

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO – USP
INSTITUTO DE FÍSICA

ESTADOS ANIÔNICOS DA PARA-BENZOQUINONA

JULIO CESAR RUIVO COSTA

Orientador: **Prof. Dr. Márcio Teixeira do Nascimento Varella**

Dissertação de mestrado apresentada
ao Instituto de Física para a obten-
ção do título de Mestre em Ciências.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Márcio Teixeira do Nascimento Varella (IFUSP)

Prof^a. Dr^a. Romarly Fernandes da Costa (UFES)

Prof. Dr. Antonio Carlos Borin (IQUSP)

São Paulo
2016

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Costa, Julio Cesar Ruivo

Estados aniônicos da para-benzoquinona. São Paulo, 2016.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Depto. de Física Geral

Orientador: Prof. Dr. Márcio Teixeira do Nascimento Varella

Área de Concentração: Modelagem Molecular

Unitermos: 1.Espalhamento; 2. Física Molecular; 3. Física Computacional.

USP/IF/SBI-088/2016

UNIVERSITY OF SÃO PAULO - USP
INSTITUTE OF PHYSICS

ANIONIC STATES OF PARA-BENZOQUINONE

JULIO CESAR RUIVO COSTA

Advisor: **Prof. Dr. Márcio Teixeira do Nascimento Varella**

Dissertation submitted to the
Institute of Physics in fulfill-
ment of the requirements for
the degree of Master of Science.

Examining Committee:

Prof. Dr. Márcio Teixeira do Nascimento Varella (IFUSP)

Prof^a. Dr^a. Romarly Fernandes da Costa (UFES)

Prof. Dr. Antonio Carlos Borin (IQUSP)

São Paulo
2016

Resumo

Este trabalho apresenta o primeiro estudo dos estados aniônicos de baixa energia da para-Benzoquinona (*p*BQ) por meio de cálculos de espalhamento elástico de elétrons pela molécula neutra. Foi utilizado o método multicanal de Schwinger implementado com pseudopotenciais de Bachelet, Hamann e Schlüter, na aproximação de núcleos fixos, e nas aproximações estático-troca e estático-troca mais polarização. As seções de choque integrais foram calculadas em duas geometrias do alvo, otimizadas para o estado fundamental da molécula neutra e do ânion. Os estados aniônicos encontrados foram caracterizados e comparados com resultados experimentais, realizados com a técnica de espectroscopia de transferência eletrônica (ETS). Três estados π^* foram observados, sendo um ligado e dois metaestáveis, em acordo com os experimentos. Uma ressonância de Feshbach foi encontrada nos cálculos, tal qual é observada experimentalmente e sugerida em diversos estudos teóricos de estado ligado. Acredita-se que a aproximação utilizada para descrever estados excitados do alvo poderá ser reconsiderada, em que é sugerida uma aproximação mais sofisticada, a ser utilizada em cálculos futuros. Com este estudo, é possível uma melhor compreensão dos resultados experimentais ETS, assim como é permitida uma interpretação de estudos teóricos sobre os estados aniônicos da *p*BQ. Ademais, este trabalho possibilita próximos estudos de espalhamento envolvendo quinonas mais complexas.

Palavras-chaves: estados aniônicos. baixa energia. espalhamento elástico. para-Benzoquinona. quinona. multicanal de Schwinger. pseudopotencial. Feshbach, ressonância.

Abstract

This work presents the first study of low-energy anionic states in para-benzoquinone (*p*BQ) by electron scattering calculations. The elastic scattering calculations were done in the fixed-nuclei approximation, with the Schwinger multichannel method implemented with pseudopotentials of Bachelet, Hamann and Schlüter, in the static-exchange and in the static-exchange plus polarization approximations. The integral cross sections were performed in two target geometries optimized for the neutral and anion ground states. The anionic states found were characterized and compared with experimental results obtained by electron transfer spectroscopy (ETS). Three π^* states were observed, a bound state and two metastable, in good agreement with experimental results. A Feshbach resonance was found in calculations, also it is observed experimentally and it was suggested in several theoretical studies of bound state. It is believed that the approach used to describe the target excited states can be reconsidered, as it is suggested a more sophisticated approach to be used in future calculations. With this study, a better understanding of experimental results ETS is possible, as it allowed an interpretation of theoretical studies of the anionic states of *p*BQ. Moreover, this work enables further scattering studies involving more complex quinones.

Key-words: anionic states. low-energy. elastic scattering. para-Benzoquinone. quinone. Schwinger multichannel. pseudopotential, Feshbach, resonance.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Estrutura da p-benzoquinona. Os átomos de oxigênio, carbono e hidrogênio são indicados em vermelho, cinza e branco, respectivamente. . . .	10
Figura 2 – Painel para explicação qualitativa de uma ressonância de forma. . . .	26
Figura 3 – Esquema energético das ressonâncias de Feshbach e de forma de caroço excitado (do inglês, <i>core-excited</i>). As energias E_0 e E_n indicam o estado fundamental e o n -ésimo estado excitado (ou estado pai) de uma molécula alvo. A faixa cinza indica a energia do elétron incidente com energia E_{e^-} próxima à energia do estado excitado, formando uma ressonância. . . .	27
Figura 4 – Seção de choque integral para as diferentes simetrias, na geometria otimizada da molécula neutra. As curvas tracejadas pretas correspondem à aproximação SE, enquanto as curvas cheias vermelhas correspondem à aproximação SEP. . . .	41
Figura 5 – Os três orbitais moleculares virtuais modificados π^* da pBQ e suas respectivas simetrias, na geometria do neutro. . . .	42
Figura 6 – Seção de choque integral nas diferentes geometrias, comparadas em suas respectivas simetrias. No primeiro quadrante são exibidas as curvas das simetrias A_g, B_{1g}, B_{1u}, B_{2u}, e B_{3g}: as segmentadas correspondem à geometria do neutro, nas cores <i>preta</i> , <i>marrom</i> , <i>índigo</i> , <i>azul</i> e <i>violeta</i> , respectivamente; cheias correspondem à geometria do ânion, nas cores <i>vermelha</i> , <i>amarela</i> , <i>verde</i> , <i>cinza</i> e <i>magenta</i> , respectivamente. Nos quadrantes restantes são exibidas as curvas nas simetrias A_u, B_{2g} e B_{3u}, seguindo o padrão de segmentadas <i>pretas</i> correspondendo à geometria do neutro e cheias <i>vermelhas</i> correspondendo à geometria do ânion. No terceiro quadrante apresenta-se também a curva calculada na aproximação SE (em ciano), na geometria do ânion, referente à estrutura do estado ligado ($1B_{2g}$). Todas as outras curvas foram calculadas na aproximação SEP. . . .	43
Figura 7 – Orbitais utilizados no espaço ativo para os cálculos CASSCF/CASPT2, e suas simetrias, semelhantes aos utilizados por Horke <i>et al.</i> [19]. . . .	49
Figura 8 – As configurações mais importantes na função de onda CASSCF para os estados B_{3u} da pBQ ⁻ calculados neste trabalho e seus pesos, em porcentagem. Também são apresentados, entre parênteses, àqueles obtidos por Pou-Américo <i>et al.</i> [17]. . . .	50
Figura 9 – As seções de choque na simetria B_{3u} , nas geometrias do neutro (curva segmentada preta) e do ânion (curva contínua vermelha). . . .	52

Lista de tabelas

Tabela 1	– Geometria otimizada para o estado fundamental do neutro pBQ	38
Tabela 2	– Geometria otimizada para o estado fundamental do ânion pBQ^-	39
Tabela 3	– Conjunto de funções de base gaussianas cartesianas empregadas para os átomos de carbono e oxigênio, com seus respectivos expoentes (em unidades atômicas).	39
Tabela 4	– Conjunto de funções de base gaussianas cartesianas empregadas para os átomos de hidrogênio, com seus expoentes (em unidades atômicas) e respectivos coeficientes de contração.	39
Tabela 5	– Energias das ressonâncias (em eV) na geometrias do neutro, nas aproximações SE e SEP, e do ânion, na aproximação SEP.	44
Tabela 6	– Estados aniônicos da pBQ e suas energias, em eV, obtidas em diferentes estudos.	45
Tabela 7	– Estados aniônicos físicos calculados por Honda <i>et al.</i> , utilizando o método SAC-CI [18].	46
Tabela 8	– Estados da pBQ^- e suas energias e a afinidade eletrônica adiabática (AEA), em eV, obtidas em diferentes estudos. As energias de excitação são calculadas a partir do estado fundamental do ânion ($1B_{2g}$).	49
Tabela 9	– Energia dos estados aniônicos B_{3u} e seus estados pai, estados excitados da pBQ , em eV. Valores em comparação àqueles apresentados por Pou-Amérigo <i>et al.</i> (P-A.) e por Horke <i>et al.</i> , todos obtidos pelo método CASPT2.	50
Tabela 10	– Resultados finais das ressonâncias B_{3u}	52

Sumário

1	Introdução	8
	Introdução	8
2	Metodologias	13
2.1	O Método de Multicanal de Schwinger (SMC)	13
2.1.1	A Hamiltoniana de Espalhamento	14
2.1.2	A Equação de Lippmann-Schwinger	15
2.1.3	O Princípio Variacional de Schwinger	16
2.2	Aspectos Numéricos e Computacionais do SMC	19
2.2.1	Cálculo dos elementos de matriz	19
2.2.2	Mudança de Referencial e Seções de Choque	21
2.2.3	Aproximações SE e SEP	23
2.2.4	Orbitais Virtuais e suas modificações	24
2.3	Ressonâncias	25
2.4	Os pseudopotenciais Bachelet-Hamann-Schlüter	28
2.5	O método Hartree-Fock-Roothaan	29
2.6	O método CASSCF/CASPT2	33
2.6.1	O método CI	33
2.6.2	O método SCF multiconfiguracional	34
2.6.3	O método CASSCF	34
2.6.4	O método CASPT2	35
3	Resultados e Discussão	38
3.1	Geometria da molécula neutra	40
3.2	Geometria do ânion	42
3.3	Discussão	44
3.3.1	Geometria do neutro	44
3.3.2	Geometria do ânion	48
3.3.3	Subseção adicional	51
4	Conclusão	53
	Referências	55

1 Introdução

Estudos de propriedades eletrônicas das biomoléculas compõem uma das áreas mais produtivas das ciências naturais, e viabilizam a compreensão crescente de processos químicos e biológicos em organismos vivos. Tais processos são essenciais para a manutenção da vida, seja ela em qualquer nível de complexidade e, portanto, compreendê-los é um trabalho de investigação sobre como a vida existe e se perpetua. Os processos biológicos são extremamente complexos de serem descritos ou modelados em sua completude. Para tanto, o emprego de simplificações, tanto nas metodologias de estudo quanto nos próprios modelos, possibilitam reproduções qualitativas. Ademais, os avanços tecnológicos e, especialmente, os computacionais têm permitido a modelagem de sistemas mais múltiplos [1].

Particularmente, mecanismos de transferência eletrônica em biomoléculas são de interesse mútuo em ciência básica e em aplicações tecnológicas. Processos fotossintéticos e de respiração celular, fundamentais em organismos vivos, são gerados por reações químicas envolvendo captura e transferência de elétrons [2]. Neste contexto, apresentam-se as moléculas chamadas quinonas, que constituem uma classe de moléculas orgânicas. Elas são conhecidas por suas propriedades eletrônicas, agindo tipicamente como receptores de carga em processos biológicos, tais quais produção de ATP, fotossíntese e respiração celular [3].

Quinonas são tão bem conhecidas como receptores de elétrons em processos de transferência de cargas que sua importância pode ser amplamente reconhecida na química, biologia e indústria. Em sistemas biológicos, elas são membros usualmente presentes nas cadeias de transferência eletrônica [3, 4]. Dois importantes exemplos são as Ubiquinonas e Plastoquinonas. Ubiquinonas operam como transportadoras de elétrons por meio de membranas celulares, transferindo-os entre os complexos proteicos nas cadeias respiratórias mitocondriais [5]. As Plastoquinonas atuam como terminais receptores das cargas nos centros de reação fotossintéticos [6]. Devido às suas eficiências nos sistemas biológicos, as quinonas e os compostos do gênero têm sido utilizados em dispositivos fotossintéticos biomiméticos, como por exemplo, a Catecolamina [7]. Além disso, elas têm potenciais aplicações tecnológicas na indústria energética, como na produção de energia a partir de processos fotossintéticos artificiais [8], ou na produção de baterias [9].

Pesquisas sobre fotossíntese artificial sugerem, a partir de princípios científicos fundamentais, a utilização de processos naturais para o desenvolvimento de sistemas de conversão de energia, com interesse na produção eficiente de energia limpa e na sua utilização em larga escala. Alguns dos processos estudados são reações artificiais envolvendo moléculas cromóforas, como uma porfirina covalentemente ligada a fulerenos ou quinonas, que são receptores de elétrons. Seguindo a excitação dos cromóforos, a transferência eletrô-

nica fotoinduzida gera um estado dissociativo [8]. As cadeias de transferência eletrônica se separam e o acoplamento eletrônico diminui, tornando mais lenta a recombinação do estado dissociativo e permitindo a utilização da energia excedente. Ademais, tanto quanto cresce a fração de energia gerada a partir de fontes renováveis contínuas, como solar ou eólica, também é de crescente importância armazenar grandes quantidades de energia elétrica. As quinonas possuem propriedades químicas e eletroquímicas favoráveis para compor materiais armazenadores de energia, como por exemplo a 9,10-antraquinona-2,7-ácido disulfônico [9], possibilitando a produção de baterias adequadas às demandas dos sistemas energéticos produtores.

O estudo das propriedades de formas aniônicas é particularmente importante, uma vez que elas atuam como receptores eletrônicos. Simplificadamente, processos de transferência de carga podem ser compreendidos como uma captura eletrônica por meio de ressonâncias, formando um estado aniônico temporário [10]. Por essa perspectiva, estudos de captura e transmissão eletrônica relacionados a quinonas e derivados têm atraído interesse considerável nas últimas décadas e propriedades importantes foram obtidas a partir de estudos sobre quinonas isoladas ou em solução [11–15].

A *para*-benzoquinona (*p*BQ), mostrada na figura 1, é a mais simples e mais bem caracterizada molécula da classe das quinonas. Embora apresente anel insaturado e grupos carbonila (C=O) característicos de diversas moléculas de interesse biológico, tais como as bases de DNA e RNA, a *p*BQ não tem momento de dipolo permanente na geometria de equilíbrio do estado fundamental, nem apresenta ligações σ polares, tais como N–H ou C–O. Essas duas características são ingredientes dos mecanismos típicos de dissociação induzida por captura eletrônica em biomoléculas [16], fazendo da *p*BQ uma interessante exceção.

Estudos recentes, teóricos [17–19] e experimentais [19–21] sobre estrutura eletrônica de sistemas que compõem quinonas em diferentes estados redox, expõem a sua grande aptidão à captura eletrônica. Tal captura pela *p*BQ neutra é exotérmica, sendo a energia adiabática de ligação de $1,860 \text{ eV} \pm 5 \text{ meV}$, conforme determinada por espectroscopia de *photodetachment* em ânions *p*BQ⁻ [20]. Esta verificada estabilidade do ânion permite utilizar técnicas de espectroscopia ótica para o estudo de seus estados excitados. Recentemente, dois estudos de dinâmica molecular por meio de espectroscopia fotoeletrônica (PE, do inglês *photoelectron*) de resolução temporal [19, 21] elucidaram mecanismos de decaimento dos estados excitados da *p*BQ⁻. Tais mecanismos foram acompanhados em resolução de femtosegundo, identificando estados intermediários ao processo, resumidos em duas ressonâncias de forma, 0,7 eV e 1,4 eV, além de uma ressonância de Feshbach com energia de 2,1 eV. A discussão sobre o caráter das ressonâncias será feita no capítulo seguinte, definindo e dissertando em que consistem tais classificações.

Apesar de bem caracterizada eletronicamente, os processos de transmissão eletrô-

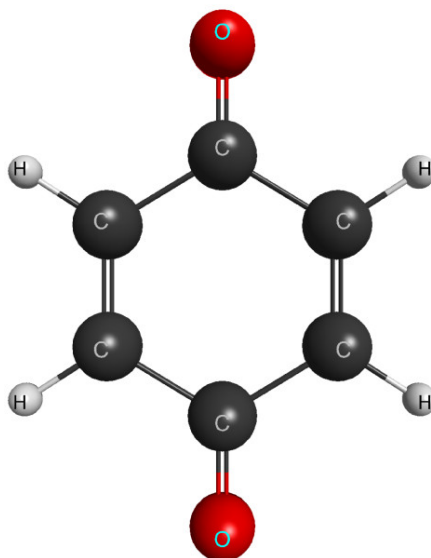


Figura 1 – Estrutura da *p*-benzoquinona. Os átomos de oxigênio, carbono e hidrogênio são indicados em vermelho, cinza e branco, respectivamente.

nica envolvendo a *p*BQ ainda não são igualmente compreendidos. Os últimos estudos colisionais da molécula foram realizados na década de 1980 [14, 15], utilizando a técnica de espectroscopia de transmissão eletrônica (ETS do inglês, *electronic transmission spectroscopy*). Tais experimentos permitem estudar estados aniônicos temporários a partir de corrente transmitida, e reproduzem com maior verossimilhança os processos de captura eletrônica. Em 1983, Allan observou em seu estudo quatro estruturas ressonantes, localizadas em: 0,72 eV; 1,43 eV; 2,15 eV e 4,2 eV [14]. No ano seguinte, Modelli e Burrow observaram, em concordância com Allan, quatro ressonâncias em 0,69 eV; 1,41 eV; 2,11 eV e 4,37 eV [15].

Em relação aos estudos teóricos dos estados excitados da pBQ^- , é importante notar que todos eles utilizaram técnicas de estados ligados e, como consequência, tais estudos não apresentam informação sobre o tempo de vida dos estados metaestáveis e não possuem a condição de contorno adequada para o estudo de estados metaestáveis. A exemplo, os trabalhos [17] e [19] utilizaram o método Complete Active Space Self-Consistent Field com teoria de perturbação de segunda ordem (CASSCF/CASPT2) e, como base atômica, orbitais naturais atômicos (ANO, do inglês *atomic natural orbital*). O estudo de Honda, Masahiro e Nakatsuji [18], que tem sido referência de vários estudos teóricos, apresentou estados excitados e ionizados da *p*BQ por meio de cálculos SAC-CI (do inglês, *symmetry adapted cluster - configuration interaction*), utilizando na base atômica, além de conjuntos usuais, como as funções Huzinaga-Dunning, funções difusas e de Rydberg [18], obtendo vários estados de caráter difuso abaixo do limite de desacoplamento eletrônico.

O estado fundamental do ânion pertence ao grupo pontual D_{2h} na geometria de

equilíbrio e é formado pela captura eletrônica no orbital molecular virtual de menor energia (LUMO, do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) π^* , b_{2g} . Estados excitados são gerados promovendo um elétron de algum orbital duplamente ocupado para o orbital π^* com ocupação simples (SOMO, do inglês *Singly Occupied Molecular Orbital*) ($\pi - \pi^*$ ou excitações $n - \pi^*$) ou promovendo um elétron do SOMO para OMs mais altos. Os estudos teóricos [17–19] identificaram consistentemente dois estados oticamente ativos dentre os estados excitados aniônicos de mais baixa energia, 2A_u e ${}^2B_{3u}$, os quais derivam das excitações de um elétron $b_{2g} \rightarrow a_u$ e $b_{3u} \rightarrow b_{2g}$, respectivamente; e dois estados proibidos por dipolo B_{2u} e B_{3g} , de transições correspondentes $b_{2g} \rightarrow b_{2u}$ e $b_{2g} \rightarrow b_{3g}$. Mais importante, todos esses estados excitados do ânion pBQ (pBQ^-) são metaestáveis e situam-se no espaço contínuo de energia, dentro do processo de desacoplamento do elétron, sendo assim, tais estados são ressonâncias autodissociativas [22].

Uma proposta de estudo teórico para se compreender como se dá a captura eletrônica por moléculas é o de colisão entre elétrons e o alvo molecular. Tal processo é interessante do ponto de vista de ciência básica, e cresceu consideravelmente com a descoberta de mutações gênicas devido à colisão de elétrons em baixa energia com moléculas de DNA e RNA [23], provocando danos e quebras de simples e dupla fita. Ainda, descobriu-se que o aprisionamento de elétrons ocorre localmente no DNA [24], o que motivou o estudo dos processos de captura a partir de protótipos de moléculas biológicas, reduzidas a entidades menores que contém as mesmas características físicas daqueles em que se propõem compreender.

Alicerçado nesta proposta, o trabalho aqui apresentado objetiva a análise dos estados aniônicos da *para*-Benzoquinona, ou estados do ânion pBQ^- , também conhecido na literatura como *para*-Benzosemiquinona. Apresentam-se as seções de choque integrais do processo de colisão elástica entre um elétron em baixa energia ($\lesssim 15$ eV) e a molécula, apontando estados do ânion, ligado e metaestáveis a partir de estruturas de ressonância nelas identificadas. Os cálculos de seção de choque foram realizados utilizando o Método de Multicanal de Schwinger, na aproximação de núcleos fixos, sendo a molécula otimizada nas geometrias do neutro e do ânion. Assim, este trabalho consiste em caracterizar o espectro de ressonâncias de forma da pBQ , sendo o primeiro estudo teórico que faz uma abordagem dos estados metaestáveis com cálculos de teoria colisional. Ele possibilita a comparação entre os trabalhos de ETS publicados nos anos 80 [14, 15], além de oferecer um primeiro passo em estudos colisionais de quinonas mais complexas, tal qual a Ubiquinona ou a Plastoquinona, moléculas importantes no funcionamento celular. Também apresentam-se estudos de estrutura eletrônica do ânion molecular, a fim de compreender como são as configurações componentes de seus estados, bem como aqueles que não foram completamente descritos pelo método de espalhamento.

No Capítulo seguinte é apresentada a descrição teórica dos métodos utilizados na

pesquisa, separados por suas finalidades. O Método de Multicanal de Schwinger [25], sua implementação com os pseudopotenciais de Bachelet, Hamann e Schlüter (BHS), as aproximações de função de onda adotadas, a fim de se realizar os cálculos de seção de choque; e o método de Hartree-Fock-Roothaan para a descrição do alvo molecular. Também foi utilizado o método CASSCF/CASPT2, sucintamente descrito no final do próximo Capítulo, para os cálculos de estrutura eletrônica do ânion $p\text{BQ}^-$. No Capítulo subsequente, são apresentadas as considerações iniciais aos cálculos, como geometrias e bases atômicas utilizadas, bem como os resultados obtidos a partir dos respectivos métodos e discussão sobre a natureza das propriedades observadas. Por fim, é apresentado o capítulo de conclusão, elencando as principais características de tal trabalho, assim como suas futuras perspectivas.

2 Metodologias

Apresenta-se, neste Capítulo, a metodologia para se obter e analisar o espectro de ressonâncias da pBQ . Para tal objetivo, foram calculadas as seções de choque do processo de colisão entre a molécula neutra e um elétron incidente por meio do Método de Multicanal de Schwinger (SMC) [25] implementado com os pseudopotenciais Bachelet, Hamann e Schlüter (BHS), chamado abreviadamente de SMCPP [26]. Também são expostas as considerações sobre aproximações necessárias ao SMCPP, e aspectos computacionais. Cálculos de estrutura eletrônica da molécula neutra pBQ para a descrição do alvo molecular são necessários. Tais cálculos foram realizados utilizando o método de Hartree-Fock-Roothaan [27] e são apresentados sucintamente no final deste Capítulo. Ainda, foram avaliados cálculos de estrutura eletrônica do ânion molecular pBQ^- por meio do método CASSCF/CASPT2 [28] a fim de compreender o caráter das configurações de certos estados aniônicos, bem como as energias de excitação da molécula neutra pBQ . Esse método é rapidamente comentado no final deste Capítulo.

2.1 O Método de Multicanal de Schwinger (SMC)

Aqui abordam-se as construções teóricas a respeito do espalhamento quântico de elétrons por meio de um potencial de interação entre a partícula incidente e a molécula alvo. A ideia básica é reescrever a Equação de Schrödinger em uma equação integral com as condições de contorno assintóticas, obtendo a Equação de Lippmann-Schwinger, o primeiro passo para a construção do Método de Multicanal de Schwinger. Em seguida, é feita a expansão da função de onda de espalhamento em uma combinação linear de orbitais quadraticamente integráveis e utiliza-se o método variacional a fim de se obter a amplitude de espalhamento variacionalmente mais estável possível. No final desta Seção é discutida uma forma de viabilizar o cálculo da amplitude de espalhamento, utilizando uma técnica de projeção dos estados da molécula em um espaço finito de autoestados.

Em seguida, é descrito como os elementos de matriz são calculados, explicitando quais deles resultam em integrais analíticas e quais são integrados numericamente. Também são comentadas as aproximações assumidas para a função de onda de espalhamento e suas características, as implementações para se realizar um cálculo de espalhamento usual ao grupo de pesquisa, bem como métodos de simulação da estrutura molecular do alvo.

2.1.1 A Hamiltoniana de Espalhamento

Considera-se uma colisão entre um elétron incidente na direção do vetor de onda \vec{k}_i e uma molécula com M núcleos e N elétrons. Excitações rotacionais e vibracionais não são levadas em consideração, de modo que os núcleos atômicos são tomados como cargas pontuais fixas, a exemplo do procedimento usual em cálculos de estrutura eletrônica. Denominando V o potencial de interação coulombiana entre a partícula e o alvo, a hamiltoniana de espalhamento é dada por

$$H = T_{N+1} + H_N + V, \quad (2.1)$$

onde T_{N+1} é o operador de energia cinética do elétron incidente e H_N é a hamiltoniana eletrônica do alvo. O potencial eletrônico é dado pela interação daquele elétron com os núcleos e com os elétrons moleculares, de modo que

$$V = \sum_{A=1}^M \frac{-Z_A}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{R}_A|} + \sum_{j=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_j|}, \quad (2.2)$$

em que \vec{R}_A são coordenadas nucleares, \vec{r}_j são coordenadas eletrônicas e Z_A é a carga eletrônica do A -ésimo núcleo atômico. É importante salientar que aqui são utilizadas unidades atômicas de massa e carga, simplificando a notação da equação (2.2) e das equações seguintes.

Num processo de colisão podem ocorrer diferentes fenômenos, como espalhamento elástico, ionização, dissociação, excitações eletrônica, rotacional ou vibracional, em que cada uma dessas possibilidades é denominada canal. Uma vez que são considerados os núcleos fixos, estes dois últimos não são incluídos neste modelo. Utiliza-se o índice Γ para indicar o canal de entrada (aquele que constitui a configuração anterior à colisão), e o índice Γ' para indicar o canal de saída (configuração do sistema após a colisão). Em colisões de baixa energia, a nuvem eletrônica do alvo será distorcida pela interação com o campo do elétron incidente, deformação esta chamada *polarização*. Eventualmente, a interação entre elétron e molécula pode formar um ânion temporário, o que constitui uma *ressonância*, em que o elétron é ejetado após um intervalo de tempo.

A conservação de energia E entre os sistemas inicial e final acontece quando a relação

$$E = \frac{k_\Gamma^2}{2} + \epsilon_\Gamma = \frac{k_{\Gamma'}^2}{2} + \epsilon_{\Gamma'} \quad (2.3)$$

é obedecida, sendo k_Γ ($k_{\Gamma'}$) o módulo do vetor momento inicial (final) do elétron incidente e ϵ_Γ ($\epsilon_{\Gamma'}$) é a energia do estado inicial (final) da molécula alvo, de tal modo que

$$H_N |\Phi_\Gamma\rangle = \epsilon_\Gamma |\Phi_\Gamma\rangle. \quad (2.4)$$

Considerando a hamiltoniana dada pela (2.1), as autofunções que são soluções da Equação de Schrödinger na condição assintótica

$$H \Psi_{\vec{k}_\Gamma}^{(\pm)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}) = E \Psi_{\vec{k}_\Gamma}^{(\pm)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}) \quad (2.5)$$

devem satisfazer tal condição, comportando-se como a onda do elétron incidente superposta à uma perturbação devido à sua interação com a molécula alvo,

$$\Psi_{\vec{k}_\Gamma}^{(\pm)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}) = S_\Gamma + \sum_{\Gamma'}^{\text{abertos}} f_{\Gamma', \Gamma} \otimes \frac{\exp(ik_{\Gamma'} r_{N+1})}{r_{N+1}}, \quad (2.6)$$

onde S_Γ é uma solução do problema sem interação, ou seja, uma onda plana em produto com a função de onda do alvo molecular

$$S_\Gamma = \Phi_\Gamma \otimes \exp(i\vec{k}_\Gamma \cdot \vec{r}_{N+1}). \quad (2.7)$$

O índice (\pm) refere-se à condição de contorno adotada: $(+)$ relaciona-se a uma onda esférica divergente no limite assintótico, enquanto $(-)$ relaciona-se a uma onda esférica convergente.

A amplitude de espalhamento $f_{\Gamma', \Gamma}$, que diz respeito à transição do canal Γ para o canal Γ' , modula a onda esférica associada ao canal de saída, estando relacionada à seção de choque diferencial do processo:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{k}_\Gamma, \vec{k}_{\Gamma'}) = \frac{k_{\Gamma'}}{k_\Gamma} |f_{\Gamma', \Gamma}(\vec{k}_{\Gamma'}, \vec{k}_\Gamma)|^2 \quad (2.8)$$

2.1.2 A Equação de Lippmann-Schwinger

Considerando a hamiltoniana dada pela equação (2.1), pode-se separá-la em duas partes, uma sendo a hamiltoniana do elétron e da molécula, em situação isolada, e a outra parte é o potencial de interação entre elas, de modo que

$$H = H_0 + V, \quad (2.9)$$

$$H_0 = T_{N+1} + H_N, \quad (2.10)$$

em que os autoestados de H_0 são conhecidos e possuem como autovalores a soma da energia do elétron incidente mais a energia da molécula alvo:

$$H_0 |S_\Gamma\rangle = \left(\epsilon_\Gamma + \frac{k_\Gamma^2}{2} \right) |S_\Gamma\rangle. \quad (2.11)$$

A separação da Hamiltoniana permite reescrever a Equação de Schrödinger como uma equação não-homogênea,

$$(E - H_0) |\Psi_{\vec{k}_\Gamma}\rangle = V |\Psi_{\vec{k}_\Gamma}\rangle, \quad (2.12)$$

sendo que a sua solução geral satisfaz a equação (2.11), enquanto a solução particular pode ser obtida pelo método da função de Green [29],

$$|\Psi_\Gamma^{(\pm)}\rangle_P = G_0^{(\pm)} V |\Psi_\Gamma^{(\pm)}\rangle_P. \quad (2.13)$$

O operador de Green associado a H_0 pode ser formalmente escrito como

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

em que o operador identidade I é dado pelo produto

$$I_{H_0} = I_N \otimes I_{\vec{k}}, \quad (2.15)$$

o primeiro é a identidade no espaço em que se encontram os autoestados da molécula e o segundo é a identidade sobre o contínuo de energia do elétron incidente. Utilizando a equação da conservação de energia (2.3), o operador de Green na representação de tais espaços torna-se

$$G_0^{(\pm)} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \sum_l \int d^3k \frac{|\Phi_l \vec{k}\rangle \langle \Phi_l \vec{k}|}{\frac{k_l^2}{2} - \frac{k^2}{2} \pm i\varepsilon}, \quad (2.16)$$

em que \sum_l indica a soma sobre os estados discretos do alvo e uma integral sobre os estados do contínuo e $k_l^2 \equiv k_{\Gamma}^2 - 2(\varepsilon_l - \varepsilon_{\Gamma})$.

A solução formal do problema de espalhamento é obtida como uma equação integral que incorpora as condições de contorno assintóticas, denominada *equação de Lippmann-Schwinger*:

$$|\Psi_{\Gamma}^{(\pm)}\rangle = |S_{\Gamma}\rangle + G_0^{(\pm)} V |\Psi_{\Gamma}^{(\pm)}\rangle. \quad (2.17)$$

2.1.3 O Princípio Variacional de Schwinger

O método Multicanal de Schwinger baseia-se no Princípio Variacional de Schwinger [25], em que se multiplica a equação (2.17) pelo potencial V e, reagrupando os termos que são operações sobre $\Psi_{\Gamma}^{(\pm)}$, obtém-se

$$A^{(\pm)} \Psi_{\Gamma}^{(\pm)} = V S_{\Gamma}, \quad (2.18)$$

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

$$A^{(\pm)} = V - V G_0^{(\pm)} V. \quad (2.19)$$

Uma vez que a amplitude de espalhamento pode ser definida formalmente [29], baseada nas duas possíveis condições de contorno (\pm),

$$f_{\Gamma',\Gamma} = -\frac{1}{2\pi} \langle S_{\Gamma'} | V | \Psi_{\Gamma}^{(+)} \rangle, \quad (2.20)$$

$$f_{\Gamma',\Gamma} = -\frac{1}{2\pi} \langle \Psi_{\Gamma'}^{(-)} | V | S_{\Gamma} \rangle, \quad (2.21)$$

pode-se reescrever $f_{\Gamma',\Gamma}$ através de (2.18), obtendo

$$f_{\Gamma',\Gamma} = -\frac{1}{2\pi} \langle \Psi_{\Gamma'}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\Gamma}^{(+)} \rangle. \quad (2.22)$$

Somando-se as definições (2.20) com (2.21) e subtraindo-se (2.22), obtém-se o funcional ao qual será aplicado o método variacional,

$$[f_{\Gamma',\Gamma}] = -\frac{1}{2\pi} \left[\langle S_{\Gamma'} | V | \Psi_{\Gamma}^{(+)} \rangle + \langle \Psi_{\Gamma'}^{(-)} | V | S_{\Gamma} \rangle - \langle \Psi_{\Gamma'}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\Gamma}^{(+)} \rangle \right]. \quad (2.23)$$

O funcional acima deve ser estável frente a variações de primeira ordem, isto é, $\delta[f_{\Gamma,\Gamma'}] = 0$, imposição esta que traz a condição $A^{(+)\dagger} = A^{(-)}$ [25]. Sendo assim, pode-se expandir a função de onda numa base $\{|\chi_\mu\rangle\}$ de funções tentativas,

$$|\Psi^{(\pm)}\rangle = \sum_{\mu} a_{\mu}^{(\pm)} |\chi_{\mu}\rangle, \quad (2.24)$$

a fim de determinar os coeficientes $a_{\mu}^{(\pm)}$ pelo método variacional. Finalmente obtém-se [25] a amplitude de espalhamento

$$f(\vec{k}_{\Gamma'}, \vec{k}_{\Gamma}) = -\frac{1}{2\pi} \sum_{\mu,\nu} \langle S_{\Gamma'} | V | \chi_{\mu} \rangle (d^{-1})_{\mu\nu} \langle \chi_{\nu} | V | S_{\Gamma} \rangle, \quad (2.25)$$

com

$$d_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | A^{(+)} | \chi_{\nu} \rangle. \quad (2.26)$$

Assim, completa-se a construção do Princípio Variacional de Schwinger. Vale mencionar que, como as funções tentativas estão multiplicadas pelo potencial V , que vai a zero quando $r \rightarrow \infty$, elas não precisam cumprir a condição assintótica (2.6), uma vez que a função de Green já traz essa informação como condição de contorno. Pode-se, então, escolher funções de tentativa quadraticamente integráveis, de modo a viabilizar os cálculos dos elementos de matriz. Entretanto, como consequência da função de Green (2.16), é necessário que os elementos de matriz $\langle \chi_{\mu} | V G_0^{(\pm)} V | \chi_{\nu} \rangle$ sejam integrados sobre todo o espaço contínuo de \vec{k} junto ao espaço discreto da molécula, logo, o termo (2.26) torna-se impossível de ser calculado numericamente, devido à infinidade de autoestados tanto do contínuo quanto do alvo. O Método de Multicanal de Schwinger consiste, então, em viabilizar o cálculo dessas integrais, introduzindo o operador de projeção sobre os canais abertos da molécula alvo [30]

$$P \equiv \sum_l^{\text{abertos}} |\Phi_l(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1})\rangle \langle \Phi_l(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1})|, \quad (2.27)$$

aplicando-o sobre o operador de Green. Assim, a função de Green projetada passa a ser

$$G_P^{(+)} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \sum_l^{\text{abertos}} \int d^3k \frac{|\Phi_l \vec{k}\rangle \langle \Phi_l \vec{k}|}{\frac{k_l^2}{2} - \frac{k^2}{2} \pm i\varepsilon}. \quad (2.28)$$

Deste modo, o operador $A^{(+)}$ tornar-se-ia

$$A^{(+)} = VP - VG_P^{(+)}V, \quad (2.29)$$

e a condição $A^{(+)\dagger} = A^{(-)}$ implicaria que $VP = PV$. Em geral, $[V, P] \neq 0$, então a condição de estabilidade variacional não se cumpriria. É necessário que se recupere a informação física pertencente ao espaço complementar ao operador P , referente aos canais

fechados. Para tanto, considera-se a equação de Schrödinger de espalhamento reescrita na forma

$$(E - H)[aP + (1 - aP)]|\Psi_{\Gamma}^{(+)}\rangle = 0, \quad (2.30)$$

onde a é um parâmetro arbitrário a ser determinado. Refazendo a modificação da equação de Schrödinger para a equação de Lippmann-Schwinger, com o tratamento algébrico apropriado [30], obtém-se a expressão

$$A_p^{(\pm)}\Psi_{\Gamma}^{(\pm)} = VS_{\Gamma}, \quad (2.31)$$

em que, definido o operador $\hat{H} = (E - H)$, tem-se o operador $A_p^{(\pm)}$ pela equação

$$A_p^{(\pm)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(\pm)}V + \frac{1}{a} \left[\hat{H} - \frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H}) \right]. \quad (2.32)$$

A condição $A_p^{(+)\dagger} = A_p^{(-)}$ é satisfeita, para todo valor de $a \in \mathbb{C}$, para qualquer elemento de matriz de $A_p^{(+)}$, exceto aqueles que envolvem funções que não são quadraticamente integráveis (tipo k , ou não- L^2) e o operador T_{N+1} , elementos de matriz “diretos” do tipo $\langle \alpha | T_{N+1} | \beta \rangle$. Para que a condição seja cumprida em todos os casos, e a amplitude de espalhamento seja variacionalmente estável, é necessário que $a = (N + 1)$ [30]. Assim, o SMC permite a solução do problema de espalhamento, que não é quadraticamente integrável pela condição (2.6), expandindo a função tentativa em uma base L^2 .

Retornando ao processo de construção da amplitude de espalhamento, conforme a equação (2.23) e a expansão (2.24), obtém-se

$$f(\vec{k}_{\Gamma'}, \vec{k}_{\Gamma}) = -\frac{1}{2\pi} \sum_{\mu, \nu} \langle S_{\Gamma'} | V | \chi_{\mu} \rangle (d^{-1})_{\mu\nu} \langle \chi_{\nu} | V | S_{\Gamma'} \rangle, \quad (2.33)$$

com

$$d_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | A_p^{(+)} | \chi_{\nu} \rangle, \quad (2.34)$$

agora para o operador $A_p^{(+)}$, viabilizada para implementação computacional.

A expressão acima é formalmente correta e numericamente viável [31], uma vez que os autoestados contínuos da função de Green são acoplados com os canais discretos *energeticamente acessíveis* ao se aplicar o operador projeção. A equação (2.33) é utilizada para a obtenção da amplitude de espalhamento, e, conseqüentemente, a seção de choque integral

$$\begin{aligned} \sigma(\vec{k}_{\Gamma}, k_{\Gamma'}) &= \int d\hat{k}_{\Gamma'} \frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{k}_{\Gamma}, \vec{k}_{\Gamma'}) \\ &= \int d\hat{k}_{\Gamma'} \frac{k_{\Gamma'}}{k_{\Gamma}} |f_{\Gamma', \Gamma}(\vec{k}_{\Gamma'}, \vec{k}_{\Gamma})|^2 \end{aligned} \quad (2.35)$$

por meio numérico [32], em que $d\hat{k}_{\Gamma'}$ é um diferencial de ângulo sólido direcionado paralelamente ao vetor $\vec{k}_{\Gamma'}$. Sendo assim, a integração nesse intervalo é sobre todas as direções possíveis que o vetor $\vec{k}_{\Gamma'}$ possa assumir. Mais adiante é discutida a mudança de referencial da molécula para um referencial do laboratório e a sua consequência sobre o cálculo da seção de choque diferencial. Ademais, é discutida uma média tomada sobre as orientações do alvo, ou equivalentemente, sobre todas as direções de incidência. Assim completa-se a construção do SMC, que é essencialmente uma forma mais conveniente para implementação computacional do Princípio Variacional de Schwinger.

2.2 Aspectos Numéricos e Computacionais do SMC

No Método de Multicanal de Schwinger consideram-se duas etapas de cálculo, que serão discutidas na primeira Subseção. Ambas as partes são discriminadas pela dependência dos cálculos com a energia do elétron incidente: enquanto a primeira parte independe de tal energia, a segunda parte demanda tal grandeza. Seguindo a Seção, é discutida a mudança de referencial da molécula para o referencial do laboratório, em que a direção do elétron incidente é fixa, expondo os cálculos das seções de choque diferencial e integral.

Para a descrição eletrônica do alvo é calculado o estado fundamental da molécula no nível Hartree-Fock (HF). O método HF é comentado no final deste Capítulo, mas vale adiantar que são escolhidos como funções de base, conjuntos de orbitais atômicos centrados individualmente em cada átomo, representados por funções gaussianas cartesianas. Tais escolhas possibilitam que parte dos elementos de matriz sejam integrais analíticas, enquanto as demais são integradas numericamente por meio de quadraturas. Como forma de aproximações, os orbitais virtuais que resultam do cálculo HF são utilizados na expansão da função de onda de espalhamento. Tais características dos orbitais virtuais, bem como das aproximações da função de onda são discutidas nas subseções seguintes.

Na última Subseção, é discutida a implementação dos pseudopotenciais BHS [26], que substituem as interações coulombianas dos elétrons de caroço com os elétrons de valência e incidente, diminuindo o custo computacional do cálculo de seção de choque e viabilizando o estudo de moléculas maiores.

2.2.1 Cálculo dos elementos de matriz

Uma vez definida a base de orbitais moleculares da molécula alvo, iniciam-se efetivamente os cálculos dos elementos de matriz no SMC. Uma primeira etapa destes cálculos é a avaliação dos elementos que não dependem da energia do elétron incidente, também chamada de energia de espalhamento, como os elementos da matriz hamiltoniana H , por exemplo. Estes elementos compõem uma parte dos elementos de matriz do operador

$A^{(+)}$. Esta fase caracteriza o que se chama de *Parte A* dos cálculos no SMC, em que pode-se, inclusive, diagonalizar a matriz hamiltoniana e encontrar seus autoestados e autovalores associados aos pseudoestados do ânion. O processo de diagonalização será discutido mais profundamente no Capítulo seguinte, em que são apresentados os resultados e suas discussões.

A segunda etapa dos cálculos é chamada *Parte B*, refere-se aos elementos de matriz de $A^{(+)}$ que dependem da energia do elétron incidente e envolve as integrais do operador de Green, (2.28). Visto que eles são integrados sobre uma singularidade no eixo real, quando $k^2 = k_l^2$, pode-se usar o Teorema dos Resíduos, e a integral é separada em parte real - referente ao valor principal de Cauchy - e parte imaginária - referente ao resíduo,

$$G_P^{(+)} = G_P^{Pr} + G_P^R, \quad (2.36)$$

sendo

$$G_P^R = i\pi \sum_l^{abertos} k_l \int d\Omega |\Phi_l \vec{k}\rangle \langle \Phi_l \vec{k}| \quad (2.37)$$

e

$$G_P^{Pr} = \sum_l^{abertos} \wp \int_0^\infty dk \frac{k^2}{\frac{k_l^2}{2} - \frac{k^2}{2}} \int d\Omega |\Phi_l \vec{k}\rangle \langle \Phi_l \vec{k}|. \quad (2.38)$$

O elemento de matriz $\langle \chi_\mu | V G_P^{(+)} V | \chi_\nu \rangle$ componente de $A^{(+)}$ pode, assim, ser separado em parte real e parte imaginária,

$$\langle \chi_\mu | V G_P^{(+)} V | \chi_\nu \rangle = \langle \chi_\mu | V G_P^{Pr} V | \chi_\nu \rangle + \langle \chi_\mu | V G_P^R V | \chi_\nu \rangle. \quad (2.39)$$

O primeiro termo da soma acima é escrito como

$$\langle \chi_\mu | V G_P^{Pr} V | \chi_\nu \rangle = \sum_l^{abertos} \wp \int_0^\infty dk \frac{k^2}{\frac{k_l^2}{2} - \frac{k^2}{2}} g_{\mu\nu}^l(k), \quad (2.40)$$

enquanto o segundo termo é escrito como

$$\langle \chi_\mu | V G_P^R V | \chi_\nu \rangle = i\pi \sum_l^{abertos} k_l g_{\mu\nu}^l(k_l), \quad (2.41)$$

em que, com a separação entre integração radial e angular, esta última é definida por

$$g_{\mu\nu}^l(k) = \int d\hat{k} \langle \chi_\mu | \Phi_l \vec{k}\rangle \langle \Phi_l \vec{k} | \chi_\nu \rangle. \quad (2.42)$$

As integrais angulares em $d\Omega$, (2.42), são calculadas numericamente através da quadratura de Lebedev-Laikov, enquanto as radiais em k , (2.40), são calculadas numericamente através da quadratura de Gauss-Legendre [32]. Os demais componentes dos elementos de matriz $\langle \chi_\mu | A_p^{(+)} | \chi_\nu \rangle$ são integrais de um ou dois elétrons, sendo analíticas

quando ocorrem sobre funções gaussianas cartesianas, essencialmente as mesmas presentes nos cálculos de estado ligado, como em um cálculo CI. Os cálculos dos elementos de matriz $\langle S_\Gamma | V | \chi_\mu \rangle$ e $\langle \chi_\nu | V | S_{\Gamma'} \rangle$ envolvem uma onda plana em integrais de um e dois elétrons, assumindo as formas respectivas:

$$(\alpha | \vec{k}) = \int d\vec{r}_1 \alpha(\vec{r}_1) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_A|} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_1}, \quad (2.43)$$

para uma função gaussiana-cartesiana α , quando se trata da interação entre elétron e núcleo, e

$$(\alpha\beta | \gamma \vec{k}) = \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \alpha(\vec{r}_1) \beta(\vec{r}_1) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \gamma(\vec{r}_2) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_1}, \quad (2.44)$$

para três funções gaussianas cartesianas α , β e γ e operador de dois elétrons (quando se trata da interação elétron-elétron).

2.2.2 Mudança de Referencial e Seções de Choque

Na Seção anterior, a amplitude de espalhamento $f(\vec{k}_\Gamma, \vec{k}_{\Gamma'})$ foi desenvolvida, em que os vetores referentes às posições atômicas \vec{R}_A e eletrônicas \vec{r}_i são definidos a partir de um referencial em que a molécula é fixa. Com tal referencial pode-se explorar as simetrias do sistema, compreendendo as funções de base como geradoras de subespaços menores, reduzindo o custo computacional e tornando mais prática a análise dos eventuais estados do ânion. Entretanto, para boa comparação do fenômeno modelado com um fenômeno medido, é necessário considerar a seção de choque em um referencial fixo no laboratório [33], com direção Oz definida paralela ao feixe eletrônico incidente.

O procedimento de mudança do referencial se dá, então, expandindo a dependência em $\hat{k}_{\Gamma'}$ da amplitude de espalhamento em uma combinação linear de harmônicos esféricos,

$$f(\vec{k}_{\Gamma'}, \vec{k}_\Gamma) = \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^{+l} \tilde{f}_{l,m}(k_{\Gamma'}, \vec{k}_\Gamma) Y_l^m(\hat{k}_{\Gamma'}), \quad (2.45)$$

em que a transformada inversa é definida por

$$\tilde{f}_{l,m}(k_{\Gamma'}, \vec{k}_\Gamma) = \int d\hat{k}_{\Gamma'} Y_l^{m*}(\hat{k}_{\Gamma'}) f(\vec{k}_{\Gamma'}, \vec{k}_\Gamma). \quad (2.46)$$

No referencial do laboratório, de coordenadas (x', y', z') , assume-se que a direção do feixe incidente \hat{k}_Γ é coincidente ao eixo z' . Rotaciona-se o referencial da molécula (x, y, z) para o referencial do laboratório utilizando as matrizes de Wigner $D_{m,m'}^{(l)}(\varphi, \theta, \gamma)$ [34],

em que φ , θ e γ são os ângulos de Euler associados à rotação $(x, y, z) \rightarrow (x', y', z')$. Os harmônicos esféricos são rotacionados para o referencial do laboratório na forma

$$Y_l^m(\hat{k}_{\Gamma'}) = \sum_{m'} D_{m',m}^{(l)}(\varphi, \theta, \gamma) Y_l^{m'}(\hat{k}_{\Gamma'}), \quad (2.47)$$

em que $\hat{k}_{\Gamma'}$ é o vetor de onda do elétron espalhado (canal de saída Γ') no referencial do laboratório. Inserindo expressão acima na equação (2.45), é obtida a expressão para a amplitude de espalhamento no referencial do laboratório

$$f^{(lab)}(\vec{k}_{\Gamma'}, \vec{k}_{\Gamma}) = \sum_{l,m,m'} \tilde{f}_{l,m}(k_{\Gamma'}, \vec{k}_{\Gamma}) D_{m,m'}^{(l)}(\varphi, \theta, \gamma) Y_l^{m'}(\hat{k}_{\Gamma'}). \quad (2.48)$$

A seção de choque diferencial pode ser calculada a partir da equação acima fazendo

$$\frac{d\sigma^{(lab)}}{d\Omega}(k_{\Gamma}, \vec{k}_{\Gamma'}) = \frac{k_{\Gamma'}}{4\pi k_{\Gamma}} \int d\hat{k}_{\Gamma} |f^{(lab)}(\vec{k}_{\Gamma'}, \vec{k}_{\Gamma})|^2 \quad (2.49)$$

Em experimentos que consistem na colisão de elétrons com moléculas em fase gasosa, elas possuem uma distribuição aleatória de orientação. Sendo assim, a integral em $d\hat{k}_{\Gamma}$ representa uma média sobre todas as direções do elétron incidente ou, de forma equivalente, uma média sobre as orientações espaciais da molécula. A quadratura de Gauss-Legendre é novamente utilizada nos cálculos da integral em $d\hat{k}_{\Gamma'}$, na equação (2.46), e da integral em $d\hat{k}_{\Gamma}$, na equação (2.49). Integrando a seção de choque diferencial (2.49) em $d\hat{k}_{\Gamma'}$, a fim de se obter a média sobre todas as direções do elétron espalhado, consegue-se o objeto final do cálculo de espalhamento: a seção de choque integral

$$\sigma(k_{\Gamma}, k_{\Gamma'}) = \int d\hat{k}_{\Gamma'} \frac{d\sigma^{(lab)}}{d\Omega}(k_{\Gamma}, \vec{k}_{\Gamma'}). \quad (2.50)$$

Tal grandeza expressa uma área efetiva que se relaciona à medida de probabilidade para que o elétron e a molécula alvo interajam pela transição entre os canais Γ e Γ' , inicial e final, respectivamente. Nos cálculos de espalhamento de elétrons em baixas energias é usual considerar apenas o canal elástico, em que a molécula não sofre excitações eletrônicas quando se está no limite assintótico. Deste modo, ressonâncias com energias abaixo da energia de excitação do alvo são descritas de maneira qualitativamente correta. Para ressonâncias acima da energia de excitação da molécula alvo são descritas a nível de aproximação, como é discutido a seguir. Uma vez que a motivação deste trabalho é estudar o espectro de ressonâncias em baixa energia, o elétron incidente costuma não ter energia suficiente para excitar a molécula, portanto considerar aberto somente o canal elástico é razoável.

2.2.3 Aproximações SE e SEP

Em Seções anteriores foram discutidos os cálculos de elementos de matriz e a descrição da molécula alvo. Nesta Seção, serão discutidas as formas de construção da função de onda de espalhamento. Tal função, que pertence a uma base de $N + 1$ elétrons, é expandida conforme (2.24) em uma combinação de funções quadraticamente integráveis $\{|\chi_\mu\rangle\}$, denominadas *configurações*. Essas configurações são compostas por orbitais moleculares $|\phi_l\rangle$ que formam determinantes de Slater de $(N + 1)$ elétrons, construídos com os orbitais Hartree-Fock. É importante salientar que apenas as combinações de determinantes com spin $S = 1/2$, os dubletos, são utilizadas na expansão. Sendo o SMC um método variacional, quanto mais configurações forem utilizadas, melhor será a descrição do espalhamento (em princípio), consequência da maior flexibilidade da função de onda no problema. As configurações são montadas pelo produto antissimetrizado de um estado do alvo com uma função que representa o elétron incidente, denominada orbital de espalhamento.

Os cálculos são realizados em dois níveis de aproximação, a aproximação estático-troca (SE, do inglês *static-exchange*) e a aproximação estático-troca mais polarização (SEP, do inglês *static-exchange plus polarization*). Esta segunda aproximação visa descrever excitações virtuais do alvo durante a sua interação e o elétron incidente, já que é considerado no processo, apenas o espalhamento elástico.

Dentro da aproximação estático-troca (SE), o espaço de configurações é gerado como

$$|\chi_l\rangle = A_{N+1}|\Phi_0\rangle \otimes |\phi_l\rangle, \quad (2.51)$$

onde $|\Phi_0\rangle$ representa o estado fundamental da molécula, $|\phi_l\rangle$ é um orbital de espalhamento e A_{N+1} é o antissimetrizador de $N + 1$ partículas. O orbital de espalhamento $|\phi_l\rangle$ representa o elétron incidente na vizinhança da molécula, sendo utilizado, em geral, orbitais virtuais obtidos no cálculo de estado ligado. Ao considerar somente o estado fundamental da molécula, a descrição do espalhamento não inclui deformações da nuvem eletrônica durante o processo. Tal aproximação é razoável quando o elétron incidente tem energia tipicamente superior a aproximadamente 20 eV, não havendo tempo hábil para que a nuvem eletrônica se rearranje significativamente. Nessa aproximação, o número de orbitais virtuais escolhidos define quantas configurações representam o espaço de configurações, podendo este ser separado em diferentes subespaços de acordo com as simetrias dos orbitais virtuais.

Quando a energia é inferior a 20 eV, o elétron permanece mais tempo na região da molécula, ocorrendo uma deformação mais significativa da nuvem molecular. Para tanto, utiliza-se a aproximação estático-troca mais polarização (SEP). O espaço de configurações é aumentado, com configurações do tipo

$$|\chi_l\rangle = A_{N+1}|\Phi_i\rangle \otimes |\phi_l\rangle, \quad (2.52)$$

onde $|\Phi_i\rangle$ corresponde a uma excitação virtual da molécula. Nesse nível de aproximação é permitida a deformação da nuvem eletrônica sob a presença do elétron incidente, através da inclusão de estados excitados do alvo. Os estados $|\Phi_i\rangle$ são gerados a partir de excitações simples da molécula, quando um elétron é promovido de um orbital ocupado para um orbital vazio. O orbital antes ocupado passa a ser chamado de buraco, enquanto o orbital vazio é chamado de orbital partícula. Assim, cada configuração fica definida por um orbital buraco, um orbital partícula e um orbital de espalhamento, além do acoplamento de spin (singlete ou tripleto) da excitação simples do alvo. O número de configurações se estende além do número de orbitais virtuais, conforme se escolhe quais excitações simples e combinações com orbitais virtuais irão gerar uma configuração.

É necessário descrever de maneira equilibrada os efeitos de polarização da função de onda de espalhamento, em relação ao alvo molecular. A princípio, mais configurações de polarização trazem maior flexibilidade na função de onda, porém se tal descrição possuir uma quantidade excessiva de configurações, haverá um valor subestimado das energias de ressonância, em relação à energia do estado fundamental do alvo a nível HF. Um critério foi proposto por Carl Winstead [35] a fim de montar um espaço balanceado de configurações com polarização, a partir da seção de choque calculada na aproximação SE. Uma vez que se conhece uma ressonância na primeira aproximação, montam-se todas as excitações singlete que preservam spin e simetria do estado fundamental do alvo. Em seguida, o orbital virtual de mais baixa energia com mesma simetria do estado ressonante é escolhido como orbital de espalhamento.

No trabalho de mestrado de F. Kossoski [36], um outro critério é proposto e discutido, adotando um limite em relação à energia dos orbitais. É natural que elétrons de orbitais ocupados mais energéticos dentre os de valência sejam promovidos para orbitais vazios de menor energia dentre os virtuais. O critério considera apenas as configurações que satisfazem a relação $\varepsilon_{par} - \varepsilon_{bur} + \varepsilon_{esp} < \Delta$, em que ε é a energia do orbital em questão (partícula, buraco ou espalhamento) e Δ é o valor de corte em energia. Utilizando esse critério, é gerado um espaço de configurações com tamanho semelhante àquele gerado segundo o critério de Carl Winstead, porém escolhendo excitações conforme for mais provável se ocorrer, e não todas singlete possíveis.

2.2.4 Orbitais Virtuais e suas modificações

Os orbitais virtuais são utilizados como orbitais partícula e de espalhamento, conforme foi discutido na Seção anterior. Tal conjunto pode ser obtido diretamente pelos cálculos HF de estado ligado do alvo, são os chamados orbitais virtuais canônicos. Eles são orbitais relativamente difusos, descrevendo bem o elétron incidente na região da molécula, porém não fornecem boa representação para os estados excitados da mesma. Em geral, utilizam-se orbitais virtuais modificados (chamados MVO's, do inglês *modified virtual*

orbitals) [37] ou orbitais virtuais melhorados (chamados IVO's, do inglês *improved virtual orbitals*) [38].

Os MVO's são gerados retirando um número par n de elétrons dos $n/2$ orbitais ocupados mais energéticos, preservando a simetria espacial e de spin da molécula, e mantendo o vínculo de ortogonalidade entre si e aos ocupados. Diagonaliza-se o operador de Fock do cátion e selecionam-se os orbitais virtuais resultantes. Eles são funções que descrevem um elétron na região da molécula, porém num campo de $N - n$ elétrons, sendo assim, mais localizados. Por esse motivo, tais funções são boas para se descrever os orbitais responsáveis por ressonâncias.

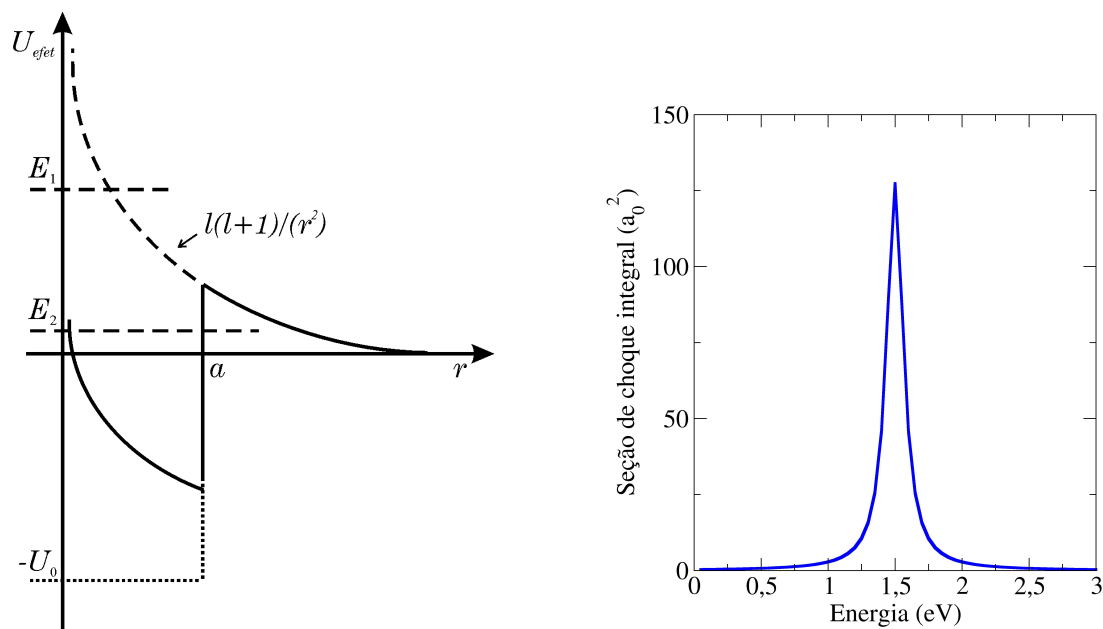
No caso dos IVO's, é retirado somente um elétron, realizando o processo semelhante àquele que gera os MVO's. Eles foram concebidos como orbitais partículas "ótimos" para descrever estados excitados por meio de uma excitação simples. As energias dos IVO's são equivalentes a energias CIS (abreviação para CI *Single*, configurações de interação quando há somente uma excitação) para um espaço ativo com um único orbital buraco. Nesse caso, os orbitais são, em princípio, menos localizados que os MVOs, porém representam a função de onda de um elétron sobre um campo de $N - 1$ elétrons, agora um número ímpar. Eles são funções que descrevem melhor a interação entre um dos elétrons da molécula com os demais, aprimorando a descrição de estados excitados.

2.3 Ressonâncias

Em um processo de colisão entre um elétron em baixa energia e uma molécula, pode ocorrer a captura eletrônica temporária, formando um estado metaestável do ânion. Se a sua energia for maior que a energia da molécula isolada, ele é caracterizado por uma ressonância, um pico idealmente Lorentziano [29]. O elétron deverá ser desacoplado após um certo tempo de vida finito, portanto, o estado aniônico é chamado metaestável.

Usualmente, as ressonâncias são classificadas em três tipos: ressonância *de forma*, ressonância *de Feshbach* ou ressonância *de forma de caroço excitado*. A ressonância de forma ocorre quando há a captura eletrônica pelo estado fundamental, quando o elétron incidente popula um orbital vazio da molécula, sem que haja mudanças no estado da mesma. Idealmente, ela pode ser compreendida pelo fenômeno quântico de aprisionamento temporário do elétron por um poço de potencial. Explicando qualitativamente, supõe-se um alvo como uma esfera rígida que interage com o elétron incidente, de momento angular l , por meio de um potencial em forma de poço quadrado $U(r)$, tal qual expressa a figura 2a. O potencial efetivo, que é a soma do potencial $U(r)$ com a barreira centrífuga $l(l + 1)/r^2$, apresenta uma barreira em $r = a$, sendo a a largura do poço. Se a energia do elétron for maior que a barreira, bem como é E_1 na figura 2a, não há captura eletrônica. Porém, quando a energia é menor que a barreira, como é E_2 na figura, há a possibilidade de

eventuais aprisionamento e escape do elétron, por meio de tunelamento. A ressonância de forma é descrita de maneira qualitativamente correta na aproximação SE, já que não envolve excitação da molécula, ainda que com energia superestimada. Quando é descrita na aproximação SEP, tal energia decresce, apresentando valor mais acurado.



(a) Exemplo de potencial radial quadrado, de largura a e profundidade U_0 , somado à barreira centrífuga $l(l+1)/r^2$. A energia E_1 exemplifica um processo em que não há captura eletrônica. A energia E_2 exemplifica um processo de captura eletrônica, formando uma ressonância de forma na seção de choque intergral.

(b) Seção de choque com ressonância esquematizada, representada por uma estrutura lorentziana. Aqui, a ressonância é centrada em 1,5 eV.

Figura 2 – Painel para explicação qualitativa de uma ressonância de forma.

Nas demais classificações há a captura eletrônica por estados excitados, quando o elétron incidente popula um orbital vazio, porém permite a promoção de um ou mais elétrons da molécula para orbitais virtuais, conforme ilustrado na figura 3. Caso esse estado excitado, chamado estado pai, tenha energia acima daquela correspondente ao estado ressonante, a ressonância é chamada de Feshbach (figura 3a). Do contrário, se a energia da ressonância for maior que a do estado pai, ela é denominada ressonância de forma de caroço excitado, ou *Core-excited*, do inglês (figura 3b). Estes estados ressonantes podem ser predominantemente de forma, de Feshbach ou de forma de caroço excitado, identificados de acordo com a sua configuração predominante, mas podem ser também misturas dos dois tipos. Nesse caso, pode-se identificar uma característica majoritária dentre elas. É importante notar que, ao considerar uma colisão exclusivamente elástica, as ressonâncias de forma de caroço excitado não são completamente descritas na aproximação SEP. Embora possa haver uma configuração nessa aproximação que represente o estado aniônico, não há o canal que possibilita a molécula resultar em um estado excitado assintoticamente, ainda

que o elétron possua energia suficiente para tal.

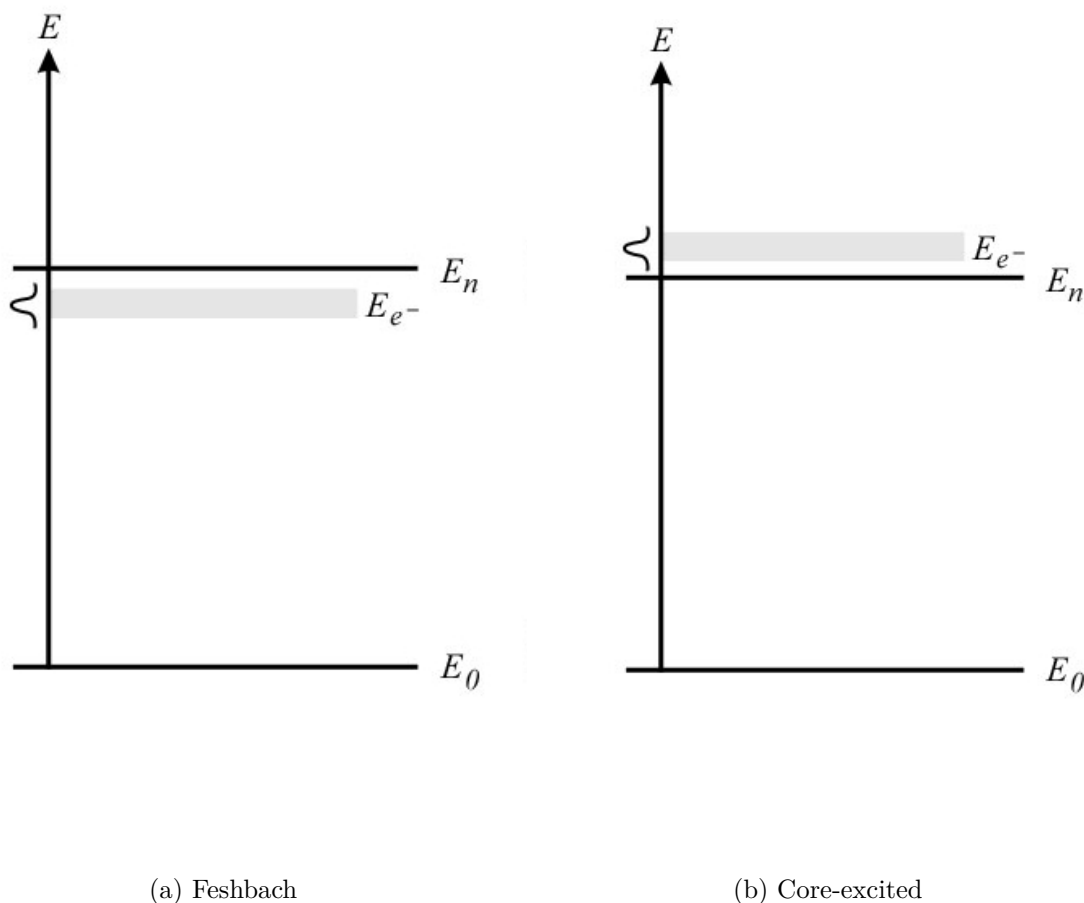


Figura 3 – Esquema energético das ressonâncias de Feshbach e de forma de caroço excitado (do inglês, *core-excited*). As energias E_0 e E_n indicam o estado fundamental e o n -ésimo estado excitado (ou estado pai) de uma molécula alvo. A faixa cinza indica a energia do elétron incidente com energia E_{e^-} próxima à energia do estado excitado, formando uma ressonância.

Quando ocorre o fenômeno de ressonância, observa-se uma estrutura característica na seção de choque integral: um pico em que a sua posição indica a energia do estado ressonante e a sua largura indica o tempo de vida do mesmo. A figura 2b esquematiza uma seção de choque intergral com uma ressonância tal qual é aqui descrita. Quanto mais larga for a estrutura, menor é o tempo de vida do estado ressonante associado, do mesmo modo que quanto mais estreita for a estrutura, maior é o tempo de vida do mesmo. Geralmente, ressonâncias de energia mais baixa (próxima da energia do estado fundamental da molécula) costumam apresentar estrutura mais intensa e mais bem definida, em contraste àquelas que possuem energia mais alta. Logo, a energia do estado ressonante é definida pela diferença entre a energia correspondente à posição do pico e a energia do estado fundamental da molécula. Um método teórico de espalhamento visa descrever razoavelmente tal diferença

de energia, sendo que a descrição mais apurada do alvo não implica numa descrição mais apurada da energia de ressonância, se esta não for representada por um estado tão bem descrito quanto o alvo. Assim, o desafio do estudo teórico de espalhamento é descrever ambos de maneira balanceada, por isso a utilização do método de Hartree-Fock é viável. Ele é o método menos custoso dentre os métodos de campo autoconsistente e, ainda assim, é capaz de descrever as principais características do alvo e do estado ressonante.

2.4 Os pseudopotenciais Bachelet-Hamann-Schlüter

As integrais de dois elétrons, seja nos cálculos de estado ligado, seja nos cálculos de espalhamento, respondem por grande parte do custo computacional. Num cálculo de espalhamento para um sistema semelhante à p BQ, escolhendo uma base com três funções atômicas para átomos de H e seis funções atômicas para átomos de C e O, tem-se cerca de 200 funções de base, já que uma função do tipo p representa três funções de base, p_x , p_y e p_z , bem como uma função do tipo d representa seis, d_{xx} , d_{xy} , d_{xz} , d_{yy} , d_{yz} e d_{zz} . O número de integrais cresce com a quarta potência do número de funções de base, podendo-se chegar a 4 bilhões de integrais para se realizar. Ainda que, explorando simetrias do sistema, possa se reduzir para 300 milhões de integrais, o custo computacional exige alta performance tanto dos hardwares quanto das implementações.

A paralelização do SMC constitui um grande avanço, o que permite distribuir processos independentes em diversos núcleos de processamento. Outro avanço é a utilização de pseudopotenciais [26], que substituem as interações que envolvem elétrons de caroço. Certamente, estes elétrons influenciam muito menos nos cálculos de espalhamento em relação a elétrons de valência, que são bem mais fracamente ligados aos núcleos atômicos. Basicamente, a utilização dos pseudopotenciais consiste em contabilizar os elétrons de caroço como interação nuclear, representando tais elétrons e núcleos atômicos conjuntamente, por meio de um potencial efetivo sobre os elétrons de valência.

No SMC, foram implementados os pseudopotenciais de Bachelet, Hamann e Schlüter (BHS) [39] nos cálculos de estado ligado e de espalhamento. Os pseudopotenciais BHS são representados por operadores não locais de uma partícula e possuem a forma analítica

$$\hat{V}_{PP} = \hat{V}_{core} + \hat{V}_{ion}, \quad (2.53)$$

em que a parte local é dada por

$$\hat{V}_{core} = -\frac{Z_v}{r} \sum_{i=1}^2 c_i e r f(\rho_i^{1/2} r) \quad (2.54)$$

e a parte não local é escrita como

$$\hat{V}_{ion} = \sum_{n=0}^1 \sum_{j=1}^3 \sum_{l=0}^2 A_{njl} r^{2n} e^{-\sigma_{jl} r^2} \sum_{m=-l}^{+l} |lm\rangle \langle lm|. \quad (2.55)$$

Os parâmetros A_{njl} , σ_{jl} , c_i e ρ_i definem a forma do pseudopotencial, tabelados no artigo [39]. Na parte local, $c_1 + c_2 = 1$, possibilitando que $\hat{V}_{core} \rightarrow \frac{-Z_v}{r}$ quando $r \rightarrow \infty$. Nesse operador estão contidas as interações do núcleo atômico e dos elétrons de caroço com os de valência, de modo que o potencial reproduz o átomo “despido de seus elétrons de mais externos”. Na parte não local, o seu alcance contribui apenas na região próxima à origem, visto que ela cai com o fator e^{-r^2} .

Para introduzir os pseudopotenciais no método Hartree-Fock-Roothaan, as integrais de nucleares de um elétron (2.77) são substituídas pelas integrais

$$V_{\mu\nu}^{PP} = \int d\vec{r} g_{\mu} \hat{V}_{PP} g_{\nu}. \quad (2.56)$$

De maneira análoga, no método SMC, as integrais envolvendo orbital atômico e uma onda plana (2.43) são substituídas pelas integrais

$$V_{\vec{k}\nu}^{PP} = \int d\vec{r} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} V_{PP} g_{\nu}. \quad (2.57)$$

A implementação dos pseudopotenciais BHS no método SMC foi realizada por Bettega *et. al.* [26] e nessa versão o método passa a ser denominado Método de Multicanal de Schwinger Implementado com Pseudopotenciais (SMCPP). Todos os cálculos de espalhamento realizados no trabalho aqui apresentado fizeram uso desse método.

2.5 O método Hartree-Fock-Roothaan

Nesta Seção apresenta-se brevemente o método Hartree-Fock-Roothaan [27], utilizado para a descrição dos orbitais moleculares do alvo, que também serão as funções de tentativa para descrição dos orbitais de espalhamento e polarizações da nuvem molecular. A hamiltoniana é considerada na aproximação Born-Oppenheimer, separando os movimentos eletrônicos e nucleares do sistema. Também considera-se que os núcleos atômicos da molécula estão fixos, havendo assim a dependência paramétrica das posições \vec{R}_A . Tais considerações são justificadas pela diferença em três ordens de grandeza na escala de tempo dos movimentos eletrônicos e nucleares.

A hamiltoniana eletrônica da molécula, composta por N elétrons e M núcleos, é escrita como

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{r}_A|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (2.58)$$

O método Hartree-Fock tem como princípio considerar que a função de onda tentativa da molécula, no estado fundamental, é descrita por um determinante de Slater,

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \bar{\phi}_1(\vec{r}_1) & \phi_1(\vec{r}_1) & \dots & \bar{\phi}_N(\vec{r}_1) \\ \bar{\phi}_1(\vec{r}_2) & \phi_1(\vec{r}_2) & \dots & \bar{\phi}_N(\vec{r}_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \bar{\phi}_1(\vec{r}_N) & \phi_1(\vec{r}_N) & \dots & \bar{\phi}_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix}, \quad (2.59)$$

em que $\phi_p(\vec{r}_i)$ é o spin-orbital de uma partícula (o i -ésimo elétron), e o seu spin (up ou down) é representado pela barra (ϕ_p ou $\bar{\phi}_p$, respectivamente). As funções espaciais ϕ são os orbitais moleculares, que descrevem os estados de cada elétron pertencente à molécula.

Com a hamiltoniana (2.58) e a função de onda tentativa (2.59), define-se o funcional de energia

$$E_{HF}[\phi] = \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle. \quad (2.60)$$

Sob o vínculo de ortogonalidade dos orbitais moleculares

$$\langle \phi_a | \phi_b \rangle - \delta_{ab} = 0, \quad (2.61)$$

utiliza-se a técnica dos multiplicadores de Lagrange

$$L[\phi] = E_{HF}[\phi] - \sum_{a,b} \epsilon_{ba} (\langle \phi_a | \phi_b \rangle - \delta_{ab}) \quad (2.62)$$

$$\delta L[\phi] = 0, \quad (2.63)$$

em que os coeficientes ϵ_{ba} são os multiplicadores. Como resultado do método variacional, obtém-se a equação de Hartree-Fock [27]

$$f(1)\phi_a(1) = \epsilon_a\phi_a(1), \quad (2.64)$$

que representa a equação linear de um hamiltoniano efetivo para o elétron 1, com autovalor ϵ_a associado à energia do orbital a . Esse hamiltoniano é chamado de operador de Fock, definido por

$$f(1) = h(1) + \sum_b^{N/2} [2\tau_b(1) - \kappa_b(1)], \quad (2.65)$$

em que $\tau_b(1)$ e $\kappa_b(1)$ são, respectivamente, os operadores de Coulomb e de troca

$$\tau_b(1)\phi_a(\vec{r}_1) = \left\langle \phi_b(\vec{r}_2) \left| \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right| \phi_b(\vec{r}_2) \right\rangle \phi_a(\vec{r}_1) \quad (2.66)$$

$$\kappa_b(1)\phi_a(\vec{r}_1) = \left\langle \phi_b(\vec{r}_2) \left| \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right| \phi_a(\vec{r}_2) \right\rangle \phi_b(\vec{r}_1). \quad (2.67)$$

Para que se viabilize computacionalmente, foi proposto por Roothaan [40] que os orbitais moleculares ϕ_a sejam expandidos numa base conhecida de orbitais atômicos g_μ de dimensão k ,

$$\phi_a = \sum_{\mu=1}^k C_{\mu a} g_\mu. \quad (2.68)$$

Conforme já foi adiantado nas seções anteriores, as funções atômicas são do tipo gaussianas cartesianas e possuem a forma

$$g_A(x, y, z) = N(x - x_A)^l (y - y_A)^m (z - z_A)^n e^{-\alpha|\vec{r} - \vec{R}_A|^2}, \quad (2.69)$$

em que l, m e n são números inteiros, (x_A, y_A, z_A) é a posição do A -ésimo átomo em que a função é centrada e N é a constante de normalização. Estas funções são centradas nos respectivos núcleos de cada átomo, não sendo, necessariamente, ortogonais entre si. Elas também são classificadas conforme a combinação dos números inteiros l, m e n : se $l + m + n = 0$, classificam-se em tipo s ; se $l + m + n = 1$, classificam-se em tipo p ; se $l + m + n = 2$, classificam-se em tipo d ; etc.

Substituindo a expansão (2.68) na equação de Hartree-Fock (2.64), obtém-se

$$f(\vec{r}_1) \sum_{\mu} C_{\mu a} g_{\mu}(\vec{r}_1) = \epsilon_a \sum_{\mu} C_{\mu a} g_{\mu}(\vec{r}_1). \quad (2.70)$$

Multiplicando a equação por $g_{\nu}^*(\vec{r}_1)$ e integrando, obtém-se as equações de Hartree-Fock-Roothaan

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu a} = \epsilon_a \sum_{\nu} S_{\mu\nu} C_{\nu a}, \quad (2.71)$$

em que definem-se os elementos da matriz de overlap e da matriz de fock, respectivamente

$$S_{\mu\nu} = \langle g_{\mu} | g_{\nu} \rangle \quad (2.72)$$

$$F_{\mu\nu} = \langle g_{\mu} | f(\vec{r}_1) | g_{\nu} \rangle. \quad (2.73)$$

A matriz de Fock corresponde a um operador hamiltoniano efetivo de uma partícula, podendo ser separada em

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{nucl} + G_{\mu\nu}, \quad (2.74)$$

sendo que $H_{\mu\nu}^{nucl}$ é a parte relativa aos operadores de um elétron, como a energia cinética e interação do elétron com o núcleo, enquanto $G_{\mu\nu}$ é a parte que considera as interações de dois elétrons. Sendo assim, faz-se a separação

$$H_{\mu\nu}^{nucl} = T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{nucl}, \quad (2.75)$$

com as contribuições da energia cinética e da energia de interação elétron-núcleo, respectivamente,

$$T_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 g_\mu(\vec{r}_1) \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right] g_\nu(\vec{r}_1) \quad (2.76)$$

$$V_{\mu\nu}^{nucl} = \int d\vec{r}_1 g_\mu(\vec{r}_1) \left[\sum_{A=1}^M -\frac{Z_A}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_A|} \right] g_\nu(\vec{r}_1) \quad (2.77)$$

A contribuição, devido às interações entre dois elétrons, é dada por

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu) \right], \quad (2.78)$$

em que a matriz densidade de carga é definida por

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} C_{\lambda i} C_{\sigma i}, \quad (2.79)$$

e $(\mu\nu|\sigma\lambda)$ são as integrais de dois elétrons

$$(\mu\nu|\sigma\lambda) = \int d^3\vec{r}_1 \int d^3\vec{r}_2 g_\mu(\vec{r}_1) g_\nu(\vec{r}_1) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} g_\lambda(\vec{r}_2) g_\sigma(\vec{r}_2) \quad (2.80)$$

As equações de Hartree-Fock-Roothaan definem um sistema algébrico não-linear, uma vez que a matriz de Fock depende da matriz dos coeficientes C , que deve ser resolvido de maneira iterativa. Uma vez definido o sistema, suas coordenadas, cargas dos núcleos atômicos e conjunto de funções de base $\{g_i\}$, o problema é resolvido através do método do campo auto-consistente. A partir de uma matriz de coeficientes $C^{(0)}$ com valores iniciais, calculam-se as integrais de um elétron, (2.76) e (2.77), e de dois elétrons, (2.80), gerando uma matriz de Fock $F^{(0)}$ e calculando a matriz de coeficientes $C^{(1)}$. Recalcula-se, então, a matriz de Fock, chamada de $F^{(1)}$ e obtém-se uma nova matriz de coeficientes

$C^{(2)}$, repetindo o processo até que haja convergência na energia eletrônica do estado fundamental,

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu}^{nucl} + F_{\mu\nu}). \quad (2.81)$$

A energia final do estado fundamental é a soma da energia eletrônica definida em (2.81) com a repulsão nuclear, resultando em

$$E_{tot} = E_0 + \sum_A \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}. \quad (2.82)$$

2.6 O método CASSCF/CASPT2

Apresenta-se nesta Seção uma breve descrição do método CASSCF/CASPT2, utilizado em cálculos de estrutura eletrônica do ânion da pBQ . Tal método foi utilizado para se descrever e analisar alguns estados excitados da molécula pBQ^- e compreender as suas configurações eletrônicas predominantes.

2.6.1 O método CI

Foi apresentado em uma Seção anterior o método de Hartree-Fock, que utiliza um determinante de Slater como função de onda do estado fundamental de uma molécula. O método utiliza o princípio variacional a fim de encontrar os orbitais moleculares que descrevem a energia da molécula, porém tal aproximação contabiliza a interação entre os elétrons da molécula numa aproximação de campo médio e não leva em conta a correlação de ambos. Ao se considerar a função de onda como uma combinação linear de determinantes de Slater tal qual (2.59), porém incorporando excitações eletrônicas, permite-se descrever a correlação eletrônica, obtendo, assim, um valor de energia mais próximo do valor exato. É nesse princípio em que consiste o método de interação de configurações (do inglês, *configuration interaction*). A função de onda é escrita explicitamente como

$$\Phi = \sum_n c_n \Phi_n, \quad (2.83)$$

em que c_n é o coeficiente correspondente à contribuição do n -ésimo determinante de Slater, Φ_n . As excitações a se considerar podem ser simples, quando um elétron é promovido para um orbital mais energético, dupla, quando dois elétrons são promovidos, tripla e assim segue.

2.6.2 O método SCF multiconfiguracional

O método SCF multiconfiguracional (do inglês, *multiconfigurational self-consistent field*, MCSCF) é uma extensão do método CI, no sentido que propõe-se a utilização da aproximação (2.83) como função de onda do sistema, aplicada sob um operador hamiltoniano de campo autoconsistente, ou seja, a hamiltoniana depende da própria função de onda. Têm-se, portanto, um método que descreve a molécula com várias excitações de seus elétrons e suas interações. Nesse sentido, há um espaço configuracional preenchido por configurações que descrevem estados moleculares quantitativamente melhor que os métodos anteriores mencionados. No entanto, considerar as contribuições de todas as excitações eletrônicas possíveis é inviável, ou mesmo impossível de serem contabilizadas.

2.6.3 O método CASSCF

O método CASSCF (do inglês, *complete active space self-consistent field*) consiste em escolher um conjunto de orbitais ocupados e virtuais, que comporão um espaço dito ativo, em que serão permitidas todas as possíveis excitações eletrônicas. Os demais orbitais são chamados inativos e não terão contribuição nas excitações. Deste modo, reduz-se o custo computacional e torna-se o método multiconfiguracional viável. A escolha de tais orbitais varia de sistema para sistema, não tendo um critério fechado para a sua seleção, entretanto costumam-se escolher os orbitais ocupados mais energéticos, bem como os virtuais de menor energia.

O hamiltoniano multieletrônico pode ser escrito como [28]

$$H = \sum_{ij} \langle i|h|j \rangle a_i^\dagger a_j + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle ij|kl \rangle a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k, \quad (2.84)$$

em que os índices i, j, k e l correm sobre os spin-orbitais, a_m^\dagger e a_m são os operadores de criação e aniquilação atuando sobre o spin-orbital m , respectivamente. A energia eletrônica é, finalmente, escrita por

$$E = \sum_{ij} h_{ij} D_{ij} + \sum_{ijkl} (ij|kl) P_{ijkl}, \quad (2.85)$$

em que

$$D_{ij} = \sum_{mn} c_m^* c_n \langle m|E_{ij}|n \rangle \quad (2.86)$$

$$P_{ijkl} = \frac{1}{2} \langle m|E_{ij}E_{kl} - \delta_{jk}E_{il}|n \rangle \quad (2.87)$$

$$E_{pq} = a_{p\alpha}^\dagger a_{q\alpha} + a_{p\beta}^\dagger a_{q\beta}, \quad (2.88)$$

e os termos h_{ij} e $(ij|kl)$ são as integrais de um e dois elétrons, respectivamente.

No caso, o esforço computacional é encontrar pontos estacionários da expressão de energia (2.85). Para tanto, considera-se que $E = E(\mathbf{p})$, em que \mathbf{p} é um vetor composto pelos parâmetros variacionais e expande-se a expressão em série de Taylor

$$E(\mathbf{p}) = E(\mathbf{p}_0) + \mathbf{g}^\dagger \mathbf{p} + \frac{1}{2} \mathbf{p}^\dagger \mathbf{H} \mathbf{p} + \dots \quad (2.89)$$

em que \mathbf{g} é o vetor gradiente de energia e \mathbf{H} é a matriz Hessiana. Os tais pontos estacionários da energia são encontrados quando o segundo termo da expansão é nulo,

$$\mathbf{g} + \mathbf{pH} = \mathbf{0}. \quad (2.90)$$

Assim como o Hartree-Fock, o método CASSCF é iterativo, porém, em cada passo dos cálculos de energia, os orbitais e os coeficientes CI são otimizados simultaneamente. Ao se obter a convergência das raízes que satisfazem a equação 2.90, são obtidas as energias e, conseqüentemente os estados quânticos resultantes do sistema molecular.

2.6.4 O método CASPT2

O método CASSCF é capaz de descrever de maneira prática e simples os efeitos de correlação entre elétrons em um método multiconfiguracional. Ainda assim, há efeitos de correlação chamados de correlação dinâmica que não são de todo descritos e que podem ser incluídos por meio de métodos perturbativos. Aqui, propõe-se o método CASPT2, do inglês *multiconfigurational second-order perturbation theory* [28].

Um método perturbativo, como proposto por Rayleigh-Schrödinger, descreve o hamiltoniano do sistema como a soma de um operador de ordem-zero (H_0), cujos autovetores são conhecidos, e um operador que descreve a perturbação H_1 ,

$$H = H_0 + \lambda H_1, \quad (2.91)$$

sendo λ o parâmetro que controla a intensidade da perturbação, com $|\lambda| \leq 1$. Sendo assim, substituindo o hamiltoniano na equação de Schrödinger, obtém-se:

$$H_0|\Psi_1\rangle + H_1|\Psi_0\rangle = E_1|\Psi_0\rangle + E_0|\Psi_1\rangle \quad (2.92)$$

$$(H_0 - E_0)|\Psi_2\rangle = (E_1 - H_1)|\Psi_1\rangle + E_2|\Psi_2\rangle. \quad (2.93)$$

As funções de onda perturbadas, ($|\Psi_i\rangle, i = 1, 2, \dots$) são supostas ortonormais com a ordem-zero, ($\langle\Psi_0|\Psi_i\rangle = \delta_{i0}$) e a energia corrigida em primeira ordem é igual à energia em ordem-zero, obtém-se

$$E_0 = \langle \Psi_0 | H_0 | \Psi_0 \rangle \quad (2.94)$$

$$E_1 = \langle \Psi_0 | H_1 | \Psi_0 \rangle = 0 \quad (2.95)$$

$$E_2 = \langle \Psi_0 | H_1 | \Psi_1 \rangle. \quad (2.96)$$

Precisa-se definir, portanto, quem são H_0 , H_1 , Ψ_0 e Ψ_1 . As funções de referência para H_0 e Ψ_0 são as obtidas no cálculo do CASSCF, sendo assim

$$H_0 = P_0 F P_0 + P_{SD} F P_{SD} + P_X F P_X, \quad (2.97)$$

que tem como autofunção uma função de onda CASSCF. O operador P_0 projeta os estados sobre o espaço de configurações de referência, P_{SD} projeta sobre o espaço ativo escolhido, denominado V_{SD} , e P_X projeta sobre as configurações restantes. O operador F , chamado de operador de Fock generalizado, é escrito como um operador de um elétron

$$F = \sum_{p,q} f_{p,q} E_{pq} \quad (2.98)$$

$$f_{p,q} = h_{pq} + \sum_{r,s} \left[(pq|rs) - \frac{1}{2}(pr|qs) \right]. \quad (2.99)$$

A função de onda de primeira ordem é escrita como combinação linear das configurações pertencentes ao espaço ativo V_{SD} ,

$$|\Psi_1\rangle = \sum_j C_j |\Psi_j\rangle. \quad (2.100)$$

Sendo assim, a energia corrigida em segunda ordem é dada por

$$E_2 = \langle \Psi_0 | H | \Psi \rangle \quad (2.101)$$

e a função de onda normalizada com correção de primeira ordem é dada por

$$|\Psi\rangle = \sqrt{\omega} |\Psi_0\rangle + \sqrt{1-\omega} |\Psi_1\rangle, \quad (2.102)$$

em que ω é o peso da função de onda de referência CASSCF na função de onda total, dado por

$$\omega = (1 + \alpha)^{-N/2}. \quad (2.103)$$

Aqui, N é o número de elétrons e α é uma constante, proporcional à contribuição de um único par de elétrons para a energia de correlação.

Com o método CASSCF/CASPT2, pode-se obter estados de uma molécula, seja neutra ou iônica, com camada aberta ou fechada. Ele é um método bastante prático e eficiente para se calcular energias de estados excitados, bem como as suas configurações predominantes que podem ir além de uma excitação simples. Por isso, tal método é utilizado neste trabalho como ferramenta auxiliar na interpretação dos resultados discutidos a seguir.

3 Resultados e Discussão

Apresentam-se neste capítulo os resultados obtidos para os cálculos das seções de choque integrais para o estudo de estados metaestáveis da pBQ^- com os núcleos atômicos fixos em duas geometrias distintas. A primeira foi otimizada em relação ao estado fundamental da molécula neutra, denominada *geometria do neutro*. A segunda foi otimizada em relação ao estado fundamental do ânion, denominada *geometria do ânion*. Nos cálculos das seções de choque integrais, as duas geometrias consideradas foram otimizadas por meio do pacote GAMESS [41], utilizando teoria de DFT (do inglês, *density functional theory*) com o funcional B3LYP e base DZV(2p,d). Em ambos os casos, as moléculas estão situadas no plano yz , onde as carbonilas estão dispostas ao longo do eixo Oz . As tabelas 1 e 2 apresentam as coordenadas atômicas resultantes dos cálculos de otimização das geometrias do neutro e do ânion, respectivamente. O alvo molecular foi descrito em seu estado fundamental no nível Hartree-Fock. Para tal cálculo também foi utilizado o pacote GAMESS, implementado com os pseudopotenciais BHS. Um conjunto de funções de base otimizado para o uso dos pseudopotenciais BHS foi empregado, com $5s5p2d$ para cada átomo de carbono e oxigênio [42]. Os expoentes desse conjunto são exibidos na tabela 3. Para os átomos de hidrogênio foi utilizada a base $4s/3s$ gerada de acordo com Dunning [43]. A tabela 4 exibe tais expoentes das funções gaussianas.

Tabela 1 – Geometria otimizada para o estado fundamental do neutro pBQ .

Átomos	Coordenadas (Bohr)		
	X	Y	Z
C1	0.0000000	0.0000000	2.7298439
C2	0.0000000	2.4021735	1.2730276
C3	0.0000000	2.4021735	-1.2730276
C4	0.0000000	0.0000000	-2.7298439
C5	0.0000000	-2.4021735	-1.2730276
C6	0.0000000	-2.4021735	1.2730276
H1	0.0000000	4.1299044	2.3833824
H2	0.0000000	4.1299044	-2.3833824
H3	0.0000000	-4.1299044	-2.3833824
H4	0.0000000	-4.1299044	2.3833824
O1	0.0000000	0.0000000	5.0436361
O2	0.0000000	0.0000000	-5.0436361

Tabela 2 – Geometria otimizada para o estado fundamental do ânion pBQ^- .

Átomos	Coordenadas (Bohr)		
	X	Y	Z
C1	0.0000000	0.0000000	2.7781026
C2	0.0000000	2.3149693	1.3012994
C3	0.0000000	2.3149693	-1.3012994
C4	0.0000000	0.0000000	-2.7781026
C5	0.0000000	-2.3149693	-1.3012994
C6	0.0000000	-2.3149693	1.3012994
H1	0.0000000	4.0807695	2.3605969
H2	0.0000000	4.0807695	-2.3605969
H3	0.0000000	-4.0807695	-2.3605969
H4	0.0000000	-4.0807695	2.3605969
O1	0.0000000	0.0000000	5.1765213
O2	0.0000000	0.0000000	-5.1765213

Tabela 3 – Conjunto de funções de base gaussianas cartesianas empregadas para os átomos de carbono e oxigênio, com seus respectivos expoentes (em unidades atômicas).

Tipo	Expoente para o carbono	Expoente para o oxigênio
s	12,49408	16,05878
s	2,47029	5,92024
s	0,61402	1,03490
s	0,18402	0,31684
s	0,03998	0,06520
p	5,22886	10,14120
p	1,59205	2,78299
p	0,56861	0,84100
p	0,21032	0,23293
p	0,07225	0,07764
d	0,60359	0,75679
d	0,15675	0,18075

Tabela 4 – Conjunto de funções de base gaussianas cartesianas empregadas para os átomos de hidrogênio, com seus expoentes (em unidades atômicas) e respectivos coeficientes de contração.

Tipo	Expoente	Coefficiente
s	13,3615	0,130844
s	2,0133	0,921539
s	0,4538	1,000000
s	0,1233	1,000000

Em resumo, o cálculo HF foi realizado utilizando um total de 272 funções de base, em que as combinações $d_{xx} + d_{yy} + d_{zz}$ foram excluídas, gerando 252 orbitais moleculares. Desses, 20 são orbitais ocupados e os demais são orbitais virtuais, com os quais foram gerados orbitais virtuais modificados (MVO's), utilizados como orbitais de espalhamento, nas aproximações SE e SEP, bem como orbitais partícula na aproximação SEP. Os MVO's foram gerados retirando os seis elétrons de maior energia e diagonalizando a matriz de Fock, preservando o vínculo de ortogonalidade entre todos os orbitais. Uma vez que a $p\text{BQ}$ pertence ao grupo pontual D_{2h} , que possui oito representações irredutíveis, os cálculos de espalhamento foram realizados separadamente para cada representação irredutível: A_g , A_u , B_{1g} , B_{2g} , B_{3g} , B_{1u} , B_{2u} e B_{3u} . Seguindo o critério $\varepsilon_{par} - \varepsilon_{bur} + \varepsilon_{esp} < \Delta$, foi escolhido $\Delta = -1,50$ Hartree, resultando em 3271 configurações para os cálculos na geometria do neutro e 3038 configurações para os cálculos na geometria do ânion.

3.1 Geometria da molécula neutra

Na figura 4 apresentam-se as seções de choque integrais para cada simetria da $p\text{BQ}$, nas aproximações SE e SEP. São identificadas duas estruturas nas simetrias B_{2g} , A_u e B_{3u} , respectivamente, ordenadas por energia. Na aproximação SE, elas estão centradas em 1,5, 2,7 e 4,0 eV, respectivamente. Na aproximação SEP, a primeira estrutura não é encontrada, pois situa-se em uma região de energia negativa, caracterizando um estado ligado do anion $p\text{BQ}^-$ na simetria B_{2g} . As três estruturas subsequentes, identificadas na seção de choque, estão centradas em 1,1 e 2,1 eV. O cálculo elástico (quando utiliza-se a projeção somente sobre o estado fundamental do alvo, $P = |\Phi_0\rangle\langle\Phi_0|$) também indica duas ressonâncias, em cerca de 6 eV na simetria B_{2g} e 7 eV na simetria A_g , na aproximação SEP. Deve-se levar em conta que este cálculo é simplista para energias mais elevadas por não incluir excitações eletrônicas do alvo. Assim, os picos podem ter uma descrição pouco confiável, em que muito possivelmente representam ressonâncias mistas de forma e de caroço excitado. Observando a figura 4, notam-se estruturas “serrilhadas” na maioria das simetrias, a partir de $\sim 6,5$ eV. Tais estruturas se diferenciam das curvas suaves apresentadas para energias mais baixas, evidenciando a validade dos cálculos de espalhamento até esta região de energia. Essas estruturas não físicas ocorrem devido ao fato de que excitações do alvo que contribuiriam na seção de choque são tratadas como canais fechados, na aproximação de espalhamento elástico. Uma vez que esses canais não estão incluídos no projetor P , não se contabiliza a sua contribuição nos cálculos da seção de choque.

O método SMCPP permite que a matriz hamiltoniana seja diagonalizada, podendo encontrar pseudo-autoestados e pseudo-autovalores associados aos estados metaestáveis do ânion. Eles são ditos pseudo-estados visto que não possuem a condição de contorno assintótica, necessária para que eles sejam estados aniônicos metaestáveis. De fato, o ânion molecular pode ter estados ligados, em que as energias deles são menores que a energia

da molécula neutra. Entretanto, estados ressonantes do ânion não constituem um estado ligado do sistema composto por molécula alvo mais o elétron. Ainda assim, os pseudo-estados sugerem a presença de estruturas ressonantes na seção de choque e permitem analisar quais configurações são predominantes nesses estados. O cálculo de auto-estados da matriz hamiltoniana, no espaço de configurações na simetria B_{2g} , apresentou um estado com energia de -1,7 eV, corretamente descrito como estado ligado. Notam-se, portanto, um estado ligado e dois estados metaestáveis do ânion.

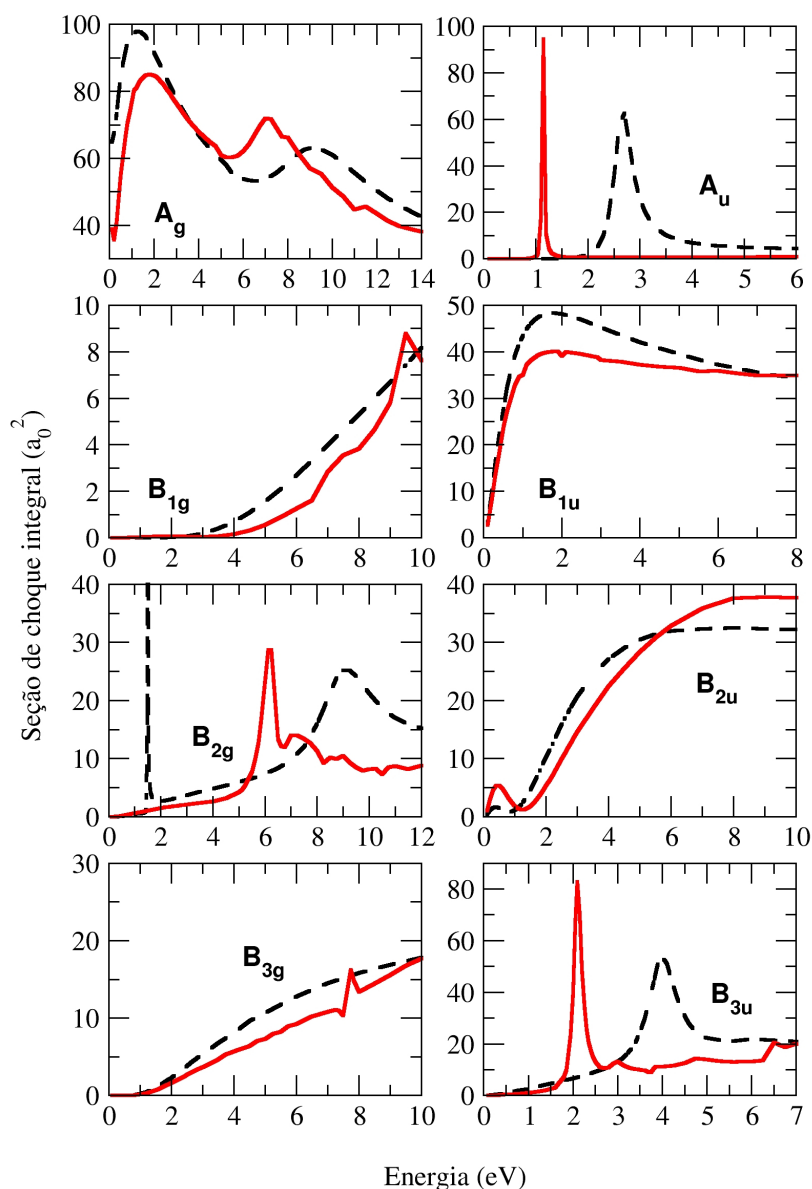


Figura 4 – Seção de choque integral para as diferentes simetrias, na geometria otimizada da molécula neutra. As curvas tracejadas pretas correspondem à aproximação SE, enquanto as curvas cheias vermelhas correspondem à aproximação SEP.

A fim de caracterizar as estruturas observadas nas seções de choque, os pseudo-estados do composto a elas associados foram analisados, encontrando as configurações que lhes são preponderantes. Todas elas correspondem à captura simples do elétron pela molécula neutra, populando orbitais de caráter π^* dentre os orbitais desocupados de energia mais baixa. A figura 5 apresenta os orbitais virtuais modificados, em suas respectivas simetrias, utilizados nos cálculos de espalhamento. Conclui-se que o orbital b_{2g} é associado ao SOMO (do inglês, *singly occupied molecular orbital*) do estado fundamental do ânion (1^2B_{2g}) e os orbitais a_u e b_{3u} contribuem para as ressonâncias de forma π^* (1^2A_u e 1^2B_{3u} , respectivamente).

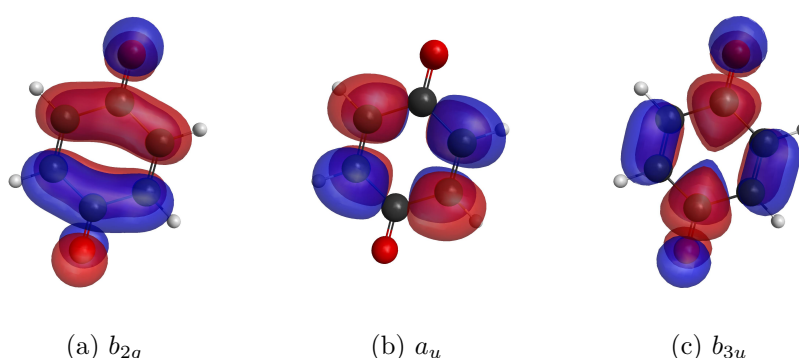


Figura 5 – Os três orbitais moleculares virtuais modificados π^* da pBQ e suas respectivas simetrias, na geometria do neutro.

3.2 Geometria do ânion

Cálculos semelhantes foram realizados com a molécula na geometria do ânion. Neles, a posição das ressonâncias reflete suas energias em relação ao estado fundamental da molécula neutra, porém esta é otimizada na geometria do ânion. Os resultados são qualitativamente semelhantes, havendo somente um deslocamento nos picos ressonantes. A figura 6 exhibe a comparação entre as seções de choque calculadas nas duas geometrias, do neutro e do ânion, ambas na aproximação SEP. São exibidas as curvas das simetrias A_g , B_{1u} , B_{2u} , B_{3g} e B_{2u} no primeiro quadrante, não apresentando estruturas ressonantes. Nos demais quadrantes estão apresentadas as ressonâncias já identificadas na subseção anterior. A ressonância em A_u deslocou-se -0,1 eV, estando centrada em 1,0 eV. A primeira estrutura ressonante em B_{2g} na aproximação SE (1,2 eV) torna-se um estado ligado na aproximação SEP, em acordo com os resultados na geometria do neutro. Diagonalizando a hamiltoniana do composto molécula + elétron para as configurações de simetria B_{2g} , identificamos a energia de -2,3 eV para o estado ligado. A segunda estrutura deslocou-se 0,7 eV, centrada em 6,7 eV. Na simetria B_{3u} , a primeira estrutura deslocou-se 0,6 eV, centrada em 2,7 eV. Uma segunda estrutura apresenta-se em 5,0 eV, não encontrada nos cálculos anteriores. Ela é predominantemente representada pelo elétron incidente populando um orbital virtual

difuso. Sendo assim, tal estrutura é considerada uma ressonância espúria, tal qual as estruturas “serrilhadas” descritas anteriormente.

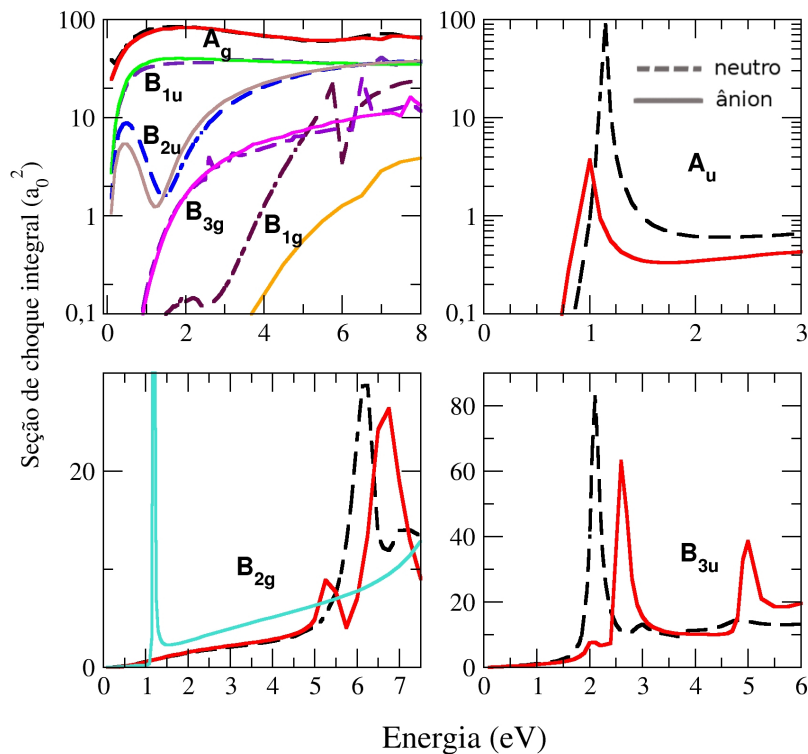


Figura 6 – Seção de choque integral nas diferentes geometrias, comparadas em suas respectivas simetrias. **No primeiro quadrante são exibidas as curvas das simetrias A_g , B_{1g} , B_{1u} , B_{2u} , e B_{3g}** : as segmentadas correspondem à geometria do neutro, nas cores *preta*, *marrom*, *índigo*, *azul* e *violeta*, respectivamente; cheias correspondem à geometria do ânion, nas cores *vermelha*, *amarela*, *verde*, *cinza* e *magenta*, respectivamente. **Nos quadrantes restantes são exibidas as curvas nas simetrias A_u , B_{2g} e B_{3u}** , seguindo o padrão de segmentadas *pretas* correspondendo à geometria do neutro e cheias *vermelhas* correspondendo à geometria do ânion. No terceiro quadrante apresenta-se também a curva calculada na aproximação SE (em ciano), na geometria do ânion, referente à estrutura do estado ligado ($1B_{2g}$). Todas as outras curvas foram calculadas na aproximação SEP.

A tabela 5 resume as posições das estruturas observadas nos cálculos das seções de choque integrais. Elas são discriminadas pelos grupos pontuais em que foram observadas, bem como pelas geometrias do alvo, otimizadas para o estado fundamental da molécula neutra e do ânion.

Tabela 5 – Energias das ressonâncias (em eV) na geometrias do neutro, nas aproximações SE e SEP, e do ânion, na aproximação SEP.

Simetria	Geom. do neutro		Geom. do ânion
	SE	SEP	SEP
B_{2g}	1,5	-1,7	-2,3
A_u	2,7	1,1	1,0
B_{3u}	4,0	2,1	2,7
B_{2g}	9,0	6,0	6,7

3.3 Discussão

Visa-se nesta Subseção discutir e comparar os resultados deste trabalho até aqui apresentados com aqueles conhecidos na literatura e citados no capítulo introdutório. A discussão é dividida em resultados referentes à geometria do neutro seguidos dos resultados na geometria do ânion. Os cálculos realizados na geometria do neutro deprezem a colisão entre elétron e molécula alvo tal qual acontece em experimentos de espectroscopia de transmissão eletrônica (ETS, do inglês *electron transmission spectroscopy*). Já os cálculos realizados na geometria do ânion permitem inferir valores de energia dos estados excitados do ânion, assim como observam-se em experimentos de espectroscopia fotoeletrônica.

3.3.1 Geometria do neutro

Comparam-se aqui os resultados dos cálculos de espalhamento, na geometria do neutro, com os resultados experimentais de ETS, obtidos por Allan em 1983 [14] e por Modelli e Burrow em 1984 [15]. Eles foram os últimos trabalhos experimentais de transmissão eletrônica que são conhecidos, acerca da pBQ . Neles, foram apresentadas a seção de choque integral da colisão de elétrons em baixas energias com a molécula em questão, identificando estruturas ressonantes. É importante salientar que os trabalhos são antigos, havia limitações metodológicas e computacionais para que se analisassem a natureza das ressonâncias. Assim, não houve um consenso entre os estudos acerca das simetrias dos estados, bem como a ordem dos estados excitados, portanto pretende-se aqui explicar sobre eles antes da discussão dos resultados deste trabalho.

No trabalho apresentado por Allan não houve uma conclusão sobre as simetrias características das ressonâncias, sugerindo que os três primeiros estados ressonantes poderiam ser 2A_u , ${}^2B_{3u}$ e ${}^2B_{2g}$ ou ${}^2B_{3u}$, 2A_u e ${}^2B_{3u}$. Já Modelli e Burrow sugerem que, por

cálculos tipo LCBO (do inglês, *linear combination bond orbitals*) [44], os dois primeiros estados excitados são ${}^2B_{3u}$ e 2A_u , não confirmando a natureza do terceiro e propondo que o quarto é de simetria ${}^2B_{2g}$. Enfim, assume-se aqui que as quatro ressonâncias pertencem às simetrias A_u , B_{3u} , B_{3u} e B_{2g} , respectivamente.

Os resultados também são comparados com cálculos SAC/SAC-CI (do inglês, *symmetry-adapted cluster / configuration interaction*) realizados por Honda *et al.* [18]. O trabalho apresenta cálculos a nível CI do ânion pBQ^- , otimizados nas geometrias do neutro e do ânion. Os cálculos na primeira situação reproduzem o espectro dos estados de baixa energia do ânion quando formados após a captura eletrônica do neutro. Entretanto, o método CI utiliza condições de contorno de estado ligado, não sendo capaz de distinguir, em princípio, estados excitados do ânion (que não decaem por autoionização) dos estados metaestáveis (ressonâncias). Deste modo, pseudo-estados podem ser encontrados como resultados de tais cálculos, sem que possuam um significado físico ou, mesmo que o possuam, não têm assinatura característica na seção de choque.

A tabela 6 recaptula os valores de energia para as ressonâncias encontradas na geometria do neutro, bem como os resultados dos cálculos SAC/SAC-CI realizados por Honda *et al.* [18] e os resultados experimentais de ETS, obtidos por Allan em 1983 [14] e por Modelli e Burrow em 1984 [15].

Tabela 6 – Estados aniônicos da pBQ e suas energias, em eV, obtidas em diferentes estudos.

estados	SMCPP	ETS – Modelli <i>et al.</i> [15]	ETS – Allan [14]	^a SAC-CI [18]
$1B_{2g}$	-1,7	–	–	-1,57
$1A_u$	1,1	0,69	0,72	0,83
$1B_{3g}$	–	–	–	1,09
$1B_{2u}$	–	–	–	1,22
$1B_{3u}$	2,0	1,41	1,43	1,79
$2B_{3u}$	–	2,11	2,15	2,44
$2B_{2g}$	6,0	4,37	4,2	–

^a Energias calculadas na geometria do neutro, em relação ao estado fundamental da pBQ (1A_g).

Observando a tabela acima, conclui-se que os estados calculados neste trabalho são compatíveis com os resultados experimentais em ETS [14, 15]: é identificado um estado ligado $1B_{2g}$, concordando com os espectros ETS por não aparecer como uma ressonância; as energias das ressonância de forma A_u e B_{3u} estão em acordo com os resultados experimentais em cerca de 0,5 eV, um pouco acima do usual para ressonâncias de forma com a aproximação SEP utilizada aqui (em torno de 0,3 eV), porém ainda são razoáveis; e um maior desacordo do estado $2B_{2g}$, em que a sua energia superestimada é esperada por estar em uma região pior descrita pela aproximação elástica, sendo provavelmente uma ressonância de caráter misto forma/caroço excitado [45]. Há, ainda, um desacordo no segundo estado B_{3u} não

encontrado neste trabalho, porém observado nos experimentos ETS. Uma discussão mais detalhada sobre tal estado será apresentada mais adiante. Pode-se adiantar a hipótese de que tal estado é uma ressonância de caráter misto forma e Feschbach, não corretamente descrita nos cálculos.

O trabalho de Honda *et al.* [18] apresenta uma série de estados excitados difusos que não são encontrados em nenhum outro estudo da pBQ^- , teórico ou experimental. Os demais são caracterizados por excitações eletrônicas para orbitais compactos, e são sumarizados na tabela 7. Os estados $1B_{3g}$, $1B_{2u}$ e $1B_{3u}$ são propostos como segundos estados excitados pois verificou-se, entre eles e o fundamental, estados intermediários difusos. Por consequência, o estado $2B_{3u}$ foi assumido como terceiro estado excitado dessa simetria. O mesmo ocorre com o estado $2B_{1g}$, em que eles o assumiram como terceiro estado excitado daquela simetria devido a dois estados intermediários de natureza difusa. Ao compará-los energeticamente com os demais resultados apresentados na tabela 6, há uma concordância entre os estados $1B_{2g}$, $1A_u$ e $1B_{3u}$, enquanto o estado $2B_{3u}$ concorda com os resultados experimentais [14, 15]. Os estados $1B_{3g}$ e $1B_{2u}$ não são confirmados experimentalmente pela técnica de ETS, porém são identificados em outros estudos experimentais, por espectroscopia de *photodetachment* [20] e por espectroscopia fotoeletrônica com resolução temporal [19, 21].

Tabela 7 – Estados aniônicos físicos calculados por Honda *et al.*, utilizando o método SAC-CI [18].

estado	^a natureza	^b Tipo de excitação	energia (eV)
$1B_{2g}$	estado fundamental		-1,57
$1A_u$	$\pi_{SOMO}^* \rightarrow \pi_{a_u}^*$	I	0,83
$1B_{3g}$	$n_{b_{3g}} \rightarrow \pi_{SOMO}^*$	II	2,44
$1B_{2u}$	$n_{b_{2u}} \rightarrow \pi_{SOMO}^*$	II	1,22
$1B_{3u}$	$\pi_{SOMO}^* \rightarrow \pi_{b_{3u}}^*$	I	1,79
$2B_{3u}$	$\pi_{b_{3u}} \rightarrow \pi_{SOMO}^*$	II	2,44
$2B_{1g}$	$\pi_{b_{1g}} \rightarrow \pi_{SOMO}^*$	II	2,66

^a Indicação de como se dá a excitação eletrônica do ânion. O elétron é promovido de um orbital X_P para um orbital X_Q ($X_P \rightarrow X_Q$), em que X indica o caráter do orbital (π , π^* ou n) e P, Q indicam a sua simetria (a_u , b_{1g} , b_{3g} , b_{2u} ou b_{3u}). π_{SOMO}^* é o orbital $\pi_{b_{2g}}^*$ associado à ocupação do orbital SOMO b_{2g} do ânion.

^b Excitação eletrônica a partir do π_{SOMO}^* (tipo I). Excitação eletrônica a partir de um orbital duplamente ocupado (tipo II).

Utilizando orbitais moleculares HF como orbitais de referência para o cálculo SAC-CI, Honda *et al.* [18] descrevem os estados aniônicos por excitações eletrônicas em relação ao estado fundamental do ânion. Este é representado pelo estado fundamental Hartree-Fock da pBQ neutra adicionado a um elétron no primeiro orbital b_{2g} de caráter π^* , o orbital SOMO. As excitações são classificadas como Tipo I, quando um elétron é promovido do SOMO para um orbital π^* , e como Tipo II, quando um elétron é promovido a partir de

um orbital duplamente ocupado para um orbital π^* . Pode-se associar a excitação do Tipo I com uma ressonância de forma, quando o elétron incidente popula um orbital virtual da molécula neutra, portanto os estados $1A_u$ e $1B_{3u}$ são ressonâncias de forma. Uma excitação do Tipo II pode ser associada a uma ressonância de Feshbach ou de forma de caroço excitado, dependendo da relação entre energia do estado ressonante e do estado pai. Conclui-se que o estado $2B_{3u}$ é candidato a esses dois tipos de ressonância.

Uma ressonância observada em ETS em $\sim 4,3$ eV, que até então não fora caracterizada nos trabalhos teóricos recentes da pBQ , é aqui apontada como o estado aniônico $2B_{2g}$. A sua energia é superestimada nos cálculos SMCPP, sendo apresentada em uma região em que os cálculos são pouco confiáveis. Nesta região, canais de excitação tornam-se mais relevantes para o processo colisional, então o cálculo elástico não descreve este estado ressonante de maneira qualitativamente correta.

Três estados aniônicos, propostos por Honda *et al.* [18], associados a ressonâncias de caroço excitado ($1B_{3g}$, $1B_{2u}$ e $2B_{3u}$) não foram encontrados nos cálculos SMCPP. Os dois primeiros não foram observados nas medidas de ETS, ainda que Schiedt e Weinkauff tenham sugerido que tais ressonâncias são observadas em seu experimento, utilizando a técnica de espectroscopia fotoeletrônica (PE) [20]. Quanto ao terceiro estado excitado, ele é observado, tanto em ETS [14, 15], quanto espectroscopia PE [20] ou mesmo por espectroscopia fotoeletrônica com resolução temporal [19, 21]. Os cálculos SMCPP descreveram apenas uma ressonância de forma na simetria B_{3u} , não contabilizando uma ressonância de Feshbach ou com caráter misto forma e Feshbach. Foram realizados cálculos utilizando bases adicionadas de orbitais atômicos difusos posicionados no centro da molécula. O intuito foi descrever orbitais moleculares menos localizados, conforme sugerido no trabalho de Honda *et al.* [18], porém tais tentativas culminaram em resultados semelhantes àqueles já dissertados.

O estudo realizado por Pou-Américo *et al.* [17], utilizando o método CASSCF/CASPT2, propõe que os estados 1^2B_{3u} e 2^2B_{3u} são ressonâncias mistas forma e Feshbach, em que as excitações $\pi_{b_{3u}} \rightarrow \pi_{b_{2g}}^*$ e $\pi_{b_{1g}} \rightarrow \pi_{B_{2g}}^*$ lhes dão a característica de caroço excitado. O modelo utilizado no SMC é em princípio capaz de descrever ressonâncias de Feshbach. Porém, a descrição dos estados excitados do alvo se faz por excitações simples, de maneira que as energias das excitações não estão bem descritas. Essa pode ser a razão pela qual não se observa a mistura entre as ressonâncias de forma e de Feshbach nos cálculos. Uma vez que o limiar de excitação da molécula neutra é baixo, compreende-se a necessidade de realizar cálculos SMCPP com melhor nível de descrição dos estados excitados do alvo. Além dos cálculos dos espalhamento utilizando MVOs, foram também testados IVOs, gerados utilizando o orbital buraco $\pi_{b_{3u}}$ e acoplamento tripleto, a fim de tentar aprimorar a descrição do estado pai da ressonância de Feshbach. A energia de excitação obtida, 4,3 eV, ainda está muito acima da energia da ressonância de forma (2,0 eV). Tal questão

acerca da ressonância de Feshbach associada ao estado B_{3u} ainda não é resolvida, porém acredita-se que com um cálculo CIS adequado, tal estado poderá ser enfim verificado.

Finalmente, conclui-se que as seções de choque calculadas neste trabalho são compatíveis com os resultados em ETS [14,15] e os estados excitados calculados corroboram com os cálculos teóricos em SAC-CI [18]. As energias calculadas pelo SMCPP são superestimadas em cerca de 0,5 eV quando comparadas aos dados experimentais e 0,2 eV quando comparadas com os resultados SAC-CI. Embora o erro nos cálculos SMCPP esteja acima do usual (em torno de 0,3 eV), as diferenças ainda são razoáveis. Este trabalho é o primeiro estudo teórico que reproduz um processo de colisão entre elétrons e a para-Benzoquinona e, além de cumprir com sucesso o seu objetivo inicial, também mostra que as quinonas são sistemas que exigem um tratamento mais sofisticado para se descrever ressonâncias de Feshbach. O SMCPP permite utilizar a aproximação CIS para descrever os estados do alvo, portanto pretende-se realizar tal cálculo para finalmente solucionar a questão da ressonância de Feshbach.

3.3.2 Geometria do ânion

Os cálculos SMCPP realizados na geometria do ânion não são, em princípio, diretamente comparáveis a experimentos de espectroscopia fotoeletrônica, que reproduzem a excitação de um elétron do ânion molecular, processo diferente de uma colisão, que consiste na captura de um elétron pela molécula neutra. Ainda assim, pode-se comparar os valores de energia dos estados aniônicos inferidos neste trabalho com resultados de estudos do ânion pBQ^- , desde que os estados em questão sejam observados em experimentos ETS.

A tabela 8 apresenta os valores de energia dos estados aniônicos obtidos através dos cálculos de seção de choque, em comparação com os resultados experimentais de Schiedt e Weinkauff [20], e com os resultados teóricos de Pou-Amérgo *et al.* [17], realizados utilizando os métodos CASSCF/CASPT2, e os resultados dos cálculos SAC/SAC-CI realizados por Honda *et al.* [18]. As energias foram calculadas em relação ao estado fundamental do ânion ($1B_{2g}$) e na geometria fixa otimizada para tal estado, sendo assim, são as energias de excitação vertical do ânion. Assim como foi observado na discussão anterior, as energias calculadas pelo SMCPP estão superestimadas, e neste caso a diferença entre tais resultados e os demais apresentados é ainda maior, embora o espectro de ressonâncias seja semelhante ao obtido na geometria do neutro.

A afinidade eletrônica adiabática (AEA) foi calculada pela diferença entre VDE (do inglês, *vertical detachment energy*), e a diferença das energias do alvo nas geometrias do neutro e do ânion. A AEA calculada pelo SMCPP concorda com aqueles calculados por CASSCF/CASPT2 dentro de 0,2 eV e apresenta-se 0,3 eV acima do valor medido por espectroscopia PE. O valor de -1,64 eV da AEA é ligeiramente maior que a VAE (do inglês, *vertical attachment energy*) calculado pelo SMCPP.

Os dois estados proibidos por dipolo $1B_{3g}$ e $1B_{2u}$ [17] não são verificados nas seções de choque, nem no espectro ETS, portanto não cabe aqui serem comparados. O segundo estado excitado de simetria B_{3u} ($2B_{3u}$), como já se sabe, não foi observado nos cálculos SMCPP e será discutido mais a frente.

Tabela 8 – Estados da pBQ^- e suas energias e a afinidade eletrônica adiabática (AEA), em eV, obtidas em diferentes estudos. As energias de excitação são calculadas a partir do estado fundamental do ânion ($1B_{2g}$).

estados	SMCPP	espec. PE [20]	CASSCF/CASPT2 [17]	SAC-CI [18]
AEA	-1,64	-1,860(5)	-2,01	-1,96
$1A_u$	3,3	2,504	2,82	2,71
$1B_{3u}$	5,0	–	2,80	3,74
$2B_{3u}$	–	–	3,56	3,50

Como mencionado anteriormente, o trabalho de Pou-Amérgo *et al.* [17] sugere que os estados B_{3u} são ressonâncias de caráter misto forma e Feshbach, em que há a contribuição de excitações $\pi \rightarrow \pi^*$. Um estudo teórico, realizado pelo mesmo autor, apresenta o espectro da molécula neutra pBQ [46]. Nele, dois estados excitados tripleto $^3B_{1u}$ e $^3B_{3g}$ são preditos, indicados como os estados pai dos estados aniônicos mencionados, nas energias de 2,91 eV e 3,19 eV, respectivamente, calculadas a nível CASPT2.

Como primeiro passo visando aprimorar a descrição dos estados excitados no cálculo de espalhamento, cálculos CASSCF/CASPT2 foram realizados. A base atômica utilizada foi ANO-L, com [4s3p2d1f] para os carbonos e oxigênios e [3s2p1d] para os hidrogênios. O espaço ativo foi montado com 10 orbitais moleculares, sendo 8 deles orbitais π e dois orbitais n . A figura 7 ilustra os dez orbitais moleculares no espaço ativo. Para a obtenção dos estados aniônicos B_{3u} foram utilizados 13 elétrons no espaço ativo e para os estados tripleto excitados B_{1u} e B_{3g} foram utilizados 12 elétrons no espaço ativo.

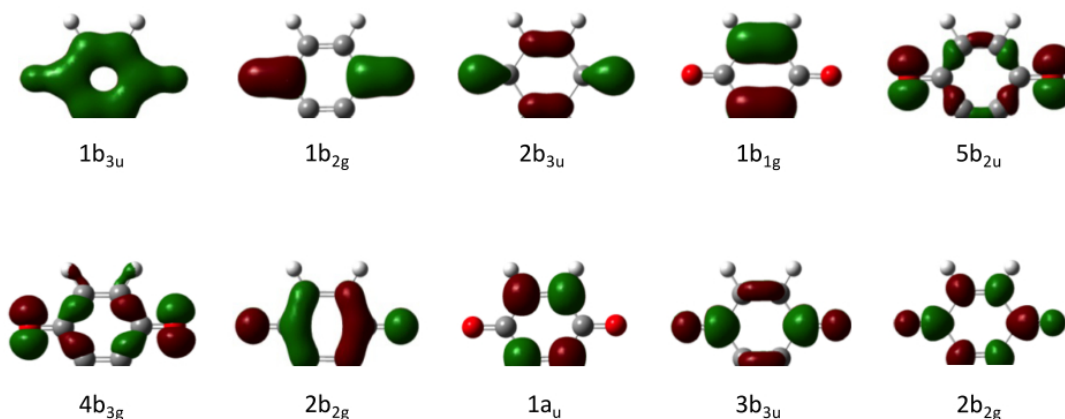


Figura 7 – Orbitais utilizados no espaço ativo para os cálculos CASSCF/CASPT2, e suas simetrias, semelhantes aos utilizados por Horke *et al.* [19].

Os resultados são apresentados na tabela 9, em comparação os resultados de Pou-Américo *et al.* [17, 46] e de Horke *et al.* [19]. Os estados B_{3u} são confirmados como ressonâncias de caráter misto. Os estados pai ${}^31B_{3g}$ e ${}^31B_{1u}$ têm energia cerca de 0,5 eV acima dos estados ressonantes, reforçando que a natureza dos estados aniônicos B_{3u} é de Feshbach. Verificaram-se a contribuição das excitações $\pi \rightarrow \pi^*$, conforme proposto por Pou-Américo *et al.* [17] e apresentado na figura 8.

Tabela 9 – Energia dos estados aniônicos B_{3u} e seus estados pai, estados excitados da pBQ^- , em eV. Valores em comparação àqueles apresentados por Pou-Américo *et al.* (P-A.) e por Horke *et al.*, todos obtidos pelo método CASPT2.

pBQ^-	Este trabalho	P-A. [17]	Horke [19]	pBQ^a	Este trabalho	P-A. [46]
${}^21B_{3u}$	3,16	2,80	3,13	${}^31B_{3g}$	3,68	4,19
${}^22B_{3u}$	4,02	3,56	–	${}^31B_{1u}$	4,55	5,15

^a Estados pais tripleto: ${}^31B_{1u}$ é composto pela excitação $\pi_{b_{3u}} \rightarrow \pi_{b_{2g}}^*$; ${}^31B_{3g}$ é composto pela excitação $\pi_{b_{1g}} \rightarrow \pi_{b_{2g}}^*$.

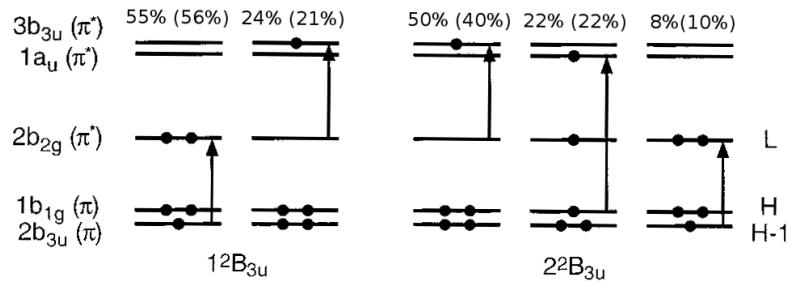


Figura 8 – As configurações mais importantes na função de onda CASSCF para os estados B_{3u} da pBQ^- calculados neste trabalho e seus pesos, em porcentagem. Também são apresentados, entre parênteses, àqueles obtidos por Pou-Américo *et al.* [17].

Os pesos das configurações eletrônicas calculados neste trabalho estão em acordo com os calculados por Pou-Américo *et al.* [17], confirmando assim dois estados excitados associados na simetria B_{3u} , de caráter misto forma e Feshbach. O primeiro tem contribuição majoritária associada à excitação $\pi_{b_{3u}} \rightarrow \pi_{b_{2g}}^*$ enquanto o segundo possui duas configurações associadas às excitações $\pi_{b_{3u}} \rightarrow \pi_{b_{2g}}^*$ e $\pi_{b_{1g}} \rightarrow \pi_{b_{2g}}^*$, somando 30% de todas as contribuições, além da excitação simples $\pi_{b_{2g}}^* \rightarrow \pi_{b_{3u}}^*$. Os orbitais moleculares que compõem a função de onda CASSCF são qualitativamente semelhantes aos utilizados nos cálculos SMCPP, indicando que as divergências nos resultados da ressonância de Feshbach não são provenientes dos orbitais em si, ou mesmo dos orbitais atômicos utilizados. Verifica-se, também, que a diferença de energia entre os estados pai e as ressonâncias B_{3u} são menores que 1 eV, reforçando a hipótese de que com uma descrição adequada dos estados pai, as ressonâncias de Feshbach tenderão a se misturar com a ressonância de forma e se vincular, formando um estado ressonante nos cálculos SMCPP. A próxima etapa, já em curso, é realizar um cálculo SMCPP utilizando a aproximação CIS, dentro do esquema

MOBSCI [47] (do inglês, *minimal orbital basis for single configuration interaction*). É esperado que o estado pai da ressonância de Feshbach passe ser descrito com energia em cerca de 2,5 eV, possivelmente vindo a viabilizar a sua mistura com a ressonância de forma em 2,0 eV encontrada nesse trabalho.

3.3.3 Subseção adicional

Esta subseção foi adicionada após a defesa deste trabalho e visa atualizar os resultados finais, inserindo aqueles que foram obtidos no período entre o depósito e a defesa da dissertação. Após a busca, de várias maneiras, da ressonância de Feshbach na simetria B_{3u} , começou-se a levantar uma hipótese de possíveis erros no código-fonte do SMCPP. O maior indício era que a configuração em questão, correspondente à excitação $\pi_{b_{3u}} \rightarrow \pi_{b_{2g}}^*$ com o orbital LUMO b_{2g} duplamente ocupado, não possuía contribuição em qualquer pseudoestado do composto, mesmo os de mais alta energia, até cerca de 20 eV. Isto motivou a proposta de que havia um erro no cálculo do elemento de matriz $\langle \chi_{\pi_{b_{3u}} \pi_{b_{2g}}^{*2}} | H | \chi_{\pi_{b_{3u}} \pi_{b_{2g}}^{*2}} \rangle$. Após minuciosa análise da rotina que efetua tais cálculos, compreendeu-se que, de fato, não havia erro no cálculo do elemento de matriz, porém havia uma inconsistência na normalização das configurações. Aquelas chamadas de configurações de correlação (configurações na aproximação SEP com um orbital virtual duplamente ocupado) carregam um fator $1/\sqrt{2}$, não sendo normalizadas. Tal fator é cancelado quando se calcula a amplitude de espalhamento. Quando a função de onda de espalhamento é expandida como $|\Psi\rangle = \sum_n c_n |\chi_n\rangle$, o fator $1/\sqrt{2}$ é incorporado no coeficiente c_n , de modo que a amplitude de espalhamento e a seção de choque foram calculadas corretamente. Entretanto, no cálculo de diagonalização da hamiltoniana do composto, tal fator foi contabilizado, erradamente. Assim, a contribuição das configurações de correlação foram contabilizadas em pseudoestados com cerca de 2 Hartree acima da energia correta (o que corresponde a cerca de 56 eV). O pseudoestado não era observado na energia devida, o que leva a crer que uma estrutura em cerca de 3,5 eV era uma ressonância espúria.

Ao avaliar a seção de choque, verificou-se um pico em cerca de 3,6 eV, como observa-se na figura 9. Como é usual do grupo de pesquisa utilizar a técnica *Singular Value Decomposition* [56] para eliminar estruturas espúrias, ao confrontar a seção de choque com os pseudoestados do composto, não havendo algum deles de característica física em 3,6 eV, concluiu-se, equivocadamente, se tratar de uma estrutura espúria. O mesmo ocorreu nos cálculos na geometria do ânion, porém de maneira ainda mais surpreendente: as duas ressonâncias B_{3u} se tornaram misturas entre forma e Fashbach, sendo que a estrutura antes identificada como a ressonância de forma que desestabilizou (em relação à geometria do neutro), na verdade era a ressonância de Feshbach que estabilizou. Finalmente, as ressonâncias em B_{3u} foram caracterizadas corretamente, concordando em completo com os trabalhos em ETS, e ainda, com os estudos de estrutura eletrônica de SAC-CI e CASPT2.

Tabela 10 – Resultados finais das ressonâncias B_{3u}

	Geom. do neutro	natureza	Geom. do ânion	natureza
$1B_{3u}$	2,0	forma	3,8	forma/Feshbach
$2B_{3u}$	3,6	Feshbach	4,3	forma/Feshbach

A tabela 10 apresenta tais resultados, recapitulados.

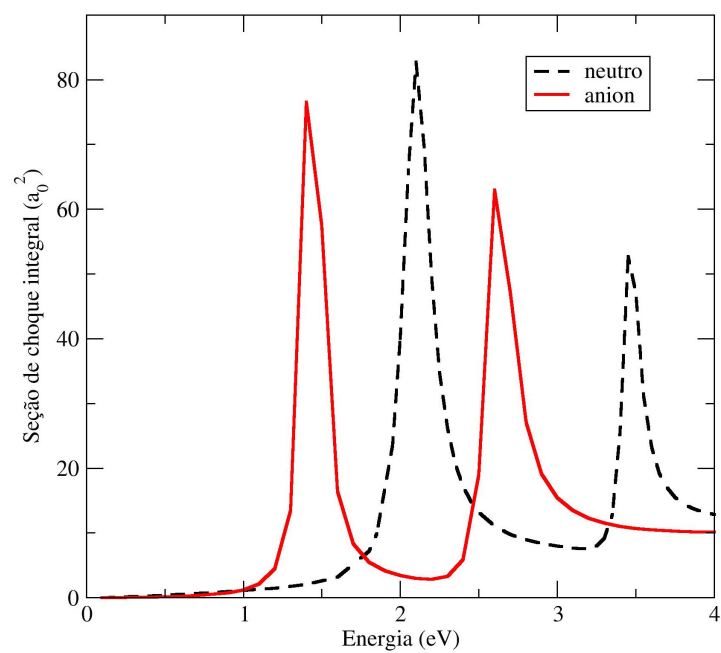


Figura 9 – As seções de choque na simetria B_{3u} , nas geometrias do neutro (curva segmentada preta) e do ânion (curva contínua vermelha).

4 Conclusão

Este trabalho consistiu em realizar cálculos computacionais para o processo colisional elástico entre elétrons e a para-Benzoquinona, resultando na sua seção de choque integral. Para tal, foi utilizado o método multicanal de Schwinger implementado com pseudopotenciais BHS (SMCPP), na aproximação de núcleos fixos nas geometrias otimizadas da molécula neutra e do ânion. Também foram realizados cálculos de estrutura eletrônica do ânion para-Benzosemiquinona a partir do método CASSCF/CASPT2, confirmando a natureza de alguns estados aniônicos. Os resultados por SMCPP apresentaram duas ressonâncias de forma π^* nas simetrias A_u e B_{3u} , em concordância com os últimos experimentos de espectroscopia de transmissão eletrônica (ETS), realizados nos anos 1980 [14, 15]. O estudo confirma um estado ligado π^* do ânion pBQ^- na simetria B_{2g} , conforme conhecido nos estudos teóricos de estado ligado [17–19] e no trabalho experimental por espectroscopia de *photodetachment* [20]. Ainda, sugere-se a existência de uma ressonância, que não havia sido estudada pelos métodos teóricos mais recentes, mas que foi observada nos resultados experimentais de ETS. Ela é provavelmente de caráter misto forma e carço excitado, na simetria B_{2g} e com energia acima dos 4 eV. A região é de pouca acurácia nos cálculos SMCPP, portanto, não pretendeu-se inferir mais propriedades desse estado aniônico. Uma ressonância de Feshbach, conhecida nos estudos citados acima bem como nos trabalhos experimentais [19, 21] por espectroscopia fotoeletrônica com resolução temporal, foi encontrada pelos cálculos SMCPP em cerca de 3,6 eV, cerca de 1,5 eV acima do resultado experimental em ETS. Os resultados, ainda, corroboram com cálculos CASSCF/CASPT2 efetuados, contemplando dois estados excitados aniônicos, de caráter misto forma e Feshbach na simetria B_{3u} , na geometria do ânion.

Uma vez que a pBQ possui uma energia de excitação baixa em relação às demais moléculas estudadas, na ordem de 2,5 eV, compreende-se a necessidade de realizar cálculos de seção de choque com uma descrição mais sofisticada do estado pai da ressonância de Feshbach. Ressonâncias desse tipo são usualmente descritas nos cálculos SMCPP pela aproximação SEP, em que os estados pai são contabilizados por meio de excitações simples. Acredita-se que essa descrição, devido aos orbitais virtuais que foram utilizados, não descreve com tanta acurácia a ressonância de Feshbach B_{3u} , estando acima da energia esperada. Cálculos CIS do alvo utilizando IVO's apresentaram um primeiro estado excitado tripleto em 4,3 eV, quando a ressonância de forma B_{3u} situa-se em 2,0 eV. Uma perspectiva para curto prazo, em relação à apresentação deste trabalho, é realizar um cálculo SMCPP utilizando a aproximação CIS no esquema MOBSCI [47]. Espera-se que, assim, o estado pai da ressonância de Feshbach poderá ser descrito com energia em cerca de 2,5 eV e será possibilitada a descrição mais acurada da ressonância de Feshbach encontrada.

A aproximação SEP, tal qual realizada neste trabalho, é um procedimento usual nos cálculos SMCPP utilizada com sucesso em um grande número de sistemas envolvendo subunidades de DNA e RNA [48–50], de bases de DNA e RNA halogenadas [51–53], de subunidades de lignina, celulose e hemicelulose [54, 55], entre muitas outras. Todavia, este trabalho mostra que as quinonas e seus derivados, ou mesmo outras moléculas com energias de excitação baixa, podem ser sistemas que exigem tratamento mais sofisticado que a aproximação SEP usual. Mesmo assim, tal estudo tem como mérito reproduzir de maneira legítima experimentos de transmissão eletrônica, oferecendo um melhor entendimento entre os estudos experimentais colisionais e os estudos teóricos de estado ligado da pBQ , bem como possibilitar próximos estudos de espalhamento envolvendo quinonas mais complexas, como a Ubiquinona e a Plastoquinona. Os resultados aqui apresentados compõem o primeiro estudo teórico da pBQ em uma perspectiva colisional, com abordagem mais verossímil de fenômenos de captura e transferência de cargas envolvendo quinonas, e aponta um caminho para que se melhore a aproximação usual (SEP), viabilizando assim estudar derivados da quinona de interesse científico e tecnológico.

Referências

- [1] SCHLICK, T. *Molecular modeling and simulation: an interdisciplinary guide: an interdisciplinary guide*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2010. v.21. Citado na página 8.
- [2] MARCUS, R.A. Electron transfer reactions in chemistry. theory and experiment. *Reviews of Modern Physics*, APS, v. 65, n. 3, p. 599, 1993. Citado na página 8.
- [3] NOHL, H.; JORDAN, W. The mitochondrial site of superoxide formation. *Biochemical and biophysical research communications*, Elsevier, v. 138, n. 2, p. 533–539, 1986. Citado na página 8.
- [4] EL-NAJJAR, N. et al. The chemical and biological activities of quinones: overview and implications in analytical detection. *Phytochemistry Reviews*, Springer, v. 10, n. 3, p. 353–370, 2011. Citado na página 8.
- [5] MILLAR, A. H. et al. Organization and regulation of mitochondrial respiration in plants. *Annual review of plant biology*, Annual Reviews, v. 62, p. 79–104, 2011. Citado na página 8.
- [6] HOHMANN-MARRIOTT, M. F.; BLANKENSHIP, R. E. Evolution of photosynthesis. *Annual review of plant biology*, Annual Reviews, v. 62, p. 515–548, 2011. Citado na página 8.
- [7] KIM, J. H.; LEE, M.; PARK, C. B. Polydopamine as a biomimetic electron gate for artificial photosynthesis. *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley Online Library, v. 53, n. 25, p. 6364–6368, 2014. Citado na página 8.
- [8] GUST, D.; MOORE, T. A.; MOORE, A. L. Solar fuels via artificial photosynthesis. *Accounts of chemical research*, ACS Publications, v. 42, n. 12, p. 1890–1898, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 8 e 9.
- [9] HUSKINSON, B. et al. A metal-free organic-inorganic aqueous flow battery. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 505, n. 7482, p. 195–198, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 8 e 9.
- [10] SHIMAMURA, I.; TAKAYANAGI, K. *Electron-molecule collisions*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013. Citado na página 9.
- [11] CHEN, E.; WENTWORTH, W. A comparison of experimental determinations of electron affinities of pi charge transfer complex acceptors. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 63, n. 8, p. 3183–3191, 1975. Citado na página 9.
- [12] COOPER, C.; NAFF, W.; COMPTON, R. Negative ion properties of p-benzoquinone: Electron affinity and compound states. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 63, n. 6, p. 2752–2757, 1975. Citado na página 9.
- [13] MARKS, J.; COMITA, P. B.; BRAUMAN, J. I. Threshold resonances in electron photodetachment spectra. structural evidence for dipole-supported states. *Journal of the*

American Chemical Society, ACS Publications, v. 107, n. 12, p. 3718–3719, 1985. Citado na página 9.

[14] ALLAN, M. Vibrational and electronic excitation in p-benzoquinone by electron impact. *Chemical physics*, Elsevier, v. 84, n. 2, p. 311–319, 1984. Citado 9 vezes nas páginas 9, 10, 11, 44, 45, 46, 47, 48 e 53.

[15] MODELLI, A.; BURROW, P. Electron transmission study of the negative ion states of p-benzoquinone, benzaldehyde, and related molecules. *The Journal of Physical Chemistry*, ACS Publications, v. 88, n. 16, p. 3550–3554, 1984. Citado 9 vezes nas páginas 9, 10, 11, 44, 45, 46, 47, 48 e 53.

[16] BERDYS, J. et al. Damage to model dna fragments from very low-energy (< 1 eV) electrons. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 126, n. 20, p. 6441–6447, 2004. Citado na página 9.

[17] POU-AMÉRIGO, R. et al. A theoretical determination of the low-lying electronic states of the p-benzosemiquinone radical anion. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 122, n. 25, p. 6067–6077, 2000. Citado 9 vezes nas páginas 5, 9, 10, 11, 47, 48, 49, 50 e 53.

[18] HONDA, Y. et al. Excited and ionized states of p-benzoquinone and its anion radical: Sac-ci theoretical study. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 106, n. 15, p. 3838–3849, 2002. Citado 10 vezes nas páginas 6, 9, 10, 11, 45, 46, 47, 48, 49 e 53.

[19] HORKE, D. A. et al. Ultrafast above-threshold dynamics of the radical anion of a prototypical quinone electron-acceptor. *Nature chemistry*, Nature Publishing Group, v. 5, n. 8, p. 711–717, 2013. Citado 9 vezes nas páginas 5, 9, 10, 11, 46, 47, 49, 50 e 53.

[20] SCHIEDT, J.; WEINKAUF, R. Resonant photodetachment via shape and feshbach resonances: p-benzoquinone anions as a model system. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 110, n. 1, p. 304–314, 1999. Citado 6 vezes nas páginas 9, 46, 47, 48, 49 e 53.

[21] WEST, C. W. et al. Anion resonances of para-benzoquinone probed by frequency-resolved photoelectron imaging. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 118, n. 48, p. 11346–11354, 2014. Citado 4 vezes nas páginas 9, 46, 47 e 53.

[22] CHENG, H.-Y.; HUANG, Y.-S. Temporary anion states of p-benzoquinone: shape and core-excited resonances. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 16, n. 47, p. 26306–26313, 2014. Citado na página 11.

[23] BOUDAIFFA, B. et al. Resonant formation of dna strand breaks by low-energy (3 to 20 eV) electrons. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 287, n. 5458, p. 1658–1660, 2000. Citado na página 11.

[24] PAN, X. et al. Dissociative electron attachment to dna. *Physical review letters*, APS, v. 90, n. 20, p. 208102, 2003. Citado na página 11.

[25] LIPPMANN, B. A.; SCHWINGER, J. Variational principles for scattering processes. i. *Physical Review*, APS, v. 79, n. 3, p. 469, 1950. Citado 4 vezes nas páginas 12, 13, 16 e 17.

- [26] BETTEGA, M.; FERREIRA, L.; LIMA, M. Transferability of local-density norm-conserving pseudopotentials to electron-molecule-collision calculations. *Physical Review A*, APS, v. 47, n. 2, p. 1111, 1993. Citado 4 vezes nas páginas 13, 19, 28 e 29.
- [27] CANUTO, M. A. C. e S. O método de hartree-fock. In: *Em Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. São Paulo, SP: Editora Livraria da Física São Paulo, 2007. Citado 3 vezes nas páginas 13, 29 e 30.
- [28] BORIN, A. C. Métodos multiconfiguracionais para o estudo de estrutura eletrônica. In: *Em Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. São Paulo, SP: Editora Livraria da Física São Paulo, 2007. Citado 3 vezes nas páginas 13, 34 e 35.
- [29] JOACHAIN, C. J. Quantum collision theory. 1975. Citado 3 vezes nas páginas 15, 16 e 25.
- [30] LIMA, M. A.; MCKOY, V. Aspects of the schwinger multichannel variational formulation. *Physical Review A*, APS, v. 38, n. 1, p. 501, 1988. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 18.
- [31] VARELLA, M. O método multicanal de schwinger aplicado ao espalhamento de elétrons i: Aspectos formais. *Physicae*, v. 1, n. 1, p. 45–53, 2000. Citado na página 18.
- [32] SILVA, A. J. da et al. Schwinger multichannel method: A study of a feshbach resonance in e-h 2 collisions. *Physical Review A*, APS, v. 41, n. 5, p. 2903, 1990. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 20.
- [33] LIMA, M. A. et al. Multichannel schwinger variational cross sections for electron-impact excitation of the b σ u+ 3 state in h 2. *Physical Review A*, APS, v. 30, n. 4, p. 1741, 1984. Citado na página 21.
- [34] GOTTFRIED, K.; YAN, T.-M. *Quantum mechanics: fundamentals*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013. Citado na página 21.
- [35] WINSTEAD, C.; MCKOY, V. Electron collisions with nitrous oxide. *Physical Review A*, APS, v. 57, n. 5, p. 3589, 1998. Citado na página 24.
- [36] KOSSOSKI, F. *Espalhamento elástico de elétrons por isômeros de C₂H₂Cl₂, C₄H₄N₂ e C₃H₃NX (X=NH, O, S)*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2012. Citado na página 24.
- [37] JR, C. W. B. The construction of modified virtual orbitals (mvo's) which are suited for configuration interaction calculations. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 72, n. 2, p. 880–885, 1980. Citado na página 25.
- [38] GODDARD, W. A. et al. Excited states of h 2 o using improved virtual orbitals. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 3, n. 6, p. 414–418, 1969. Citado na página 25.
- [39] BACHELET, G.; HAMANN, D.; SCHLÜTER, M. Pseudopotentials that work: From h to pu. *Physical Review B*, APS, v. 26, n. 8, p. 4199, 1982. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 29.
- [40] Roothaan, C. C. J. New developments in molecular orbital theory. *Reviews of modern physics*, APS, v. 23, n. 2, p. 69, 1951. Citado na página 31.

- [41] M.S.GORDON, M. Advances in electronic structure theory: Gamess a decade later. In: *heory and Applications of Computational Chemistry: the first forty years*. Amsterdam: Elsevier, 2005. Citado na página 38.
- [42] BETTEGA, M. H. et al. Note on the generation of gaussian bases for pseudopotential calculations. *International journal of quantum chemistry*, [New York]: Wiley., v. 60, n. 4, p. 821–824, 1996. Citado na página 38.
- [43] JR, T. H. D. Gaussian basis functions for use in molecular calculations. i. contraction of (9s5p) atomic basis sets for the first-row atoms. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 53, n. 7, p. 2823–2833, 1970. Citado na página 38.
- [44] HALL, G. G. The molecular orbital theory of chemical valency. viii. a method of calculating ionization potentials. In: THE ROYAL SOCIETY. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. [S.l.], 1951. v. 205, n. 1083, p. 541–552. Citado na página 45.
- [45] WINSTEAD, C.; MCKOY, V. Resonant channel coupling in electron scattering by pyrazine. *Physical review letters*, APS, v. 98, n. 11, p. 113201, 2007. Citado na página 45.
- [46] POU-AMÉRIGO, R.; MERCHÁN, M.; ORTI, E. Theoretical study of the electronic spectrum of p-benzoquinone. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 110, n. 19, p. 9536–9546, 1999. Citado 2 vezes nas páginas 49 e 50.
- [47] COSTA, R. F. da; PAIXÃO, F. J. da; LIMA, M. A. Electron-impact excitation of h2: minimal orbital basis for single configuration interaction. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, IOP Publishing, v. 37, n. 6, p. L129, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 51 e 53.
- [48] KOSSOSKI, F.; VARELLA, M. d. N. Precursor anion states in dissociative electron attachment to chlorophenol isomers. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 145, n. 4, p. 044310, 2016. Citado na página 54.
- [49] SANTOS, J. dos; KOSSOSKI, F.; VARELLA, M. d. N. Interaction of low-energy electrons with dimethyl sulfide and dimethyl disulfide. *Physical Review A*, APS, v. 90, n. 5, p. 052713, 2014. Citado na página 54.
- [50] KOPYRA, J. et al. Electron driven reactions in sulphur containing analogues of uracil: the case of 2-thiouracil. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 16, n. 45, p. 25054–25061, 2014. Citado na página 54.
- [51] KOSSOSKI, F.; KOPYRA, J.; VARELLA, M. d. N. Anion states and fragmentation of 2-chloroadenine upon low-energy electron collisions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 17, n. 43, p. 28958–28965, 2015. Citado na página 54.
- [52] KOSSOSKI, F.; VARELLA, M. d. N. Negative ion states of 5-bromouracil and 5-iodouracil. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 17, n. 26, p. 17271–17278, 2015. Citado na página 54.
- [53] KOSSOSKI, F.; BETTEGA, M.; VARELLA, M. d. N. Shape resonance spectra of uracil, 5-fluorouracil, and 5-chlorouracil. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 140, n. 2, p. 024317, 2014. Citado na página 54.

-
- [54] OLIVEIRA, E. M. de et al. Shape resonance spectra of lignin subunits. *Physical Review A*, APS, v. 86, n. 2, p. 020701, 2012. Citado na página [54](#).
- [55] SANTOS, J. S. dos; COSTA, R. F. da; VARELLA, M. T. d. N. Low-energy electron collisions with glycine. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 136, n. 8, p. 084307, 2012. Citado na página [54](#).
- [56] Golub, Gene H and Reinsch, Christian. Singular value decomposition and least squares solutions *Numerische mathematik*, Springer, v. 14 n. 5, p.403–420, 2012. Citado na página [51](#).