



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ANDRÉIA DOS SANTOS SIMÕES

**Espalhamento Elástico Elétron-Molécula: um Estudo usando o
Método Interação de Configuração e a Teoria do Funcional da
Densidade.**

Salvador
2013

ANDRÉIA DOS SANTOS SIMÕES

Espalhamento Elástico Elétron-Molécula: um Estudo usando o Método Interação de Configuração e a Teoria do Funcional da Densidade.

Dissertação apresentada ao Instituto de Física – Universidade Federal da Bahia, como um requisito para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientadora: Prof.^a Dra. Maria das Graças Reis Martins.
Co-orientador: Prof. Dr. José David Manguiera Vianna.

Salvador
2013

A meus pais, base de apoio e amor.

Agradecimentos

A realização desta Dissertação de Mestrado só foi possível graças à colaboração e contribuição de forma direta ou indireta, de várias pessoas e instituições, às quais faço aqui meus agradecimentos.

Inicialmente agradeço a Deus pela sua presença constante.

À minha família pelo apoio irrestrito e encorajamento.

À orientadora Prof^a. Dr^a Maria das Graças Reis Martins que acompanha meus passos acadêmicos desde a época da Iniciação Científica, por incentivar meu crescimento intelectual e profissional. Obrigada pela confiança, apoio e ensinamentos dedicados a mim durante a construção desse trabalho.

Ao Prof^o. Dr. José David Manguiera Vianna meu co-orientador, o qual considero um grande físico, pela sua experiência compartilhada e paciência.

Ambos professores realizaram cuidadosa revisão e teceram relevantes considerações acerca deste trabalho.

Aos colegas e companheiros com os quais tive a oportunidade de compartilhar momentos de aprendizagens. João e Leandro, pelas sugestões, orientações e dicas; Mônica, Ismael, Eli, Tarcio e Caio pela amizade, apoio, momentos de estudo, bate-papos e descontração que contribuíram para tornar mais leve essa jornada.

Aos professores, funcionários e ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia.

A FAPESB e a CAPES pelo apoio financeiro.

Aos diversos colaboradores e incentivadores que encontrei ao longo da caminhada, o meu mais sincero obrigado!

Resumo

Este trabalho trata da inclusão da correlação eletrônica na descrição do alvo e seu efeito sobre a seção de choque diferencial (DCS) no espalhamento elástico elétron-molécula. São usados dois métodos: o método de Interação de Configurações (CI) e a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com o termo de troca B3LYP. Uma análise do desempenho das bases atômicas DZV e 6-31G, para cada método, é apresentada. A equação de espalhamento, equação de Lippmann-Schwinger, é resolvida usando o Método Variacional Iterativo de Schwinger (SVIM). São analisados os processos e^- -HCl, e^- -FH e e^- -LiH, na região de baixa energia do elétron incidente. Os resultados são comparados com os obtidos com o método Hartree-Fock (HF) e com dados experimentais e teóricos existentes. O trabalho insere-se na pesquisa de métodos teóricos precisos cujos valores de DCS obtidos possam orientar a busca de resultados experimentais envolvendo processos em que esses resultados são escassos.

Palavras-chave: Espalhamento Elástico; Seção de Choque Diferencial; Método Variacional Iterativo de Schwinger; Hartree-Fock; Interação de Configuração; Teoria do Funcional Densidade; Bases Atômicas.

Abstract

This work deals with the inclusion of electron correlation in the description of the target and its effect on the differential cross section (DCS) in electron-molecule elastic scattering. Two methods are used: the method of the Configuration Interaction (CI) and Density Functional Theory (DFT) with the B3LYP exchange term. An analysis of the performance of atomic bases DZV and 6-31G for each method is presented. The equation of scattering, Lippmann-Schwinger equation, is solved using the Schwinger Variational Iterative Method (SVIM). We analyzed the e^- -HCl, e^- -FH and e^- -LiH processes in the low-energy region of electron incident. The obtained results are compared with those obtained using the Hartree-Fock (HF) method to describe the target and with experimental and theoretical data exist. This work is researched accurate methods whose obtained theoretical values for DCS can guide the search of experimental results involving processes in which these result are scarce.

Keywords: Elastic Scattering; Differential Cross Section; Schwinger Variational Iterative Method; Hartree-Fock Method, Configuration Interaction, Density Functional Theory; Atomic Basis Sets.

Sumário

Resumo	iv
Abstract	v
Capítulo I - Introdução	1
Capítulo II - Métodos Teóricos para Análise de Estrutura Eletrônica	4
2.1 Métodos de Cálculo em Estrutura Eletrônica	4
2.2 Métodos Hartree-Fock e Hartree-Fock-Roothaan	5
2.3 Método de Interação de Configuração (CI)	9
2.4 Teoria do Funcional da Densidade	12
Capítulo III - Teoria Quântica do Espalhamento Elástico Elétron-Molécula	15
3.1 Processos de Espalhamento	15
3.2 Teoria Estacionária de Espalhamento para Alvo Molecular	16
3.3 Equação de Lippmann-Schwinger	17
3.4 Expansão em Canais Acoplados	22
3.5 Potencial de Interação	24
3.5.1 O Método Hartree-Fock e o Potencial de Interação	24
3.5.2 O Método de Interação de Configuração e o Potencial de Interação	25
3.6 Método Variacional Iterativo de Schwinger – SVIM	26
3.6.1 Princípio Variacional de Schwinger	26
3.6.2 O Método Iterativo	27
3.7 Seção de Choque	29
Capítulo IV	34
Resultados e Discussões	34
4.1 Descrição dos Cálculos	34
4.2 Espalhamento Elástico e^- - HCl	35
4.2.1 DCS no Processo e^- - HCl com o Método Hartree-Fock	36
4.2.2 DCS no Processo e^- - HCl com o Método CI	39
4.2.3 DCS no Processo e^- - HCl com a DFT	42
4.2.4 Alvo HCl descrito com Base DZV	44

4.2.5 Alvo HCl descrito com Base 6-31G	47
4.3 Espalhamento e^- - FH	50
4.3.1 DCS no Processo e^- -FH com o Método Hartree-Fock	51
4.3.2 DCS no Processo e^- -FH com o Método CI	53
4.3.3 DCS no Processo e^- -HF com a DFT	56
4.3.4 Alvo FH descrito com Base DZV	59
4.3.5 Alvo FH descrito com Base 6-31G	61
4.4 Espalhamento e^- - LiH	64
4.4.1 DCS no Processo e^- -LiH com o Método Hartree-Fock	65
4.4.2 DCS no Processo e^- -LiH com o Método CI	68
4.4.3 DCS no Processo e^- -LiH com a DFT	70
4.4.4 Alvo LiH descrito com Base DZV	73
4.4.5 Alvo LiH descrito com Base 6-31G	75
<u>Capítulo V - Conclusões e Perspectivas</u>	<u>79</u>
<u>Apêndice A</u>	<u>82</u>
Expansão em Ondas Parciais	82
<u>Referências</u>	<u>84</u>

Lista de Figuras

3.1 Espalhamento por um potencial V	21
3.2 Arranjo de gás estático para estudo de processos de espalhamento de elétrons por alvos em fase gasosa.....	30
3.3 Arranjo de feixes cruzados para estudo de processos de espalhamento de elétrons por alvos em fase gasosa.....	30
4.2.1 DCS do processo e^- -HCl ($E_e = 5\text{eV}$) obtida com o método HF.....	37
4.2.2 DCS do processo e^- -HCl ($E_e = 10\text{eV}$) obtida com o método HF.....	37
4.2.3 DCS do processo e^- -HCl ($E_e = 20\text{eV}$) obtida com o método HF.....	38
4.2.4 DCS do processo e^- -HCl ($E_e = 30\text{eV}$) obtida com o método HF.....	38
4.2.5 DCS do processo e^- -HCl ($E_e = 5\text{eV}$) obtida com o método CI.....	40
4.2.6 DCS do processo e^- -HCl ($E_e = 10\text{eV}$) obtida com o método CI.....	40
4.2.7 DCS do processo e^- -HCl ($E_e = 20\text{eV}$) obtida com o método CI.....	41
4.2.8 DCS do processo e^- -HCl ($E_e = 30\text{eV}$) obtida com o método CI.....	41
4.2.9 DCS do processo e^- -HCl ($E_e = 5\text{eV}$) obtida com o método DFT.....	42
4.2.10 DCS do processo e^- -HCl ($E_e = 10\text{eV}$) obtida com o método DFT.....	43
4.2.11 DCS do processo e^- -HCl ($E_e = 20\text{eV}$) obtida com o método DFT.....	43
4.2.12 DCS do processo e^- -HCl ($E_e = 30\text{eV}$) obtida com o método DFT.....	44
4.2.13 DCS do processo e^- -HCl ($E_e = 5\text{eV}$) obtida com a base DZV.....	45
4.2.14 DCS do processo e^- -HCl ($E_e = 10\text{eV}$) obtida com a base DZV.....	45
4.2.15 DCS do processo e^- -HCl ($E_e = 20\text{eV}$) obtida com a base DZV.....	46
4.2.16 DCS do processo e^- -HCl ($E_e = 30\text{eV}$) obtida com a base DZV.....	46
4.2.17 DCS do processo e^- -HCl ($E_e = 5\text{eV}$) obtida com a base 6-31G.....	47

4.2.18 DCS do processo e^- -HCl ($E_e = 10\text{eV}$) obtida com a base 6-31G.....	48
4.2.19 DCS do processo e^- -HCl ($E_e = 20\text{eV}$) obtida com a base 6-31G.....	48
4.2.20 DCS do processo e^- -HCl ($E_e = 30\text{eV}$) obtida com a base 6-31G.....	49
4.3.1 DCS do processo e^- -FH ($E_e = 1,2\text{eV}$) obtida com o método HF.....	51
4.3.2 DCS do processo e^- -FH ($E_e = 6\text{eV}$) obtida com o método HF.....	52
4.3.3 DCS do processo e^- -FH ($E_e = 10\text{eV}$) obtida com o método HF.....	52
4.3.4 DCS do processo e^- -FH ($E_e = 20\text{eV}$) obtida com o método HF.....	53
4.3.5 DCS do processo e^- -FH ($E_e = 1,2\text{eV}$) obtida com o método CI.....	54
4.3.6 DCS do processo e^- -FH ($E_e = 6\text{eV}$) obtida com o método CI.....	54
4.3.7 DCS do processo e^- -FH ($E_e = 10\text{eV}$) obtida com o método CI.....	55
4.3.8 DCS do processo e^- -FH ($E_e = 20\text{eV}$) obtida com o método CI.....	55
4.3.9 DCS do processo e^- -FH ($E_e = 1,2\text{eV}$) obtida com o método DFT.....	56
4.3.10 DCS do processo e^- -FH ($E_e = 6\text{eV}$) obtida com o método DFT.....	57
4.3.11 DCS do processo e^- -FH ($E_e = 10\text{eV}$) obtida com o método DFT.....	57
4.3.12 DCS do processo e^- -FH ($E_e = 20\text{eV}$) obtida com o método DFT.....	58
4.3.13 DCS do processo e^- -FH ($E_e = 1,2\text{eV}$) obtida com a base D ZV.....	59
4.3.14 DCS do processo e^- -FH ($E_e = 6\text{eV}$) obtida com a base DZV.....	60
4.3.15 DCS do processo e^- -FH ($E_e = 10\text{eV}$) obtida com a base DZV.....	60
4.3.16 DCS do processo e^- -FH ($E_e = 20\text{eV}$) obtida com a base DZV.....	61
4.3.17 DCS do processo e^- -FH ($E_e = 1,2\text{eV}$) obtida com a base 6-31G.....	62
4.3.18 DCS do processo e^- -FH ($E_e = 6\text{eV}$) obtida com a base 6-31G.....	62
4.3.19 DCS do processo e^- -FH ($E_e = 10\text{eV}$) obtida com a base 6-31G.....	63
4.3.20 DCS do processo e^- -FH ($E_e = 20\text{eV}$) obtida com a base 6-31G.....	63

4.4.1 DCS do processo e^- -LiH ($E_e = 5\text{eV}$) obtida com o método HF.....	66
4.4.2 DCS do processo e^- -LiH ($E_e = 10\text{eV}$) obtida com o método HF.....	66
4.4.3 DCS do processo e^- -LiH ($E_e = 20\text{eV}$) obtida com o método HF.....	67
4.4.4 DCS do processo e^- -LiH ($E_e = 30\text{eV}$) obtida com o método HF.....	67
4.4.5 DCS do processo e^- -LiH ($E_e = 5\text{eV}$) obtida com o método CI.....	68
4.4.6 DCS do processo e^- -LiH ($E_e = 10\text{eV}$) obtida com o método CI.....	69
4.4.7 DCS do processo e^- -LiH ($E_e = 20\text{eV}$) obtida com o método CI.....	69
4.4.8 DCS do processo e^- -LiH ($E_e = 30\text{eV}$) obtida com o método CI.....	70
4.4.9 DCS do processo e^- -LiH ($E_e = 5\text{eV}$) obtida com o método DFT.....	71
4.4.10 DCS do processo e^- -LiH ($E_e = 10\text{eV}$) obtida com o método DFT.....	71
4.4.11 DCS do processo e^- -LiH ($E_e = 20\text{eV}$) obtida com o método DFT.....	72
4.4.12 DCS do processo e^- -LiH ($E_e = 30\text{eV}$) obtida com o método DFT.....	72
4.4.13 DCS do processo e^- -LiH ($E_e = 5\text{eV}$) obtida com a base DZV.....	73
4.4.14 DCS do processo e^- -LiH ($E_e = 10\text{eV}$) obtida com a base DZV.....	74
4.4.15 DCS do processo e^- -LiH ($E_e = 20\text{eV}$) obtida com a base DZV.....	74
4.4.16 DCS do processo e^- -LiH ($E_e = 30\text{eV}$) obtida com a base DZV.....	75
4.4.17 DCS do processo e^- -LiH ($E_e = 5\text{eV}$) obtida com a base 6-31G.....	76
4.4.18 DCS do processo e^- -LiH ($E_e = 10\text{eV}$) obtida com a base 6-31G.....	76
4.4.19 DCS do processo e^- -LiH ($E_e = 20\text{eV}$) obtida com a base 6-31G.....	77
4.4.20 DCS do processo e^- -LiH ($E_e = 30\text{eV}$) obtida com a base 6-31G.....	77

Listas de Tabelas

4.1 - Conjunto base de funções iniciais R_0 de espalhamento.....	35
4.2 - Energia total da molécula HCl.....	36
4.3 - Energia total da molécula FH.....	50
4.4 - Energia total da molécula LiH.....	64

Capítulo I

Introdução

O processo de espalhamento possibilita investigar a estrutura da matéria, desde os cristais, átomos, núcleos até as partículas elementares [1,2]. É um método muito utilizado para o estudo de sistemas em várias áreas da Física [3], sendo uma das linhas de investigação o processo de espalhamento de elétrons de baixa energia por átomos ou moléculas.

O conceito fundamental em processos de colisão é o de seção de choque; ela descreve a distribuição angular das partículas espalhadas por um centro de forças, ou seja, fornece a probabilidade de ocorrência de um determinado processo de espalhamento. Portanto, a determinação da seção de choque para cada tipo de colisão envolvida em um determinado fenômeno é de extrema importância.

Nos últimos anos vem crescendo o interesse em processos de colisões de elétrons com alvos moleculares, em virtude da importância de seções de choque que resultam dessas colisões em várias aplicações de interesse científico e tecnológico como processos ionosféricos, dinâmica de nuvens interestelares e colisão em atmosferas planetárias, identificação de moléculas isômeras por diferenças em suas seções de choque, pesquisas em meio ambiente com gases poluentes, e pesquisas em plasmas frios utilizados na indústria microeletrônica de semicondutores [4, 5, 6].

A descrição dos processos fundamentais que ocorrem nos plasmas, necessária para a sua modelagem numérica, está diretamente ligada ao conhecimento da seção de choque proveniente de colisões de elétron de baixa energia com moléculas neutras existentes no gás [6].

O estudo de colisões elétron-molécula é importante não apenas para a Física e Química, mas se estende a outras áreas do conhecimento, onde se busca a compreensão de diversos fenômenos em que este tipo de processo toma parte; exemplos de aplicabilidade em outras áreas do conhecimento são encontrados em processos biológicos, onde colisões de elétrons a baixa energia são capazes de provocar a quebra de ligações químicas das cadeias de DNA, fato descoberto por Bouddaiffa e colaboradores [7].

Parte deste crescente interesse no espalhamento de elétrons por moléculas também vem do fato que, nas últimas décadas, houve um enorme avanço na tecnologia dos computadores, em especial nas áreas envolvidas com o aumento da velocidade dos cálculos e o aumento da capacidade de armazenamento de dados.

Apesar de sua importância observa-se que, passadas oito décadas da primeira experiência relativa à medida de seções de choque total de espalhamento de elétrons por moléculas, os valores experimentais de seção de choque para várias moléculas de interesse tecnológico e científico são, em geral, escassos. Isso se deve, entre outros fatores, ao fato que a obtenção destes dados experimentais é muito difícil, seja pela instabilidade de certas espécies químicas, seja pelo complexo processo de calibração dos aparelhos [8]. Desta forma, para suprir grande parte das necessidades de aplicações práticas e também científicas, os cálculos teóricos se tornam uma ferramenta indispensável para a produção de dados confiáveis, revelando-se uma alternativa viável à investigação experimental.

Especificamente com relação aos processos de espalhamento elétron-molécula, vários métodos teóricos têm sido apresentados na literatura: Método Variacional Iterativo de Schwinger (SVIM) [9, 10, 11], Método da Matriz-R [12], Método das Frações Continuadas [13], entre outros.

A análise dos resultados obtidos com os métodos teóricos existentes tem mostrado que, para colisões elásticas de elétrons com baixas energias, há discrepâncias quantitativas e às vezes qualitativas entre os valores experimental e teórico da seção de choque, sendo uma das possíveis causas dessas diferenças a falta da correlação eletrônica no tratamento do alvo. De fato, o potencial de interação elétron-molécula é descrito usualmente pela aproximação estático-troca e essa aproximação considera, em geral, que a nuvem eletrônica da molécula alvo não sofre distorção devido à presença do elétron incidente e inclui apenas os efeitos coulombianos e os efeitos de troca devido à indistinguibilidade dos elétrons; ele comumente é obtido com funções de estado tipo Hartree-Fock (HF), que não incluem a correlação eletrônica. Apesar de não serem relevantes para espalhamento de elétrons com energias mais altas, tais efeitos podem ser significativos para baixas energias.

Uma alternativa à descrição do alvo feita pelo método Hartree-Fock foi desenvolvida por Martins et al, com o intuito de incluir a correlação eletrônica na

descrição do alvo [14-17]. O método proposto possibilita determinar, no espalhamento elástico, as contribuições do potencial de interação elétron-molécula diretamente de uma função CI (Interação de Configuração), que teoricamente pode conduzir à solução exata do problema eletrônico.

Motivados pelas razões acima expostas e pelo fato que as duas partes do potencial de interação descrito pela aproximação estático-troca dependem diretamente do conjunto de funções atômicas usadas para determinar os orbitais moleculares (MO), o nosso objetivo neste trabalho é verificar como a mudança de método usado para descrever o alvo se reflete no processo de espalhamento, especificamente na seção de choque diferencial, e comparar o desempenho das bases atômicas DZV e 6-31G para cada método em estrutura eletrônica empregado, sendo que neste trabalho usamos os métodos HF, CI e DFT (Teoria do Funcional Densidade).

Este trabalho contém, além da introdução (capítulo um), quatro capítulos sendo que, com exceção do capítulo três, em todos os demais utilizamos unidades atômicas com $\hbar = m = e = 1$.

Visto que em cálculos de espalhamento de elétrons por moléculas o primeiro passo consiste na descrição do alvo, ou seja, na determinação da função de onda da molécula em estudo, no capítulo dois são expostos os métodos HF, CI e DFT que são métodos utilizados para descrever a estrutura eletrônica de átomos, moléculas e sólidos na perspectiva da mecânica quântica [18,19].

No capítulo três desenvolvemos os aspectos teóricos envolvidos na descrição do processo de espalhamento elástico elétron- molécula.

No capítulo quatro apresentamos nossos resultados para a seção de choque diferencial no espalhamento elástico de elétrons de baixa energia (1,2 a 30 eV) pelas moléculas HCl, FH e LiH, comparando-os com resultados teóricos de outros autores e dados experimentais encontrados na literatura.

Por fim, no capítulo cinco expomos nossas conclusões e perspectivas.

Capítulo II

Métodos Teóricos para Análise de Estrutura Eletrônica

O presente capítulo trata de uma exposição de métodos teóricos para descrever a estrutura eletrônica de átomos, moléculas e sólidos.

2.1 Métodos de Cálculo em Estrutura Eletrônica

A utilização da mecânica quântica para descrever a estrutura e propriedades eletrônicas de sistemas, em uma abordagem não relativística, baseia-se na resolução da equação de Schrödinger,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi(\mathbf{r}_i, t) = \hat{H} \Phi(\mathbf{r}_i, t), \quad (1)$$

em que $\Phi(\mathbf{r}, t)$ é a função de estado com $\mathbf{r}_i \equiv (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ indicando as coordenadas das partículas envolvidas, t é o tempo, e \hat{H} é o hamiltoniano do sistema.

Frequentemente para sólidos e moléculas o operador hamiltoniano, que contém todas as interações do sistema, não depende do tempo [18]. Neste caso, a solução da equação de Schrödinger (1) é separável em $\Phi(\mathbf{r}, t) = \Theta(\mathbf{r})\chi(t)$, em que $\chi(t) = \exp\left(-iEt/\hbar\right)$, obtendo-se:

$$\hat{H} \Theta(\mathbf{r}) = E \Theta(\mathbf{r}), \quad (2)$$

em que E é a energia total do sistema.

Como é praticamente impossível resolver analiticamente esta equação para sistemas de muitas partículas em geral, para sistemas compostos por elétrons e núcleos, faz-se a separação entre os movimentos nuclear e eletrônico, baseada na aproximação de Born–Oppenheimer. Essa aproximação é fundamentada na desigualdade entre as massas dos elétrons e do núcleo [18, 19] e permite escrever a função de onda total como um produto entre a função de onda nuclear (Ω) e a função de onda eletrônica (Ψ). Cada uma destas funções irá ser solução de um particular hamiltoniano, sendo que a parte eletrônica satisfaz:

$$\hat{H}_{el} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{R}) = E_{el} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{R}), \quad (3)$$

em que as coordenadas nucleares estão representadas por \mathbf{R} , e as coordenadas eletrônicas por \mathbf{r}_i .

Neste trabalho considera-se a solução da parte eletrônica, equação (3), cujo hamiltoniano em unidades atômicas é dado por:

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{\mu} \nabla_{\mu}^2 - \sum_A \sum_{\mu} \frac{Z_A}{r^{\mu A}} + \sum_{\mu} \sum_{\substack{\nu \\ \nu < \mu}} \frac{1}{r^{\mu\nu}}, \quad (4)$$

em que o primeiro termo é a soma da energia cinética dos elétrons μ , o segundo é a interação elétron-núcleo com $r^{\mu A}$ a distância entre o elétron μ e o núcleo A , e o terceiro termo é a interação elétron-elétron onde $r^{\mu\nu}$ é a distância entre os elétrons μ e ν .

Métodos teóricos como o Hartree-Fock (HF), Interação de Configurações (CI) e a Teoria do Funcional Densidade (DFT- *Density Functional Theory*) representam abordagens quanto à solução da equação de Schrödinger eletrônica para o sistema de muitos corpos [18], e aqui essas serão apresentadas visto que, em cálculos de espalhamento de elétrons por sistemas atômicos e moleculares o primeiro passo consiste na descrição do alvo, ou seja, determinar a função de onda da molécula ou átomo em estudo.

2.2 Métodos Hartree-Fock e Hartree-Fock-Roothaan

O método Hartree-Fock é de relevante uso na mecânica quântica, no que se refere aos estudos sobre a estrutura eletrônica de átomos e moléculas além de ser, dentre os diversos métodos, um dos mais utilizados, fornecendo uma descrição eficiente dos sistemas multieletrônicos. Este método de estudo em estrutura eletrônica, que busca uma solução aproximada para o estado fundamental de um sistema de elétrons num átomo, molécula ou em um sólido [18,19], consiste em representar a função de onda total do sistema de N elétrons por um produto antissimetrizado de funções ψ_i monoelétrônicas, ou seja:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \hat{A} \left[\psi_a \psi_b \dots \psi_i \dots \psi_l \right]. \quad (5)$$

Dentro deste formalismo, Ψ é a função de estado total para N elétrons, \hat{A} é o operador anti-simetrizador e, para cada elétron do sistema em estudo, está

associada uma função *spin-orbital molecular* $\psi_i(\mu) = \varphi_i(\mu)\alpha$ ou $\psi_i(\mu) = \varphi_i(\mu)\beta$, sendo $\varphi_i(\mu)$ a função de onda espacial (orbital) onde μ representa as coordenadas espaciais do μ -ésimo elétron, i indica o estado monoelétrônico, e α e β representam, respectivamente, spin “para cima” e “para baixo”.

A função de onda total (5) pode ser expressa na forma de um determinante, chamado determinante de Slater, no qual o princípio de exclusão de Pauli é automaticamente satisfeito devido às características de antissimetria dos determinantes [20]. Desta forma, a função de onda é reescrita como:

$$\Psi = (N!)^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \psi_a \uparrow & \psi_b \uparrow & \dots & \psi_N \uparrow \\ \psi_a \downarrow & \psi_b \downarrow & \dots & \psi_N \downarrow \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_a \uparrow & \psi_b \uparrow & \dots & \psi_N \uparrow \end{vmatrix} \quad (6)$$

Em (6) podemos ter $\psi_i(\mu) = \varphi_i(\mu)\alpha$, $\psi_i(\nu) = \varphi_i(\nu)\beta$ se $\nu \neq \mu$, ou $\psi_i(\mu) = \varphi_i(\mu)\alpha$ e $\psi_j(\nu) = \varphi_j(\nu)\beta$ com $\varphi_i(\mu) \neq \varphi_j(\nu)$. No segundo caso tem-se a formulação com diferentes orbitais para diferentes spins (DODS) de uso para sistemas de camada aberta, e no primeiro a formulação comumente empregada no estudo de sistemas de camada fechada. Considera-se no que segue o caso de camada fechada.

Para obter a melhor aproximação possível nessa forma monodeterminantal é preciso desenvolver um critério de escolha das funções de estado de uma partícula, ou seja, dos spin-orbitais que irão compor o determinante de Slater. Esse critério é obtido usando-se o método variacional, isto é, a melhor função de onda é aquela que conduz a um mínimo o valor médio do operador hamiltoniano que, neste contexto, possibilita definir um funcional dos *spin-orbitais*. Desta forma, deve-se minimizar o funcional energia escrito a partir de (3) e dado por

$$E = \int \Psi^* \hat{H}_{ele} \Psi d\tau \quad \text{com} \quad \int \Psi^* \Psi d\tau = 1 \quad (7)$$

impondo-se a restrição de que os orbitais moleculares sejam ortonormais, ou seja:

$$\int \varphi_i^*(\mu) \varphi_j(\mu) d\tau^\mu - \delta_{ij} = 0, \quad (8)$$

Especificamente, deve-se variar o funcional energia (7) em relação aos orbitais, o que resulta

$$\delta E = 2 \sum_i \delta h_i + \sum_{ij} (2\delta J_{ij} - \delta K_{ij}), \quad (9)$$

em que o termo h_i , é dado por

$$h_i = \int \varphi_i^{*\mu} \hat{h}(\mu) \varphi_i^\mu d\tau^\mu \quad (10)$$

com

$$\hat{h}(\mu) = -\frac{\nabla_\mu^2}{2} - \sum_A \frac{1}{r^{\mu A}}. \quad (11)$$

Na expressão acima o primeiro termo é a energia cinética do elétron μ , e o segundo a energia coulombiana da interação entre o elétron μ e o núcleo A ; na expressão (9), J_{ij} e K_{ij} são, respectivamente, o termo de interação coulombiana e o termo de interação denominado troca (exchange) que não tem análogo clássico, definidos da seguinte forma:

$$J_{ij} = \int \int \varphi_i^{*\mu} \varphi_j^{*\nu} \varphi_i^\mu \varphi_j^\nu \frac{1}{r^{\mu\nu}} d\tau^{\mu\nu}, \quad d\tau^{\mu\nu} = d\tau^\mu d\tau^\nu \quad (12)$$

$$K_{ij} = \int \int \varphi_i^{*\mu} \varphi_j^{*\nu} \varphi_j^\mu \varphi_i^\nu \frac{1}{r^{\mu\nu}} d\tau^{\mu\nu}, \quad (13)$$

em que designou-se $\varphi_i(\mu)$ por φ_i^μ e $\varphi_i^*(\mu)$ por $\varphi_i^{*\mu}$.

Com a utilização da condição (8) e dos multiplicadores de Lagrange ε_{ji} obtém-se, da relação (9):

$$\begin{aligned} \delta E' = & 2 \sum_i \int (\delta \varphi_i^*) \left[\left\{ \hat{h} + \sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right\} \varphi_i - \sum_j \varphi_j \varepsilon_{ji} \right] d\tau + \\ & 2 \sum_i \int (\delta \varphi_i) \left[\left\{ \hat{h}^* + \sum_j (2\hat{J}_j^* - \hat{K}_j^*) \right\} \varphi_i^* - \sum_j \varphi_j^* \varepsilon_{ij} \right] d\tau, \end{aligned} \quad (14)$$

em que os operadores de Coulomb e de Troca são definidos pelas relações:

$$\hat{J}_j^\mu \varphi^\mu = \left(\int \frac{\varphi_j^{*\nu} \varphi_j^\nu}{r^{\nu\mu}} d\tau^\nu \right) \varphi^\mu \quad (15)$$

$$\hat{K}_j^\mu \varphi^\mu = \left(\int \frac{\varphi_j^{*\nu} \varphi_j^\nu}{r^{\nu\mu}} d\tau^\nu \right) \varphi_j^\mu. \quad (16)$$

Deste modo, pelo princípio variacional, deve-se ter $\delta E' = 0$ o que leva a um conjunto de equações íntegro-diferenciais conhecidas como equações de Hartree-Fock, ou seja:

$$\hat{F} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i, \quad i = 1, 2, \dots, n = N/2, \quad (17)$$

em que \hat{F} é o operador de Fock, dado por:

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_i (2\hat{J}_i - \hat{K}_i). \quad (18)$$

A equação (17) é uma equação de autovalor, onde \hat{F} é um operador hermitiano que depende das autofunções; seus autovalores são reais e as autofunções pertencentes a diferentes autovalores são mutuamente ortogonais [18]; $\{\varepsilon_i\}$ são autovalores do operador de Fock associados aos orbitais $\{\varphi_i\}$.

As equações HF devem ser resolvidas iterativamente; uma das formas começa com uma escolha para as funções orbitais, calculando as integrais e uma parte do operador de Fock. Esse operador é então usado para se obter as energias e os primeiros φ_i . Com os φ_i assim determinados procede-se à construção do operador de Fock e obtêm-se novos conjuntos $\{\varepsilon_i\}$ e $\{\varphi_i\}$; esse processo iterativo é repetido até que, dentro da aproximação desejada, se obtenha uma convergência nas soluções, sendo esse processo conhecido como método do campo autoconsistente (SCF-*Self Consistent Field*) [19].

Enquanto para cálculos atômicos e moleculares com poucos elétrons as equações de Hartree- Fock podem ser resolvidas numericamente, para moléculas e sistemas com muitos elétrons este mesmo procedimento pode ser computacionalmente inviável [21]. Uma solução que se tornou amplamente difundida, e que é aplicada para cálculos de propriedades eletrônicas de vários sistemas foi proposta por Roothaan [22] e consiste em representar os orbitais moleculares φ_i como uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO) conhecidos (ξ_j), ou seja, $\varphi_i = \sum_j C_{ij} \xi_j$. O método variacional é aplicado aos parâmetros lineares C_{ij} e a equação de HF pode ser escrita na forma matricial:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon} \quad (19)$$

conhecida como equação de Hartree-Fock-Roothaan (HFR), na qual \mathbf{F} é a matriz de Fock, que representa o efeito médio do campo de todos os elétrons sobre um elétron que ocupa um orbital qualquer, $\boldsymbol{\varepsilon}$ é uma matriz diagonal composta por elementos ε_i que correspondem às energias orbitais, \mathbf{C} é a matriz dos coeficientes (C_{ij}) de expansão LCAO, e \mathbf{S} é a matriz de superposição com elementos $S_{ij} = \int \xi_i^* \xi_j d\tau$.

Os métodos HF e HFR possuem limitações; a principal delas é que se faz uso da aproximação de partícula independente ao descrever o sistema com as funções de onda de um elétron e apenas um determinante de Slater, o que implica em não incluir toda correlação eletrônica. Isto leva a uma discrepância entre a energia exata (E_0) do sistema (valor experimental) e a obtida pelo limite do método HF (E_{HF}). No limite HF a diferença entre essas energias é chamada de energia de correlação, ΔE_{corr} , e é representada pela equação [18,19,21]:

$$\Delta E_{corr} = E_0 - E_{HF} . \quad (20)$$

Existem vários métodos para se tratar o problema da inclusão da correlação eletrônica, como o método de Interação de Configurações (CI) e a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), os quais serão apresentados a seguir.

2.3 Método de Interação de Configuração (CI)

Uma vez resolvida a equação de HF para um sistema de N elétrons obtendo-se 2K autofunções ($2K > N$), sendo os *spin-orbitais* de menor energia as soluções para o estado fundamental e os demais denominados estados virtuais, pode-se construir, além do determinante de Slater para o estado fundamental, outros determinantes com excitações a partir da substituição dos *spin-orbitais* ocupados pelos virtuais. Tomando-se $|\Psi_0\rangle = |\varphi_1, \varphi_2, \varphi_a, \dots, \varphi_b, \dots, \varphi_N\rangle$ o estado HF como referência, ao substituir apenas um orbital deste estado φ_a por um virtual φ_r obtém-se um determinante com uma mono-excitação usualmente chamado simplesmente excitado, $|\Psi_a^r\rangle$; ao substituir dois ou mais orbitais ocupados pelos virtuais, tem-se determinantes com dupla $|\Psi_{ab}^{rs}\rangle$, tripla $|\Psi_{abc}^{rst}\rangle$, ... excitações.

Como cada configuração eletrônica de um sistema pode ser expressa por um determinante de Slater, a “interação” entre essas configurações pode ser escrita como uma combinação entre esses determinantes; o método de Interação de Configuração-CI (*Configuration Interaction*) parte deste princípio e escreve a autofunção de \hat{H}_{ele} como uma combinação linear de determinantes de Slater, ou seja:

$$|\Phi\rangle = C_0|\Psi_0\rangle + \sum_{a,r} C_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} C_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} C_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots, \quad (21)$$

na qual $|\Psi_0\rangle$ é o determinante referência e os outros termos $|\Psi_{a\dots}^{r\dots}\rangle$ são os determinantes que representam excitações; os $C_{a\dots}^{r\dots}$ indexados são os coeficientes da expansão, os índices a, b, c, \dots , representam *spin-orbitais* ocupados na função de referência e os índices r, s, t, \dots , representam *spin-orbitais* virtuais.

O número total de determinantes para um sistema de N elétrons e $2K$ *spin-orbitais*, é dado por [18, 19]:

$$\binom{2K}{N} = \frac{\binom{2K}{N}}{\binom{N}{N}}. \quad (22)$$

Visto que para os sistemas de muitos elétrons o número de determinantes na expansão (21) e, conseqüentemente, dos seus coeficientes pode crescer muito, tornando a resolução do problema impraticável, faz-se consideração sobre a simetria da função de onda CI com o intuito de promover uma redução no problema da determinação dos coeficientes da expansão.

Por exemplo, com relação ao spin, temos que o hamiltoniano eletrônico (4) comuta com os operadores de *spin* total ao quadrado, \hat{S}^2 , e sua componente \hat{S}_z , porém os determinantes de Slater não são necessariamente autofunções de \hat{S}^2 , mas sempre são de \hat{S}_z ; entretanto, podemos combiná-los para gerar autofunções de \hat{S}^2 . Estas autofunções de \hat{S}^2 e \hat{S}_z , assim obtidas, são denominadas funções de estado configuracionais CSF (*Configuration State Function*) [18, 19].

Com a definição de CSF, a expansão CI (21) para uma autofunção exata, com simetria eletrônica e de *spin* corretas, pode ser reescrita simbolicamente da seguinte forma:

$$|\Phi\rangle = C_0|\Psi_0\rangle + \sum_s C_s |S\rangle + \sum_D C_D |D\rangle + \sum_T C_T |T\rangle + \dots \quad (23)$$

na qual S, D, T, \dots , referem-se respectivamente ao conjunto de CSF que contém os termos de excitação simples, duplas, triplas e assim por diante.

A função de onda CI-completo (*Full-CI*) é a expansão (21) contendo todas as n_{CSF} funções de estado configuracionais conhecidas $|\Psi_{a\dots}^{r\dots}\rangle$ e, na base atômica

empregada, representa a solução exata da equação Schrödinger [19]; no caso da expansão (21) não conter todas as CSF o CI é dito truncado.

Os coeficientes da função de onda CI são determinados usando o princípio variacional aplicado ao funcional

$$E_{\text{CI}} = \frac{\langle \Phi | \hat{H}_{ele} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle}, \quad (24)$$

com a condição subsidiária de normalização sobre as funções $|\Phi\rangle$, ou seja:

$$\langle \Phi | \Phi \rangle = 1, \quad (25)$$

e supondo, por generalidade, que $|\Psi_{a\dots}^{r\dots}\rangle$ sejam normalizadas e não ortogonais, isto é,

$$\langle \Psi_{a\dots}^{r\dots} | \Psi_{a\dots}^{r\dots} \rangle = 1 \quad (26)$$

$$\langle \Psi_{a\dots}^{r\dots} | \Psi_{b\dots}^{s\dots} \rangle = S_{ab\dots}^{rs\dots}. \quad (27)$$

Introduzindo a notação matricial, chega-se à seguinte equação secular [18,19,23]:

$$\mathbf{HC} = \varepsilon \mathbf{SC}, \quad (28)$$

na qual \mathbf{H} é a matriz cujos elementos são $H_{ab\dots}^{rs\dots} = \langle \Psi_{a\dots}^{r\dots} | H_{ele} | \Psi_{b\dots}^{s\dots} \rangle$, \mathbf{C} é um vetor coluna formado com os coeficientes da expansão (21), ε é o valor médio de \hat{H}_{ele} no estado descrito por $|\Phi\rangle$, tendo a matriz de superposição \mathbf{S} os elementos dados em (27).

A equação (28) é geral e válida para qualquer método CI em que se tem $\langle \Psi_{a\dots}^{r\dots} | \Psi_{b\dots}^{s\dots} \rangle \neq 0$; no caso em que as CSF constituintes da base CI são ortogonais, $\mathbf{S}=\mathbf{1}$ e a equação (28) torna-se:

$$\mathbf{HC} = \varepsilon \mathbf{C}. \quad (29)$$

Desta forma o problema resume-se em resolver um problema de autovalor, consistindo essencialmente na diagonalização da matriz Hamiltoniana, o que é equivalente a obter a solução da equação secular

$$\det|\mathbf{H} - \varepsilon \mathbf{1}| = 0, \quad (30)$$

que dará raízes ε_i ($i=1, 2, \dots, n$). A autofunção é determinada substituindo na equação (29) o valor encontrado para ε_i , obtendo-se os coeficientes da expansão CI (23) e conseqüentemente a solução do problema eletrônico.

2.4 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade—DFT (*Density Functional Theory*), da forma que é utilizada atualmente, está embasada em dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn [24] e que podem ser apresentados como:

- Teorema 1: o potencial externo $v(\mathbf{r})$, sentido pelos elétrons, é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$.
- Teorema 2: A energia do estado fundamental $E_0[\rho]$ é mínima para a densidade $\rho(\mathbf{r})$ exata.

Na DFT a variável básica é a densidade eletrônica, que depende apenas de três coordenadas; ela é utilizada para descrever o sistema multieletrônico, no lugar de descrevê-lo utilizando funções individuais para cada elétron. Este método fundamenta-se na existência de um funcional, a energia total, que pode ser escrito como

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + \int v(r)\rho(r)dr + E_{xc}[\rho] \quad ,$$

(31)

onde o primeiro termo é a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes, o segundo é o termo de Hartree, o terceiro é o termo que envolve o potencial externo $v(r)$, e o termo $E_{xc}[\rho]$ contém a energia de troca e a energia de correlação de um sistema interagente com densidade $\rho(\mathbf{r})$; uma das questões do método é que a fórmula funcional exata para $E_{xc}[\rho]$ não é conhecida.

A solução proposta por Kohn e Sham (1965) para resolver o problema é considerar o sistema dos elétrons como um sistema de partículas que não interagem, no qual a densidade de carga é igual à densidade do sistema original, e supor que as partículas estão sujeitas a um potencial efetivo $v_{s,0}(r)$, escolhido de forma a que todas as condições citadas sejam satisfeitas e os efeitos dos termos de interação possam ser incluídos.

A densidade de carga exata do sistema é aquela que minimiza o funcional de energia. Utilizando o cálculo variacional, com o vínculo que a carga eletrônica total seja fixa, ou seja

$$\int \rho_s(r) dr = N, \quad (32)$$

obtém-se um conjunto de equações denominadas equações de Kohn e Sham (KS)

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{s,0}(r) \right) \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i, \quad (33)$$

no qual φ_i são as autofunções de uma partícula, ε_i são os autovalores de Kohn e Sham, e $v_{s,0}(r)$ é o potencial efetivo dado por:

$$v_{s,0}(r) = v_0(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}, \quad (34)$$

em que $v_{xc}(r)$ é o potencial de troca-correlação e está relacionado com o funcional de energia de troca-correlação (E_{xc}) por:

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)}. \quad (35)$$

Escolhendo-se o funcional E_{xc} , o problema agora consiste em resolver as equações KS e com isso obter a densidade de carga

$$\rho_s = \sum_{i=1} |\psi_i|^2, \quad (36)$$

que fornece um mínimo para a energia total do sistema. Similarmente aos casos HF e HFR o método para resolver as equações KS é o método do campo autoconsistente, ou seja, deve-se começar fazendo uma estimativa inicial de $\rho(r)$ e, com E_{xc} escolhido *a priori*, calcula-se o valor de $v_{xc}(r)$ e determina-se, através de (34), o potencial efetivo. Com esse potencial resolve-se as equações (33) e obtém-se um conjunto inicial de orbitais de KS. Esse conjunto de orbitais é então usado para calcular uma nova densidade (36) e o processo é repetido até que a densidade alcance a convergência dentro de alguma tolerância pré-estabelecida.

Como foi visto, para especificar e resolver as equações KS é necessário determinar o funcional de troca-correlação, uma vez que a sua forma analítica exata não é conhecida. Para expressar este termo, são conhecidas algumas aproximações [25].

De acordo com Ziegler [26], os funcionais de troca e correlação foram classificados em três gerações. A primeira geração é de funcionais referentes à aproximação da densidade local-LDA (*Local Density Approximation*), baseada no

modelo de gás de elétrons livres, que assume um funcional de troca-correlação puramente homogêneo.

A segunda geração de funcionais reconhece o fato que a densidade eletrônica não é homogênea, e faz o uso dela e de seu gradiente na determinação do funcional de troca e correlação. Essa aproximação é denominada aproximação de gradiente generalizado – GGA (*Generalized Gradient Approximation*).

A terceira geração é de funcionais híbridos, que utiliza em sua formulação parte do termo de troca do método Hartree-Fock, com os funcionais de troca e correlação de gradiente generalizado. O funcional de troca e correlação híbrido empregado neste trabalho, por apresentar bons resultados em cálculos *ab initio*, é o B3LYP, que no período de 1990-2006 representou cerca de 80% do total de ocorrência na literatura referente ao método DFT [27]. Este funcional contém um termo de troca desenvolvido por Becke, um termo de correlação desenvolvido por Lee, Yang e Parr (LYP) e três parâmetros empíricos que otimizam sua performance (indicados pelo número 3) [28].

Capítulo III

Teoria Quântica do Espalhamento Elástico Elétron-Molécula

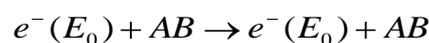
Neste capítulo será apresentado o formalismo da mecânica quântica aplicado ao espalhamento de elétrons por moléculas, assim como uma descrição do método empregado na resolução da Equação de Espalhamento.

3.1 Processos de Espalhamento

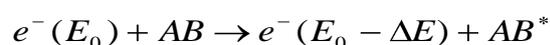
Através do formalismo da mecânica quântica a teoria de espalhamento trata dos diferentes processos de colisões, sendo essa uma das formas de estudar a estrutura da matéria e suas interações. Tratar-se-á aqui, especificamente, do processo de espalhamento de elétrons livres que interagem com alvos moleculares.

Durante a interação elétron-molécula o elétron tem, em geral, sua direção de propagação alterada, ou seja, ele é espalhado. Devido a essa interação, e dependendo da energia de incidência do elétron, podem ocorrer diferentes processos de espalhamento. Considerando o espalhamento de um elétron com energia E_0 por uma molécula AB , inicialmente no estado fundamental, os principais processos estudados são:

- Espalhamento Elástico – Após a interação o elétron espalhado permanece com a mesma energia de incidência e o alvo se mantém em seu estado inicial. Representa-se este processo esquematicamente por:



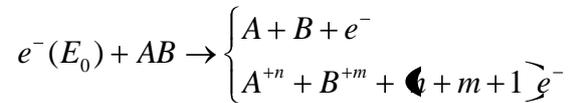
- Espalhamento Inelástico – Parte da energia do elétron incidente é transferida para o alvo durante o processo, ocorrendo excitações eletrônicas no mesmo. Denotando por AB^* o novo estado do alvo, temos:



- Ionização – Ocorre a remoção de um ou mais elétrons do alvo. Após a interação forma-se um íon molecular, $(AB)^{+n}$, e tem-se mais de um elétron livre:



- Dissociação – O sistema composto, AB , divide-se em fragmentos de diversos tipos:



em que A^{+n} e B^{+m} são íons atômicos formados no processo dissociativo.

Dos possíveis modos de fragmentação do sistema durante a colisão surge o conceito de canal, que é dito “aberto” se não viola as leis de conservação de energia, e “fechado” se a correspondente colisão viola essa lei. Cada um dos processos acima referidos representa um possível canal; quando mais de um canal é aberto teremos um processo multicanal.

Do ponto de vista teórico [1, 2] a descrição quântica do processo de espalhamento pode ser construída de duas formas: a primeira, chamada Teoria de Espalhamento Dependente do Tempo, na qual se estuda a evolução de um pacote de ondas sob a ação de um potencial. A segunda, Teoria de Espalhamento Independente do Tempo, é formulada através da introdução e estudo de equações equivalentes à equação de Schrödinger independente do tempo e que incorporam as condições de contorno de espalhamento [14, 29,30], e será tratada aqui em mais detalhes.

3.2 Teoria Estacionária de Espalhamento para Alvo Molecular

Embora os processos de espalhamento sejam dependentes do tempo, o uso do tratamento estacionário às colisões elásticas elétron - molécula justifica-se por assumir que o tempo de interação entre o elétron e a molécula é muito menor que o tempo necessário para ocorrer uma transição na molécula-alvo [1, 2]. O problema básico neste formalismo, dentro da aproximação Born-Oppenheimer, é resolver a equação de Schrödinger não relativística e independente do tempo (3), para um sistema de $N+1$ elétrons e M núcleos, dada por:

$$\hat{H}_{N+1} |\Psi \langle x_1, x_2, \dots, x_N; x \rangle\rangle = E |\Psi \langle x_1, x_2, \dots, x_N; x \rangle\rangle, \quad (37)$$

em que $|\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N; x)\rangle$ é a função de estado estacionária do sistema elétron-alvo, com $(x_1, x_2, \dots, x_N; x)$ representando coletivamente as coordenadas espaciais (\vec{r}), e de spin (ξ), dos N elétrons da molécula e do elétron incidente (x). O hamiltoniano do sistema (\hat{H}_{N+1}) é dado por:

$$\hat{H}_{N+1} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{mol} + \hat{V}, \quad (38)$$

com

$$\hat{H}_0 = -\frac{1}{2} \nabla_r^2, \quad (39)$$

$$\hat{H}_{mol} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} \right) + \sum_{\substack{i,j \\ j>i}}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (40)$$

$$\hat{V} = -\sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} + \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|}, \quad (41)$$

onde \hat{H}_0 é o operador energia cinética do elétron incidente, \hat{H}_{mol} é o hamiltoniano da molécula isolada, e \hat{V} é o potencial de interação entre o elétron incidente e a molécula-alvo. Este é um problema de muitos corpos sem solução exata; portanto, é inevitável o uso de aproximações que nos permitirão tornar o problema tratável. Inicialmente, para uma melhor compreensão do espalhamento elástico de elétron por moléculas, será examinado o caso do espalhamento não relativístico de uma partícula de massa m por um potencial, que nos levará à equação de Lippmann-Schwinger [1, 2, 31].

3.3 Equação de Lippmann-Schwinger

Em estudos de espalhamento precisa-se conhecer as características do potencial que a partícula sente ao aproximar-se do alvo; esta seção trata de um elétron sob a influência de um potencial central, cujo hamiltoniano do sistema pode ser escrito como

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad (42)$$

onde \hat{V} é o operador do potencial espalhador e \hat{H}_0 é o operador de energia cinética, ou seja:

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{P}^2}{2m}. \quad (43)$$

Na ausência de \hat{V} , o autoestado do operador energia será o estado da partícula livre $|\phi\rangle$, e matematicamente tem-se

$$\hat{H}_0|\phi\rangle = E|\phi\rangle, \quad (44)$$

em que E é a energia da partícula livre. A idéia básica é resolver a equação de Schrödinger com o hamiltoniano completo (eq.42), mas com o mesmo autovalor da partícula livre descrita por \hat{H}_0 , isto é, busca-se a solução da seguinte equação:

$$(\hat{H}_0 + \hat{V})|\psi\rangle = E|\psi\rangle, \quad (45)$$

tal que, quando $V \rightarrow 0$ tenha-se $|\psi\rangle \rightarrow |\phi\rangle$. Sendo assim, a solução de (45) pode ser escrita na forma:

$$|\psi\rangle = |\phi\rangle + \frac{1}{E - \hat{H}_0} \hat{V}|\psi\rangle. \quad (46)$$

Como o espectro de \hat{H}_0 é contínuo e degenerado, o operador $\frac{1}{E - \hat{H}_0}$ apresenta singularidades, ou seja, para certo valor de \hat{H}_0 ele não estará determinado. Com o intuito de evitar as singularidades introduz-se o fator $\pm i\varepsilon$ no referido operador, e escreve-se

$$|\psi^\pm\rangle = |\phi\rangle + \frac{1}{E - \hat{H}_0 \pm i\varepsilon} \hat{V}|\psi^\pm\rangle, \quad (47)$$

onde $\varepsilon \ll 1$, e os sinais mais (+) ou menos (-) referem-se a funções de onda emergente e incidente, respectivamente.

A equação (47) é conhecida como Equação de Lippmann-Schwinger (ELS) [1], válida em qualquer representação. Na representação das coordenadas, multiplicando (47) à esquerda por $\langle \mathbf{x} |$, obtém-se:

$$\langle \mathbf{x} | \psi^\pm \rangle = \langle \mathbf{x} | \phi \rangle + \int d^3 x' \langle \mathbf{x} | \frac{1}{E - \hat{H}_0 \pm i\varepsilon} | \mathbf{x}' \rangle \langle \mathbf{x}' | \hat{V} | \psi^\pm \rangle. \quad (48)$$

Aqui utilizamos a relação de completeza das coordenadas $\int d^3 x | \mathbf{x} \rangle \langle \mathbf{x} | = 1$, e admitindo que $|\phi\rangle$ seja um estado de onda plana com momento \mathbf{p} , ou seja,

$$\langle \mathbf{x} | \phi \rangle = \frac{e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{x}}}{(2\pi \hbar)^{3/2}}, \quad (49)$$

tem-se

$$\langle \mathbf{x} | \psi^\pm \rangle = \frac{e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{x}}}{(2\pi \hbar)^{3/2}} + \int d^3 x' \langle \mathbf{x} | \frac{1}{E - \hat{H}_0 \pm i\varepsilon} | \mathbf{x}' \rangle \langle \mathbf{x}' | \hat{V} | \psi^\pm \rangle. \quad (50)$$

Considerando a equação (48), denominemos o seu núcleo de $G_\pm(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$, isto é:

$$G_\pm(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \frac{\hbar^2}{2m} \langle \mathbf{x} | \frac{1}{E - \hat{H}_0 \pm i\varepsilon} | \mathbf{x}' \rangle, \quad (51)$$

onde o fator $\frac{\hbar^2}{2m}$ foi introduzido por conveniência. Usando a relação de completeza dos momentos, $\int d^3 p | \mathbf{p} \rangle \langle \mathbf{p} | = 1$ em (51), obtém-se:

$$G_\pm(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \int d^3 p' \int d^3 p'' \langle \mathbf{x} | \mathbf{p}' \rangle \langle \mathbf{p}' | \frac{1}{E - \hat{H}_0 \pm i\varepsilon} | \mathbf{p}'' \rangle \langle \mathbf{p}'' | \mathbf{x}' \rangle \quad (52)$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{(2\pi \hbar)^3} \int d^3 p' \frac{e^{i\mathbf{p}' \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{x}')/\hbar}}{(2\pi \hbar)^3 (-\mathbf{p}'^2/2m \pm i\varepsilon)} \quad (53)$$

em que foi usada a relação (49) e fez-se o operador \hat{H}_0 atuar sobre o bra $\langle \mathbf{p}' |$.

Usando $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, definindo $\mathbf{p}' = \hbar \mathbf{q}$ e utilizando o Teorema dos Resíduos

em (53), obtém-se para o núcleo $G_{\pm}(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ a representação

$$G_{\pm}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} e^{\pm ik|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|}, \quad (54)$$

conhecida como a função de Green da equação de Helmholtz [31], ou seja, $G_{\pm}(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ satisfaz a

$$(\nabla^2 + k^2)G_{\pm}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') . \quad (55)$$

Substituindo (54) em (48), obtém-se

$$\langle \mathbf{x} | \psi^{\pm} \rangle = \langle \mathbf{x} | \phi \rangle - \frac{2m}{\hbar^2} \int d^3 x' \frac{e^{\pm ik|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|}}{4\pi|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \langle \mathbf{x}' | \hat{V} | \psi^{\pm} \rangle . \quad (56)$$

Esta é uma equação integral que permite a seguinte interpretação física: a função de estado $\langle \mathbf{x} | \psi^{\pm} \rangle$, na presença do centro espalhador, é escrita como uma soma da função de estado $\langle \mathbf{x} | \phi \rangle$ que descreve o ente incidente, e um termo que representa o efeito do espalhamento. Observa-se também o caráter não homogêneo devido à presença da função a determinar como um dos fatores do integrando.

Com o intuito de analisar a equação (56) considera-se o caso específico em que V é um potencial local, escrito como:

$$\langle \mathbf{x}' | \hat{V} | \mathbf{x}'' \rangle = V(\mathbf{x}') \delta(\mathbf{x}' - \mathbf{x}'') \quad (57)$$

que, com auxílio da relação de completeza das coordenadas, nos dá

$$\langle \mathbf{x}' | \hat{V} | \psi^{\pm} \rangle = \int d^3 x'' \langle \mathbf{x}' | \hat{V} | \mathbf{x}'' \rangle \langle \mathbf{x}'' | \psi^{\pm} \rangle = V(\mathbf{x}') \langle \mathbf{x}' | \psi^{\pm} \rangle . \quad (58)$$

A equação (56) pode ser reescrita como:

$$\langle \mathbf{x} | \psi^{\pm} \rangle = \langle \mathbf{x} | \phi \rangle - \frac{2m}{\hbar^2} \int d^3 x' \frac{e^{\pm ik|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|}}{4\pi|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} V(\mathbf{x}') \langle \mathbf{x}' | \psi^{\pm} \rangle . \quad (59)$$

Através da análise da equação (59) tem-se que \mathbf{x} indica o ponto de observação no qual a função de estado é calculada. Para um potencial de alcance

finito o módulo da variável de integração \mathbf{x}' é limitado pelo alcance do potencial $V(\mathbf{x}')$, isto é, \mathbf{x}' fica “restrito” à região onde $V(\mathbf{x}') \neq 0$ (vide figura 3.1) [31].

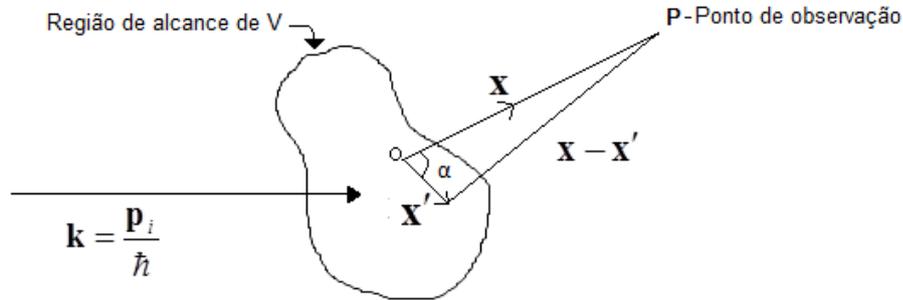


Figura 3.1 Espalhamento por um Potencial V

A grandes distâncias do potencial espalhador V , isto é, para $|\mathbf{x}| \gg |\mathbf{x}'|$ e definindo $r = |\mathbf{x}|$, $r' = |\mathbf{x}'|$, pode-se escrever:

$$|\mathbf{x} - \mathbf{x}'| \approx r - \hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{x}', \quad (60)$$

em que $\hat{\mathbf{r}} = \frac{\mathbf{x}}{|\mathbf{x}|}$. Utilizando

$$\mathbf{k}' = k\mathbf{r}', \quad (61)$$

com \mathbf{k}' representando o vetor de propagação para ondas que atingem o ponto de observação determinado por \mathbf{x} , e usando (60) e (61) tem-se que, para r grande :

$$\begin{aligned} e^{\pm ik|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|} &\cong e^{\pm ik(\mathbf{r} - \hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{x}')} \\ &= e^{\pm ikr} e^{\mp i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{x}'}. \end{aligned} \quad (62)$$

Lembrando que

$$\langle \mathbf{x} | \phi \rangle = \langle \mathbf{x} | \mathbf{k} \rangle = \frac{e^{ik \cdot \mathbf{x}}}{\sqrt{(2\pi)^3}}, \quad \langle \mathbf{k} | \mathbf{k}' \rangle = \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}'), \quad \mathbf{k} = \frac{\mathbf{p}}{\hbar}$$

e substituindo, para r grande, $\frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|}$ por $\frac{1}{r}$ em (59) pode-se concluir que, no limite

$r \rightarrow \infty$, tem-se:

$$\langle \mathbf{x} | \psi^\pm \rangle \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \langle \mathbf{x} | \mathbf{k} \rangle - \frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \frac{e^{\pm ikr}}{r} \int d^3x' e^{\mp i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{x}'} V(\mathbf{x}') \langle \mathbf{x}' | \psi^\pm \rangle. \quad (63)$$

$$= \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \left[e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} + \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{r} f(\mathbf{k}', \mathbf{k}) \right] \quad (64)$$

onde $f(\mathbf{k}', \mathbf{k})$ é chamada Amplitude de Espalhamento, definida como:

$$f(\mathbf{k}', \mathbf{k}) = -\frac{1}{4\pi} (2\pi)^3 \frac{2m}{\hbar^2} \langle \mathbf{k}' | \hat{V} | \psi^\pm \rangle. \quad (65)$$

Com a expressão (64), fica claro que a função de onda do sistema no estado estacionário é composta de uma onda plana incidente (primeiro termo) e de uma onda esférica emergente (segundo termo) sendo modulada pela amplitude de espalhamento $f(\mathbf{k}', \mathbf{k})$. Assim, pode-se dizer que determinar o elemento de matriz $\langle \mathbf{k}' | \hat{V} | \psi^\pm \rangle$ constitui a essência do problema de espalhamento por um potencial.

Pode-se reescrever $f(\mathbf{k}', \mathbf{k})$ como

$$f(\mathbf{k}', \mathbf{k}) = -2\pi^2 T_{k'k}, \quad (66)$$

onde

$$T_{k'k} = \frac{2m}{\hbar^2} \langle \mathbf{k}' | \hat{V} | \psi^\pm \rangle \quad (67)$$

são os elementos da matriz de transição.

3.4 Expansão em Canais Acoplados

A solução da equação (37), que representa a colisão de um elétron com uma molécula no regime estacionário, é bem mais difícil que a que descreve o espalhamento por um potencial central. Uma alternativa que permitirá reduzir o problema colisional elétron-molécula ao espalhamento de um elétron por um potencial efetivo é realizar uma expansão em termos do conjunto completo de vetores de estado do alvo, que são autofunções do hamiltoniano molecular dado pela equação (40) e que satisfaz a equação de autovalor

$$\hat{H}_{mol} |\psi_n\rangle = \varepsilon_n |\psi_n\rangle, \quad (68)$$

onde $|\psi_n\rangle$ e ε_n são, respectivamente, o vetor de estado e a energia do alvo no estado n .

Desse modo, a expansão para solução da equação (37) pode ser escrita como [14]:

$$|\Psi\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \hat{A} |\psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle, \quad (69)$$

sendo $|F_n\rangle$ funções de onda que representam o elétron “espalhado”.

Substituindo a expansão (69) na eq.(37), tem-se:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \hat{H} |\psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle = E \sum_{n=0}^{\infty} \hat{A} |\psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle, \quad (70)$$

em que, para simplificar a notação, designou-se \hat{H}_{N+1} como \hat{H} ; substituindo nessa equação a expressão para \hat{H}_0 e \hat{V} , obtém-se:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \left[-\frac{1}{2} \nabla_r^2 + \hat{H}_{mol} + \hat{V} \right] \hat{A} |\psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle = E \sum_{n=0}^{\infty} \hat{A} |\psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle. \quad (71)$$

Projetando esta equação no espaço dos vetores de estado do alvo, ou seja, multiplicando à esquerda por $\langle \psi_m |$, tem-se:

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\langle \psi_m | \left(-\frac{1}{2} \nabla_r^2 \right) \hat{A} |\psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle + \langle \psi_m | \hat{H}_{mol} \hat{A} |\psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle \right. \\ \left. + \langle \psi_m | \hat{V} \hat{A} |\psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle \right] = E \sum_{n=0}^{\infty} \langle \psi_m | \hat{A} |\psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle \end{aligned} \quad (72)$$

Integrando a expressão acima e com o uso de $E = \varepsilon_n + \frac{k_n^2}{2}$, chega-se ao seguinte conjunto de equações acopladas

$$(\nabla_r^2 + k_n^2) |F_n\rangle = \sum_{m=0}^{\infty} \hat{U}_{nm} |F_m\rangle, \quad (n = 0, 1, \dots, \infty), \quad (73)$$

em que \hat{U}_{nm} , são elementos de matriz do potencial de interação, isto é

$$\hat{U}_{nm} |F_n\rangle = \langle \psi_m | \hat{V} \hat{A} |\psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle. \quad (74)$$

As equações (73) são equivalentes a ELS e, para um número p de canais, obtém-se o sistema com p equações acopladas [14],

$$|F_n\rangle = |\phi_n\rangle + \sum_{m=0}^{p-1} G_n \hat{U}_{nm} |F_m\rangle, \quad (n = 0, 1, \dots, p-1),$$

onde G_n é a função de Green de partícula livre para o n -ésimo canal e $|\phi_n\rangle$ o correspondente vetor de estado de partícula livre.

Para o caso monocanal ($n, m = 0$) tem-se, da eq.(73),

$$(\nabla_r^2 + k_0^2) |F_0\rangle = \hat{U}_{00} |F_0\rangle, \quad (75)$$

com a equivalente Equação de Lippmann-Schwinger

$$|F^\pm\rangle = |\phi\rangle + G_0^\pm \hat{U} |F^\pm\rangle, \quad (76)$$

em que designou-se $|F_0\rangle$ como $|F\rangle$, $|\phi_0\rangle$ por $|\phi\rangle$ e \hat{U}_{00} por \hat{U} , que é o potencial de interação. Na resolução da equação de Lippmann-Schwinger, pode-se utilizar as expansões em ondas parciais (vide Apêndice A).

3.5 Potencial de Interação

A expressão para o potencial de interação é obtida diretamente do método usado para determinar a estrutura eletrônica e a função de estado do alvo (capítulo II). Nesta seção serão apresentadas as expressões para o potencial de interação com as formulações HF e CI.

3.5.1 O Método Hartree-Fock e o Potencial de Interação

Para encontrar a expressão para o potencial de interação, quando se usa o método HF para descrever o alvo, considera-se a função de estado determinada por este método, para o estado fundamental da molécula, na equação (72) o que conduz ao potencial de interação elétron-molécula, conhecido como potencial na aproximação Estático-Troca:

$$\hat{U} = 2\hat{V}_{HF}^S + 2\hat{V}_{HF}^E, \quad (77)$$

composto por uma parte estática \hat{V}^S (*static*) e outra de troca \hat{V}^E (*exchange*), cujas expressões são [14]:

$$\hat{V}_{HF}^S \langle F | \langle \rangle = \sum_{i=1}^n \left(2 \int dr' \frac{\varphi_i^* \langle \rangle \varphi_i \langle \rangle}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \right) |F\rangle \langle \rangle \quad (78)$$

e

$$\hat{V}_{HF}^E \left(\left\{ \mathbf{r} \right\} \right) = - \sum_{i=1}^n \left(\int d\mathbf{r}' \frac{\varphi_i^* \left(\left\{ \mathbf{r}' \right\} \right)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \varphi_i \left(\left\{ \mathbf{r} \right\} \right), \quad (79)$$

em que $\varphi_i \left(\left\{ \mathbf{r} \right\} \right)$ são orbitais moleculares; portanto, as integrais são efetuadas sobre as coordenadas espaciais.

O uso da aproximação de campo médio para descrever o alvo conduz ao potencial no qual a interação coulombiana contribui para a parte estática, originada pelas cargas de elétrons e prótons que formam a molécula, e a parte denominada de troca reflete a necessidade de se levar em conta a indistinguibilidade dos elétrons do sistema (elétron do contínuo e elétrons do alvo).

3.5.2 O Método de Interação de Configuração e o Potencial de Interação

Levando a expressão da função de onda CI na eq.(72), obtém-se para o potencial de interação a seguinte expressão:

$$\hat{U} = 2\hat{V}_{CI}^S + 2\hat{V}_{CI}^E, \quad (80)$$

em que as expressões para o potencial estático e o potencial de troca são dadas por [14]:

$$\hat{V}_{CI}^S \left(\left\{ \mathbf{r} \right\} \right) = \left(\sum_{ij} f(i, j) \int \frac{\varphi_i^* \left(\left\{ \mathbf{r}' \right\} \right) \varphi_j \left(\left\{ \mathbf{r}' \right\} \right)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \right) \varphi_j \left(\left\{ \mathbf{r} \right\} \right) \quad (81)$$

$$\hat{V}_{CI}^E \left(\left\{ \mathbf{r} \right\} \right) = \left(\sum_{i,j=1}^{2K} g(i, j) \int \frac{\varphi_i^* \left(\left\{ \mathbf{r}' \right\} \right) \varphi_j \left(\left\{ \mathbf{r}' \right\} \right)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right) \varphi_j \left(\left\{ \mathbf{r} \right\} \right). \quad (82)$$

Nas expressões para os potenciais estático e de troca as integrais são efetuadas sobre as coordenadas espaciais. Os fatores $f(i, j)$ e $g(i, j)$ são dependentes dos coeficientes da expansão de $|\psi_n\rangle$, em termos das CSF, ou seja:

$$f(i, j) = f_{ij}(C_0, C_a^{r'}, C_{a'b'}^{r's'}, \dots, C_0^*, C_a^{*r'}, C_{a'b'}^{*r's'}, \dots) \quad (83)$$

$$g(i, j) = g_{ij}(C_0, C_a^{r'}, C_{a'b'}^{r's'}, \dots, C_0^*, C_a^{*r'}, C_{a'b'}^{*r's'}, \dots), \quad (84)$$

e são determinados pelo uso das regras de Condon-Slater [18, 19].

Como visto no capítulo II, diferentemente do método HF, o CI leva em consideração as possíveis configurações do alvo, o que possibilita a inclusão da

correlação eletrônica que não é completamente considerada no tratamento monodeterminantal. Sendo assim, neste método o potencial de interação leva certamente em consideração os efeitos de correlação.

Obtida a expressão para o potencial de interação, precisa-se resolver a equação de Lippmann - Schwinger (76), o que pode ser realizado por vários métodos, dentre eles o método das frações continuadas [13], o método da matriz R [12], o Método Variacional Iterativo de Schwinger – SVIM (*Schwinger Variational Iterative Method*) [9, 10, 11], por exemplo. Este último será usado neste trabalho e descrito a seguir.

3.6 Método Variacional Iterativo de Schwinger – SVIM

Este método proposto por Schwinger [9, 10] foi aplicado por Lucchese e McKoy [11] como uma aproximação para obter soluções do problema de espalhamento de elétrons por moléculas lineares em nível estático-troca, e posteriormente foi estendido para fotoionização e espalhamento elástico de elétrons por moléculas que apresentam simetria C_{2v} [32]. Esse método baseia-se no Princípio Variacional de Schwinger.

3.6.1 Princípio Variacional de Schwinger

Para introduzir o Princípio Variacional de Schwinger parte-se da equação de Lippmann-Schwinger que, na notação de Dirac, pode ser escrita como

$$|F^\pm\rangle = |\phi_0\rangle + G_0^\pm \hat{U} |F^\pm\rangle \quad (85)$$

e rearrumando, resulta em

$$|\phi_0\rangle = |F^\pm\rangle - G_0^\pm \hat{U} |F^\pm\rangle. \quad (86)$$

Pode-se, por outro lado, escrever a matriz de transição nas formas

$$\mathbf{T} = \langle \phi_{k'} | \hat{U} | F_k^+ \rangle \quad (87)$$

e

$$\mathbf{T} = \langle F_k^- | \hat{U} | \phi_k \rangle. \quad (88)$$

Substituindo a eq.(86) na eq. (88), tem-se:

$$\mathbf{T} = \langle F_{k'}^- | \hat{U} | F_k^+ \rangle - \langle F_{k'}^- | \hat{U} G_0^+ \hat{U} | F_k^+ \rangle. \quad (89)$$

Com auxílio das equações (87), (88) e (89), obtém-se a forma do funcional da matriz de transição \mathbf{T} , conhecida como a forma bilinear do funcional de Schwinger [14], ou seja,

$$\mathbf{T}[\xi^\pm] = \langle \phi_{k'} | \hat{U} | \xi_k^+ \rangle + \langle \xi_{k'}^- | \hat{U} | \phi_k \rangle - \langle \xi_{k'}^- | \hat{U} - \hat{U} G_0^+ \hat{U} | \xi_k^+ \rangle, \quad (90)$$

onde $|\xi^\pm\rangle$ são vetores de estado de espalhamento tentativa.

Quando os vetores de estado de espalhamento tentativa são as funções de espalhamento exatas, as equações (87), (88) e (89) garantem que a expressão (90) forneça o valor exato da matriz de transição \mathbf{T} . Além disso, se $|\xi^\pm\rangle$ difere de $|F^\pm\rangle$ por uma variação arbitrária $|\delta\xi^\pm\rangle$, o funcional (90) difere da matriz exata \mathbf{T} por termos de ordem $O(\delta\xi^\pm)$ e a função de espalhamento obtida a partir da condição de extremo,

$$\left. \frac{\delta \mathbf{T}[\xi^\pm]}{\delta \xi^\pm} \right|_{\xi=F} = 0, \quad (91)$$

é a melhor aproximação para a função de espalhamento.

Convém notar que o Princípio Variacional de Schwinger não é um princípio de mínimo; ele apenas diz que o funcional $\mathbf{T}[\xi^\pm]$ possui um extremo. Além disso, a função de espalhamento só aparece na expressão variacional do funcional da matriz de transição por meio de elementos de matriz do potencial e as condições de contorno apropriadas são descritas pela função de Green. Isto significa que as funções precisam ser descritas corretamente na região onde V é apreciável; por outro lado, o Princípio Variacional de Schwinger possibilita determinar funções de espalhamento escolhendo diferentes formas de funções tentativa; para isso, usaremos o Método Iterativo descrito na próxima seção.

3.6.2 O Método Iterativo

Para resolver a equação de Lippmann-Schwinger utilizando o SVIM (*Schwinger Variational Iterative Method*), inicia-se o cálculo de $|F_k^\pm(r)\rangle$ considerando

a expansão das funções-tentativa ξ_{klm}^{\pm} numa base constituída de funções reais de quadrado integrável α_i , pertencentes a um conjunto $R_0 = \{\alpha_1(r), \alpha_2(r), \dots, \alpha_N(r)\}$ definido *a priori*, ou seja:

$$\xi_{klm}^{\pm}(r) = \sum_{i=1}^N c_{klm}^{\pm} \alpha_i(r), \quad (92)$$

onde c_{klm}^{\pm} são os coeficientes da expansão.

Substituindo a expressão (92) no funcional $\mathbf{I}[\xi]$ dado pela eq.(90) e impondo a condição de extremo em relação aos coeficientes da expansão (que agora são os parâmetros variacionais), ou seja

$$\frac{\delta \mathbf{I}[\xi]}{\delta c_{iklm}^{\pm}} = 0 \quad (93)$$

chega-se, após algum desenvolvimento, à equação

$$\mathbf{T}(\alpha) = \sum_{i,j=1}^N \langle \alpha_i | \hat{U} | \phi_k \rangle \mathbf{p}_{ij}^{\leftarrow} \langle \phi_{k'} | \hat{U} | \alpha_j \rangle, \quad (94)$$

com

$$\mathbf{p}_{ij}^{\leftarrow} = \langle \alpha_i | \hat{U} - \hat{U}G^+ \hat{U} | \alpha_j \rangle. \quad (95)$$

Como a expansão (92) é somente a parte real das funções de onda tentativa, uma forma de utilizar esta formulação é considerar apenas a parte principal (real) da função de Green, ou seja,

$$|F\rangle = |\phi_0\rangle + G_0^P \hat{U} |F\rangle, \quad (96)$$

em que G_0^P é a parte principal da função de Green. Define-se então a matriz de reatância \mathbf{K} (real) como:

$$\mathbf{K}(\alpha) = \sum_{i,j=1}^N \langle \alpha_i | \hat{U} | \phi_k \rangle \mathbf{p}_{ij}^{\leftarrow} \langle \phi_{k'} | \hat{U} | \alpha_j \rangle, \quad (97)$$

com

$$\mathbf{p}_{ij}^{\leftarrow} = \langle \alpha_i | \hat{U} - \hat{U}G^P \hat{U} | \alpha_j \rangle. \quad (98)$$

A matriz de reatância \mathbf{K} está relacionada com a matriz de transição \mathbf{T} (complexa) através da expressão [1]:

$$\mathbf{T} = \frac{-2i\mathbf{K}}{1 - i\mathbf{K}} \quad (99)$$

Tendo determinado as matrizes \mathbf{K} e \mathbf{T} com o uso do conjunto R_0 , as funções $F_{klm}^{\in S_0}$ são obtidas usando a equação

$$|F_{klm}^{\in S_0}\rangle = |\phi_{klm}\rangle + G_0^\pm \hat{\mathbf{T}}^{R_0} |\phi_{klm}\rangle, \quad (100)$$

em que usou-se a relação

$$\hat{U} |F_{klm}^\pm\rangle = \hat{\mathbf{T}} |\phi_{klm}\rangle, \quad (101)$$

onde $|\phi_{klm}\rangle$ são as soluções da partícula livre na base de ondas esféricas. Obtém-se assim o conjunto S_0 de soluções de ordem zero.

Continua-se o procedimento iterativo aumentando a base R_0 , com um conjunto dado por

$$S_0 = \{F_{kl_1m_1}^{S_0}(r), F_{kl_2m_2}^{S_0}(r), \dots, F_{kl_{\max}m_{\max}}^{S_0}(r)\}, \quad (102)$$

onde l_{\max} e m_{\max} são os valores de l e m para os quais a expansão (92) é truncada.

Usando o conjunto $R_1 = R_0 \cup S_0$, repete-se o processo de construção da matriz \mathbf{T} obtendo-se \mathbf{T}^{S_1} e um novo conjunto S_1 de soluções de ordem 1, dadas por

$$|F_{klm}^{\in S_1}\rangle = |\phi_{klm}\rangle + G_0^\pm \hat{\mathbf{T}}^{S_1} |\phi_{klm}\rangle, \quad (103)$$

onde,

$$S_1 = \{F_{kl_1m_1}^{S_1}(r), F_{kl_2m_2}^{S_1}(r), \dots, F_{kl_{\max}m_{\max}}^{S_1}(r)\}. \quad (104)$$

Forma-se então um novo conjunto $R_2 = R_0 \cup S_1$ e o processo iterativo é repetido até que se obtenha a convergência da matriz \mathbf{K} , dentro de uma precisão pré-estabelecida.

3.7 Seção de Choque

Tipicamente nas experiências de espalhamento elétron-molécula um feixe eletrônico colide com o alvo em fase gasosa e, após a colisão, os elétrons são registrados por um detector localizado a certa distância da região de interação. As técnicas usadas para este tipo de interação se agrupam em duas formas distintas: o arranjo de gás estático e o de feixes cruzados [8].

Na técnica de arranjo de gás estático, o gás é confinado em uma câmara de espalhamento onde as condições experimentais são escolhidas de forma que cada

centro espalhador atua como se estivesse sozinho (gás com densidade uniforme e a baixa pressão) ou seja, consideram-se apenas colisões de um elétron com uma única molécula. A distribuição angular eletrônica é determinada permitindo ao detector girar ao redor da região de intersecção do feixe eletrônico com o alvo gasoso (figura 3.2) .

Na técnica conhecida como feixes cruzados, um feixe colimado de elétrons incide perpendicularmente em um feixe de gás e os elétrons espalhados são coletados por um detector situado a uma grande distância do alvo, livre da influência do potencial espalhador (figura 3.3) [8,14].

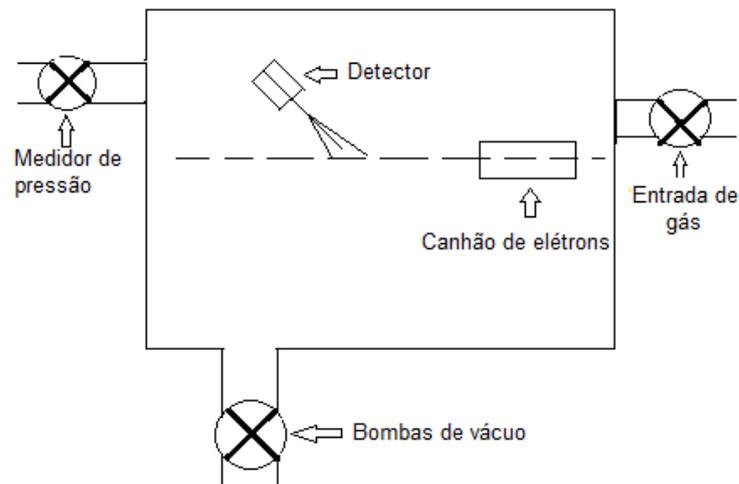


Figura 3.2: Arranjo de gás estático para estudo de processos de espalhamento de elétrons por alvos em fase gasosa.

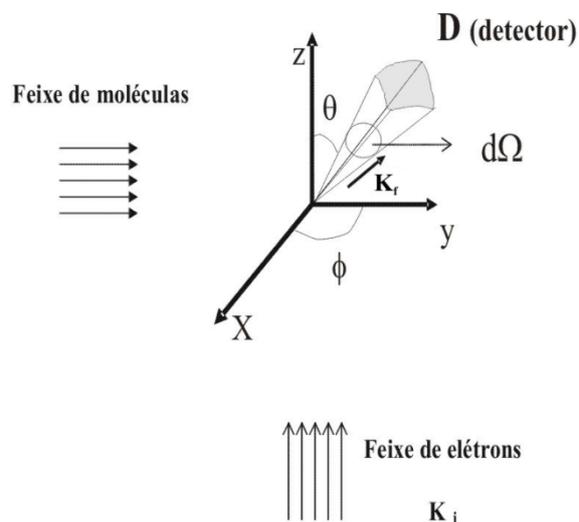


Figura 3.3: Arranjo de feixes cruzados para estudo de processos de espalhamento de elétrons por alvos em fase gasosa.

Freqüentemente os resultados destes experimentos colisionais são expressos em termos de grandezas denominadas seções de choque, definidas como sendo a razão entre o número de eventos observados por fluxo de partículas incidentes, por unidade de tempo e por número de centro espalhador [1, 30]. No caso do espalhamento elástico, onde N_t é o número total de partículas incidentes que foram espalhadas elasticamente por unidade de tempo, \mathcal{I}_i é o fluxo de partículas incidentes sobre o alvo, n_c é o número de centros espalhadores presentes na região de interação, a seção de choque total é dada por:

$$\sigma_t = \frac{N_t}{\mathcal{I}_i n_c}. \quad (105)$$

A definição de seção de choque total envolve apenas o fluxo incidente relativo ao alvo e consideram-se partículas espalhadas em todas as direções. Para estudar a distribuição das partículas espalhadas em função do ângulo de espalhamento deve-se obter seções de choque diferenciais—DCS (*Differential Cross-Section*). Assim, para um evento em que as partículas encontram-se em um elemento de ângulo sólido $d\Omega$ na direção (θ, φ) , a seção de choque diferencial será dada por [1]:

$$\frac{d\sigma(\theta, \varphi)}{d\Omega} = \frac{dN}{\mathcal{I}_i n_c d\Omega}. \quad (106)$$

A análise dimensional permite concluir que a DCS possui dimensão de área, mas deve ser interpretada como a medida da probabilidade de que o elétron seja espalhado pelo alvo dentro do cone definido pelo ângulo sólido $d\Omega$.

É importante observar que quando se deseja obter as seções de choque diferenciais, o interesse reside na direção do espalhamento das partículas. Necessita-se, portanto, definir um sistema de referência adequado. Para estudos teóricos de espalhamento usa-se o sistema do corpo, onde a origem das coordenadas é o centro de massa (CM) do sistema partícula - alvo e o eixo-z é escolhido de modo a coincidir com o eixo principal de simetria do alvo. No caso experimental a origem das coordenadas também é o CM do sistema partícula – alvo e o eixo-z coincide com a direção do feixe incidente. Este referencial é chamado sistema de laboratório.

Para efeito de comparação entre dados experimentais e resultados teóricos de seções de choque é realizada uma transformação das coordenadas do referencial teórico para o referencial do laboratório com o auxílio dos ângulos de Euler (α, β, γ) [14].

Aplicando a equação (106) para o caso do espalhamento por potencial e utilizando a densidade de probabilidade de corrente \mathbf{J} associada à equação de Schrödinger, [1]

$$\mathbf{J} = \frac{\hbar}{m} \text{Im}\{\Psi^*(r, t) \nabla \Psi(r, t)\} \quad (107)$$

pode-se definir a seção de choque diferencial como [1, 31]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{r^2 |\mathbf{J}_{\text{espalhado}}| d\Omega}{|\mathbf{J}_{\text{incidente}}|}, \quad (108)$$

em que $\mathbf{J}_{\text{espalhado}}$ e $\mathbf{J}_{\text{incidente}}$ são determinadas, respectivamente, pela substituição na expressão (107) da função de onda de espalhamento, eq. (64), e da função de onda da partícula livre, eq.(49), com o vetor de onda $\mathbf{k} = \frac{\mathbf{p}}{\hbar}$ empregado no lugar de \mathbf{p} .

Logo:

$$|\mathbf{J}_{\text{espalhado}}| = \frac{1}{4\pi} \frac{\hbar k}{mr^2} |f_k(\theta, \phi)|^2, \quad (109)$$

$$|\mathbf{J}_{\text{incidente}}| = \frac{1}{4\pi} \frac{\hbar k}{m}. \quad (110)$$

Levando esses resultados na expressão (108), obtém-se:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(k, k')|^2, \quad (111)$$

onde $f(k, k')$ é a amplitude de espalhamento (vide eq. 65). Esta relação é de extrema importância pois liga o conhecimento teórico, contido em $f(k, k')$, à observável experimental (seção de choque).

A seção de choque integral, para o espalhamento é obtida através da integração sobre todos os ângulos sólidos; assim, tem-se

$$\sigma_i = \int \frac{d\sigma(\theta, \varphi)}{d\Omega} d\Omega, \quad (112)$$

que representa a probabilidade de que um elétron seja espalhado em qualquer ângulo para este processo específico.

Para alvos gasosos, onde átomos ou moléculas são aleatoriamente orientados, observa-se que a DCS é independente do ângulo azimutal φ , de modo que é função apenas de θ . Assim, a seção de choque diferencial no caso de alvos gasosos é $\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega}$ e a expressão (112) pode ser reescrita como:

$$\sigma_i = \int \frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} d\Omega. \quad (113)$$

Por sua vez, obtém-se a seção de choque total considerando a contribuição de todos os processos (elástico, $n=0$ e inelástico, $n \neq 0$) somando-se todas as seções de choque integrais σ_i , ou seja

$$\sigma_{Tot} = \sum_n \sigma_i \quad (114)$$

Neste trabalho estudamos o espalhamento elástico de elétrons pelas moléculas HCl, FH e LiH. Os resultados das seções de choque diferenciais para os referidos sistemas serão apresentados no capítulo a seguir.

Capítulo IV

Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados que obtivemos para a seção de choque diferencial no espalhamento elástico elétron-molécula. Estudamos o espalhamento pelas moléculas HCl, FH e LiH, para elétrons incidentes com energia entre 1,2 e 30 eV, faixa de energia onde foram encontrados dados experimentais para comparação. Para analisar a dependência do cálculo da seção de choque com a descrição do alvo, utilizamos os métodos Hartree-Fock (HF), Interação de Configurações (CI) com excitações simples e duplas, e Teoria do Funcional Densidade (DFT) com o termo de troca B3LYP.

Com o objetivo de estudar o comportamento da seção de choque diferencial com a base atômica usada na descrição do alvo, fizemos cálculos de DCS com as bases DZVe 6-31G, muito empregadas em estudos na área de física atômica e molecular.

4.1 Descrição dos Cálculos

Para iniciar os estudos do espalhamento elétron-molécula é preciso determinar as funções de onda que descrevem o alvo; para isso utilizamos o conjunto de programas GAMESS - *General Atomic and Molecular Eletronic Structures Systems* [33] que fornece, para cada método em estrutura eletrônica descrito no capítulo II, os orbitais moleculares e energias utilizados neste trabalho.

Após a obtenção das funções de onda, utilizamos o programa STP (*Static Potential*), que expande em ondas parciais os orbitais moleculares ocupados, faz a sua normalização, gera o potencial estático (direto) e a grade. Neste trabalho essas expansões em ondas parciais foram truncadas em $l = 40$ para todos os cálculos.

O procedimento seguinte consiste em montar o conjunto-tentativa R_0 de funções de espalhamento e iniciar o procedimento iterativo para resolver a equação de Lippmann-Schwinger conforme a seção (3.6). O procedimento iterativo é realizado por um conjunto de programas denominado SVIM (*Schwinger Variational*

Iterative Method) que determina o potencial de troca, as funções de onda de espalhamento e a matriz de reatância.

A expansão em ondas parciais das funções de espalhamento foi truncada em $l = 20$, para as energias usadas do elétron incidente e também para onze simetrias ($m=10$). O conjunto de funções base de espalhamento (R_0), utilizadas neste trabalho, está listado na tabela 4.1, sendo as funções radiais gaussianas cartesianas.

Simetria	Tipo de função	Expoentes
σ e π	S	8,0; 4,0; 2,0; 1,0; 0,3
	Z	4,0; 2,0; 1,0; 0,3
Outras simetrias	xy	4,0; 2,0; 1,0; 0,3

Tabela 4.1 Conjunto base de funções iniciais R_0 de espalhamento.

O potencial estático e o potencial de troca, para os cálculos com a DFT, foram determinados usando as expressões desenvolvidas a partir do método HF, conforme equações (78) e (79) do capítulo III.

Por fim, calculamos a seção de choque diferencial – DCS (*Differential Cross-Section*) usando o programa específico. Na sequência serão apresentados, para cada molécula em estudo, os nossos resultados e outros disponíveis na literatura, para as seções de choque diferenciais.

4.2 Espalhamento Elástico e^- - HCl

A molécula HCl possui distância de equilíbrio experimental 2,4566 u.a. [34] e tem 18 elétrons distribuídos na configuração eletrônica $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6]$. É muito usada na indústria de semicondutores, por exemplo, na purificação de silício [35]. A energia total desta molécula, calculada pelos três métodos em estrutura eletrônica e para as duas bases atômicas, encontra-se na tabela 4.2, além do valor experimental.

Colisões de elétrons com a molécula HCl vêm sendo estudadas deste muito tempo [36]; o primeiro trabalho experimental foi feito por Bruche (1927), que mediu seções de choque total para o espalhamento e^- -HCl; Itikawa e Takayanagi (1969)

calcularam, pela primeira vez, a seção de choque diferencial para o espalhamento elástico [37].

Base	E_{HF} (u.a)	E_{CI} (u.a)	E_{DFT} (u.a)
DZV (16s, 8p) / [8s,4p]	-460,028291	-460,154576	-460,703165
6-31G (20s, 10p) / [6s, 3p]	-460,037161	-460,096343	-460,707123
Limite HF (u.a)	-460.1103 [38]	-460,1119 [39]	
Energia Experimental(u.a)	-462,1840 [38]		

Tabela 4.2 Energia total da molécula HCl.

Objetivando comparar os resultados obtidos com as duas bases atômicas, para cada método em estrutura eletrônica usado para estudar o processo de espalhamento, nas três próximas subseções apresentaremos, para as energias do elétron incidente na faixa de 5eV a 30 eV, os resultados para as seções de choque diferenciais calculadas a partir do métodos HF, CI e DFT.

Com intuito de verificar como os métodos usados se comportam com a mudança da base atômica, nas duas últimas subseções serão apresentados, para as energias de incidência de 5eV, 10eV, 20eV e 30eV, os resultados da DCS para as bases DZV e 6-31G.

Os orbitais moleculares, expandidos em ondas parciais, em geral apresentaram uma excelente normalização (0,99 a 0,9999) em todos os cálculos; com cinco interações foi alcançada a convergência do processo iterativo realizado pelo SVIM para as duas bases e todos os valores de energia do elétron incidente estudados.

Os valores para a Seções de Choque Diferenciais encontrados são comparados com resultados experimentais de Radle et al [37] e Gote & Ehrhardt [40].

4.2.1 DCS no Processo e^- -HCl com o Método Hartree-Fock

Nas figuras 4.2.1 a 4.2.4 são apresentados nossos resultados da DCS obtidos com o método HF, e uso das bases atômicas DZV e 6-31G, e os dados experimentais disponíveis.

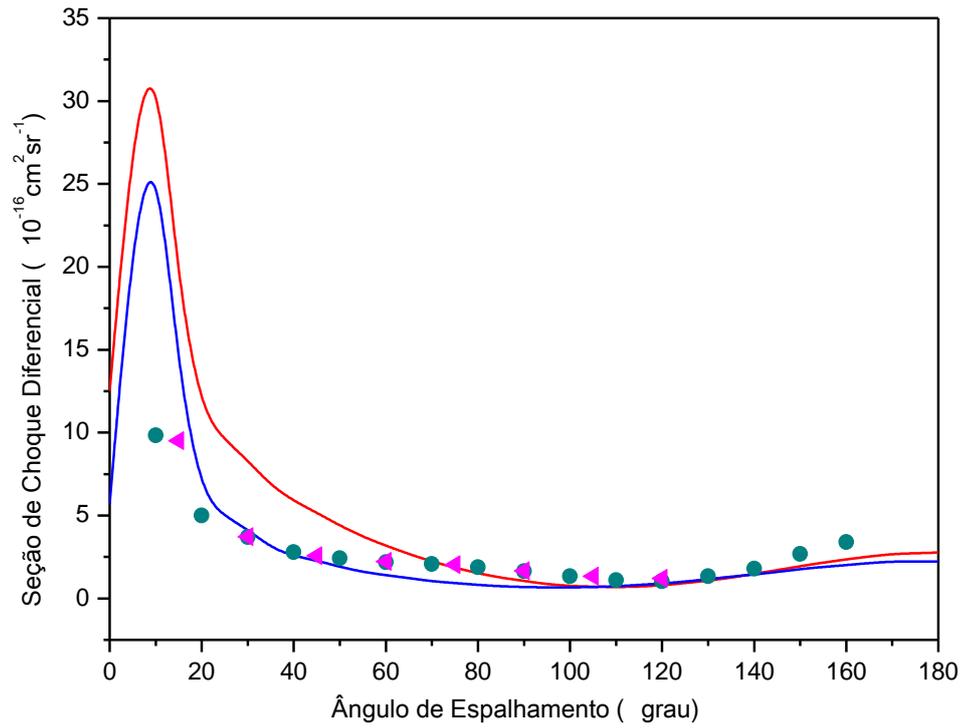


Fig.4.2.1: DCS do processo e^- -HCl ($E_e = 5\text{eV}$) obtida com o método HF.

— DZV; — 6-31G; ● Gote & Ehrhardt [40]; ▲ Radle et al [37].

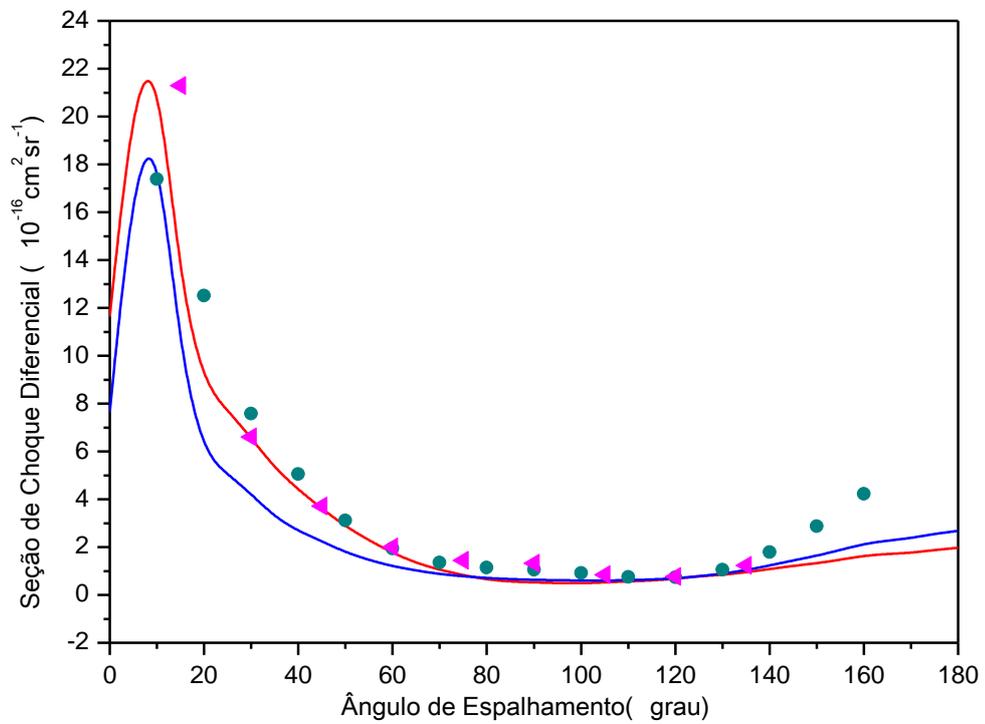


Fig.4.2.2: DCS do processo e^- -HCl ($E_e = 10\text{eV}$) obtida com o método HF.

— DZV; — 6-31G; ● Gote & Ehrhardt [40]; ▲ Radle et al [37].

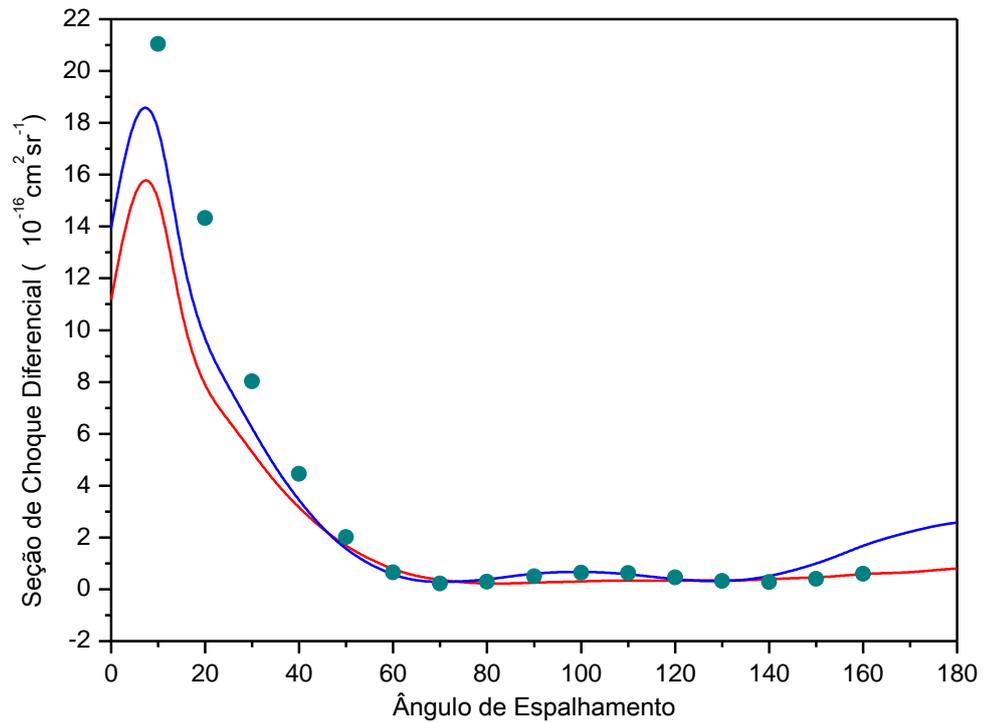


Fig.4.2.3: DCS do processo e^- -HCl ($E_e = 20\text{eV}$) obtida com o método HF.

— DZV; — 6-31G; ● Gote & Ehrhardt [40].

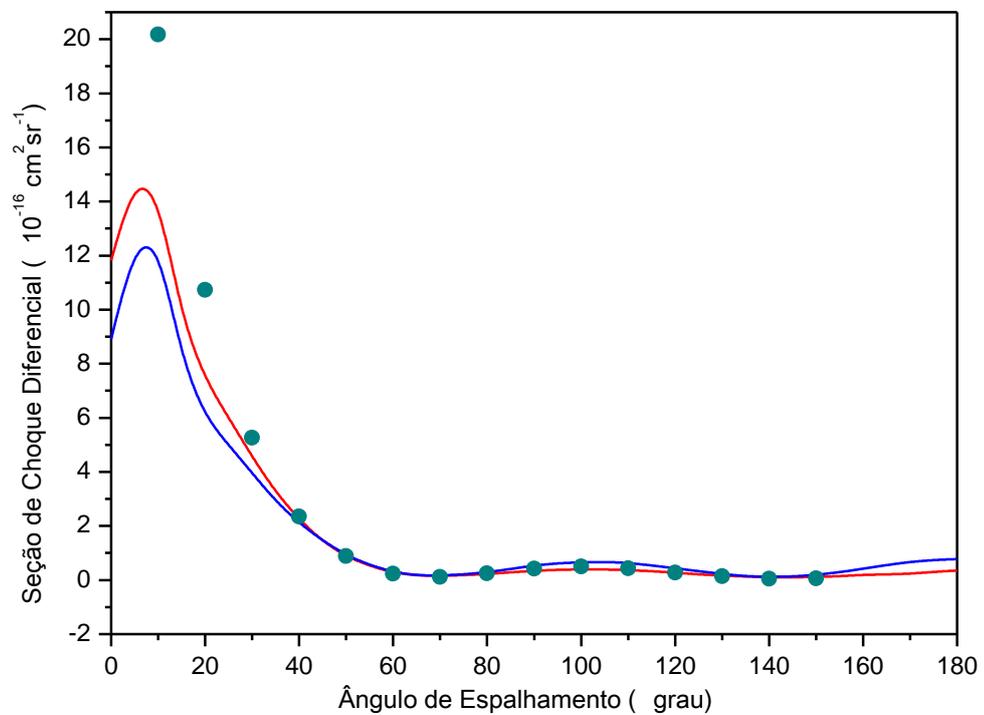


Fig.4.2.4: DCS do processo e^- -HCl ($E_e = 30\text{eV}$) obtida com o método HF.

— DZV; — 6-31G; ● Gote & Ehrhardt [40].

A observação dos nossos resultados, comparados aos dados experimentais, mostra que:

- quanto à análise qualitativa, o comportamento da seção de choque diferencial para a faixa estudada de energia do elétron incidente, obtido com as duas bases, em geral apresenta boa concordância notando-se entretanto que, para as energias de 5eV (fig.4.2.1) e 20eV (fig.4.2.3) a DCS obtida com a base 6-31G apresenta-se melhor;
- quanto à análise quantitativa tem-se: para a energia de 5eV os resultados obtidos com a base 6-31G mostram melhor concordância para valores de ângulos $\theta < 60^\circ$, enquanto na faixa angular restante os resultados obtidos com as duas bases têm comportamento similar, com boa concordância; nota-se ainda que, para $\theta < 70^\circ$ a base DZV superestima a DCS. Para as energias de 10, 20 e 30eV (fig. 4.2.2 a 4.2.4), as duas bases tem comportamento próximo aos dados experimentais verificando-se que, para 20eV (fig. 4.2.3) a base 6-31G mostra melhor concordância para os valores angulares até 140° ; para 30eV (fig. 4.2.4), a descrição com a base DZV mostra-se melhor para a faixa $\theta < 30^\circ$.

4.2.2 DCS no Processo e^- - HCl com o Método CI

Os nossos resultados da DCS, obtidos usando o método CI e com o uso das bases atômicas DZV e 6-31G encontram-se, juntamente com os dados experimentais, nas figuras 4.2.5 a 4.2.8. No cálculo CI foram usados 5050 CSF para a base DZV e 1540 CSF para a base 6-31G.

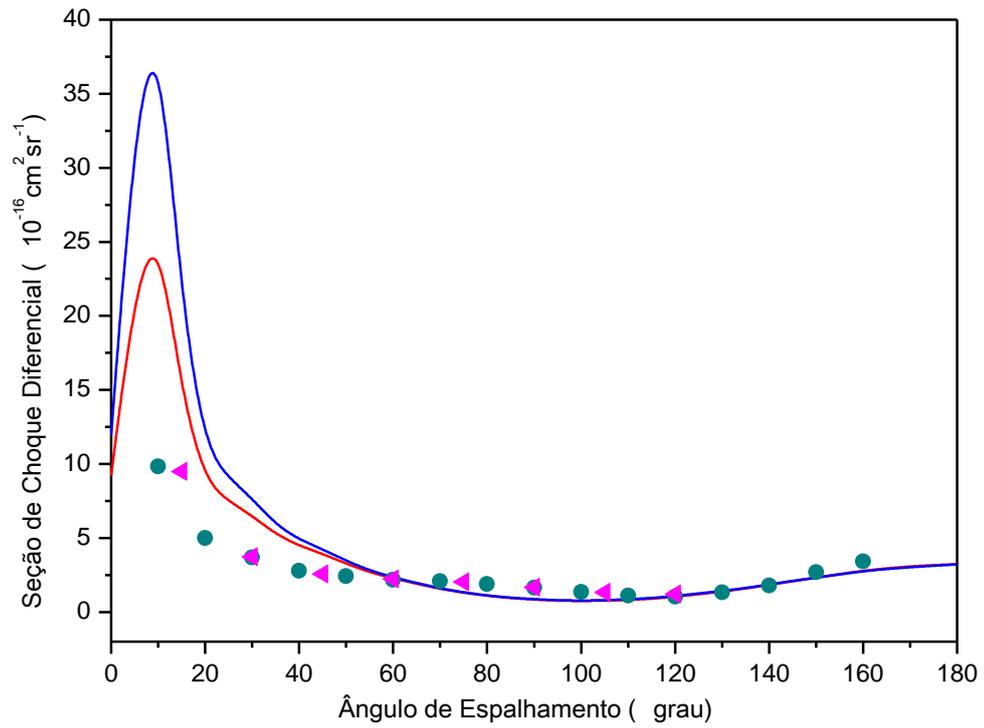


Fig.4.2.5: DCS do processo e^- -HCl ($E_e = 5\text{eV}$) obtida com o método CI.

— DZV; — 6-31G; ● Gote & Ehrhardt [40]; ▲ Radle et al [37].

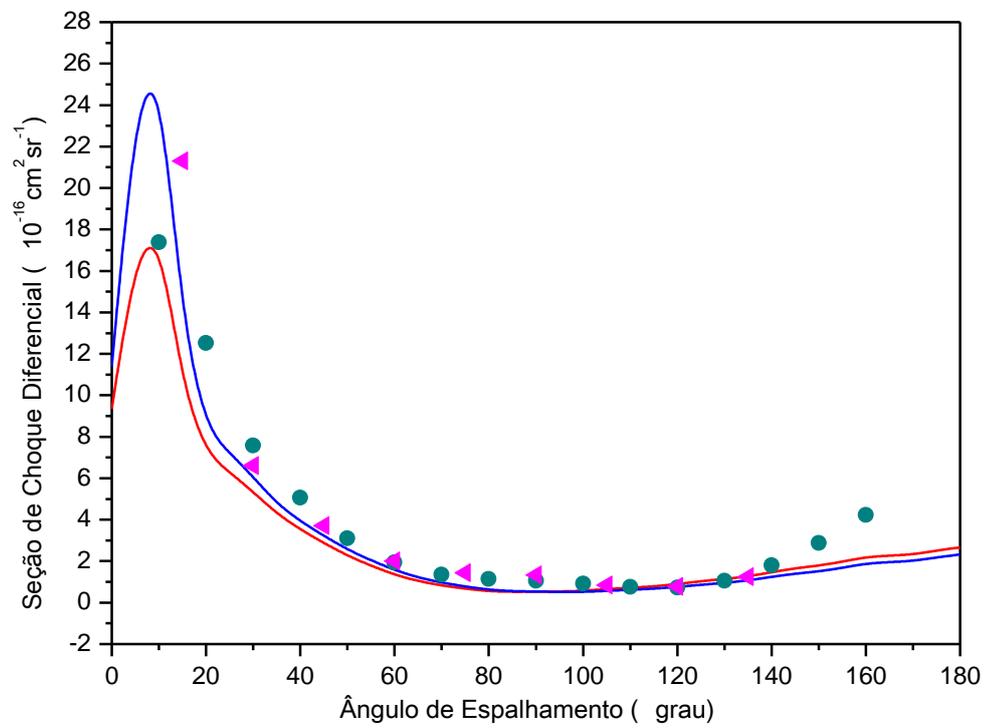


Fig.4.2.6: DCS do processo e^- -HCl ($E_e = 10\text{eV}$) obtida com o método CI.

— DZV; — 6-31G; ● Gote & Ehrhardt [40]; ▲ Radle et al [37].

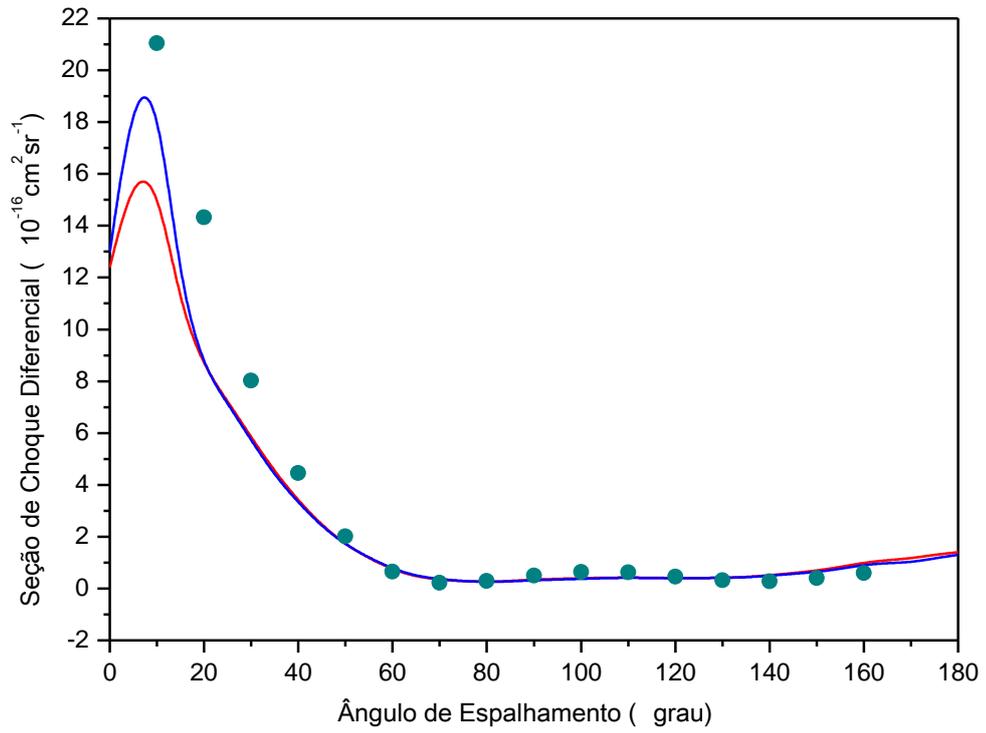


Fig.4.2.7: DCS do processo e^- -HCl ($E_e = 20\text{eV}$) obtida com o método CI.

— DZV; — 6-31G; ● Gote & Ehrhardt [40]

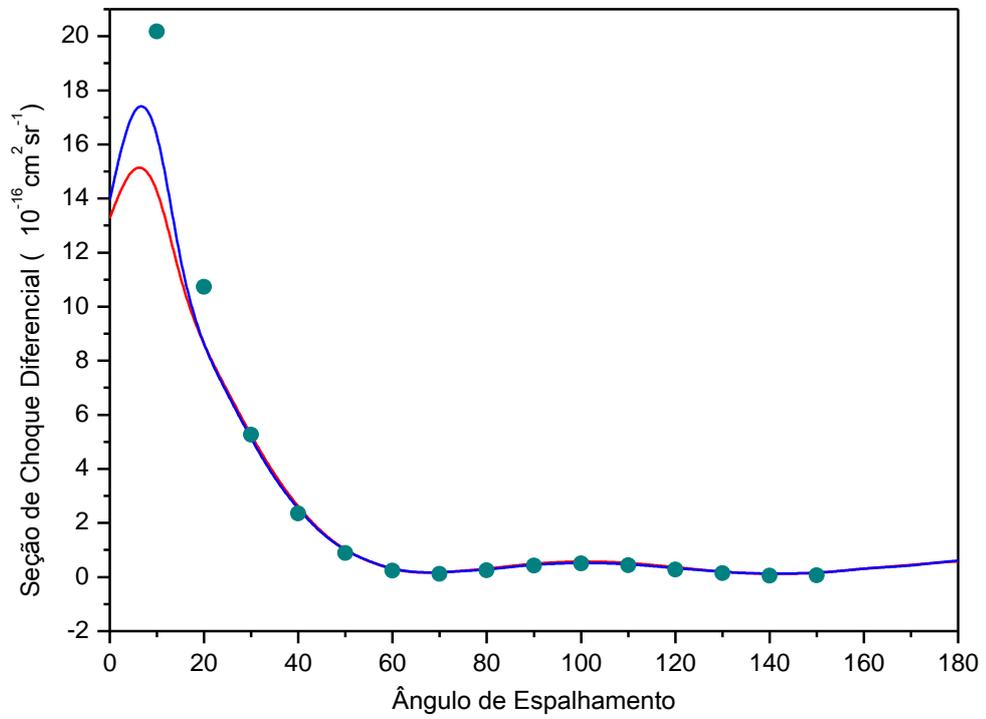


Fig.4.2.8: DCS do processo e^- -HCl ($E_e = 30\text{eV}$) obtida com o método CI.

— DZV; — 6-31G; ● Gote & Ehrhardt [40].

Nota-se que, comparado aos dados experimentais, o comportamento da DCS calculada a partir o método CI, para as duas bases atômicas, encontra-se em boa concordância qualitativa e quantitativa, para a faixa de energia utilizada. Observa-se ainda que, para as energias de 20eV e 30eV (fig.4.2.7 e 4.2.8) a DCS obtida com a base 6-31G está em melhor concordância em relação aos dados experimentais, em toda extensão angular, comparada à DCS obtida com a outra base.

4.2.3 DCS no Processo e^- -HCl com a DFT

Os cálculos do potencial estático e do potencial de troca, para a função do alvo descrita com a DFT, foram realizados usando as expressões desenvolvidas a partir do método HF, conforme equações (78) e (79) do capítulo III. Nas figuras 4.2.9 a 4.2.12 são apresentados os resultados da DCS obtidos com o método DFT e com o uso das bases atômicas DZV e 6-31G, e os dados experimentais disponíveis.

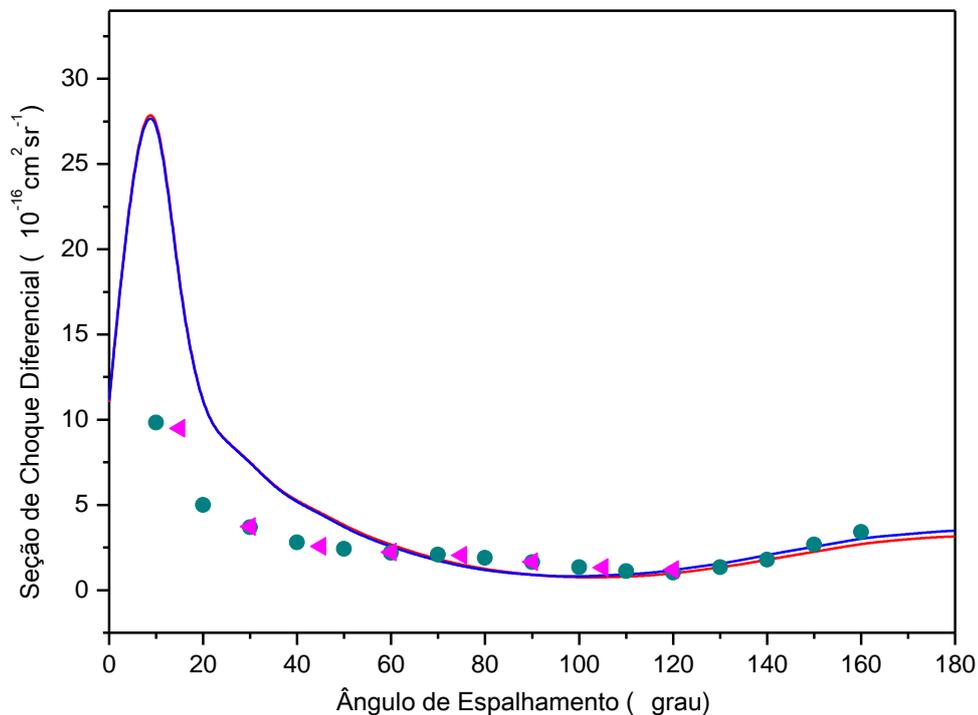


Fig.4.2.9: DCS do processo e^- -HCl ($E_e = 5\text{eV}$) obtida com o método DFT.

— DZV; — 6-31G; ● Gote & Ehrhardt [40]; ◀ Radle et al [37].

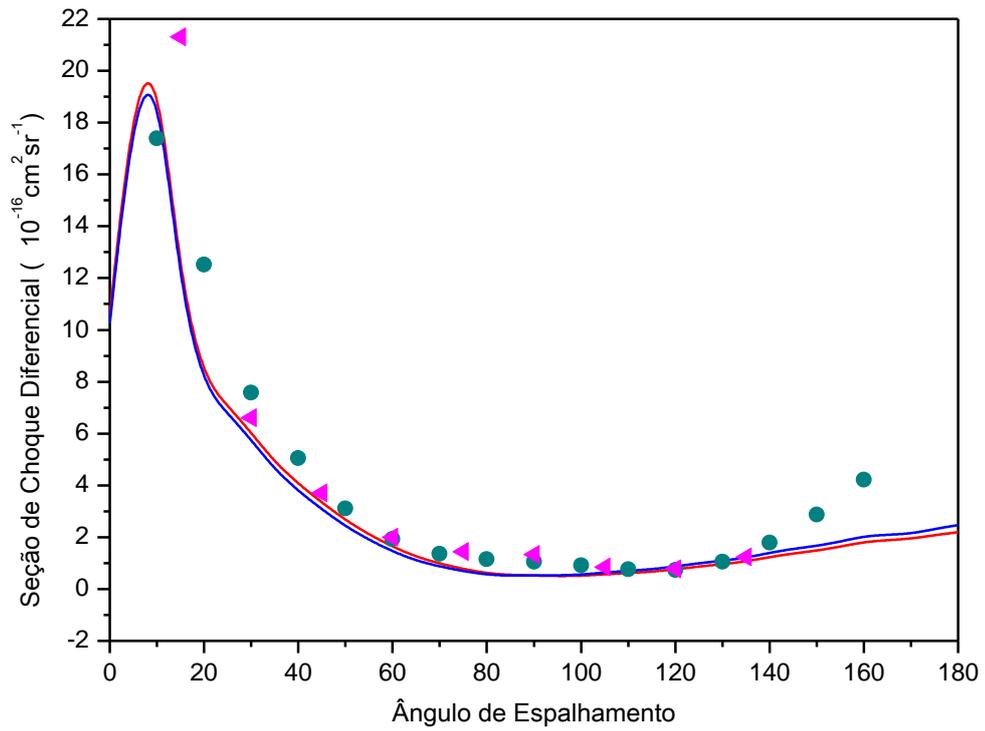


Fig.4.2.10: DCS do processo e^- -HCl ($E_e = 10\text{eV}$) obtida com o método DFT.

— DZV; — 6-31G; ● Gote & Ehrhardt [40]; ▲ Radle et al [37].

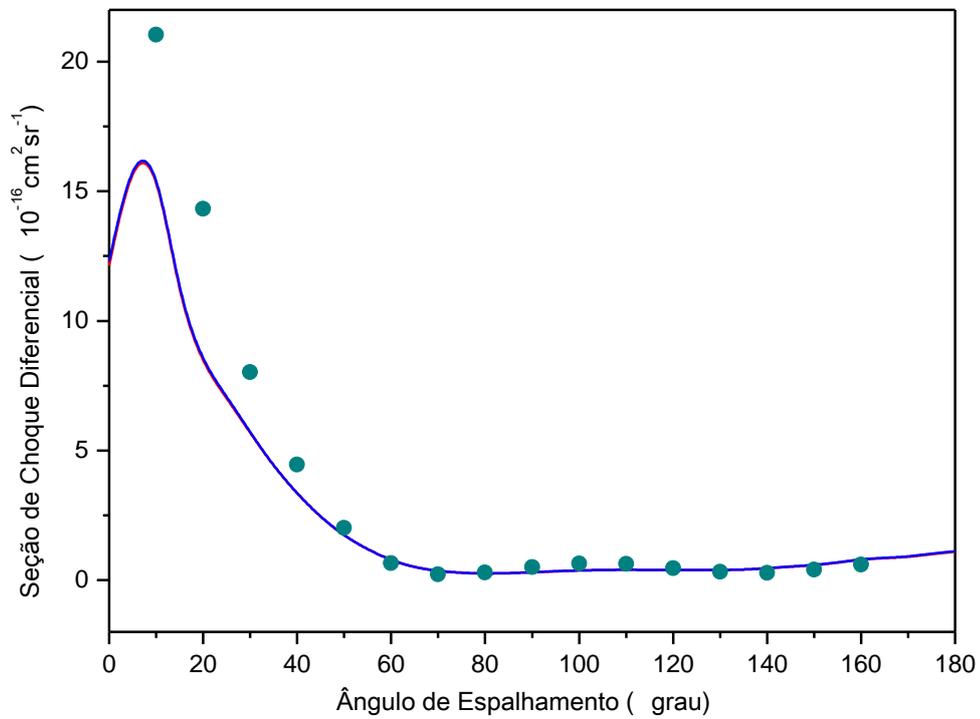


Fig.4.2.11: DCS do processo e^- -HCl ($E_e = 20\text{eV}$) obtida com o método DFT.

— DZV; — 6-31G; ● Gote & Ehrhardt [40].

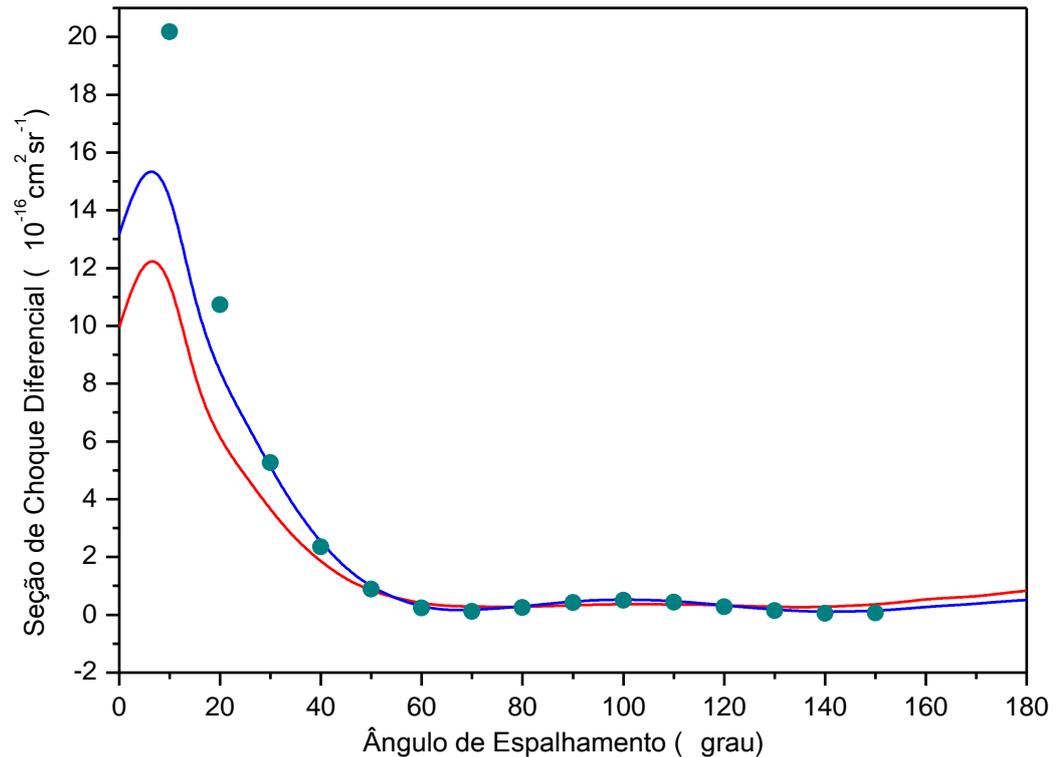


Fig.4.2.12: DCS do processo e^- -HCl ($E_e = 30\text{eV}$) obtida com o método DFT.

— DZV; — 6-31G; ● Gote & Ehrhardt [40].

Observa-se que a descrição qualitativa da DCS usando o método DFT para as duas bases apresenta-se, em geral, em boa concordância com os dados experimentais. Quantitativamente tem-se: para 5eV (4.2.9), os valores da seção de choque diferencial para as duas bases são superestimados para $\theta < 60^\circ$ sendo similares para o restante da faixa angular utilizada. Para as energias de 10eV (4.2.10) e 20eV (4.2.11) a DCS obtida com as bases DZV e 6-31G apresenta comportamento similar e para 30 eV (4.2.12) a base 6-31G fornece a melhor descrição para toda a faixa angular.

4.2.4 Alvo HCl descrito com Base DZV

Nas figuras 4.2.13 a 4.2.16 são apresentados os resultados para a seção de choque diferencial obtidos com a base atômica DZV para os métodos HF, CI e DFT, juntamente com os dados experimentais disponíveis.

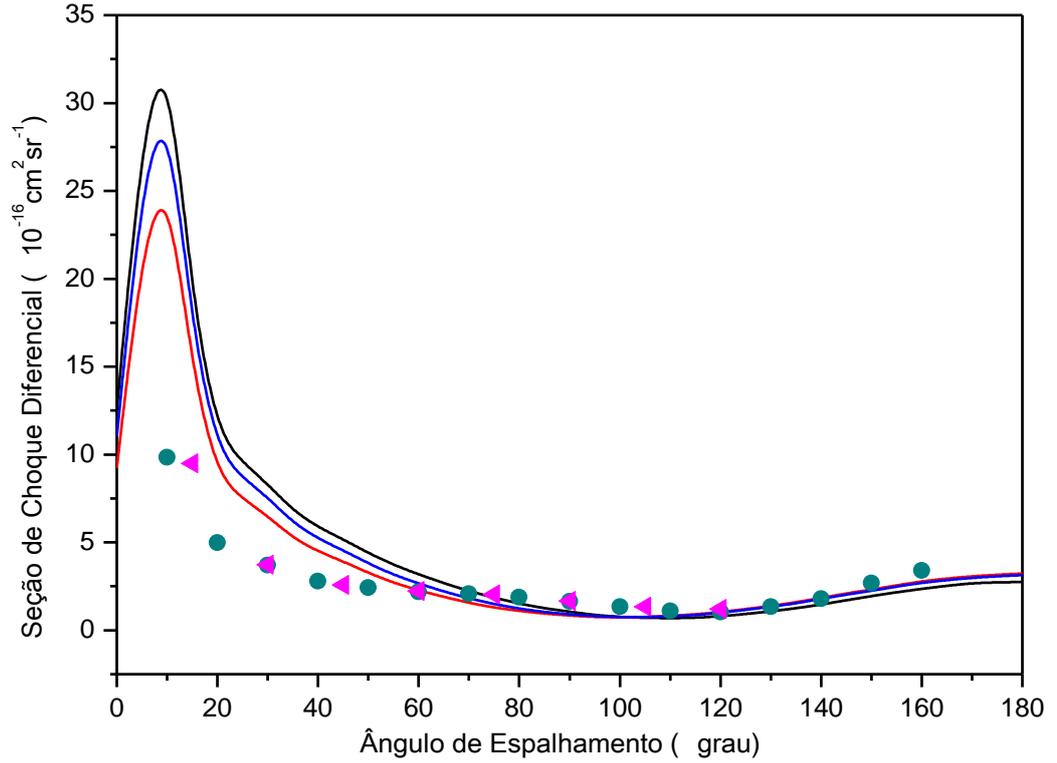


Fig.4.2.17: DCS do processo e^- -HCl ($E_e = 5\text{eV}$) obtida com a base DZV.

— HF; — CI; — DFT; ● Gote & Ehrhardt [40]; ◀ Radle et al [37].

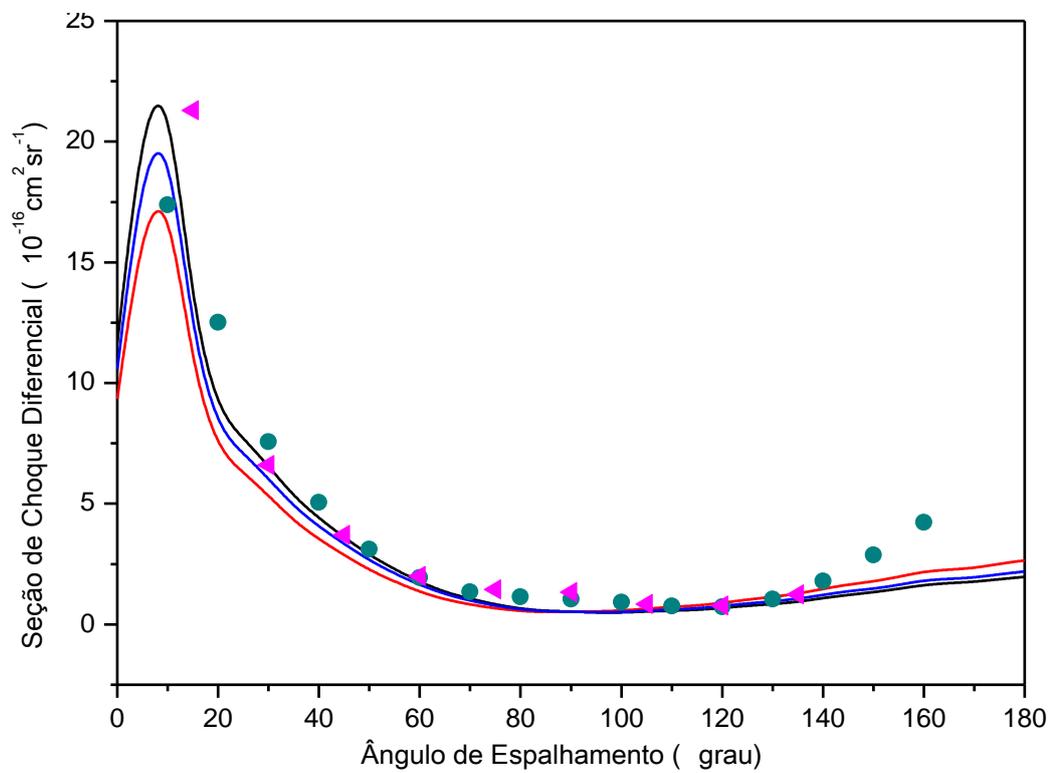


Fig.4.2.14: DCS do processo e^- -HCl ($E_e = 10\text{eV}$) obtida com a base DZV.

— HF; — CI; — DFT; ● Gote & Ehrhardt [40]; ◀ Radle et al [37].

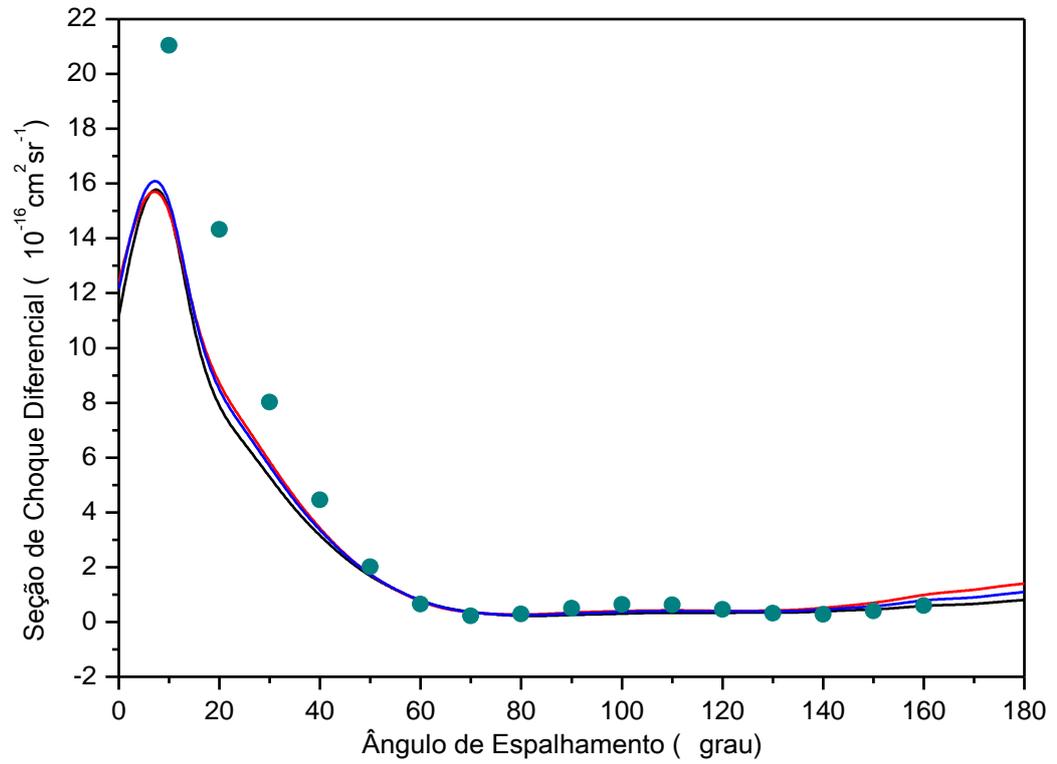


Fig.4.2.19: DCS do processo e^- -HCl ($E_e = 20\text{eV}$) obtida com a base DZV.

— HF; — CI; — DFT; ● Gote & Ehrhardt [40].

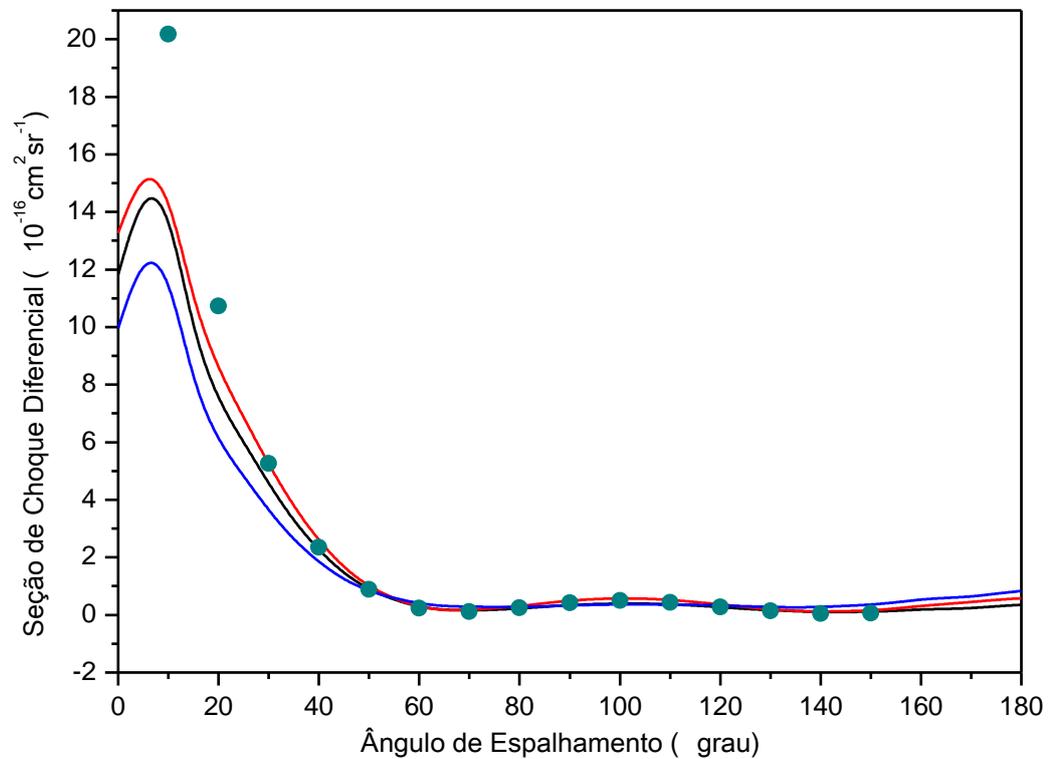


Fig.4.2.20: DCS do processo e^- -HCl ($E_e = 30\text{eV}$) obtida com a base DZV.

— HF; — CI; — DFT; ● Gote & Ehrhardt [40].

Os resultados obtidos mostram que, qualitativamente, a seção de choque diferencial calculada com a base DZV a partir dos métodos HF, CI e DFT apresenta-se em boa concordância com os dados experimentais.

Quantitativamente, o comportamento da DCS com os três métodos em geral reproduz bem e de forma similar os dados experimentais notando-se entretando que, para as energias de 5eV (4.2.13) e 30eV (4.2.16) o CI apresenta o melhor resultado em toda faixa angular.

4.2.5 Alvo HCl descrito com Base 6-31G

Nas figuras 4.2.17 a 4.2.20 são apresentados os resultados para a seção de choque diferencial obtida com a base atômica 6-31G a partir dos métodos HF, CI e DFT e os dados experimentais disponíveis.

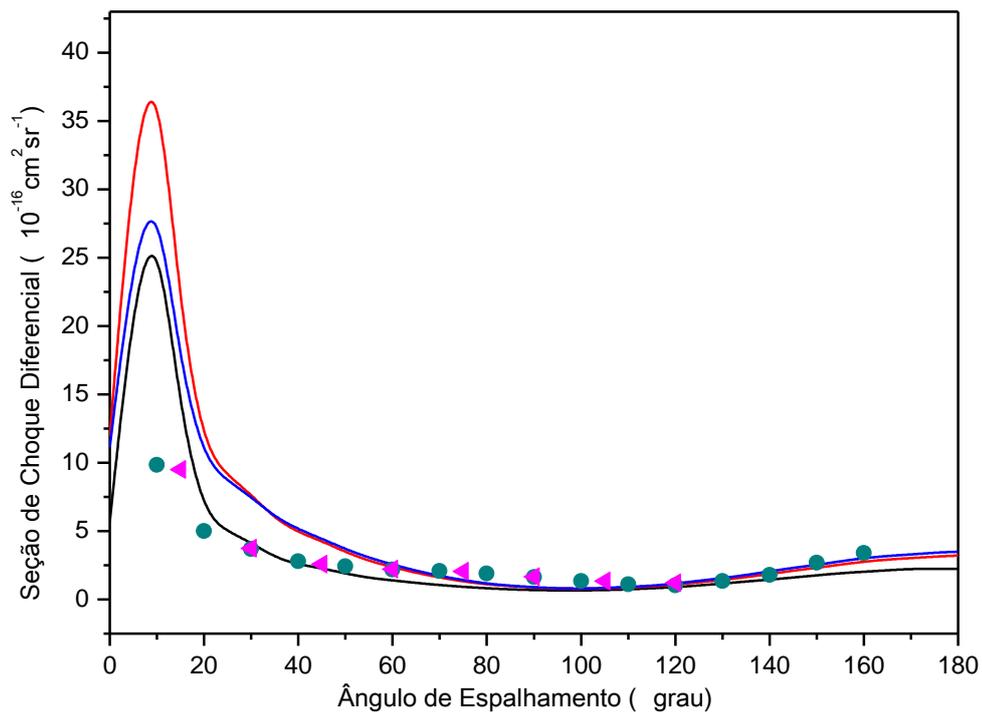


Fig.4.2.17: DCS do processo e^- -HCl ($E_e = 5\text{eV}$) obtida com a base 6-31G.

— HF; — CI; — DFT; ● Gote & Ehrhardt [40]; ◀ Radle et al [37].

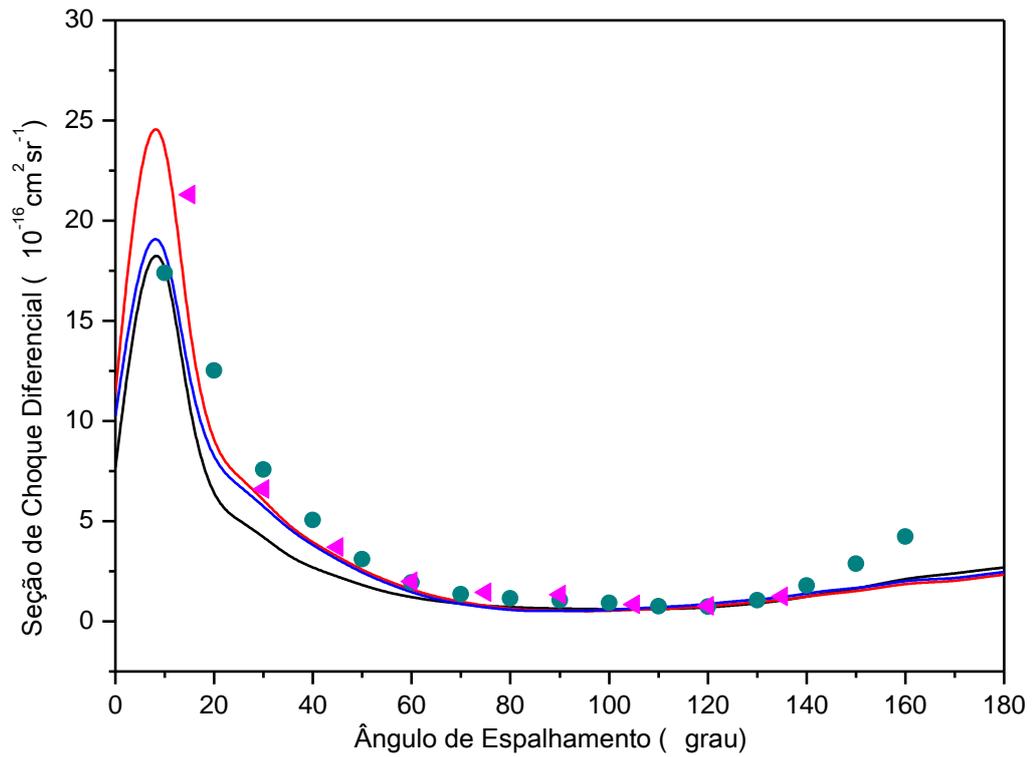


Fig.4.2.18: DCS do processo e^- -HCl ($E_e = 10\text{eV}$) obtida com a base 6-31G.

— HF; — CI; — DFT; ● Gote & Ehrhardt [40]; ▲ Radle et al [37].

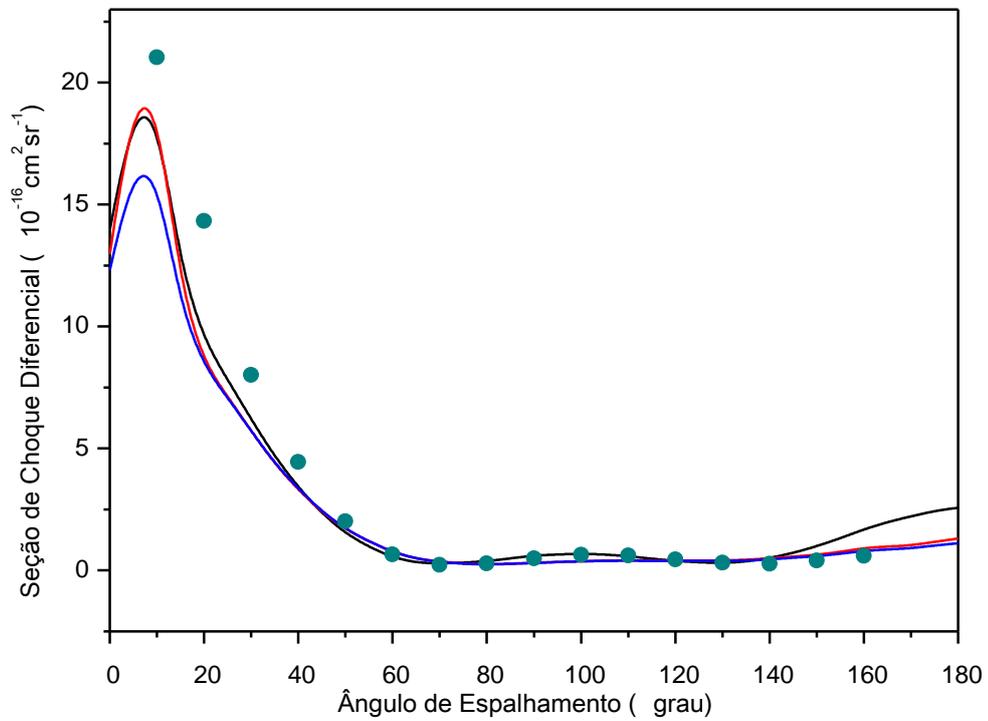


Fig.4.2.23: DCS do processo e^- -HCl ($E_e = 20\text{eV}$) obtida com a base 6-31G.

— HF; — CI; — DFT; ● Gote & Ehrhardt [40].

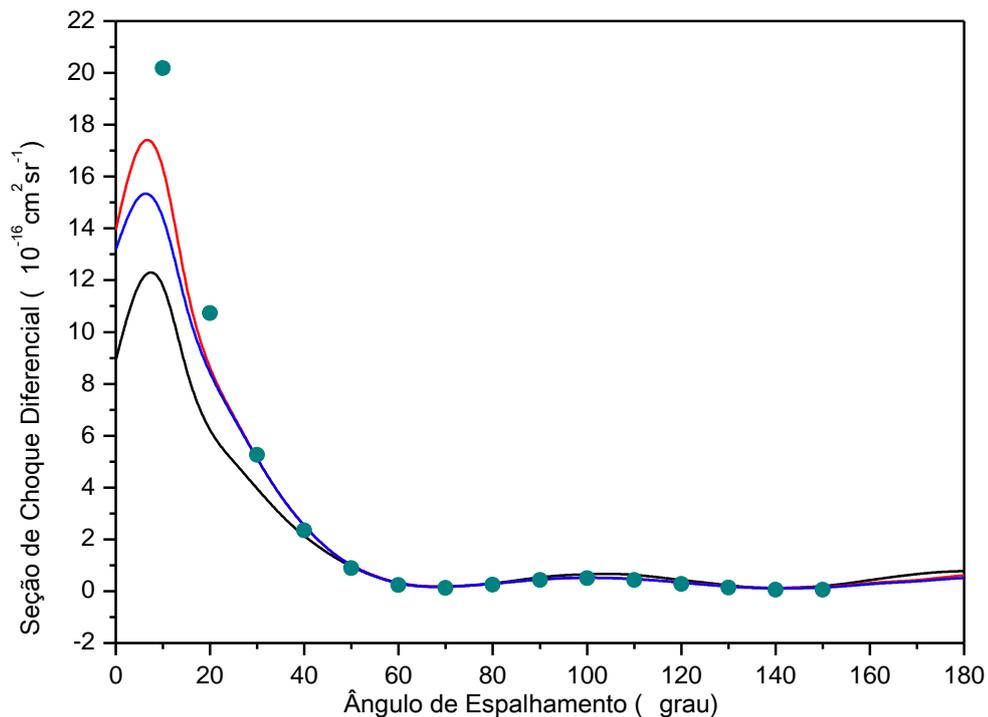


Fig.4.2.24: DCS do processo e^- -HCl ($E_e = 30\text{eV}$) obtida com a base 6-31G.

— HF; — CI; — DFT; ● Gote & Ehrhardt [40].

A observação dos nossos resultados para o espalhamento e^- -HCl com a base 6-31G, comparados aos dados experimentais mostra que:

- qualitativamente, a seção de choque diferencial calculada a partir dos métodos HF, CI e DFT apresenta-se em geral em boa concordância com os dados experimentais; notando-se entretanto que, para a energia de 5eV (fig.4.2.17) a DCS calculada a partir do método HF apresenta-se melhor para $\theta < 60^\circ$, enquanto para $\theta > 130^\circ$, o CI e a DFT concordam melhor com os dados experimentais.

- quantitativamente, o comportamento da DCS calculada a partir dos métodos HF, CI e DFT reproduz muito bem os dados experimentais para a faixa de energia estudada. Para a energia de 5eV (fig.4.2.17), nota-se que na faixa $\theta < 60^\circ$ o resultado obtido com o HF apresenta-se melhor, enquanto para as outras energias os resultados com o CI e a DFT mostram-se melhores sendo que no geral, a exemplo de 10 e 20eV, o CI apresenta melhor concordância com o comportamento obtido experimentalmente.

4.3 Espalhamento e⁻ - FH

A molécula FH possui distância de equilíbrio experimental 1,7376 u.a. [34], e tem 10 elétrons distribuídos na configuração eletrônica $[1s^2 2s^2 2p^6]$. A energia total desta molécula calculada pelos três métodos em estrutura eletrônica usados e para as duas bases consideradas encontra-se na tabela 4.3, além do valor experimental.

Base	E_{HF} (u.a)	E_{CI} (u.a)	E_{DFT} (u.a)
DZV (14s, 5p) / [5s, 2p]	-100,021902	-100,140974	-100,407118
6-31G (14s, 4p) / [5s, 2p]	-99,983411	-100,110543	-100,364779
Limite HF	--100,07030 [41]	-100,0705 [39]	
Energia Experimental[]	-100,530 [41]		

Tabela 4.3 Energia total da molécula FH

Os primeiros estudos em espalhamento para molécula FH foram feitos em 1976 por Rohr e Linder [42,43], porém não há muitos resultados experimentais disponíveis na literatura de seção de choque diferencial para essa molécula e a situação teórica não é muito diferente [43].

Objetivando comparar os resultados obtidos para duas bases atômicas, para cada método em estrutura eletrônica usado para estudar o processo de espalhamento nas três próximas subseções serão apresentadas, para as energias do elétron incidente na faixa de 1,2eV a 20eV, os resultados para a seção de choque diferencial calculados a partir dos métodos HF, CI e DFT.

Com intuito de verificar como os métodos usados se comportam com a mudança da base atômica, nas duas últimas subseções serão apresentados, para as energias de incidência de 1,2eV, 6,0eV, 10eV e 20eV, os resultados da seção de choque diferencial utilizando as bases atômicas DZV e 6-31G.

Os orbitais moleculares, expandidos em ondas parciais em geral apresentaram uma excelente normalização (0,99 a 1,0); com cinco interações foi alcançada a convergência do processo iterativo realizado pelo SVIM para as duas bases e todos os valores de energia do elétron incidente estudados.

Os valores para a DCS encontrados são comparados com resultados experimentais de Radle et al [37] e com os resultados teóricos resultantes da

aproximação R-matriz de Thummel et al [12] e do tratamento DCC (*dipole close-coupling*), Brunger e Buckman [43].

4.3.1 DCS no Processo e^- -FH com o Método Hartree-Fock

Nas figuras 4.3.1 a 4.3.4 são apresentados nossos resultados da DCS obtidos com o uso do método HF, e as bases atômicas DZV e 6-31G, junto com os dados experimentais e teóricos disponíveis.

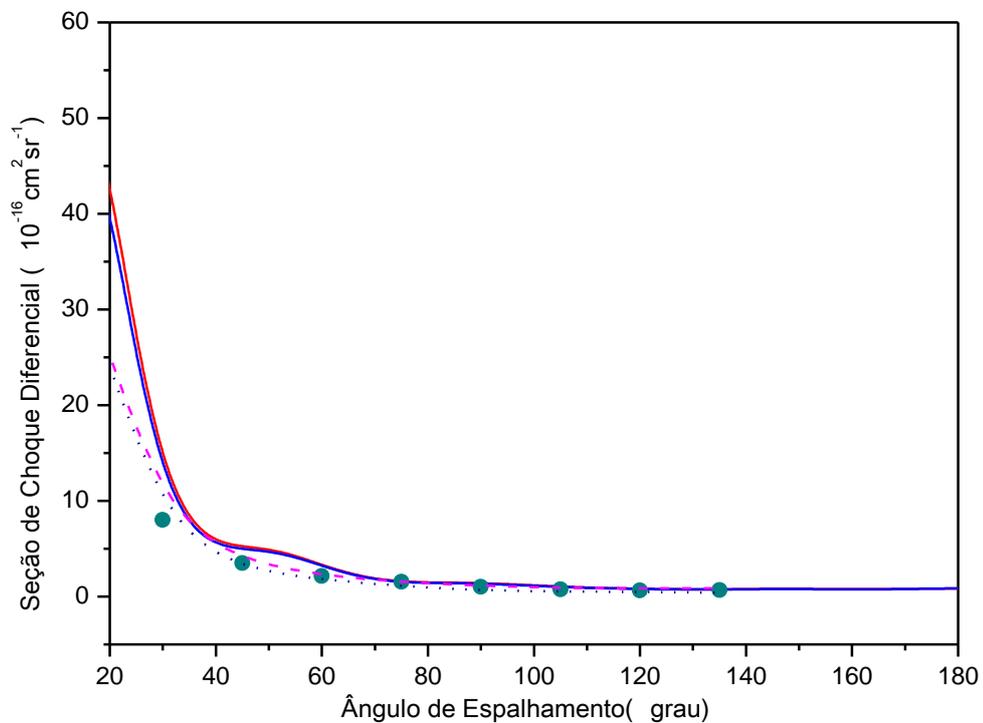


Fig.4.3.1: DCS do processo e^- -FH($E_e = 1,2\text{eV}$) obtida com o método HF.

— DZV; — 6-31G; ● Radle et al [37]; - - - Thümmel et al [12]; ···· Brunger e Buckman [43].

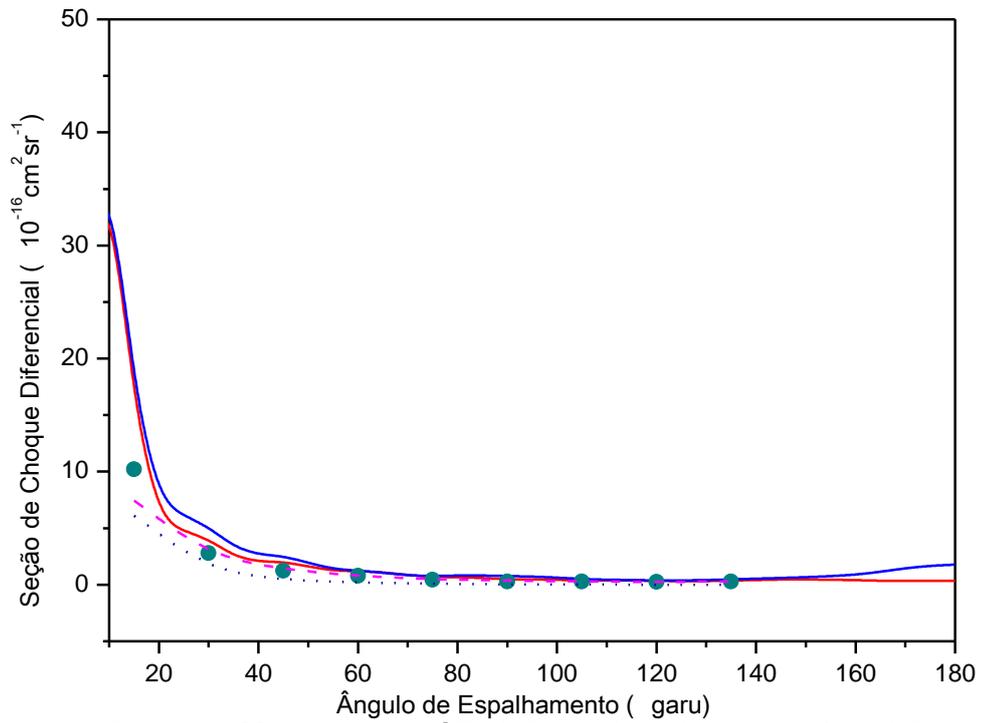


Fig.4.3.2: DCS do processo e^- -FH ($E_e = 6\text{eV}$) obtida com o método HF.

— DZV; — 6-31G; ● Radle et al [37]; - - - Thümmel et al [12]; ···· Brunger e Buckman [43].

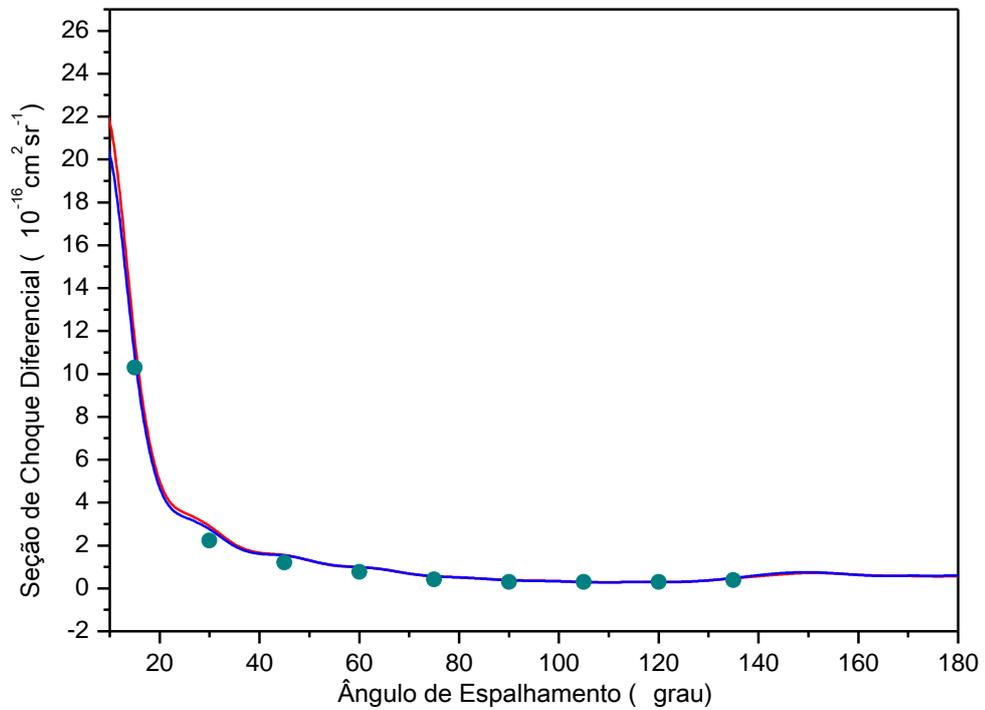


Fig.4.3.3: DCS do processo e^- -FH ($E_e = 10\text{eV}$) obtida com o método HF.

— DZV; — 6-31G; ● Radle et al [37].

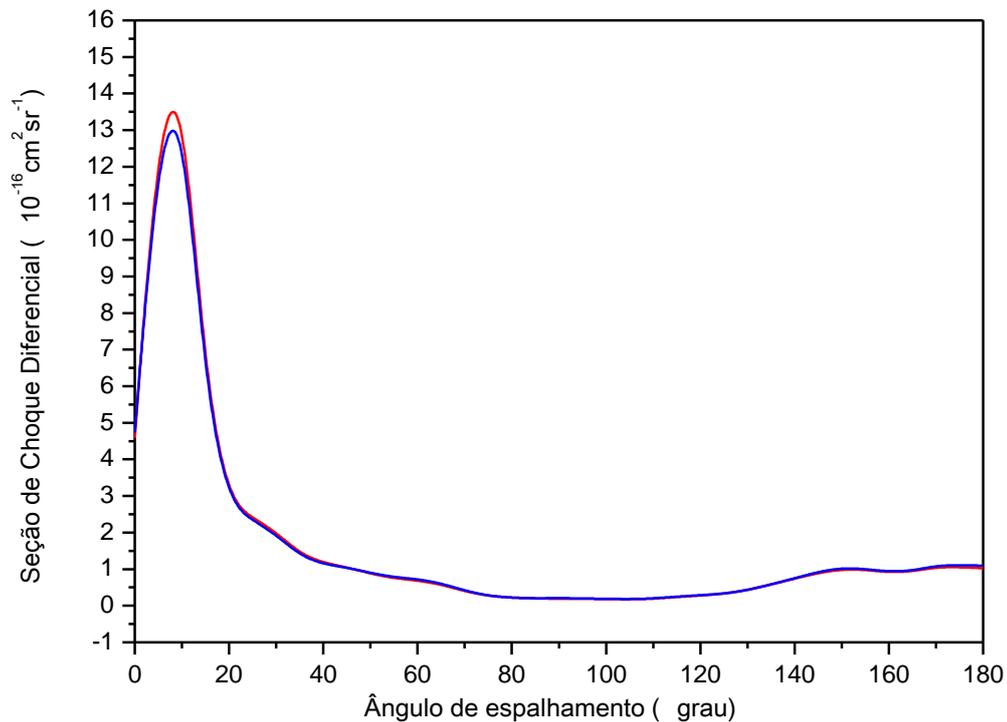


Fig.4.3.4: DCS do processo e^- -FH ($E_e = 20\text{eV}$) obtida com o método HF.

— DZV; — 6-31G.

Observa-se que, para as energias do elétron incidente de 1,2eV (fig.4.3.1), 6eV (fig.4.3.2) e 10eV (fig.4.3.3) os valores de DCS calculados com as duas bases usando o método HF apresentam boa concordância qualitativa e quantitativa com os dados experimentais e teóricos de outros autores [12, 35, 38]. Para a energia de 20eV não há outros resultados mas observa-se comportamento similar em toda faixa angular para as duas bases.

4.3.2 DCS no Processo e^- -FH com o Método CI

Os nossos resultados da DCS, obtidos com o método CI e com o uso das bases atômicas DZV e 6-31G encontram-se, juntamente com os dados experimentais, nas figuras 4.3.5 a 4.3.8. No cálculo CI foram usados 496 CSF para a base DZV e 496 CSF para a base 6-31G.

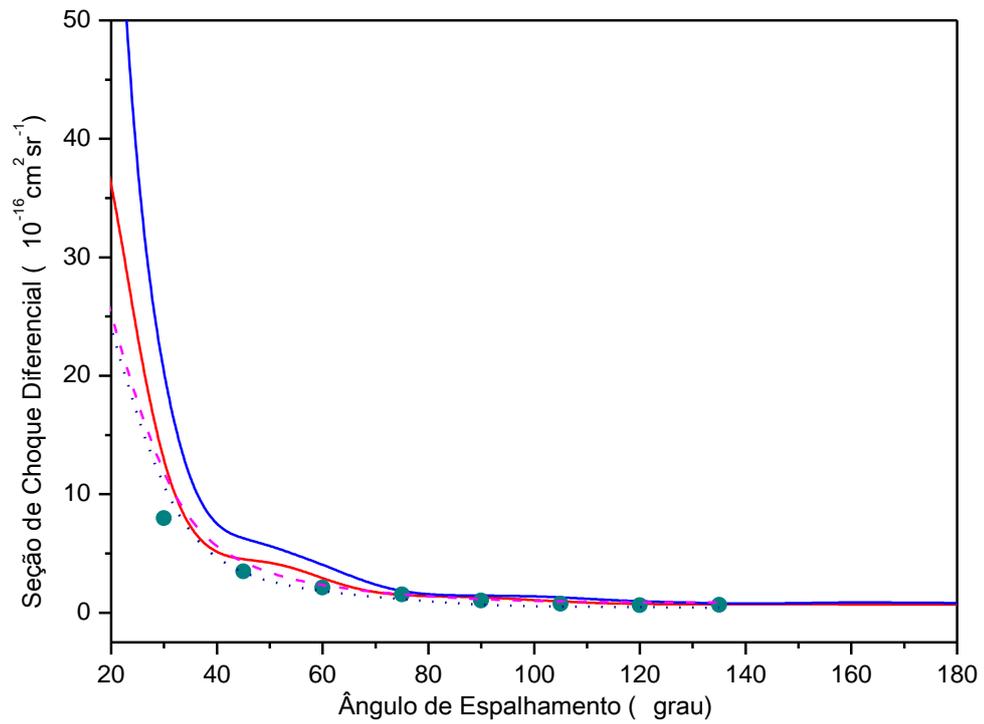


Fig.4.3.5: DCS do processo e^- -FH ($E_e = 1,2\text{eV}$) obtida com o método CI.

— DZV; — 6-31G; ● Radle et al [37]; - - Thümmel et al [12]; ···· Brunger e Buckman [43]

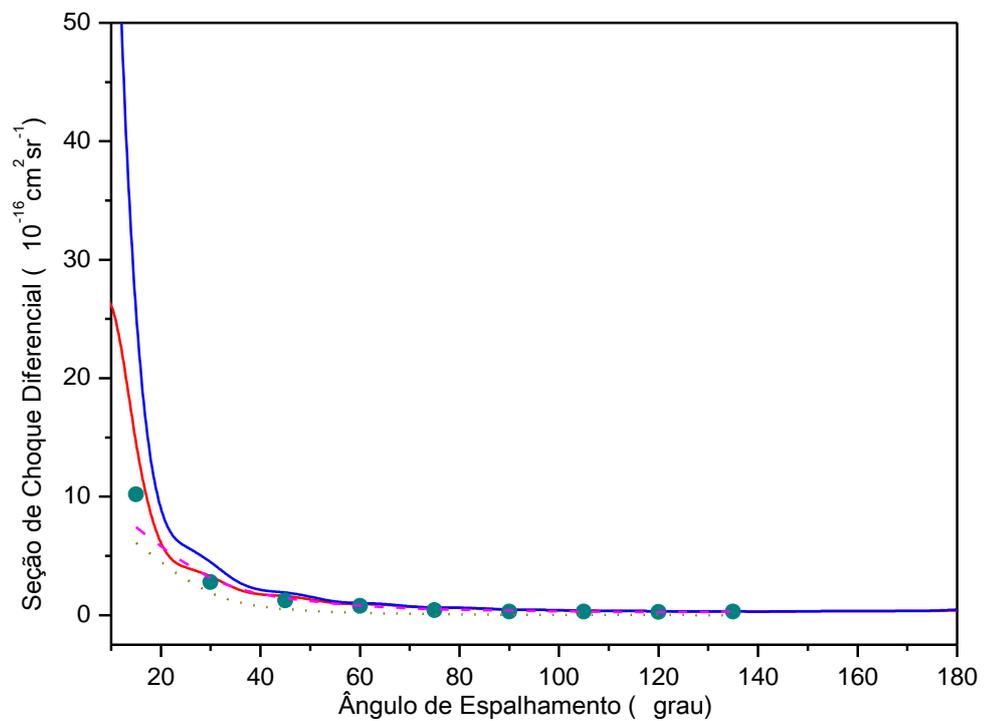


Fig.4.3.6: DCS do processo e^- -FH ($E_e = 6\text{eV}$) obtida com o método CI.

— DZV; — 6-31G; ● Radle et al [37]; - - Thümmel et al [12]; ···· Brunger e Buckman [43].

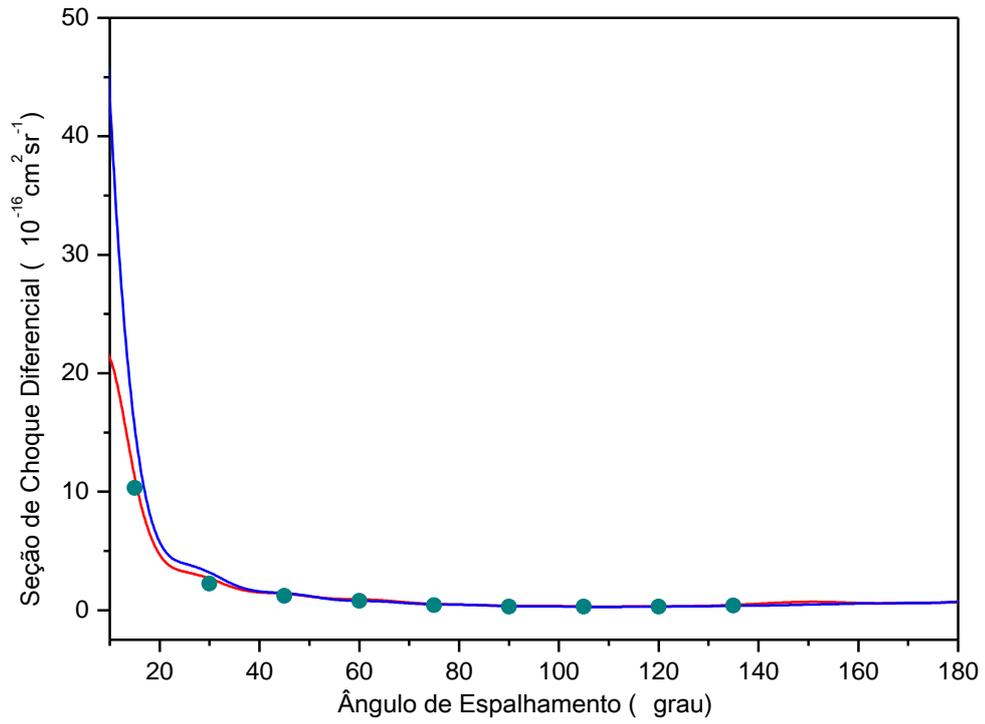


Fig.4.3.7: DCS do processo e^- -FH ($E_e = 10\text{eV}$) obtida com o método CI.

— DZV; — 6-31G; ● Radle et al [43].

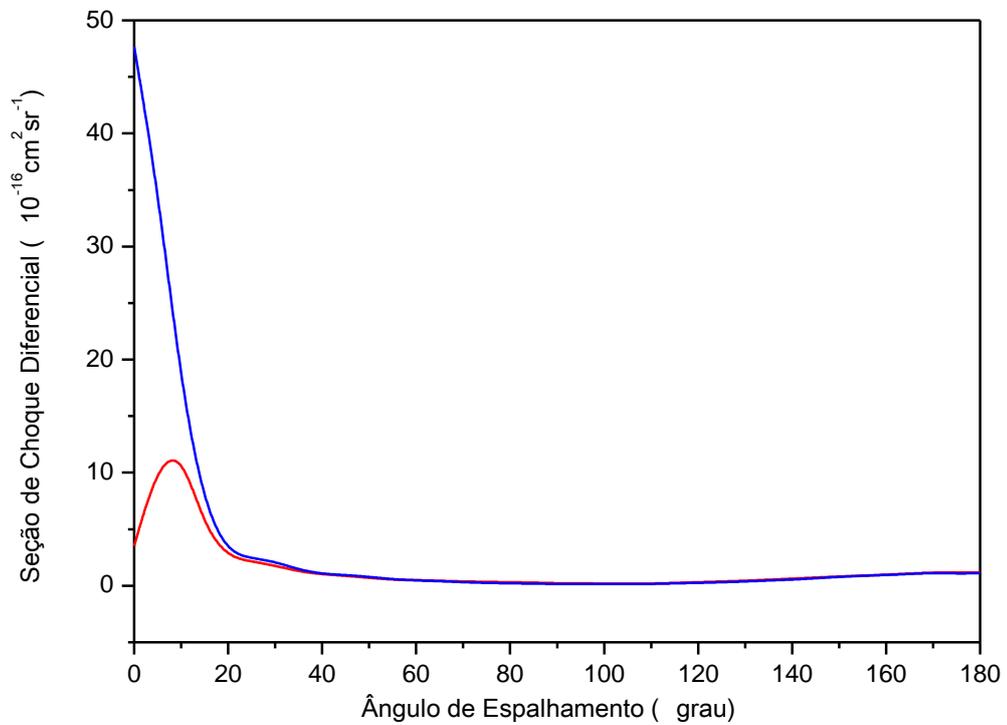


Fig.4.3.8: DCS do processo e^- -FH ($E_e = 20\text{eV}$) obtida com o método CI.

— DZV; — 6-31G.

Nota-se que, comparado aos dados experimentais [35] e valores teóricos [12, 38] para as energias de 1,2eV, 6eV e 10eV, o comportamento da DCS calculada a partir do método CI, para as duas bases atômicas e para ângulos maiores que 20°, encontra-se em boa concordância qualitativa e quantitativa. Observa-se ainda que, para ângulos menores que 20° a base 6-31G mostra, em geral, uma tendência a superestimar os valores da DCS em relação a base DZV.

4.3.3 DCS no Processo e^- -FH com a DFT

Os cálculos do potencial estático e do potencial de troca, para a função do alvo descrita com a DFT, foram realizados usando as expressões desenvolvidas a partir do método HF, conforme equações (78) e (79) do capítulo III. Nas figuras 4.3.9 a 4.3.12 são apresentados os resultados da DCS obtidos com o método DFT e com o uso das bases atômicas DZV e 6-31G e os dados experimentais disponíveis.

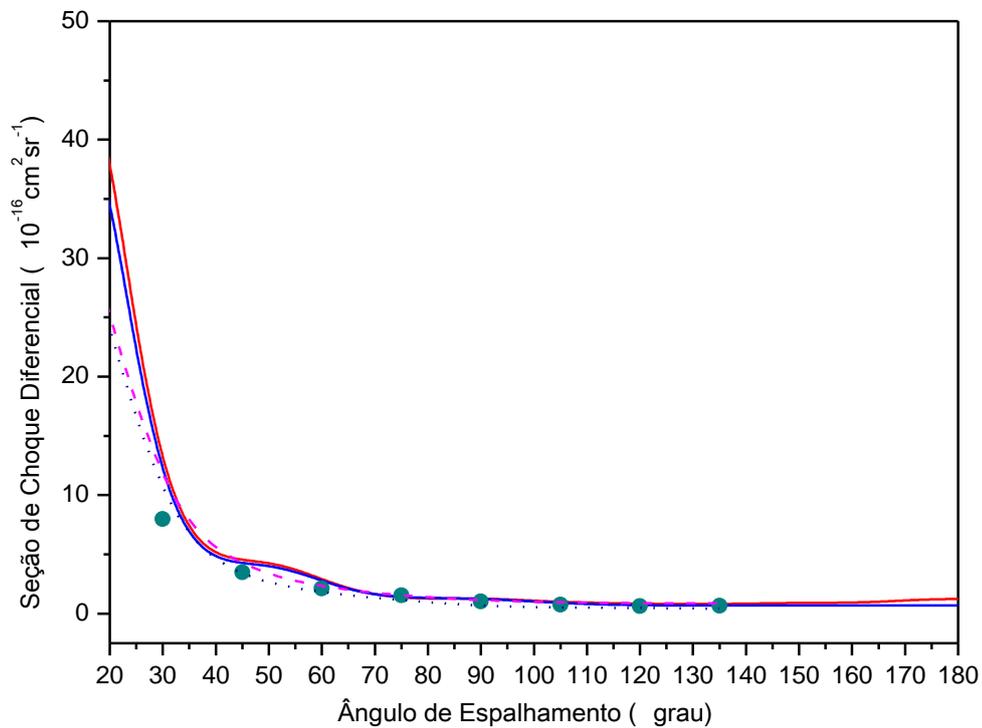


Fig.4.3.9: DCS do processo e^- -FH ($E_e = 1,2\text{eV}$) obtida com o método DFT.

— DZV; — 6-31G; ● Radle et al [37]; - - - Thümmel et al [12]; ···· Brunger e Buckman [43].

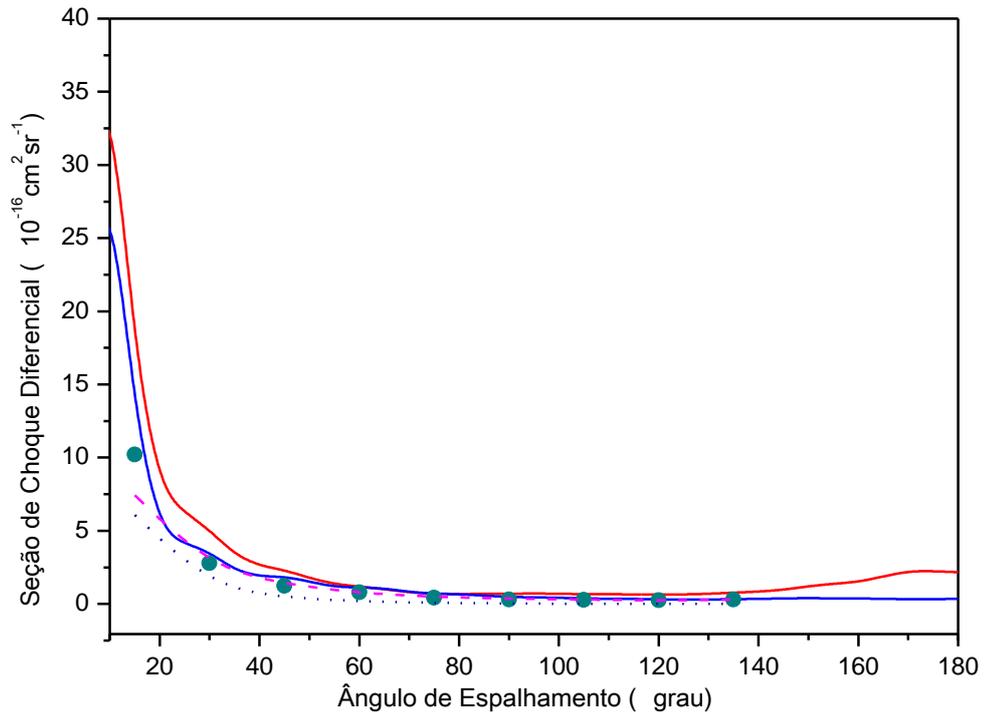


Fig.4.3.10: DCS do processo e^- -FH ($E_e = 6\text{eV}$) obtida com o método DFT.

— DZV; — 6-31G; ● Radle et al [37]; - - - Thümmel et al [12]; ···· Brunger e Buckman [43]

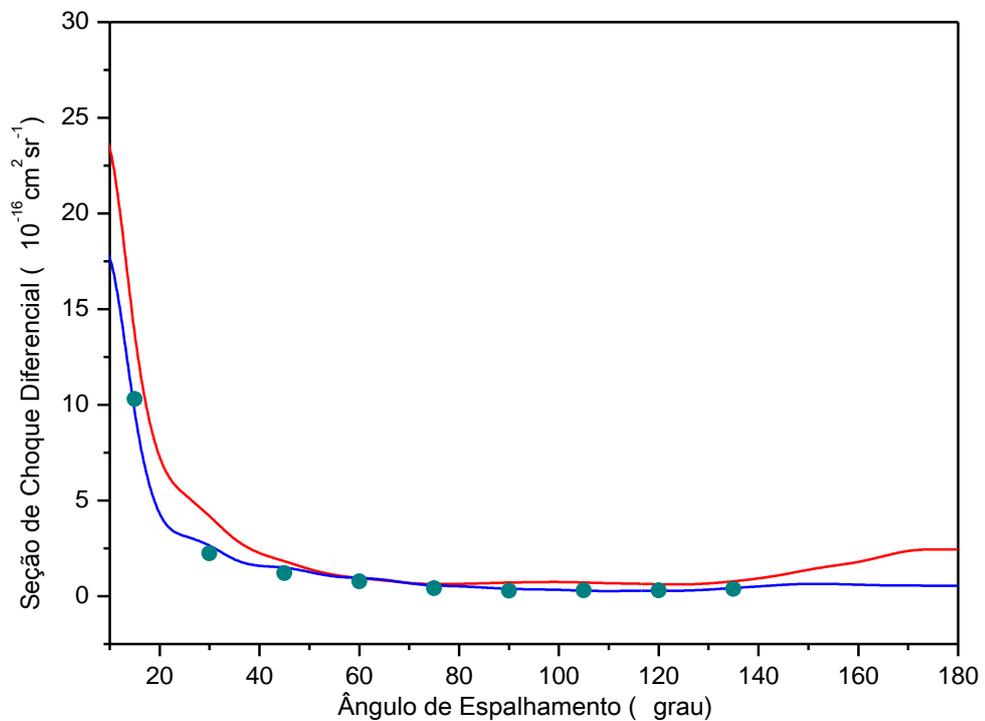


Fig.4.3.11: DCS do processo e^- -FH ($E_e = 10\text{eV}$) obtida com o método DFT.

— DZV; — 6-31G; ● Radle et al [37].

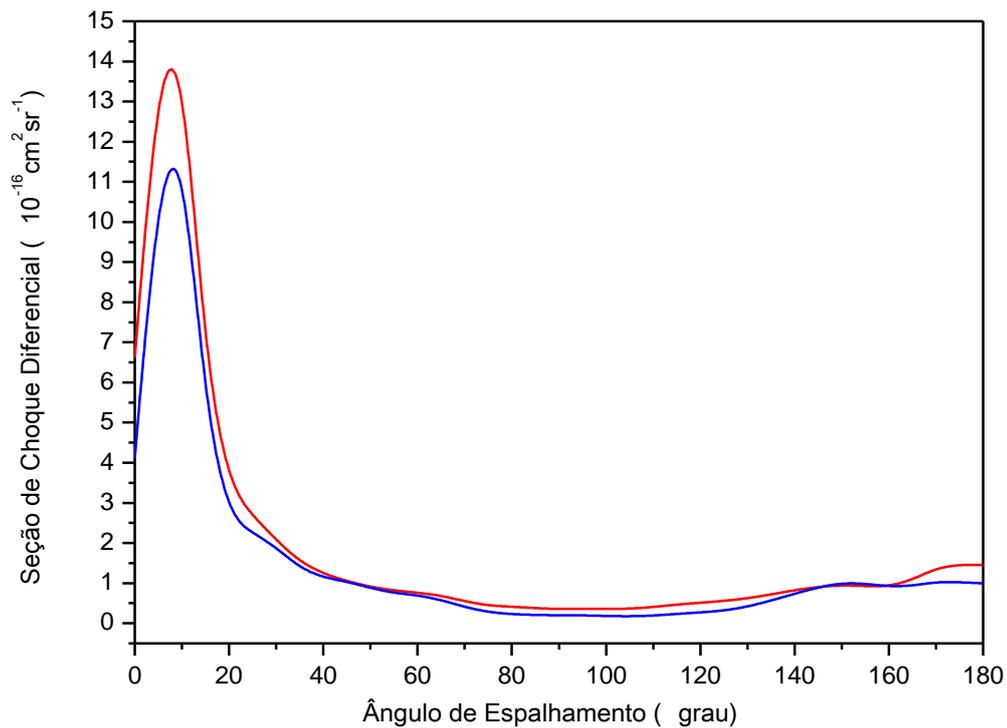


Fig.4.3.12: DCS do processo e^- -FH ($E_e = 20\text{eV}$) obtida com o método DFT.

— DZV; — 6-31G.

Observa-se que, para todos os valores de energia estudados usando o método DFT, há uma concordância qualitativa entre os valores de DCS calculados com as diferentes bases e os dados experimentais [35] para as energias de 1,2eV (fig. 4.3.9), 6eV (fig.4.3.10) e 10eV (4.3.11), bem como os resultados teóricos [12,38] para as energias de 1,2eV e 6eV.

Quantitativamente, o comportamento da DCS para a faixa estudada de energia do elétron incidente, obtido com o uso do método DFT e as duas bases, em geral aproxima-se bem dos dados experimentais e dos resultados teóricos disponíveis. Observamos que as bases DZV e 6-31G representam bem o comportamento da DCS em relação tanto aos dados experimentais como aos resultados teóricos, para as energias de 1,2eV (fig. 4.3.9) e 6eV (fig.4.3.10), assim como em relação aos dados experimentais para a energia de 10eV; pode-se ainda notar que, em geral, a base 6-31G apresenta melhor resultado para os três valores de energia. Quanto a 20eV (fig.4.3.12), não dispomos de dados de outros autores para comparação.

4.3.4 Alvo FH descrito com Base DZV

Nas figuras 4.3.13 a 4.3.16 são apresentados os resultados para a seção de choque diferencial obtidas com a base atômica DZV para os métodos HF, CI e DFT junto com os dados experimentais e teóricos disponíveis.

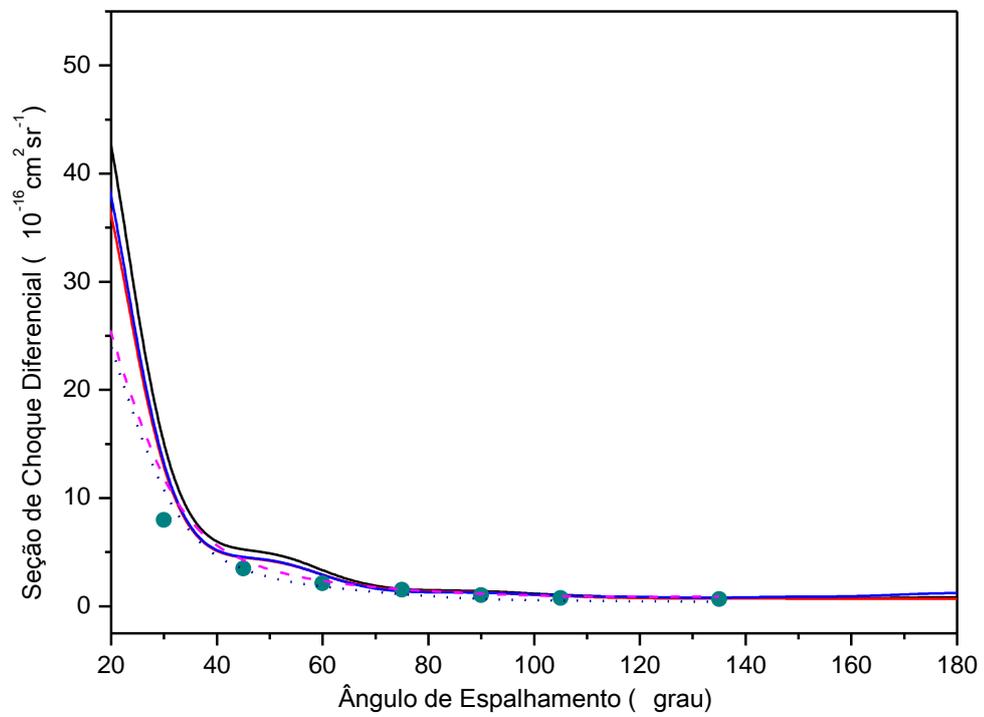


Fig.4.3.13: DCS do processo e^- -FH($E_0 = 1,2\text{eV}$) obtida com a base DZV.

— HF, — CI, — DFT, ● Radle et al [37]; - - - Thümmel et al [12]; ····· Brunger e Buckman [43].

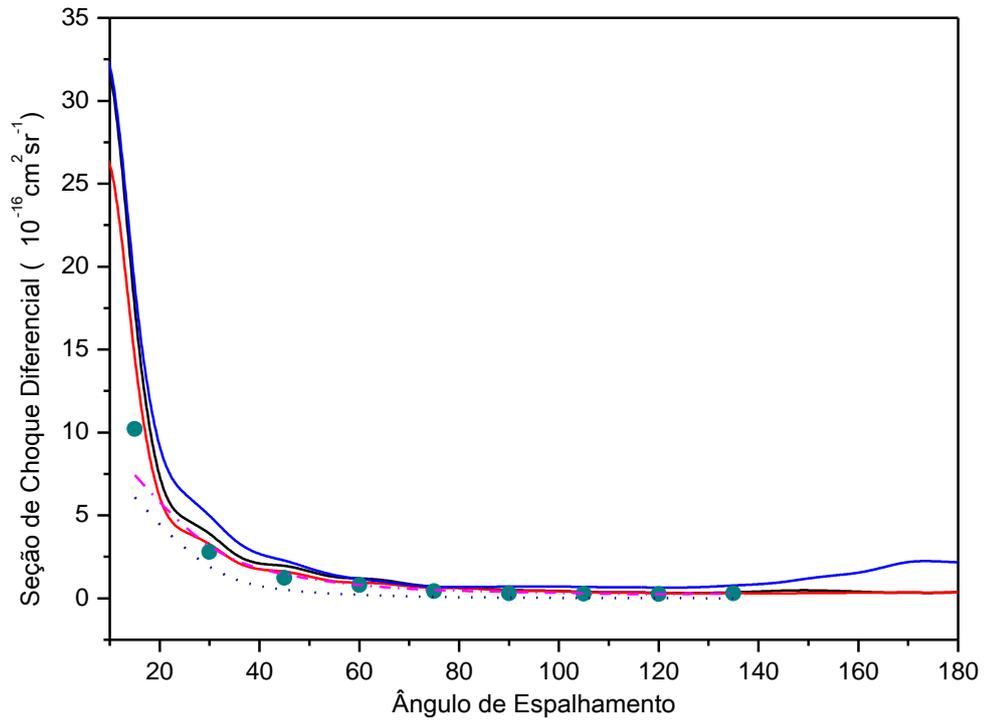


Fig.4.3.18: DCS do processo e^- -FH ($E_e = 6\text{eV}$) obtida com a base DZV.

— HF, — CI, — DFT, ● Radle et al [37]; - - - Thümmel et al [12]; ···· Brunger e Buckman [43].

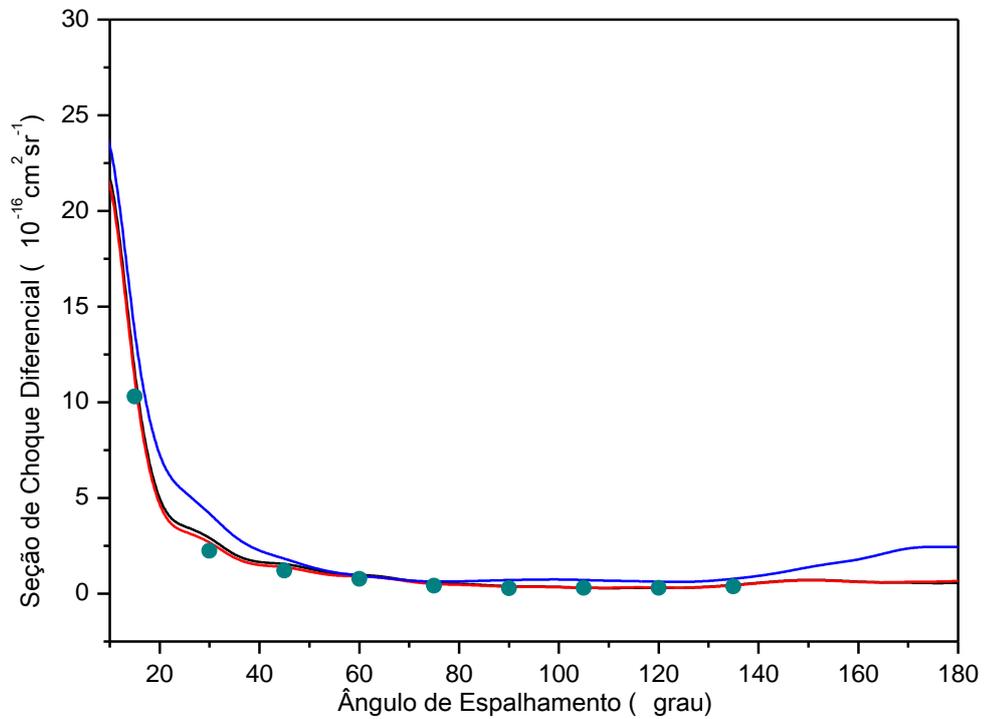


Fig.4.3.19: DCS do processo e^- -FH ($E_e = 10\text{eV}$) obtida com a base DZV.

— HF; — CI; — DFT; ● Radle et al [37].

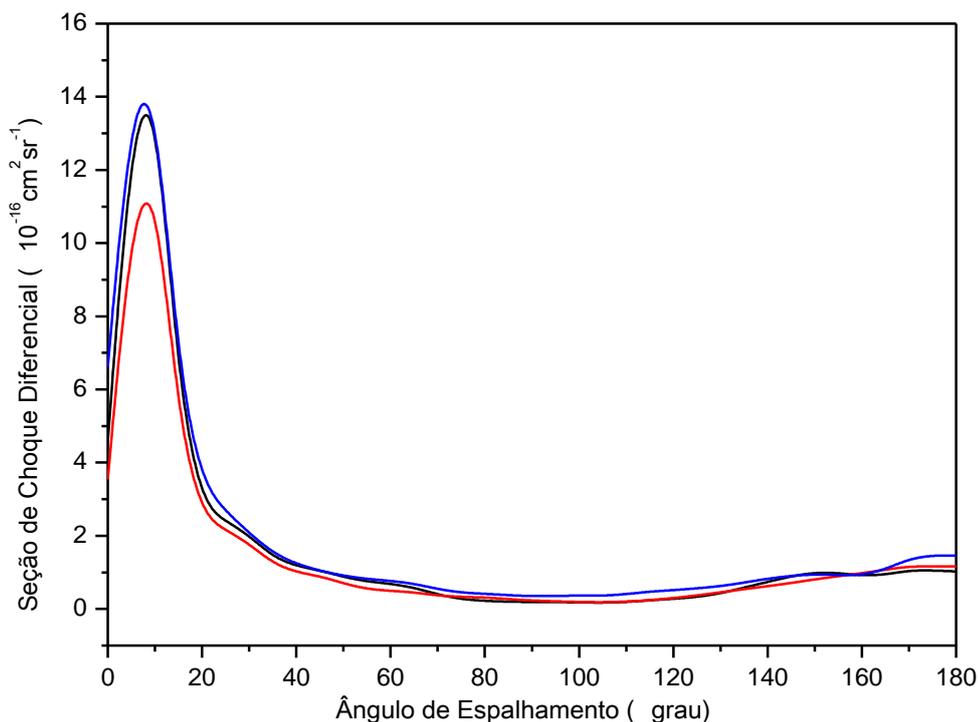


Fig.4.3.20: DCS do processo e^- -FH($E_e = 20\text{eV}$) obtida com a base atômica DZV.

— HF; — CI; — DFT.

Os nossos resultados revelam que a DCS obtida com a base atômica DZV, a partir dos métodos HF, CI e DFT, apresenta comportamento similar para as energias estudadas mostrando boa concordância com os valores teóricos [12, 38] e dados experimentais [35] para as energias de 1,2eV (fig.4.3.13), 6eV (fig.4.3.14) e 10eV (fig.4.3.15) sendo que, no geral para essas energias, o CI apresenta melhor concordância. Para a energia que não dispomos de outros resultados (20eV), os métodos HF e DFT apresentam valores de DCS maiores que o CI.

4.3.5 Alvo FH descrito com Base 6-31G

Nas figuras 4.3.17 a 4.3.20 são apresentados nossos resultados para a seção de choque diferencial obtidos com a base atômica 6-31G e uso dos métodos HF, CI e DFT junto com os dados experimentais e teóricos disponíveis.

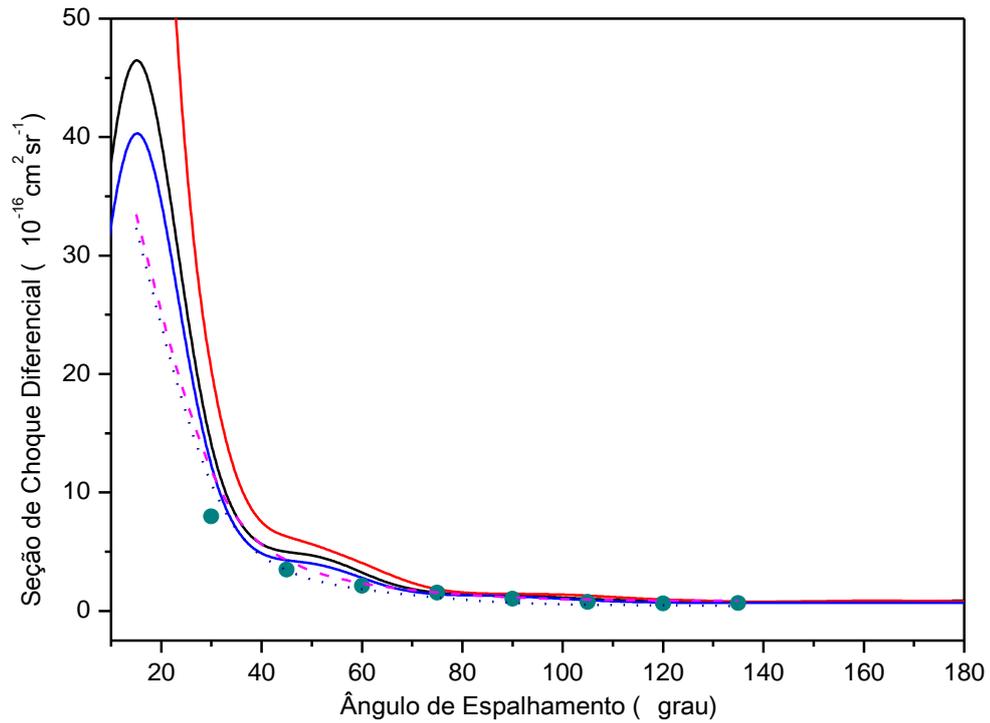


Fig.4.3.21: DCS do processo e^- -FH ($E_e = 1,2\text{eV}$) obtida com a base 6-31G.

— HF, — CI, — DFT, ● Radle et al [37]; - - - Thümmel et al [12]; ···· Brunger e Buckman [43].

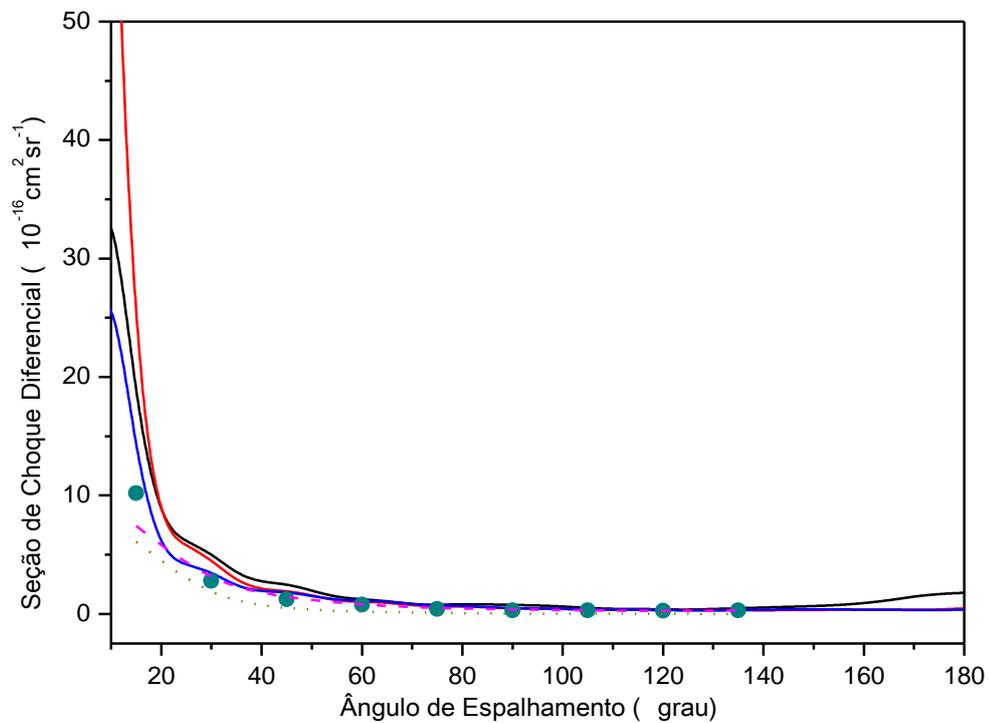


Fig.4.3.18: DCS do processo e^- -FH ($E_e = 6\text{eV}$) obtida com a base 6-31G.

— HF, — CI, — DFT, ● Radle et al [37]; - - - Thümmel et al [12]; ···· Brunger e Buckman [43].

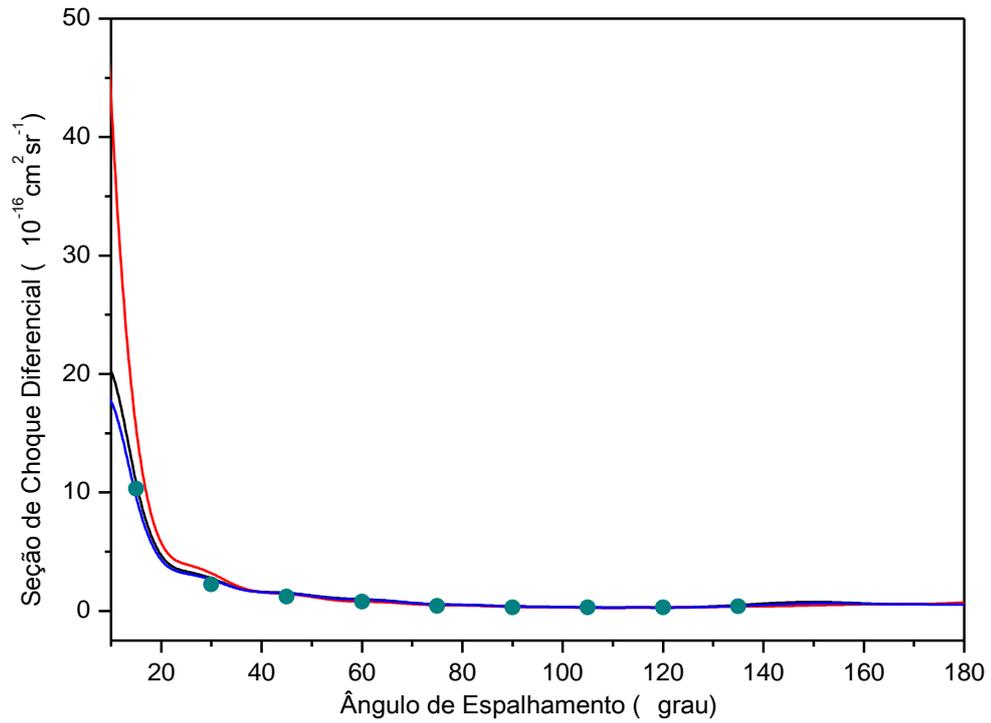


Fig.4.3.23: DCS do processo e^- -FH ($E_e = 10\text{eV}$) obtida com a base 6-31G.

— HF; — CI; — DFT; ● Radle et al [37].

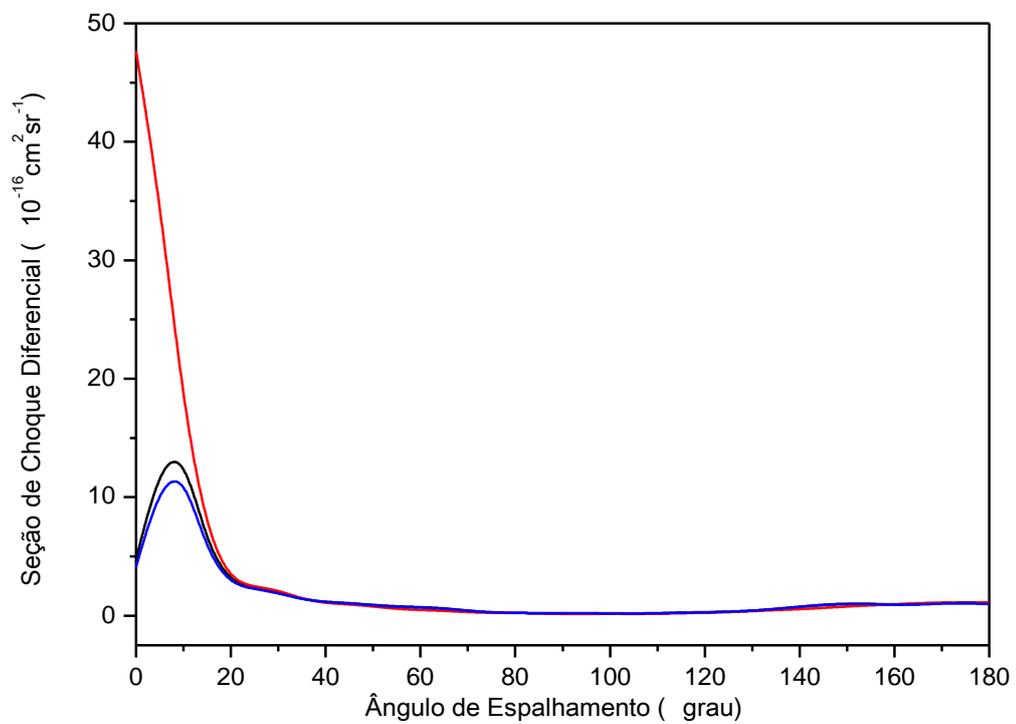


Fig.4.3.24: DCS do processo e^- -FH ($E_e = 20\text{eV}$) obtida com a base 6-31G.

— HF; — CI; — DFT.

A observação dos nossos resultados mostra comportamento similar da seção de choque diferencial obtida com os três métodos, para as energias estudadas apresentando, em geral, boa concordância com os resultados teóricos e dados experimentais disponíveis. Para as energias de 1,2eV (4.3.17), 6eV(4.3.18) e 10eV (4.3.19), a DCS obtida com o método DFT mostra melhor concordância com os resultados teóricos [12, 38] e os dados experimentais [35] disponíveis. Nota-se ainda que, para todas as energias, o CI apresenta valores de DCS maiores que aqueles obtidos com o HF e o DFT.

4.4 Espalhamento e^- - LiH

A molécula HLi possui valor experimental para a distância de equilíbrio de 3,0150 u.a. [34] e possui 4 elétrons distribuídos na configuração eletrônica $[1s^2, 2s^2]$. Essa molécula vem sendo cada vez mais estudada, principalmente nos últimos anos. Além de sua importância na cosmologia observacional, já que é uma das únicas espécies moleculares disponíveis que, dado o seu alto momento de dipolo permanente 5,88 D pode interagir com a radiação cósmica de fundo [44,45]. Ela também está sendo estudada, em estado sólido, como um potencial agente de armazenamento e transporte de hidrogênio, susceptível de desempenhar um papel chave no desenvolvimento da “economia do hidrogênio” [45]. No entanto, poucos estudos estão disponíveis para espalhamento e^- -LiH para baixas energias [46] e não foram encontrados valores para a seção de choque diferencial na faixa de energia estudada neste trabalho.

A energia total desta molécula, que obtivemos com os métodos e bases usados, encontra-se na tabela 4.4, além do valor experimental.

Base	E_{HF} (u.a)	E_{CI} (u.a)	E_{DFT} (u.a)
DZV (14s, 4p) / [5s, 2p]	-7,980747	-7,999289	-8,067725
6-31G (14s, 4p) / [3s, 1p]	-7,979274	-7,998570	-8,066863
Limite HF [41]	-7,987313		
Energia Experimental [41]	-8,0705		

Tabela 4.4 - Energia total da molécula LiH.

Objetivando comparar os resultados obtidos para duas bases atômicas, para cada método em estrutura eletrônica usado para estudar o processo de espalhamento, nas três próximas subseções serão apresentadas, para as energias do elétron incidente na faixa de 5eV a 30eV, os resultados para a seção de choque diferencial calculados a partir dos métodos HF, CI e DFT.

Com o fim de verificar como os métodos usados se comportam com a mudança da base atômica, nas três últimas subseções serão apresentados, para as energias de incidência de 5eV, 10eV, 20eV e 30eV, os resultados da seção de choque diferencial utilizando as bases atômicas DZV e 6-31G.

Os orbitais moleculares, expandidos em ondas parciais, em geral apresentaram uma excelente normalização (0,99 a 0,9999); com cinco interações foi alcançada a convergência do processo iterativo realizado pelo SVIM para todas as bases e todos os valores de energia do elétron incidente estudados.

4.4.1 DCS no Processo e^- -LiH com o Método Hartree-Fock

Nas figuras 4.4.1 a 4.4.4 são apresentados nossos resultados da DCS obtidos com o método HF, e com o uso das bases atômicas DZV e 6-31G.

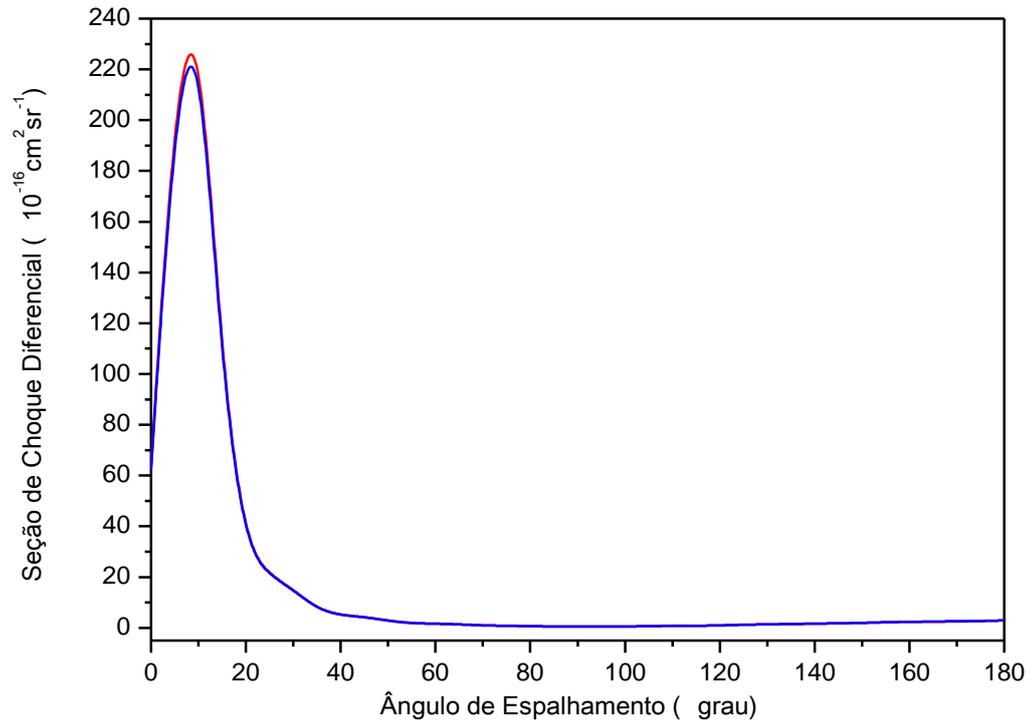


Fig.4.4.1: DCS do processo e^-LiH ($E_e = 5eV$) obtida com o método HF.

— DZV; — 6-31G.

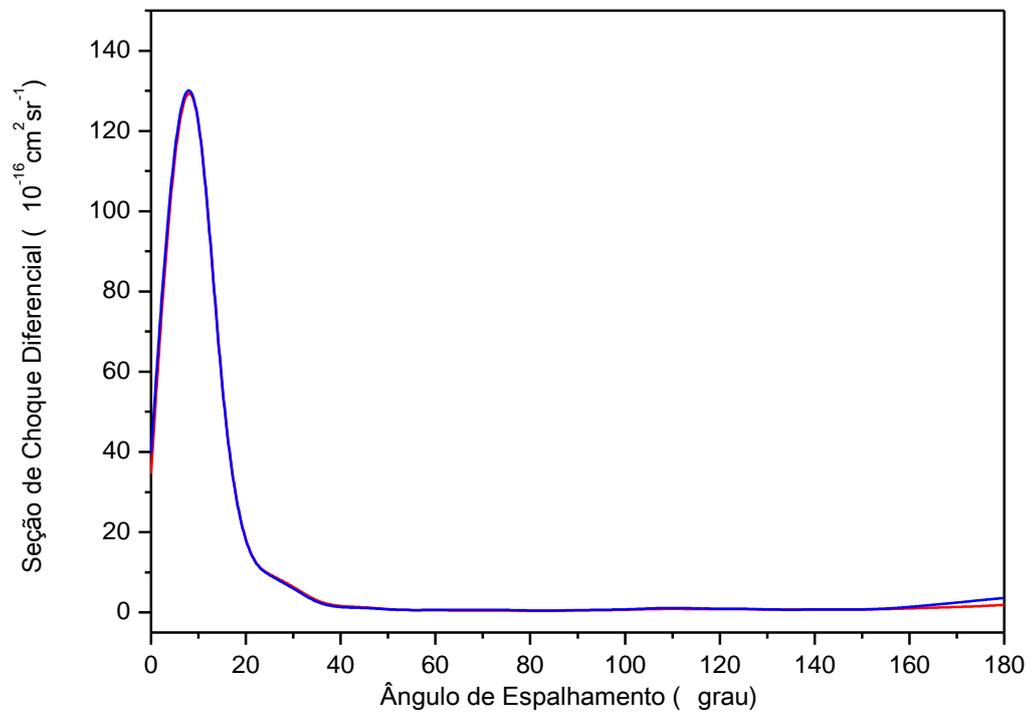


Fig.4.4.2: DCS do processo e^-HLi ($E_e = 10eV$) obtida com o método HF.

— DZV; — 6-31G.

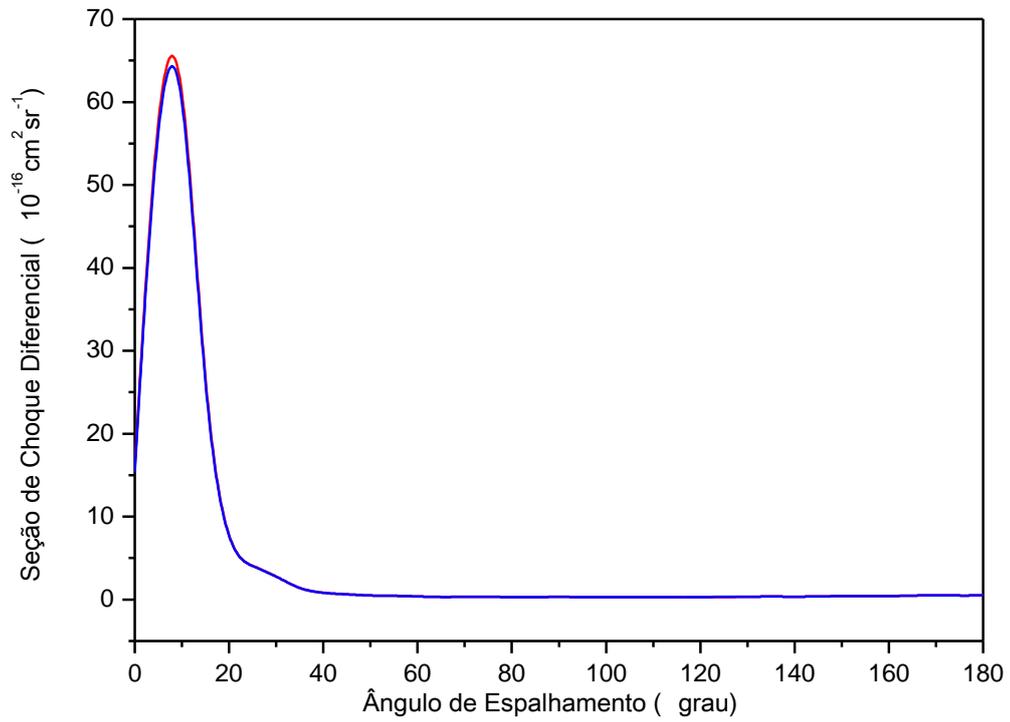


Fig.4.4.3: DCS do processo e^- -HLi ($E_e = 20\text{eV}$) obtida com o método HF.

— DZV; — 6-31G.

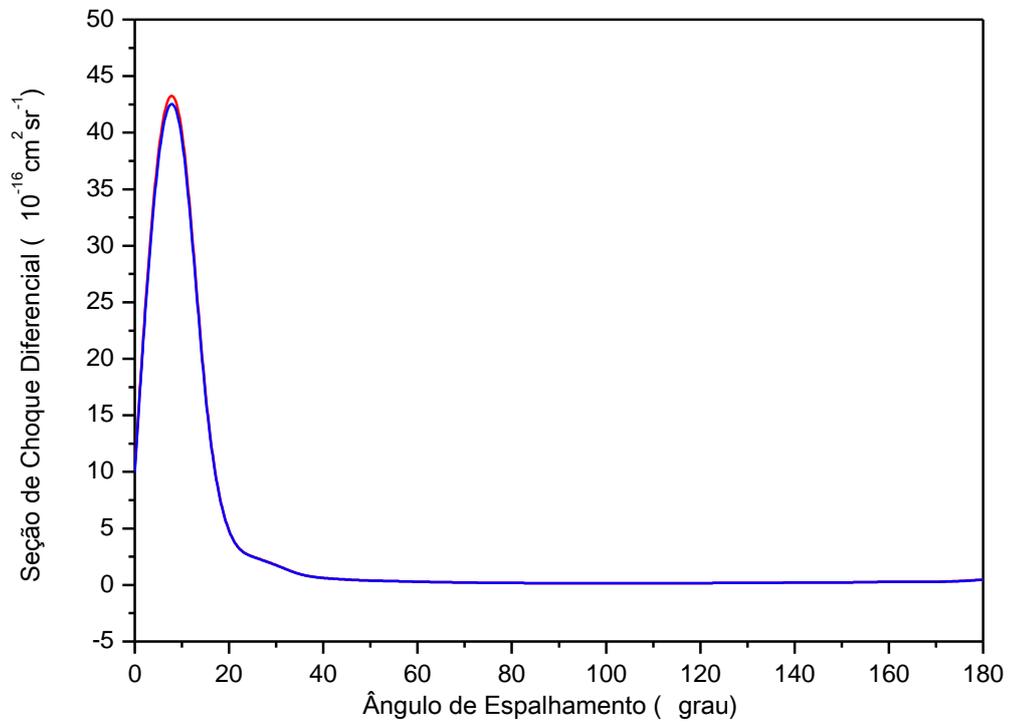


Fig.4.4.4: DCS do processo e^- -HLi ($E_e = 30\text{eV}$) obtida com o método HF.

— DZV; — 6-31G.

Observa-se que a DCS obtida com o método HF, e com o uso das bases atômicas DZV, 6-31G não muda seu comportamento qualitativo e quantitativo.

4.4.2 DCS no Processo e^- -HLi com o Método CI

Nas figuras 4.4.5 a 4.4.8 são apresentados nossos resultados da DCS obtidos com o método CI, e com o uso das bases atômicas DZV e 6-31G. No cálculo CI foram usadas 190 CSF para a base DZV e 190 CSF para a base 6-31G.

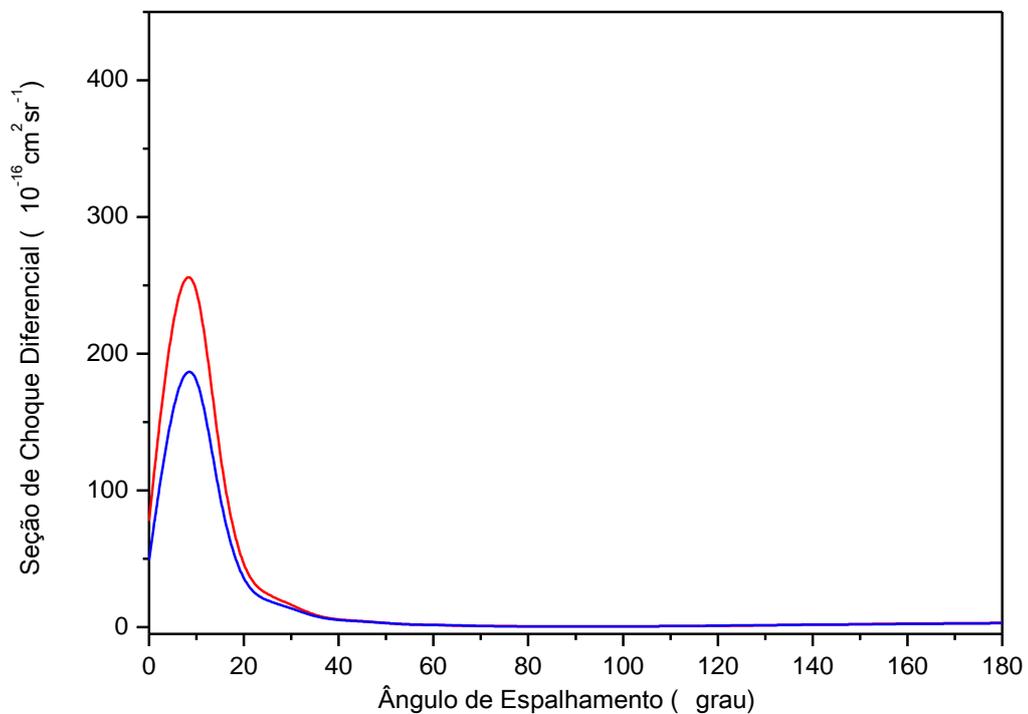


Fig.4.4.5: DCS do processo e^- -LiH ($E_e = 5\text{eV}$) obtida com o método CI.

— DZV; — 6-31G.

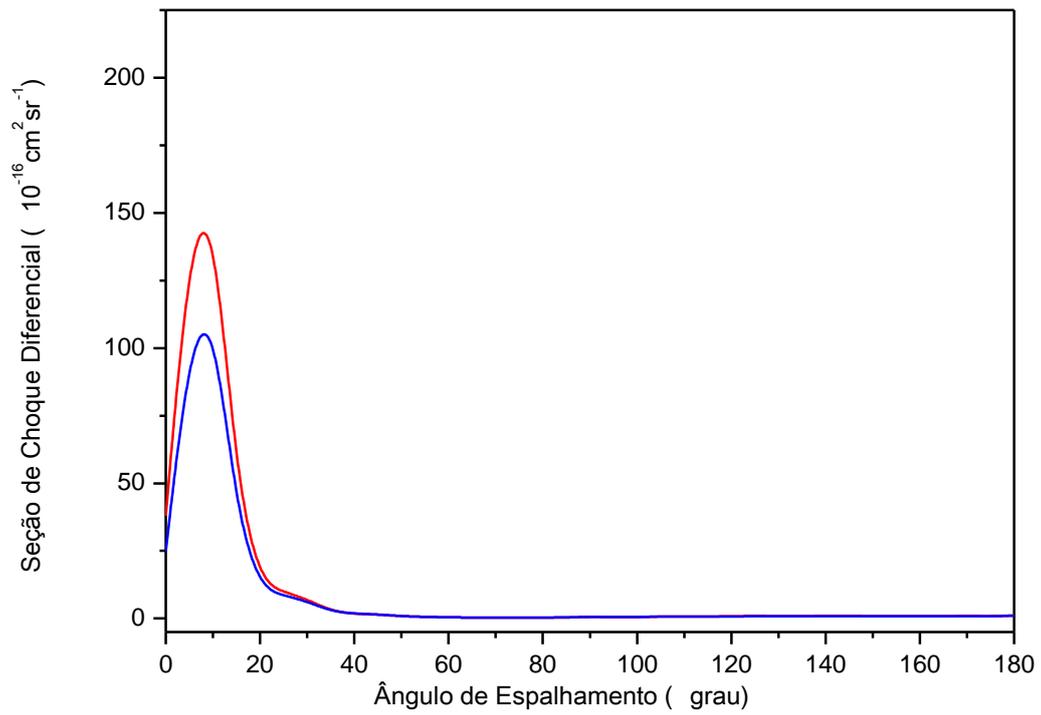


Fig.4.4.6: DCS do processo e^- -LiH ($E_e = 10\text{eV}$) obtida com o método CI.

— DZV; — 6-31G.

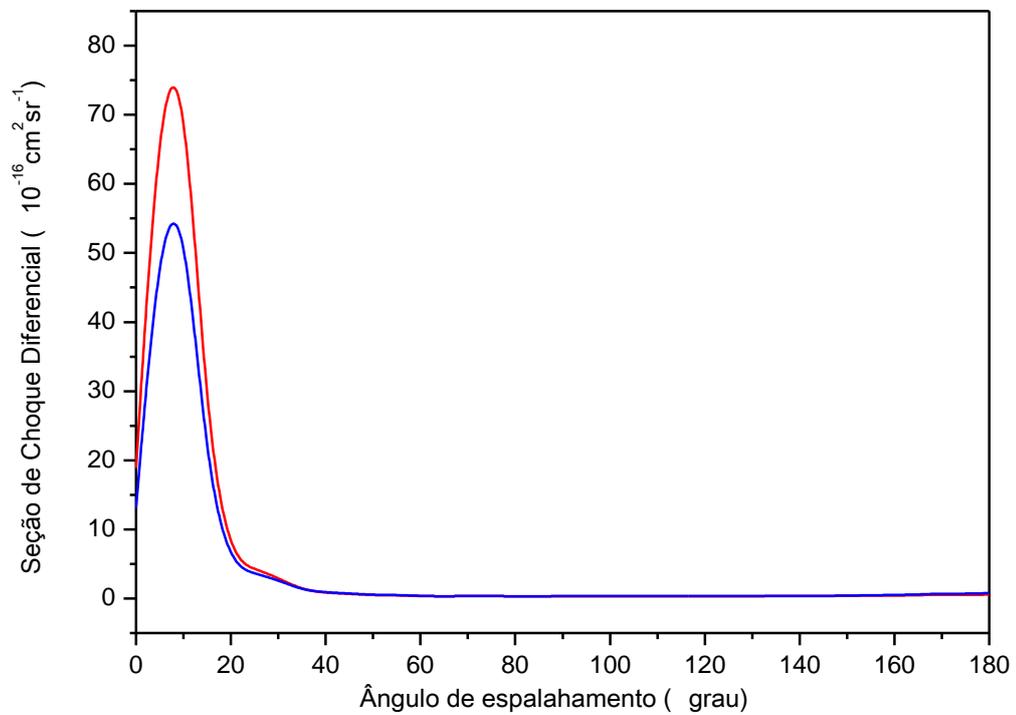


Fig.4.4.7: DCS do processo e^- -LiH ($E_e = 20\text{eV}$) obtida com o método CI.

— DZV; — 6-31G.

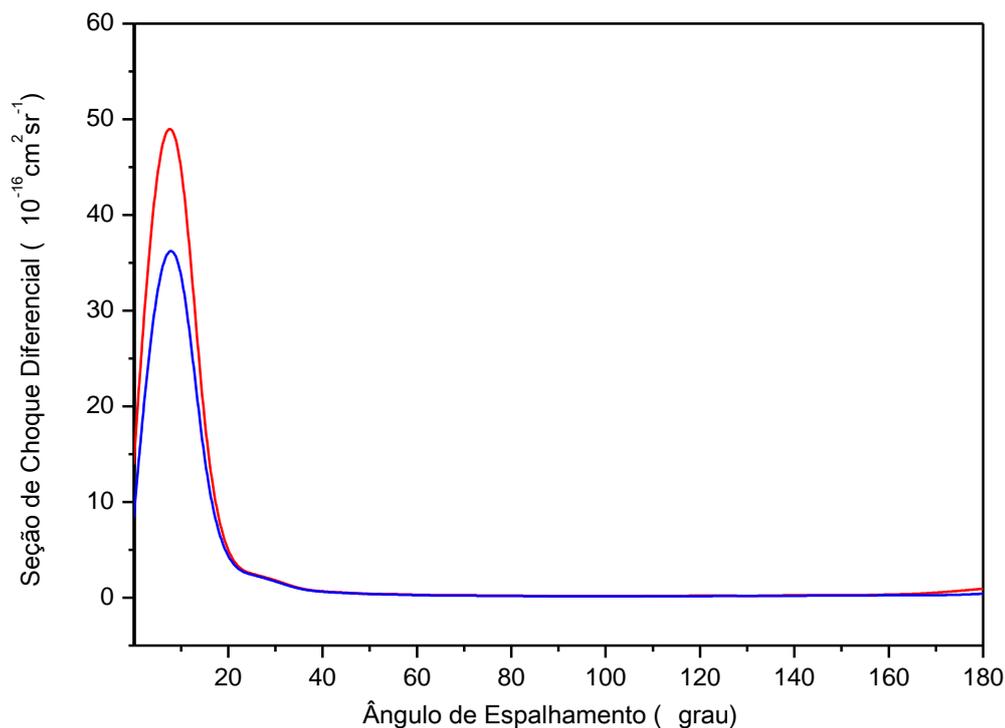


Fig.4.4.8: DCS do processo e^- -LiH ($E_e = 30\text{eV}$) obtida com o método CI.

— DZV; — 6-31G.

Nota-se em toda faixa de energia estudada e ângulos maiores que 30° , uma concordância qualitativa e também quantitativa entre os resultados da DCS obtidos com o método CI, para as bases atômicas DZV e 6-31G. Para ângulos menores que 20° nota-se que a base 6-31G apresenta valores menores que os obtidos com a outra base.

4.4.3 DCS no Processo e^- -LiH com a DFT

Os cálculos do potencial estático e o potencial de troca, para a função do alvo descrita com a DFT, foram realizados usando as expressões desenvolvidas a partir do método HF, conforme equações (78) e (79) do capítulo III. Nas figuras 4.4.9 a 4.4.12 são apresentados nossos resultados da DCS obtidos com o método DFT, e com o uso das bases atômicas DZV e 6-31G.

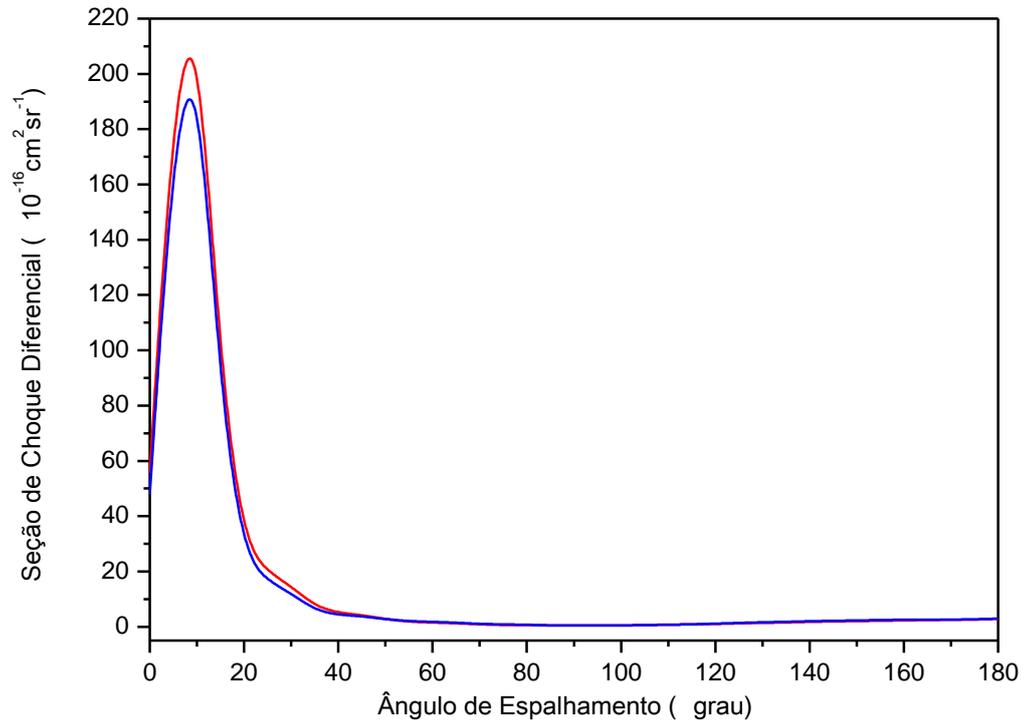


Fig.4.4.9: DCS do processo e^- -LiH ($E_e = 5\text{eV}$) obtida com o método DFT.

— DZV; — 6-31G.

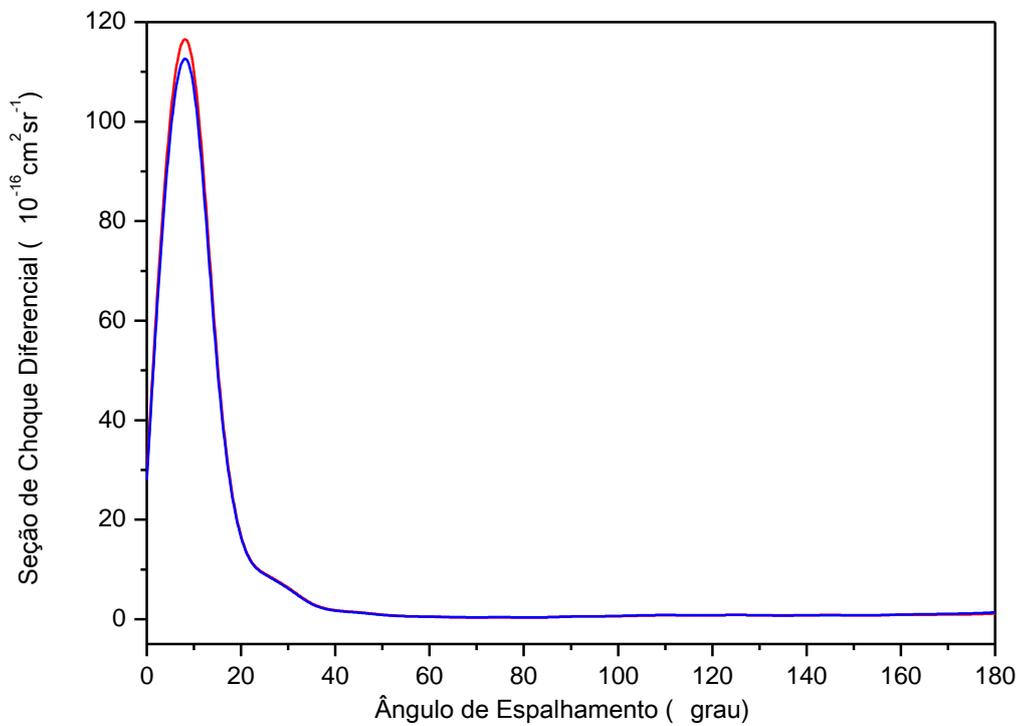


Fig.4.4.10: DCS do processo e^- -LiH ($E_e = 10\text{eV}$) obtida com o método DFT.

— DZV; — 6-31G.

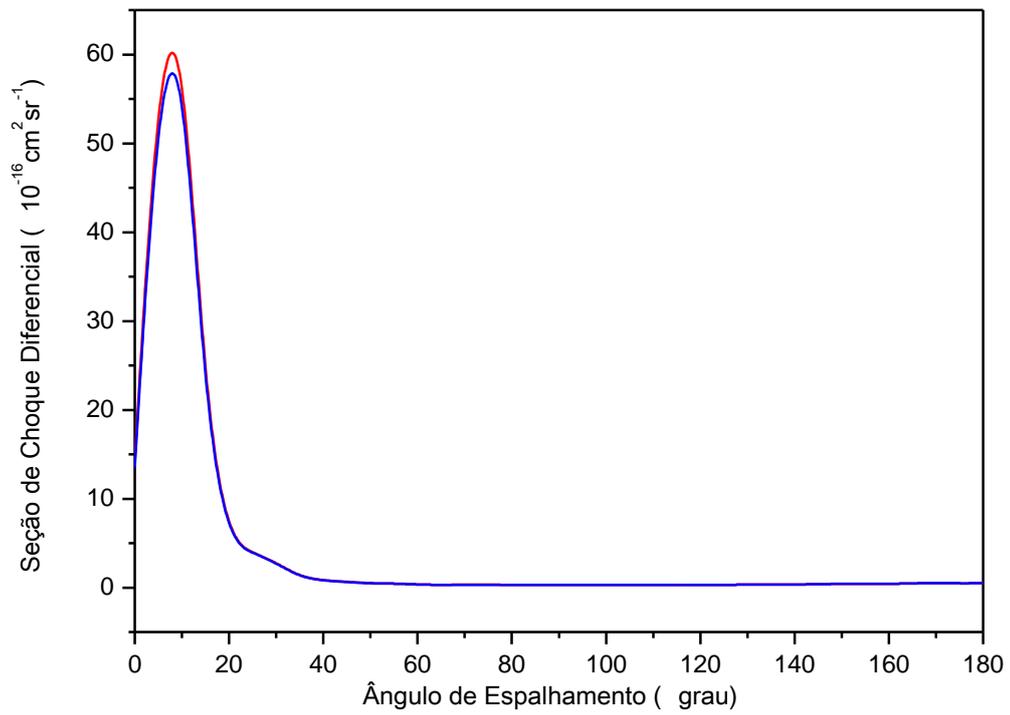


Fig.4.4.11: DCS do processo e^- -LiH ($E_e = 20\text{eV}$) obtida com o método DFT.

— DZV; — 6-31G.

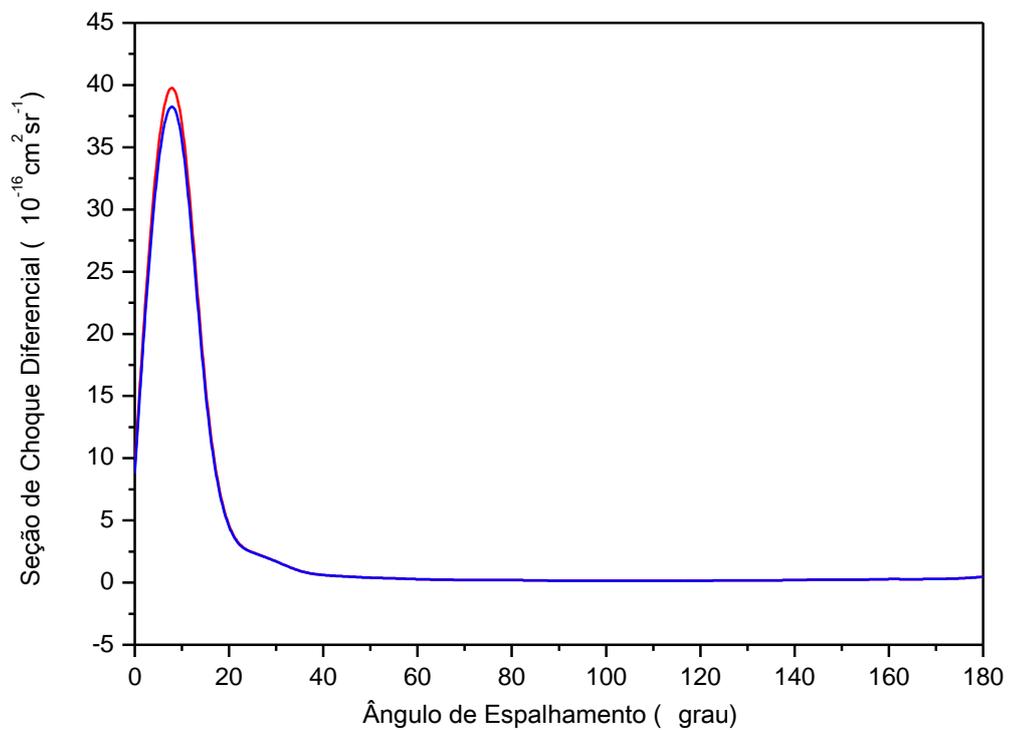


Fig.4.4.12: DCS do processo e^- -LiH ($E_e = 30\text{eV}$) obtida com o método DFT.

— DZV; — 6-31G.

Qualitativamente, observa-se que para os valores de energia estudados o comportamento da DCS, obtida com o uso do método DFT e as duas bases, concorda entre si. Quantitativamente, para ângulos em torno de 10° a DZV apresenta valores de DCS maiores e valores iguais para o restante da faixa angular.

4.4.4 Alvo LiH descrito com Base DZV

Nas figuras 4.4.13 a 4.4.16 são apresentados nossos resultados para a seção de choque diferencial obtidas com a base atômica DZV para os métodos HF, CI e DFT.

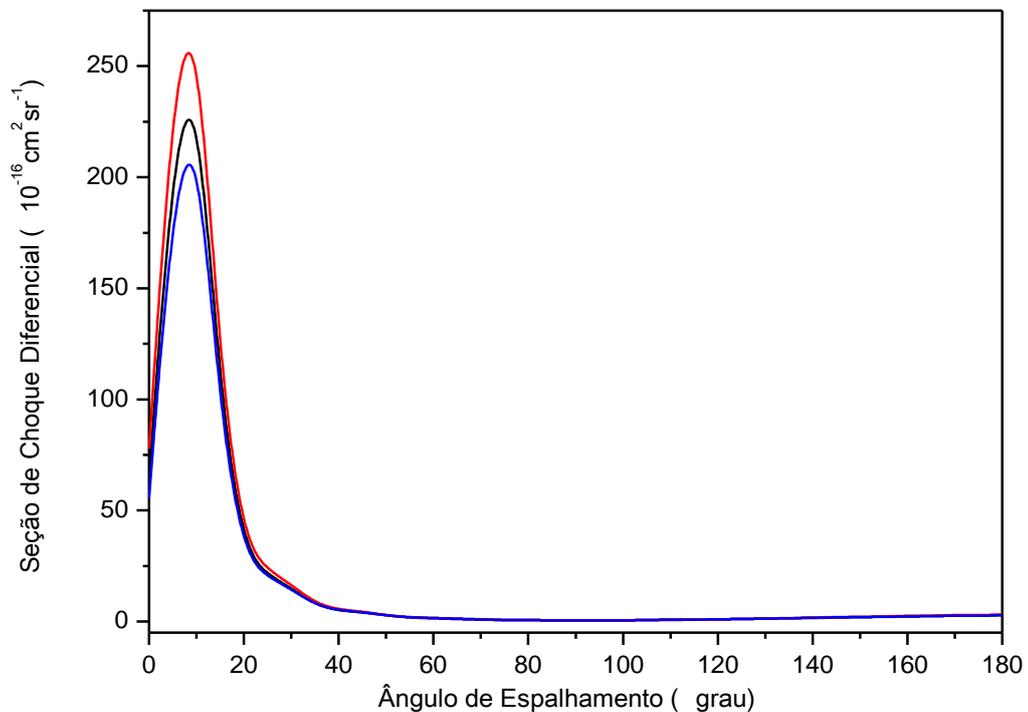


Fig.4.4.17: DCS do processo e^- -LiH ($E_0 = 5\text{eV}$) obtida com a base DZV.

— HF; — CI; — DFT.

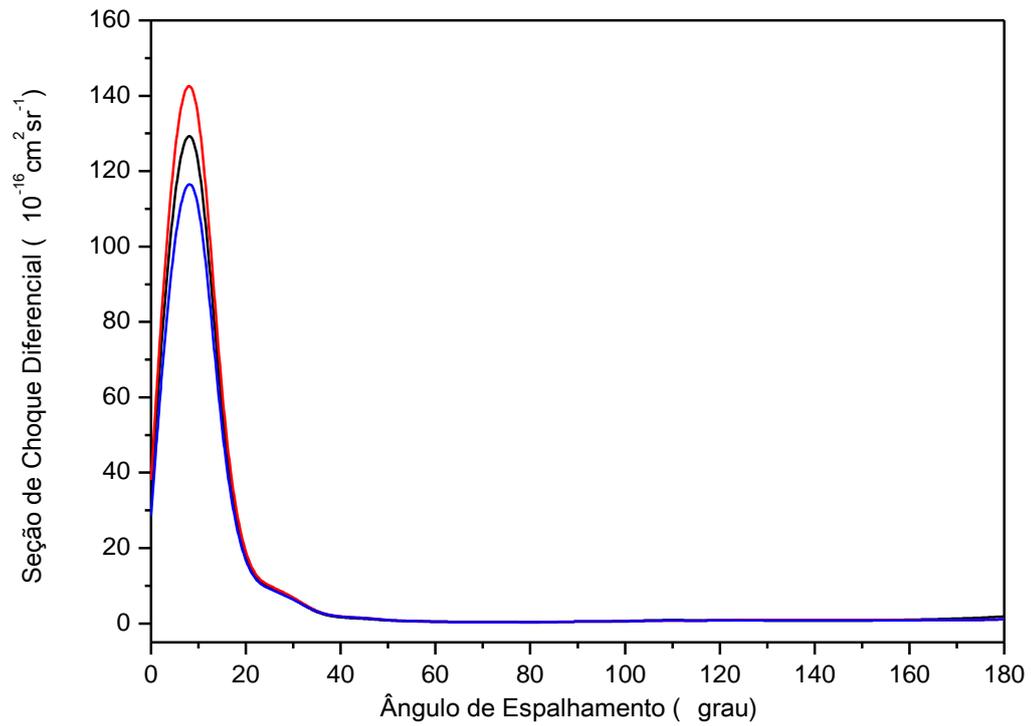


Fig.4.4.18: DCS do processo e^- -LiH ($E_e = 10\text{eV}$) obtida com a base DZV.

— HF; — CI; — DFT.

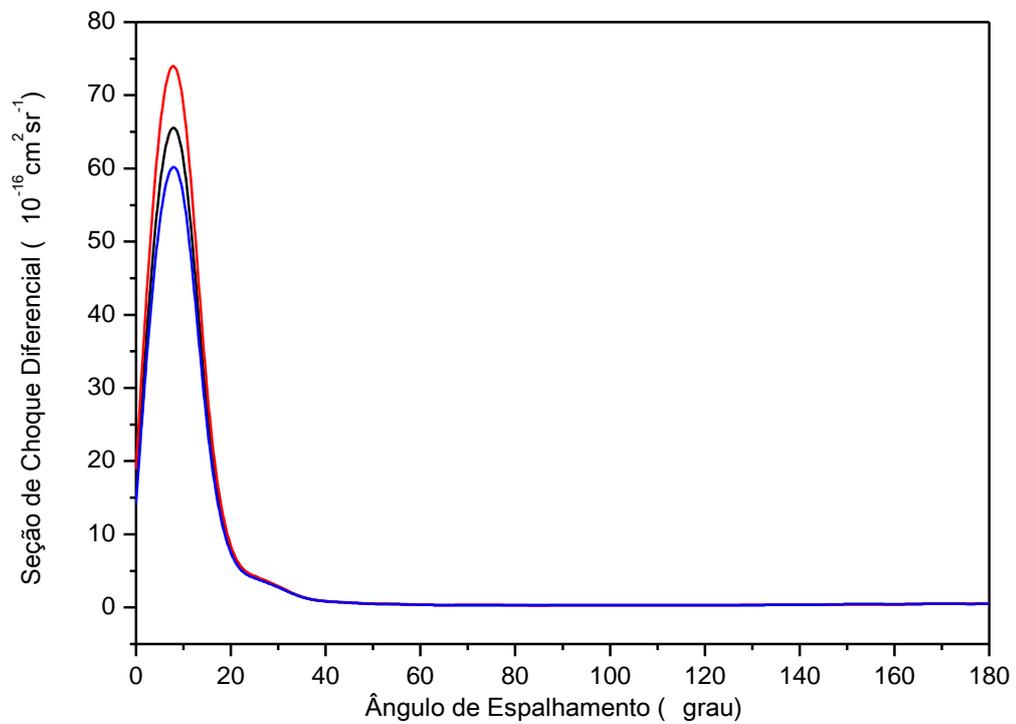


Fig.4.4.19: DCS do processo e^- -LiH ($E_e = 20\text{eV}$) obtida com a base DZV.

— HF; — CI; — DFT.

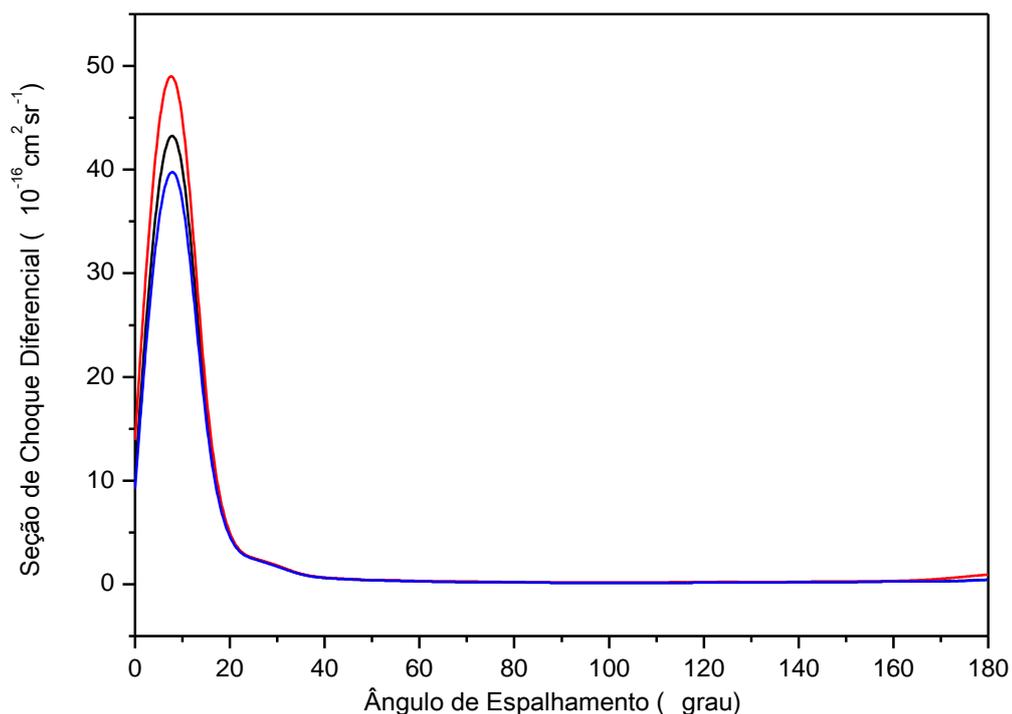


Fig.4.4.20: DCS do processo e^- -LiH ($E_e = 30\text{eV}$) obtida com a base DZV.

— HF; — CI; — DFT.

Os resultados revelam que a DCS obtida com a base atômica DZV, para os métodos HF, CI e DFT, não muda o seu comportamento qualitativo e quantitativo, mostrando apenas uma leve diferença em seu valor para ângulos em torno de 15° onde o resultado obtido com o CI tem um maior pico seguido do obtido com o HF e por fim com o DFT.

4.4.5 Alvo LiH descrito com Base 6-31G

Nas figuras 4.4.17 a 4.4.20 são apresentados os resultados para a seção de choque diferencial obtidos com a base atômica 6-31G a partir dos métodos HF, CI e DFT.

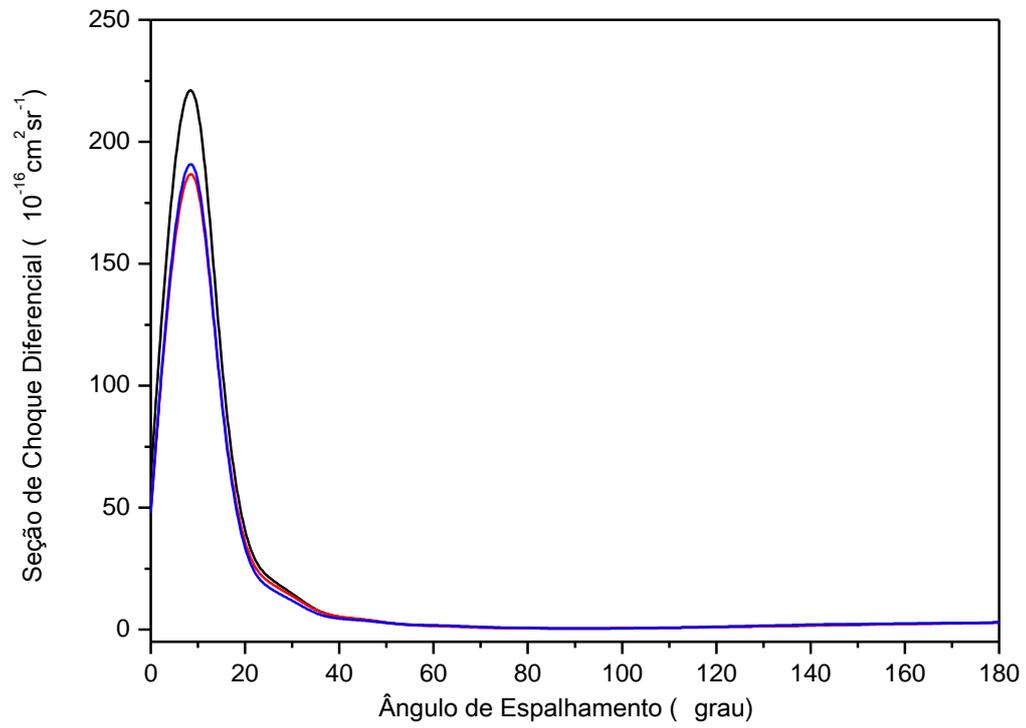


Fig.4.4.21: DCS do processo e^- -LiH ($E_e = 5\text{eV}$) obtida com a base 6-31G.

— HF; — CI; — DFT.

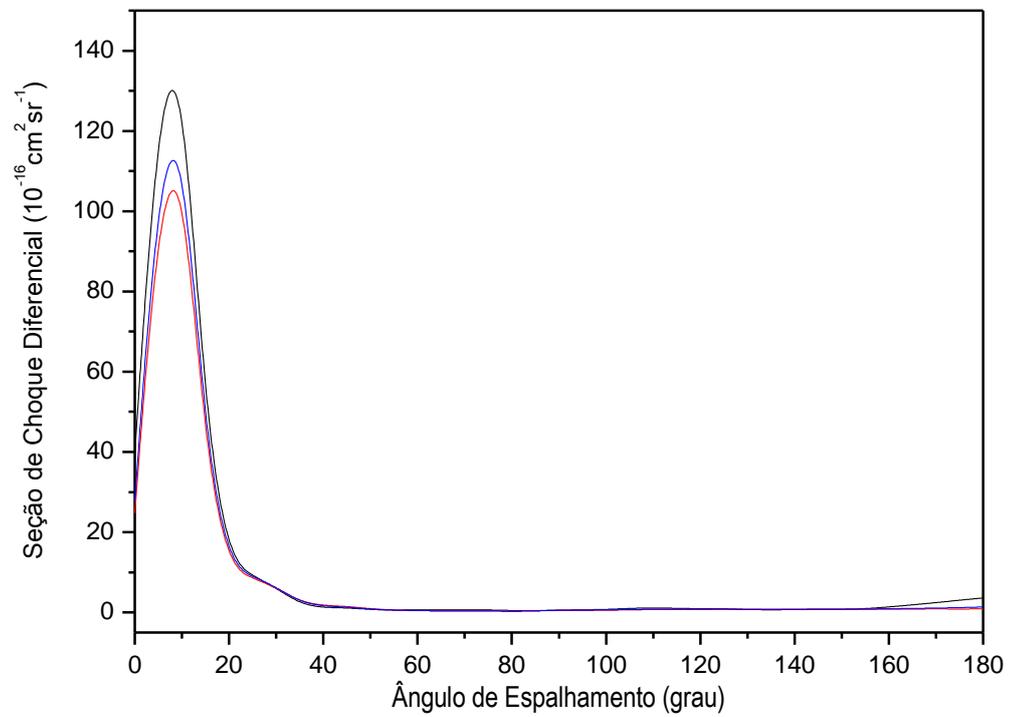


Fig.4.4.23: DCS do processo e^- -LiH ($E_e = 20\text{eV}$) obtida com a base 6-31G.

— HF; — CI; — DFT.

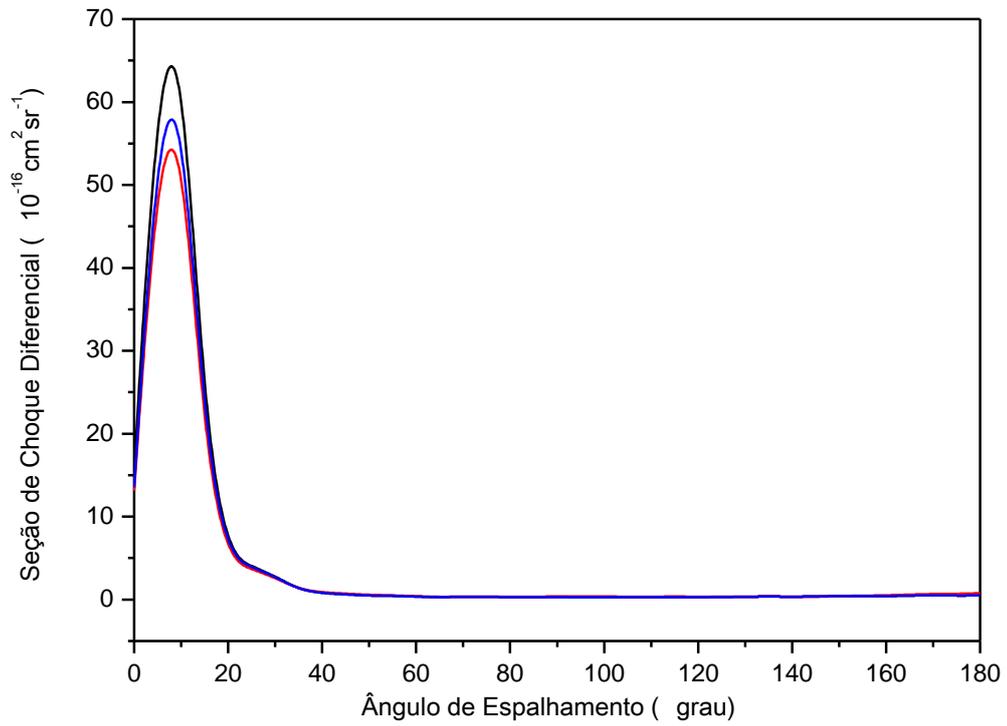


Fig.4.4.23: DCS do processo e^- -LiH ($E_e = 20\text{eV}$) obtida com a base 6-31G.

— HF; — CI; — DFT.

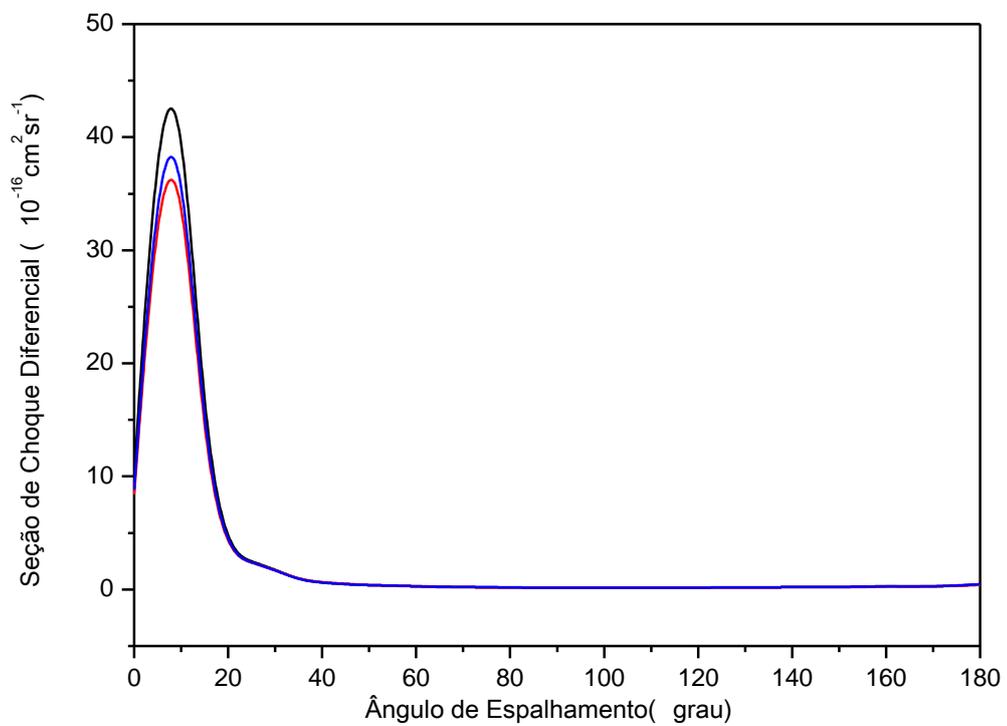


Fig.4.4.24: DCS do processo e^- -LiH ($E_e = 30\text{eV}$) obtida com a base 6-31G.

— HF; — CI; — DFT.

Nota-se em geral uma boa concordância qualitativa entre os resultados da DCS obtidos com a base atômica 6-31G para os métodos HF, CI e DFT.

Quanto à análise quantitativa, para ângulos em torno de 15° o resultado obtido com o HF tem um maior pico seguido do método DFT e por fim o CI, enquanto para o restante da faixa angular há igualdade entre a DCS obtida com os três métodos.

Capítulo V

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho investigamos a dependência do cálculo da seção de choque diferencial (DCS) com a descrição do alvo realizada pelos métodos Hartree-Fock (HF), Interação de Configurações (CI), e Teoria do Funcional Densidade (DFT). Como as expressões para o potencial de interação elétron-molécula, derivadas dos métodos em estrutura eletrônica citados, dependem diretamente do conjunto de funções atômicas usadas para determinar os orbitais moleculares, também verificamos o desempenho das bases atômicas DZV e 6-31G para cada método empregado.

Os resultados obtidos neste trabalho para o espalhamento elástico de elétrons pelas moléculas HCl, FH e LiH, para elétrons incidentes com energia entre 1,2 e 30 eV, mostraram que as diferenças entre as seções de choque diferenciais calculadas com os métodos acima citados quando ocorreram, foram principalmente para pequenos e grandes ângulos.

A análise dos nossos resultados permite concluir que, em geral, a descrição feita pelo método CI apresentou melhor concordância com os dados disponíveis, sendo esse comportamento mais evidente para pequenos ângulos. Isto pode ser justificado pelo fato da função CI melhor descrever a correlação eletrônica que a função HF. Comportamento similar ao CI foi obtido para a seção de choque usando a DFT, que também leva em conta a correlação eletrônica.

Quanto às bases atômicas, considerando que propriedades importantes para o processo de espalhamento como polarizabilidade, eletronegatividade e ionização dependem mais de funções que representam a parte mais externa da função de onda, escolhemos duas bases que fazem distinção entre os orbitais mais internos e os de valência.

As bases DZV e 6-31G representam os orbitais de valência por duas funções de base enquanto que cada orbital atômico de camada interna é representado por uma única função de base. A base 6-31G divide a região de cada orbital de valência em duas partes: a parte interna, representada por uma única função Gaussiana contraída, e a parte externa, representada por três funções Gaussianas primitivas.

Já a base DZV usada neste trabalho representa uma função de base do orbital de valência com apenas uma gaussiana e a outra função de base como uma combinação linear de n funções gaussianas primitivas, sendo n um número que depende do átomo e do tipo de função atômica.

Os resultados obtidos para a seção de choque com as bases DZV e 6-31G são, em geral, comparáveis para os três métodos usados, para o espalhamento de elétrons pelas moléculas estudadas, o que pode ser explicado pela semelhança entre elas. Para o método Hartree-Fock, não se nota diferenças entre os valores obtidos para os três processos analisados. No caso do método CI nota-se que, no espalhamento por HCl uma melhor descrição ocorre com a base 6-31G, enquanto para o alvo FH isso se dá para a base DZV. Já no caso do espalhamento com a DFT o melhor comportamento da seção de choque, comparado aos resultados disponíveis, é obtido com a base 6-31G tanto para o espalhamento por HCL como por FH.

Com o êxito na descrição da Seção de Choque Diferencial (DCS) para as moléculas HCl e FH podemos afirmar, no caso da molécula HLi, que possui pouca informação experimental disponível, que contribuímos com resultados confiáveis através dos cálculos realizados.

Devemos notar que, em nossos cálculos CI foram usadas somente até duplas excitações. Quanto à DFT, as expressões usadas para o potencial são as mesmas do Hartree-Fock o que mostra, pelos resultados obtidos, a viabilidade dessa metodologia para o tratamento de processos de espalhamento. Assim, abre-se a possibilidade do estudo de espalhamento elástico de elétrons por moléculas poliatômicas incluindo a correlação eletrônica por um método distinto do CI.

Sobre perspectivas de continuação deste trabalho, consideramos como principais:

- Estudar o espalhamento com bases atômicas que levem em conta efeitos de polarização, importante em processos de espalhamento por elétrons com baixa energia;
- Estender a análise realizada para outros sistemas moleculares;
- Incluir excitações de ordem superior às duplas no cálculo CI;
- Estudar o espalhamento com a Teoria do Funcional Densidade usando outros potenciais de troca além do B3LYP.

- Dedução e implementação das expressões para o potencial de interação elétron molécula para o cálculo de espalhamento utilizando a Teoria do Funcional Densidade .

Apêndice A

Expansão em Ondas Parciais

A equação de Lippmann–Schwinger na representação das coordenadas foi obtida na seção 3.3 pela transformação da equação de Schrödinger em uma equação integral; uma forma de expressar sua solução é empregando a expansão em ondas parciais, cujas idéias básicas apresentaremos neste apêndice.

Efetivamente apresentaremos o método da expansão em ondas parciais considerando o problema de espalhamento por um potencial esfericamente simétrico, pois importantes aspectos da teoria de colisões são melhor compreendidos através deste formalismo.

Adotando coordenadas esféricas e retornando a equação (45) para ψ_k^+ , tem-se:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2 r^2} + V \right\} \psi_k^+(r) = E \psi_k^+(r). \quad (\text{A1})$$

Como $V(r)$ é esfericamente simétrico, isto é, invariante por rotações e portanto dependente somente de r , o hamiltoniano do sistema comuta com os operadores de momento angular \hat{L}^2 e \hat{L}_z , ou seja:

$$[\hat{H}, \hat{L}^2] = [\hat{H}, \hat{L}_z] = 0. \quad (\text{A2})$$

Deste modo, pode-se procurar soluções para (A1) que sejam comuns a esses operadores. Neste caso é possível expandir a função de onda espalhada $\psi_k^+(r)$ em ondas parciais correspondentes aos valores dos números quânticos l e m como [1] :

$$\psi_k^+(r) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l c_{lm} R_{l,m}(k, r) Y_l^m(\theta, \varphi), \quad (\text{A3})$$

onde $Y_l^m(\theta, \varphi)$ são harmônicos esféricos, $R_{l,m}(k, r)$ são funções a determinar e c_{lm} são coeficientes numéricos.

Usando a expansão (A3) em (A1) e levando em consideração as equações para a parte angular, ou seja

$$\hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y_l^m(\theta, \varphi), \quad \hat{L}_z Y_l^m(\theta, \varphi) = m\hbar Y_l^m(\theta, \varphi), \quad (\text{A4})$$

obtém-se uma equação para a função radial

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} - U(r) \right] u_l(k, r) = 0, \quad (\text{A5})$$

com $u_l(k, r) = rR_{l,m}(k, r)$, e o potencial reduzido $U(r)$ dado por:

$$U(r) = \frac{2mV(r)}{\hbar}. \quad (\text{A6})$$

No caso de não haver interação, $U(r) = 0$, a eq.(A5) será reduzida ao problema de uma partícula livre, cujas soluções (ondas planas) são convenientemente representadas por meio da expansão em ondas parciais :

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^l j_l(k, r) Y_l^{m*}(\hat{k}) Y_l^m(\hat{r}), \quad (\text{A7})$$

em que \hat{k} é o versor do vetor momento linear, \hat{r} é o versor do vetor posição e $j_l(k, r)$ são funções de Bessel esféricas, sendo as funções j_l regulares na origem; na forma assintótica, quando $r \rightarrow \infty$, obtém-se uma expressão para $u_l(k, r)$ da forma:

$$u_l(k, r) = A_l(k) \text{sen} \left[kr - \frac{1}{2} \pi l \right], \quad (\text{A8})$$

onde $A_l(k)$ é uma constante que depende de k .

Resolvendo a equação (A5) para um potencial diferente de zero, mas de curto alcance, na condição assintótica quando $r \rightarrow \infty$, obtém-se uma solução da forma:

$$u_l(k, r) = A_l(k) \text{sen} \left[kr - \frac{1}{2} \pi l + \delta_l \right], \quad (\text{A9})$$

em que a quantidade delta δ_l é chamada de deslocamento de fase (*phase shift*).

Comparando as soluções (A8) e (A9), pode-se notar que o efeito do potencial $U(r)$ provoca uma mudança de fase na solução assintótica da equação (A5), de modo que a obtenção da amplitude de espalhamento, está ligada à diferença de fase por [1,47]:

$$f(k, k') = f(\theta) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{i\delta} \text{sen}(\delta_l) P_l(\cos \theta), \quad (\text{A10})$$

em que $P_l(\cos \theta)$ são os polinômios de Legendre.

Referências

- [1] **C. J. Joachain**, *Quantum Collision Theory*, North-Holland Physics Publishing Amsterdam (1975).
- [2] **R. G. Newton**, *Scattering Theory of Waves and Particles* – 2th ed. Springer-Verlag, New York (1982).
- [3] **O. J. P. Eboli**, *Mecânica Quântica I - Notas de Curso*, USP-Instituto de Física, São Paulo (2004).
- [4] **D. W. Norcross e L. A. Collins**, *Adv. Atom. Mol. Phys.* **18**, 341 (1982).
- [5] **A. R. Lopes, M. H. F. Bettega, M. A. P. Lima e L.A. Ferreira**, *J. Phys. B.: At. Mol. Opt. Phys.* **37**, 1012. (2004)
- [6] **C. Winstead e V. Mckoy**, *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* **43**, 111 (2000).
- [7] **B. Boudaiffa, P. Cloutier, D. Hunting, M. A. Huels, e L. Sanches**, *Science* **287**, 1658 (2000).
- [8] **M. G. P. Homem**, *Seções de Choque Diferenciais Absolutas para Espalhamento Elástico de Elétrons de Energia Baixas e Intermediárias por Moléculas Poliatômicas em Fase Gasosa*, Tese de Doutorado-Departamento de Física-UFSCar (2002).
- [9] **J. Schwinger**, *Phys. Rev.* **72**, 742 (1947).
- [10] **B. A. Lippmann e J. Schwinger**, *Phys. Rev.* **79**, 469 (1950).
- [11] **R. R. Lucchese e V. McKoy**, *Phys. Rev. A* **21**, 112 (1980).
- [12] **H. T. Thümmel, R. K. Nesbet e S. D. Peyerimhoff**, *J. Phys. B. : At. Mol. Opt. Phys.* **25**, 4553 (1992).
- [13] **J. Horacek, T. Sasakava**, *Phys. Rev. A* **28**, 2151 (1983).
- [14] **M. G. R. Martins**, *Estudos sobre a Inclusão da Correlação Eletrônica do Alvo no Espalhamento Elástico Elétron- Molécula e sobre a Ionização Molecular por Impacto de Elétrons*, Tese de Doutorado-Departamento de Física-UFSCar (2003).
- [15] **M. G. R. Martins, J. D. M. Vianna ,A. M. Maniero, L. E. Machado, E. M. Ribeiro**, *J. Phys. B. : At. Mol. Opt. Phys.* **34**, (2001).

- [16] **M. G. R. Martins, A. M. Maniero, L. E. Machado, J. D. M. Vianna**, Brazilian J. Phys. **35**, 945 (2005).
- [17] **M. G. R. Martins, A. M. Maniero, L. E. Machado, J. D. M. Vianna** Chem. Phys. **320**, 239 (2006).
- [18] **J. D. M. Vianna, A. Fazzio e S. Canuto**, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos-Simulação Computacional*, Editora Livraria da Física, São Paulo (2004).
- [19] **A. Szabo e N. S. Ostlund**, *Modern Quantum Chemistry*, McGraw-Hill Co.N. Y. (1996).
- [20] **J. C. Slater**, Phys. Rev. **36**, 1121 (1929).
- [21] **N.H. Morgon e K. Coutinho** (Eds), *Método de Química Quântica Teórica e Modelagem Molecular*, Editora Livraria da Física, São Paulo (2007).
- [22] **C. C. J. Roothaan**, Rev. Mod. Phys. **23**, 69 (1951).
- [23] **M. G. R. Martins**, *Estudo do Momento de Dipolo Elétrico Permanente de Moléculas Usando um Método de Interação de Configurações Multi-Referência*, Dissertação de Mestrado-Instituto de Física-UFBA (1999).
- [24] **W. Kohn e L. J. Sham**, Phys. Rev. **140** A1133 (1965).
- [25] **N. H. Morgon e R. Custodio**, Química Nova, **18(1)**, 44 (1995)
- [26] **T. Ziegler**, Can. J. Chem, **73**, 743 (1995).
- [27] **S. F. Souza, P.A. Fernandes e M.J. Ramos**, J. Phys. Chem. A, **111**, 10439 (2007).
- [28] **A. D. Becke**, J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993).
- [29] **E. M. Nascimento**, *Estudos sobre a Fotoionização de Moléculas de Interesse Tecnológico na Região do VUV*, Tese de Doutorado - Departamento de Física-UFSCar (2003).
- [30] **A. F. R. Toledo e Piza**, *Mecânica Quântica*, Edusp, São Paulo (2003).
- [31] **J. D. M. Vianna**, *Mecânica Quântica-Notas de Curso*, UnB-Instituto de Física, Brasília (1995).

- [32] **L. E. Machado, L. M. Brescansin, M. A. P. Lima, M. Braunstein e V. McKoy**, J. Chem. Phys. **92**, 2362 (1990).
- [33] **M. N. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jense, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery**, J. Comput. Chem. **14**, 1347 (1993).
- [34] *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*; Published by the Chemical Society; Burlington House, London, **1** (1965).
- [35] **M. A. Rodini**, *Método de obtenção de Tarugos de Silício Monocristalino*, Pós-Graduação em Engenharia Elétrica - UFABC (2012).
- [36] **M. Shimoi e Y. Itikawa**, J. Phys. B.: At. Mol. Opt. Phys. **32**, 65 (1999).
- [37] **P. E. Cade e W. M. Huo**, J. Chem. Phys. **47**, 649 (1967).
- [38] **A. D. McLean e M. Yoshimine**, J. Chem. Phys. **47**, 3256 (1967).
- [39] **M. Radle, G. Knoth, K. Jung e H. Ehrhardt**, J. Phys. B.: At. Mol. Opt. Phys. **22**, 1455 (1989).
- [40] **M. Gote e H. Ehrhardt**, J. Phys. B.: At. Mol. Opt. Phys. **28**, 3957 (1995).
- [41] **P. E. Cade e W. M. Huo**, J. Chem. Phys. **47**, 614 (1967).
- [42] **K. Rohr e F. Linder**, J. Phys. B.: Atom Molec. Phys. **9**, 2520 (1976).
- [43] **M. J. Brunger e S. J. Buckman**, Physics Reports **357**, 215 (2002).
- [44] **F. A. Gianturco e P. G. Giorgi**, Phys. Rev. A **54**, 4073 (1996).
- [45] **B. K. Antony, K. N. Joshepura, N. J. Mason e J. Tennyson**, J. Phys. B.: At. Mol. Opt. Phys. **37**, 1689 (2004).
- [46] **F. A. Shelat, Joshipura, K. L. Baluja, P. Bhowmik e H. Kothan**, Indian J. Phys. **85**, Nº 12, 1739 (2011).
- [47] **Leslie E. Ballentine**, *Quantum Mechanics*, World Scientific, London (1998).