^{HF}(i) \quad (2.12)$$

onde o termo  $\nu^{HF}(i)$  é chamado de potencial de Hartree-Fock e fornece a interação média do  $i$ -ésimo elétron com os outros  $(N - 1)$  elétrons da molécula. Para um sistema de camada fechada (em que cada orbital ocupado possui dois elétrons de spin opostos, que o spin total seja nulo), o conjunto de equações (2.11) para os spin-orbitais é equivalente ao conjunto de  $N/2$  equações íntegro-diferenciais acopladas dado por:

$$f(\vec{r}_i)\psi_j(\vec{r}_i) = \varepsilon_j\psi_j(\vec{r}_i), \quad (2.13)$$

para os orbitais espaciais  $j$  variando de 1 a  $N/2$ . E o operador  $f(\vec{r}_i)$  é dado por:

$$f(\vec{r}_i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{a=1}^{N/2} [2J_a(\vec{r}_i) - K_a(\vec{r}_i)], \quad (2.14)$$

no qual  $J_a$  e  $K_a$  são os operadores de Coulomb e troca que são definidos pelas equações abaixo:

$$J_a(\vec{r}_i)\psi_b(\vec{r}_i) = \left[ \int d\vec{r}_j \psi_a^*(\vec{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_a(\vec{r}_j) \right] \psi_b(\vec{r}_i), \quad (2.15)$$

$$K_a(\vec{r}_i)\psi_b(\vec{r}_i) = \left[ \int d\vec{r}_j \psi_a^*(\vec{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_b(\vec{r}_j) \right] \psi_a(\vec{r}_i). \quad (2.16)$$

Portanto no operador de Fock  $f(\vec{r}_i)$  é possível notar a dependência explícita de suas autofunções  $\psi_j(\vec{r}_i)$ .

Para resolver a Eq.(2.13), introduziremos uma base de funções conhecidas  $\{\phi_\mu(\vec{r})\}$  e expandimos o orbital espacial  $\psi_i(\vec{r})$ :

$$\psi_i(\vec{r}_i) = \sum_{\mu=1}^k C_{\mu i} \phi_\mu(\vec{r}_i). \quad (2.17)$$

Substituindo a Eq.(2.17) na Eq.(2.13), para  $\vec{r}_i = \vec{r}_1$ , temos que:

$$f(\vec{r}_1) \sum_{\nu=1}^k C_{\nu i} \phi_{\nu}(\vec{r}_1) = \varepsilon_i \sum_{\nu=1}^k C_{\nu i} \phi_{\nu}(\vec{r}_1), \quad (2.18)$$

e projetando a Eq.(2.18) em  $\phi_{\mu}$ :

$$\sum_{\nu=1}^K F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu=1}^K S_{\mu\nu} C_{\nu i}, \quad (2.19)$$

no qual  $F_{\mu\nu}$  é a matriz de Fock,  $S_{\mu\nu}$  a matriz de Sobreposição, e os seus elementos são dados pelas seguintes equações

$$F_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi_{\mu}^*(\vec{r}_1) f(\vec{r}_1) \phi_{\nu}(\vec{r}_1), \quad (2.20)$$

$$S_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi_{\mu}^*(\vec{r}_1) \phi_{\nu}(\vec{r}_1). \quad (2.21)$$

A Eq.(2.19) pode ser reescrita como:

$$\sum_{\nu=1}^k C_{\nu i} (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) = 0 \quad \mu = 1, 2, \dots, k \quad (2.22)$$

As matrizes  $F_{\mu\nu}$  e  $S_{\mu\nu}$  são matrizes  $k \times k$  hermitianas,  $C_{\nu i}$  é a matriz dos coeficientes da expansão e  $\varepsilon_i$  é uma matriz diagonal das energias dos orbitais. As Eqs.(2.22) também são conhecidas por equações de Hartree-Fock-Roothaan e são resolvidas iterativamente porque  $F_{\mu\nu}$  depende dos coeficientes  $C_{\nu i}$ . Para uma solução não trivial devemos ter:

$$\det(F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) = 0. \quad (2.23)$$

Podemos escrever a matriz de Fock  $F_{\mu\nu}$  como dois termos:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + G_{\mu\nu}, \quad (2.24)$$

no qual  $H_{\mu\nu}^{core}$  é o termo que envolve apenas 1 elétron que é fixo, dado o conjunto de base, e  $G_{\mu\nu}$  se refere aos termos de dois elétrons.

$$H_{\mu\nu}^{core} = \int d\vec{r}_1 \phi_{\mu}^*(\vec{r}_1) \left[ -\frac{\nabla_1^2}{2} - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \phi_{\nu}(\vec{r}_1), \quad (2.25)$$

$$G_{\mu\nu} = \sum_{a=1}^{N/2} \int d\vec{r}_1 \phi_{\mu}^*(\vec{r}_1) [2J_a(\vec{r}_1) - K_a(\vec{r}_1)] \phi_{\nu}(\vec{r}_1). \quad (2.26)$$

Usando os operadores de Coulomb Eq.(2.15), troca Eq.(2.16) e os orbitais espaciais Eq.(2.17), o operador  $G_{\mu\nu}$  pode ser reescrito da forma:

$$G_{\mu\nu} = \sum_{a=1}^{N/2} \sum_{\lambda=1}^k \sum_{\sigma=1}^k 2C_{\sigma a}^* C_{\lambda a} \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \phi_{\mu}^*(\vec{r}_1) \phi_{\nu}(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\sigma}^*(\vec{r}_2) \phi_{\lambda}(\vec{r}_2)$$

$$-\frac{1}{2} \sum_{a=1}^{N/2} \sum_{\lambda=1}^k \sum_{\sigma=1}^k 2C_{\sigma a}^* C_{\lambda a} \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \phi_{\mu}^*(\vec{r}_1) \phi_{\lambda}(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\sigma}^*(\vec{r}_2) \phi_{\nu}(\vec{r}_2). \quad (2.27)$$

Podemos usar que

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

A matriz densidade  $P_{\lambda\sigma}$  especifica completamente a densidade de carga  $\rho(\vec{r})$ , ela está diretamente relacionada com a expansão dos coeficientes  $C$  e com isso é possível caracterizar os resultados de camada fechada nos cálculos de Hartree-Fock tanto pelo  $C_{\mu i}$  ou pelo  $P_{\lambda\sigma}$ . A matriz densidade é dada por:

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{a=1}^{N/2} C_{\mu a} C_{\nu a}^* \quad (2.29)$$

então usando a Eq.(2.28) e a matriz densidade  $P_{\lambda\sigma}$  a Eq.(2.27) se torna

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda=1}^k \sum_{\sigma=1}^k P_{\lambda\sigma} \left[ (\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu) \right]. \quad (2.30)$$

Para resolver esse conjunto de equações é necessário especificar o alvo, fornecendo o número de elétrons, a posição e número atômicos dos núcleos. Também é necessário fornecer o conjunto de funções de base  $\phi_{\mu}$  para os orbitais espaciais da Eq.(2.17). A maioria dos problemas poliatômicos usam funções do tipo Gaussianas, a vantagem é que todas as integrais resolvidas são analíticas, o que torna o processo mais rápido e permite usar mais funções. Os orbitais do tipo funções gaussianas são da seguinte forma:

$$\phi_{\mu} = \lambda_{lmn}^{\alpha} = \mathcal{N}_{lmn}^{(\mu)} (x_i - X_A)^l (y_i - Y_A)^m (z_i - Z_A)^n e^{-\alpha|\vec{r}_i - \vec{R}_A|^2} \quad (2.31)$$

Nessa Eq.(2.31), o parâmetro  $\alpha$  é o expoente da função gaussiana, enquanto a soma  $l+m+n$  determina o tipo dessa função, que pode ser  $s$ ,  $p$ ,  $d$  ou  $f$ , correspondendo aos valores 0, 1, 2 e 3, respectivamente. Ela também está centrada na posição  $\vec{R}_A = (X_A, Y_A, Z_A)$ , no qual  $\vec{R}_A$  é a coordenada do átomo  $A$ .

Com a escolha inicial dos coeficientes  $C_{\mu i}$  é possível calcular a matriz de Fock  $F_{\mu\nu}$ , e então obter os autovalores  $\varepsilon_i$  e um novo conjunto de coeficientes  $C_{\mu i}$ , esse processo se repete até que a energia eletrônica do estado fundamental da molécula chegue a um valor de convergência.

Todo o cálculo é *ab-initio*, ou seja, uma vez especificada as coordenadas e a base, nenhum outro dado é utilizado nas contas. Com a matriz densidade podemos obter a energia do estado fundamental  $E_0$ , o momento de dipolo, fazer a análise populacional e várias outras propriedades eletrônicas da molécula.

## 2.3 Espalhamento Por Um Potencial

Com a descrição do alvo estabelecida, passamos agora a discutir o espalhamento. Iniciamos essa seção abordando o espalhamento de uma partícula não-relativística, sem spin e de massa  $m$  por um potencial  $V$ . Temos a seguinte equação de Schrödinger independente do tempo, em unidades atômicas:

$$\left[ \frac{\nabla_{\vec{r}}^2}{2} + \frac{k^2}{2} - V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = 0, \quad (2.32)$$

com  $\frac{k^2}{2}$  sendo a energia total da colisão e  $k$  é o módulo do momento linear da partícula.

Para um potencial  $V(\vec{r})$  de curto alcance, que tende a zero mais rapidamente que  $\frac{1}{r}$  quando  $r \rightarrow \infty$ , a função de onda de espalhamento deve satisfazer a seguinte condição assintótica [34]:

$$\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \left[ e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + f(k, \theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \right], \quad (2.33)$$

em que  $f(k, \theta, \phi)$  é a chamada amplitude de espalhamento e  $\theta$  e  $\phi$  são coordenadas que estão apresentadas na Figura (2.1)

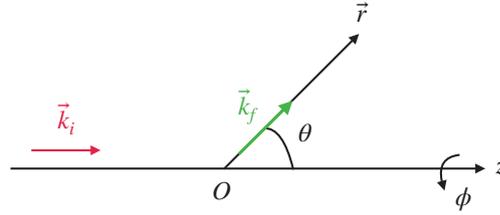


Figura 2.1: Coordenadas usadas no texto.

Podemos notar que a longas distâncias, a função de onda estacionária  $\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}$  é a sobreposição de uma onda plana com o vetor de onda  $\vec{k}_i$  do momento inicial e uma onda esférica com uma amplitude de espalhamento dependendo de  $\theta$  e  $\phi$  e inversamente proporcional a  $r$ , saindo da região do alvo. A amplitude de espalhamento é a quantidade principal em espalhamento. Logo a seção de choque diferencial elástica é dada por:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(k, \theta, \phi)|^2 \quad (2.34)$$

A partir da seção de choque diferencial obtemos a seção de choque integral elástica:

$$\sigma_{int} = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi |f(k, \theta, \phi)|^2 \sin \theta d\theta d\phi \quad (2.35)$$

E a seção de choque de transferência de momentum:

$$\sigma_{mt} = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} (1 - \cos \theta) d\Omega = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi |f(k, \theta, \phi)|^2 (1 - \cos \theta) \sin \theta d\theta d\phi. \quad (2.36)$$

Temos duas soluções para a Eq.(2.32) que são dadas pela Eq.(2.37) que é chamada de Equação de Lippmann-Schwinger do espalhamento por um potencial:

$$\Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + \int G_0^{(\pm)}(\vec{r}, \vec{r}') V(\vec{r}') \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}(\vec{r}') d\vec{r}', \quad (2.37)$$

onde a solução (+) deve satisfazer a condição assintótica da Eq.(2.33). Temos que na Eq.(2.37)  $e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}$  é uma onda plana, solução da equação homogênea associada a Eq.(2.32), e  $G_0(\vec{r}, \vec{r}')$  é a função de Green da Eq.(2.32). Portanto ela é solução da seguinte equação:

$$\left[ \frac{\nabla_{\vec{r}}^2}{2} - \frac{k^2}{2} \right] G_0 = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (2.38)$$

E a solução para a função de Green  $G_0$  é dada por [34]:

$$G_0^{(\pm)}(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{2\pi} \frac{e^{\pm ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (2.39)$$

A Eq.(2.37) substitui a Eq. de Schrödinger (2.32) e a condição assintótica da Eq.(2.33), pois agora ela está contida na função de Green  $G_0^{(+)}$ . A função  $G_0^{(-)}$  fornece uma segunda condição assintótica, que não é uma solução física mas faz parte da solução formal, com ondas esféricas entrando na região do alvo.

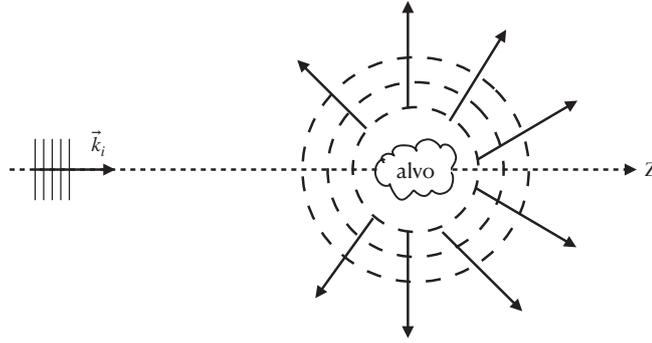


Figura 2.2: Representação da condição assintótica da Eq.(2.33) na qual temos a onda plana incidente de vetor de onda  $\vec{k}_i$  e as ondas esféricas saindo da região de alcance do alvo.

Podemos reescrever a Eq.(2.37) na notação de bra-ket de Dirac:

$$|\Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}\rangle = |\phi_{\vec{k}_i}\rangle + G_0^{(\pm)} V |\Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}\rangle, \quad (2.40)$$

usando as relações de ortogonalidade e completeza na base  $\vec{k}$  que são dadas por:

$$\langle \vec{k}' | \vec{k} \rangle = (2\pi)^3 \delta(\vec{k} - \vec{k}'), \quad (2.41)$$

$$\frac{1}{(2\pi)^3} \int dk |\vec{k}\rangle \langle \vec{k}| = \mathbf{1}, \quad (2.42)$$

temos que

$$\langle \vec{r} | \phi_{\vec{k}_i} \rangle = e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}, \quad (2.43)$$

$$G_0^{(\pm)}(\vec{r}, \vec{r}') = \langle \vec{r} | G_0^{(\pm)} | \vec{r}' \rangle. \quad (2.44)$$

Em que  $G_0^{(\pm)}$  é dado por

$$G_0^{(\pm)} = \frac{1}{E - H_0 \pm i\epsilon}, \quad (2.45)$$

com  $H_0 = H - V = -\frac{\nabla^2}{2}$  e  $\epsilon$  é uma constante positiva, que é inserida na expressão apenas para remover a singularidade do eixo real [35]. Precisamos determinar a amplitude de espalhamento, para isso é necessário analisar o comportamento da Eq.(2.37), para o sinal positivo, no limite em que  $r \rightarrow \infty$ . Portanto, para  $|\vec{r}| \gg |\vec{r}'|$ :

$$\frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} = \frac{e^{ikr}e^{-ik\hat{r}\cdot\vec{r}'}}{r} \left( 1 + \frac{\hat{r}\cdot\vec{r}'}{r} + \dots \right) \quad (2.46)$$

em que  $\hat{r} = \frac{\vec{r}}{r}$ . Usando a Eq.(2.46) na Eq.(2.37) para o sinal positivo, a função de onda de espalhamento no limite  $r \rightarrow \infty$  fica:

$$\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_i\cdot\vec{r}} - \frac{1}{2\pi} \frac{e^{ikr}}{r} \int e^{-ik\hat{k}\cdot\vec{r}'} V(\vec{r}') \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}') d\vec{r}', \quad (2.47)$$

e comparando essa equação com a condição assintótica dada pela Eq.(2.33), temos que:

$$f = -\frac{1}{2\pi} \int e^{-i\vec{k}_f\cdot\vec{r}'} V(\vec{r}') \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}') d\vec{r}', \quad (2.48)$$

em que  $\vec{k}_f = k\hat{r}$ . A amplitude de espalhamento também pode ser escrita na notação de bra-ket de Dirac como:

$$f = -\frac{1}{2\pi} \langle \phi_{\vec{k}_f} | V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle. \quad (2.49)$$

Se partirmos da equação  $\Psi_{\vec{k}_i}^{(-)}(\vec{r})$  também é possível deduzir a expressão da amplitude de espalhamento, dada por:

$$f = -\frac{1}{2\pi} \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | \phi_{\vec{k}_i} \rangle. \quad (2.50)$$

Embora as Eqs.(2.49) e (2.50) representem a mesma quantidade, seus significados físicos são distintos. A primeira equação descreve uma condição de contorno com uma onda plana incidente de vetor de onda  $\vec{k}_i$  e uma onda esférica emergindo da região de alcance do alvo. Por outro lado, a segunda equação descreve uma onda plana emergindo com vetor de onda  $\vec{k}_f$  e uma onda esférica convergindo para a região de alcance do alvo. Apesar de a segunda equação ser matematicamente correta, ela não reflete a realidade física do problema em questão.

Também é possível obter uma terceira expressão para a amplitude de espalhamento. Usando a Eq.(2.40) de Lippmann-Schwinger para o sinal (+), temos que:

$$|\phi_{\vec{k}_i}\rangle = |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle - G_0^{(+)} V |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle, \quad (2.51)$$

e substituindo a Eq.(2.51) na Eq.(2.50), obtemos uma terceira equação para a amplitude de espalhamento que fica como:

$$f = -\frac{1}{2\pi} \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(+)} | (V - VG_0^{(+)}V) | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle = -\frac{1}{2\pi} \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle, \quad (2.52)$$

no qual definimos que  $A^{(+)} = V - VG_0^{(+)}V$ .

### 2.3.1 O Princípio Variacional de Schwinger

Combinando as Eqs.(2.49), (2.50) e (2.52) podemos construir um funcional para a amplitude de espalhamento que é conhecido como a forma bilinear do Princípio Variacional de Schwinger [36].

$$[f] = -\frac{1}{2\pi} \left[ \langle \phi_{\vec{k}_f} | V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle + \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | \phi_{\vec{k}_i} \rangle - \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \right] \quad (2.53)$$

Se  $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$  e  $\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}|$  forem exatas, a expressão da Eq.(2.53) fornece o valor exato para a amplitude de espalhamento.

Podemos mostrar que o funcional  $[f]$  é estacionário em relação a variações de  $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$  e  $\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}|$ . Fazendo variações de:

$$\begin{aligned} |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle &\longrightarrow |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle + |\delta\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle, \\ \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}| &\longrightarrow \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}| + \langle \delta\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}|. \end{aligned} \quad (2.54)$$

Usando essas variações na Eq.(2.53), e considerando apenas os termos de primeira ordem em  $\delta\Psi$  ficamos com:

$$[\delta f] = -\frac{1}{2\pi} \left[ \left( \langle \phi_{\vec{k}_f} | V - \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} \right) |\delta\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle + \langle \delta\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | \left( V | \phi_{\vec{k}_i} \rangle - A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \right) \right], \quad (2.55)$$

e, dessa equação, para que  $[\delta f] = 0$  para quaisquer  $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$  e  $\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}|$  apenas se:

$$\langle \phi_{\vec{k}_f} | V = \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)}, \quad (2.56)$$

$$V | \phi_{\vec{k}_i} \rangle = A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_f}^{(+)} \rangle. \quad (2.57)$$

A Eq.(2.57) é na verdade a Eq.(2.51) se multiplicada por  $V$ . E se tomarmos o conjugado hermitiano da Eq.(2.56) temos então:

$$V | \phi_{\vec{k}_i} \rangle = [A^{(+)}]^\dagger | \Psi_{\vec{k}_f}^{(+)} \rangle, \quad (2.58)$$

que por igualdade é a Eq.(2.40) para o sinal negativo e multiplicado por  $V$ . Então essa equação só será satisfeita se:

$$[A^{(+)}]^\dagger = A^{(-)}, \quad (2.59)$$

no qual  $A^{(-)} = V - VG_0^{(-)}V$ . Para que o princípio variacional de Schwinger possa ser

aplicado, a Eq.(2.59) precisa ser satisfeita e essa condição é chamada de condição de estabilidade variacional.

As funções de onda  $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$  e  $\langle\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}|$  podem ser expandidas em uma base de funções conhecidas  $\{|\chi_m\rangle\}$ :

$$|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = \sum_m a_m^{(+)}(\vec{k}_i) |\chi_m\rangle, \quad (2.60)$$

$$\langle\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}| = \sum_n a_n^{(-)*}(\vec{k}_f) \langle\chi_n|, \quad (2.61)$$

em que os coeficientes  $a_m^{(+)}(\vec{k}_i)$  e  $a_n^{(-)*}(\vec{k}_f)$  são parâmetros variacionais. Substituindo as Eqs.(2.60) e (2.61) no funcional para a amplitude de espalhamento da Eq.(2.53) e impondo a condição que ele deve ser estacionário, fazendo:

$$\frac{\partial[f]}{\partial a_m^{(+)}(\vec{k}_i)} = \frac{\partial[f]}{\partial a_n^{(-)*}(\vec{k}_f)} = 0, \quad (2.62)$$

é possível obter os coeficientes  $a_m^{(+)}$  e  $a_n^{(-)*}$ , tais quais como na referência [37]:

$$a_m^{(+)}(\vec{k}_i) = \sum_n \langle\chi_n| V |\phi_{\vec{k}_i}^{\pm}\rangle (d^{-1})_{mn}, \quad (2.63)$$

$$a_n^{(-)*}(\vec{k}_f) = \sum_m \langle\phi_{\vec{k}_f}^{\pm}| V |\chi_m\rangle (d^{-1})_{mn}, \quad (2.64)$$

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

$$d_{mn} = \langle\chi_m| A^{(+)} |\chi_n\rangle. \quad (2.65)$$

Então substituindo esses coeficientes das Eq.(2.63) e (2.64) na expansão da função de onda  $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$  e  $\langle\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}|$  e então da amplitude de espalhamento da Eq.(2.53), obtemos:

$$f = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle\phi_{\vec{k}_f}^{\pm}| V |\chi_m\rangle (d^{-1})_{mn} \langle\chi_n| V |\phi_{\vec{k}_i}^{\pm}\rangle, \quad (2.66)$$

que é a expressão para a amplitude de espalhamento que obtivemos através do princípio variacional de Schwinger.

Uma das principais vantagens do princípio variacional de Schwinger é que as condições de contorno do problema já estão inclusas na função de Green, então não é necessário que as funções tentativas  $\chi_m$  obedeçam a alguma condição de contorno. E se o potencial for de curto alcance podemos usar funções que descrevam o problema do espalhamento apenas na região de influência do alvo, um exemplo desse tipo de função são as funções de quadrado integrável ( $L^2$ ).

## 2.4 O Método Multicanal de Schwinger

Para o espalhamento de um elétron por uma molécula de  $N$  elétrons e  $M$  núcleos temos o seguinte Hamiltoniano  $H_{N+1}$ :

$$H_{N+1} = H_N + T_{N+1} + V = H_0 + V, \quad (2.67)$$

em que  $T_{N+1}$  é o operador de energia cinética do elétron do contínuo,  $H_N$ , dado pela Eq.(2.4), é o Hamiltoniano eletrônico da molécula alvo e  $V$  é o potencial de interação entre o elétron do contínuo e a molécula alvo, dado por:

$$V = \sum_{A=1}^M \frac{-Z_A}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{R}_A|} + \sum_{j=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_j|}, \quad (2.68)$$

em que  $\vec{r}_{N+1}$  é o vetor posição do elétron do contínuo, e  $\vec{r}_j$  e  $\vec{R}_A$  são as coordenadas dos elétrons e dos núcleos da molécula.

Podemos observar que o Hamiltoniano da Eq.(2.67) é parecido com o da Eq.(2.32) somado com o Hamiltoniano da molécula alvo  $H_N$ . Então podemos generalizar as equações que obtivemos na Seção 2.3. As soluções da equação de Schrödinger associadas ao Hamiltoniano da Eq.(2.67) devem satisfazer a condição de contorno no limite de  $r_{N+1} \rightarrow \infty$  [11] que é dada por:

$$\begin{aligned} \Psi_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{r}_{N+1}) &\xrightarrow{r_{N+1} \rightarrow \infty} \left[ \Phi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \otimes e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_{N+1}} \right] \\ &+ \sum_f f(\vec{k}_f, \vec{k}_i) \left[ \Phi_f(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \otimes \frac{e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}_{N+1}}}{r_{N+1}} \right], \end{aligned} \quad (2.69)$$

em que  $\Phi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$  é a função de onda que descreve o estado inicial da molécula alvo,  $\vec{k}_i$ , e  $\vec{k}_f$  são os momentos lineares inicial e final do elétron do contínuo e  $\Phi_f$  indica o estado final da molécula alvo. E os estados finais possíveis são aqueles que satisfazem a seguinte condição para a conservação de energia:

$$E = E_i + \frac{k_i^2}{2} = E_f + \frac{k_f^2}{2}, \quad (2.70)$$

em que  $E$  é a energia total do sistema,  $E_i$  e  $E_f$  são as energias inicial e final da molécula alvo. No espalhamento elástico, o único estado final possível para a molécula é o estado inicial  $\Phi_i$ , e para o elétron do contínuo o momento linear final deve satisfazer a condição que  $|\vec{k}_f| = |\vec{k}_i| = k$ . Portanto, a Eq.(2.69) para o espalhamento elástico se torna:

$$\begin{aligned} \Psi_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{r}_{N+1}) &\xrightarrow{r_{N+1} \rightarrow \infty} \left[ \Phi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \otimes e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_{N+1}} \right] \\ &+ f(\hat{k}_f, \vec{k}_i) \left[ \Phi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \otimes \frac{e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}_{N+1}}}{r_{N+1}} \right]. \end{aligned} \quad (2.71)$$

O potencial que consideramos na Eq.(2.69) é um potencial de curto alcance, como no caso do espalhamento por um potencial. Então com isso em consideração, não está contemplada a possibilidade da ionização do alvo, porque nesse caso o alvo teria carga positiva e o potencial de interação entre elétron do contínuo e molécula alvo seria o potencial de Coulomb, de longo alcance [11]. Usando a notação de Dirac, a equação de Lippmann-Schwinger para o espalhamento de elétron por molécula fica:

$$|\Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}\rangle = |S_{\vec{k}_i}^{\pm}\rangle + G_0^{(\pm)} V |\Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}\rangle. \quad (2.72)$$

Em que  $|S_{\vec{k}_i}^{\pm}\rangle$ , usando a base de coordenadas:

$$\langle \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{r}_{N+1} | S_{\vec{k}_i} \rangle = S_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{r}_{N+1}) = \Phi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \otimes e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_{N+1}}, \quad (2.73)$$

é a solução do problema sem interação,  $H_0 = H_{N+1} - V = H_N + T_{N+1}$ . Na Eq.(2.73),  $\Phi_i$  é o estado inicial da molécula alvo e  $e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_{N+1}}$  representa o elétron do contínuo. Sem considerar a interação na solução desse problema, ela não precisa ser antissimetrizada, pois o elétron incidente é tratado como uma partícula externa ao sistema alvo. Como não há interação, ele ainda não está correlacionado com os elétrons da molécula, e a função de onda total pode ser escrita como um produto direto entre o estado do alvo e a onda plana do elétron incidente [34].

É importante ressaltar que na notação de bra-ket a função de Green  $G_0$  da Eq.(2.72) continua sendo fornecida pela Eq.(2.45), mas agora  $H_0$  é dado por  $H_0 = H_N + T_{N+1}$ . Então quando  $G_0$  for expandido na base de coordenadas, temos que levar em conta os auto-estados da partícula espalhada  $\{|\vec{k}\rangle\}$  e também os auto-estados do alvo  $\{|\Phi_n\rangle\}$ . E sabemos que a função de onda de espalhamento de  $N + 1$  elétrons deve ser antissimétrica, então na Eq.(2.72) é necessário que os dois lados da equação sejam antissimétricos. Em [38] já foi mostrado que para garantir que o lado direito seja antissimétrico é preciso incluir auto-estados do contínuo do alvo na função de Green. Então devemos expandir a função de Green na base de auto-estados do elétron do contínuo e da molécula alvo, incluindo também os auto-estados do contínuo do alvo. Fazendo então:

$$G_0^{(\pm)} = \sum_n \int d^3k \frac{|\Phi_n \vec{k}\rangle \langle \Phi_n \vec{k}|}{E - E_n - \frac{k^2}{2} \pm i\varepsilon}, \quad (2.74)$$

no qual esse símbolo  $\sum_n$  vai indicar uma soma sobre os estados discretos e uma integral sobre os estados contínuos do alvo, e foi usado que  $H_0 |\Phi_n \vec{k}\rangle = (E_n + \frac{k^2}{2}) |\Phi_n \vec{k}\rangle$ . Usando a condição da conservação de energia da Eq.(2.70) para  $E$ , obtemos que:

$$G_0^{(\pm)} = \sum_n \int d^3k \frac{|\Phi_n \vec{k}\rangle \langle \Phi_n \vec{k}|}{\frac{k_n^2}{2} - \frac{k^2}{2} \pm i\varepsilon}. \quad (2.75)$$

As amplitudes de espalhamento das Eqs.(2.49) e (2.50) podem ser reescritas para o espalhamento de elétrons por moléculas como na Ref. [11]:

$$f = -\frac{1}{2\pi} \langle S_{\vec{k}_f} | V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle, \quad (2.76)$$

e

$$f = -\frac{1}{2\pi} \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle. \quad (2.77)$$

Da Eq.(2.72), no sinal positivo e escrevendo como  $|S_{\vec{k}_i}\rangle = |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle - G_0^{(+)}V|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$ , substituindo na Eq.(2.77) é possível obter também o espalhamento de elétrons por moléculas uma terceira expressão para a amplitude de espalhamento:

$$f = -\frac{1}{2\pi} \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | [V - VG_0^{(+)}V] | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle. \quad (2.78)$$

Portanto, o funcional dado pela Eq.(2.66) para o espalhamento por um potencial, pode ser reescrito agora para o espalhamento de elétrons por moléculas, ficando como:

$$f = -\frac{1}{2\pi}[\langle S_{\vec{k}_f}^- | V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle + \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | S_{\vec{k}_i}^- \rangle - \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | [V - VG_0^{(+)}V] | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle]. \quad (2.79)$$

Essa equação está correta, porém é necessário incluir na função de Green os auto-estados do contínuo do alvo para que a função seja antissimétrica. Isso torna inviável a implementação do princípio variacional de Schwinger para o espalhamento de elétrons por moléculas. Então o método multicanal de Schwinger consiste em uma extensão multicanal do princípio variacional de Schwinger que contorna o problema da implementação da função de Green.

Para fazer isso, introduzimos um operador de projeção  $P$ , dado pela equação:

$$P = \sum_l^{\text{abertos}} |\Phi_l(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)\rangle \langle \Phi_l(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|, \quad (2.80)$$

que vai ser definido pelo estado do alvo que estão abertos durante a colisão. Os estados  $\Phi_l$  da Eq.(2.80) são auto-estados do Hamiltoniano eletrônico do alvo  $H_N$ . Os estados abertos são os estados finais possíveis para o alvo. Nesse caso que estamos fazendo apenas espalhamento elástico, o único estado possível para o alvo é o estado fundamental  $\Phi_0$ .

Para retirar as contribuições dos auto-estados do contínuo do alvo da equação de Lippmann-Schwinger, projetamos a Eq.(2.72) no espaço que está definido por  $P$ . Então temos

$$P |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = |S_{\vec{k}_i}^-\rangle + G_P^{(+)}V |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle, \quad (2.81)$$

no qual  $G_P$  é a função de Green projetada dada por:

$$G_P^{(\pm)} = PG_0^{(\pm)} = \sum_l^{\text{abertos}} \int d^3k \frac{|\Phi_l \vec{k}\rangle \langle \Phi_l \vec{k}|}{\frac{k_l^2}{2} - \frac{k^2}{2} \pm i\varepsilon}. \quad (2.82)$$

Então, multiplicando a Eq.(2.81) por  $V$  e rearranjando os termos ficamos com:

$$V |S_{\vec{k}_i}^-\rangle = A^{(+)} |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle, \quad (2.83)$$

onde o operador  $A^{(+)}$  é dado por  $A^{(+)} = VP - VG_P^{(+)}$ . Agora não temos mais a garantia de estabilidade variacional, porque  $[A^{(+)}]^\dagger \neq A^{(-)}$  pois o operador  $VP$  não é hermitiano. Para tentar contornar isso e recuperar a informação perdida na projeção da equação de Lippmann-Schwinger no espaço  $P$ , definimos um espaço complementar a  $P$ , dado pelo projetor  $(1 - aP)$ , no qual  $a$  é um parâmetro arbitrário. Então podemos escrever a função de onda como:

$$|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = aP |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle + (1 - aP) |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle. \quad (2.84)$$

A função de onda  $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$  na Eq.(2.84) foi separada em duas partes, a primeira referente a projeção nos canais abertos e a segunda recuperando os canais fechados. Essa equação ainda deve satisfazer a equação de Schrödinger,

$$(E - H)[aP + 1 - aP] |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle, \quad (2.85)$$

e utilizando as seguintes relações,

$$\hat{H} = (E - H) = (E - H_0 - V) = \hat{H}_0 - V, \quad (2.86)$$

$$[\hat{H}_0, P] = 0. \quad (2.87)$$

E substituindo a Eq.(2.81) na Eq.(2.84) e depois na equação de Schrödinger, temos:

$$\left\{ \hat{H}_0 G_P^{(+)} V - V G_P^{(+)} V + \frac{1}{a} [\hat{H} - \frac{a}{2} (\hat{H}_0 P + P \hat{H}_0)] + V P \right\} |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = V |S_{\vec{k}_i}\rangle. \quad (2.88)$$

Podemos reescrever primeiro termo da Eq.(2.88), usando que  $\hat{H}_0 G_0 = 1$  e a função de Green projetada da Eq.(2.82):

$$\hat{H}_0 G_P^{(+)} V |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = \hat{H}_0 P G_0^{(+)} V |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = P \hat{H}_0 G_0^{(+)} V |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = P V |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle, \quad (2.89)$$

portanto, substituindo esse termo da Eq.(2.89) e usando  $\hat{H}_0 = \hat{H} + V$  na Eq.(2.88) podemos obter que:

$$A^{(+)} |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = V |S_{\vec{k}_i}\rangle, \quad (2.90)$$

no qual o operador  $A^{(+)}$  é dado por:

$$A^{(+)} = \frac{1}{2} (P V + V P) - V G_P^{(+)} V + \frac{1}{a} [\hat{H} - \frac{a}{2} (\hat{H} P + P \hat{H})]. \quad (2.91)$$

De forma análoga é possível obter também para o  $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(-)}\rangle$ :

$$A^{(-)} = \frac{1}{2} (P V + V P) - V G_P^{(-)} V + \frac{1}{a} [\hat{H} - \frac{a}{2} (\hat{H} P + P \hat{H})]. \quad (2.92)$$

Das Eqs.(2.91) e (2.92) a condição de estabilidade variacional é satisfeita pois  $[A^{(+)}]^\dagger = A^{(-)}$ . Mas essa condição só é verificada para qualquer valor de  $a$  quando os elementos de matriz envolvem funções de quadrado integrável. Porém, caso os elementos de matriz quem envolvam funções que não sejam de quadrado integrável essa condição não vai ser satisfeita para qualquer  $a$ . Então vai ser necessário impor que os elementos de matriz que envolvam funções do contínuo e o operador  $\frac{1}{a} [\hat{H} - \frac{a}{2} (\hat{H} P + P \hat{H})]$  se anulem. Em [11] foi mostrado que para que isso ocorra é necessário que  $a = N + 1$ . Portanto, com essa escolha de  $a$  é garantida a estabilidade variacional para a amplitude de espalhamento.

Ao expandir as funções de onda  $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$  e  $\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}|$  em uma base conhecida  $\{|\chi_m\rangle\}$  obtemos a amplitude de espalhamento que usamos no método multicanal de Schwinger:

$$f = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_m \rangle (d^{-1})_{mn} \langle \chi_n | V | S_{\vec{k}_i} \rangle, \quad (2.93)$$

no qual os elementos de matriz  $d_{mn}$  são dados pela Eq.(2.65), e o operador  $A^{(+)}$  fica da forma:

$$A^{(+)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(+)}V + \frac{1}{N+1}[\hat{H} - \frac{N+1}{2}(\hat{H}P + P\hat{H})]. \quad (2.94)$$

### 2.4.1 Mudança de Referencial

A Eq.(2.93) para a amplitude de espalhamento foi obtida no referencial da molécula, que é determinado a partir dos eixos de simetria da molécula. E para obter as seções de choque comparáveis com as obtidas experimentalmente, é necessário mudar a amplitude de espalhamento para o referencial do laboratório. Nesse referencial o eixo  $z$  é colocado ao longo do eixo de incidência, que é dado por  $\vec{k}_i$ . Devemos então girar o referencial da molécula, no qual vamos usar as coordenadas sem linha  $(\theta, \phi)$ , e para o referencial do laboratório vamos usar as coordenadas denotadas por linha. Inicialmente devemos expandir a amplitude de espalhamento em harmônicos esféricos:

$$f^B(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^l f_{lm}(\vec{k}_i, k_f) Y_l^m(\hat{k}_f), \quad (2.95)$$

a letra  $B$  indica o referencial da molécula (do inglês *body frame*), e explicitando a dependência em  $\vec{k}_i$  e  $\vec{k}_f$  na amplitude de espalhamento. Os coeficientes de expansão são dados por:

$$f_{lm}(\vec{k}_i, k_f) = \int d\hat{k}_f Y_l^{m*}(\hat{k}_f) f^B(\vec{k}_i, \vec{k}_f), \quad (2.96)$$

e o vetor  $\vec{k}_f$  é dado por  $(k_f, \theta, \phi) = (k_f, \hat{k}_f)$ .

Para obter a amplitude de espalhamento no referencial do laboratório ( $f^L$ ), que é a ( $f^B$ ) girada, é preciso girar os  $Y_l^m$ . Para isso é necessário usar as matrizes de rotação de Wigner  $D_{m'm}(\alpha, \beta, \gamma)$  [35], em que  $\alpha, \beta$  e  $\gamma$  são os ângulos de Euler, que representam uma sequência de rotações feitas em um sistema de coordenadas. Nessa rotação usamos  $\alpha = \phi$ ,  $\beta = \theta_i$  e  $\gamma = 0$ , e colocamos o eixo  $z'$  do referencial do laboratório ao longo de  $\vec{k}_i$ , que estão representados da Figura 2.3.

Os harmônicos esféricos são rotacionados pelas matrizes  $D_{m'm}(\alpha, \beta, \gamma)$  de acordo com:

$$Y_l^{m'}(\hat{k}'_f) = \sum_{m=-l}^l D_{m'm}(\alpha, \beta, \gamma) Y_l^m(\hat{k}_f), \quad (2.97)$$

e podemos obter também a relação inversa

$$Y_l^m(\hat{k}_f) = \sum_{m'=-l}^l D_{mm'}^*(\alpha, \beta, \gamma) Y_l^{m'}(\hat{k}'_f) \quad (2.98)$$

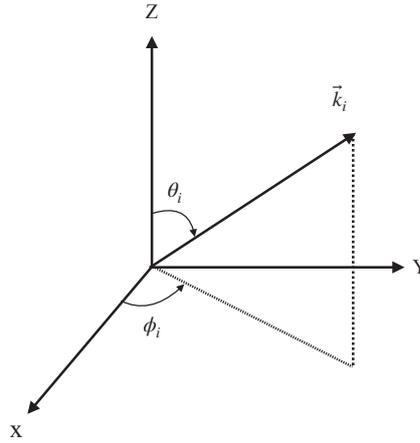


Figura 2.3: Representação dos ângulos usados na mudança de referencial.

Então a amplitude de espalhamento no referencial do laboratório  $f^L(\vec{k}'_f, \vec{k}_i)$  fica da forma:

$$f^L(\vec{k}'_f, \vec{k}_i) = \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^l \sum_{m'=-l}^l f_{lm}(\vec{k}_i, k_f) D_{mm'}^*(\alpha, \beta, \gamma) Y_l^{m'}(\hat{k}'_f) \quad (2.99)$$

Quando é feito um experimento de espalhamento, na fase gasosa as moléculas vão estar orientadas em todas as direções. Na expressão que calculamos para a amplitude de espalhamento, isso é levado em consideração fazendo uma média sobre a direção de incidência  $\hat{k}_i$ , que seria equivalente a manter a molécula fixa e então considerar diversas orientações para  $\hat{k}_i$ . Portanto a seção de choque diferencial no referencial do laboratório é dado por:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega'}(\theta', \phi', k_f, k_i) = \frac{1}{4\pi} \frac{k_f}{k_i} \int d\hat{k}_i |f^L(\vec{k}'_f, \vec{k}_i)|^2 \quad (2.100)$$

no qual os ângulos no referencial do laboratório são denotados por  $\hat{k}'_f = (\theta', \phi')$ . Também é feita uma soma sobre o ângulo  $\phi'$  e sobre os estados iniciais de spin e uma soma sobre os estados finais de spin do elétron do contínuo para a obtenção da seção de choque. E no espalhamento elástico temos que  $k_i = k_f$  então removendo a dependência de  $k_i$  e  $k_f$  na seção de choque.

## 2.5 As Aproximações Estático-Troca e Estático-Troca Mais Polarização

Precisamos agora determinar o conjunto de funções de base  $\{|\chi_m\rangle\}$  usados nos cálculos de espalhamento. Para o problema de espalhamento de elétrons por molécula, o conjunto  $\{|\chi_m\rangle\}$  é um conjunto de funções de  $(N + 1)$  elétrons, sendo  $N$  os elétrons da molécula alvo e mais o elétron que será espalhado.

Temos dois tipos de cálculos que dependem de como são obtidas as funções que compõem a base, o primeiro é o cálculo feito na aproximação estático-troca (do inglês *static-exchange*, SE) e o outro na aproximação estático-troca mais polarização (*static-exchange plus polarization*, SEP). A descrição mais simples para os cálculos de espalhamento é feita na aproximação SE, pois nessa aproximação levamos em conta apenas o potencial estático

que vem da interação entre os elétrons e os núcleos da molécula com o elétron do contínuo, bem como os efeitos de troca que estão relacionados com a indistinguibilidade dos  $(N + 1)$  elétrons do problema. Nessa aproximação não levamos em conta a distorção da nuvem eletrônica devido à presença do elétron incidente. Em baixas energias ela não descreve o problema adequadamente, mas ela é uma boa primeira aproximação pois descreve o problema qualitativamente podendo indicar a existência de ressonâncias de forma. Para cálculos de seções de choque elástica é uma aproximação razoável para energias incidentes tipicamente maiores que 10 eV, em que o elétron "passa relativamente rápido" pela região da molécula, tal que pode ser desprezada a distorção da nuvem eletrônica do alvo. Então na aproximação SE as funções de base são dadas por:

$$|\chi_m\rangle = \mathcal{A}_{N+1}[|\Phi_0\rangle \otimes |\phi_m\rangle], \quad (2.101)$$

em que  $|\Phi_0\rangle$  é a função de onda que descreve o estado fundamental da molécula,  $|\phi_m\rangle$  é um orbital que representa o elétron do espalhamento e  $\mathcal{A}_{N+1}$  é o operador de antissimetriação de  $N + 1$  elétrons.

Agora levando os efeitos das distorção da nuvem eletrônica em consideração incluímos excitações virtuais do alvo na construção das funções que formam o espaço de configurações  $|\chi_m\rangle$ . Então o conjunto de funções de base dado na Eq.(2.101) é aumentado por funções como:

$$|\chi_{im}^r\rangle = \mathcal{A}_{N+1}[|\Phi_i^r\rangle \otimes |\phi_m\rangle], \quad (2.102)$$

em que  $|\Phi_i^r\rangle$  indica uma excitação virtual simples do  $i$ -ésimo orbital de buraco<sup>1</sup> para o  $r$ -ésimo orbital de partícula<sup>2</sup>. Essas excitações do alvo podem ter estado total de spin singleto ou tripleto. Considerando essas excitações virtuais na descrição do espalhamento, a função de onda pode ficar suscetível à supercorrelação. Isso ocorre quando a correlação eletrônica entre canais é superestimada durante o cálculo da amplitude de espalhamento. Como consequência disso, as posições de ressonâncias podem ser colocadas abaixo dos seus valores experimentais.

No método multicanal de Schwinger os cálculos de espalhamento são feitos por simetria, chamado também de representação irreduzível, do grupo pontual de simetria ao qual a molécula pertence. As moléculas dessa dissertação pertencem ao grupo pontual  $C_s$ , que apresenta apenas dois elementos de simetria: a operação identidade e um plano único de reflexão. Ele também possui duas representações irreduzíveis:  $A'$  que é simétrico em relação ao plano de reflexão e  $A''$  que é antissimétrico [39]. Portanto, nos cálculos de seção de choque, buscamos um conjunto de funções de base  $\{\chi_m\}$  que pertençam à representação irreduzível na qual vai ser calculada a seção de choque.

### 2.5.1 Orbitais Virtuais Modificados (MVOs)

Nos cálculos realizados com a aproximação estático-troca mais polarização, em vez de utilizarmos os orbitais virtuais (desocupados) obtidos a partir do cálculo de Hartree-Fock para representar os orbitais de partícula e de espalhamento, empregamos um outro conjunto de orbitais. Neste trabalho, utilizamos os orbitais virtuais modificados (MVOs,

<sup>1</sup>O orbital de buraco é o orbital ocupado em que o elétron é retirado.

<sup>2</sup>O orbital de partícula é o orbital desocupado que recebe um elétron.

do inglês *Modified Virtual Orbitals*). Os MVOs são gerados no campo de  $(N - a)$  elétrons, em que  $a$  é um número par correspondente aos elétrons removidos, que ocupavam os orbitais de maior energia. Esse procedimento resulta em um conjunto de orbitais virtuais mais compacto e mais localizado na região da molécula, o que os torna mais adequados para descrever estados de ressonância [40].

## 2.6 O Potencial de Dipolo

Como no método SMC são usadas funções de quadrado integrável como funções de base, temos que a interação elétron-molécula é melhor descrita na região de curto alcance. Entretanto, quando a molécula alvo possui um momento de dipolo elétrico, ele vai contribuir com um potencial de longo alcance, o qual tem sua descrição truncada pelo curto alcance da base. Para contornar esse problema usamos a primeira aproximação de Born [34] para obter a amplitude de espalhamento devido ao momento de dipolo da molécula:

$$f^{FBA}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = 2i \frac{\vec{D} \cdot (\vec{k}_i - \vec{k}_f)}{|\vec{k}_i - \vec{k}_f|^2}, \quad (2.103)$$

o índice *FBA* indica que estamos utilizando a primeira aproximação de Born (do inglês, *First Born Approximation*). Os vetores  $\vec{D}$ ,  $\vec{k}_i$  e  $\vec{k}_f$  correspondem, respectivamente, ao momento de dipolo da molécula-alvo, ao momento inicial e ao momento final do elétron no contínuo. Para incluir os efeitos do potencial de dipolo de longo alcance na seção de choque, expandimos as amplitudes de espalhamento obtidas tanto pelo método SMC ( $f^{SMC}$ ) quanto pela primeira aproximação de Born ( $f^{FBA}$ ) em harmônicos esféricos. A expansão da amplitude  $f^{SMC}$  é precisa apenas até um certo valor máximo de momento angular  $l_{SMC}$ . Assim, para evitar contagem dupla das contribuições nos termos de ordem  $l \leq l_{SMC}$ , subtraímos de  $f^{FBA}$  os termos até esse limite. Com isso, a amplitude de espalhamento final é construída da seguinte forma: para  $l \leq l_{SMC}$ , usamos a contribuição de  $f^{SMC}$ , e para  $l > l_{SMC}$ , a de  $f^{FBA}$ . Portanto, a amplitude total de espalhamento é dada por:

$$f(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = \sum_{l=0}^{l_{SMC}} \sum_{m=-l}^{+l} f_{lm}^{SMC}(\vec{k}_i, k_f) Y_{lm}(\hat{k}_f) + \left[ f^{FBA}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) - \sum_{l=0}^{l_{SMC}} \sum_{m=-l}^{+l} f_{lm}^{FBA}(\vec{k}_i, k_f) Y_{lm}(\hat{k}_f) \right] \quad (2.104)$$

em que  $f_{lm}$  são os coeficientes de expansão. Este é o chamado procedimento *Born-Closure*. O  $l_{SMC}$  depende da energia da colisão e é escolhido a fim de obter o melhor ajuste para a seção de choque diferencial para ângulos maiores (geralmente acima de  $90^\circ$ ) com e sem correção do momento de dipolo.

Temos que explicar também dois pontos: primeiro o porque que o espalhamento por um potencial de longo alcance o espalhamento é mais pronunciado a baixos ângulos, e porque então são exigidas ondas parciais maiores no cálculo da seção de choque.

Na Figura 2.4 temos o exemplo do espalhamento elástico por uma esfera rígida de raio  $r_0$ . O parâmetro de impacto  $b$  é definido como a distância perpendicular do eixo da esfera à linha da trajetória inicial, e  $\theta$  é o ângulo de espalhamento. Quanto maior o

parâmetro de impacto  $b$ , menor será o ângulo de espalhamento  $\theta$  [41]. Com  $b$  tendendo a  $r_0$ ,  $\theta$  tende a zero.

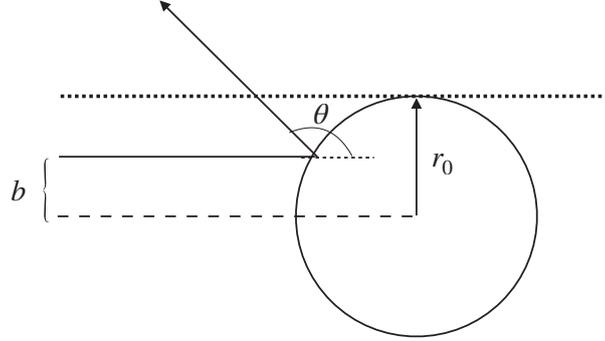


Figura 2.4: Espalhamento elástico por uma esfera rígida de raio  $r_0$ .

O momento angular  $\vec{L}$  é dado por:  $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$  (em módulo  $L = rpsin\alpha$ ), em que  $\vec{p}$  é o momento linear da partícula e  $\vec{r}$  é o vetor posição, ( $r$  e  $p$  são os módulos do momento linear e do vetor posição, e  $\alpha$  é o ângulo entre os dois vetores). É possível mostrar que  $L = bp$  e, que o parâmetro de impacto pode ser escrito como  $b = \frac{L}{p}$ . Quantizando  $L$ , obtemos que  $b = \frac{\sqrt{l(l+1)\hbar}}{\hbar k} \sim \frac{1}{k}$ . Então  $l \sim bk$ . Isso significa que quanto maior o parâmetro de impacto, maior será o  $l$ . Ainda analisando o caso limite em que  $b = r_0$ ,  $l = kr_0$ . Aumentar  $r_0$ , seria análogo a considerar um potencial de maior alcance, o que vai implicar em ondas parciais maiores, nesse caso  $l$ 's maiores.

## 2.7 Os Pseudopotenciais

Os cálculos de espalhamento apresentados nesta dissertação foram realizados utilizando o método SMC, implementado com os pseudopotenciais desenvolvidos por G. B. Bachelet e coautores [25], os quais também são empregados na descrição do alvo. Portanto, nesta seção, faremos uma breve explicação sobre esses pseudopotenciais.

Ao aumentar o número de elétrons, maior será o número de orbitais moleculares, e conseqüentemente, maior será o esforço computacional feito no cálculo das integrais. Os elétrons em uma molécula podem ser separados em duas categorias: os elétrons de caroço (que são ligados ao núcleo mais fortemente) e os de valência. Ao fazer o espalhamento em baixas energias, apenas os elétrons de valência são acessíveis no processo de espalhamento. Então poderíamos descrever os elétrons de caroço de forma mais aproximada para reduzir o custo computacional, sem prejudicar o espalhamento. Para fazer isso utilizamos os pseudopotenciais de G. B. Bachelet e coautores [25] para substituir os elétrons de caroço e os núcleos atômicos. Os pseudopotenciais tem a seguinte forma:

$$\hat{V}_{PP} = \hat{V}_{core} + \hat{V}_{ion}, \quad (2.105)$$

no qual  $\hat{V}_{core}$  e  $\hat{V}_{ion}$  são dados por:

$$\hat{V}_{core} = -\frac{Z_v}{r} \sum_{i=1}^2 c_i \operatorname{erf}(\rho_i^{1/2} r), \quad (2.106)$$

$$\hat{V}_{ion} = \sum_{n=0}^1 \sum_{j=1}^3 \sum_{l=0}^2 A_{njl} r^{2n} e^{-\sigma_{jl} r^2} \sum_{m=-l}^{+l} |lm\rangle \langle lm|. \quad (2.107)$$

Em que  $Z_v$  é a carga de valência e os parâmetros  $A_{njl}$ ,  $\sigma_{jl}$ ,  $c_i$  e  $\rho_i$  são dados na referência [25].

Para fazer a implementação, substituímos os termos  $(-\frac{Z}{r})$  pelo pseudopotencial  $\hat{V}_{PP}$ . Então por exemplo, no método Hartree-Fock, a integral:

$$V_{\mu\nu}^{nucl} = \int d\vec{r} \phi_{\mu} \left( -\frac{Z}{r} \right) \phi_{\nu} \quad (2.108)$$

se torna

$$V_{\mu\nu}^{PP} = \int d\vec{r} \phi_{\mu} \hat{V}_{PP} \phi_{\nu} \quad (2.109)$$

e para o SMC as integrais que envolvem uma onda plana e um orbital atômico, como:

$$V_{k\nu}^{nucl} = \int d\vec{r} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \left( -\frac{Z}{r} \right) \phi_{\nu} \quad (2.110)$$

que fica como:

$$V_{k\nu}^{PP} = \int d\vec{r} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \hat{V}_{PP} \phi_{\nu} \quad (2.111)$$

Como mencionado anteriormente na Seção 2.2, os orbitais atômicos são expandidos em termos de funções gaussianas cartesianas como na Eq.(2.31), para que as integrais sejam calculadas analiticamente. Essas funções de base precisam ser geradas de acordo com o pseudopotencial que é empregado, e isso é feito como está descrito na referência [42].

## 2.8 As Ressonâncias

No processo de espalhamento de elétrons por moléculas, podem ocorrer formações de ressonâncias, também conhecidas como estados de ânions temporários. Esse fenômeno consiste no aprisionamento temporário do elétron incidente na região da molécula [10,43,44], por isso tem esse nome de estado de ânion temporário. Esse fenômeno ocorre em energia aproximadamente bem definida e seu tempo de vida é da ordem de  $10^{-15}$  a  $10^{-10}$  s [10], no qual seu tempo de duração acaba sendo maior que o tempo típico da passagem de um elétron pela molécula, que é da ordem de  $10^{-16}$  s para a energia de colisão de 1 eV [11]. O Princípio da Incerteza Energia-Tempo permite relacionar a largura em energia ( $\Delta E = \Gamma$ ) da ressonância, com o tempo de vida ( $\Delta t = \tau$ ) [34], possibilitando sua estimativa.

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \rightarrow \Delta E \Delta t \approx \hbar \quad (2.112)$$

Utilizando essa relação, é possível estimar o tempo de vida das ressonâncias, considerando  $\Gamma$  como a largura da ressonância a meia altura e  $\hbar$  como a constante de Planck reduzida<sup>3</sup>:

$$\tau \approx \frac{\hbar}{\Gamma} \quad (2.113)$$

As ressonâncias são verificadas nas seções de choque através de estruturas pronunciadas que são apresentadas, e podem ser classificadas como "de forma" ou "de caroço excitado", essa classificação vai depender de qual foi o mecanismo responsável pelo aprisionamento do elétron na molécula. Quando o elétron incidente é aprisionado no estado fundamental da molécula pelo potencial de interação, temos a chamada ressonância de forma. Já a ressonância de caroço excitado está associada a estados eletronicamente excitados da molécula, que será chamado de "estado pai". Esse estado consiste em ter um buraco em um orbital normalmente ocupado por um elétron, e esse elétron agora está ocupando um orbital que estava vazio antes. Esse tipo de ressonância é também chamada de ressonância de um buraco e duas partículas, porque temos o elétron incidente ocupando um orbital antes vazio, e também houve a promoção de um elétron de um orbital ocupado para um orbital vazio, ficando então com um buraco e duas partículas. As ressonâncias são classificadas de acordo com sua energia em relação ao estado pai, então temos: (i) se a ressonância está abaixo do estado pai temos uma ressonância de caroço excitado do tipo I ou também chamada de Feshbach; (ii) se a ressonância está localizada acima do estado pai, é chamada de ressonância do tipo II. Nesse segundo tipo, quem aprisiona o elétron incidente é a forma do potencial, por isso essa ressonância também é chamada de ressonância de forma de caroço excitado [10]. Na Figura 2.5 temos uma representação pictórica dos diferentes tipos de ressonâncias. Quando um elétron ocupa um orbital vazio da molécula neutra temos a ressonância de forma. A ressonância de caroço excitado é acompanhada da excitação da molécula neutra, e esse estado excitado é o chamado estado pai. Caso o aprisionamento do elétron do contínuo seja em um orbital de energia menor que o do estado excitado, temos uma ressonância do tipo I. Caso a energia seja maior, temos uma ressonância de caroço excitado do tipo II.

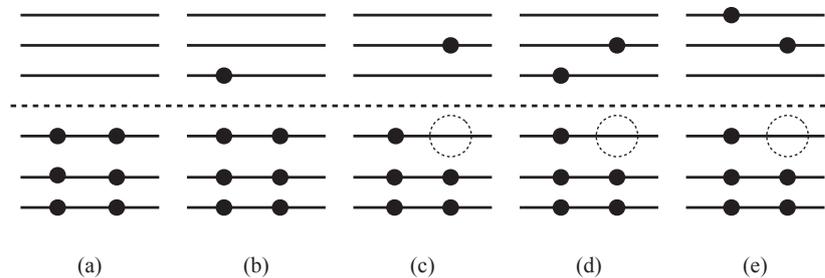


Figura 2.5: Representação pictórica dos diferentes tipos de ressonâncias e seus estados pai. A linha pontilhada separa os orbitais ocupados dos virtuais. Temos: (a) Estado fundamental; (b) Ressonância de forma; (c) Estado eletronicamente excitado (estado pai); (d) Ressonância do tipo I; (e) Ressonância do tipo II.

<sup>3</sup> $\hbar = 6,582119569 \times 10^{-16} \text{ eV} \cdot \text{s}$ .

Um modelo usado para descrever a ressonância de forma é representado na Figura 2.6. O potencial efetivo  $V_{eff}$  é dado pela soma do potencial atrativo  $V(r) = -V_0$  com o potencial repulsivo  $l(l+1)/r^2$  que é dado pela barreira de momento angular. O potencial efetivo é representado pela linha cheia na Figura 2.6, ele é atrativo a curtas distâncias e repulsivo a distâncias maiores. Uma partícula incidente com energia  $E_r$  pode acessar por tunelamento a região atrativa do potencial e formar um estado quase-ligado, ou seja, é possível ajustar um número inteiro de meio-comprimentos de onda nessa região [45].

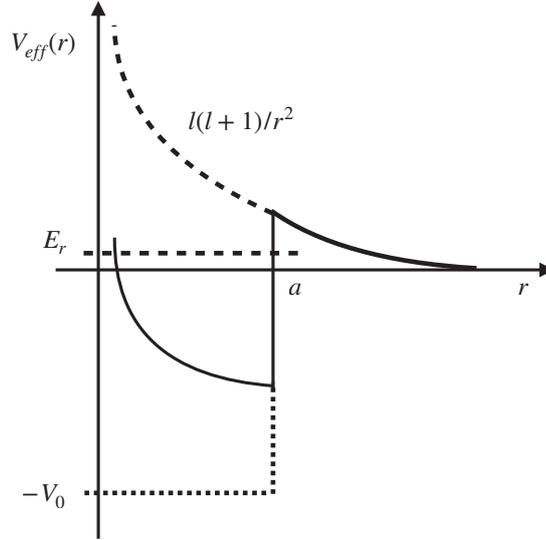


Figura 2.6: Potencial típico capaz de suportar uma ressonância de forma.  $E_r$  é a energia da ressonância.

Como dito anteriormente, as ressonâncias podem ser verificadas nas seções de choque através das estruturas (picos de energia) que se apresentam gráficos. Mas também é possível verificar a presença da ressonância através da chamada soma das autofases, que varia de  $\pi$  radianos, em um caso ideal, na região da ressonância [43]. Então podemos usar a soma das autofases para verificar se determinada estrutura corresponde ao processo ressonante que procuramos, de forma a realizar uma análise adicional na caracterização das ressonâncias [34, 35].

Com o método SMC, além da observação das estruturas ressonantes nas seções de choque, também podemos identificar as ressonâncias através da diagonalização do Hamiltoniano de espalhamento ( $H_{N+1}$ ) no espaço de configurações SEP de cada simetria. Este procedimento produz um conjunto de autovalores e autovetores. Como as ressonâncias de forma deixam a molécula em seu estado fundamental, espera-se que os autovetores do hamiltoniano de espalhamento associados a ressonâncias de forma sejam predominantemente descritos por funções de configuração construídas com o estado fundamental da molécula. Assim, se a soma dos quadrados dos coeficientes associados ao espaço SE de um autovetor for grande (próxima de um), isso indica que esse autovetor pode estar associado a uma ressonância de forma. Os orbitais correspondentes são construídos por:

$$|\varphi_\mu\rangle = \sum_m^{n_{SE}} |\phi_m\rangle \langle \chi_m | \psi_\mu^{N+1} \rangle \quad (2.114)$$

onde  $|\psi_\mu^{N+1}\rangle$  são os autoestados de  $H_{N+1}$ , e  $|\phi_m\rangle$  são os orbitais de espalhamento, e  $|\chi_m\rangle$  são os funções do espaço de configurações e a soma percorre todas essas funções que

pertencem ao espaço SE da Eq.(2.101). Esses orbitais são representações adequadas dos estados ressonantes, que auxiliam na caracterização qualitativa das ressonâncias, e seus autovalores correspondem a uma estimativa para energia. Esses orbitais também são chamados de orbitais de Dyson, que são definidos pela sobreposição entre as funções de onda do estado de  $N$  elétrons e do estado de  $N+1$  elétrons, resultando em uma função de onda de uma partícula [46].

Por fim, também é possível estimar a energia de uma ressonância de forma usando relações empíricas de escala. Esse tipo de relação serve para relacionar a energia da ressonância de forma obtida experimentalmente, com a energia do orbital vazio relacionado, que é obtido com cálculos de estrutura eletrônica. Geralmente buscamos uma relação da seguinte forma [47]:

$$VAE = m \times VOE + b \quad (2.115)$$

em que VAE (do inglês, *Vertical Attachment Energy*) é a energia da ressonância, VOE (do inglês, *Virtual Orbital Energy*) é a energia do orbital vazio e  $b$  e  $m$  são os coeficientes que são ajustados de acordo com o conjunto de dados disponíveis. Usando um conjunto de moléculas de uma mesma família em que se conheça a energia da ressonância, é então calculada a energia do orbital vazio responsável por aquela ressonância e com isso é possível se obter os parâmetros  $b$  e  $m$ . Com a relação empírica de escala obtida é possível usá-la para estimar a energia de ressonância de outras moléculas similares que para as quais não há dados experimentais [47].

# Capítulo 3

## O Ácido Salicílico

O ácido salicílico (AS) pertence a um grupo diversificado de compostos fenólicos de origem vegetal, caracterizados pela presença de um anel aromático contendo um grupo hidroxila ou seus derivados funcionais. Essas propriedades conferem aos compostos fenólicos um papel relevante, inclusive como agentes herbicidas [17, 48]. Nos últimos anos, o AS tem ganhado destaque na indústria farmacêutica, sendo amplamente empregado no tratamento da acne, devido às suas reconhecidas propriedades anti-inflamatórias [49]. Além disso, estudos recentes demonstraram que o AS é um potencial agente sensibilizador para a radioterapia no câncer cervical, podendo ser considerado uma estratégia terapêutica complementar para aprimorar os resultados do tratamento oncológico [50].

Podemos entender o ácido salicílico como uma combinação estrutural entre as moléculas de fenol e ácido fórmico, uma analogia que pode nos auxiliar a identificar a possível origem de determinadas ressonâncias. Neste capítulo, apresentaremos os resultados da seção de choque para o espalhamento de elétrons de baixa energia no AS, obtidos nas aproximações estático-troca e estático-troca mais polarização. Além disso, esses resultados serão comparados com os dados experimentais das ressonâncias de ETS reportados por A. M. Scheer e coautores [26], bem como com os dados de ETS e DEA de S. A. Pshenichnyuk e A. Modelli [27].

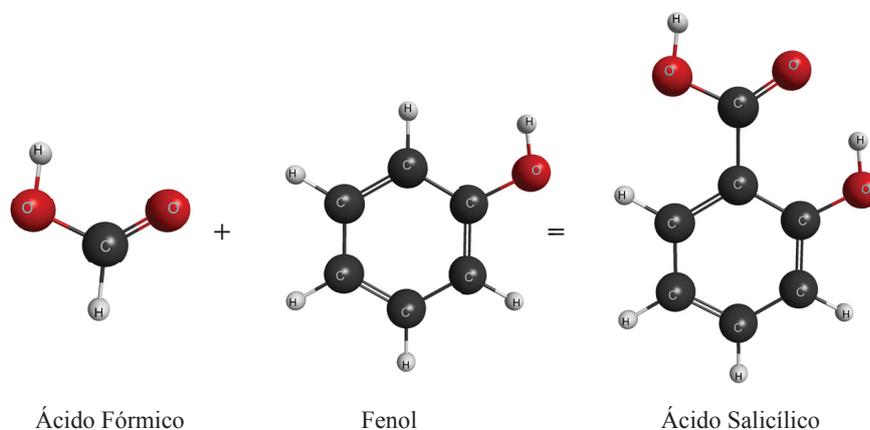


Figura 3.1: Representação do ácido fórmico e do fenol, bem como, de forma simplificada, a maneira como se combinam para compor o ácido salicílico.

Os cálculos foram todos feitos considerando a aproximação de núcleos fixos de Born-Oppenheimer, e o ácido salicílico da Figura 1.2 e 3.1 está com a geometria otimizada

usando o método Hartree-Fock com a função de base 6-31G( $d$ ) no grupo pontual  $C_s$ , utilizando o pacote computacional GAMESS [51].

Utilizando a lei empírica de escala  $VAE = (VOE - 2, 12)/1, 87$  eV, obtida por A. M. Scheer e coautores [26] foi possível obter uma estimativa para os valores das ressonâncias  $\pi^*$ . Os resultados que obtivemos foram:  $\pi_1^*$  (LUMO) com 0,20 eV,  $\pi_2^*$  (LUMO+1) com 1,07 eV,  $\pi_3^*$  (LUMO+3) com 2,31 eV e  $\pi_4^*$  (LUMO+9) com 4,58 eV. Esses resultados também estão dispostos na Tabela 3.4 para comparação com os resultados obtidos com o método SMC.

Então foram realizados os cálculos de espalhamento usando o método SMC, implementado com pseudopotenciais de G. B. Bachelet e coautores [25], que foram usados para descrever os elétrons de caroço e, para os elétrons de valência foram usadas funções gaussianas cartesianas geradas de acordo com a referência [42]. Foram usadas cinco funções do tipo  $s$ , cinco funções do tipo  $p$  e duas funções do tipo  $d$  para cada átomo de Carbono e Oxigênio, os expoentes dessas funções estão na Tabela 3.1, ficamos então com a base  $5s5p2d$  para esses átomos. E na Tabela 3.2 estão apresentados os expoentes e os coeficientes das funções gaussianas cartesianas usadas nos hidrogênios [52]. Também aplicamos o procedimento de decomposição em valores singulares (SVD, do inglês *Singular Value Decomposition*), que ordena os autovalores da matriz de sobreposição e remove os  $m$  autovalores que sejam tão pequenos a ponto de gerar problemas numéricos [33].

Na aproximação estático-troca usamos os orbitais moleculares desocupados como orbitais de espalhamento para construir o espaço de configurações. Mas na aproximação estático-troca mais polarização, escolhemos orbitais virtuais modificados (MVOs, do inglês *Modified Virtual Orbitals*), mais compactos, gerados pelo operador de Fock com carga +4. Para construir o espaço de configurações usamos todos os 26 orbitais de valência como orbitais de buraco, enquanto os primeiros 31 MVOs foram usados como orbitais de partícula e de espalhamento. Isso resultou em 13300 configurações para a simetria  $A'$  e 12016 configurações para a simetria  $A''$ . Em ambas as aproximações utilizamos SVD 2 para a simetria  $A'$  e para a simetria  $A''$  não foi utilizado SVD.

Tabela 3.1: Tabela com os expoentes das funções Gaussianas cartesianas usadas nos cálculos para átomos de Carbono e Oxigênio. Unidades em  $1/a_0$ .

		Expoentes	
		C	O
Tipo $s$		12,49628	16,05878
		2,470286	5,920242
		0,614028	1,034907
		0,184028	0,316843
		0,039982	0,065203
Tipo $p$		5,228869	10,14127
		1,592058	2,783023
		0,568612	0,841010
		0,210326	0,232940
		0,072250	0,052211
Tipo $d$		0,603592	0,756793
		0,156753	0,180759

As funções gaussianas cartesianas descrevem bem as interações de curto alcance, mas o método SMC representa de forma inadequada as interações de longo alcance entre

Tabela 3.2: Tabela com os expoentes e os coeficientes das funções Gaussianas cartesianas usadas nos cálculos para o Hidrogênio. Unidades em  $1/a_0$ .

Hidrogênio		
	Expoente	Coeficiente
Tipo $s$	13,3615	0,130844
	2,0133	0,921539
	0,4538	1,00
	0,1233	1,00
Tipo $p$	1,00	1,00

o elétron incidente e o momento de dipolo elétrico da molécula e pelo nossos cálculos o AS tem um momento de dipolo de 2,39 D. Para resolver esse problema usamos o procedimento *Born-Closure* descrito anteriormente, no qual as ondas parciais com maior momento angular (acima de um valor de  $\ell_{\text{SMC}}$  de corte escolhido) são calculadas dentro da primeira aproximação de Born, enquanto as ondas parciais com menor momento angular são descritas pelo método SMC. O  $\ell_{\text{SMC}}$  foi escolhido para que os resultados corrigidos e não corrigidos da seção de choque diferencial fiquem iguais nos ângulos médios e grandes. O  $\ell_{\text{SMC}}$  para cada regime de energia usado no presente cálculo pode ser encontrado na Tabela 3.3. Vale a pena notar que o procedimento *Born-Closure* não afeta a posição das ressonâncias, apenas a magnitude das seções de choque.

Tabela 3.3: Valores de  $\ell_{\text{SMC}}$  usados no procedimento Born-Closure. Energias em eV.

$\ell_{\text{SMC}}$	Energias	$\ell_{\text{SMC}}$	Energias
1	0,01 a 0,34	6	4,00 a 5,70
2	0,35 a 1,29	7	5,80 a 7,30
3	1,30 a 1,70	8	7,40 a 13,0
4	1,80 a 2,00	9	14,0 a 15,0
5	2,10 a 3,90		

Na Figura 3.2 temos a seção de choque integral (ICS, do inglês *Integral Cross Section*) e a seção de choque de transferência de momento (MTCS, do inglês *Momentum Transfer Cross Section*) calculadas nas aproximações SE e SEP, e na aproximação *Born-Closure* abreviada aqui de SEP + Born, no qual leva em conta o longo alcance da interação do potencial do dipolo da molécula com os elétrons. Nessa figura também são apresentados resultados da seção de choque do fenol [53] e do ácido fórmico [29], ambos também obtidos com o método SMC.

Na Figura 3.2 é possível notar que temos algumas estruturas pronunciadas nas duas aproximações SE e SEP. Na aproximação SE temos a formação de estruturas ressonantes em 1,9 eV, 4,3 eV e 5,6 eV, e uma estrutura mais larga em torno de 10 eV. Agora considerando os efeitos da distorção da nuvem eletrônica devido ao elétron incidente na aproximação SEP, é possível notar que as ressonâncias são deslocadas para energias mais baixas, estando agora em 0,023 eV, 1,27 eV, 3,60 eV e 6,80 eV, respectivamente. Na aproximação SEP temos algumas estruturas em energias mais altas, essas estruturas são pseudo-ressonâncias, que são estruturas não físicas relacionadas a canais de espalhamento que são energeticamente acessíveis, mas tratados como fechados na aproximação elástica. Quando adicionamos o procedimento *Born-Closure*, a magnitude da seção de choque

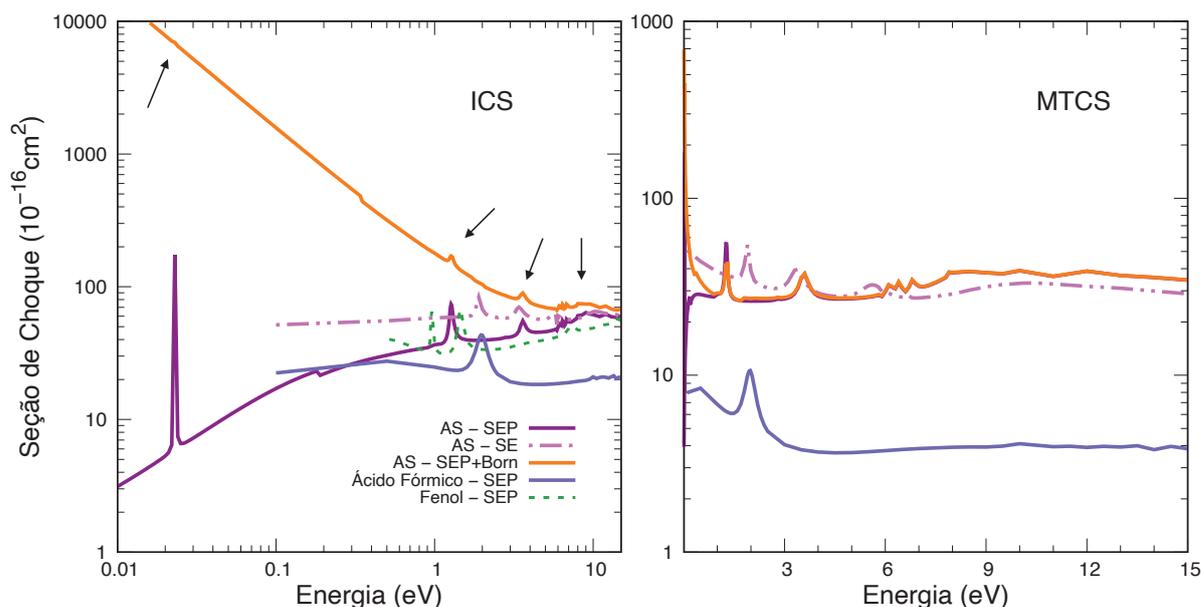


Figura 3.2: Seção de choque integral (ICS) e transferência de momento (MTCS) para o espalhamento elástico de elétrons pelo ácido salicílico. As setas indicam as ressonâncias na seção de choque integral da curva SEP + Born do ácido salicílico, que estão mascaradas pelo procedimento *Born-Closure*.

integral aumenta drasticamente no regime de baixas energias mas a posição das ressonâncias de forma se mantém a mesma, como já era esperado.

Para observar de forma mais clara as estruturas ressonantes que estão na seção de choque integral, apresentamos na Figura 3.3 a decomposição por simetrias da seção de choque integral de acordo com o grupo pontual  $C_s$  nas aproximações SE e SEP. Na simetria  $A'$ , temos uma estrutura mais larga em torno de 12 eV na aproximação SE, que se move para aproximadamente 9 eV na aproximação SEP. Na simetria  $A''$ , podemos ver quatro estruturas mais bem definidas, com a última sendo mais larga na aproximação SE. Agora para a aproximação SEP, temos três estruturas bem definidas, enquanto a quarta que está em torno de 6 eV apresenta uma sobreposição com pseudo-ressonâncias, isso sugere que estados eletronicamente excitados desempenham algum papel nessa ressonância específica e que pode ocorrer uma mistura entre a ressonância de forma e a ressonância de caroço excitado, tema que será discutido mais adiante.

Na Figura 3.4, são apresentadas as seções de choque correspondentes à simetria  $A''$ , separadas por ressonância, acompanhadas de suas respectivas autofases. Em (a), observa-se um aumento abrupto da autofase em aproximadamente  $\pi$  na posição da ressonância previamente identificada, comportamento característico de estados ressonantes [35]. As demais ressonâncias exibem a mesma característica. A autofase referente à última ressonância não é apresentada, uma vez que, devido à presença de pseudo-ressonâncias na região, a identificação clara da estrutura ressonante torna-se inviável.

Da literatura temos resultados teóricos obtidos com o método SMC para as moléculas de fenol [28, 53] e ácido fórmico [29]. Comparando esses resultados notamos que temos comportamentos similares, como mostrado na Figura 3.2. O fenol tem três ressonâncias do tipo  $\pi^*$  reportadas e o ácido fórmico tem uma ressonância  $\pi^*$ . Para ambos também se é esperada uma ressonância do tipo  $\sigma^*(\text{OH})$ , mas não é perceptível na seção de choque. Como o AS pode ser visto como um fenol mais um ácido fórmico, temos que as ressonâncias do AS podem ser relacionadas com as ressonâncias dessas duas moléculas,

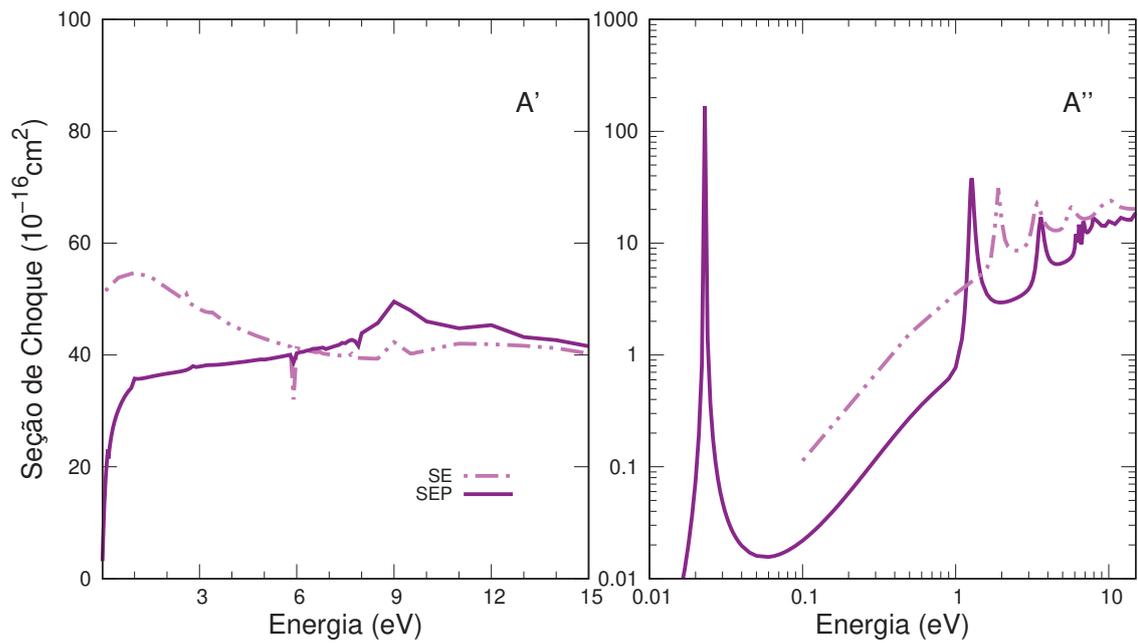


Figura 3.3: Decomposição das simetrias da seção de choque integral de acordo com o grupo pontual  $C_s$ .

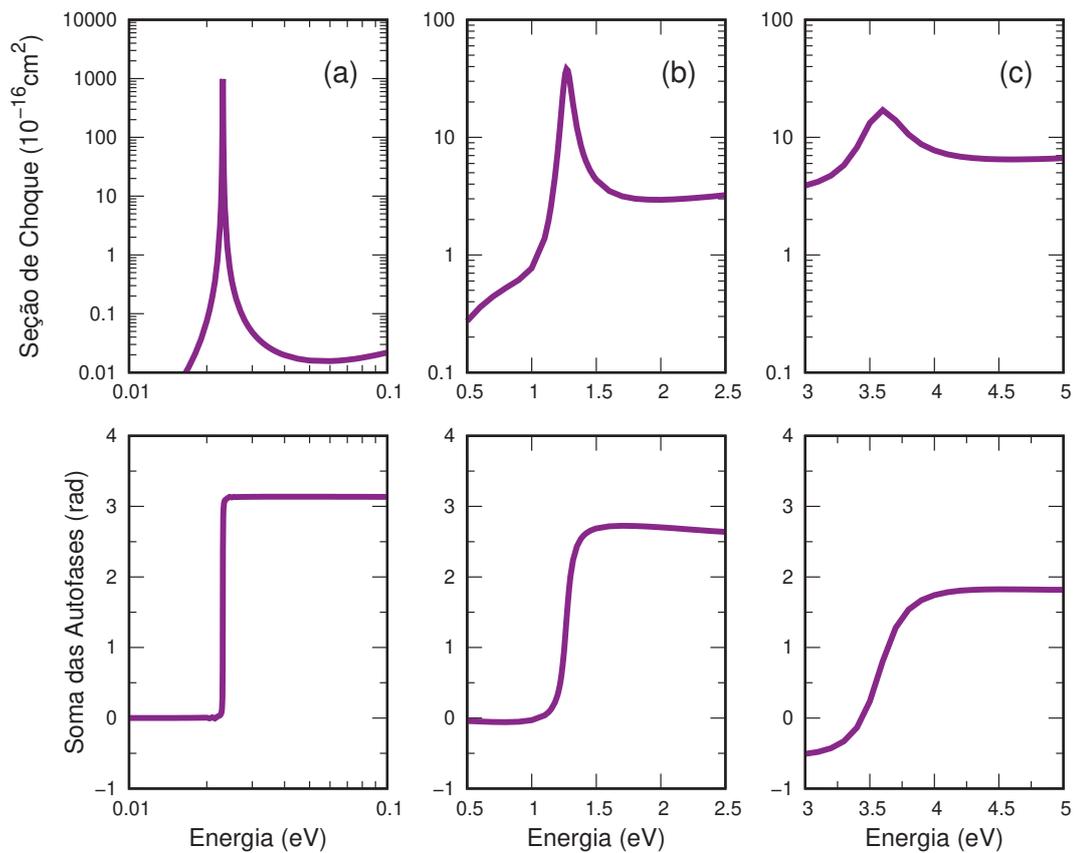


Figura 3.4: Soma das autofases do ácido salicílico. No painel superior, a seção de choque da simetria  $A''$  é apresentada, destacando as regiões das ressonâncias (a)  $\pi_1^*$ , (b)  $\pi_2^*$  e (c)  $\pi_3^*$ . No painel inferior, são exibidas as soma das autofases correspondentes a essas ressonâncias.

embora deslocadas em energia. Os orbitais ressonantes do ácido salicílico, fenol e ácido fórmico estão apresentados na Figura 3.5. Para o fenol e o ácido fórmico, os cálculos foram realizados utilizando a mesma base empregada no caso do ácido salicílico no cálculo de estrutura eletrônica usando HF/6-31G(*d*). Ao olhar a Figura 3.5 notamos que o orbital ressonante do AS  $\pi_2^*$  está relacionado com o orbital  $\pi_1^*$  do fenol e os picos de energia são parecidos, com resultados experimentais do AS em 1,15 e 1,11 eV [26,27], e para o fenol de 1,01 eV [54]. Já os orbitais ressonantes  $\pi_1^*$  e  $\pi_3^*$  do AS parecem ser uma superposição do orbital  $\pi_2^*$  do fenol com fortes contribuições do grupo carboxila. Acontece que, dependendo da fase das contribuições, a ressonância é estabilizada e ou desestabilizada, a ressonância  $\pi_2^*$  do fenol foi calculada em 1,33 eV, e nos nossos cálculos para o AS temos as ressonâncias de  $\pi_1^*$  e  $\pi_3^*$  em 0,023 e 3,60 eV, respectivamente. A ressonância  $\pi_4^*$  do AS é fortemente relacionada com a ressonância  $\pi_3^*$  do fenol, mas com alguma contribuição também do grupo carboxila.

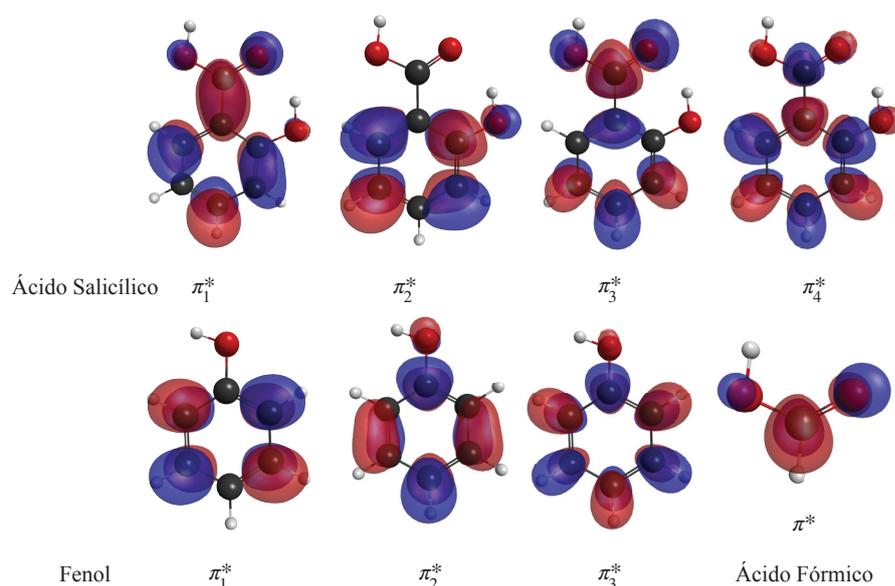


Figura 3.5: Orbitais moleculares do ácido salicílico, fenol e ácido fórmico obtidos com cálculos de estrutura eletrônica.

A Tabela 3.4 apresenta os resultados para o ácido salicílico nas duas aproximações, juntamente com a comparação com os dados experimentais. A fim de investigar essas ressonâncias, diagonalizamos o Hamiltoniano de espalhamento no espaço de configurações do cálculo SEP, seus autovalores também estão exibidos na Tabela 3.4 que estão relacionados com os orbitais moleculares da Figura 3.6. Podemos notar que a diagonalização do hamiltoniano está em concordância com os orbitais moleculares obtidos anteriormente apenas com cálculos de estrutura eletrônica da Figura 3.5. Ao compararmos nossos resultados com os dados experimentais, observamos que a segunda ressonância apresenta um bom acordo com os valores experimentais, a primeira ressonância está supercorrelacionada, e a terceira e a quarta ressonâncias são superestimadas. Isso acontece porque temos quatro ressonâncias  $\pi^*$  em uma única simetria o que acaba tornando essa descrição mais difícil.

É um fato conhecido que a ressonância  $\pi^*$  de maior energia no benzeno e seus derivados possuem um caráter misto, combinando uma ressonância de forma com uma ressonância de carço excitado [55]. Isso foi investigado para a pirazina por C. Winstead e V. McKoy [56, 57] através de cálculos de estrutura eletrônica e espalhamento de elétrons.

Tabela 3.4: Tabela com as posições das ressonâncias (em eV) nos cálculos SE e SEP em comparação os dados experimentais do ácido salicílico.

Orbital	SE	SEP	VAE	Autovalores $H_{N+1}$	ETS [26]	ETS [27]
$\pi_1^*$	1,9	0,023	0,20	0,073	0,17	0,2
$\pi_2^*$	4,3	1,27	1,07	1,28	1,15	1,11
$\pi_3^*$	5,6	3,6	2,31	3,51	2,39	2,44
$\pi_4^*$	10,2	6,8	4,58	6,09	4,4	4,5

Realizando um procedimento semelhante que C. Winstead e V. McKoy [56] onde fizemos um cálculo de interação de configurações com excitações simples e duplas (CISD, do inglês *Configuration Interaction with singles and doubles*) para o ânion usando a base 6-311+G(1d,1p) na geometria do estado fundamental da molécula neutra. Essa geometria foi otimizada no nível Hartree-Fock usando essa mesma base, utilizando GAMESS [51]. O espaço ativo no cálculo CISD incluiu 6 orbitais moleculares ativos duplamente ocupados, 1 orbital molecular simplesmente ocupado (SOMO, do inglês *Singly Occupied Molecular Orbital*) da simetria  $A''$  e 3 orbitais desocupados também da simetria  $A''$ , todos com característica  $\pi^*$ . Então calculamos as energias para os primeiros 4 estados do ânion dessa simetria. O estado fundamental, o primeiro e segundo estados excitados, que correspondem às ressonâncias  $\pi_1^*$  a  $\pi_3^*$ , apresentam contribuições maiores típicas de ressonâncias de forma. Os estados fundamental e o primeiro estado excitado têm contribuição majoritária (com coeficiente de 0,93) de configurações correspondentes ao elétron extra no SOMO e no orbital LUMO, respectivamente. No caso do segundo estado excitado, a principal contribuição vem de uma configuração correspondente ao elétron extra no LUMO+1 (coeficiente de 0,76). No entanto, o terceiro estado excitado do ânion, que corresponde à ressonância  $\pi_4^*$ , apresenta contribuição majoritária de configurações que envolvem a excitação de um elétron a partir de um dos orbitais duplamente ocupados (com coeficientes de 0,53 e -0,47), além de uma pequena contribuição de uma configuração de ressonância de forma (coeficiente de 0,30). Os resultados dos cálculos CISD sustentam o caráter misto da ressonância  $\pi_4^*$ , combinando características de uma ressonância de forma e uma ressonância de caroço excitado.

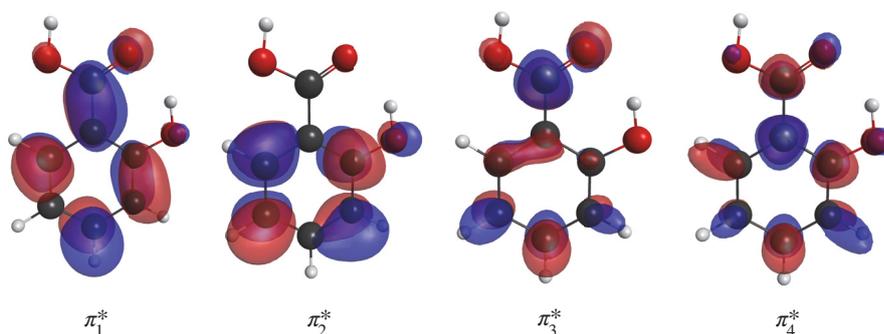


Figura 3.6: Orbitais moleculares do ácido salicílico obtidos a diagonalização do Hamiltoniano na base de configurações usada no cálculo SMC.

No experimento de DEA de S. A. Pshenichnyuk e A. Modelli [27] foi reportado a produção de fragmentos a partir da colisão de elétrons com o ácido salicílico. No regime de baixas energias, o principal canal de dissociação observado corresponde à formação das espécies  $[M-H]^-$  e  $[M-H_2]^-$ , em torno de 1 eV. Essas espécies referem-se à molécula

de ácido salicílico com a perda de um e dois átomos de hidrogênio, respectivamente. A ressonância  $\pi_2^*$  foi dada como a responsável pela formação desses fragmentos devido a sua energia estar próxima à da energia desses fragmentos no espectro do DEA. De acordo com os autores, a desidrogenação do ânion molecular pode ter ocorrido por dois caminhos: pode ser um caminho de dissociação indireto, associado com o acoplamento entre as ressonâncias  $\pi^*$  e  $\sigma^*$  através de uma flexão fora do plano levando a quebra da ligação O–H, ou então por uma dissociação direta associada com a formação da ressonância  $\sigma^*$ . Nos nossos cálculos a ressonância  $\sigma^*$  não é clara, porém no ácido fórmico o mecanismo direto é mais favorecido [58]. Assim, para avaliar qual mecanismo é responsável pela perda de um átomo de hidrogênio, seriam necessários cálculos mais detalhados ao longo da coordenada reativa.

Os dois hidrogênios associados com a espécie  $[M-H_2]^-$  formados por volta de 1 eV foram especulados terem vindo dos grupos carboxila e OH [27]. Devido a sua proximidade em energia com a da ressonância  $\pi_2^*$  foi atribuída a ela a formação desse fragmento. No entanto, essas vias de dissociação precisam ser investigadas de forma mais abrangente para fornecer respostas definitivas.

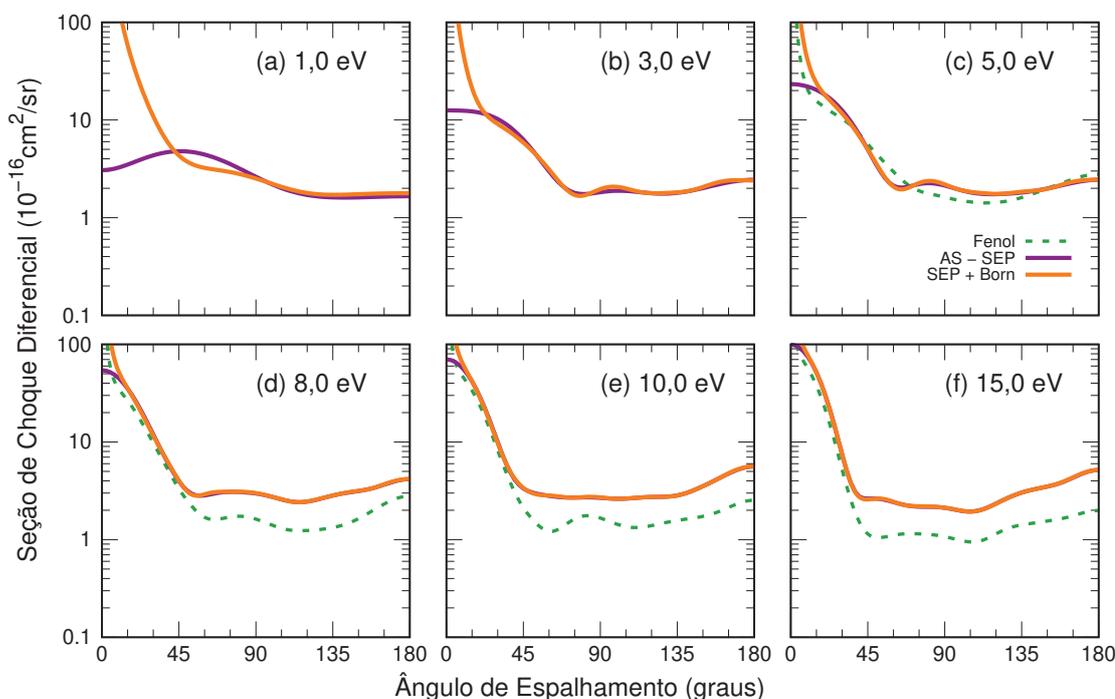


Figura 3.7: Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico de elétrons pelo ácido salicílico. Os resultados de R. F. da Costa e coautores [28] foram calculados em diferentes níveis de acoplamento multicanal em (c) 3 canais-SEP; (d) 13 canais-SEP; (e) 21 canais-SEP; (f) 23 canais-SEP.

As seções de choque diferenciais na aproximação SEP e SEP + Born são apresentadas na Figura 3.7 junto com resultados do fenol de um cálculo multicanal na aproximação SEP, fornecidos por R. F. da Costa e coautores [28]. Incluir as interações de longo alcance de elétron-molécula afetam mais a magnitude da seção de choque diferencial a baixos ângulos, então já era esperado que as curvas SEP e SEP + Born da Figura 3.7 tivessem comportamentos semelhantes em maiores ângulos. A comparação qualitativa das seções de choque diferenciais para as duas moléculas mostram bom acordo, principalmente para altas energias. Quantitativamente, as seções de choque para ácido salicílico são maiores do que as do fenol em quase todos os ângulos de espalhamento. Embora isso possa ser

explicado pelos diferentes tamanhos moleculares, notamos que os cálculos realizados por R. F. da Costa e coautores [28] levam em consideração o efeito de acoplamento multicanal. Esse efeito considera a competição de fluxo entre os canais elásticos e inelásticos, que é responsável por diminuir a magnitude das seções de choque elásticas. Assim, a diferença em magnitude está relacionada, principalmente, ao nível de aproximação em que os cálculos foram realizados.

Os resultados para o ácido salicílico foram publicados, em colaboração com o Me. Pedro A. S. Randi, o Prof. Dr. Márcio H. F. Bettega e a Profa. Dra. Alessandra Souza Barbosa, no *The Journal of Physical Chemistry A*, em 28 de janeiro de 2025 [59].

---

# Capítulo 4

## Os Ácidos Clorossilicólicos

O estudo de derivados halogenados de moléculas de interesse biológico é amplamente explorado, por exemplo, na pesquisa biomédica de radiosensibilizadores utilizados no tratamento do câncer por radioterapia [60, 61]. Os clorossilicólicos apresentam propriedades semelhantes às do ácido salicílico, como ação anti-inflamatória, analgésica e antipirética; no entanto, também podem causar efeitos tóxicos ao organismo, incluindo o desenvolvimento de úlceras [62]. Além disso, o trabalho de L. Klepper [21] demonstrou que esses derivados possuem grande potencial para a formulação de herbicidas inibidores da fotossíntese. Diante disso, o estudo aprofundado dessas moléculas é fundamental não apenas para ampliar o conhecimento científico sobre suas propriedades químicas e biológicas, mas também pode possibilitar o desenvolvimento de aplicações terapêuticas e agrícolas mais seguras e eficazes.

Neste capítulo, apresentamos os resultados das seções de choque para o espalhamento elástico de elétrons de baixa energia pelos ácidos 5-clorossilicólico (A5CS), 4-clorossilicólico (A4CS) e 3-clorossilicólico (A3CS), obtidos nas aproximações SE, SEP e SEP + Born. Esses resultados são comparados aos dados experimentais de ETS reportados por A. M. Scheer e colaboradores [26], que incluem medições para os três isômeros, bem como aos dados de ETS e DEA apresentados por S. A. Pshenichnyuk e A. Modelli [27], referentes ao A5CS. Seguindo o mesmo procedimento adotado anteriormente para o ácido salicílico, no qual exploramos a analogia entre o fenol e o ácido fórmico, aplicamos aqui a mesma estratégia, utilizando o clorofenol e o ácido fórmico para fins comparativos. Além disso, incorporamos dados teóricos obtidos pelo método SMC para os clorofenóis, conforme reportado por F. Kossoski e M. T. do N. Varella [30], bem como dados experimentais de DEA publicados por R. V. Khatymov e coautores [31].

As geometrias dos ácidos clorossilicólicos, mostradas na Figura 1.5, foram otimizadas utilizando a teoria de perturbação de segunda ordem de Møller–Plesset (MP2), com o conjunto de base 6-31G(*d*) e considerando o grupo de simetria  $C_s$ , por meio do pacote computacional GAMESS [51].

Utilizando a lei empírica de escala,  $VAE = -1,4298 + (0,64795 \cdot VOE)$  eV, fornecida no artigo de Staley e Strnad [47], e calculando a otimização de geometria (MP2/6-31G(*d*)) e, posteriormente, um cálculo de energia (HF/6-31G(*d*)), obtivemos uma primeira estimativa para os valores das ressonâncias  $\pi^*$ . Já para a ressonância  $\sigma^*$  que está associada à ligação (C–Cl), utilizamos outra lei de escala, desenvolvida especificamente para essa ressonância com base em compostos contendo cloro [63],  $VAE = (VOE - 2,83)/1,11$  eV. Os resultados obtidos com as leis de escala estão dispostos nas Tabelas 4.3, 4.5 e 4.7, respectivamente. Observamos que para o primeiro estado já se sugere

a existência de um estado ligado para as três moléculas, o que será discutido na próxima seção. A segunda ressonância apresenta boa concordância com os dados experimentais disponíveis: 0,77 eV para o A5CS, 0,79 eV para o A4CS e 0,86 eV para o A3CS [26]. Por outro lado, as ressonâncias  $\pi_3^*$  e  $\pi_4^*$  apresentam valores ligeiramente superiores aos observados experimentalmente. No caso da ressonância  $\sigma_{C-Cl}^*$ , foi aplicada uma lei de escala específica [63], com a qual foi possível estimar o valor das ressonâncias, para o A5CS a estimativa foi de 2,18 eV, em boa concordância com o valor experimental de 2,10 eV. Para as outras duas moléculas, não há dados experimentais disponíveis para essa ressonância específica. Portanto, os resultados obtidos por meio das leis de escala já fornecem uma estimativa inicial das posições esperadas das ressonâncias em cada molécula. Os orbitais com as características ressonantes para o A5CS são apresentados na Figura 4.1. Para as outras moléculas, encontramos orbitais com características similares.

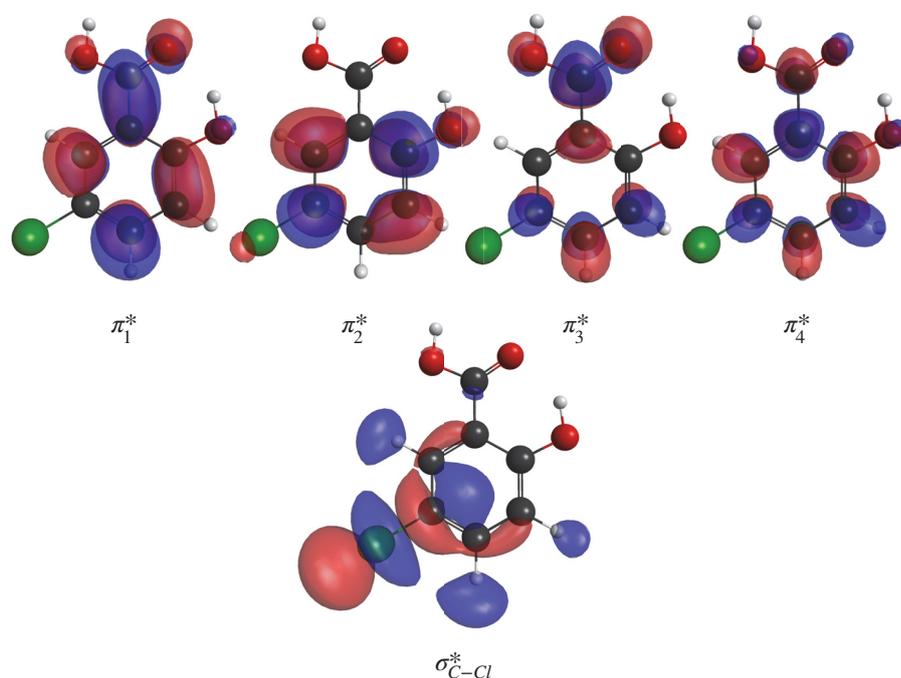


Figura 4.1: Orbitais moleculares do ácido 5-clorossalicílico obtidos através de cálculos de estrutura eletrônica.

Os cálculos de espalhamento foram realizados utilizando o método SMC implementado com pseudopotenciais [25], para representar os elétrons de valência usamos a mesma base de funções gaussianas utilizadas para o ácido salicílico, com a adição do átomo de cloro [42]. Portanto foi usada a base  $5s5p2d$  para cada átomo de Carbono, Oxigênio e Cloro, e os expoentes dessas funções estão na Tabela 3.1 e 4.1. A aproximação SE seguiu da mesma maneira usando os orbitais moleculares desocupados como orbitais de espalhamento para contruir o espaço de configurações. E na aproximação SEP utilizamos MVOs com carga +4. Para as três moléculas usamos todos os 29 orbitais de valência como orbitais de buraco e 31 MVOs de mais baixa energia como orbitais de partícula e de espalhamento.

Com essas considerações, para o A5CS, obteve-se um total de 14708 configurações para a simetria  $A'$  e 13424 configurações para a simetria  $A''$ . Para o A3CS, obteve-se um total de 14570 configurações para a simetria  $A'$  e para a 13668 para a simetria  $A''$ . E para o A4CS, foram geradas 14570 configurações para a simetria  $A'$  e 13668 para a simetria  $A''$ .

Tabela 4.1: Tabela com os expoentes das funções Gaussianas cartesianas usadas nos cálculos para o átomo de Cloro. Unidades em  $1/a_0$ .

Expoentes Cl	
Tipo <i>s</i>	9,284428
	1,845608
	0,449968
	0,170020
	0,008157
Tipo <i>p</i>	6,037205
	2,012401
	0,686842
	0,218056
	0,071193
Tipo <i>d</i>	1,611766
	0,328314

#### 4.1 Ácido 5-Clorossalicílico

Das três moléculas analisadas, o ácido 5-clorossalicílico apresenta o menor momento de dipolo, com um valor de 0,88 D obtido com o método SMC. No artigo de A. M. Scheer e coautores [26], foi reportado um momento de dipolo de 0,98 D para essa mesma molécula no qual utilizam cálculos de estrutura eletrônica. Dito isso, utilizamos também o procedimento *Born-Closure* para corrigir as seções de choque, e o  $\ell_{\text{SMC}}$  de cada regime de energia usados para o A5CS estão na Tabela 4.2. Utilizamos também o SVD 1 na representação irredutível  $A'$  enquanto na  $A''$  não aplicamos o SVD. Esse procedimento foi adotado da mesma forma nas duas aproximações.

Tabela 4.2: Valores de  $\ell_{\text{SMC}}$  usados no procedimento Born-Closure para o ácido 5-clorossalicílico. Energias em eV.

$\ell_{\text{SMC}}$	Energias	$\ell_{\text{SMC}}$	Energias
1	0,01 a 0,30	6	2,60 a 4,00
2	0,40 a 0,70	7	4,10 a 5,60
3	0,75 a 0,89	8	5,70 a 7,00
4	0,90 a 1,70	9	7,10 a 8,40
5	1,80 a 2,50	10	8,50 a 15,0

Na Figura 4.2, apresentamos a seção de choque integral e a seção de choque de transferência de momento, calculadas nas aproximações SE, SEP e SEP + Born. Na aproximação SE, observamos estruturas ressonantes em 1,7 eV, 3,1 eV e 5,4 eV, além de uma estrutura mais larga em torno de 10,3 eV. Ao incluir os efeitos de polarização, essas ressonâncias são deslocadas para energias mais baixas: 0,85 eV, 3,2 eV e aproximadamente 6 eV. Além disso, a primeira ressonância desaparece da seção de choque, o que sugere a possível existência de um estado ligado. O estado ligado indica que o ânion é mais estável que o estado fundamental da molécula neutra, mantendo o elétron incidente preso ao sistema em vez de devolvê-lo ao contínuo. Como essa molécula tem um momento de dipolo relativamente baixo, podemos ver que ao adicionar o procedimento *Born-Closure* a

magnitude da seção de choque muda em energias mais baixas. Já em energias maiores (acima de 4-5 eV) a magnitude da seção de choque com a correção do dipolo praticamente se sobrepõe ao cálculo SEP. Temos também na aproximação SEP algumas estruturas em energias mais altas, que novamente, como no ácido salicílico, são pseudo-ressonâncias que surgiram devido aos canais tratados como fechados na aproximação elástica.

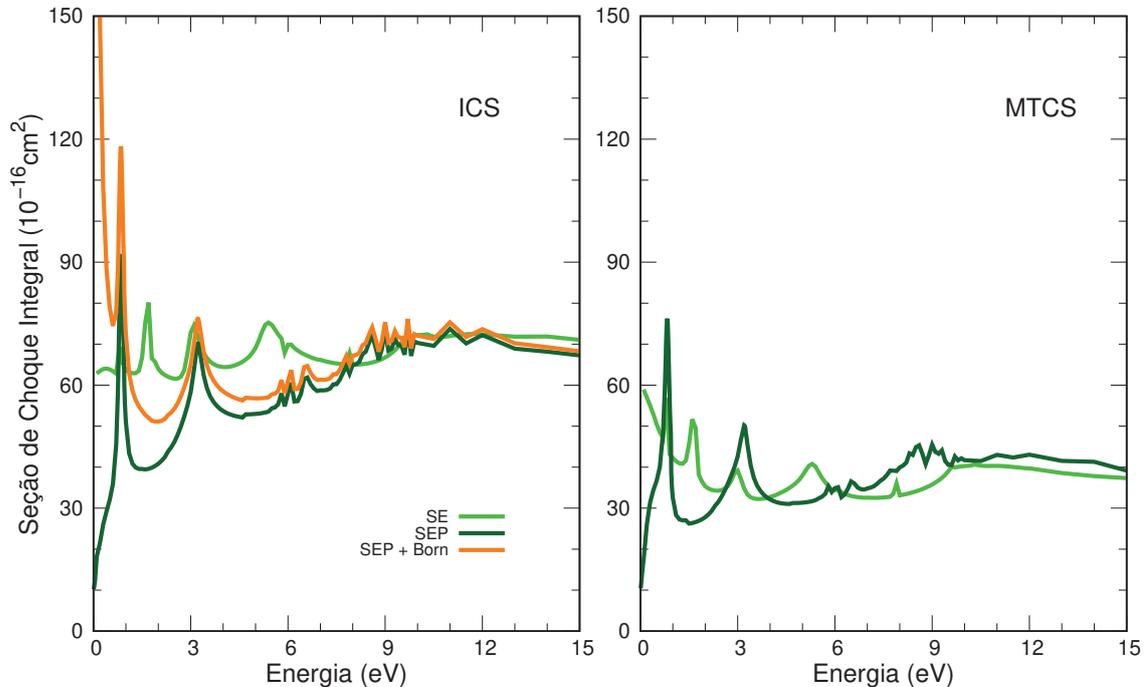


Figura 4.2: Seção de choque integral (ICS) e transferência de momento (MTCS) para o espalhamento elástico de elétrons pelo ácido 5-clorossalicílico.

Na Figura 4.3, apresentamos a decomposição das simetrias de acordo com o grupo pontual  $C_s$  nas aproximações SE e SEP. Na simetria  $A'$ , o cálculo SE revela duas estruturas distintas: uma em 5,3 eV e outra em torno de 11 eV. Com a inclusão dos efeitos de polarização no cálculo SEP, a primeira estrutura se torna mais evidente e é deslocada para 3,2 eV, enquanto a segunda se move para aproximadamente 9 eV. Na simetria  $A''$ , o cálculo SE revela quatro estruturas bem definidas. Além disso, próximo a 1 eV, observa-se um pequeno pico que não corresponde a uma estrutura ressonante, mas sim a uma instabilidade numérica. No cálculo SE o que era o primeiro pico desaparece da seção de choque do cálculo SEP, e temos duas estruturas bem definidas em 0,84 eV e 3,23 eV, enquanto a última apresenta uma sobreposição de pseudo-ressonâncias que está em torno de 5 eV. Com base na decomposição por simetrias apresentada na Figura 4.3, observa-se que a estrutura em aproximadamente 3,2 eV exibida na seção de choque integral do cálculo SEP, mostrada na Figura 4.2, é mais larga devido à sobreposição de duas contribuições: a estrutura em 3,2 eV da simetria  $A'$  e a estrutura em 3,23 eV da simetria  $A''$ . Essas correspondem, respectivamente, às ressonâncias  $\sigma_{C-Cl}^*$  e  $\pi_3^*$ .

A Tabela 4.3 apresenta os resultados para o ácido 5-clorossalicílico nas duas aproximações, juntamente com os dados experimentais. Além disso, para investigar essas ressonâncias, realizamos a diagonalização do Hamiltoniano de espalhamento no cálculo SEP, e seus autovalores também estão listados na Tabela 4.3. Nota-se que o estado ligado e ressonância  $\pi_4^*$  foram determinados apenas a partir dos autovalores da diagonalização.

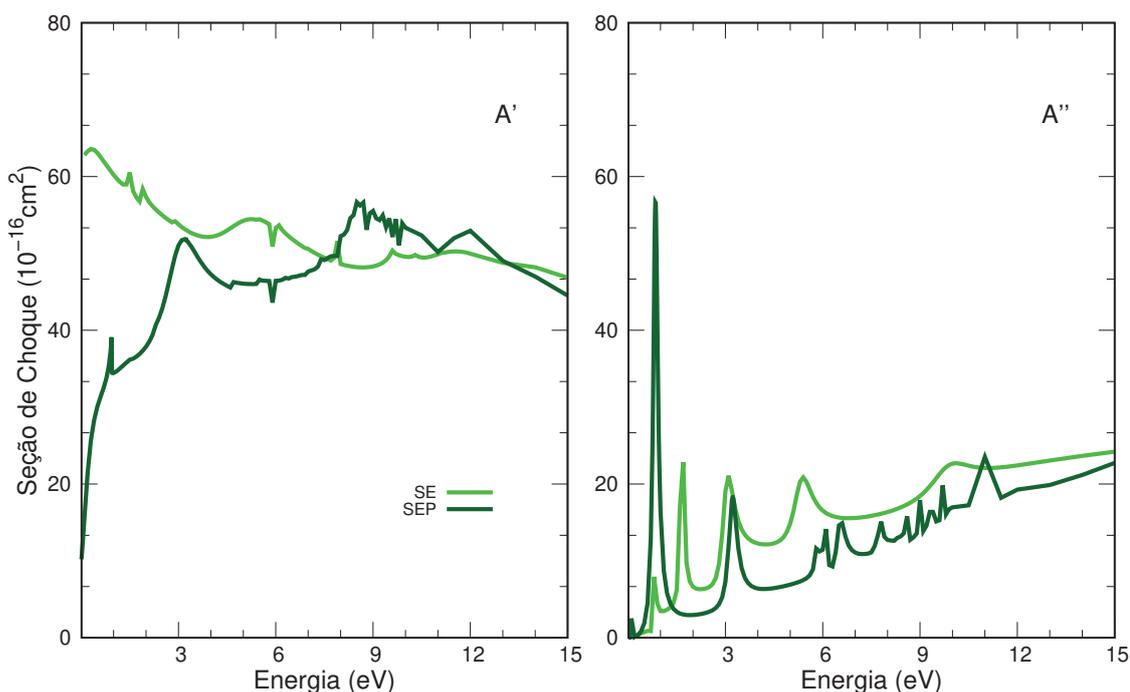


Figura 4.3: Decomposição de simetrias da seção de choque integral de acordo com o grupo pontual  $C_s$  para ácido 5-clorossalicílico.

O primeiro, por ser um valor negativo, indica um estado ligado, o que foi confirmado pela análise do orbital correspondente que possui característica  $\pi_1^*$ . No artigo de A. M. Scheer e coautores [26], a ressonância  $\pi_1^*$  também não foi observada para nenhum dos três compostos estudados, sendo sugerido que se trata de um estado ligado, com ânion estável e inacessível por ETS. Da mesma forma, S. A. Pshenichnyuk e A. Modelli [27] descrevem a primeira ressonância como estável e, no experimento de DEA, observaram um pico intenso em 0 eV, associado à formação do ânion  $[M-H]^-$ , com massa 172, que relacionaram com a ressonância  $\pi_1^*$ . Devido à presença de pseudo-ressonâncias na região da quarta ressonância na seção de choque, não é possível identificar a  $\pi_4^*$  com precisão analisando apenas a ICS, portanto indicamos uma faixa de energia de 6–7 eV na Tabela 4.3. Para caracterizar essa ressonância, foi necessário a análise através dos orbitais obtidos da diagonalização do Hamiltoniano dispostos na Figura 4.4, associando-a ao seu respectivo autovalor. No estudo de A. M. Scheer e coautores [26], a  $\pi_4^*$  apresentou um sinal fraco e difícil de localizar. Comparando os resultados teóricos com os experimentais, observamos o primeiro estado não foi detectado experimentalmente, o que reforça a identificação de um estado ligado. A segunda ressonância está em ótimo acordo com os dados experimentais, enquanto a terceira e a quarta ressonâncias apresentam maior divergência. Assim como no caso do ácido salicílico, persiste a dificuldade de descrever quatro ressonâncias dentro da mesma simetria, de modo que ao descrever com precisão uma ressonância, as demais ficam menos bem representadas.

É possível distinguir o pico da ressonância  $\sigma_{C-Cl}^*$  claramente na decomposição da simetrias da Figura 4.3, possibilitando obter o valor que está na Tabela 4.3. Além disso, também procedemos com a diagonalização do Hamiltoniano para a simetria  $A'$ . Encontramos o orbital molecular apresentado na Figura 4.4, que tem um autovalor de 2,81 eV. Esse orbital é bastante similar ao obtido através de cálculos de estrutura eletrônica para essa molécula, mostrada na Figura 4.1, e eles também são observados para os

Tabela 4.3: Tabela com as posições das ressonâncias (em eV) nos cálculos SE e SEP em comparação os dados experimentais do ácido 5-clorossalicílico.

Orbital	SE	SEP	VAE	Autovalores $H_{N+1}$	ETS [26]	ETS [27]	pCF [30]
$\pi_1^*$	1,7	—	-0,23	-0,28	N.O. <sup>a</sup>	N.O.	0,77
$\pi_2^*$	3,1	0,84	0,86	0,92	0,77	0,71	1,11
$\pi_3^*$	5,4	3,23	2,30	3,26	2,06	N.O.	5,79
$\pi_4^*$	10,1	6-7	5,01	5,83	N.O.	4,34	—
$\sigma_{C-Cl}^*$	5,3	3,20	2,18	2,81	N.O.	2,10	2,12

<sup>a</sup>Não observado experimentalmente.

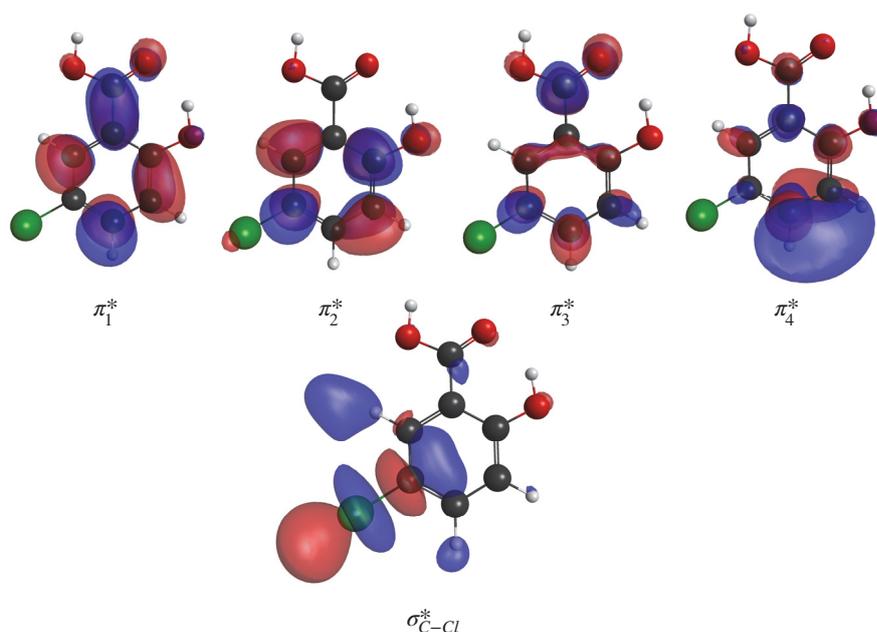


Figura 4.4: Orbitais moleculares do ácido 5-clorossalicílico obtidos com a diagonalização do Hamiltoniano na base de configurações usada no cálculo SMC.

clorofenóis [30]. S. A. Pshenichnyuk e A. Modelli [27] relataram um valor experimental de 2,10 eV, identificado nas medidas por apresentar um pico mais largo e não isolado. Ao não atribuírem um valor específico para a ressonância  $\pi_3^*$ , os autores sugerem uma possível sobreposição entre as ressonâncias  $\pi_3^*$  e  $\sigma_{C-Cl}^*$ .

Na literatura, encontram-se dados teóricos obtidos pelo método SMC para o clorofenol [30] e para o ácido fórmico [29]. Como essas moléculas apresentam estruturas parecidas, utilizamos seus resultados como referência. O para-clorofenol (pCF) é derivado do fenol, mostrado no capítulo anterior, com a substituição de um átomo de hidrogênio por um de cloro na posição 4. O para-clorofenol apresenta três ressonâncias do tipo  $\pi^*$  e duas do tipo  $\sigma^*$ , sendo uma delas associada à ligação (C–Cl) e a outra à ligação OH. Esta última apresenta o mesmo comportamento observado em outras moléculas que apresentam o ácido fórmico em sua composição [64]. A ressonância  $\sigma_{OH}^*$  também é sugerida para os ácidos clorossalicílicos nos cálculos de estrutura eletrônica, mas não são claramente visíveis nas seções de choque. Comparando nossos resultados com os dados teóricos do para-clorofenol apresentados por F. Kossoski e M. T. do N. Varela [30], observamos que o orbital ressonante  $\pi_2^*$  do A5CS está relacionado ao orbital ressonante  $\pi_1^*$  do para-clorofenol, com ressonâncias em 0,84 eV e 0,77 eV, respectivamente. Já os orbitais  $\pi_1^*$  e  $\pi_3^*$  do A5CS se assemelham a uma sobreposição do orbital  $\pi_2^*$  do para-clorofenol e do orbital  $\pi_1^*$  do ácido

fórmico, que contribui principalmente no grupo carboxila. Os valores das ressonâncias são -0,28 eV e 3,23 eV para o A5CS, 1,11 eV para o para-clorofenol, e 1,96 eV para o ácido fórmico [29]. Por fim, o orbital  $\pi_4^*$  do A5CS se assemelha ao orbital  $\pi_3^*$  do para-clorofenol, também com contribuições do ácido fórmico, apresentando ressonâncias próximas, em 5,83 eV e 5,79 eV, respectivamente.

Nos fragmentos produzidos no experimento de DEA realizado por S. A. Pshenichnyuk e A. Modelli [27], foi reportado o espectro de ressonâncias, bem como os canais de dissociação do ácido 5-clorossalicílico. No regime de baixas energias, os principais canais de dissociação após a captura do elétron incidente envolvem a formação das seguintes espécies:  $[M-H-Cl]^-$ , o fragmento  $Cl^-$ ,  $[M-H]^-$ , e  $[M-H_2]^-$ . A formação de  $[M-H-Cl]^-$  é particularmente eficiente, ocorrendo em baixas energias, desde próximo de zero até 1 eV. Esse sinal no DEA é referente ao pico com massa 136 que foi associado à perda de H e Cl independentes, sem ocorrer a formação de  $HCl^-$ . Esse processo de dissociação é relevante, pois pode gerar radicais e espécies reativas no meio biológico. O sinal mais intenso detectado no espectro de DEA em hidrocarbonetos substituídos por cloros em baixa energia é geralmente a formação do fragmento de  $Cl^-$ , mas nesse caso o sinal mais intenso foi a formação da espécie de  $[M-H-Cl]^-$ . Os outros três fragmentos mencionados,  $Cl^-$ ,  $[M-H]^-$  e  $[M-H_2]^-$  também foram detectados abaixo de 1 eV mas em menor intensidade. A perda dessas espécies ocorre em baixas energias, na faixa de 0–1 eV, onde se localiza a ressonância  $\pi_2^*$ . Também é observado um sinal em 0 eV correspondente à formação da espécie  $M^-$  com um pico de massa 172, com uma intensidade relativa significativa. Esse resultado indica que a  $\pi_1^*$ , identificada em nossos cálculos como um estado ligado, está de fato associada a um ânion estável, corroborando com a estabilidade da molécula após a captura de um elétron.

No artigo de R. V. Khatymov e coautores [31] no qual é feito um experimento de DEA para os clorofenóis, também foi observado para o para-clorofenol uma produção menos intensa, em relação aos outros isômeros, do fragmento  $Cl^-$  e o pico de massa referente à perda de  $[M-H-Cl]^-$ . Nesse caso a intensidade do ânion  $Cl^-$  para o para-clorofenol foi muito menos intenso (em 25-55 vezes) em comparação com os outros isômeros do clorofenol. No artigo os autores mencionam que esse efeito não pode ser explicado por uma baixa eficiência na captura de elétrons, pois a intensidade dos picos são comparáveis com os outros isômeros. Também foi notado que a intensidade desse pico tem uma forte dependência da temperatura, o que não acontece para os outros, em que há um comportamento constante.

A seguir, na Figura 4.5, é apresentada a seção de choque diferencial do A5CS em diversas energias para os cálculos SE, SEP e SEP + Born. Ao adicionar os efeitos de polarização com o cálculo SEP, podemos notar que, em baixas energias, existe uma diferença entre as curvas SE e SEP. À medida que a energia do elétron incidente aumenta, ele atravessa a molécula mais rapidamente, interagindo menos com ela; portanto, os efeitos de polarização passam a ter menor influência no espalhamento. Neste caso específico, observamos que as curvas SE e SEP + Born estão praticamente sobrepostas, com exceção dos baixos ângulos. Isso ocorre devido ao baixo momento de dipolo da molécula, de modo que o procedimento *Born-Closure* descreve essencialmente o que já havia sido capturado com o método SMC em ângulos maiores.

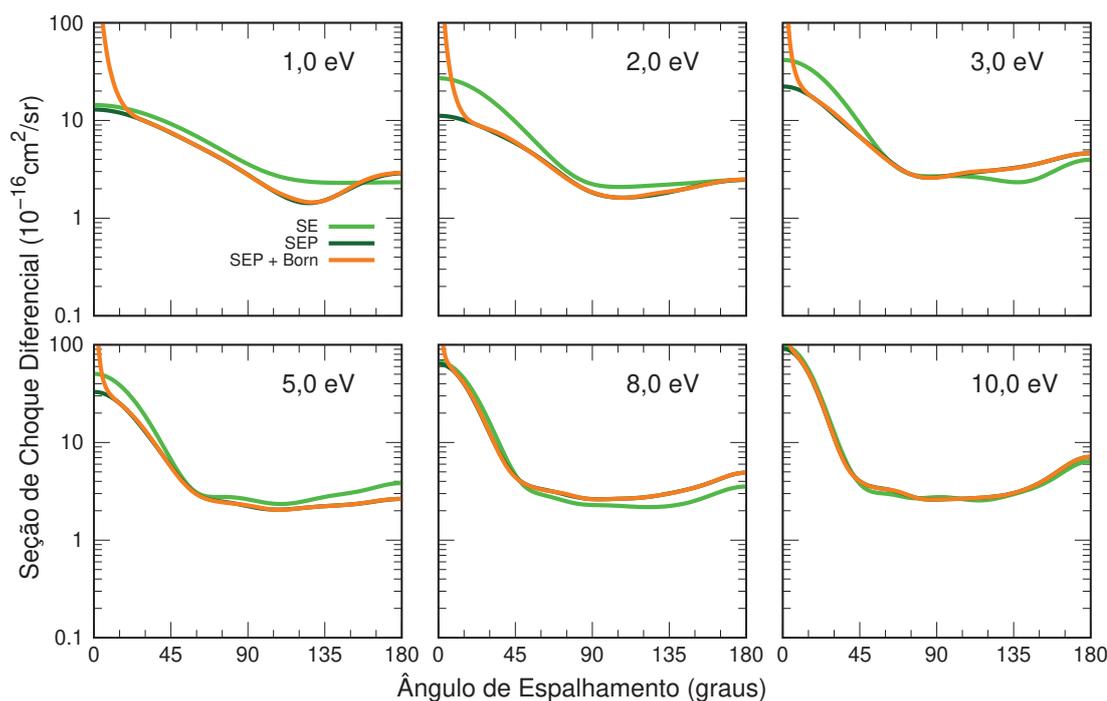


Figura 4.5: Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico de elétrons pelo ácido 5-clorossalicílico.

## 4.2 Ácido 3-Clorossalicílico

Inicialmente, seguimos o mesmo procedimento aplicado ao A5CS, usando a base de valência  $5s5p2d$ . No entanto, no artigo de A. M. Scheer e coautores [26], é mencionado que seria possível obter um estado ligado por dipolo (DBS, do inglês *Dipole-Bound State*) [65], devido ao momento de dipolo por eles obtido, de 4,05 D, ser superior ao valor crítico para a formação desse tipo de estado, de aproximadamente 2,5 D [66]. Esse estado ligado por dipolo é formado a partir da captura eletrônica pelo potencial de longo alcance dipolar, tem um caráter difuso e simetria  $\sigma$ . Portanto realizamos o procedimento reportado por P. Skurski e coautores [67] para a inclusão de funções difusas extras localizadas na região mais positiva do dipolo. Isso é feito porque o elétron incidente é capturado por um orbital molecular muito difuso centrado no polo positivo da molécula. Então adicionamos funções difusas extras do tipo  $4s4p$  no átomo de carbono 6 indicado na Figura 4.6, oposto ao grupo OH que está próximo à região mais positiva do dipolo da molécula, e os expoentes dessas funções foram gerados a partir de sucessivas divisões do expoente mais difuso da funções  $s$  e  $p$  da base de valência pela constante 4 [65, 67, 68]. Com essas considerações feitas, realizamos os cálculos de espalhamento no método SMC e obtivemos um momento de dipolo de 3,89 D, um valor bem acima do valor crítico de 2,5 D [66]. Na Tabela 4.4 estão listados os  $\ell_{SMC}$  de cada regime de energia utilizados no procedimento *Born-Closure*. Utilizamos também o SVD 2 na representação irredutível  $A'$  no cálculo SE, e SVD 3 no cálculo SEP, enquanto na  $A''$  não aplicamos o SVD.

Na Figura 4.7, são apresentadas a seção de choque integral e a seção de choque de transferência de momento, calculadas nas aproximações SE, SEP e SEP + Born. Na aproximação SE, a seção de choque exibe estruturas em 1,7 eV, 3,1 eV, 5,3 eV e uma estrutura mais larga, porém quase imperceptível, em torno de 10 eV. Já na aproximação SEP, identificam-se estruturas em 0,965 eV, 3,25 eV e uma estrutura larga em torno de 8 eV. Com a inclusão do procedimento *Born-Closure* nos cálculos de espalhamento, temos

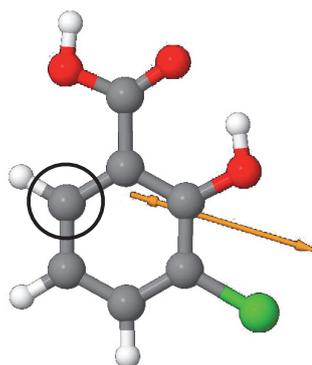


Figura 4.6: Representação do ácido 3-clorossilicólico, com o vetor do momento de dipolo indicado por uma seta laranja, apontando da região de menor densidade eletrônica (mais positiva) para a de maior densidade eletrônica (mais negativa). As funções difusas foram adicionadas na posição 6 do anel aromático, indicada por um círculo na imagem.

Tabela 4.4: Valores de  $\ell_{\text{SMC}}$  usados no procedimento Born-Closure para o ácido 3-clorossilicólico. Energias em eV.

$\ell_{\text{SMC}}$	Energias	$\ell_{\text{SMC}}$	Energias
1	0,10 a 0,85	6	3,60 a 4,50
2	0,86 a 0,97	7	4,60 a 5,30
3	0,98 a 1,80	8	5,40 a 7,90
4	1,90 a 3,20	9	8,00 a 8,80
5	3,21 a 3,50	10	8,90 a 15,0

uma correção no potencial do dipolo da molécula, e podemos ver que a curva SEP + Born tem um aumento de intensidade em relação à curva SEP, o pico em 0,965 eV ainda está presente mas com sinal pouco intenso na curva devido a escala logarítmica.

Na Figura 4.8, apresentamos a decomposição por simetrias nas aproximações SE e SEP, de acordo com o grupo pontual  $C_s$ . Na simetria  $A'$ , na aproximação SE, observa-se uma estrutura em 5,5 eV e outra mais larga, em aproximadamente 11 eV. Com a inclusão dos efeitos de polarização (aproximação SEP), essas estruturas são deslocadas para energias mais baixas, localizando-se em 3,5 eV e aproximadamente 9 eV. Na simetria  $A''$ , na aproximação SE, identificam-se estruturas ressonantes em 1,7 eV, 3,1 eV, 5,3 eV e 10 eV. Ao adotar a aproximação SEP, ocorre o mesmo comportamento observado para as duas moléculas discutidas anteriormente: há a formação de um estado ligado, e a primeira ressonância, anteriormente em 1,7 eV, desaparece da seção de choque. E percebe-se uma estrutura em aproximadamente 0,5 eV, atribuída à barreira de momento angular, correspondentes às ondas parciais  $l = 1$  e  $l = 2$ , fenômeno já observado em outros estudos como no espalhamento de pósitrons com o  $\text{CO}_2$  [69], espalhamento de elétrons de baixa energia para as halopirimidinas [70] e nitrometano [71]. Além disso, identificam-se estruturas em 0,97 eV, 3,24 eV e aproximadamente 6 eV, esta última também com a presença de pseudo-ressonâncias.

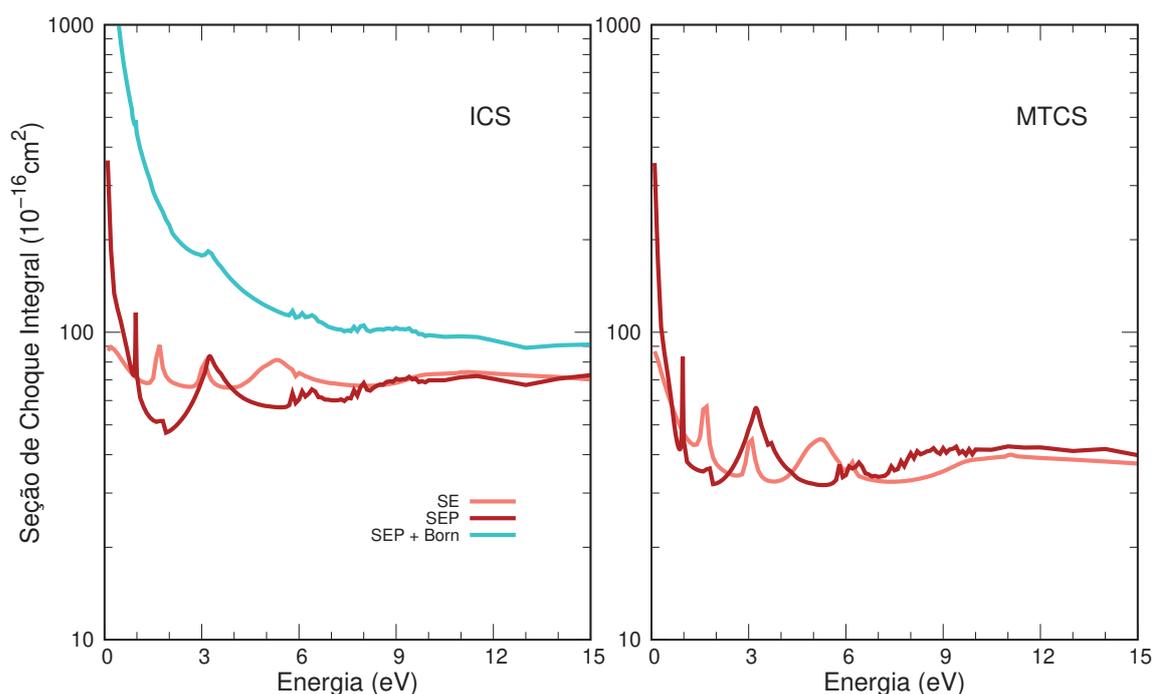


Figura 4.7: Seção de choque integral (ICS) e transferência de momento (MTCS) para o espalhamento elástico de elétrons pelo ácido 3-clorossalicílico.

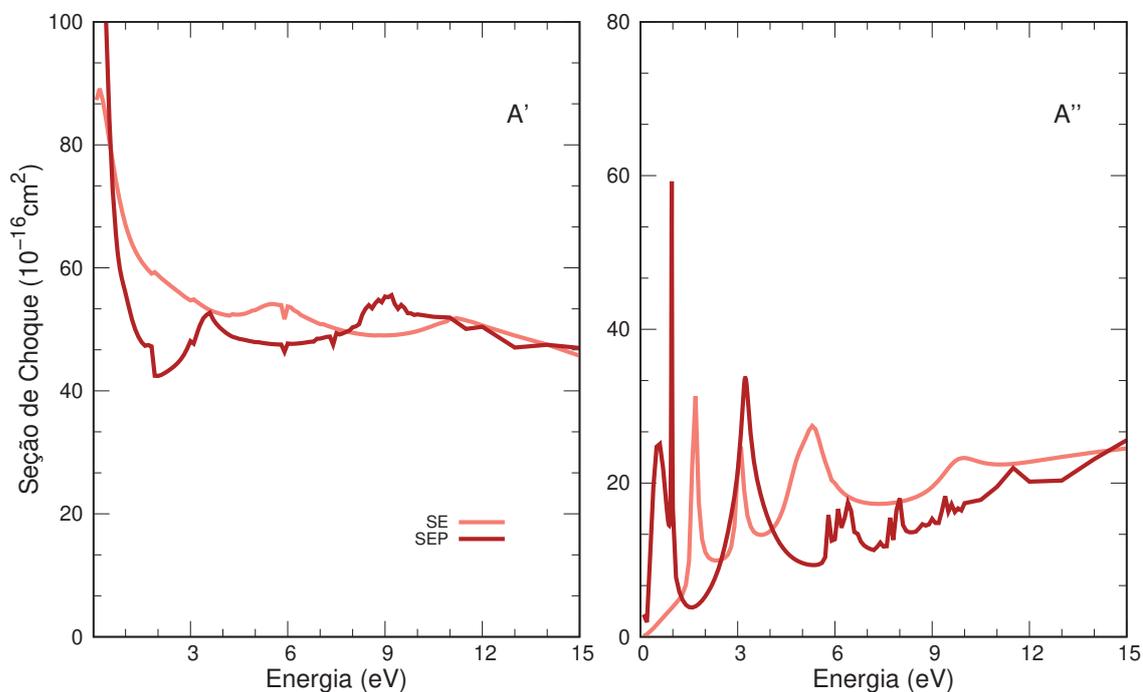


Figura 4.8: Decomposição em simetrias da seção de choque integral de acordo com o grupo pontual  $C_s$  para o ácido 3-clorossalicílico.

A Tabela 4.5 apresenta os resultados obtidos para o ácido 3-clorossalicílico nas aproximações SE e SEP, incluindo os autovalores  $H_{N+1}$  e os dados experimentais disponíveis. O estado ligado e a ressonância  $\pi_4^*$  foram determinados a partir da diagonalização do hamiltoniano, por meio da identificação de seus respectivos orbitais ressonantes dispostos na

Figura 4.9. O primeiro estado apresenta um valor negativo, o que indica a presença de um estado ligado. No artigo de A. M. Scheer e coautores [26], essa ressonância não é observada no experimento de ETS. Já as ressonâncias  $\pi_2^*$  e  $\pi_3^*$  apresentam valores experimentais de 0,86 eV e 2,8 eV, respectivamente, em bom acordo com os nossos resultados. A ressonância  $\pi_4^*$  não foi observada no experimento de ETS, e sua identificação na seção de choque é dificultada pela presença de pseudo-ressonâncias. Por esse motivo, indicamos uma faixa de energia entre 6 e 7 eV para essa ressonância, conforme os resultados do cálculo SEP apresentados na Tabela 4.5. Observamos que as ressonâncias  $\pi_3^*$  e  $\sigma_{C-Cl}^*$  possuem energias aproximadas e, como mostra a seção de choque integral na Figura 4.7, ocorre uma sobreposição entre elas.

Na Figura 4.9, são apresentados os orbitais moleculares do ácido 3-clorossalicílico obtidos através da diagonalização do Hamiltoniano de espalhamento e seus respectivos autovalores estão listados na Tabela 4.5. Os orbitais  $\pi_3^*$  e  $\pi_4^*$  apresentam estruturas mais difusas, diferente das esperadas e isso vem do fato de usarmos funções adicionais difusas nos cálculos de espalhamento.

Mantendo o mesmo padrão de comparação, utilizamos agora o orto-clorofenol (oCF) [30] e o ácido fórmico [29] como referências. O orto-clorofenol apresenta correspondência com as posições atômicas do ácido 3-clorossalicílico e possui três ressonâncias do tipo  $\pi^*$  e uma do tipo  $\sigma^*$ . Novamente, observamos uma relação entre os orbitais ressonantes do A3CS com os do orto-clorofenol e ácido fórmico, em que a ressonância  $\pi_2^*$  do A3CS está relacionada à ressonância  $\pi_1^*$  do orto-clorofenol, com valores de 0,97 eV e 0,64 eV, respectivamente. As ressonâncias  $\pi_1^*$  e  $\pi_3^*$  do A3CS estão associadas a uma sobreposição das ressonâncias  $\pi_2^*$  do orto-clorofenol e  $\pi_1^*$  do ácido fórmico, apresentando valores de -0,25 eV e 3,24 eV para o A3CS, 1,19 eV para o orto-clorofenol, e 1,96 eV para o ácido fórmico [29]. Por fim, a ressonância  $\pi_4^*$  do A3CS, com valor de 6,0 eV, se relaciona com a ressonância  $\pi_3^*$  do orto-clorofenol, com valor de 5,55 eV, também apresentando contribuições do ácido fórmico.

Tabela 4.5: Tabela com as posições das ressonâncias (em eV) nos cálculos SE e SEP em comparação os dados experimentais do ácido 3-clorossalicílico.

Orbital	SE	SEP	VAE	Autovalores $H_{N+1}$	ETS [26]	oCF [30]
$\pi_1^*$	1,7	—	-0,21	-0,25	N.O. <sup>a</sup>	0,64
$\pi_2^*$	3,1	0,97	0,89	1,03	0,86	1,19
$\pi_3^*$	5,3	3,24	2,30	3,03	2,8	5,55
$\pi_4^*$	10,0	6-7	5,60	6,00	N.O.	—
$\sigma_{C-Cl}^*$	5,0	3,5	2,27	3,06	N.O.	1,92

<sup>a</sup>Não observado experimentalmente.

Como mencionado no início desta seção, o momento de dipolo do A3CS excede o valor crítico, o que possibilita a existência de um estado ligado por dipolo (DBS). Nesse estado, o elétron incidente é capturado em um orbital difuso localizado na região mais positiva do dipolo. Ao realizarmos a diagonalização do Hamiltoniano de espalhamento no espaço de configurações apropriado, obtivemos um estado ligado com energia de -2,05 meV, o qual atribuímos ao DBS. O orbital correspondente a esse estado está apresentado na Figura 4.9.

O orbital ressonante  $\sigma_{C-Cl}^*$  também é apresentado na Figura 4.9, obtido na simetria  $A'$  com a aproximação SEP. A ressonância ocorre a 3,5 eV, conforme a seção de choque da Figura 4.8, e seu autovalor associado é 3,06 eV. O comportamento do orbital é semelhante ao observado para o orto-clorofenol [30].

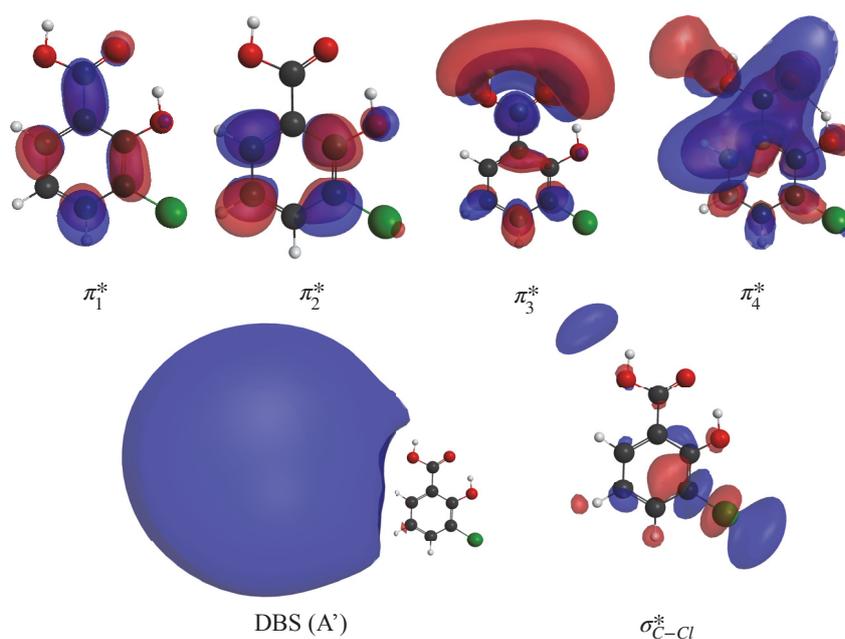


Figura 4.9: Orbitais moleculares do ácido 3-clorossilicólico obtidos com a diagonalização do Hamiltoniano na base de configurações usada no cálculo SMC. Na parte superior, são apresentados os orbitais virtuais associados às ressonâncias  $\pi^*$ . No canto inferior esquerdo, mostra-se o orbital difuso correspondente ao estado ligado (DBS); à direita, o orbital virtual associado à ressonância  $\sigma_{C-Cl}^*$ .

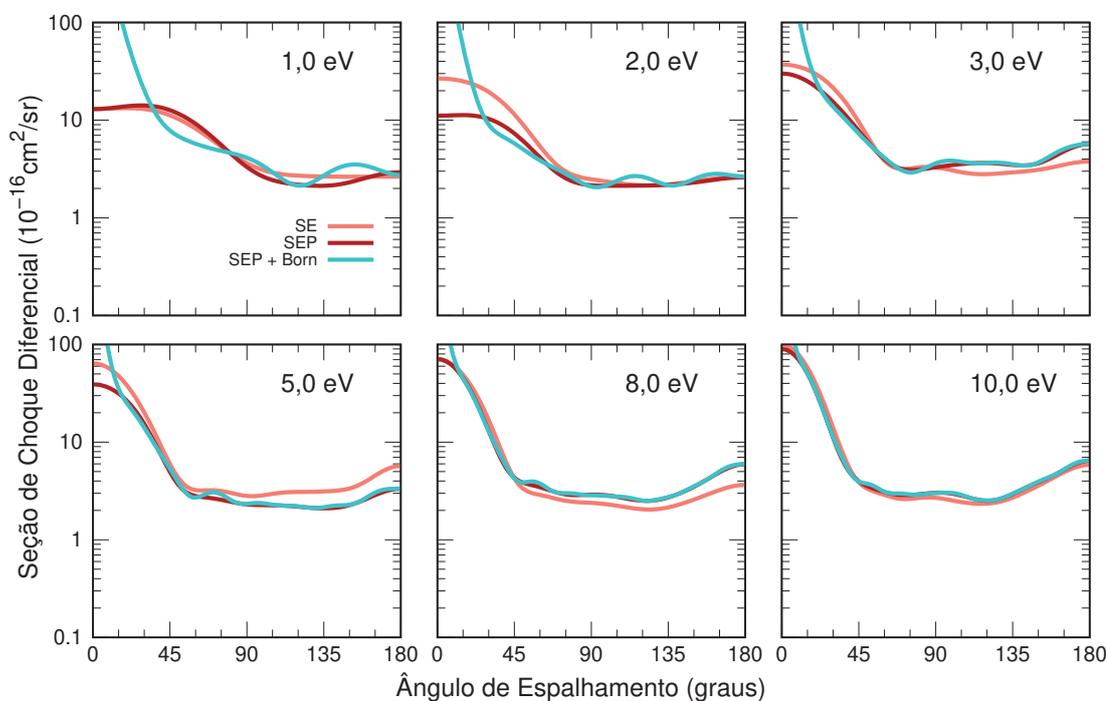


Figura 4.10: Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico de elétrons pelo ácido 3-clorossilicólico.

Na Figura 4.10, é apresentada a seção de choque diferencial do A3CS em diversas energias, considerando os cálculos nas aproximações SE, SEP e SEP + Born. Devido ao elevado momento de dipolo da molécula (3,89 D), a escolha dos valores de  $\ell_{\text{SMC}}$  em

cada ponto de energia representou uma tarefa particularmente desafiadora. Observa-se na Figura 4.10 que os resultados obtidos nas aproximações SE e SEP apresentam comportamentos semelhantes aos observados para as demais moléculas estudadas. Já a inclusão do termo de Born (SEP + Born) proporcionou uma boa descrição das seções de choque para energias acima de 3,0 eV. Em contrapartida, abaixo de 2,0 eV, nota-se um maior desvio entre as curvas, reflexo da forte interação entre o elétron incidente e o potencial gerado pelo momento de dipolo. Essa interação, mais relevante em baixas energias, não é completamente capturada apenas pelo método SMC, exigindo a adição de correções como o termo de Born para uma descrição mais precisa.

### 4.3 Ácido 4-Clorossalicílico

No artigo de A. M. Scheer e coautores [26] foi reportado um momento de dipolo de 2,86 D, no qual eles também mencionam a possibilidade da existência de um estado ligado por dipolo [65]. Portanto aqui também seguimos o procedimento utilizado para o A3CS com a base de valência  $5s5p2d$  e adicionamos funções difusas extras do tipo  $4s4p$  na região mais positiva do dipolo [65, 67, 68], no mesmo átomo de carbono do A3CS. No entanto, para essa molécula, não foi possível observar o estado ligado por dipolo. Ainda assim, optamos por manter essa função adicional nos cálculos seguintes, a fim de garantir uma descrição equivalente ao ácido 3-clorossalicílico. Com essa escolha de bases, realizamos os cálculos de espalhamento utilizando o método SMC e obtivemos um momento de dipolo de 2,7 D. Na Tabela 4.6 estão listados os  $\ell_{\text{SMC}}$  de cada regime de energia utilizados no procedimento *Born-Closure*. Utilizamos também o SVD 2 na representação irredutível  $A'$  enquanto na  $A''$  não aplicamos o SVD. Esse procedimento foi adotado da mesma forma nas duas aproximações.

Tabela 4.6: Valores de  $\ell_{\text{SMC}}$  usados no procedimento Born-Closure para o ácido 4-clorossalicílico. Energias em eV.

$\ell_{\text{SMC}}$	Energias	$\ell_{\text{SMC}}$	Energias
1	0,10 a 0,79	6	4,00 a 5,50
2	0,80 a 0,94	7	5,60 a 7,20
3	0,95 a 1,40	8	7,30 a 8,70
4	1,50 a 2,80	9	8,80 a 9,90
5	2,90 a 3,90	10	10,0 a 15,0

Na Figura 4.11, apresentamos a seção de choque integral e a seção de choque de transferência de momento, calculadas nas aproximações SE, SEP e SEP + Born. Na aproximação SE, a seção de choque apresenta estruturas ressonantes em 1,8 eV, 3,0 eV e 5,3 eV, além de uma estrutura mais larga em torno de 10 eV. Ao incluirmos os efeitos de polarização, essas estruturas são deslocadas para energias mais baixas, passando a ocorrer em 0,89 eV e 3,25 eV. A primeira desaparece da seção de choque, tornando-se um estado ligado, enquanto a última desloca-se para a faixa de 8–9 eV, não sendo possível determinar com precisão sua posição. No gráfico, observam-se ainda diversas estruturas menores em energias mais altas, que podem corresponder a pseudo-ressonâncias. E a inclusão do procedimento *Born-Closure* faz com que as intensidades dos picos ressonantes aumentem significativamente.

Na Figura 4.12, apresentamos a decomposição de simetrias nas aproximações SE e SEP. Na simetria  $A'$  na aproximação SE, temos duas estruturas, uma centrada em 4,6 eV

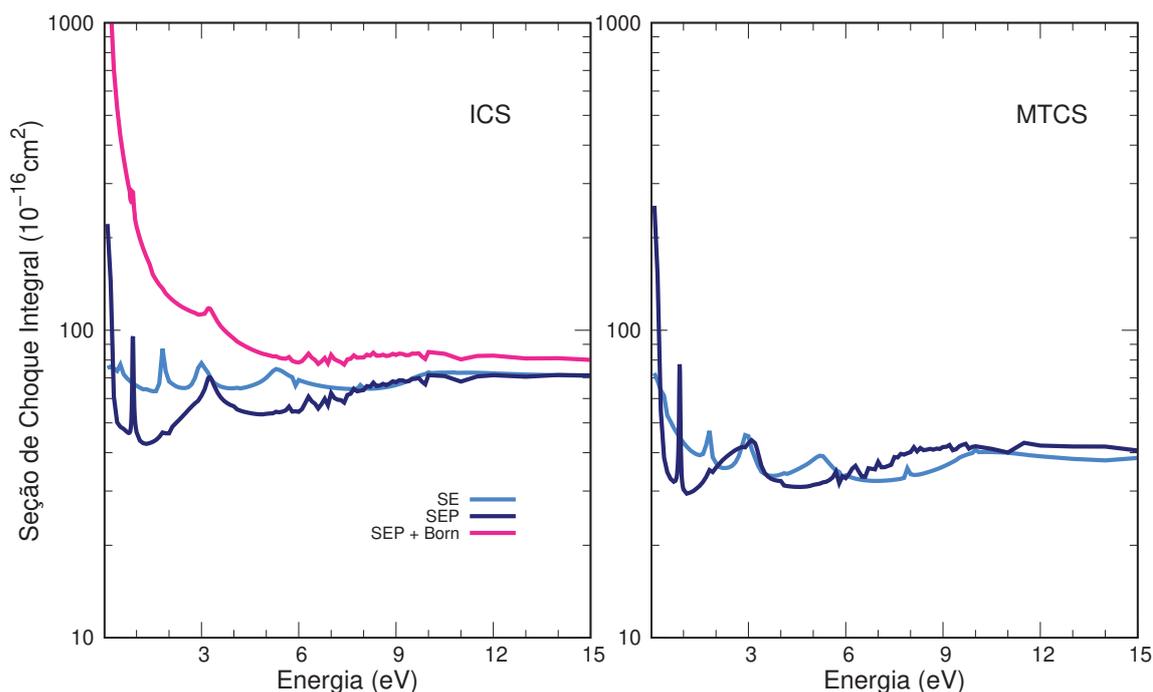


Figura 4.11: Seção de choque integral (ICS) e transferência de momento (MTCS) para o espalhamento elástico de elétrons pelo ácido 4-clorossalicílico.

e a outra em torno de aproximadamente 11 eV. Na aproximação SEP a primeira estrutura é deslocada para 2,9 eV e a segunda em torno de 9 eV. Na simetria  $A''$  na aproximação SE, observamos a existência de quatro estruturas ressonantes bem definidas, e perto de 1 eV também nota-se uma pequena estrutura não ressonante na seção de choque. Essas estruturas estão em 1,8 eV, 3,0 eV, 5,4 eV e 10,1 eV. Quando passamos para o cálculo SEP o primeiro pico ressonante some da seção de choque e agora temos apenas três estruturas ressonantes que correspondem a 0,89, 3,26 e a última está em torno de 6 eV e apresenta uma sobreposição de pseudo-ressonâncias.

A Tabela 4.7 apresenta os resultados para o 4-clorossalicílico nas duas aproximações, SE e SEP, os autovalores do Hamiltoniano  $H_{N+1}$  e os dados experimentais para comparação. Os valores das ressonâncias  $\pi_1^*$  e  $\pi_4^*$  foram determinados a partir dos autovalores da diagonalização. A ressonância  $\pi_1^*$  apresenta um valor negativo indicando um estado ligado, e confirmamos isso analisando o orbital correspondente a esse autovalor que está representado na Figura 4.13. No artigo de A. M. Scheer e coautores [26] a ressonância  $\pi_1^*$  não foi observada no experimento de ETS, que está de acordo com o esperado, no qual mencionam a possibilidade de um estado ligado, a  $\pi_2^*$  apresenta um valor de 0,79 eV o que está em bom acordo com os nossos resultados. Já as ressonâncias  $\pi_3^*$  e  $\pi_4^*$  tem maiores divergências na comparação dos resultados. Devido à presença de pseudo-ressonâncias na região onde se localiza a ressonância  $\pi_4^*$ , sua identificação precisa por meio da seção de choque não é possível. Por essa razão, indicamos a faixa de energia de 6 a 7 eV na Tabela 4.7. Observamos também que as ressonâncias  $\pi_3^*$  e  $\sigma_{C-Cl}^*$  possuem energias ligeiramente aproximadas e, na seção de choque integral da Figura 4.7, podemos notar que ocorre uma sobreposição entre elas.

Na Figura 4.13, são apresentados os orbitais moleculares do ácido 4-clorossalicílico obtidos por meio da diagonalização do Hamiltoniano de espalhamento. Seus respectivos autovalores estão listados na Tabela 4.7. Podemos notar que os orbitais ressonantes  $\pi_3^*$

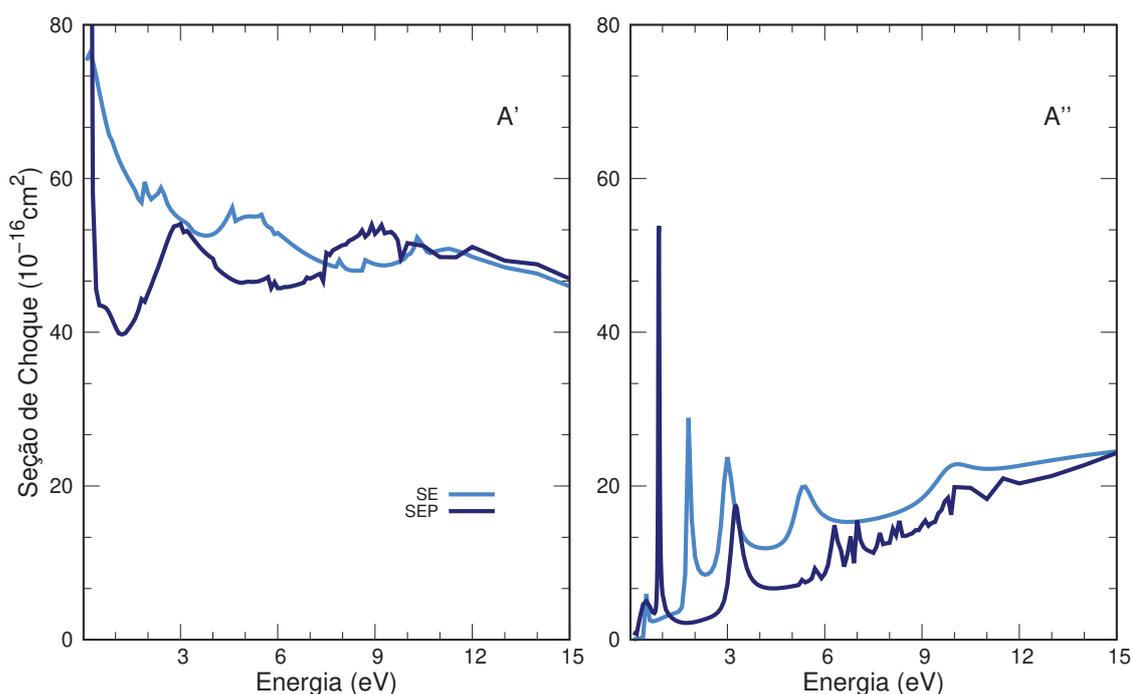


Figura 4.12: Decomposição em simetrias da seção de choque integral de acordo com o grupo pontual  $C_s$  para o ácido 4-clorossalicílico.

Tabela 4.7: Tabela com as posições das ressonâncias (em eV) nos cálculos SE e SEP em comparação os dados experimentais do ácido 4-clorossalicílico.

Orbital	SE	SEP	VAE	Autovalores $H_{N+1}$	ETS [26]	mCF [30]
$\pi_1^*$	1,8	—	-0,21	-0,22	N.O. <sup>a</sup>	0,65
$\pi_2^*$	3,0	0,89	0,89	0,93	0,79	1,24
$\pi_3^*$	5,4	3,26	2,29	2,91	2,1	5,71
$\pi_4^*$	10,1	6-7	5,02	5,46	4,2	—
$\sigma_{C-Cl}^*$	5,3	2,90	2,13	2,93	N.O.	1,91

<sup>a</sup>Não observado experimentalmente.

e  $\pi_4^*$  apresentam algumas contribuições mais afastadas da região da molécula. Essas contribuições surgem devido à adição das funções difusas extras, incluídas nesse cálculo para melhorar a descrição da interação do elétron do contínuo com o momento de dipolo da molécula.

A ressonância  $\sigma_{C-Cl}^*$ , na simetria  $A'$ , aparece na Figura 4.12 com um pico em 2,9 eV na seção de choque SEP. Realizamos a diagonalização do Hamiltoniano, e os orbitais resultantes foram analisados até ser identificado aquele que corresponde aos cálculos de estrutura eletrônica. O orbital referente à ressonância  $\sigma_{C-Cl}^*$  possui autovalor de 2,93 eV e está apresentado na Figura 4.13, apresentando um comportamento semelhante ao observado para o meta-clorofenol (mCF) [30].

Utilizaremos agora o meta-clorofenol [30] e o ácido fórmico [29] como referências para comparação. As posições atômicas do meta-clorofenol correspondem às do ácido 4-clorossalicílico. Assim como seu isômero mencionado na seção anterior, ele apresenta três ressonâncias do tipo  $\pi^*$  e só uma claramente do tipo  $\sigma^*$ . Como os orbitais obtidos nos cálculos de estrutura eletrônica são bastante semelhantes aos do meta-clorofenol e ácido fórmico, as interpretações seguem de forma análoga. Comparando os orbitais ressonantes

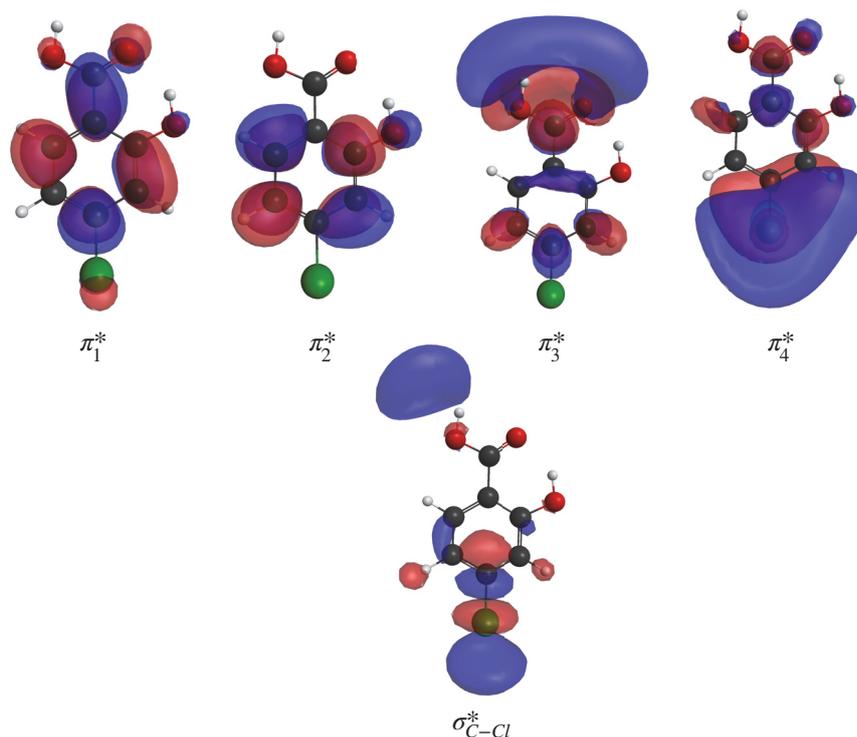


Figura 4.13: Orbitais moleculares do ácido 4-clorossalicílico obtidos com a diagonalização do Hamiltoniano na base de configurações usada no cálculo SMC.

do meta-clorofenol com os do A4CS, temos que o orbital referente à ressonância  $\pi_2^*$  do A4CS é semelhante ao orbital  $\pi_1^*$  do meta-clorofenol e seus valores são de 0,89 eV e 0,65 eV, respectivamente. Já os orbitais  $\pi_1^*$  e  $\pi_3^*$  do A4CS tem semelhança com a sobreposição dos orbitais  $\pi_2^*$  do meta-clorofenol e  $\pi_1^*$  do ácido fórmico. E seus valores são de -0,22 eV e 3,26 eV para o A4CS, 1,24 eV para o meta-clorofenol e 1,96 eV para o ácido fórmico [29]. E o orbital  $\pi_4^*$  do A4CS é semelhante ao orbital  $\pi_3^*$  do meta-clorofenol com contribuição do ácido fórmico. Com energias em 5,46 eV para o A4CS, e 5,71 eV do meta-clorofenol.

Para os três compostos, observou-se dificuldade na descrição da ressonância  $\pi_4^*$ , cujos valores calculados foram superiores aos experimentais. Para investigar o caráter dessas ressonâncias, realizamos cálculos de estrutura eletrônica dos ânions dos três isômeros, seguindo a metodologia de G. Thiam, Guillaume e F. Rabilloud [72]. Primeiramente, otimizamos a geometria da molécula neutra usando a teoria do funcional da densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*), utilizando a base e funcional B3LYP/aug-cc-pVTZ. Em seguida, calculamos a energia do ânion com o mesmo conjunto base e funcional. Por fim, aplicamos a teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TDDFT, do inglês *Time-Dependent Density Functional Theory*) para caracterizar os estados excitados. Esses cálculos permitiram identificar que as ressonâncias  $\pi_1^*$ ,  $\pi_2^*$  e  $\pi_3^*$  possuem caráter exclusivamente de forma, enquanto a  $\pi_4^*$  apresenta caráter misto, combinando ressonância de forma e de caroço excitado, comportamento semelhante ao observado no ácido salicílico.

A seguir, na Figura 4.14, é apresentada a seção de choque diferencial do A4CS em várias energias, considerando os cálculos nas aproximações SE, SEP e SEP + Born. Devido ao seu momento de dipolo de 2,7 D, a escolha dos  $\ell_{SMC}$  em baixas energias (abaixo de 5 eV) torna-se uma tarefa mais complexa. No entanto, ao analisarmos a Figura 4.14, observa-se que as curvas obtidas com SEP e SEP + Born estão em bom acordo, praticamente sobrepostas a partir de 2,0 eV, com exceção para baixos ângulos.

Na seção seguinte, apresentamos uma comparação das seções de choque das três moléculas, seguida de uma discussão sobre os tempos de vida das ressonâncias e suas respectivas autofases.

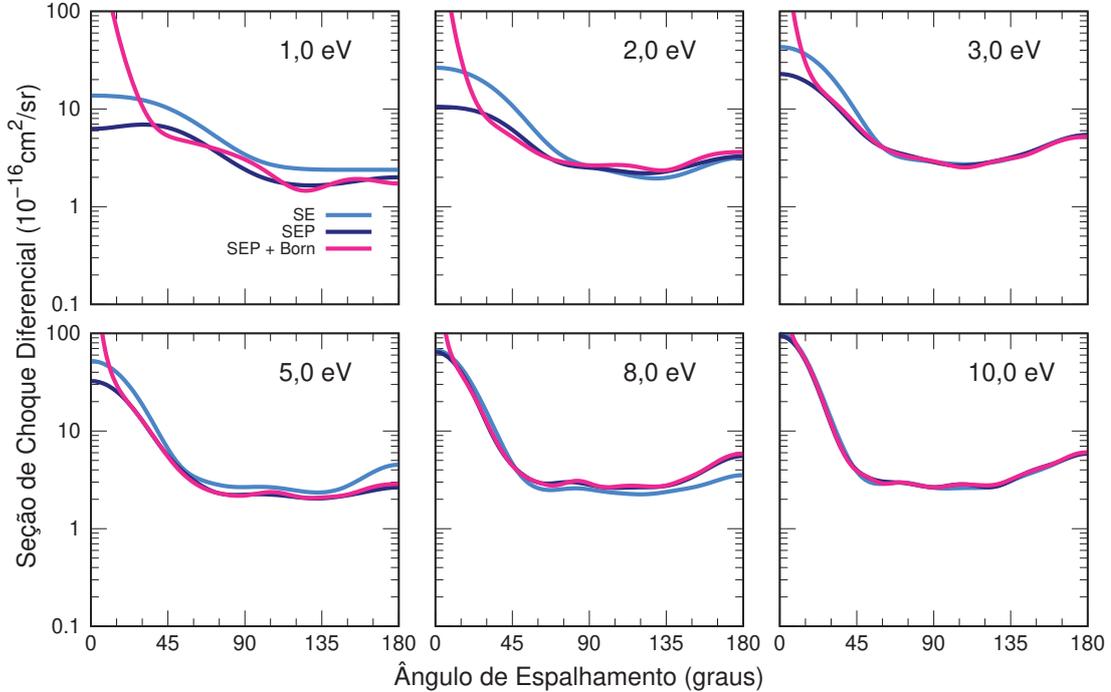


Figura 4.14: Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico de elétrons pelo ácido 4-clorossilicólico.

#### 4.4 Comparação entre os isômeros do ácido clorossilicólico

Ao comparar diretamente os resultados como exposto na Figura 4.15 podemos notar que as três moléculas se comportam de forma muito semelhante, com ressonâncias em valores próximos e as três apresentam um estado ligado. A diferença nítida que aparece na seção de choque é para a ressonância  $\pi_3^*$  do A3CS que corresponde ao segundo pico da simetria  $A''$  na Figura 4.15.

Na Figura 4.16, apresentamos as autofases das três moléculas, comparadas com suas respectivas ressonâncias  $\pi_2^*$  e  $\pi_3^*$ . Todas exibem caráter de ressonância de forma, com um salto característico em  $\pi$  na ressonância  $\pi_2^*$ . Na ressonância  $\pi_3^*$ , esse salto também está presente, embora de forma menos acentuada, devido a uma maior contribuição do espalhamento de fundo nessa ressonância e por isso a fase é menos similar ao caso ideal em que o espalhamento de fundo é pouco relevante.

Com o objetivo de analisar o tempo de vida dessas ressonâncias, as somas das autofases calculadas foram ajustadas a uma forma funcional composta por uma função de Breit-Wigner e um polinômio de segundo grau, o que permitiu obter as larguras das ressonâncias [30]. Com a largura  $\Gamma$  podemos obter o tempo de vida  $\tau$  utilizando a Eq.(2.113), e seus respectivos valores estão dispostos na Tabela 4.8.

Observando os valores dispostos na Tabela 4.8 e a Figura 4.16, notamos que, na verdade, todas as ressonâncias  $\pi_3^*$  tem larguras próximas mesmo com a ressonância do A3CS tendo uma magnitude na seção de choque maior do que as outras. Observando as larguras das ressonâncias  $\pi_2^*$  podemos notar que para o A5CS essa ressonância tem um tempo

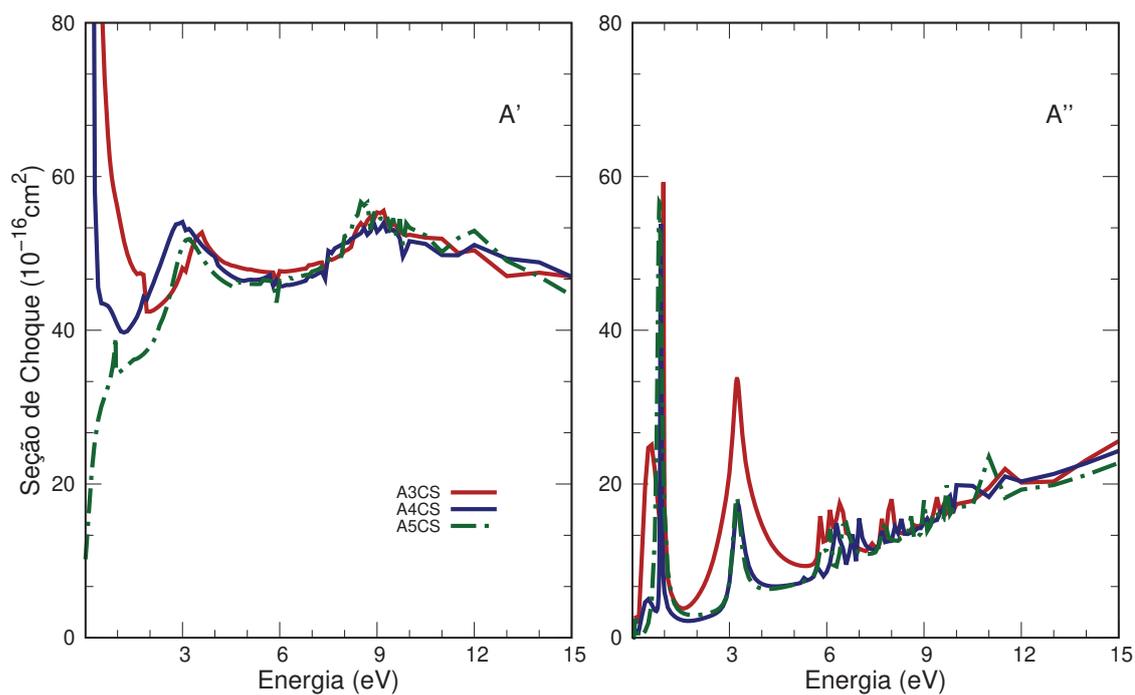


Figura 4.15: Seção de choque na aproximação SEP das moléculas de A3CS, A4CS e A5CS.

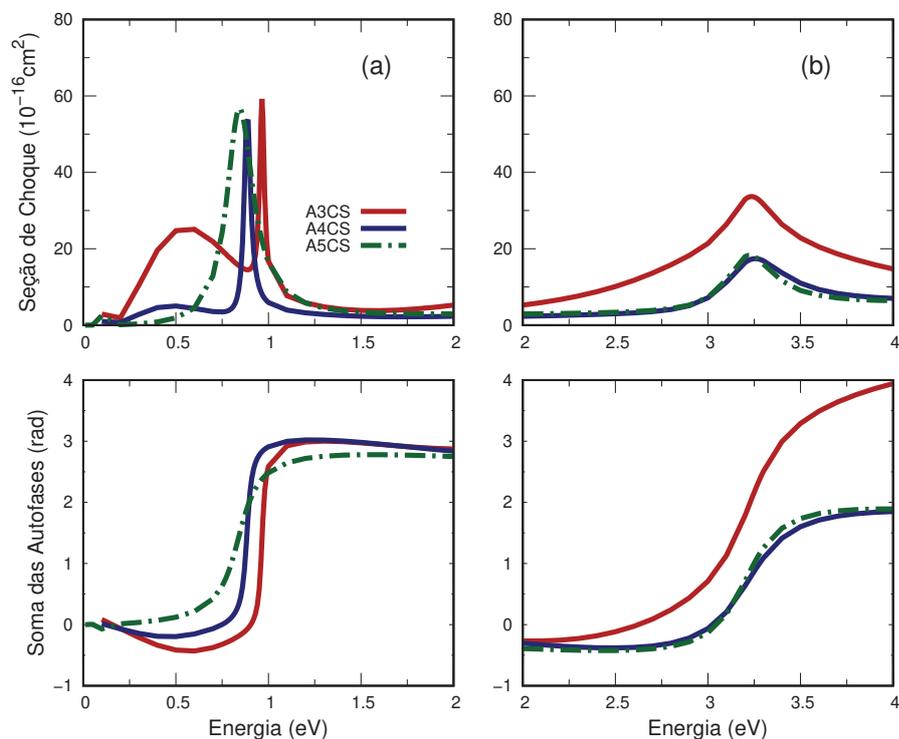


Figura 4.16: Autofases dos ácidos 3-clorossalicílico, 4-clorossalicílico e 5-clorossalicílico. No painel superior, as seções de choque da simetria  $A''$  são apresentadas, destacando as regiões das ressonâncias (a)  $\pi_2^*$  e (b)  $\pi_3^*$ . No painel inferior, são exibidas as autofases correspondentes a essas ressonâncias.

bem menor do que as outras e o A3CS é o que tem o maior tempo de ressonância. Ao analisarmos as larguras das ressonâncias dos clorofenóis [30] temos que o para-clorofenol

Tabela 4.8: Energias obtidas pelo cálculo SEP, juntamente com as larguras ( $\Gamma$ ) e os tempos de vida ( $\tau$ ) das ressonâncias  $\pi_2^*$  e  $\pi_3^*$  dos isômeros do ácido clorossilicólico. Os valores estão expressos em elétron-volts (eV) e femtossegundos (fs), respectivamente.

	$\pi_2^*$			$\pi_3^*$		
	E	$\Gamma$	$\tau$	E	$\Gamma$	$\tau$
A5CS	0,84	0,17	3,79	3,23	0,31	2,12
A4CS	0,89	0,04	15,94	3,26	0,39	1,67
A3CS	0,97	0,03	22,75	3,24	0,30	2,14

apresenta a menor largura para a  $\pi_1^*$  (que está relacionada a  $\pi_2^*$  do A5CS) de 0,011 eV e conseqüentemente em um tempo de vida grande (59,8 fs) em relação aos ácidos clorossilicólicos. Para o meta-clorofenol e orto-clorofenol suas larguras são de 0,065 eV e 0,037 eV, respectivamente. Já a  $\pi_2^*$  do para-clorofenol (que está relacionada com a  $\pi_1^*$  e  $\pi_3^*$  do A5CS) sua largura é de 0,24 eV. E para o meta-clorofenol e orto-clorofenol suas larguras são de 0,097 eV e 0,054 eV, respectivamente. Portanto podemos notar que há uma inversão nos valores das larguras comparadas aos clorofenóis.

Na Figura 4.17, comparamos as seções de choque diferenciais obtidas na aproximação SEP + Born para os três isômeros. Em 1 eV, a curva do A3CS apresenta uma seção de choque com magnitude maior devido ao seu momento de dipolo, entretanto, observa-se que todas exibem o mesmo comportamento geral. Em energias mais altas, a molécula de A3CS apresenta um comportamento mais oscilatório, devido à inclusão das ondas parciais maiores, para melhorar a descrição do potencial de longo alcance do momento de dipolo, através do procedimento de *Born Closure*.

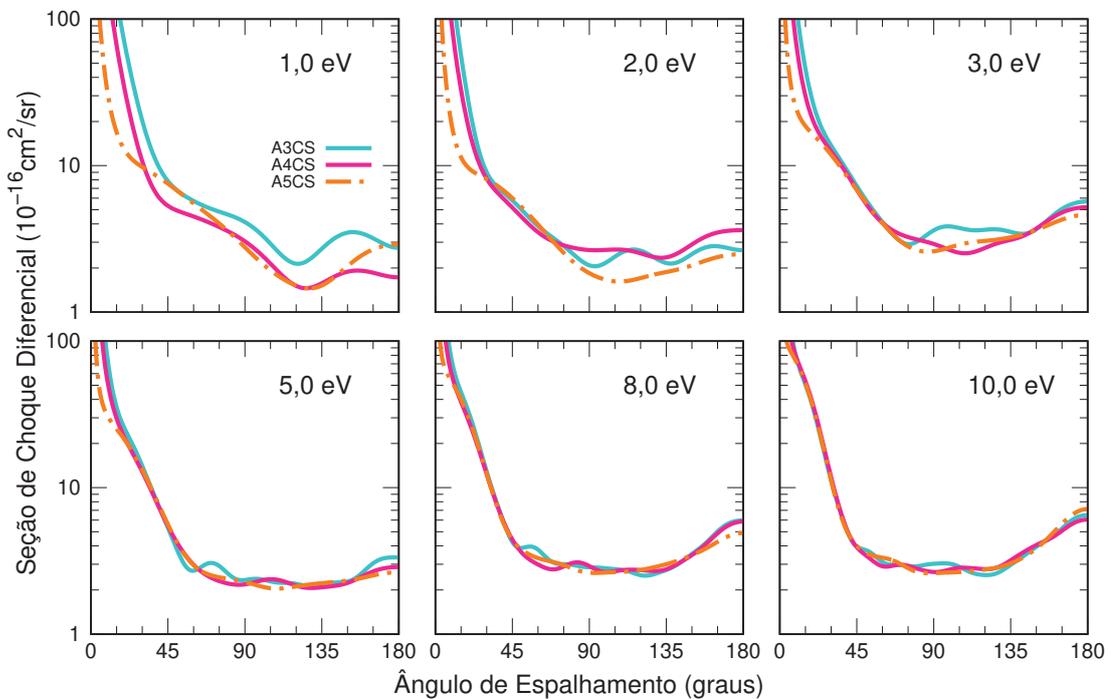


Figura 4.17: Seção de choque diferencial na aproximação SEP + Born das moléculas de A3CS, A4CS e A5CS.

# Capítulo 5

## Conclusões

O estudo da interação entre elétrons e moléculas é fundamental para compreender como elétrons de baixa energia podem impactar materiais biológicos, como o DNA [3]. O ácido salicílico e seus derivados halogenados despertam interesse devido às suas diversas aplicações, que vão desde propriedades anti-inflamatórias até o uso como herbicidas. Neste trabalho, apresentamos as seções de choque calculadas para o espalhamento elástico de elétrons de baixa energia pelo ácido salicílico e seus derivados halogenados. As seções de choque integral, diferencial e de transferência de momento foram calculadas por meio do método SMC, implementado com pseudopotenciais, nas aproximações SE, SEP e SEP + Born, para energias de até 15 eV. O principal objetivo foi determinar as posições das ressonâncias de forma dessas moléculas e compará-las com os dados experimentais disponíveis.

Nos nossos cálculos para o ácido salicílico foi possível caracterizar as quatro ressonâncias  $\pi^*$ , localizadas em 0,023, 1,27, 3,60 e 6,80 eV, na aproximação SEP. As três primeiras ressonâncias apresentam um caráter de ressonância de forma, enquanto a  $\pi_4^*$  tem um caráter misto com uma ressonância de forma e de caroço excitado. No geral temos que a  $\pi_1^*$  ficou subestimada em relação ao valor experimental de ETS de A. M. Scheer e coautores [26] e S. A. Pshenichnyuk e A. Modelli [27], a  $\pi_2^*$  apresenta um ótimo acordo com os dados experimentais, e as ressonâncias  $\pi_3^*$  e  $\pi_4^*$  ficaram superestimadas, com a difícil caracterização da ressonância  $\pi_4^*$  devido a seu caráter misto. A ressonância  $\sigma_{OH}^*$  não é perceptível na seção de choque, o que impossibilitou sua caracterização de forma mais precisa. Também foi possível utilizar essas informações das ressonâncias e comparar com outras moléculas que tem estruturas semelhantes, que foi o caso do fenol e do ácido fórmico, buscando explicar a origem dessas ressonâncias. Observamos que o orbital ressonante  $\pi_2^*$  do ácido salicílico é extremamente semelhante ao orbital  $\pi_1^*$  do fenol. Já os orbitais  $\pi_1^*$  e  $\pi_3^*$  do ácido salicílico são bastante semelhantes ao  $\pi_2^*$  do fenol somado a contribuições advindas do ácido fórmico. E por fim, o orbital  $\pi_4^*$  do ácido salicílico é semelhante ao  $\pi_3^*$  do fenol adicionado com o ácido fórmico. Discutimos também o papel da ressonância  $\pi_2^*$  na produção das espécies de  $[M-H]^-$  e  $[M-H_2]^-$  no experimento de DEA de Pshenichnyuk [27]. Também encontramos indícios do papel desempenhado pelas excitações eletrônicas no espalhamento de elétrons de baixa energia com o ácido salicílico. Essa questão deve ser investigada, tanto teoricamente quanto experimentalmente, em trabalhos futuros. Além disso, esperamos que este trabalho abra caminho para pesquisas futuras sobre interações de elétrons com o ácido salicílico.

A ressonância  $\sigma_{OH}^*$  não foi observada em nenhum dos compostos nos cálculos de espalhamento, sendo imperceptível na seção de choque devido à sua largura extremamente

grande, o que inviabiliza sua caracterização. No entanto, os cálculos de estrutura eletrônica revelam o respectivo orbital ressonante. Essa ressonância geralmente está associada à perda do H na ligação OH [29, 64].

Para o ácido 5-clorossilicólico, caracterizamos quatro ressonâncias do tipo  $\pi^*$  localizadas em -0,28, 0,84, 3,23 e 5,83 eV, na aproximação SEP. Nos experimentos de ETS [26, 27], a ressonância  $\pi_1^*$  não foi observada, e os autores mencionam em ambos os artigos que esse estado se trata de um estado ligado. Como essa primeira ressonância também não apareceu na seção de choque calculada com SEP, isso já indicava a possibilidade de se tratar de um estado ligado. Ao realizarmos a diagonalização do Hamiltoniano de espalhamento, obtivemos um autovalor negativo confirmando a presença do estado ligado. A análise do orbital molecular associado mostrou que ele é semelhante ao obtido por outros cálculos de estrutura eletrônica. A posição da ressonância  $\pi_2^*$  tem um bom acordo com os dados experimentais, enquanto as ressonâncias  $\pi_3^*$  e  $\pi_4^*$  apresentam valores mais elevados do que os dos experimentais. A presença de múltiplas ressonâncias de mesma simetria e próximas em energia dificulta sua distinção. Esse quadro é sensível ao nível de cálculo, já que alterações na base, no tratamento da correlação ou nos canais incluídos podem modificar a posição, a largura e até o caráter das ressonâncias, levando à fusão ou separação dos sinais observados. No artigo de S. A. Pshenichnyuk e A. Modelli [27] eles conseguiram obter o valor experimental da ressonância  $\sigma_{C-Cl}^*$  por ser um pico mais largo que os outros. Porém eles não relatam um valor experimental para a ressonância  $\pi_3^*$  e indicam que pode ter havido a sobreposição dessas duas. Nos nossos cálculos as ressonâncias  $\pi_3^*$  e  $\sigma_{C-Cl}^*$  tem valores bem próximos, 3,23 e 3,20 eV, respectivamente, então existe a possibilidade de sobreposição, como é possível ver na seção de choque integral com a soma das simetrias sendo indistinguível diferenciar essas ressonâncias.

No artigo de A. M. Scheer [26], é mencionada a possibilidade da existência de um estado ligado por dipolo nas moléculas A3CS e A4CS, devido aos seus momentos de dipolo serem maiores que o valor crítico de 2,5 D [66]. Para investigar esse estado, adicionamos funções difusas extras do tipo  $4s4p$  no átomo de carbono 6 em ambas as moléculas. No caso do A3CS, foi identificado um estado ligado por dipolo com energia de -2,05 meV, acompanhado do respectivo orbital ressonante. Já para o A4CS, apesar de testes com diversas posições e bases mais difusas, o DBS não foi observado. Atribuímos essa ausência ao fato de o momento de dipolo do A4CS ser 2,7 D, valor próximo ao limite crítico, o que pode dificultar a estabilização do estado ligado por dipolo.

Obtivemos também as quatro ressonâncias  $\pi^*$  para o ácido 3-clorossilicólico localizadas em -0,25, 0,97, 3,24, e 6,0 eV, na aproximação SEP. O primeiro estado se trata de um estado ligado, como indicado em [26]. A ressonância  $\pi_2^*$  apresenta bom acordo com os dados experimentais [26], com valor de 0,86 eV. Já a ressonância  $\pi_3^*$  apresenta um valor significativamente acima do experimental, enquanto a  $\pi_4^*$  não foi observada experimentalmente. No entanto, por comparação com moléculas semelhantes, seu valor aparenta ser elevado. A caracterização da ressonância  $\pi_4^*$  foi particularmente difícil, pois na seção de choque não é possível identificar claramente um pico ressonante. Por isso, partimos dos orbitais obtidos na diagonalização do Hamiltoniano de espalhamento e analisamos todos até encontrar aquele com comportamento característico do tipo  $\pi^*$ . Como utilizamos uma base difusa adicional, os orbitais resultantes também se tornaram mais difusos. Caracterizamos também a ressonância  $\sigma_{C-Cl}^*$  que apresenta um valor de 3,5 eV e está em sobreposição com a ressonância  $\pi_3^*$  na seção de choque integral.

Por fim, para o ácido 4-clorossilicólico, obtivemos as quatro ressonâncias  $\pi^*$  localizadas em -0,22, 0,89, 3,26 e 5,46 eV, na aproximação SEP. Para o A4CS temos dados

experimentais apenas do artigo de A. M. Scheer e coautores [26]. A ressonância  $\pi_1^*$  não foi observada experimentalmente, e como observado nos nossos cálculos SEP, se trata de um estado ligado. A ressonância  $\pi_2^*$  tem um bom acordo com o dado experimental, e as ressonâncias  $\pi_3^*$  e  $\pi_4^*$  estão em valores maiores do que foi observado experimentalmente. Observamos na seção de choque a ressonância  $\sigma_{C-Cl}^*$  com um valor de 2,9 eV, que também apresenta sobreposição com a ressonância  $\pi_3^*$  em um valor de 3,26 eV.

Todas essas moléculas exibem comportamentos muito semelhantes, com quatro ressonâncias  $\pi^*$ . As três primeiras ressonâncias apresentam um caráter de ressonância de forma, conforme evidenciado pelas autofases. Já a quarta ressonância  $\pi_4^*$ , comum a todas as moléculas, possui um caráter misto, combinando características de uma ressonância de forma e uma ressonância de caroço excitado. Esse comportamento foi investigado e confirmado para o ácido salicílico por meio de cálculos de interação de configurações com excitações simples e duplas (CISD). E para os ácidos clorossilicólicos, seguindo a metodologia de G. Thiam, Guillaume e F. Rabilloud [72] chegamos a conclusão semelhante a do ácido salicílico. Vale destacar que uma ressonância análoga a  $\pi_4^*$  já havia sido observada no benzeno [55], e seu comportamento foi posteriormente estudado em sistemas como a pirazina por C. Winstead e V. McKoy [56, 57], utilizando cálculos de estrutura eletrônica e espalhamento.

Uma questão que permanece em aberto para investigações futuras diz respeito à baixa produção do fragmento  $Cl^-$  observada no experimento de DEA com o A5CS [27], fenômeno também identificado no caso do para-clorofenol [31]. Tal comportamento é considerado atípico, uma vez que, em compostos contendo cloro, o fragmento  $Cl^-$  geralmente é o mais intensamente produzido. Adicionalmente, encontramos indícios do papel desempenhado por excitações eletrônicas no espalhamento de elétrons de baixa energia com o ácido salicílico e seus derivados halogenados. Essa questão merece ser investigada mais profundamente, tanto do ponto de vista teórico quanto experimental, em trabalhos futuros.

---

## REFERÊNCIAS

- [1] W. M. Huo; Y-K Kim. Electron collision cross-section data for plasma modeling. *IEEE transactions on plasma science*, 27(5):1225–1240, 1999.
- [2] H. Nishimura; W. M. Huo; M. A. Ali; Y. K. Kim. Electron-impact total ionization cross sections of CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, and C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>. *The Journal of chemical physics*, 110(8):3811–3822, 1999.
- [3] B. Boudaïffa; P. Cloutier; D. Hunting; M. A. Huels; L. Sanche. Resonant formation of DNA strand breaks by low-energy (3 to 20 eV) electrons. *Science*, 287(5458):1658–1660, 2000.
- [4] X. Pan; P. Cloutier; D. Hunting; L. Sanche. Dissociative electron attachment to DNA. *Physical review letters*, 90(20):208102, 2003.
- [5] F. Martin; P. D. Burrow; Z. L. Cai; P. Cloutier; D. Hunting; Darel; L. Sanche. DNA strand breaks induced by 0–4 eV electrons: The role of shape resonances. *Physical review letters*, 93(6):068101, 2004.
- [6] C. Winstead; V. McKoy; S. d’A. Sanchez. Interaction of low-energy electrons with the pyrimidine bases and nucleosides of DNA. *The Journal of chemical physics*, 127(8):085105, 2007.
- [7] C. Winstead; V. McKoy. Resonant interactions of slow electrons with dna constituents. *Radiation Physics and Chemistry*, 77(10-12):1258–1264, 2008.
- [8] T. C. Freitas; M. A. P. Lima; S. Canuto; M. H. F. Bettega. Electron collisions with the CH<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O complex. *Physical Review A—Atomic, Molecular, and Optical Physics*, 80(6):062710, 2009.
- [9] T. C. Freitas; S. d’A. Sanchez; M. T. do N. Varella; M. H. F. Bettega. Electron collisions with hydrogen-bonded complexes. *Physical Review A—Atomic, Molecular, and Optical Physics*, 84(6):062714, 2011.
- [10] G. J. Schulz. Resonances in electron impact on diatomic molecules. *Reviews of Modern Physics*, 45(3):423, 1973.
- [11] M. T. do N. Varella. O método multicanal de schwinger aplicado ao espalhamento de elétrons I: Aspectos formais. *Physicae*, 1741(1):45–53, 2000.
- [12] P. Atkins; J. De Paula; R. Friedman. *Quanta, matter, and change: a molecular approach to physical chemistry*. Oxford University Press, USA, 1rd edition, 2009.

- [13] H. Hotop. Dynamics of low energy electron collisions with molecules and clusters. In *Gaseous Dielectrics IX*, pages 3–14. Springer, 2001.
- [14] L. Sanche. Role of secondary low energy electrons in radiobiology and chemoradiation therapy of cancer. *Chemical Physics Letters*, 474(1-3):1–6, 2009.
- [15] W. S. Pierpoint. Salicylic acid and its derivatives in plants: medicines, metabolites and messenger molecules. In *Advances in botanical research*, volume 20, pages 163–235. Elsevier, 1994.
- [16] A. C. Vlot; D’M. A. Dempsey; D. F. Klessing. Salicylic acid, a multifaceted hormone to combat disease. *Annual review of phytopathology*, 47(1):177–206, 2009.
- [17] I. Raskin. Role of salicylic acid in plants. *Annual review of plant biology*, 43(1):439–463, 1992.
- [18] G. Weissmann. Aspirin. *Scientific American*, 264(1):84–91, 1991.
- [19] J. R. Vane; R. M. Botting. Mechanism of action of nonsteroidal anti-inflammatory drugs. *The American journal of medicine*, 104(3S1):2S–8S, 1998.
- [20] B. M. Bode; M. S. Gordon. MacMolPlt: a graphical user interface for GAMESS. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 16(3):133–138, 1998.
- [21] L. Klepper. Nox evolution by soybean leaves treated with salicylic acid and selected derivatives. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 39(1):43–48, 1991.
- [22] K. Takatsuka; V. McKoy. Extension of the schwinger variational principle beyond the static-exchange approximation. *Physical Review A*, 24(5):2473, 1981.
- [23] K. Takatsuka; V. McKoy. Theory of electronically inelastic scattering of electrons by molecules. *Physical Review A*, 30(4):1734, 1984.
- [24] M. H. F. Bettega; L. G. Ferreira; M. A. P. Lima. Transferability of local-density norm-conserving pseudopotentials to electron-molecule-collision calculations. *Physical Review A*, 47(2):1111, 1993.
- [25] G. B. Bachelet; D. R. Hamann; M. Schlüter. Pseudopotentials that work: From H to Pu. *Physical Review B*, 26:4199, 1982.
- [26] A. M. Scheer; K. Aflatooni; G. A. Gallup; P. D. Burrow. Temporary anion states of three herbicide families. *The Journal of Physical Chemistry A*, 118(35):7242–7248, 2014.
- [27] S. A. Pshenichnyuk; A. Modelli. Resonance electron attachment to plant hormones and its likely connection with biochemical processes. *The Journal of Chemical Physics*, 140(3):034313, 2014.
- [28] R. F. da Costa; E. M. de Oliveira; M. H. F. Bettega; M. T. do N. Varella; D. B. Jones; M. J. Brunger; F. Blanco; R. Colmenares; P. Limão-Vieira; G. García; M. A. P. Lima. Electron collisions with phenol: Total, integral, differential, and momentum transfer cross sections and the role of multichannel coupling effects on the elastic channel. *The Journal of Chemical Physics*, 142(10):104304, 2015.

- [29] P. A. S. Randi; G. M. Moreira; M. H. F. Bettega. Electron collisions with formic acid. *The European Physical Journal D*, 75(12):306, 2021.
- [30] F. Kossoski; M. T. do N. Varella. Precursor anion states in dissociative electron attachment to chlorophenol isomers. *The Journal of Chemical Physics*, 145(4):044310, 2016.
- [31] R. V. Khatymov; M. V. Muftakhov; V. A. Mazunov. Phenol, chlorobenzene and chlorophenol isomers: resonant states and dissociative electron attachment. *Rapid communications in mass spectrometry*, 17(20):2327–2336, 2003.
- [32] A. S. Barbosa. *Espalhamento elástico de elétrons e pósitrons por moléculas cíclicas*. Tese de doutorado, Universidade NOVA de Lisboa (Portugal), 2017.
- [33] A. Szabo; N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications, revised edition, 1989.
- [34] C. J. Joachain. *Quantum Collision Theory*. North-Holland Publishing Company, 1975.
- [35] J. J. Sakurai ; J. Napolitano. *Modern Quantum Mechanics*. Cambridge University Press, 3rd edition, 2020.
- [36] J. Schwinger. *Physical Review*, 72:742, 1947.
- [37] M. H. F. Bettega. *Espalhamento de elétrons por moléculas através de pseudopotenciais local density*. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 1993.
- [38] S. Geltman. *Topics in atomic collision theory*, volume 30. Academic Press, 2013.
- [39] F. A. Cotton. *Chemical applications of group theory*. John Wiley & Sons, 3rd edition, 1991.
- [40] C. W. Bauschlicher Jr. The construction of modified virtual orbitals (MVO's) which are suited for configuration interaction calculations. *The Journal of Chemical Physics*, 72(2):880–885, 1980.
- [41] R. Eisberg; R. Resnick. *Física quântica: Átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas*. Rio de Janeiro: Campus Editora, 1994.
- [42] M. H. F. Bettega; A. P. P. Natalense; M. A. P. Lima; L. G. Ferreira. Note on the generation of gaussian bases for pseudopotential calculations. *International journal of quantum chemistry*, 60(4):821–824, 1996.
- [43] G. J. Schulz. Resonances in electron impact on atoms. *Reviews of Modern Physics*, 45(3):378, 1973.
- [44] J. N. Bardsley; F. Mandl. Resonant scattering of electrons by molecules. *Reports on progress in physics*, 31(2):471, 1968.
- [45] R. Shankar. *Principles of quantum mechanics*. Springer Science & Business Media, 2012.

- [46] J. V. Ortiz. Dyson-orbital concepts for description of electrons in molecules. *The Journal of chemical physics*, 153(7):070902, 2020.
- [47] S. W. Staley; 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):116–121, 1994.
- [48] V. Lattanzio. Phenolic compounds: introduction 50. *Nat. Prod*, pages 1543–1580, 2013.
- [49] E. P. Leitão; S. R. Martim; V. M. dos Santos. Análise do tratamento da acne com a utilização do ácido salicílico. *Research, Society and Development*, 11(15):e204111537079, 2022.
- [50] S. Lu; W. Ye; J. Zhou; G. Yi; J. Huang; S. Deng; M. Li; Y. Li; Y. Song; J. Zhang; L. Wei; G. Zhu; J. Lang. Salicylic acid sensitizes cervical cancer cells to radiotherapy by activating AMPK/TSC2/mTOR pathway. *Radiation Medicine and Protection*, 3(01):9–15, 2022.
- [51] G. M. J. Barca; C. Bertoni; L. Carrington; D. Datta; N. De Silva; J. E. Deustua; D. G. Fedorov; J. R. Gour; A. O. Gunina; E. Guidez; T. Harville; S. Irle; J. Ivanic; K. Kowalski; S. S. Leang; H. Li; W. Li; J. J. Lutz; I. Magoulas; J. Mato; V. Mironov; H. Nakata; B. Q. Pham; P. Piecuch; D. Poole; S. R. Pruitt; A. P. Rendell; L. B. Roskop; K. Ruedenberg; T. Sattasathuchana; M. W. Schmidt; J. Shen; L. Slipchenko; M. Sosonkina; V. Sundriyal; A. Tiwari; J. L. G. Vallejo; B. Westheimer; M. Wloch; P. Xu; F. Zahariev; M. S. Gordon. Recent developments in the general atomic and molecular electronic structure system. *The Journal of Chemical Physics*, 152(15):154102, 2020.
- [52] T. H. Jr. Dunning. Gaussian basis functions for use in molecular calculations. I. contraction of (9s5p) atomic basis sets for the first-row atoms. *Journal of Chemical Physics*, 53(7):2823–2833, 1970.
- [53] E. M. de Oliveira; S. d'A. Sanchez; M. H. F. Bettega; A. P. P. Natalense; M. A. P. Lima; M. T. do N. Varella. Shape resonance spectra of lignin subunits. *Physical Review A—Atomic, Molecular, and Optical Physics*, 86(2):020701, 2012.
- [54] K. D. Jordan; J. A. Michejda; P. D. Burrow. Electron transmission studies of the negative ion states of substituted benzenes in the gas phase. *Journal of the American Chemical Society*, 98(23):7189–7191, 1976.
- [55] A. S. Barbosa; M. H. F. Bettega. Shape resonances, virtual state, and ramsauer-townsend minimum in the low-energy electron collisions with benzene. *The Journal of Chemical Physics*, 146(15):154102, 2017.
- [56] C. Winstead; V. McKoy. Resonant channel coupling in electron scattering by pyrazine. *Physical review letters*, 98(11):113201, 2007.
- [57] C. Winstead; V. McKoy. Low-energy electron scattering by pyrazine. *Physical Review A—Atomic, Molecular, and Optical Physics*, 76(1):012712, 2007.
- [58] R. Janečková; D. Kubala; O. May; J. Fedor; M. Allan. Experimental evidence on the mechanism of dissociative electron attachment to formic acid. *Physical review letters*, 111(21):213201, 2013.

- [59] V. Liberti; P. A. S. Randi; M. H. F. Bettega; A. S. Barbosa. Resonances in low-energy electron collisions with salicylic acid. *The Journal of Physical Chemistry A*, 129(5):1361–1367, 2025.
- [60] W. Szybalski Z. Opara-Kubinska; Z. Lorkiewicz. Genetic transformation studies. II. radiation sensitivity of halogen labeled DNA. *Biochemical and biophysical research communications*, 4(4), 1961.
- [61] M. M. Poggi; C. N. Coleman; J. B. Mitchell. Sensitizers and protectors of radiation and chemotherapy. *Current problems in cancer*, 25(6):334–411, 2001.
- [62] R. D. Sofia; W. Diamantis; B. J. Ludwig. Comparative anti-inflammatory, analgesic, and antipyretic activities of 7-chloro-3,3a-dihydro-2-methyl-2H,9H-isoxazolo[3,2-b][1,3]benzoxazin-9-one and 5-chlorosalicylic acid in rats. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 64(8):1321–1324, 1975.
- [63] K. Aflatooni; G. A. Gallup; P. D. Burrow. Temporary anion states of dichloroalkanes and selected polychloroalkanes. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104(31):7359–7369, 2000.
- [64] G. A. Gallup; P. D. Burrow; I. I. Fabrikant. Electron-induced bond breaking at low energies in HCOOH and glycine: The role of very short-lived  $\sigma^*$  anion states. *Physical Review A—Atomic, Molecular, and Optical Physics*, 79(4):042701, 2009.
- [65] K. D. Jordan; F. Wang. Theory of dipole-bound anions. *Annual review of physical chemistry*, 54(1):367–396, 2003.
- [66] N. I. Hammer; K. Diri; K. D. Jordan; C. Desfrancois; R. N. Compton. Dipole-bound anions of carbonyl, nitrile, and sulfoxide containing molecules. *The Journal of chemical physics*, 119(7):3650–3660, 2003.
- [67] P. Skurski; M. Gutowski; J. Simons. How to choose a one-electron basis set to reliably describe a dipole-bound anion. *International Journal of Quantum Chemistry*, 80(4-5):1024–1038, 2000.
- [68] L. da S. Maioli. *Espalhamento de elétrons por moléculas de interesse astrofísico e ambiental: colisão elástica, espectro de ressonâncias e rotas de dissociação em fase gasosa e microssolvatada*. Tese de doutorado, Universidade Federal do Paraná, 2021.
- [69] S. d’A. Sanchez; F. Arretche; M. A. P. Lima. Low-energy positron scattering by CO<sub>2</sub>. *Physical Review A—Atomic, Molecular, and Optical Physics*, 77(5):054703, 2008.
- [70] A. S. Barbosa; M. H. F. Bettega. Shape resonances in low-energy-electron collisions with halopyrimidines. *The Journal of Chemical Physics*, 139(21):214301, 2013.
- [71] A. R. Lopes; S. d’A. Sanchez; M. H. F. Bettega. Elastic scattering of low-energy electrons by nitromethane. *Physical Review A—Atomic, Molecular, and Optical Physics*, 83(6):062713, 2011.
- [72] G. Thiam; F. Rabilloud. Multi-basis-set (TD-) DFT methods for predicting electron attachment energies. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 12(41):9995–10001, 2021.