FISC-7048 - TÓPICOS ESPECIAIS DE FÍSICA TEÓRICA
(Introdução à Teoria Quântica do Espalhamento)

Márcio H. F. Bettega

Departamento de Física

Universidade Federal do Paraná

bettega@fisica.ufpr.br

Espalhamento por um potencial

- Tópicos:

  ✓ O princípio variacional de Schwinger para a amplitude de espalhamento.

  ✓ O método Schwinger multicanal (SMC) para o espalhamento de elétrons e pósitrons por moléculas: descrição do alvo molecular (estados inicial e final); implementação com pseudopotenciais de norma conservada (elétrons); efeitos de polarização do alvo.

  ✓ Aplicações do método SMC ao espalhamento de elétrons e pósitrons por moléculas poliatômicas.

Princípio Variacional de Schwinger

PHYSICAL REVIEW VOLUME 72, NUMBER 8 OCTOBER 15, 1947

Proceedings of the American Physical Society

MINUTES OF THE MEETING AT STANFORD UNIVERSITY, CALIFORNIA
JULY 11–12, 1947

B11. A Variational Principle for Scattering Problems. JULIAN SCHWINGER, *Harvard University*.—A reformulation of the general scattering problem, in terms of a variational principle, has been devised. An explicit expression is obtained for the elements of the scattering matrix, which has the property of being stationary with respect to variations relative to the correct wave function. When combined with various techniques for obtaining approximate trial functions, and an iteration procedure for systematic improvement of the trial function, the use of the variational principle provides a powerful method for the solution of scattering problems. The author has applied the method extensively to wave guide problems-neutron diffusion questions have also been attacked in this manner. A discussion will be given of the variational treatment of proton-proton and neutron-proton scattering. By employing as a trial wave function that appropriate to some convenient fixed energy, approximate but accurate scattering formulae are obtained, which exhibit the energy dependence of the cross section without explicit specification of the radial dependence of the interaction. The analysis of scattering experiments is thereby simplified. The proton-proton scattering data, in particular, will be discussed.

✓ J. Schwinger, Phys. Rev. **72**, 742 (1947)

O princípio variacional de Schwinger

- Como vimos na aula 1/3, podemos combinar as 3 expressões para $f(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i)$ de forma a construir um funcional de $|\Psi^{(+)}_{\mathbf{k}_i}\rangle$ e $\langle\Psi^{(-)}_{\mathbf{k}_f}|$, que é o ponto de partida de um método variacional para a amplitude de espalhamento. O funcional é

$$[f(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i)] = -\frac{1}{4\pi}\frac{2m}{\hbar^2}(2\pi)^3[\langle S_{\mathbf{k}_f}|V|\Psi^{(+)}_{\mathbf{k}_i}\rangle + \langle\Psi^{(-)}_{\mathbf{k}_f}|V|S_{\mathbf{k}_i}\rangle - \langle\Psi^{(-)}_{\mathbf{k}_f}|A^{(+)}|\Psi^{(+)}_{\mathbf{k}_i}\rangle]$$

Se $|\Psi^{(+)}_{\mathbf{k}_i}\rangle$ e $\langle\Psi^{(-)}_{\mathbf{k}_f}|$ forem exatas, a expressão acima fornece o valor exato para a amplitude de espalhamento.
Precisamos lembrar da equação de Lippmann-Schwinger

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

ou

$$A^{(\pm)}|\Psi^{(\pm)}_{\mathbf{k}_{i,f}}\rangle = V|S_{\mathbf{k}_{i,f}}\rangle\,;\;\; A^{(\pm)} = V - VG_0^{(\pm)}V$$

Vamos mostrar agora que para pequenas variações arbitrárias do *ket*, $|\Psi^{(+)}_{\mathbf{k}_i}\rangle$, e do *bra*, $\langle\Psi^{(-)}_{\mathbf{k}_f}|$, em torno de seus valores exatos, o funcional $f_{\mathbf{k}_f,\mathbf{k}_i}[|\Psi^{(+)}_{\mathbf{k}_i}\rangle, \langle\Psi^{(-)}_{\mathbf{k}_f}|]$ é estacionário.

O princípio variacional de Schwinger

- Variando o *ket*

$$|\widetilde{\Psi}^{(+)}_{\mathbf{k}_i}\rangle = |\Psi^{(+)}_{\mathbf{k}_i}\rangle + |\delta\Psi^{(+)}_{\mathbf{k}_i}\rangle$$

$$\delta[f(\mathbf{k}_f,\mathbf{k}_i)] = -\frac{1}{4\pi}\frac{2m}{\hbar^2}(2\pi)^3\left\{\langle S_{\mathbf{k}_f}|V - \langle\Psi^{(-)}_{\mathbf{k}_f}|A^{(+)}\right\}|\delta\Psi^{(+)}_{\mathbf{k}_i}\rangle$$

Como as variações $|\delta\Psi^{(+)}_{\mathbf{k}_i}\rangle$ são arbitrárias e se $\langle\Psi^{(-)}_{\mathbf{k}_f}|$ for solução da equação de Lippmann-Schwinger e $A^{(+)\dagger} = A^{(-)}$ temos

$$\delta[f(\mathbf{k}_f,\mathbf{k}_i)] = 0$$

- Variando o *bra*

$$\langle\widetilde{\Psi}^{(-)}_{\mathbf{k}_f}| = \langle\Psi^{(-)}_{\mathbf{k}_f}| + \langle\delta\Psi^{(-)}_{\mathbf{k}_f}|$$

chegamos a

$$\delta[f(\mathbf{k}_f,\mathbf{k}_i)] = -\frac{1}{4\pi}\frac{2m}{\hbar^2}(2\pi)^3\langle\delta\Psi^{(-)}_{\mathbf{k}_f}|\left\{V|S_{\mathbf{k}_i}\rangle - A^{(+)}|\Psi^{(+)}_{\mathbf{k}_i}\rangle\right\}$$

Do mesmo modo, como as variações $\langle\delta\Psi^{(-)}_{\mathbf{k}_f}|$ são arbitrárias, e se $|\Psi^{(+)}_{\mathbf{k}_i}\rangle$ for solução da equação de Lippmann-Schwinger temos

$$\delta[f(\mathbf{k}_f,\mathbf{k}_i)] = 0$$

A forma fracionária do princípio variacional de Schwinger

- Considerando agora *kets* e *bras* tentativos do tipo

$$|\Psi^{(+)}_{\mathbf{k}_i}\rangle \to A|\Psi^{(+)}_{\mathbf{k}_i}\rangle \; ; \langle\Psi^{(-)}_{\mathbf{k}_f}| \to B\langle\Psi^{(-)}_{\mathbf{k}_f}|$$

chegamos na forma fracionária do Princípio variacional de Schwinger

$$[f] = -\frac{1}{4\pi}\frac{2m}{\hbar^2}(2\pi)^3\frac{\langle\Psi^{(-)}_{\mathbf{k}_f}|V|S_{\mathbf{k}_i}\rangle\langle S^{(-)}_{\mathbf{k}_f}|V|\Psi^{(+)}_{\mathbf{k}_i}\rangle}{\langle\Psi^{(-)}_{\mathbf{k}_f}|A^{(+)}|\Psi^{(+)}_{\mathbf{k}_i}\rangle}$$

✓ Convém notar na expressão acima as funções de espalhamento sempre aparecem multiplicadas pelo potencial de interação V, e portanto só precisam ser descritas corretamente na região onde V é apreciável. Além disso, as condições de contorno apropriadas são descritas pela função de Green. Como consequência, podemos expandir a função de espalhamento em uma base conhecida $\{|\chi_m\rangle\}$ de funções de quadrado integrável ($\mathcal{L}^2$). Isto tem consequências práticas na aplicação do princípio variacional de Schwinger no caso de espalhamento de elétrons e pósitrons por moléculas.

A forma operacional de $f(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i)$

- Podemos obter uma expressão "operacional" para a amplitude de espalhamento expandindo $|\Psi^{(\pm)}_{\mathbf{k}_{i,f}}\rangle$ em uma base conhecida $|\chi_m\rangle$

$$|\Psi^{(\pm)}_{\mathbf{k}_{i,f}}\rangle = \sum_m a_m^{(\pm)}(\mathbf{k}_{i,f})|\chi_m\rangle$$

Substituindo as expansões acima no funcional e impondo a condição de extremo em relação aos coeficientes de expansão (que agora são os parâmetros variacionais)

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

chegamos a

$$[f(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i)] = -\frac{1}{4\pi}\frac{2m}{\hbar^2}(2\pi)^3 \sum_{m,n} \langle S_{\mathbf{k}_f}|V|\chi_m\rangle (d^{-1})_{mn} \langle \chi_n|V|S_{\mathbf{k}_i}\rangle$$

onde

$$d_{mn} = \langle \chi_m|A^{(+)}|\chi_n\rangle = \langle \chi_m|V - VG_0^{(+)}V|\chi_n\rangle$$

A seção de choque diferencial

- Por que calcular $f(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i)$?

$$|f(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i)|^2 = |f(k, \theta, \phi)|^2 = \frac{d\sigma(k, \theta, \phi)}{d\Omega}$$

O Método Schwinger multicanal (SMC)

K. Takatsuka e V. McKoy, PRA **24**, 2473 (1981); K. Takatsuka e V. McKoy, PRA **30**, 1734 (1984)

- Método variacional para a amplitude de espalhamento, formulado para colisões de elétrons por moléculas (extensão do Princípio Variacional de Schwinger);
- Considera aspectos importantes da colisão, como:

  ✓ interação de troca (*ab-initio*) $\rightarrow$ antissimetria da função de onda de espalhamento;

  ✓ moléculas com simetria qualquer;

  ✓ efeitos de polarização do alvo (*ab-initio*) $\rightarrow$ distorção da núvem eletrônica do alvo devido ao campo elétrico do elétron incidente (correlação, curto alcance; polarização, longo alcance);

  ✓ excitação eletrônica $\rightarrow$ acoplamento multicanal;

  ✓ a função de Green carrega a condição de contorno $\rightarrow$ uso de funções $\mathcal{L}^2$ na expansão da função de onda de espalhamento.

  ✓ implementação com pseudopotenciais LDA de norma conservada de Bachelet, Hamann and Schlüter $\rightarrow$ permite o estudo de espalhamento de elétrons por moléculas contendo átomos pesados.

  M. H. F. Bettega, L. G. Ferreira, e M. A. P. Lima, PRA **47**, 1111 (1993).

O Método Schwinger multicanal (SMC)

- O Hamiltoniano para o problema de $N+1$ elétrons é

$$H = H_{N+1} = (H_N + T_{N+1}) + V = H_0 + V$$

onde

✓ H_N é o Hamiltoniano molecular (na aproximação de Born-Oppenheimer – núcleos fixos);

$$H_N = \sum_{i=1}^{N} -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N}\sum_{A=1}^{M} \frac{-Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

✓ T_{N+1}: operador de energia cinética do elétron do contínuo;

$$T_{N+1} = -\frac{1}{2}\nabla_{N+1}^2$$

✓ V: potencial de interação entre elétron do contínuo e o alvo

$$V = \sum_{A=1}^{M} \frac{-Z_A}{|\mathbf{r}_{N+1} - \mathbf{R}_A|} + \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{|\mathbf{r}_{N+1} - \mathbf{r}_i|}$$

Sabemos resolver o problema do alvo (aqui entra a estrutura eletrônica – Hartree-Fock, por exemplo)

$$H_N|\Phi_\ell\rangle = E_\ell|\Phi_\ell\rangle$$

A solução de H_0 é $|S_{\mathbf{k}_m}\rangle = |\Phi_m\rangle \otimes |\mathbf{k}_m\rangle$

O Método Schwinger multicanal (SMC)

- Com isto, a equação de Lippmann-Schwinger fica $A^{(\pm)}|\Psi^{(\pm)}_{\mathbf{k}_m}\rangle = V|S_{\mathbf{k}_m}\rangle$, com $A^{(+)}$ dado por (Por que não é $V - VG_0^{(+)}V$?)

$$A^{(+)} = \frac{\widehat{H}}{N+1} - \frac{(\widehat{H}P + P\widehat{H})}{2} + \frac{(VP + PV)}{2} - VG_P^{(+)}V; \; A^{(+)^\dagger} = A^{(-)}$$

✓ $\widehat{H} = E - H$

✓ P: operador de projeção sobre os canais abertos do alvo (define o grau de acoplamento entre os canais)

$$P = \sum_{\ell \in open} |\Phi_\ell\rangle\langle\Phi_\ell|$$

✓ $G_P^{(+)}$: função de Green projetada sobre o espaço de canais abertos (todo o método tem seu preço), onde

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

✓ A função de onda de espalhamento é escrita em termos de uma base de (N+1) elétrons

$$|\Psi^{(\pm)}_{\mathbf{k}}\rangle = \sum_m a_m^{(\pm)}(\mathbf{k})|\chi_m\rangle$$

e os coeficientes desta expansão $a_m^{(\pm)}(\mathbf{k})$ fazem o papel de parâmetros variacionais.

O Método Schwinger multicanal (SMC)

- A expressão resultante (de trabalho) para a amplitude de espalhamento é:

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

onde

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

A expressão acima fornece a amplitude de espalhamento com respeito ao referencial da molécula (body-frame) f^B, que é definido pelos eixos principais de simetria da molécula. No entanto, para obtermos resultados que possam ser comparados àqueles obtidos experimentalmente, precisamos escrever a amplitude de espalhamento com respeito ao referencial do laboratório (lab-frame) f^L, no qual o eixo z define a direção de incidência do feixe eletrônico.

✓ funções de base de 1 partícula: Gaussianas Cartesianas $\rightarrow$ os elementos de matriz de f^B são calculadas analiticamente (menos o VGV, que depende de quadratura numérica).

O Método Schwinger multicanal (SMC)

- Em um gás, as moléculas estão orientadas de forma aleatória. Isto é levado em conta fazendo uma integração sobre os ângulos $\hat{\mathbf{k}}_i$. Isto é equivalente a mantermos a molécula fixa no espaço e considerarmos uma média sobre várias direções de incidência. Chamando os ângulos do referencial do laboratório $\hat{\mathbf{k}}'_f$ de (θ', ϕ'), a seção de choque diferencial é escrita como

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

  As seções de choque fisicamente mensuráveis são obtidas fazendo-se uma média sobre o ângulo azimutal ϕ', uma média sobre os spins do estado inicial e uma soma sobre os spins do estado final para as transições de interesse.

O Método Schwinger multicanal (SMC)

- A base não é completa

$$\sum_n |\chi_n\rangle\langle\chi_n| \approx \mathbb{1}$$

e portanto os cálculos com o SMC dependem de testes de convergência (não é um procedimento autoconsistente!).
O espaço de configurações (espaço direto) é gerado por funções de estado configuracionais (CSFs) da forma

$$|\chi_m\rangle = \mathcal{A}_{N+1}\left[|\Phi_1\rangle \otimes |\varphi_m\rangle\right]$$

onde $|\Phi_1\rangle$ é o estado fundamental do alvo e $|\varphi_m\rangle$ é uma função de uma partícula.
Para incluir efeitos de polarização do alvo, o espaço direto é aumentado por CSFs do tipo

$$|\chi_{ij}\rangle = \mathcal{A}_{N+1}\left[|\Phi_i\rangle \otimes |\varphi_j\rangle\right], i \geq 2$$

onde $|\Phi_i\rangle$ representa uma excitação (virtual) simples do alvo (canais fechados), $|\varphi_j\rangle$ é uma função de uma partícula e $\mathcal{A}_{N+1}$ é o operador de antissimetria de $N+1$ férmions. A “arte” está na escolha dos orbitais (de uma partícula) $|\varphi_j\rangle$ para representar os orbitais de partícula e de espalhamento (VOs, IVOs, MVOs, NOs, POs).

Pseudopotenciais de BHS

G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter, Phys. Rev. B **26**, 4199 (1982).

- Os pseudopotenciais de Bachelet, Hamann e Schlüter (LDA e de norma conservada) são representados por

$$\widehat{V}_{PP} = \widehat{V}_{core} + \widehat{V}_{ion}$$

onde a parte local é dada por

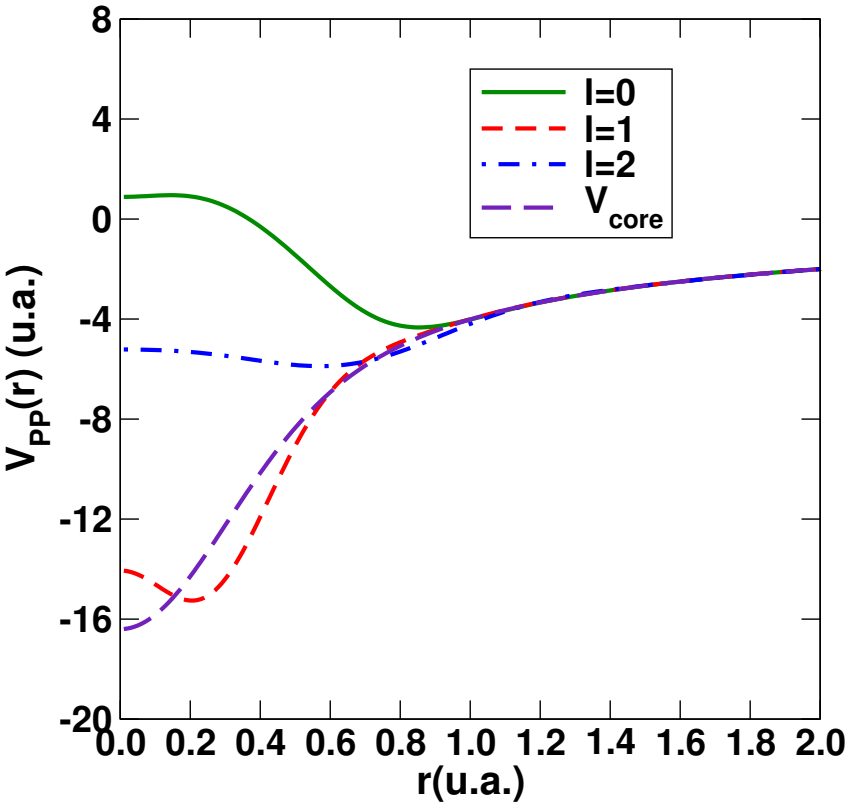
$$\widehat{V}_{core} = -\frac{Z_v}{r} \sum_{i=1}^{2} c_i \, \mathrm{erf}(\rho_i^{1/2} r)$$

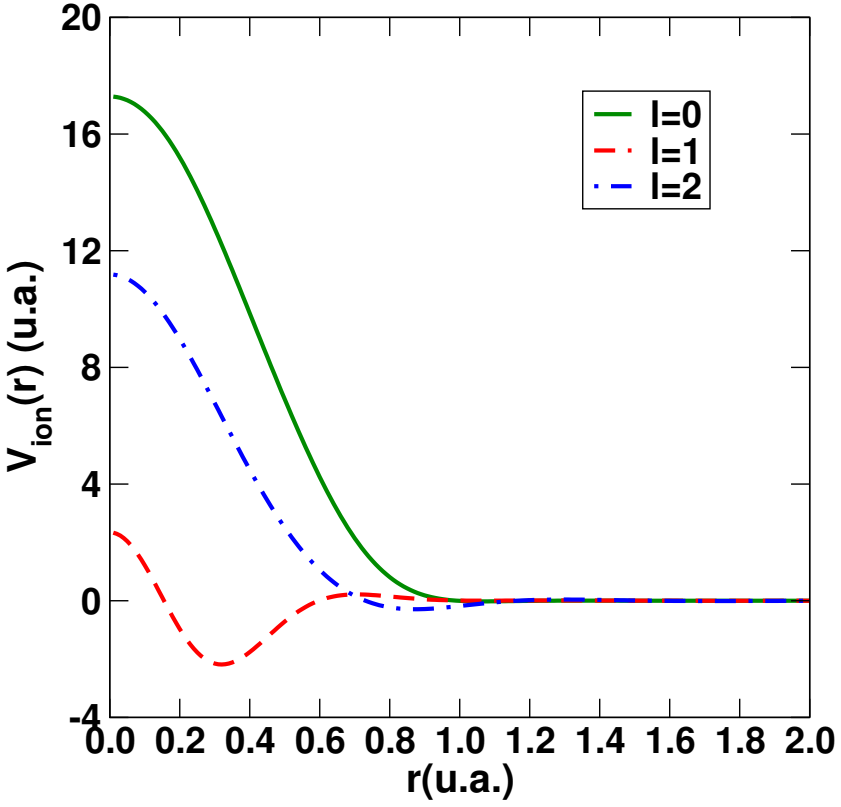
e a parte não local é escrita como

$$\widehat{V}_{ion} = \sum_{n=0}^{1} \sum_{j=1}^{3} \sum_{\ell=0}^{2} A_{nj\ell} r^{2n} e^{-\sigma_{j\ell} r^2} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} |\ell m\rangle\langle \ell m|$$

O conjunto de parâmetros $A_{nj\ell}$, $\sigma_{j\ell}$, c_i e ρ_i estão tabelados no artigo de BHS. Na parte local $c_1 + c_2 = 1$ de tal forma que, quando $r \to \infty$, seu comportamento é $-Z_v/r$. A parte não local é de curto alcance. No operador $\widehat{V}_{PP}$ estão contidas todas as interações do núcleo atômico e dos elétrons de caroço com os elétrons de valência. Este operador representa o potencial produzido pelo átomo “despido” de seus elétrons de valência, descrito de forma apropriada.

Pseudopotenciais de BHS





Pseudopotencial para o átomo de carbono.

Pseudopotenciais de BHS

- A implemetação de $\hat{V}_{PP}$ no método HF é feita através da substituição das integrais de três centros do potencial nuclear entre dois orbitais atômicos

$$V_{\mu\nu}^{NUCL} = \int d\mathbf{r}\phi_\mu \left[-\frac{Z_C}{r}\right]\phi_\nu$$

pelas integrais de três centros do pseudopotencial entre dois orbitais atômicos

$$V_{\mu\nu}^{PP} = \int d\mathbf{r}\phi_\mu \widehat{V}_{PP}\phi_\nu$$

- De forma semelhante, no método SMC as integrais híbridas do potencial nuclear entre um orbital atômico e uma onda plana

$$V_{\mathbf{k}\nu}^{NUCL} = \int d\mathbf{r}e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \left[-\frac{Z_C}{r}\right]\phi_\nu$$

são substituidas pelas integrais híbridas do pseudopotencial entre um orbital atômico e uma onda plana

$$V_{\mathbf{k}\nu}^{PP} = \int d\mathbf{r}e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \widehat{V}_{PP}\phi_\nu$$

Como mencionamos anteriormente, nos métodos HF e SMC os orbitais atômicos são representados por funções Gaussianas Cartesianas, as quais permitem que o cálculos destas integrais seja feito analiticamente.

O Método Schwinger multicanal - pósitrons

J. S. E. Germano e M. A. P. Lima, Phys. Rev. A **47**, 3976 (1993)

E. P. da Silva, J. S. E. Germano, e M. A. P. Lima, Phys. Rev. A **49**, R1527 (1994)

- O que muda no caso de pósitrons:

  ✓ não há troca!;

  ✓ canal de formação do positrônio;

  ✓ potencial (Coulombiano) repulsivo ($-Z/r \to +Z/r;\ +1/r_{ij} \to -1/r_{ij}$);

  ✓ operador $A^{(+)}$ (e $\widehat{H}$)

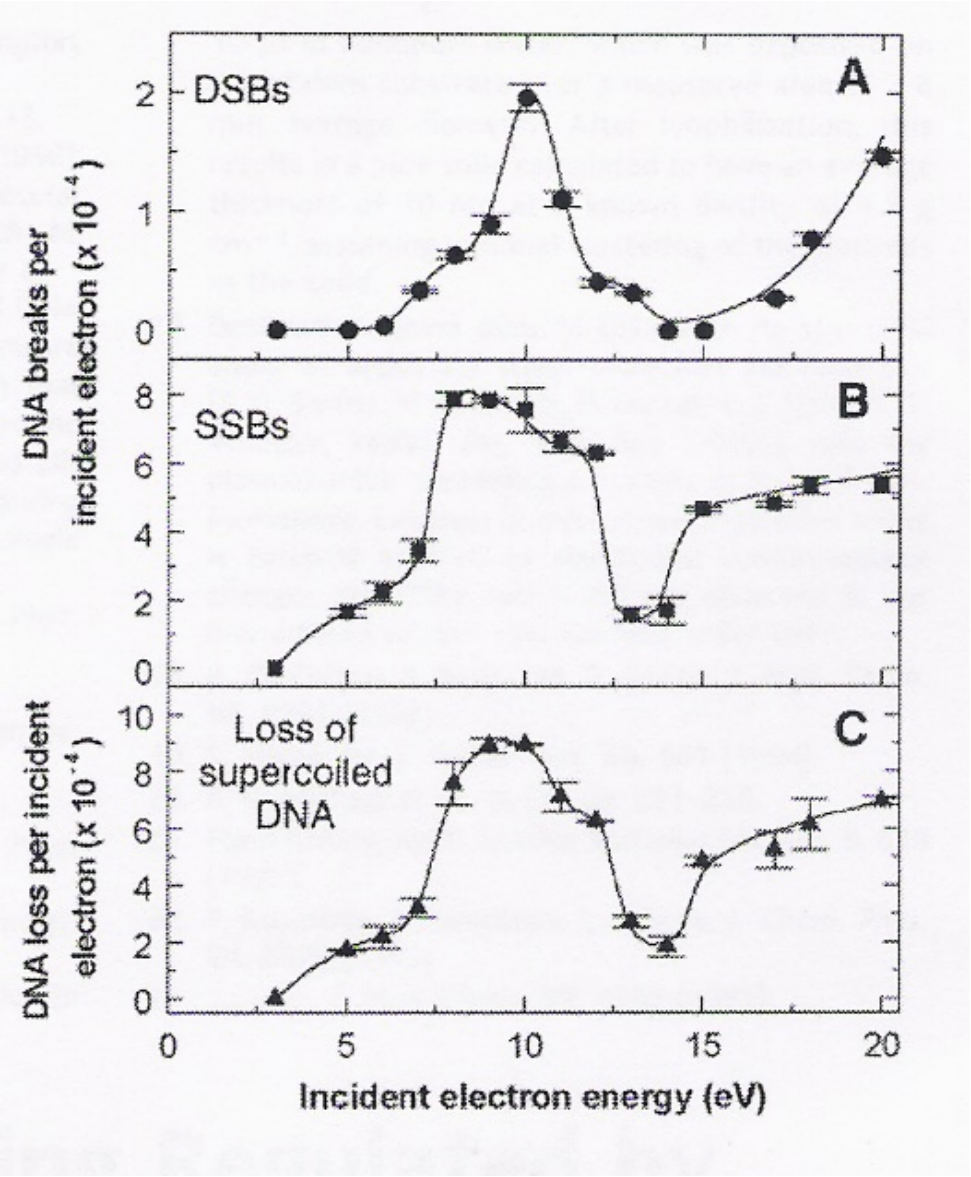
$$A^{(+)} = Q\widehat{H}Q + PVP - VG_P^{(+)}V;\ P + Q = \mathbb{1}$$

  ✓ espaço de configurações: formado por funções de $N+1$ partículas construídas como

$$\begin{aligned} \text{espaço direto:} \quad &\to \quad |\chi_i\rangle = |\Phi_1\rangle \otimes |\varphi_i\rangle \\ \text{canais fechados (polarização:)} \quad &\to \quad |\chi_{ij}\rangle = |\Phi_i\rangle \otimes |\varphi_j\rangle \end{aligned}$$

Motivation

- DNA damage - single- and double-strand breaks in DNA is caused by secondary low-energy (up to 20 eV) electrons generated by the ionizing radiation(X-rays, β-rays, γ-rays).



B. Boudaïffa, P. Cloutier, D. Hunting, M. A. Huels, and L. Sanche, Science **287**, 1658 (2000)

Motivation

- The formation of H^-, O^- and OH^- is attributed to dissociative electron attachment (DEA).
- *This result further indicates that the measured yields results from a local interaction (e.g., DEA to a basic constituent) not related to the long range geometrical properties of DNA.*

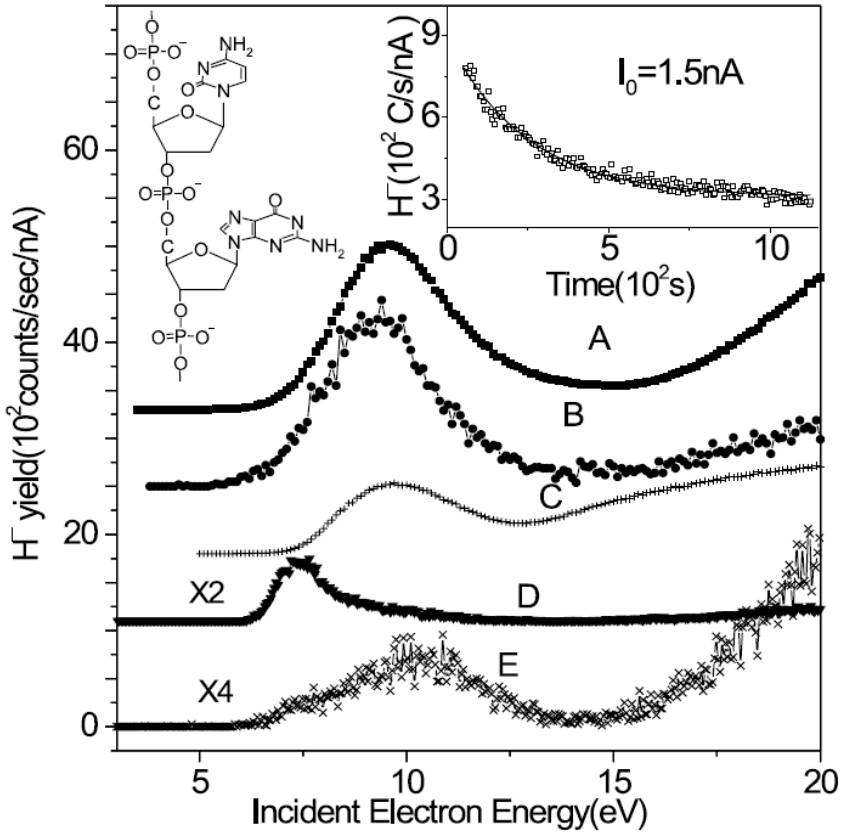


FIG. 1. Incident electron energy dependence of H^- yields (i.e., the H^- yield function) from thin films of: (*A*) double stranded linear DNA, 40 base-pairs, (*B*) supercoiled plasmid DNA, (*C*) thymine [6], (*D*) water [5], and (*E*) a ribose analog [7]. The zero-count baseline of curves *A*–*D* has been displaced for clarity. Part of a single DNA strand is shown in the upper left. The dependence of the magnitude of the H^- signal on time of exposure to the electron beam is shown by the open squares in the upper right inset. The solid line is an exponential fit to the data.

X. Pan, P. Cloutier, D. Hunting, and L. Sanche, Phys. Rev. Lett. **90**, 208102 (2003)

Motivation

- The π^* shape resonances initiate the DEA to DNA.
- Gas phase $\rightarrow$ condensed phase:
  polarization: stabilization of the π^* resonances;
  negatively charged phosphate group (close to the bases) and positive ions: destabilization of the π^* resonances (Gauss Law!).

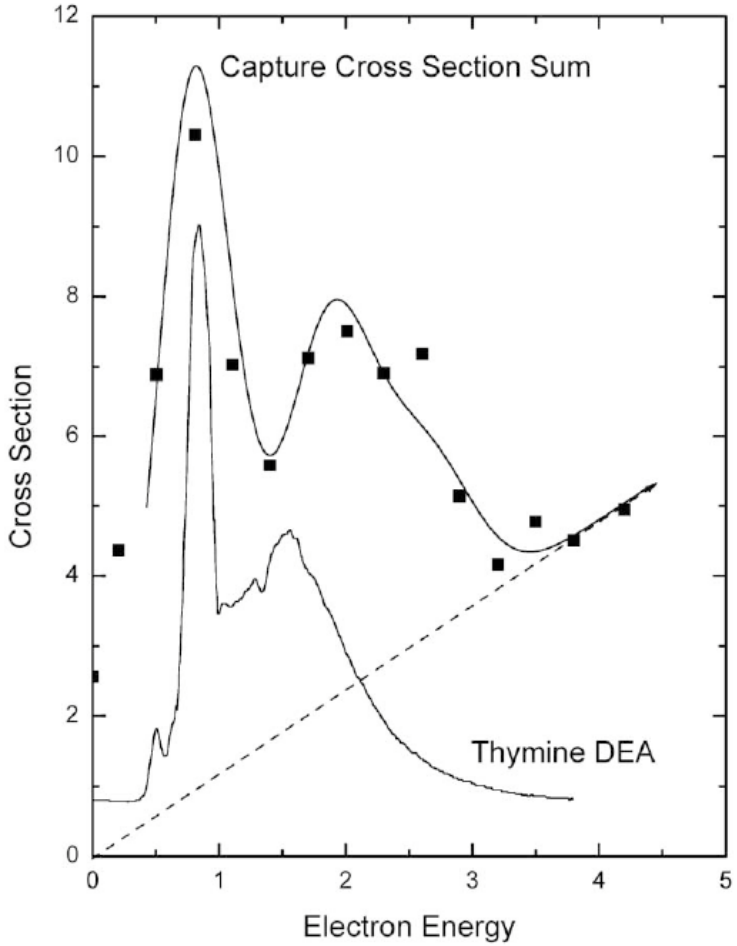
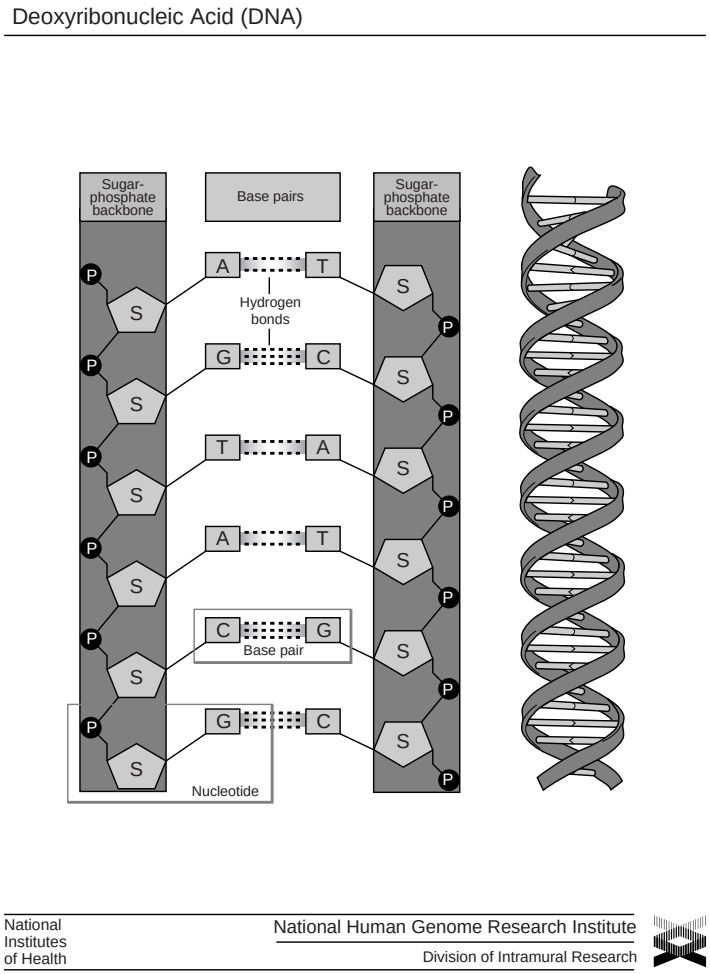


FIG. 2. Lower curve: the relative DEA cross section of thymine [10(b)], shifted by 0.2 eV to lower energy. Upper curve: A model of the electron capture cross section of DNA as a function of electron energy based on the resonance energies of the bases and their widths determined in gas-phase scattering studies. The curve has been shifted to higher energy by 0.41 eV, normalized to the SSB data and a linearly increasing background (dashed line) added. Closed squares: SSB yields from Fig. 1.

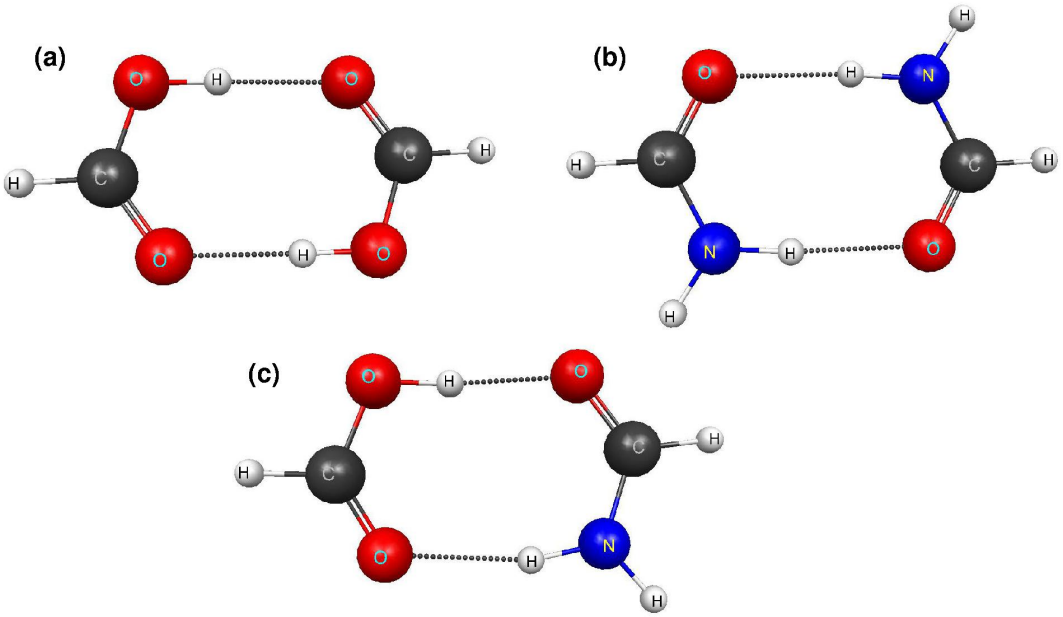
F. Martin, P. D. Burrow, Z. Cai, P. Cloutier, D. Hunting, and L. Sanche, Phys. Rev. Lett. **93**, 068101 (2004)

Motivation



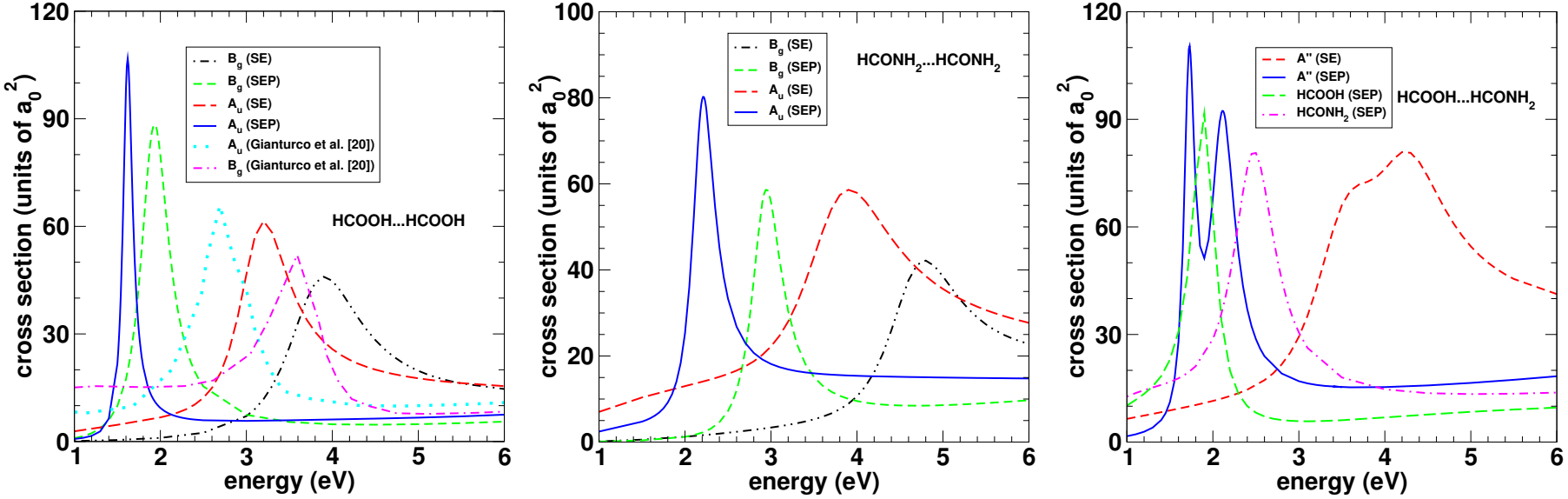
- DEA to DNA $\rightarrow$ transient negative ions (TNI – shape, core-excited, or Feshbach resonances) $\rightarrow$ electron-molecule collision problem (gas phase).
- Solvation: systems with water.
- Gas phase $\rightarrow$ condensed phase: systems with hydrogen bonds.
- Biomolecules: DNA subunits, organic molecules, small (model) systems.

Dímeros e complexo



(a) Formic acid dimer (FAD), (b) formamide dimer (FD), and (c) formic acid-formamide complex (FAFC)

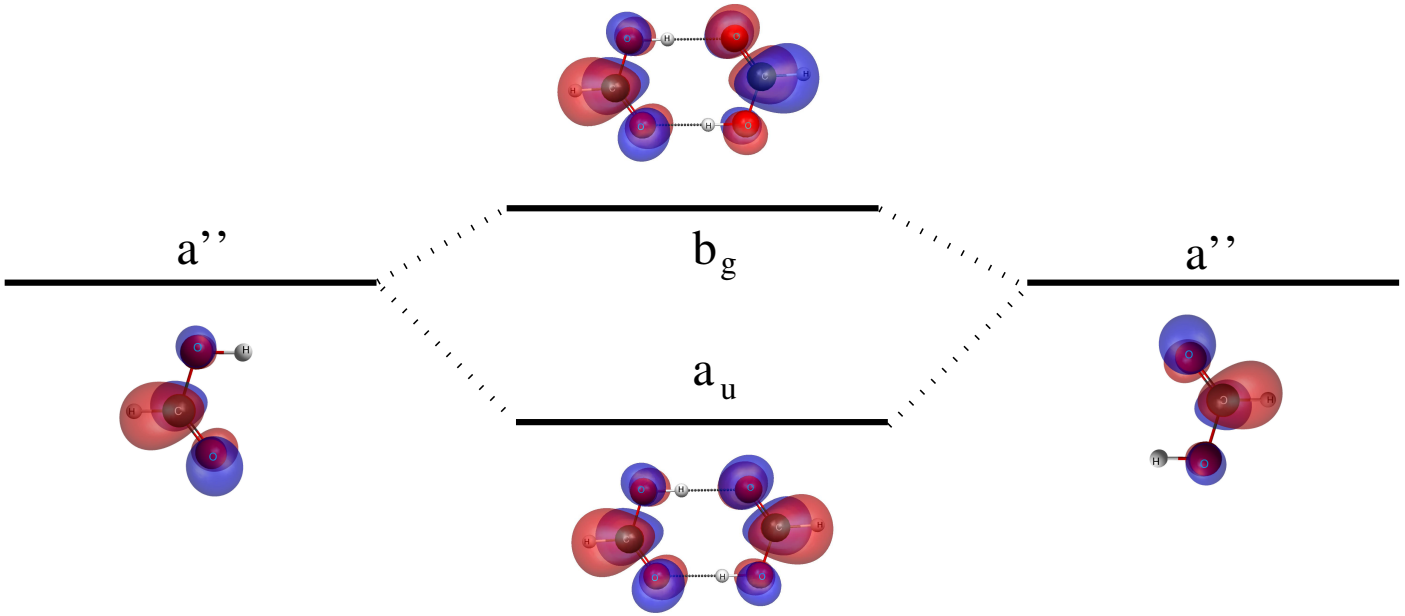
Dímeros e complexo



Seções de choque integrais elásticas para espalhamento de elétrons por dímeros de ácido fórmico e de formamida e pelo complexo ácido fórmico-formamida, mostrando ressonâncias de forma.

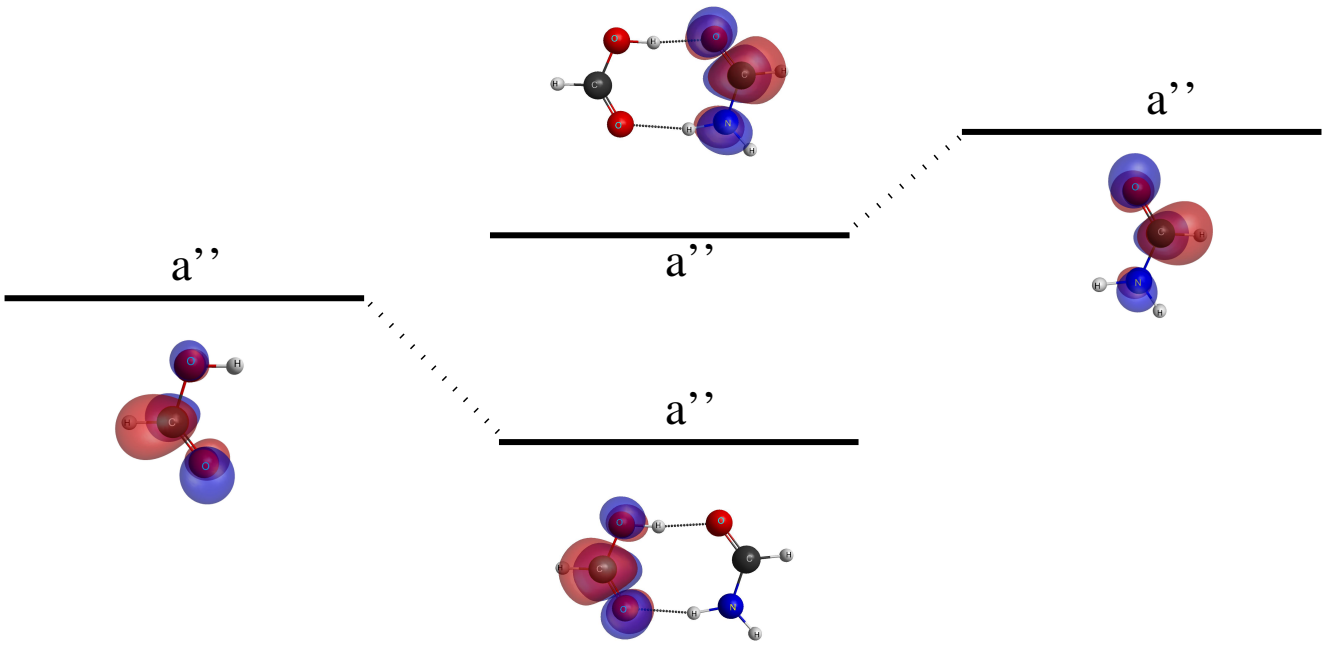
✓ T. C. Freitas, S. d'A. Sanchez, M. T. do N. Varella, e M. H. F. Bettega, Phys. Rev. A **84**, 062714 (2011).

Dímeros e complexo



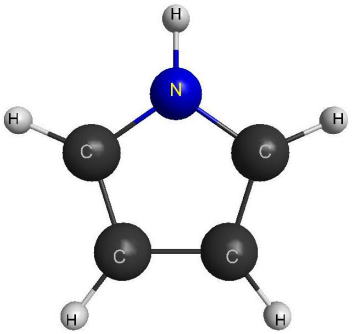
- The center of symmetry of FAD and FD is key to understand the formation of the A_u and B_g π^* resonances in the dimers from the A'' π^* resonances of the monomers.

Dímeros e complexo

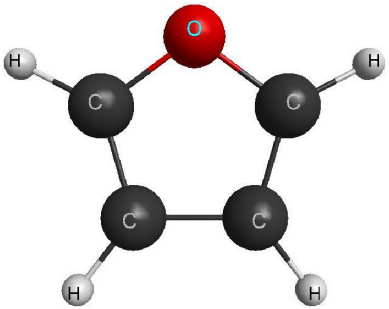


- The picture is completely different in the FAFC, since there is no center of symmetry. The present results suggest that if there is no delocalization of the π^* resonances over the pair for hydrogen-bonded molecules, then their positions would lie below those of the units (gas phase $\rightarrow$ condensed phase: mutual polarization).
- $\alpha_{inter} = \alpha_{\text{FAFC}} - \alpha_{\text{FA}} - \alpha_{\text{F}} = 0.08 a_0^3$

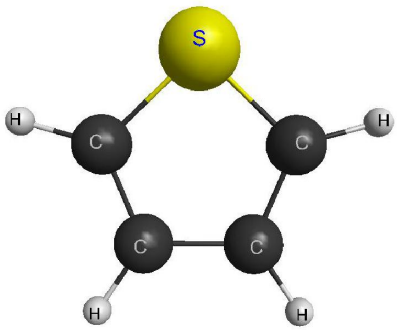
Aza-derivatives of pyrrole, furan and thiophene



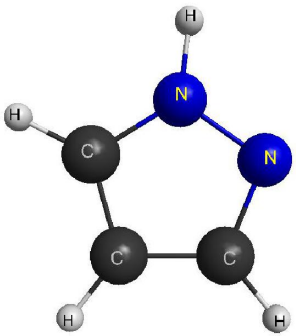
pyrrole



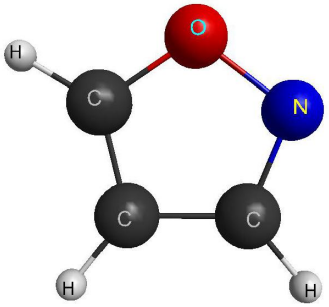
furan



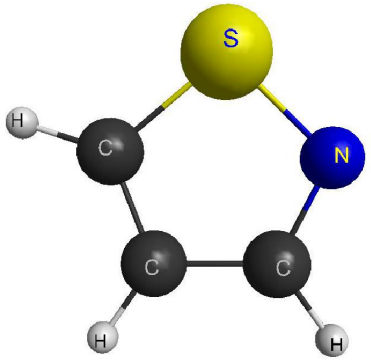
thiophene



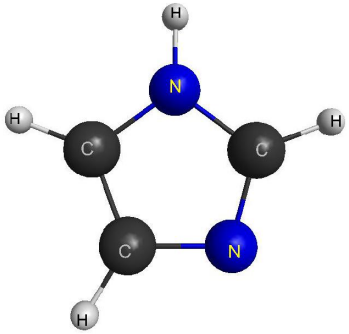
pyrrazole



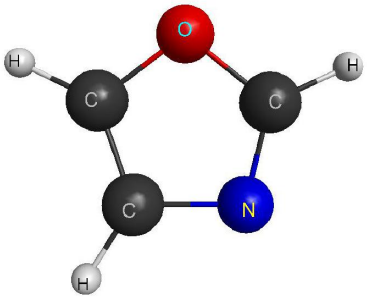
isoxazole



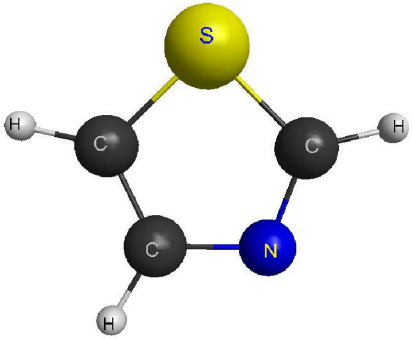
isothiazole



imidazole

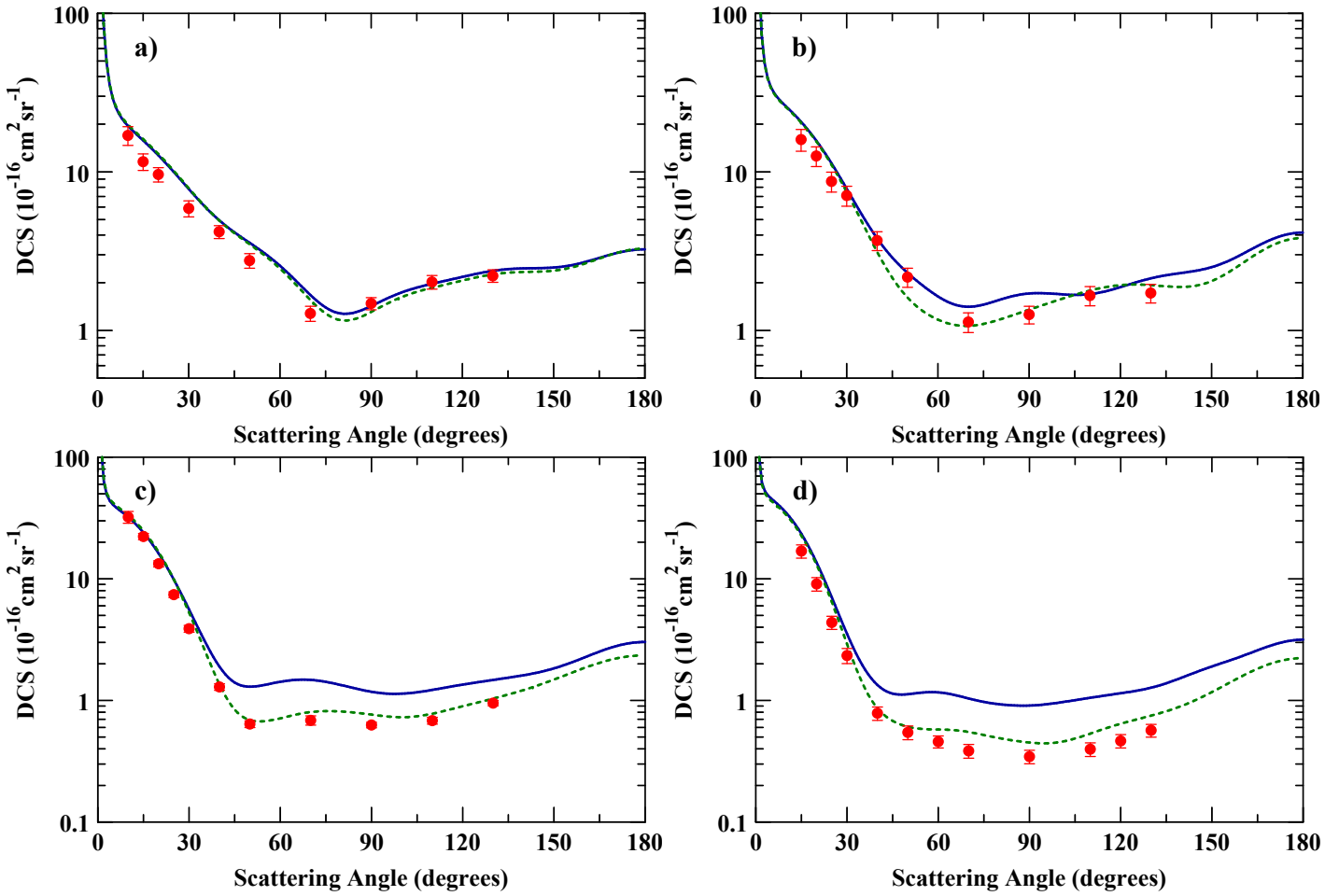


oxazole



thiazole

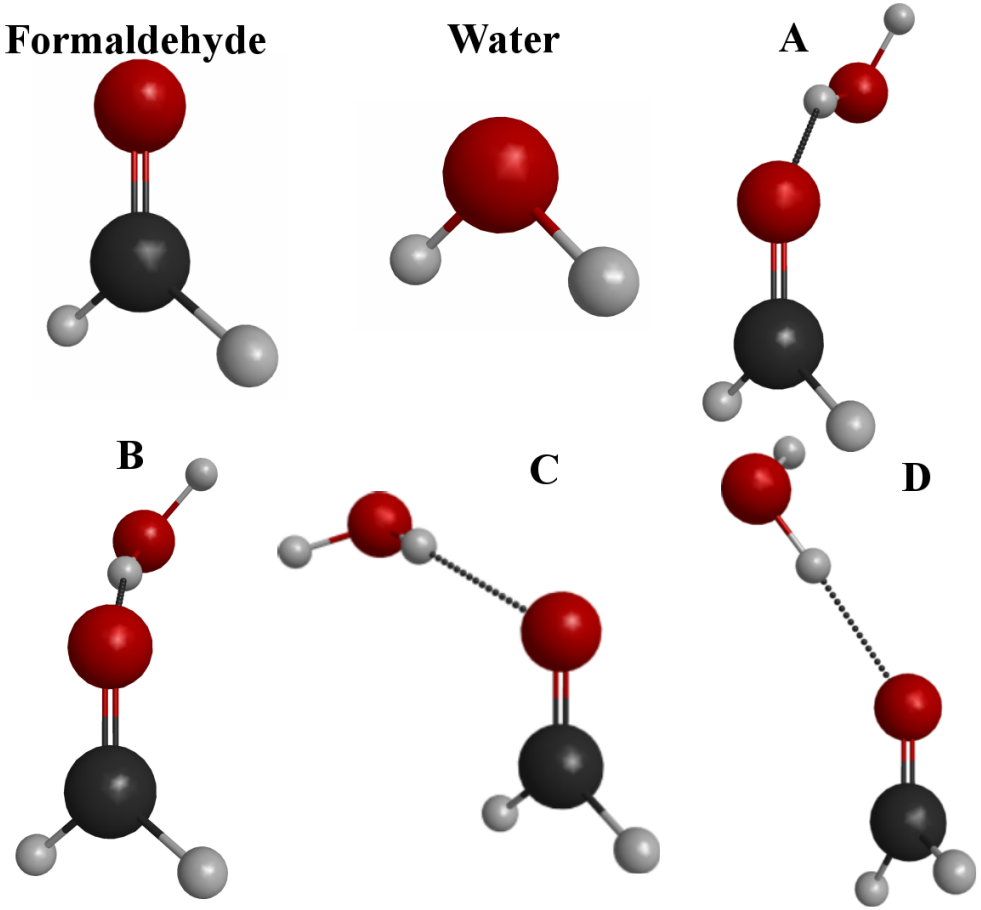
Furan



Differential cross section for elastic e$^-$-furan collisions at 7 eV (a), 10 eV (b), 20 eV (c) and 30 eV (d). Shown are the measurements of Khakoo *et al.* (closed red circles) and theoretical results from the SMC calculations at the SEP level (blue solid curve) and with the addition of multichannel coupling effects (green dashed curve).

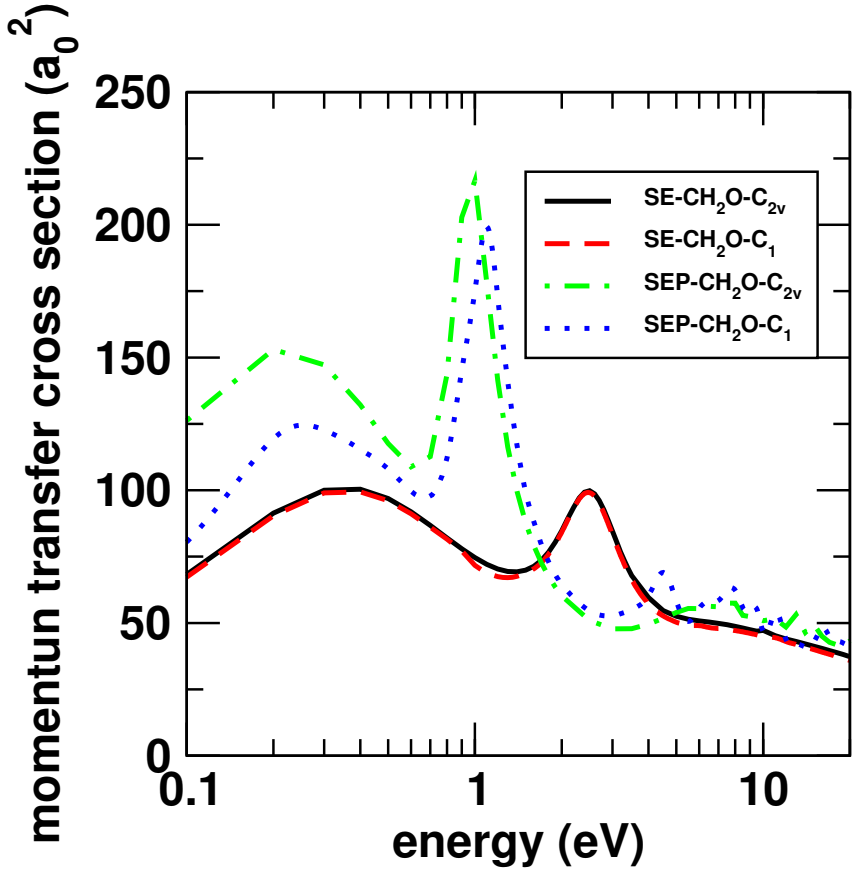
✓ R. F. da Costa, M. H. F. Bettega, M. A. P. Lima, M. C. A. Lopes, L. R. Hargreaves, G. Serna e M. A. Khakoo, Phys. Rev. A 85, 062706 (2012).

$CH_2O...H_2O$



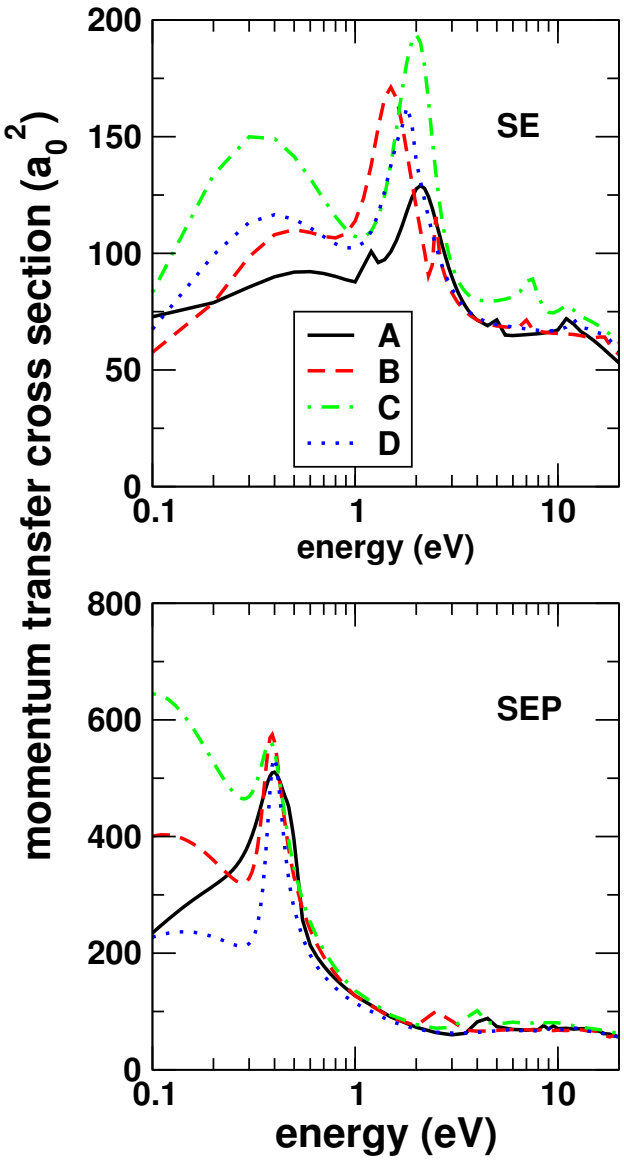
✓ T. C. Freitas, M. A. P. Lima, S. Canuto, and M. H. F. Bettega, Phys. Rev. A **80**, 062710 (2009)

$CH_2O...H_2O$



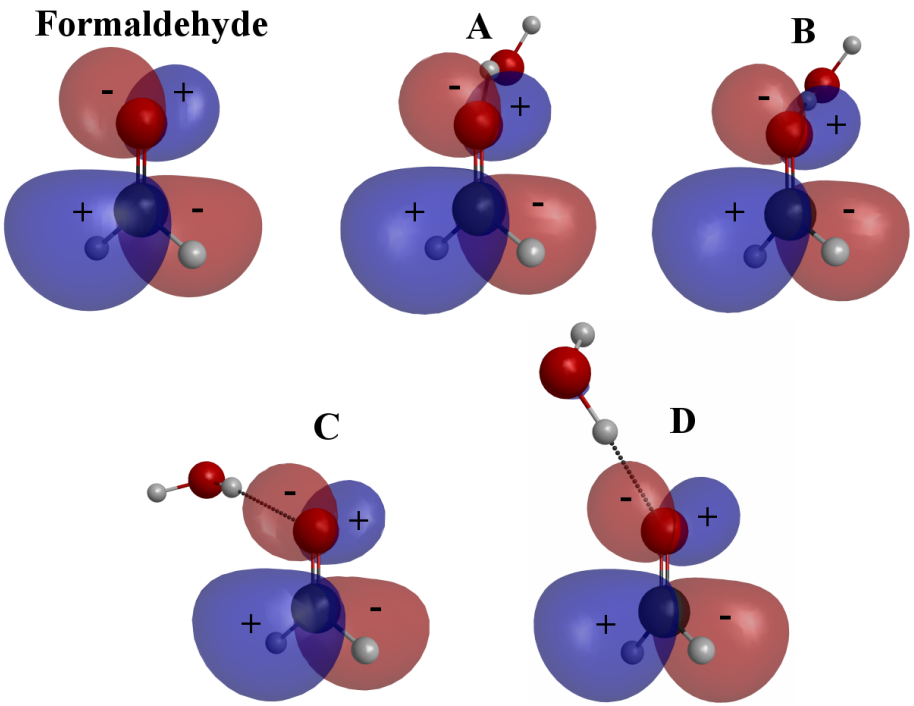
- Momentum transfer cross section for CH_2O obtained in the SE and in the SEP approximations. In the C_1 results the centers of water were used as chargeless centers (only to place the basis functions). The SEP calculations place the π^* resonance at around 1 eV.

$CH_2O...H_2O$



- Momentum transfer cross section for the complexes $CH_2O...H_2O$ from A to D obtained in the SE and in the SEP approximations. The SE and SEP calculations place the π^* resonance at lower energies compared to the CH_2O molecule. In particular, the π^* resonance for the complexes is located around 0.4 eV (a downshift of 0.6 eV with respect to the CH_2O molecule). This downshift is caused by the presence of the water molecule.
- This suggests that the presence of water may favor dissociation by electron impact and may lead to an important effect on strand breaking in wet DNA by electron impact.

$CH_2O...H_2O$



- Lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) for CH_2O and for the complexes $CH_2O...H_2O$ A to D. The LUMO remains localized over the C=O double bond.

Referências

✓ C. J. Joachain, *Quantum Collision Theory*, North-Holland, Terceira Edição (1983).

✓ P. G. Burke e C. J. Joachain, *Theory of Electron-Atom Collisions - Part 1 Potential Scattering*, Plenum Press (1995).