



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE FÍSICA
Programa de Pós-Graduação em Física

Dissertação de Mestrado

**Espalhamento Elástico Elétron-Molécula: um Estudo
usando o Método Interação de Configurações e
Potenciais Modelo**

Mônica Caroline Lemos Santos

2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

INSTITUTO DE FÍSICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Espalhamento Elástico Elétron-Molécula: um Estudo
usando o Método Interação de Configurações e
Potenciais Modelo**

Mônica Caroline Lemos Santos

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria das Graças R Martins

Co-orientador: Prof. Dr. José David M Vianna

Dissertação apresentada ao Instituto de Física
da Universidade Federal da Bahia para a
obtenção do título de Mestre em Física.

Salvador - 2015

Sistema de Bibliotecas da UFBA

Santos, Mônica Caroline Lemos.

Espalhamento elástico elétron-molécula : um estudo usando o método interação de configurações e potenciais modelo / Mônica Caroline Lemos Santos. - 2015.
60 f.: il.

Inclui apêndice.

Orientadora: Profª. Drª. Maria das Graças R. Martins.

Co-orientador: Prof. Dr. José David M. Vianna.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Física, Salvador, 2015.

1. Espalhamento (Física). 2. Colisões (Física). 3. Schwinger, Método de. 4. Hartree-Fock, Aproximação de. I. Martins, Maria das Graças R. II. Vianna, José David M. III. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Física. IV. Título.

CDD - 539.7

CDU - 539.1

Agradecimentos

Durante a realização deste trabalho obtive o apoio de diversas pessoas e instituições, às quais deixo aqui meus agradecimentos.

Aos meus pais pelo amor e apoio incondicionais.

Ao meu irmão pelo companheirismo.

A minha avó por todas as orações.

Aos demais familiares pelos momentos de alegria.

A Eli pela paciência, compreensão e amor em todos os momentos.

Aos meus orientadores, Prof^a. Dr^a Maria das Graças Reis Martins e Prof^o. Dr. José David Manguiera Vianna, pela confiança, amizade e preocupação com a minha formação acadêmica e profissional.

Aos meus companheiros Andréia, Ismael, Tércio, Caio, João e Leandro, pelos momentos de aprendizagem e descontração.

Aos "agregados" da salinha da OBF, em especial Viviane e Leonardo.

Aos professores e funcionários do instituto de Física, em especial a Seu Nelson.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia (IFBA).

Obrigada!

Resumo

Neste trabalho tratamos da teoria de espalhamento elétron-molécula e a influência de possíveis potenciais modelo no aprimoramento de resultados referentes à seção de choque diferencial (SCD). Diferentemente do tratamento em que se utiliza a aproximação Hartree-Fock (HF) usamos, para o tratamento do alvo e obtenção dos potenciais estático e de troca, o método de Interação de Configurações (CI). Usando o CI, analisamos a influência e o comportamento do potencial modelo de correlação-polarização proposto por Padial e Norcross e do potencial denominado de parâmetro livre B no cálculo da SCD do espalhamento elástico $e^- - N_2$, no intervalo de energia 5eV a 20eV. Comparando nossos resultados com dados experimentais e outros resultados teóricos mostramos que, embora o potencial de Padial e Norcross seja bastante utilizado em conjunto ao HF e apresente nesse caso resultados satisfatórios, seu uso com o método CI conduz a resultados insatisfatórios principalmente para baixos ângulos, e que o potencial denominado de parâmetro livre B nesse caso apresentasse mais apropriado para inclusão de efeitos de polarização, sendo desnecessário correções relativas à correlação eletrônica. A equação de Lippmann-Schwinger, aplicada à teoria do espalhamento, é resolvida pelo método variacional iterativo de Schwinger (SVIM) e no cálculo CI são incluídas excitações simples e duplas.

Palavras-chave: Espalhamento Elástico; Seção de Choque Diferencial; Método Variacional Iterativo de Schwinger; Hartree-Fock; Interação de Configurações; Potenciais Modelo.

Abstract

In this work we analyze the influence of model potentials in the improvement of results for differential cross sections (DCS) in the electron-molecule scattering process. Unlike the treatment which uses the Hartree-Fock approximation (HF), we use the Configuration Interaction method (CI) to describe the target and obtain the static and exchange potentials. By using CI, we analyze the influence and behavior of the correlation-polarization model potential, that was proposed by Padial and Norcross, and the so-called potential of free parameter B, in the calculation of DCS for the elastic scattering $e^- - N_2$, in the energy range from 5,0 eV to 20 eV. By comparing our results with other experimental and theoretical data, it is possible to show that although the Padial and Norcross potential presents satisfactory results when used together with HF, its use with the CI method leads to unsatisfactory results, especially for lower angles, and the potential of free parameter B, in this case, appears more suitable for the inclusion of polarization effects, being not necessary to make corrections relatively to the electronic correlation. The scattering equation (Lippmann-Schwinger) is solved by iterative variational method of Schwinger (SVIM) and in CI calculation, single and double excitations are included.

Keywords: Elastic Scattering; Differential Cross Section; Schwinger Variational Iterative Method; Hartree-Fock; Configuration Interaction; Model Potentials.

Índice

| | |
|--|----|
| Agradecimentos | 2 |
| Resumo | 3 |
| Abstract | 4 |
| Índice | 5 |
| Índice de Tabelas | 7 |
| Índice de Figuras | 8 |
| Introdução | 9 |
| Capítulo 1 Teoria do Espalhamento | 12 |
| 1.1 Descrição do Espalhamento | 12 |
| 1.2 Espalhamento por um Potencial | 14 |
| 1.3 Seção de Choque | 15 |
| 1.4 Equação de Lippmann-Schwinger | 18 |
| 1.5 Espalhamento por Alvo Molecular | 22 |
| 1.6 Método Variacional Iterativo de Schwinger (SVIM) | 25 |
| Capítulo 2 Funções de Onda e Potenciais | 29 |
| 2.1 Métodos Hartree-Fock e Hartree-Fock-Roothaan | 29 |
| 2.1.1 Método Hartree-Fock e o Potencial Estático-Troca | 35 |
| 2.2 Método Interação de Configurações - CI | 37 |
| 2.2.1 Método Interação de Configurações e o Potencial Estático-Troca | 39 |
| 2.3 Potenciais Modelos | 39 |
| Capítulo 3 Resultados | 42 |
| 3.1 Metodologia de Cálculo | 42 |
| 3.2 Espalhamento Elástico $e^- - N_2$ | 43 |
| 3.2.1 Seção de Choque Diferencial com os Métodos HF e CI | 44 |

| | | |
|-------------------|--|-----------|
| 3.2.2 | Seção de Choque Diferencial calculada com a inclusão do Potencial Modelo de Padiál e Norcross | 46 |
| 3.2.3 | Seção de Choque Diferencial calculada com a inclusão do Potencial Modelo de Parâmetro Livre B | 49 |
| Capítulo 4 | Conclusões e Perspectivas | 53 |
| Apêndice A | Expansão em Ondas Parciais | 55 |
| | Referências Bibliográficas | 57 |

Índice de Tabelas

| | | |
|-----|--|----|
| 3.1 | Conjunto base inicial R_0 de funções gaussianas cartesianas. | 43 |
| 3.2 | Energia total para molécula N_2 | 43 |

Índice de Figuras

| | | |
|------|---|----|
| 1.1 | Representação esquemática de um processo de espalhamento. | 12 |
| 1.2 | Representação esquemática da técnica dos feixes cruzados. | 16 |
| 1.3 | Representação esquemática do espalhamento por um potencial $V(\mathbf{r})$ | 21 |
| 3.1 | SCD do processo $e^- - N_2$ calculada com os métodos HF (HF) e CI (CI), para energia do elétron de 5eV. | 44 |
| 3.2 | SCD do processo $e^- - N_2$ calculada com os métodos HF (HF) e CI (CI), para energia do elétron de 7eV. | 45 |
| 3.3 | SCD do processo $e^- - N_2$ calculada com os métodos HF (HF) e CI (CI), para energia do elétron de 10eV. | 45 |
| 3.4 | SCD do processo $e^- - N_2$ calculada com os métodos HF (HF) e CI (CI), para energia do elétron de 20eV. | 46 |
| 3.5 | SCD do processo $e^- - N_2$ calculada com o método CI (CI) e CI com potencial de Padial e Norcross (CIcp), para energia do elétron de 5eV. | 47 |
| 3.6 | SCD do processo $e^- - N_2$ calculada com o método CI (CI) e CI com potencial de Padial e Norcross (CIcp), para energia do elétron de 7eV. | 47 |
| 3.7 | SCD do processo $e^- - N_2$ calculada com o método CI (CI) e CI com potencial de Padial e Norcross (CIcp), para energia do elétron de 10eV. | 48 |
| 3.8 | SCD do processo $e^- - N_2$ calculada com o método CI (CI) e CI com potencial de Padial e Norcross (CIcp), para energia do elétron de 20eV. | 48 |
| 3.9 | SCD do processo $e^- - N_2$ calculada com o método CI (CI), CI com polarização de Padial e Norcross (CIp) e CI com o potencial de parâmetro livre B (CI-Vp), para energia do elétron de 5eV. | 50 |
| 3.10 | SCD do processo $e^- - N_2$ calculada com o método CI (CI), CI com polarização de Padial e Norcross (CIp) e CI com o potencial de parâmetro livre B (CI-Vp), para energia do elétron de 7eV. | 50 |
| 3.11 | SCD do processo $e^- - N_2$ calculada com o método CI (CI), CI com polarização de Padial e Norcross (CIp) e CI com o potencial de parâmetro livre B (CI-Vp), para energia do elétron de 10eV. | 51 |

| | |
|--|----|
| 3.12 SCD do processo $e^- - N_2$ calculada com o método CI (CI), CI com polarização de Padial e Norcross (CIp) e CI com o potencial de parâmetro livre B (CI-Vp), para energia do elétron de 20eV. | 51 |
|--|----|

Introdução

O estudo do espalhamento elétron-molécula [1] é de grande interesse para uma variedade de fenômenos, e sua importância não se restringe apenas à física e à química mas se estende a outras áreas do conhecimento como biologia, medicina, tecnologia e meio ambiente. Podemos, por exemplo, verificar sua aplicabilidade na identificação de isômeros por diferença nas seções de choque, na pesquisa em gases poluentes e, mais recentemente, no estudo dos danos causados ao DNA por elétrons de baixa energia [2-4]. A importância da teoria de espalhamento nestes estudos recai sobre o conhecimento das seções de choque diferencial (SCD) e total, que fornecem a probabilidade de ocorrência de um determinado processo de colisão, além de ajudar a descrever e modelar sistemas complexos.

A determinação das seções de choque envolve dificuldades experimentais e teóricas. Do ponto de vista experimental, a instabilidade de espécies químicas aliada a aspectos técnicos como a calibração precisa dos instrumentos de medida, a exigência de alto vácuo e a produção de feixes de elétrons colimados e monocromáticos tornam o processo de medida complexo, permitindo o conhecimento dos valores de seção de choque somente para alguns processos [5-9].

Do ponto de vista teórico, a descrição quântica da interação elétron-molécula é um problema de muitos corpos sendo inevitável o uso de aproximações para torná-lo tratável. Sua resolução exige grande esforço computacional quando envolve moléculas com muitos elétrons ou são usados cálculos mais elaborados, como cálculos *ab initio* além da aproximação Hartree-Fock no tratamento do alvo e na descrição do potencial de interação. Entretanto, impulsionados pela evolução computacional, vários métodos teóricos foram desenvolvidos nas últimas décadas sendo exemplos o método da matriz-R [10], o método das frações continuadas [11], o método Variacional Iterativo de Schwinger- SVIM [12-14], o método multicanal [15], entre outros. O uso desses métodos tem possibilitado a análise e comparação de resultados teóricos com a experiência; tal análise para as seções de choque diferenciais, por exemplo, indica a existência de discrepâncias quantitativas e às vezes qualitativas entre os dados calculados e medidos exigindo pesquisa para entendê-las e corrigi-las. Em particular, com relação ao processo de espalhamento elástico de elétrons de baixa energia por moléculas, estas divergências podem ser atribuídas à não inclusão, no potencial de interação, de efeitos

físicos como a correlação e a polarização, que se manifestam de forma significativa para pequenos ângulos de espalhamento. Assim, na busca de métodos para sanar essas deficiências, têm surgido na literatura algumas propostas; uma forma *ad hoc*, por exemplo, quando a descrição do alvo é feita com o método HF, é adicionar potenciais modelo ao potencial de interação estático-troca, sendo exemplos as propostas de potencial de correlação-polarização de Padial e Norcross [16] e de Gibson e Morrison [17]. Como solução *ab initio*, Vianna et al [18] propuseram incluir o efeito de correlação eletrônica no processo de espalhamento elástico elétron-molécula determinando as contribuições do potencial estático-troca diretamente de uma função CI (Interação de Configurações) usada na descrição do alvo; o método proposto mostrou-se bem sucedido, produzindo excelentes resultados quando comparados aos resultados teóricos e dados experimentais existentes [18-20]. Nota-se, entretanto, que com a utilização de funções CI ainda há pequenas discordâncias para pequenos ângulos e energias mais baixas, o que pode ser atribuído à multiplicidade de canais e ao efeito de polarização, não considerados no método.

Neste contexto, uma questão que se apresenta é a análise da influência da inclusão de potenciais modelo de correlação-polarização e/ou de polarização ao potencial estático-troca obtido com o método CI, como forma de aprimorar seus resultados. É com esse objetivo que no presente trabalho analisamos a influência e o comportamento do potencial modelo de polarização-correlação de Padial e Norcross e do potencial denominado de parâmetro livre B [21] no cálculo da SCD obtida com o método CI no espalhamento elástico $e^- - N_2$, usando o intervalo de energia 5eV-20eV. Assim, realizamos modificações no programa computacional que calcula os potenciais, com o propósito de: *i*) analisar o que ocorreria se, em lugar de usarmos o potencial de correlação-polarização de Padial e Norcross usássemos apenas sua parte de polarização e *ii*) implementar um outro potencial modelo, no caso o denominado de parâmetro livre B.

Em nossos estudos escolhemos como alvo a molécula N_2 , pois o número de elétrons é significativo e há na literatura um conjunto de dados experimentais e teóricos [5-9,22-25]. Utilizamos, para resolver a equação de Lippmann- Schwinger, o método Variacional Iterativo de Schwinger-SVIM, e no cálculo CI usamos excitações simples e duplas.

Este trabalho está dividido em quatro capítulos: no primeiro apresentamos a teoria relacionada ao processo de espalhamento elétron-molécula, bem como a descrição do método utilizado para resolução da equação de espalhamento; no segundo, expomos os métodos em estrutura eletrônica usados para descrever o alvo, determinamos as expressões para o potencial de interação obtidas com cada método e apresentamos os potenciais modelo usados em nossos cálculos; no terceiro discutimos e apresentamos nossos resultados para a seção de choque diferencial, juntamente com os resultados teóricos e experimentais encontrados na literatura para o espalhamento elástico $e^- - N_2$, com energia do elétron incidente entre 5eV

e 20eV. Por fim, no quarto capítulo, apresentamos nossas conclusões e perspectivas.

Capítulo 1

Teoria do Espalhamento

Neste capítulo iremos abordar o problema do espalhamento elétron-molécula considerando especificamente, por simplicidade, o caso em que o mesmo pode ser reduzido ao problema do espalhamento de um elétron por um potencial central. Serão definidas as seções de choque para o espalhamento elétron-alvo e, para resolver a equação do espalhamento, usaremos o Método Variacional Iterativo de Schwinger.

1.1 Descrição do Espalhamento

As colisões de elétrons com moléculas (ou átomos) desempenham um papel importante em uma grande variedade de fenômenos naturais ou produzidos em laboratório. Em função desta importância elas tem sido objeto de estudo em diversas pesquisas. A teoria geral do espalhamento apresenta um formalismo, com base nos postulados da mecânica quântica, capaz de descrever os processos de colisão. Com o intuito de compreender esses processos vamos analisar um experimento típico do processo de espalhamento elétron-molécula.

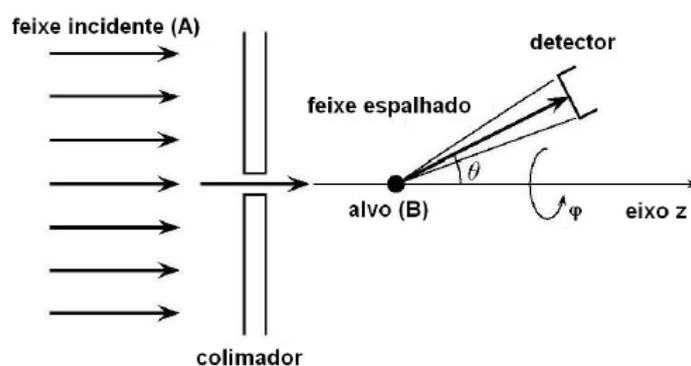


Figura 1.1: Representação esquemática de um processo de espalhamento.

Na representação esquemática, figura (1.1), temos um feixe de partículas A (elétrons), não muito intenso para que a interação entre as partículas incidentes possa ser desprezada,

e não muito fraco para que se possa observar um número razoável de situações de espalhamentos durante o experimento. O feixe incidente, colimado e homogêneo, é direcionado para um alvo B (átomos ou moléculas) que contém um grande número de centros espalhadores. A distância entre os centros espalhadores é suficiente para que cada centro atue como se fosse único, sem interferência entre as ondas espalhadas; tem-se, então o espalhamento da partícula incidente A (elétrons) por um centro espalhador do alvo B (átomos ou moléculas).

Após a colisão entre o feixe de elétrons incidente A e o alvo molecular B, as partículas espalhadas são coletadas por um detector colocado fora do caminho do feixe incidente, em um ângulo θ medido com respeito à direção de incidência do feixe.

Devido à interação, o processo de espalhamento pode ser basicamente de quatro tipos:

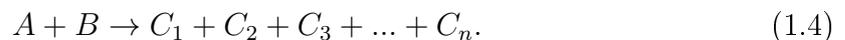
1. Espalhamento Elástico: Após o processo de colisão o elétron incidente e o espalhado têm a mesma energia e o alvo permanece no mesmo estado. Podemos esquematizar tal situação como:



2. Espalhamento Inelástico: Ocorre excitação eletrônica do alvo, devido à transferência de parte da energia do elétron incidente. Denotando por A', o elétron espalhado com a energia mais baixa do que no momento da incidência, e B' o alvo excitado após a interação, pode-se ter:



3. Reações: A e B interagem formando produtos diferentes dos iniciais:



Tais casos ocorrem quando há dissociação ou ionização. No caso da dissociação o alvo molecular se fragmenta em átomos ou íons atômicos; já na ionização, ocorre a remoção de um ou mais elétrons do alvo formando como produto da reação íons moleculares e elétrons livres.

4. Captura: O sistema inicial (A+B) fica reduzido a uma única partícula (o alvo "captura" o elétron incidente). Um exemplo desse processo é a recombinação de íons. Podemos representar tal situação como:



Assim, num processo de espalhamento existe a possibilidade de ocorrer diversas formas de fragmentação/dissociação ou associação, resultando em mais de um tipo de efeito. As diferentes possibilidades denominam-se canais. Pode-se caracterizar um canal como: *i) aberto*, é aquele em que não é conservada a energia das partes envolvidas no processo, e *ii) fechado*, onde na correspondente colisão há conservação da energia [1]. Quando mais de um canal ocorre durante a colisão teremos um processo multicanal; em nosso trabalho trataremos apenas do processo monocanal considerando o espalhamento elástico. Com o objetivo de introduzir os conceitos teóricos necessários em nosso desenvolvimento, estudaremos nas seções seguintes um problema geral e de resolução conhecida.

1.2 Espalhamento por um Potencial

No processo de colisão precisamos conhecer as características do potencial que atua sobre a partícula incidente quando esta se aproxima do alvo. Como uma primeira abordagem, por simplicidade, consideraremos que o problema do espalhamento elétron-molécula pode ser reduzido ao problema de espalhamento de um elétron por um potencial central $V(\mathbf{r})$.

No caso não relativístico, a equação de Schrödinger dependente do tempo para o sistema de uma partícula (elétron) interagindo com um potencial $V(\mathbf{r})$ é:

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + V(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t}, \quad (1.6)$$

onde $\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_r^2$ é o termo que representa a energia cinética do elétron, $\psi(\mathbf{r}, t)$ é a função de onda do elétron, \mathbf{r} é a coordenada espacial da função de onda do elétron, medida no caso do espalhamento em relação ao centro de massa da molécula alvo, e m é a massa do elétron incidente.

Supondo um fluxo contínuo de partículas indistinguíveis que se originam no infinito e que interagem com o alvo descrito por $V(\mathbf{r})$, pode-se tratar tal sistema como estacionário. Assim, a equação de Schrödinger independente do tempo para o sistema (elétron-alvo) será:

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + V(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad (1.7)$$

onde E representa a energia da partícula, dada por:

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (1.8)$$

em que \mathbf{p} é o operador momento e \mathbf{k} é o vetor de propagação da onda.

Introduzindo o potencial reduzido na forma:

$$U(\mathbf{r}) = \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right) V(\mathbf{r}), \quad (1.9)$$

pode-se reescrever a equação de Schrödinger independente do tempo (1.7) como:

$$[\nabla_r^2 + k^2 - U(\mathbf{r})]\psi(\mathbf{r}) = 0. \quad (1.10)$$

Considerando que a grandes distâncias do alvo haverá ondas esféricas que são originadas da interação da onda incidente (onda plana) com o potencial (alvo), pode-se propor soluções assintóticas da equação (1.10) como superposição de uma onda plana (onda incidente) com outra esférica (onda espalhada), ou seja:

$$\Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)} \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \psi_{inc}(\mathbf{r}) + \psi_{esp}(\mathbf{r}), \quad (1.11)$$

onde $\psi_{inc}(\mathbf{r})$ representa a partícula livre e $\psi_{esp}(\mathbf{r})$ as ondas esféricas espalhadas pelo potencial.

Desta forma os termos de onda plana (incidente) e esférica (espalhada) são dados, respectivamente, por:

$$\psi_{inc} = Ae^{i\mathbf{k}_i \mathbf{r}}, \quad (1.12)$$

e

$$\psi_{esp} = Af(\theta, \varphi) \frac{e^{i\mathbf{k} \mathbf{r}}}{r}. \quad (1.13)$$

Podemos, então, reescrever a equação (1.11) como:

$$\Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)} \xrightarrow{r \rightarrow \infty} A(e^{i\mathbf{k}_i \mathbf{r}} + f(\theta, \varphi) \frac{e^{i\mathbf{k} \mathbf{r}}}{r}), \quad (1.14)$$

onde A é uma constante de normalização independente de \mathbf{r} , e a função $f(\theta, \varphi)$ é a amplitude de espalhamento. O sinal positivo sobrescrito em $\Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}$ indica que a onda está "saindo" da região de colisão.

1.3 Seção de Choque

Usualmente a caracterização do processo de espalhamento é feita com o cálculo da seção de choque, que é definida como a razão entre o número de eventos observados, por unidade de tempo e por número de centros espalhadores [1]. Experimentalmente, pode-se utilizar a

técnica dos feixes cruzados que consiste na incidência perpendicular de um feixe colimado de elétrons sobre um feixe colimado de átomos ou moléculas, sendo os elétrons espalhados registrados por um detector, conforme ilustrado na figura (1.2).

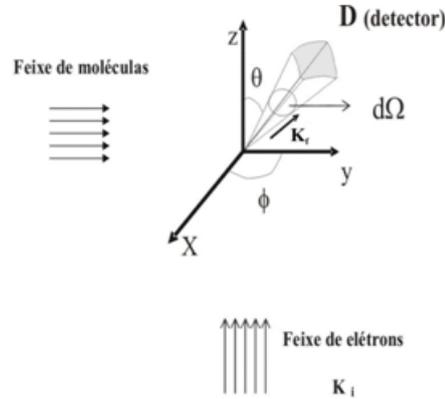


Figura 1.2: Representação esquemática da técnica dos feixes cruzados.

Assim, num experimento onde conhecemos o número médio de partículas A por unidade de tempo, N_A , que incidem perpendicularmente sobre um alvo de área S e espessura desprezível, o fluxo incidente sobre o alvo será:

$$\Phi = \frac{N_A}{S}. \quad (1.15)$$

Chamando n_B o número de centros espalhadores na superfície S , e N_B a densidade superficial média de partículas do alvo, temos:

$$n_B = S \cdot N_B, \quad (1.16)$$

e, se N representa o número total de partículas espalhadas por unidade de tempo, e é diretamente proporcional aos centros espalhadores n_B e ao fluxo incidente Φ , chega-se a:

$$N = \Phi \cdot n_B \cdot \sigma(\theta, \varphi). \quad (1.17)$$

onde $\sigma(\theta, \varphi)$ é denominada seção de choque.

Então, teremos para cada ângulo de espalhamento uma seção de choque $\sigma(\theta, \varphi)$ que nos diz a probabilidade das partículas incidentes serem espalhadas naquela direção, ou seja:

$$\sigma(\theta, \varphi) = \frac{N}{\Phi \cdot n_B}. \quad (1.18)$$

A quantidade de partículas espalhadas sobre um determinado ângulo sólido $d\Omega$ é:

$$dN = \Phi \cdot n_B \cdot \sigma_d(\theta, \varphi) d\Omega. \quad (1.19)$$

onde $\sigma_d(\theta, \varphi)$ é um fator de proporcionalidade chamado de seção de choque diferencial (SCD) de um evento de espalhamento, que pode ser definida como:

$$\sigma_d(\theta, \varphi) = \frac{d\sigma(\theta, \varphi)}{d\Omega}. \quad (1.20)$$

Para obter seções de choque diferenciais precisamos definir um sistema de referência adequado, uma vez que nosso interesse de estudo será a direção de espalhamento das partículas. Em estudos teóricos, um sistema adequado de referência é o do centro de massa (CM), com a origem no sistema elétron incidente-alvo, e o eixo z coincidindo com o eixo principal de simetria (eixo internuclear). Para estudos experimentais, um sistema adequado de referência é o de laboratório (L), com origem das coordenadas igual ao do sistema de referência do centro de massa (CM) e o eixo z coincidindo com a direção do feixe incidente.

Definindo a seção de choque diferencial como [1,26]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = \frac{r^2 |\mathbf{J}_{\text{espalhado}}|}{|\mathbf{J}_{\text{incidente}}|} d\Omega, \quad (1.21)$$

e utilizando a densidade de probabilidade de corrente \mathbf{J} associada à equação de Schrödinger [1], ou seja,

$$\mathbf{J} = \frac{\hbar}{m} \text{Im}[\psi^*(\mathbf{r}, t) \nabla \psi(\mathbf{r}, t)], \quad (1.22)$$

pode-se determinar $\mathbf{J}_{\text{espalhado}}$ e $\mathbf{J}_{\text{incidente}}$, respectivamente, pela substituição na equação (1.22) da equação da função de onda de espalhamento (1.13) e da equação da partícula livre (1.12), com constante de normalização $A = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}}$. Logo,

$$|\mathbf{J}_{\text{espalhado}}| = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \frac{\hbar k}{mr^2} |f(\theta, \varphi)|^2 \quad (1.23)$$

e

$$|\mathbf{J}_{\text{incidente}}| = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \frac{\hbar k}{m}. \quad (1.24)$$

Substituindo as expressões (1.23) e (1.24) na equação (1.21), obtemos:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta, \varphi)|^2. \quad (1.25)$$

Temos assim, pela equação anterior, que a seção de choque diferencial (SCD) está dire-

tamente relacionada à amplitude de espalhamento.

A seção de choque integral (SCI) é obtida integrando a seção de choque diferencial (1.25) sobre todos os ângulos de espalhamento, isto é:

$$\sigma = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi |f(\theta, \varphi)|^2 \sin\theta d\theta. \quad (1.26)$$

Neste trabalho estudaremos o espalhamento elástico de elétrons por moléculas, fazendo a determinação da seção de choque diferencial.

1.4 Equação de Lippmann-Schwinger

Considerando que o problema do espalhamento elétron-alvo pode ser reduzido ao problema do espalhamento de um elétron por um potencial $V(\mathbf{r})$, temos para o hamiltoniano do sistema,

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad (1.27)$$

onde \hat{V} é o operador potencial espalhador, e \hat{H}_0 é o operador de energia cinética, dado por:

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m}. \quad (1.28)$$

Se não houver agente espalhador, \hat{V} será zero e o autoestado do operador energia será o estado da partícula livre. Utilizando a notação de Dirac, sendo $|\phi\rangle$ um auto-ket de \hat{H}_0 , temos:

$$\hat{H}_0 |\phi\rangle = E |\phi\rangle, \quad (1.29)$$

onde E é a energia da partícula livre.

Podemos ter uma solução para a equação de Schrödinger com hamiltoniano completo, equação (1.27), mas com o mesmo autovalor da partícula livre descrita por \hat{H}_0 , ou seja:

$$(\hat{H}_0 + \hat{V}) |\psi\rangle = E |\psi\rangle. \quad (1.30)$$

Devemos procurar uma solução para equação (1.30) tal que, quando $V \rightarrow 0$, tenha-se $|\psi\rangle \rightarrow |\phi\rangle$. Sendo assim, a solução pode ser escrita na forma:

$$|\psi\rangle = |\phi\rangle + \frac{1}{E - \hat{H}_0} \hat{V} |\psi\rangle. \quad (1.31)$$

Entretanto, essa solução apresenta singularidades devido ao operador $\frac{1}{E - \hat{H}_0}$ pois, para determinados auto-valores de \hat{H}_0 , ela não estará definida. Resolve-se a singularidade tornando E complexo, ou seja,

$$|\psi^\pm\rangle = |\phi\rangle + \frac{1}{E - \hat{H}_0 \pm i\varepsilon} \hat{V} |\psi^\pm\rangle, \quad (1.32)$$

onde $\varepsilon \ll 1$, e o significado do sinal \pm está relacionado à função de onda emergente (+) ou incidente (-).

A equação (1.32) é conhecida como equação de Lippmann-Schwinger (ELS) [1], válida em qualquer representação, já que o formalismo de Dirac é geral.

Em nosso trabalho utilizaremos a equação de Lippmann Schwinger usando a representação das coordenadas. Assim, podemos multiplicar a equação (1.32) por $\langle \mathbf{x} |$ à esquerda, obtendo:

$$\langle \mathbf{x} | \psi^\pm \rangle = \langle \mathbf{x} | \phi \rangle + \left\langle \mathbf{x} \left| \frac{1}{E - \hat{H}_0 \pm i\varepsilon} \hat{V} \right| \psi^\pm \right\rangle. \quad (1.33)$$

Utilizando a relação de completeza das coordenadas, $\int d^3x' |\mathbf{x}'\rangle \langle \mathbf{x}'| = 1$, teremos:

$$\langle \mathbf{x} | \psi^\pm \rangle = \langle \mathbf{x} | \phi \rangle + \int d^3x' \left\langle \mathbf{x} \left| \frac{1}{E - \hat{H}_0 \pm i\varepsilon} \right| \mathbf{x}' \right\rangle \langle \mathbf{x}' | \hat{V} | \psi^\pm \rangle. \quad (1.34)$$

Admitindo que $|\phi\rangle$ seja um estado de onda plana com momento \mathbf{p} , ou seja,

$$\langle \mathbf{x} | \phi \rangle = \frac{e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}}}{(2\pi\hbar)^{3/2}}, \quad (1.35)$$

podemos reescrever a equação (1.34) como:

$$\langle \mathbf{x} | \psi^\pm \rangle = \frac{e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}}}{(2\pi\hbar)^{3/2}} + \int d^3x' \left\langle \mathbf{x} \left| \frac{1}{E - \hat{H}_0 \pm i\varepsilon} \right| \mathbf{x}' \right\rangle \langle \mathbf{x}' | \hat{V} | \psi^\pm \rangle. \quad (1.36)$$

Voltando à equação (1.34), chamaremos o núcleo da equação de Lippmann-Schwinger de $G_\pm(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$, isto é:

$$G_\pm(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \frac{\hbar^2}{2m} \left\langle \mathbf{x} \left| \frac{1}{E - \hat{H}_0 \pm i\varepsilon} \right| \mathbf{x}' \right\rangle, \quad (1.37)$$

onde o fator $\frac{\hbar^2}{2m}$ foi introduzido por conveniência. Usando na equação (1.37) a relação de completude dos momentos, obtém-se:

$$\begin{aligned} G_{\pm}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') &= \frac{\hbar^2}{2m} \int d^3p' \int d^3p'' \langle \mathbf{x} | \mathbf{p}' \rangle \left\langle \mathbf{p}' \left| \frac{1}{E - \hat{H}_0 \pm i\varepsilon} \right| \mathbf{p}'' \right\rangle \langle \mathbf{p}'' | \mathbf{x}' \rangle \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p' \frac{e^{i\mathbf{p}' \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{x}')/\hbar}}{E - \mathbf{p}'^2/2m \pm i\varepsilon}. \end{aligned} \quad (1.38)$$

Usando na equação (1.38) $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, definindo $\mathbf{p}' = \hbar \mathbf{q}$ e utilizando o teorema dos resíduos, obtém-se:

$$G_{\pm}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \frac{-1}{4\pi} \frac{e^{\pm ik|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|}}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|}. \quad (1.39)$$

A equação (1.39) é conhecida como função de Green da equação de Helmholtz [26] e satisfaz a equação:

$$(\nabla^2 + k^2)G_{\pm}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}'). \quad (1.40)$$

Substituindo (1.39) em (1.34) obtemos:

$$\langle \mathbf{x} | \psi^{\pm} \rangle = \langle \mathbf{x} | \phi \rangle - \frac{2m}{\hbar^2} \int d^3x' \frac{e^{\pm ik|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|}}{4\pi|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \langle \mathbf{x}' | \hat{V} | \psi^{\pm} \rangle. \quad (1.41)$$

Nessa equação pode-se observar que a função de estado $\langle \mathbf{x} | \psi^{\pm} \rangle$, na presença do centro espalhador, deverá ser escrita como a soma da função de estado da partícula incidente $\langle \mathbf{x} | \phi \rangle$ com um termo que representa o efeito de espalhamento. Para grandes distâncias o segundo termo será proporcional a $\frac{e^{\pm ikr}}{r}$, se o potencial tiver um alcance finito permitindo, assim, interpretar a função de espalhamento como a soma de uma onda plana com uma onda esférica, que pode ser emergente (+) ou incidente (-).

Com o objetivo de analisar a equação (1.41) consideremos o caso específico em que \hat{V} é um potencial local, isto é,

$$\langle \mathbf{x}' | \hat{V} | \mathbf{x}'' \rangle = V(\mathbf{x}') \delta(\mathbf{x}' - \mathbf{x}''). \quad (1.42)$$

Aplicando a relação de completude das coordenadas temos:

$$\langle \mathbf{x}' | \hat{V} | \psi^\pm \rangle = \int d^3x'' \langle \mathbf{x}' | \hat{V} | \mathbf{x}'' \rangle \langle \mathbf{x}'' | \psi^\pm \rangle = V(\mathbf{x}') \langle \mathbf{x}' | \psi^\pm \rangle, \quad (1.43)$$

e a equação (1.41) pode ser reescrita como:

$$\langle \mathbf{x} | \psi^\pm \rangle = \langle \mathbf{x} | \phi \rangle - \frac{2m}{\hbar^2} \int d^3x' \frac{e^{\pm ik|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|}}{4\pi|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|} V(\mathbf{x}') \langle \mathbf{x}' | \psi^\pm \rangle. \quad (1.44)$$

Analisando a equação (1.44) temos que o vetor \mathbf{x} indica o ponto de observação no qual a função de estado é calculada e, sendo \hat{V} um potencial de alcance finito, temos a região de integração limitada no espaço.

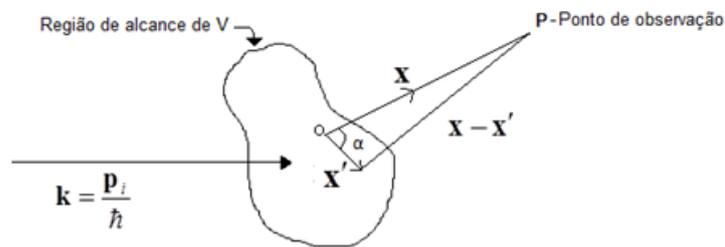


Figura 1.3: Representação esquemática do espalhamento por um potencial $V(\mathbf{r})$.

Na teoria de espalhamento, um dos pontos de interesse está no estudo do efeito do centro espalhador (no presente caso representado por $V(\mathbf{r})$) em um ponto distante da região de alcance de \hat{V} . De acordo com a figura (1.3) temos $|\mathbf{x}| \gg |\mathbf{x}'|$ e, definindo $r = |\mathbf{x}|$ e $r' = |\mathbf{x}'|$, podemos escrever:

$$|\mathbf{x} - \mathbf{x}'| \approx r - \hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{x}', \quad (1.45)$$

onde $\hat{\mathbf{r}} = \frac{\mathbf{x}}{|\mathbf{x}|}$. Utilizando,

$$\mathbf{k}' = k\hat{\mathbf{r}}, \quad (1.46)$$

com \mathbf{k}' representando o vetor de propagação para ondas que atingem o ponto de observação determinado por \mathbf{x} , e usando as expressões (1.45) e (1.46) para r grande, tem-se:

$$e^{\pm ik|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|} \approx e^{\pm ik(r-\hat{\mathbf{r}}\cdot\mathbf{x}')} = e^{\pm ikr} e^{\mp i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{x}'}. \quad (1.47)$$

Lembrando que

$$\langle \mathbf{x} | \phi \rangle = \langle \mathbf{x} | \mathbf{k} \rangle = \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}}{(2\pi)^{3/2}} \quad e \quad \langle \mathbf{k} | \mathbf{k}' \rangle = \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}'), \quad (1.48)$$

usando no lugar de \mathbf{p} , $\mathbf{k} = \frac{\mathbf{p}}{\hbar}$, e substituindo $\frac{1}{|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|}$ por $\frac{1}{r}$, tem-se:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{x} | \psi^\pm \rangle &\rightarrow_{r \rightarrow \infty} \langle \mathbf{x} | \mathbf{k} \rangle - \frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \frac{e^{\pm ikr}}{r} \int d^3x' e^{\mp i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{x}'} V(\mathbf{x}') \langle \mathbf{x}' | \psi^\pm \rangle \\ &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} [e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} + \frac{e^{ikr}}{r} f(\mathbf{k}', \mathbf{k})], \end{aligned} \quad (1.49)$$

onde $f(\mathbf{k}', \mathbf{k})$ é conhecida como a amplitude de espalhamento, definida como:

$$f(\mathbf{k}', \mathbf{k}) = \frac{-1}{4\pi} (2\pi)^3 \frac{2m}{\hbar^2} \langle \mathbf{k}' | \hat{V} | \psi^\pm \rangle. \quad (1.50)$$

Analisando a equação (1.49) fica evidente que a função de onda do sistema é formada de uma onda plana incidente e de uma onda esférica emergente, modulada pela amplitude de espalhamento $f(\mathbf{k}', \mathbf{k})$. Esta amplitude tem um papel central na teoria do espalhamento para determinar a seção de choque. Podemos então 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.

Podemos reescrever $f(\mathbf{k}', \mathbf{k})$ como

$$f(\mathbf{k}', \mathbf{k}) = -2\pi^2 T_{k'k} \quad (1.51)$$

onde,

$$T_{k'k} = \frac{2m}{\hbar^2} \langle \mathbf{k}' | \hat{V} | \psi^\pm \rangle \quad (1.52)$$

são os elementos da matriz de transição.

A seção de choque diferencial será, então, dada por:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta, \varphi)|^2 = |f(\mathbf{k}', \mathbf{k})|^2 = 4\pi^4 |T_{k'k}|^2. \quad (1.53)$$

1.5 Espalhamento por Alvo Molecular

Em nosso trabalho iremos estudar o processo de espalhamento elétron-molécula, cuja descrição é mais elaborada que aquela descrevendo o espalhamento por um potencial central, discutida na seção anterior. Contudo, veremos que é possível reduzir o problema da colisão elétron-molécula ao espalhamento de um elétron por um potencial efetivo.

A equação de Schrödinger independente do tempo que descreve o sistema elétron-alvo (molécula), na aproximação de Born Oppenheimer para um sistema de $N+1$ elétrons e M núcleos, é dada por:

$$\hat{H}_{N+1} |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N; x)\rangle = E |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N; x)\rangle, \quad (1.54)$$

onde E é a energia total do sistema, $|\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N; x)\rangle$ é a função de estado estacionária do sistema elétron-alvo, $(x_1, x_2, \dots, x_N; x)$ representa coletivamente as coordenadas espaciais (\mathbf{r}) e de spin (ζ) dos N elétrons da molécula e do elétron incidente. O hamiltoniano do sistema (\hat{H}_{N+1}) será dado por:

$$\hat{H}_{N+1} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{mol} + \hat{V}, \quad (1.55)$$

onde, em unidades atômicas ($e = m_e = 1$ e $\hbar = 2\pi$),

$$\hat{H}_0 = \frac{-1}{2} \nabla_r^2 \quad (1.56)$$

é o operador energia cinética,

$$\hat{H}_{mol} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{-1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} \right) + \sum_{\substack{i,j \\ j>i}}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (1.57)$$

é o operador hamiltoniano molecular, e

$$\hat{V} = - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} + \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|}, \quad (1.58)$$

é o potencial de interação entre o elétron incidente e a molécula-alvo com M núcleos atômicos.

O problema de espalhamento por alvo molecular é um problema de muitos corpos sem solução exata, e por isso precisamos utilizar aproximações para resolvê-lo; para encontrar a solução da equação (1.54) precisaremos reduzi-lo a um problema de espalhamento por um potencial efetivo cuja resolução segue passos similares ao problema do potencial central. Para determinar essa solução, consideramos uma expansão em termos do conjunto completo de vetores do alvo, que são autokets de \hat{H}_{mol} (1.57) e que satisfazem a equação

$$\hat{H}_{mol} |\psi_n\rangle = \varepsilon_n |\psi_n\rangle, \quad (1.59)$$

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

Sendo assim, podemos escrever a expansão para a solução da equação (1.54) como [1,27]:

$$|\Psi\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \hat{A}\{|\psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle\}, \quad (1.60)$$

sendo $|F_n\rangle$ funções de estado do contínuo e \hat{A} o operador antissimetrizador.

Substituindo a função de estado (1.60) na equação de Schrödinger (1.54), temos:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \hat{H}[\hat{A}\{|\psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle\}] = E \sum_{n=0}^{\infty} \hat{A}\{|\psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle\} \quad (1.61)$$

onde, para simplificar a notação, designamos \hat{H}_{N+1} como \hat{H} . Substituindo na equação anterior o hamiltoniano, equação (1.55), tem-se:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{-1}{2} \nabla_r^2 + \hat{H}_{mol} + \hat{V} \right] \hat{A}\{|\psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle\} = E \sum_{n=0}^{\infty} \hat{A}\{|\psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle\}. \quad (1.62)$$

Fazendo a projeção desta equação no espaço dos vetores de estado do alvo (multiplicando à esquerda por $\langle\psi_m|$), obtém-se:

$$\begin{aligned} & \sum_{n=0}^{\infty} \left[\langle\psi_m| \left(\frac{-1}{2} \nabla_r^2 \right) \hat{A}\{|\psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle\} + \langle\psi_m| \hat{H}_{mol} \hat{A}\{|\psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle\} + \langle\psi_m| \hat{V} \hat{A}\{|\psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle\} \right] \\ & = E \sum_{n=0}^{\infty} \langle\psi_m| \hat{A}\{|\psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle\}. \end{aligned} \quad (1.63)$$

Integrando a expressão acima, lembrando que $|\psi_n\rangle$ é autovetor de \hat{H}_{mol} com autovalor ε_n e usando $E = \varepsilon_n + \frac{k_n^2}{2}$, chega-se ao seguinte conjunto de equações acopladas:

$$(\nabla_r^2 + k_n^2) |F_n\rangle = \sum_{m=0}^{\infty} \hat{U}_{nm} |F_m\rangle, \quad (n = 0, 1, \dots, \infty) \quad (1.64)$$

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

$$\hat{U}_{nm} |F_m\rangle = \langle\psi_m| \hat{V} \hat{A}\{|\psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle\}. \quad (1.65)$$

As equações (1.64) são equivalentes às equações de Lippmann-Schwinger e, para um número p de canais, obtém-se o sistema com p equações acopladas [27], ou seja:

$$|F_n\rangle = |\phi_n\rangle + \sum_{m=0}^{p-1} G_n \hat{U}_{nm} |F_m\rangle, \quad (n = 0, 1, \dots, p-1), \quad (1.66)$$

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

Para o caso monocanal ($n, m = 0$) tem-se da equação (1.64),

$$(\nabla_r^2 + k_0^2) |F_0\rangle = \hat{U}_{00} |F_0\rangle, \quad (1.67)$$

com a equivalente equação de Lippmann-Schwinger:

$$|F^\pm\rangle = |\phi\rangle + G_0^\pm \hat{U} |F^\pm\rangle \quad (1.68)$$

onde, para simplificar a notação, designamos $|F_0\rangle$ como $|F\rangle$, \hat{U}_{00} por \hat{U} e $|\phi_0\rangle$ como $|\phi\rangle$.

A depender do tipo de função de estado que se esteja usando para descrever o alvo, obtém-se diferentes expressões para o potencial de interação. Neste trabalho utilizaremos o método Hartree-Fock (HF) e o método de Interação de Configurações (CI) e, a partir da função de estado obtida com esses métodos aplicada na equação (1.63), obtemos diferentes potenciais de interação (capítulo II).

Para resolver a equação (1.68) pode-se utilizar vários métodos, dentre eles: método da matriz-R [10], método das frações continuadas [11], e o método Variacional Iterativo de Schwinger- SVIM [12-14] que usaremos neste trabalho.

1.6 Método Variacional Iterativo de Schwinger (SVIM)

Tendo em vista a complexidade da interação elétron-molécula, vários métodos têm sido desenvolvidos para resolver a equação do espalhamento na forma diferencial ou integral [28, 29]. Neste trabalho utilizaremos o método baseado no princípio variacional aplicado à equação de Lippmann-Schwinger (SVIM). Este método foi desenvolvido inicialmente, como uma aproximação, para obter soluções do problema de espalhamento de elétrons por moléculas lineares [30-33] em nível do potencial denominado estático-troca. Posteriormente foi aplicado com sucesso para determinar seções de choque de fotoionização [31,34] e no caso do espalhamento elástico de elétrons por moléculas que apresentam simetria C_{2v} [35].

Para aplicar o Princípio Variacional parte-se da equação de Lippmann-Schwinger (1.68), que pode ser escrita como

$$|\phi_k\rangle = |F_k^\pm\rangle - G_0^\pm \hat{U} |F_k^\pm\rangle, \quad (1.69)$$

com a matriz de transição podendo ser escrita nas formas

$$\mathbf{T} = \langle \phi_{k'} | \hat{U} | F_k^+ \rangle \quad (1.70)$$

e

$$\mathbf{T} = \langle F_{k'}^- | \hat{U} | \phi_k \rangle. \quad (1.71)$$

Substituindo a equação (1.69) na equação (1.71), temos:

$$\mathbf{T} = \langle F_{k'}^- | \hat{U} | F_k^+ \rangle - \langle F_{k'}^- | \hat{U} G_0^+ \hat{U} | F_k^+ \rangle. \quad (1.72)$$

A partir das equações (1.70), (1.71) e (1.72), obtém-se na forma funcional a matriz de transição \mathbf{T} , conhecida como forma bilinear do funcional de Schwinger [27], ou seja,

$$[\mathbf{T}(\eta)] = \langle \phi_{k'} | \hat{U} | \eta_k^+ \rangle + \langle \eta_{k'}^- | \hat{U} | \phi_k \rangle - \langle \eta_{k'}^- | \hat{U} - \hat{U} G_0^+ \hat{U} | \eta_k^+ \rangle, \quad (1.73)$$

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

A matriz de transição \mathbf{T} terá valor exato quando os vetores de estado tentativa forem funções de espalhamento exatas. Se a função de estado tentativa difere de $|F^\pm\rangle$ por uma variação $|\delta\eta^\pm\rangle$, o funcional (1.73) irá diferir da matriz de transição exata por termos de segunda ordem e a função de espalhamento, a partir da condição de extremo, será determinada impondo a condição:

$$\frac{\delta[\mathbf{T}(\eta)]}{\delta\eta} \Big|_{\eta=F} = 0, \quad (1.74)$$

sendo essa a melhor aproximação para a função de espalhamento.

O SVIM possibilita determinar funções de espalhamento escolhendo diferentes funções tentativas. Assim, para resolver a equação de Lippmann-Schwinger é comum escolher as funções tentativas $\eta_{klm}^\pm(\mathbf{r})$ expandidas em um conjunto de funções base $\alpha_i(\mathbf{r})$, pertencentes a um conjunto $R_0 = \{\alpha_1(\mathbf{r}), \alpha_2(\mathbf{r}), \dots, \alpha_N(\mathbf{r})\}$ na forma:

$$\eta_{klm}^\pm(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N a_{klm}^\pm \alpha_i(\mathbf{r}), \quad (1.75)$$

onde a_{klm}^\pm são os coeficientes da expansão e parâmetros variacionais, em que os índices k , l , m são, respectivamente, o momento linear associado à partícula incidente, o momento

angular e a sua componente z .

Substituindo a equação (1.75) na equação (1.73) e aplicando a condição de extremo em relação aos coeficientes da expansão, isto é,

$$\frac{\delta[\mathbf{T}(a_{iklm}^\pm)]}{\delta a_{iklm}^\pm} = 0 \quad (1.76)$$

chega-se à chamada forma fracional do princípio variacional de Schwinger [1], ou seja,

$$[\mathbf{T}(\alpha)] = \sum_{i,j=1}^N \langle \alpha_i | \hat{U} | \phi_k \rangle [D^{(\pm)-1}]_{i,j} \langle \phi_{k'} | \hat{U} | \alpha_j \rangle, \quad (1.77)$$

com

$$[D^{(\pm)}]_{i,j} = \langle \alpha_i | \hat{U} - \hat{U}G^+\hat{U} | \alpha_j \rangle. \quad (1.78)$$

As soluções obtidas por este método, na realidade, contêm somente a parte real tanto da função de onda como da matriz de espalhamento. Assim, uma das formas de utilizar esta formulação é considerar apenas o valor principal da função de Green [36] e da função de espalhamento, ou seja:

$$|F\rangle = |\phi_0\rangle + G_0^P \hat{U} |F\rangle, \quad (1.79)$$

onde G_0^P é a parte real da função de Green. Sendo assim, a matriz de reatância \mathbf{K} é definida como:

$$[\mathbf{K}(\alpha)] = \sum_{i,j=1}^N \langle \alpha_i | \hat{U} | \phi_k \rangle [D^{(P)-1}]_{i,j} \langle \phi_{k'} | \hat{U} | \alpha_j \rangle, \quad (1.80)$$

onde

$$[D^{(P)}]_{i,j} = \langle \alpha_i | \hat{U} - \hat{U}G^P\hat{U} | \alpha_j \rangle. \quad (1.81)$$

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

$$\mathbf{T} = \frac{-2i\mathbf{K}}{1 - i\mathbf{K}}. \quad (1.82)$$

Determinados \mathbf{K} e \mathbf{T} utilizando as funções do conjunto R_0 fica evidente que, para se obter bons resultados, tanto a função de onda tentativa como essas matrizes dependerão de uma escolha adequada das funções bases $\{\alpha_i\}$.

Uma alternativa para diminuir a importância das funções base escolhidas é utilizar um processo iterativo. No SVIM, após a primeira iteração, aumenta-se o conjunto base R_0 , com

a inclusão do conjunto:

$$S_0 = \{F_{kl_1m_1}^{S_0}(\mathbf{r}), F_{kl_2m_2}^{S_0}(\mathbf{r}), \dots, F_{kl_{max}m_{max}}^{S_0}(\mathbf{r})\}, \quad (1.83)$$

em que as funções F^{S_0} são obtidas usando a equação de Lippmann-Schwinger:

$$\left| F_{klm}^{(\pm)S_0} \right\rangle = |\phi_{klm}\rangle + G_0^\pm \hat{\mathbf{T}}^{R_0} |\phi_{klm}\rangle, \quad (1.84)$$

onde utilizou-se a relação

$$\hat{U} \left| F_{klm}^{(\pm)} \right\rangle = \hat{\mathbf{T}} |\phi_{klm}\rangle, \quad (1.85)$$

em que l_{max} e m_{max} são os valores de l e m usados na expansão, e $|\phi_{klm}\rangle$ são soluções da partícula livre na base de ondas esféricas.

Usando o conjunto $R_1 = R_0 \cup S_0$, repete-se o processo para a construção da matriz $\mathbf{T}^{(R_1)}$ e determina-se um novo conjunto S_1 com as componentes dadas por:

$$S_1 = \{F_{kl_1m_1}^{S_1}(\mathbf{r}), F_{kl_2m_2}^{S_1}(\mathbf{r}), \dots, F_{kl_{max}m_{max}}^{S_1}(\mathbf{r})\}. \quad (1.86)$$

Assim, forma-se o novo conjunto de funções base $R_2 = R_0 \cup S_1$ e repete-se todo o processo iterativo até que o critério de convergência pré-estabelecido para a matriz \mathbf{K} seja atingido.

O procedimento iterativo descrito, juntamente com o princípio variacional de Schwinger, é denominado de Método Variacional Iterativo de Schwinger (SVIM) [37].

Capítulo 2

Funções de Onda e Potenciais

Neste capítulo iremos apresentar os métodos de descrição do alvo (atômico ou molecular): o método Hartree-Fock (HF), Hartree-Fock-Roothaan (HFR) e o método de Interação de Configurações (CI), determinando a função de onda e os potenciais de interação no processo de espalhamento elétron-alvo com estes métodos. Com intuito de aprimorar os resultados, pode-se utilizar potenciais modelo que incluem efeitos não considerados pelos métodos analíticos de descrição do alvo como, por exemplo, efeitos de correlação e polarização.

O presente capítulo está dividido em três seções. Nas seções 2.1 e 2.2 apresentaremos o desenvolvimento dos métodos Hartree-Fock (HF), Hartree-Fock-Roothaan (HFR) e Interação de Configurações (CI) bem como indicamos o modo de obter o potencial estático-troca com os métodos HFR e CI. A seção 2.3 contém os potenciais modelo que usaremos em nossa análise da influência desses potenciais em resultados obtidos usando a teoria de espalhamento formulada com a função CI para descrever o alvo.

2.1 Métodos Hartree-Fock e Hartree-Fock-Roothaan

A teoria que trata de estruturas moleculares baseia-se na equação de Schrödinger não relativística que, no caso independente do tempo, é dada por:

$$\hat{H}\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (2.1)$$

em que \hat{H} é o operador hamiltoniano, E são as autoenergias do sistema e $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ são as autofunções do sistema que dependem das coordenadas eletrônicas (\mathbf{r}) e nucleares (\mathbf{R}).

Para um sistema composto de N elétrons e M núcleos, o hamiltoniano eletrônico-nuclear é dado por [38]:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{\substack{A=1 \\ i=1}}^{N,M} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{\substack{i=1 \\ j>i}}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\substack{A=1 \\ B>A}}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \\ &= T_{nu} + T_e + V_{e-nu} + V_{e-e} + V_{nu-nu}.\end{aligned}\quad (2.2)$$

onde estamos usando unidades atômicas ($e = m_e = \hbar = 1$).

Na equação (2.2) T_{nu} e T_e representam as energias cinéticas dos núcleos e elétrons, respectivamente, V_{e-nu} é o potencial de atração entre elétron-núcleo, V_{e-e} é o potencial de repulsão entre os elétrons, e V_{nu-nu} é o potencial de repulsão entre os núcleos.

Como podemos observar no hamiltoniano eletrônico-nuclear, equação (2.2), existem termos de energia potencial que acoplam as variáveis de modo que a equação se torna não separável sendo necessário, no caso de desejar-se desacoplar o movimento nuclear do movimento eletrônico, usar alguma aproximação. A aproximação que utilizaremos, e que é bastante usada na literatura é a de Born-Oppenheimer [38,39], baseada no fato de que as massas dos núcleos são muito maiores do que as massas dos elétrons; assim, os elétrons se movimentam muito mais rapidamente que os núcleos e em consequência, pode-se fixar as coordenadas desses últimos.

A separação dos movimentos eletrônico e nuclear permite escrever a função de onda na forma:

$$\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots; \mathbf{R}) \cdot \chi(\mathbf{R}), \quad (2.3)$$

onde $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots; \mathbf{R})$ representa a função de onda eletrônica e $\chi(\mathbf{R})$ representa a função de onda nuclear.

Neste trabalho iremos obter a solução da parte eletrônica que satisfaz:

$$\hat{H}_{ele} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots; \mathbf{R}) = E_{ele} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots; \mathbf{R}), \quad (2.4)$$

com o hamiltoniano eletrônico, em unidades atômicas, dado por:

$$\hat{H}_{ele} = -\sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{\substack{A=1 \\ i=1}}^{N,M} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{\substack{i=1 \\ j>i}}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.5)$$

Os termos da equação (2.5) representam a energia cinética dos N elétrons, o potencial de interação elétron-núcleo e o potencial de interação elétron-elétron. Os termos r_{iA} e r_{ij} são, respectivamente, a distância entre o elétron i e o núcleo A, e a distância entre os elétrons i

e j .

Para solucionar o problema (2.4) um dos primeiros métodos usados foi o método de Hartree, que busca uma solução aproximada para o estado fundamental de um sistema de elétrons num átomo ou em um sólido [38,39], representando a função de onda total do sistema por um produto de funções de onda ψ_k monoelétrônicas, ou seja:

$$\Psi = \psi_a(1)\psi_b(2)\dots\psi_k(N). \quad (2.6)$$

Como se sabe, a cada elétron está associada uma função que traz informações tanto do spin como da parte espacial, função conhecida como spin-orbital molecular, $\psi_k(\mu) = \varphi_k(\mu)\alpha$ ou $\psi_k(\mu) = \varphi_k(\mu)\beta$, onde $\varphi_k(\mu)$ representa o orbital (função de onda espacial), μ são as coordenadas espaciais do μ -ésimo elétron, k indica o estado monoelétrônico, e α e β representam o spin (α "para cima" e β "para baixo"). Além disso, a função de onda eletrônica do sistema deve satisfazer o princípio de exclusão de Pauli trocando de sinal toda vez em que houver permutação de qualquer par de elétrons. Foi considerando esses fatos que Fock desenvolveu o método conhecido como Hartree-Fock (HF). Por esse método a função eletrônica molecular é escrita como um determinante de Slater [40], ou seja, no caso de um sistema com N elétrons, a função de onda é dada por:

$$\Psi = (N!)^{-\frac{1}{2}} \begin{bmatrix} \psi_a(1) & \psi_b(1) & \cdots & \psi_k(1) \\ \psi_a(2) & \psi_b(2) & \cdots & \psi_k(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_a(N) & \psi_b(N) & \cdots & \psi_k(N) \end{bmatrix} \quad (2.7)$$

ou, na forma simplificada

$$\Psi = (N!)^{-\frac{1}{2}} \det\{\psi_a(1)\psi_b(2), \dots, \psi_k(N)\}. \quad (2.8)$$

Em (2.7) podemos ter uma formulação usando diferentes orbitais para diferentes spins, que é utilizada principalmente em sistemas de camada aberta, onde $\psi_i(\mu) = \varphi_i(\mu)\alpha$ e $\psi_j(\nu) = \varphi_j(\nu)\beta$ com $\varphi_i(\mu) \neq \varphi_j(\nu)$, bem como podemos ter a formulação comumente empregada em sistemas de camada fechada e que iremos utilizar em nosso trabalho, onde $\psi_i(\mu) = \varphi_i(\mu)\alpha$ e $\psi_i(\nu) = \varphi_i(\nu)\beta$ com $\nu = \mu + 1$.

Para obter a melhor aproximação, no método HF as funções spin-orbitais moleculares para compor o determinante de Slater, são escolhidas de tal forma que conduzam ao mínimo do valor esperado do hamiltoniano usando o cálculo variacional. Com efeito, para se determinar essas funções utiliza-se o funcional energia:

$$E = \int \Psi^* \hat{H}_{ele} \Psi d\tau, \quad (2.9)$$

sendo Ψ dado por (2.7) e os orbitais moleculares ortonormais, ou seja:

$$\int \varphi_i^*(\mu) \varphi_j(\mu) d\tau_\mu = \delta_{ij}. \quad (2.10)$$

Desenvolvendo a equação (2.9) com o uso do hamiltoniano eletrônico, equação (2.5), teremos:

$$E = 2 \sum_i h(i) + \sum_{i,j} (2J_{ij} - K_{ij}), \quad (2.11)$$

onde J_{ij} representa a interação coulombiana, e o termo K_{ij} é conhecido como termo de troca ou *exchange*. Na equação anterior, tem-se:

$$h_i = \int \varphi_i^*(\mu) \hat{h}(\mu) \varphi_i(\mu) d\tau_\mu, \quad (2.12)$$

com

$$\hat{h}(\mu) = -\frac{\nabla_\mu^2}{2} - \sum_A \frac{1}{r_{\mu A}}, \quad (2.13)$$

em que i e j indicam o estado eletrônico, μ e ν representam as coordenadas do elétron e, na expressão de $\hat{h}(\mu)$ o primeiro termo representa a energia cinética do elétron μ , e o segundo termo é a energia de interação coulombiana entre o elétron μ e o núcleo A. Os termos coulombiano e de troca são explicitados como:

$$J_{ij} = \int \int \varphi_i^*(\mu) \varphi_j^*(\nu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \varphi_i(\mu) \varphi_j(\nu) d\tau_\mu d\tau_\nu, \quad (2.14)$$

$$K_{ij} = \int \int \varphi_i^*(\mu) \varphi_j^*(\nu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \varphi_j(\mu) \varphi_i(\nu) d\tau_\mu d\tau_\nu. \quad (2.15)$$

Fazendo uma variação infinitesimal no funcional energia, equação (2.11), temos:

$$\delta E = 2 \sum_i \delta h(i) + \sum_{i,j} (2\delta J_{ij} - \delta K_{ij}), \quad (2.16)$$

e usando as expressões (2.12), (2.14) e (2.15), tem-se:

$$\begin{aligned} \delta E = & 2 \sum_i (\delta \varphi_i^*) \hat{h} \varphi_i d\vartheta + \sum_{i,j} \left[\int (\delta \varphi_i^*) (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \varphi_i d\vartheta + \int (\delta \varphi_j^*) (2\hat{J}_i - \hat{K}_i) \varphi_j d\vartheta \right] \\ & + 2 \sum_i \int \varphi_i^* \hat{h} (\delta \varphi_i) d\vartheta + \sum_{i,j} \left[\int \varphi_i^* (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) (\delta \varphi_i) d\vartheta + \int \varphi_j^* (2\hat{J}_i - \hat{K}_i) (\delta \varphi_j) d\vartheta \right]. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Com o uso, nessa equação, da condição de ortonormalidade (equação 2.10) e dos multiplicadores de Lagrange ϵ_{ji} , obtém-se:

$$\begin{aligned} \delta E' = & 2 \sum_i \int (\delta \varphi_i^*) \left[\left\{ \hat{h} + \sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right\} \varphi_i - \sum_j \varphi_j \epsilon_{ji} \right] d\vartheta \\ & + 2 \sum_i \int (\delta \varphi_i) \left[\left\{ \hat{h}^* + \sum_j (2\hat{J}_j^* - \hat{K}_j^*) \right\} \varphi_i^* - \sum_j \varphi_j^* \epsilon_{ij} \right] d\vartheta. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Fazendo $\delta E' = 0$, chega-se a:

$$\left[\hat{h} + \sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right] \varphi_i = \sum_j \varphi_j \epsilon_{ji} \quad (2.19)$$

e

$$\left[\hat{h}^* + \sum_j (2\hat{J}_j^* - \hat{K}_j^*) \right] \varphi_i^* = \sum_j \varphi_j^* \epsilon_{ij} \quad (2.20)$$

onde,

$$\hat{J}_j \varphi(\mu) = \left(\int \frac{\varphi_j^*(\nu) \varphi_j(\nu)}{r_{\mu\nu}} d\tau_\nu \right) \varphi(\mu) \quad (2.21)$$

e

$$\hat{K}_j \varphi(\mu) = \left(\int \frac{\varphi_j^*(\nu) \varphi(\nu)}{r_{\mu\nu}} d\tau_\nu \right) \varphi_j(\mu). \quad (2.22)$$

Subtraindo da equação (2.19) o complexo conjugado da equação (2.20), obtém-se:

$$\sum_j \varphi_j (\epsilon_{ji} - \epsilon_{ij}^*) = 0, \quad (2.23)$$

e, sendo os φ_j linearmente independentes, temos:

$$\epsilon_{ji} = \epsilon_{ij}^*, \quad (2.24)$$

ou seja, a matriz formada pelos elementos ϵ_{ij} é hermitiana, e assim pode ser diagonalizada.

A partir das equações (2.19) e (2.20) podemos definir:

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_i (2\hat{J}_i - \hat{K}_i), \quad (2.25)$$

onde \hat{F} é conhecido como operador de Fock.

Deste modo, o princípio variacional nos leva a um conjunto de equações íntegro-diferenciais [38,39] que são as equações de Hartree-Fock (HF) para o problema de camada fechada, ou seja:

$$\hat{F}\varphi_i = \epsilon_i\varphi_i, \quad i = 1, 2, \dots, n = N/2. \quad (2.26)$$

onde ϵ_i são os elementos da matriz $[\epsilon_{ij}]$ diagonalizada.

Como o operador de Fock (\hat{F}) depende das funções de onda dos elétrons, e que precisam ser determinadas, a equação (2.26) é resolvida pelo método conhecido como do campo autoconsistente: fornece-se uma forma inicial para as funções de onda, que são usadas nos operadores hamiltoniano de uma partícula para o μ -ésimo elétron ($\hat{h}(\mu)$), de Coulomb (\hat{J}_i) e de Troca (\hat{K}_i), resolve-se a equação (2.26) determinando novos conjuntos $\{\varphi_i\}$ e energias orbitais $\{\epsilon_i\}$. O processo é então repetido até que se obtenha uma convergência das soluções dentro do critério de aproximação desejado.

No caso de moléculas a forma dos orbitais moleculares é obtida como combinações lineares de orbitais atômicos (LCAO) conhecidos, ϕ_j , ou seja,

$$\varphi_i = \sum_j C_{ij}\phi_j. \quad (2.27)$$

com C_{ij} coeficientes numéricos a determinar.

Esse método foi primeiro introduzido por Roothaan [41] na obtenção do estado fundamental de sistemas de camada fechada, sendo as funções φ_i os orbitais moleculares e o método denominado de Hartree-Fock-Roothaan (HFR).

Os coeficientes C_{ij} em (2.27) são determinados usando o princípio variacional o que nos leva a um conjunto de equações que pode ser expresso na forma matricial:

$$\mathbf{FC}_i = \epsilon_i\mathbf{SC}_i \quad i = 1, 2, \dots, n = N/2. \quad (2.28)$$

Esse conjunto de equações é conhecido como equações de Hartree-Fock-Roothaan (HFR),

onde \mathbf{F} é a matriz de Fock com elementos $F_{ij} = \langle \phi_i | \hat{F} | \phi_j \rangle$, \mathbf{C}_i é a matriz dos coeficientes de expansão LCAO, ϵ_i são os elementos de uma matriz diagonal que correspondem às energias dos orbitais e \mathbf{S} é a matriz de superposição, com elementos:

$$S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j dv. \quad (2.29)$$

A vantagem em utilizar tais métodos (HF e HFR) está em buscar uma solução do problema de muitos corpos considerando, em lugar da equação de Schrödinger para um sistema de N corpos em interação, um sistema acoplado de N equações de um corpo. Há, no entanto, limitações ao usar esses métodos; a principal delas é a não inclusão de toda a correlação eletrônica, pois neles se faz o uso da aproximação de partícula independente ao descrever o sistema com apenas um determinante de Slater formado de funções de onda de um elétron [38,39,42].

O método de Interação de Configurações (CI), o método multiconfiguracional (MCSF) e a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) são exemplos de métodos onde ocorre inclusão mais significativa da correlação eletrônica [38,39]. O método CI será apresentado no decorrer deste capítulo.

2.1.1 Método Hartree-Fock e o Potencial Estático-Troca

A expressão do potencial Estático-Troca com o método Hartree-Fock (HF) para o processo de espalhamento é obtida utilizando a função de onda determinada por este método. A parte estática do potencial representa a interação coulombiana média sentida por um elétron devido às cargas dos demais elétrons e prótons que formam a molécula; já a parte de troca do potencial surge da propriedade de antissimetria da função de onda.

Para determinar o potencial de interação Estático-Troca no processo de espalhamento elétron-molécula, utilizando a função de onda determinada a partir do método Hartree-Fock (HF), parte-se da equação (2.8) referente ao estado n,

$$\Psi_n = (N!)^{-\frac{1}{2}} \det\{\psi_a(1)\psi_b(2), \dots, \psi_k(N)\} \quad (2.30)$$

para resolver a equação (1.63), ou seja:

$$\begin{aligned} & \sum_{n=0}^{\infty} \left[\langle \Psi_m | \left(\frac{-1}{2} \nabla_r^2 \right) \hat{A} \{ |\Psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle \} + \langle \Psi_m | \hat{H}_{mol} \hat{A} \{ |\Psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle \} + \langle \Psi_m | \hat{V} \hat{A} \{ |\Psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle \} \right] \\ & = E \sum_{n=0}^{\infty} \langle \Psi_m | \hat{A} \{ |\Psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle \}, \end{aligned} \quad (2.31)$$

onde $|\Psi_n\rangle$ é dado por (2.30).

Integrando a expressão anterior, lembrando que os orbitais moleculares são ortonormais, $|\Psi_n\rangle$ é autovetor de \hat{H}_{mol} com autovalor ε_n , e utilizando $E = \varepsilon_n + \frac{k_n^2}{2}$, chega-se a

$$\begin{aligned} (\nabla_r^2 + k_n^2) F(\mathbf{r}) &= \sum_{n=0}^{\infty} 2 \left(2 \int d\mathbf{r}' \frac{\varphi_i^*(\mathbf{r}') \varphi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \right) F(\mathbf{r}) \\ & - 2 \left(\int \frac{\varphi_i^*(\mathbf{r}') F(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \varphi_i(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (2.32)$$

que podemos reescrever como

$$(\nabla_r^2 + k_n^2) |F_n\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \hat{U}_{nm} |F_m\rangle, \quad (n = 0, 1, \dots, \infty) \quad (2.33)$$

o que nos conduz ao potencial elétron-molécula, conhecido como potencial estático-troca:

$$\hat{U}_{00} = 2\hat{V}_{HF}^S + 2\hat{V}_{HF}^E, \quad (2.34)$$

onde \hat{V}^S representa a parte estática e \hat{V}^E a parte de troca, com expressões [27]:

$$\hat{V}_{HF}^S(\mathbf{r}) F(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n \left(2 \int d\mathbf{r}' \frac{\varphi_i^*(\mathbf{r}') \varphi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \right) F(\mathbf{r}) \quad (2.35)$$

e

$$\hat{V}_{HF}^E(\mathbf{r}) F(\mathbf{r}) = - \sum_{i=1}^n \left(\int \frac{\varphi_i^*(\mathbf{r}') F(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \varphi_i(\mathbf{r}), \quad (2.36)$$

em que $F(\mathbf{r})$ é a função de onda do espalhamento e $\varphi_i(\mathbf{r})$ são os orbitais moleculares.

2.2 Método Interação de Configurações - CI

O método Interação de Configurações (CI) recupera a parte da energia de correlação eletrônica não considerada pelo método Hartree-Fock (HF). O método consiste em construir o auto-estado $|\Psi\rangle$ do hamiltoniano eletrônico, \hat{H}_{ele} , de um sistema formado por N elétrons como uma combinação de determinantes de Slater, usando como referência o estado fundamental Hartree-Fock, ou seja:

$$|\Psi\rangle = C_0 |\phi_0\rangle + \sum_{a,r} C_a^r |\phi_a^r\rangle + \sum_{a<r} \sum_{r<s} C_{ab}^{rs} |\phi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{a<b<c} \sum_{r<s<t} C_{abc}^{rst} |\phi_{abc}^{rst}\rangle + \dots, \quad (2.37)$$

onde $C_{a\dots}^r\dots$ são os coeficientes da expansão a serem determinados usando o princípio variacional, $|\phi_0\rangle$ é o determinante de referência (HF), $|\phi_a^r\rangle$ são os determinantes que correspondem às excitações simples (mono-excitados), $|\phi_{ab}^{rs}\rangle$ às excitações duplas (duplamente excitados), etc.

Sendo $|\phi_0\rangle = |\psi_1, \psi_2, \psi_a, \dots, \psi_b, \dots, \psi_N|$ o estado Hartree-Fock de referência, um determinante é dito mono-excitado, $|\phi_a^r\rangle$, quando um elétron que ocupa o spin-orbital ψ_a no estado fundamental é promovido para um spin-orbital ψ_r , até então desocupado (virtual). De forma semelhante, dizemos que é duplamente excitado quando dois elétrons que ocupam os spin-orbitais ψ_a e ψ_b são promovidos aos spin-orbitais desocupados (virtuais) ψ_r e ψ_s , respectivamente [39].

Para sistemas com muitos elétrons, o número de determinantes e de coeficientes na expansão, equação (2.37), pode ser elevado tornando a solução do problema trabalhosa. Contudo, podemos fazer considerações com respeito à simetria da função de onda CI com o objetivo de facilitar a determinação dos coeficientes da expansão.

Como o hamiltoniano eletrônico não relativístico, equação (2.5), comuta com os operadores de spin total ao quadrado \hat{S}^2 e sua componente z , \hat{S}_z [39], ou seja

$$[\hat{H}_{ele}, \hat{S}^2] = 0 = [\hat{H}_{ele}, \hat{S}_z], \quad (2.38)$$

a função de onda CI deverá estar de acordo com esta comutação, e ser construída de forma a ter simetria eletrônica e de spin corretas. Assim, podemos reescrever a expansão, equação (2.37), em termos das funções de estado configuracionais CSF (*Configuration State Function*) [38,39]:

$$|\Psi\rangle = C_0 |\phi_0\rangle + \sum_S C_S |S\rangle + \sum_D C_D |D\rangle + \sum_T C_T |T\rangle + \dots, \quad (2.39)$$

em que S, D, T, ..., referem-se a um conjunto de CSF que contém os termos de excitações simples, duplas, triplas, respectivamente.

A expansão, equação (2.37), é a função de estado para o cálculo CI completo (*Full-CI*) que contém todas as CSF e representa a solução exata da equação de Schrödinger; no entanto, em geral, a expansão usada contém um número limitado de CSF e, neste caso, é dito ser um CI truncado. No presente trabalho usaremos até excitações duplas.

Para determinar os coeficientes $C_{ab\dots}^{rs\dots}$ da função de onda, utiliza-se o princípio variacional aplicado ao funcional

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{H}_{ele} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}, \quad (2.40)$$

com $|\Psi\rangle$ dado por (2.37).

Aplicando a condição de normalização, $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$, e sendo as funções $|\phi_{a\dots}^{r\dots}\rangle$ não ortogonais mas normalizadas, ou seja,

$$\langle \phi_{a\dots}^{r\dots} | \phi_{b\dots}^{s\dots} \rangle = S_{ab\dots}^{rs\dots} \quad (2.41)$$

e

$$\langle \phi_{a\dots}^{r\dots} | \phi_{a\dots}^{r\dots} \rangle = 1, \quad (2.42)$$

e utilizando a notação matricial, chega-se à equação secular:

$$\mathbf{HC} = \epsilon \mathbf{SC}, \quad (2.43)$$

em que \mathbf{H} é a matriz de elementos, $H_{ab\dots}^{rs\dots} = \langle \phi_{a\dots}^{r\dots} | \hat{H}_{ele} | \phi_{b\dots}^{s\dots} \rangle$, \mathbf{C} é a matriz coluna dos coeficientes da expansão de onda CI, ϵ é o valor médio de \hat{H}_{ele} no estado descrito por $|\Psi\rangle$, e \mathbf{S} é a matriz de superposição com elementos dados pela equação (2.41).

A equação (2.43) é geral e válida para o método CI não ortogonal. Para o caso de um CI ortogonal, teremos $S = 1$, e podemos reescrever a equação (2.43) como:

$$\mathbf{HC} = \epsilon \mathbf{C}, \quad (2.44)$$

e sua solução é obtida diagonalizando a matriz hamiltoniana, ou seja,

$$\det|\mathbf{H} - \epsilon \mathbf{1}| = 0, \quad (2.45)$$

de onde obtemos as n raízes ϵ_i ($i = 1, 2, \dots, n$). Determinamos, então, a autofunção substituindo o valor encontrado para ϵ_i na equação (2.44) o que nos dá os coeficientes da expansão

CI. À medida que incluímos mais configurações na função de onda CI teremos a solução convergindo para a solução exata.

2.2.1 Método Interação de Configurações e o Potencial Estático-Troca

De forma análoga ao potencial de interação encontrado a partir do método Hartree-Fock (HF), substituiremos a função de onda obtida com o método Interação de Configurações (CI) na equação (1.63) chegando ao potencial de interação descrito na seguinte forma:

$$\hat{U} = 2\hat{V}_{CI}^S + 2\hat{V}_{CI}^E \quad (2.46)$$

onde,

$$\hat{V}_{CI}^S(\mathbf{r})F(\mathbf{r}) = \left(\sum_{i,j} f(i,j) \int \frac{\varphi_i^*(\mathbf{r}')\varphi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} dr' + \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_A|} \right) F(\mathbf{r}) \quad (2.47)$$

e

$$\hat{V}_{CI}^E(\mathbf{r})F(\mathbf{r}) = \left(\sum_{i,j} g(i,j) \int \frac{\varphi_i^*(\mathbf{r}')F(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} dr' \right) \varphi_j(\mathbf{r}), \quad (2.48)$$

em que os fatores $f(i,j)$ e $g(i,j)$ são dependentes dos coeficientes de expansão da função de onda CI, em termos das CSF, ou seja [27]:

$$f(i,j) = f_{ij}(C_0, C_{a'}^{r'}, C_{a'b'}^{r's'}, \dots, C_0^*, C_a^{*r}, C_{ab}^{*rs}, \dots) \quad (2.49)$$

$$g(i,j) = g_{ij}(C_0, C_{a'}^{r'}, C_{a'b'}^{r's'}, \dots, C_0^*, C_a^{*r}, C_{ab}^{*rs}, \dots) \quad (2.50)$$

que são determinados com o uso das regras de Condon-Slater [38,39].

Após determinar a expressão do potencial de interação estático-troca, podemos resolver o problema do espalhamento elétron - molécula nessa abordagem. Para isso resolveremos a equação de Lippmann-Schwinger utilizando o método Variacional Iterativo de Schwinger (SVIM) [37], procedimento este apresentado no capítulo anterior.

2.3 Potenciais Modelos

Visando aprimorar os resultados é usual, na teoria de espalhamento, incluir potenciais modelo que considerem a influência que o elétron incidente causa na molécula alvo. Considerando o caso dos efeitos de correlação e polarização, o potencial efetivo é escrito como:

$$\hat{U} = 2\hat{V}^S + 2\hat{V}^E + v_{co-pol}, \quad (2.51)$$

onde \hat{V}^S e \hat{V}^E são, respectivamente, o potencial estático e de troca determinados nas seções anteriores, e v_{co-pol} é o potencial modelo em geral denominado correlação-polarização.

Para o potencial modelo há algumas propostas na literatura, podendo-se citar:

(i) O potencial modelo de correlação-polarização proposto por Padial e Norcross [16], que é bastante utilizado principalmente em estudos do espalhamento elétron-molécula realizados com o método HF, e visa inclui contribuições desconsideradas por esse método. Tal potencial atua corrigindo o efeito gerado pelas distorções ocorridas na densidade de carga da nuvem eletrônica da molécula, devido à interação do elétron do contínuo com os elétrons do alvo. Especificamente, o potencial modelo de Padial e Norcross [16], que deriva do modelo de gás de elétrons livres - FEG (*Free – Electron – Gas*), é formado por duas partes: uma de curto alcance e outra de longo alcance, conhecidas como potencial de correlação (v_{co}) e potencial de polarização (v_{pol}), respectivamente.

A parte que representa a correlação local, v_{co} , é função direta da densidade de carga molecular $\rho(\mathbf{r})$ e da energia de correlação, sendo expressa em termos da variável densidade e do raio de Wigner [16], r_s , que é dado por:

$$r_s(\mathbf{r}) = \left(\frac{3}{4\pi\rho(\mathbf{r})} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (2.52)$$

e tem diferentes expressões a depender do valor dessa variável.

Em unidades atômicas, o termo de correlação é dado por:

$$v_{co}(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0,0311 \ln r_s - 0,0584 + 0,00133 r_s \ln r_s - 0,0084 r_s, & |r_s| < 1 \\ \frac{\gamma(1 + \frac{7}{6}\beta_1 r_s^{\frac{1}{2}} + \frac{4}{3}\beta_2 r_s)}{1 + \beta_1 r_s^{\frac{1}{2}} + \beta_2 r_s}, & |r_s| \geq 1 \end{cases}, \quad (2.53)$$

onde $\gamma = -0,1423$, $\beta_1 = 1,0529$ e $\beta_2 = 0,3334$.

Para a contribuição de polarização, $v_{pol}(\mathbf{r})$, tem-se a expressão:

$$v_{pol}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \left(\frac{\alpha_0}{r^4} + \frac{\alpha_2}{r^4} P_2(\cos\theta) \right), \quad (2.54)$$

em que α_0 e α_2 são as polarizabilidades da molécula, e $P_2(\cos\theta)$ é o polinômio de Legendre.

Assim, o potencial de correlação-polarização v_{co-pol} , no modelo de Padial e Norcross [16] é dado por:

$$v_{co-pol} = \begin{cases} v_{col}, & \text{para } r < r_c \\ v_{pol}, & \text{para } r \geq r_c \end{cases} \quad (2.55)$$

em que r_c é o primeiro ponto da coordenada radial onde os termos de correlação e polarização se cruzam.

(ii) O potencial modelo com parâmetro livre B [21]. Esse potencial visa incluir o efeito de polarização e sua expressão é tal que, quando r tende a infinito, seu valor decai como um potencial de polarização [21] e, para r pequeno, seu valor é constante. Especificamente tem-se:

$$v_{pol}^B(r) = \frac{A}{B + r^4}, \quad (2.56)$$

em que A está diretamente relacionado com a polarizabilidade da molécula ($A = -\frac{\alpha_0}{2}$) e B é o parâmetro livre escolhido de maneira arbitrária.

Em nosso trabalho determinamos o potencial de interação elétron-molécula, no espalhamento elástico, diretamente de uma função HF (Hartree-Fock) e de uma função CI (Interação de Configurações). Neste contexto analisamos se, com a nossa formulação da teoria de espalhamento usando a função CI, a inclusão do potencial modelo de Padial e Norcross ou do potencial com parâmetro livre B (v_{pol}^B), proporcionará um aprimoramento dos resultados para a seção de choque.

Capítulo 3

Resultados

Neste capítulo apresentaremos os resultados obtidos para a seção de choque diferencial (SCD) do espalhamento elástico $e^- - N_2$, para o elétron incidente com energia entre 5 e 20eV. Serão apresentados nossos resultados da SCD determinados usando os métodos Hartree-Fock (HF) e de Interação de Configurações (CI), para a descrição do alvo e obtenção de solução da equação de Lippmann-Schwinger. Motivados pela pesquisa de como a SCD se comporta usando o potencial modelo de Padial e Norcross [16] em conjunto com o método CI, apresentaremos nossos resultados com a inclusão da correlação-polarização desse potencial, de sua parte de polarização e de um novo potencial modelo de polarização [21] baseado em um parâmetro livre B. Para representar os vários resultados com o método CI e os potenciais modelo, notaremos por CIcp e CIp aqueles obtidos, respectivamente, com o potencial de correlação-polarização e o potencial de polarização de Padial e Norcross, e por CI-Vp(1), CI-Vp(2) e CI-Vp(3) os resultados determinados com o potencial de polarização para três diferentes valores do parâmetro livre B. Para análise e comparação de nossos resultados usaremos dados teóricos e experimentais disponíveis na literatura.

3.1 Metodologia de Cálculo

Para estudar o espalhamento elástico elétron-molécula inicialmente precisamos determinar as funções de onda das moléculas alvo. Para tal, utilizamos os métodos Hartree-Fock (HF) e Interação de Configurações (CI), e o conjunto de programas GAMESS [43] (*General Atomic and Molecular Eletronic Structures Systems*).

Determinadas as funções de onda utilizamos o programa STP (*Static Potential*) que expande em ondas parciais (vide apêndice A) os orbitais moleculares, faz a sua normalização e gera o potencial estático, também expandido em ondas parciais, havendo uma versão desse programa que permite incluir o efeito de correlação-polarização proposto por Padial e Norcross [16]. Em nosso trabalho modificamos esse programa de forma a poder analisar separadamente o efeito de polarização que compõe o referido potencial de correlação-polarização

e implementamos um novo potencial modelo de polarização [21].

Para resolver a equação de Lippmann-Schwinger construímos um conjunto inicial R_0 , tabela (3.1), de funções gaussianas cartesianas e o usamos como funções base de espalhamento, para realizar o processo iterativo descrito na seção (1.6) até que o critério de convergência pré-estabelecido seja atingido. Em tal processo utilizamos o conjunto de programas SVIM (*Schwinger Variational Iterative Method*) [37] para determinar as funções de onda de espalhamento, o potencial de troca e a matriz de reatância (\mathbf{K}).

| <i>Simetria</i> | <i>Tipos de Funções</i> | <i>Expoentes</i> |
|------------------|-------------------------|------------------------------------|
| σ e π | s | 8,0; 4,0; 2,0; 1,0; 0,5; 0,2; 0,05 |
| | z | 4,0; 2,0; 1,0; 0,3 |
| π | x | 8,0; 4,0; 2,0; 1,0; 0,5; 0,2 |
| | xz | 4,0; 2,0; 1,0; 0,3 |
| Outras simetrias | xy | 8,0; 4,0; 2,0; 1,0; 0,5; 0,2 |

Tabela 3.1: Conjunto base inicial R_0 de funções gaussianas cartesianas.

Depois de executados os procedimentos anteriores calculamos a seção de choque diferencial (SCD) através de um programa específico. Nas próximas seções iremos apresentar nossos resultados juntamente com outros teóricos e dados experimentais disponíveis na literatura.

3.2 Espalhamento Elástico $e^- - N_2$

Os cálculos relativos ao espalhamento elástico de elétrons por N_2 foram desenvolvidos utilizando a base atômica DZV (10s5p)/[3s2p], com a molécula no estado fundamental e na geometria de equilíbrio [20] em que $r_{N-N} = 2,074$ unidades atômicas (ua). A energia total da molécula, calculada pelos dois métodos em estrutura eletrônica, encontra-se na tabela (3.2).

| <i>Base</i> | $E_{HF}(ua)$ | $E_{CI}(ua)$ |
|--------------------|--------------|--------------|
| DZV (10s5p)/[3s2p] | -108,878 | -109,082 |
| Limite HF [31] | -108,997 | |

Tabela 3.2: Energia total para molécula N_2 .

A resolução da equação de Lippmann-Schwinger foi feita usando a expansão em ondas parciais truncada em $l_{max} = 40$ para o potencial estático-troca e funções do alvo; para as funções de espalhamento e matrizes \mathbf{K} foram usados $l_{max} = 25$ e $M_{max} = 10$ (simetrias do contínuo). A normalização dos orbitais moleculares se mostrou excelente em todos os cálculos para diferentes energias do elétron incidente ($\cong 0,999$), e a convergência do processo iterativo realizado com o SVIM foi alcançada com cinco interações.

3.2.1 Seção de Choque Diferencial com os Métodos HF e CI

Nas figuras (3.1) a (3.4) encontram-se nossos resultados de seção de choque diferencial usando HF e CI no espalhamento elástico para energias do elétron incidente de 5, 7, 10 e 20 elétron-volts (eV) e dados experimentais de Shyn and Carignan [5], Brennan et al. [6], Srivastava et al. [7], Zubek et al. [8] e Nickel et al. [9]. São apresentados também os resultados teóricos de Huo et al. [22], Sun et al. [23], Gillan et al. [24] e Siegel et al. [25] que usam, respectivamente, o método variacional multicanal de Schwinger (SMC), o método de convergência vibracional close-coupling (CVCC), o método da matriz-R e o método de espalhamento múltiplo (MSM).

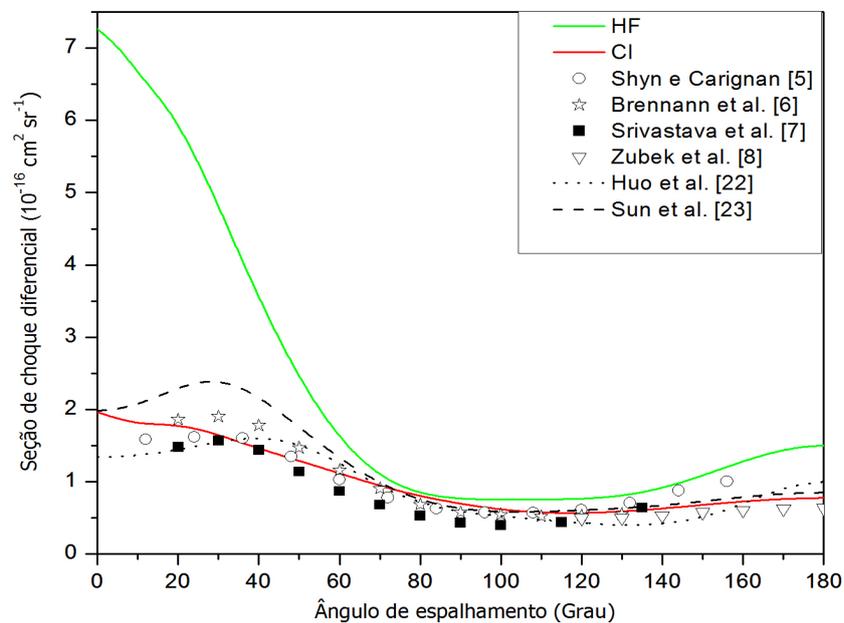


Figura 3.1: SCD do processo $e^- - N_2$ calculada com os métodos HF (HF) e CI (CI), para energia do elétron de 5eV.

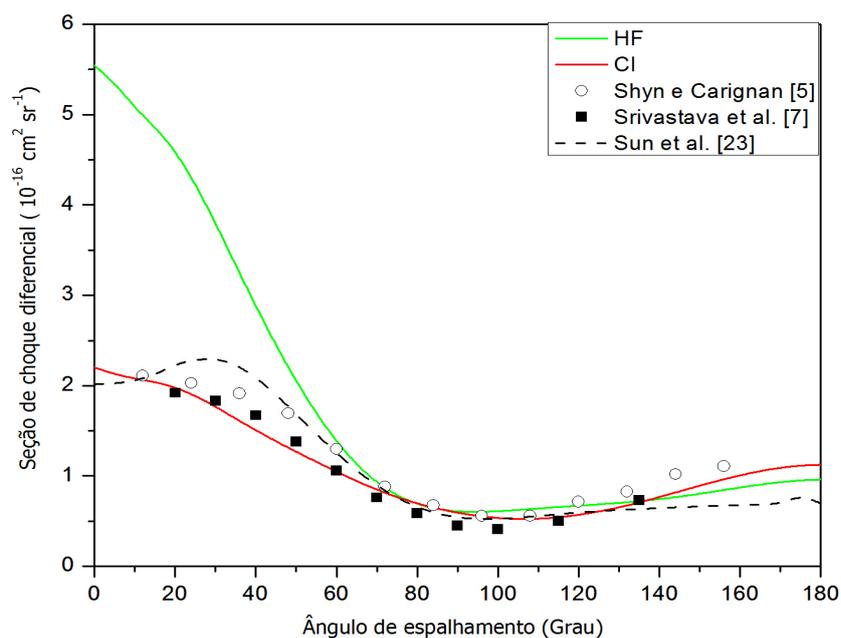


Figura 3.2: SCD do processo $e^- - N_2$ calculada com os métodos HF (HF) e CI (CI), para energia do elétron de 7eV.

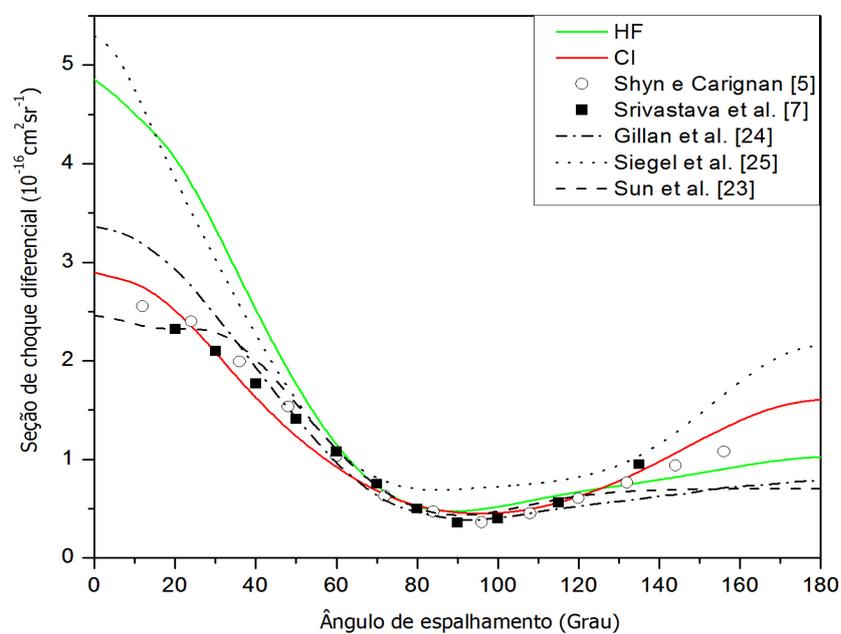


Figura 3.3: SCD do processo $e^- - N_2$ calculada com os métodos HF (HF) e CI (CI), para energia do elétron de 10eV.

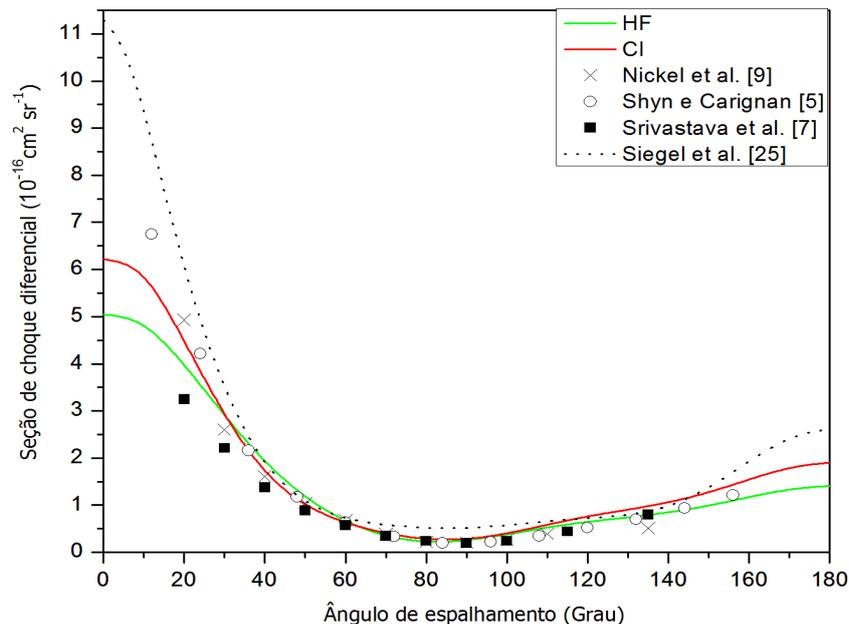


Figura 3.4: SCD do processo $e^- - N_2$ calculada com os métodos HF (HF) e CI (CI), para energia do elétron de 20eV.

A análise dos gráficos das figuras (3.1) a (3.4) mostra que a seção de choque diferencial, obtida com a descrição do alvo feita com o método CI, tem muito boa concordância com os dados experimentais, tanto qualitativa como quantitativamente, principalmente para baixas energias (5eV, 7eV e 10eV). Esses resultados, comparados com os experimentais, mostram-se muito superiores àqueles obtidos com a descrição do alvo realizada com HF.

Em relação aos resultados teóricos (Huo et al. e Sun et al.) observa-se que, para as energias de 5eV e 7eV, a SCD obtida com o CI concorda melhor com os dados experimentais ao menos para ângulos menores que 20° , enquanto para as energias de 10eV e 20eV nossos resultados com o CI dão melhor descrição que os teóricos, em toda extensão angular observada.

3.2.2 Seção de Choque Diferencial calculada com a inclusão do Potencial Modelo de Padial e Norcross

Uma das formas de melhorar os resultados com a aproximação HF é incluir potenciais modelo de correlação-polarização, sendo um dos mais utilizados o proposto por Padial e Norcross [16]. Como tentativa de aprimorar e/ou verificar a influência desse potencial nos resultados obtidos a partir do método CI incluímos em nossos cálculos esse potencial modelo (CIcp), usando as polarizabilidades $\alpha_0 = 11,9250ua$ e $\alpha_2 = 3,1314ua$; nossos resultados,

para a mesma molécula e energias apresentadas anteriormente, estão nas figuras (3.5 a 3.8) onde, para comparação, estão também resultados experimentais de Shyn and Carignan [5], Brennan et al. [6], Srivastava et al. [7], Zubek et al. [8] e Nickel et al. [9], e teóricos de Huo et al. [22], Sun et al. [23], Gillan et al. [24] e Siegel et al. [25].

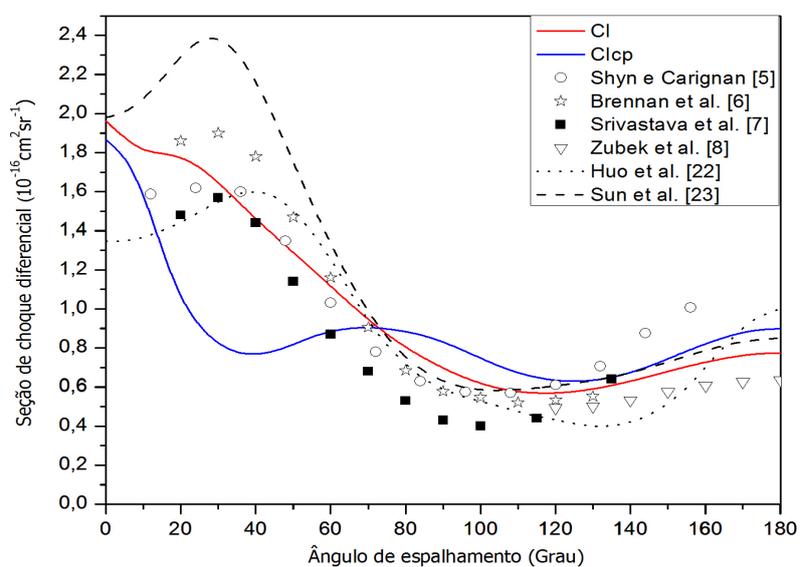


Figura 3.5: SCD do processo $e^- - N_2$ calculada com o método CI (CI) e CI com potencial de Padial e Norcross (CIcp), para energia do elétron de 5eV.

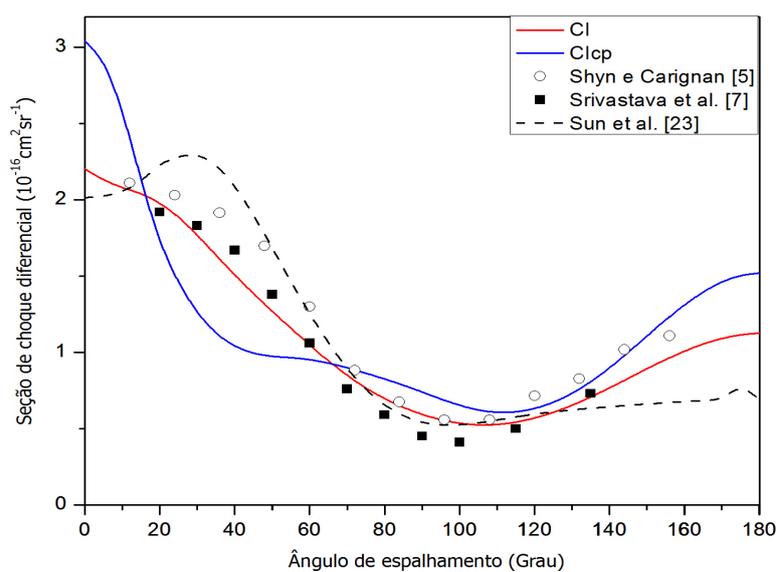


Figura 3.6: SCD do processo $e^- - N_2$ calculada com o método CI (CI) e CI com potencial de Padial e Norcross (CIcp), para energia do elétron de 7eV.

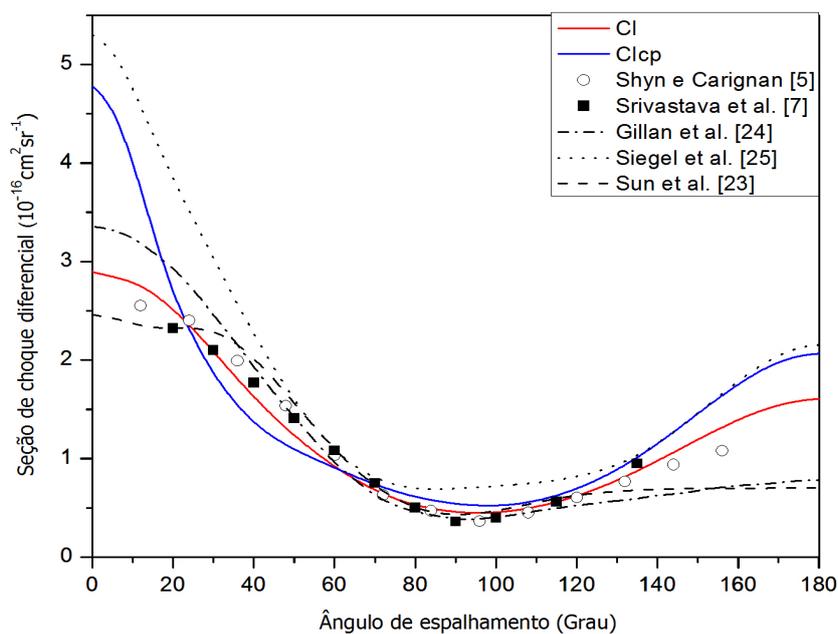


Figura 3.7: SCD do processo $e^- - N_2$ calculada com o método CI (CI) e CI com potencial de Padial e Norcross (Clcp), para energia do elétron de 10eV.

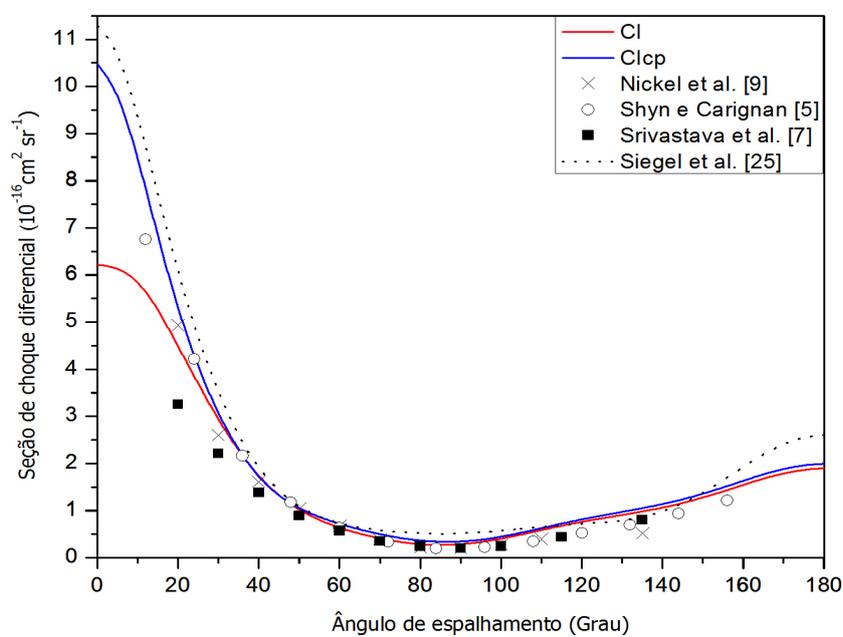


Figura 3.8: SCD do processo $e^- - N_2$ calculada com o método CI (CI) e CI com potencial de Padial e Norcross (Clcp), para energia do elétron de 20eV.

A análise de nossos gráficos, apresentados nas figuras (3.5) a (3.8), indica que a inclusão do potencial modelo de correlação-polarização de Padial e Norcross nos cálculos CI não aprimora os resultados e que, para baixos ângulos e baixas energias (5eV e 7eV) os torna menos precisos qualitativa e quantitativamente. Isso pode ser devido a que o potencial modelo proposto por Padial e Norcross foi parametrizado usando funções Hartree-Fock, além do efeito de correlação entre os elétrons do alvo já estar incluído quando se usa o método CI para descrevê-lo. Nessas condições abre-se a possibilidade de se considerar no modelo de Padial e Norcross apenas a parte responsável pela inclusão de polarização. Essa hipótese foi por nós analisada, sendo apresentada na próxima seção juntamente com os resultados que obtivemos usando o potencial modelo de polarização com parâmetro livre B.

3.2.3 Seção de Choque Diferencial calculada com a inclusão do Potencial Modelo de Parâmetro Livre B

Nas figuras seguintes, (3.9) a (3.12), apresentaremos os nossos resultados com o estudo do efeito de polarização do potencial modelo de Padial e Norcross [16] aplicado ao método CI (CIp), e os resultados obtidos com inclusão do potencial modelo de parâmetro livre para três valores de B (B_1, B_2 e B_3), representados respectivamente por CI-Vp(1), CI-Vp(2) e CI-Vp(3) e que são: $B_1 = 1.488, 5$; $B_2 = 1.717, 5$; $B_3 = 114, 5$ [21]. Estão presentes nos gráficos os dados experimentais de Shyn and Carignan [5], Brennan et al. [6], Srivastava et al. [7], Zubek et al. [8] e Nickel et al. [9], e teóricos de Huo et al. [22], Sun et al. [23], Gillan et al. [24] e Siegel et al. [25], para efeito comparativo.

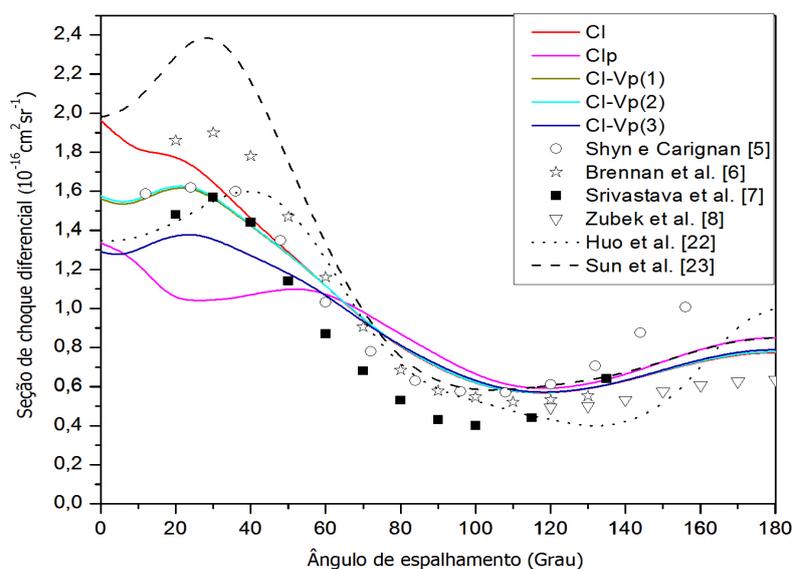


Figura 3.9: SCD do processo $e^- - N_2$ calculada com o método CI (CI), CI com polarização de Padial e Norcross (CIp) e CI com o potencial de parâmetro livre B (CI-Vp), para energia do elétron de 5eV.

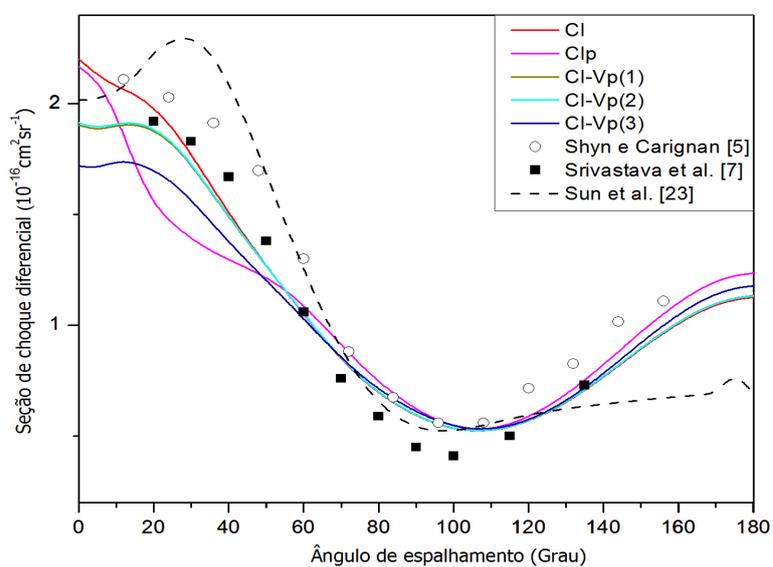


Figura 3.10: SCD do processo $e^- - N_2$ calculada com o método CI (CI), CI com polarização de Padial e Norcross (CIp) e CI com o potencial de parâmetro livre B (CI-Vp), para energia do elétron de 7eV.

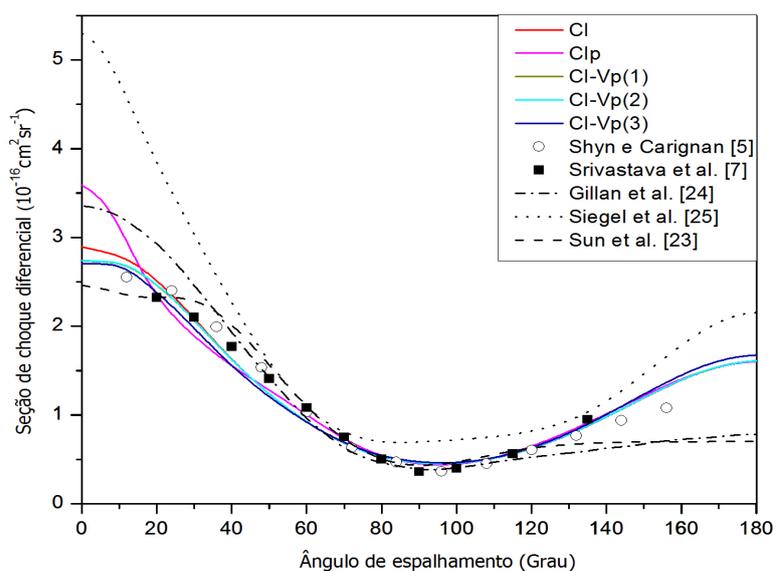


Figura 3.11: SCD do processo $e^- - N_2$ calculada com o método CI (CI), CI com polarização de Padial e Norcross (Clp) e CI com o potencial de parâmetro livre B (CI-Vp), para energia do elétron de 10eV.

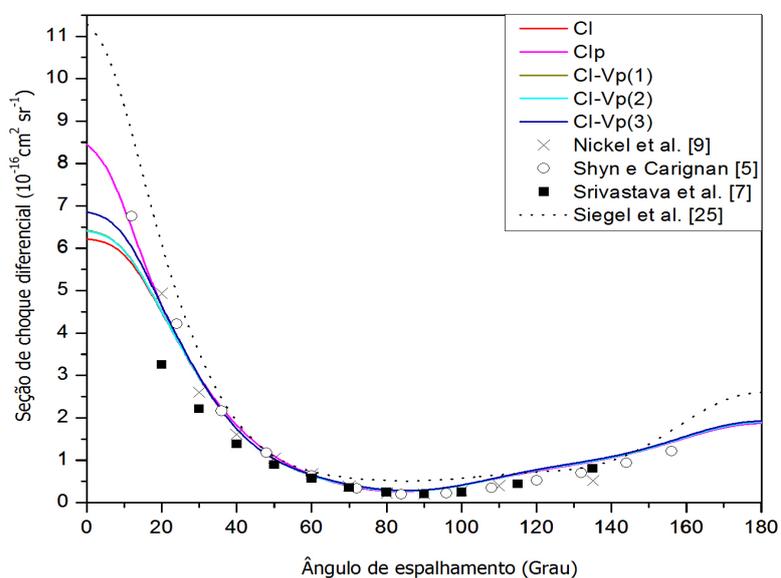


Figura 3.12: SCD do processo $e^- - N_2$ calculada com o método CI (CI), CI com polarização de Padial e Norcross (Clp) e CI com o potencial de parâmetro livre B (CI-Vp), para energia do elétron de 20eV.

Na análise das figuras (3.9) a (3.12) verificamos que, tanto qualitativa como quantitativamente, os resultados obtidos com a contribuição de polarização do potencial modelo de Padial e Norcross (CIp), embora melhores que os obtidos com a inclusão também do termo de correlação, ainda mostram discrepâncias significativas quando comparados aos resultados experimentais e isto principalmente para pequenos ângulos e energias menores. Aumentando a energia de elétron incidente (vide $E = 20\text{eV}$), notamos que a contribuição de polarização de Padial e Norcross (CIp) possibilita uma boa concordância com os resultados experimentais de Shyn and Carignan [5]. Com relação ao modelo de parâmetro livre B, observamos que sua inclusão com o método CI resulta em muito boa concordância com os dados experimentais para todas as energias e toda a faixa angular estudada. A análise em relação aos resultados teóricos de outros autores mostra também que nossos cálculos CI-Vp(1) e CI-Vp(2) têm melhor concordância com os experimentais que os resultados teóricos para 5eV de Huo et al., para 5eV, 7eV e 10eV de Sun et al., para 10eV e 20eV de Siegel et al., e para 10eV de Gillan et al. Nota-se assim que, dentre os três diferentes valores de B, nossos melhores resultados para a SCD foram para B da ordem de 10^3 (CI-Vp(1) e CI-Vp(2)), exibindo melhor comportamento principalmente para baixos ângulos, que os resultados teóricos analisados.

Capítulo 4

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho estudamos o espalhamento elástico elétron-molécula para baixas energias do elétron incidente, procurando analisar a influência da correlação eletrônica e da polarização na Seção de Choque Diferencial (SCD). Inicialmente analisamos a inclusão do potencial modelo de correlação-polarização proposto por Padial e Norcross [16], no cálculo do espalhamento elétron-molécula realizado a partir dos métodos Hartree-Fock e de Interação de Configurações (CI). Como sistema para nosso estudo escolhemos a molécula N_2 cujo número de elétrons é significativo e, na faixa de energia de 5 a 20eV, há vários resultados teóricos e experimentais. Nossos resultados com o método CI e a inclusão do potencial de Padial e Norcross se mostraram insatisfatórios, tornando-se então necessário a busca de um novo potencial modelo para o espalhamento elétron-molécula com este método. Assim, fizemos uma procura na literatura [17,21,44,45] encontrando um potencial com características interessantes pois refere-se à polarização, o potencial de parâmetro livre B [21].

Na realidade, tendo em vista que o potencial proposto por Padial e Norcross inclui efeitos de correlação e polarização que não são considerados pela aproximação Hartree-Fock (HF), a inclusão desse potencial em tal aproximação é bastante satisfatória. Já com o método CI os nossos resultados mostram que, para o caso do espalhamento $e^- - N_2$ (com energias do elétron incidente entre 5 e 20 elétron-volts) os valores de seção de choque diferencial, com a inclusão do potencial de Padial e Norcross apresentam discrepâncias, tanto qualitativa como quantitativa, dos dados experimentais para energias mais baixas do elétron incidente ($E < 10\text{eV}$) e baixos ângulos. Como esse fato poderia ser devido a que o potencial modelo proposto por Padial e Norcross ter sido parametrizado para o processo de espalhamento descrito pelo método Hartree-Fock, e não para o processo de espalhamento descrito pelo método CI, que já inclui a correlação entre os elétrons do alvo, analisamos o que ocorreria se usássemos apenas a parte referente à polarização do modelo de Padial e Norcross. Assim, utilizando somente o efeito de polarização desse potencial no estudo da SCD, na mesma faixa de energia, verificamos que houve melhoria mas a discrepância dos resultados, quando comparados aos dados experimentais, principalmente para pequenos ângulos e energias menores, ainda se mantinha grande. Em consequência sentimos a necessidade de buscar um outro potencial

modelo que tivesse como objetivo a inclusão da polarização. Entre os potenciais analisados [17,21,44,45], o potencial modelo de parâmetro livre B [21], em uso na literatura, foi o que nos pareceu mais adequado. Para implementar esse potencial, efetuamos modificações nos programas de forma a substituir o potencial de Padial e Norcross por este novo potencial, fizemos cálculos da SCD na mesma faixa de energia do elétron incidente e concluímos que nossos resultados, comparados aos dados experimentais, mostraram-se satisfatórios principalmente para pequenos ângulos e que, dentre os três valores de B escolhidos, os da ordem de 10^3 foram os que resultaram em comportamento da SCD mais concordante com os experimentais. Na análise realizada comparando os nossos resultados para CI-Vp(1) e CI-Vp(2) aos resultados teóricos de outros autores, concluímos que nossos cálculos apresentam melhor concordância com os dados experimentais que os cálculos de Huo et al (que usa o método variacional multicanal de Schwinger - SMC) para 5eV, de Sun et al. (que usa o método close-coupling - CC) para 5eV, 7eV e 10eV, de Siegel et al. (que usa o método de espalhamento múltiplo - MSM) para 10eV e 20eV, e de Gillan et al. (que usa o método da matriz-R) para 10eV.

Em resumo, diferentemente do que ocorre com o método Hartee-Fock, o uso do potencial modelo de Padial e Norcross em conjunto com o método CI, pelo menos para o caso $e^- - N_2$, não descreve satisfatoriamente a Seção de Choque Diferencial. Assim, como o CI refere-se principalmente à inclusão da correlação eletrônica, se desejarmos considerar o efeito da polarização usando esse método nossos resultados indicam que, para o processo $e^- - N_2$, o potencial modelo com parâmetro livre B apresenta-se bem apropriado para a faixa de energia de elétron incidente entre 5eV e 20eV.

Para trabalhos futuros, pretendemos explorar o potencial modelo de parâmetro livre B no estudo da seção de choque diferencial no espalhamento de elétrons por outros sistemas moleculares, tanto heteronucleares como homonucleares, bem como procurar outros potenciais modelo com intuito de descrever ainda melhor o efeito de polarização usando o método CI na descrição do alvo.

Apêndice A

Expansão em Ondas Parciais

Consideremos o problema de espalhamento por um potencial de simetria esférica, $V(\mathbf{r})$. Assim, a equação (1.30) em coordenadas esféricas para ψ_k^+ fica:

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

No caso de $V(r)$ ser um potencial central, o hamiltoniano comuta com os operadores \hat{L}^2 , \hat{L}_z e, portanto, podemos procurar soluções da equação (A.1) na forma:

$$\psi_k^+(r) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-1}^l c_{lm} R_{lm}(k, r) Y_l^m(\theta, \varphi), \quad (\text{A.2})$$

soluções estas expandidas como produto de funções radiais e angulares, onde $Y_l^m(\theta, \varphi)$ são harmônicos esféricos, $R_{lm}(k, r)$ são funções radiais a determinar, e c_{lm} são coeficientes esféricos.

Substituindo a equação (A.2) em (A.1) e conhecendo as soluções para a parte angular, obtém-se uma equação para função radial, em unidades atômicas:

$$-\frac{1}{2} \left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R_l(k, r) + V(r) R_l(k, r) = E R_l(k, r). \quad (\text{A.3})$$

Utilizando a transformação

$$u_l(k, r) = r R_l(k, r), \quad (\text{A.4})$$

teremos:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} - U(r) \right] u_l(k, r) = 0, \quad (\text{A.5})$$

com potencial $U(r) = 2V(r)$.

Para o caso em que $U(r) = 0$, não havendo interação, a equação (A.5) refere-se ao problema de uma partícula livre com solução de ondas planas que convenientemente serão representadas por meio da expansão em ondas parciais como:

$$e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^l j_l(k, r) Y_l^{m*}(\hat{k}) Y_l^m(\hat{r}), \quad (\text{A.6})$$

onde \hat{r} , \hat{k} e $j_l(k, r)$ são, respectivamente, o versor do vetor posição, o versor do vetor momento linear e as funções de Bessel esféricas. Quando $r \rightarrow \infty$, teremos uma expressão para $u_l(k, r)$ na forma:

$$u_l(k, r) = A_l(k) \text{sen} \left[kr - \frac{1}{2}\pi l \right], \quad (\text{A.7})$$

em que $A_l(k)$ é uma constante.

Já para o caso em que $U(r) \neq 0$, mas de curto alcance, resolvendo a equação (A.5) na condição assintótica quando $r \rightarrow \infty$, teremos uma solução na forma:

$$u_l(k, r) = A_l(k) \text{sen} \left[kr - \frac{1}{2}\pi l + \delta_l \right], \quad (\text{A.8})$$

onde δ_l é chamado de deslocamento de fase.

Comparando as duas soluções de $u_l(k, r)$ anteriores, nota-se que a presença do potencial $U(r)$ traz uma mudança de fase na solução assintótica; logo, será possível representar a amplitude de espalhamento em termos do deslocamento de fase [1,46],

$$f(k, k') = f(\theta) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{i\delta} \text{sen}(\delta_l) P_l(\cos\theta), \quad (\text{A.9})$$

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

Referências Bibliográficas

- [1] **C. J. Joachain**, *Quantum Collision Theory*, North-Holland Physics Publishing, Amsterdam (1975).
- [2] **D. W. Norcross and L. A. Collins**, *Adv. Atom. Mol. Phys.* **18**, 341 (1982).
- [3] **R. A. Frosh**, *Sci. Am.* **283**, 180 (1985).
- [4] **B. Boudaiffa, P. Cloutier, D. Hunting, M. A. Huels, L. Sanches**, *Science* **287**, 1658 (2000).
- [5] **T. W. Shyn and G. R. Carignan**, *Phys. Rev. A* **22**, 923 (1980).
- [6] **M. J. Brennan, D. T. Alle, P. Euripides, S. J. Buckman, M. J. Brunger**, *J. Phys. B: Mol. Opt. Phys.* **25**, 2669 (1992).
- [7] **S. K. Srivastava, A. Chutjian, S. Trajmar**, *J. Chem. Phys.* **64**, 1340 (1976).
- [8] **M. Zubek, B. Mielewska, G. C. King**, *J. Phys. B: Mol. Opt. Phys.* **33**, L527 (2000).
- [9] **J. C. Nickel, C. Mott, I. Kanik, D. C. McCollum**, *J. Phys. B: Mol. Opt. Phys.* **21**, 1867 (1988).
- [10] **H. T. Thümmel, R. K. Nesbet, S. D. Peyerimhoff**, *J. Phys. B. : At. Mol. Opt. Phys.* **25**, 4553 (1992).
- [11] **J. Horacek and T. Sasakawa**, *Phys. Rev. A* **28**, 2151 (1983).
- [12] **J. Schwinger**, *Phys. Rev.* **72**, 742 (1947).
- [13] **B. A. Lippmann and J. Schwinger**, *Phys. Rev.* **79**, 469 (1950).
- [14] **R. R. Lucchese and V. McKoy**, *Phys. Rev. A* **21**, 112 (1980).
- [15] **M. A. P. Lima, T.L. Gibson, W. M. Huo, V. McKoy**, *Phys. Rev. A* **38**, 4527 (1988).
- [16] **N. T. Padial and D. W. Norcross**, *Phys. Rev. A* **29**, 1742 (1984).
- [17] **T. L. Gibson and M. A. Morrison**, *Phys. Rev. A* **29**, 2497 (1984).
- [18] **J. D. M. Vianna, M. G. R. Martins, A. M. Maniero, E. M. S. Ribeiro, L. E. Machado**, *J. Phys. B. : At. Mol. Opt. Phys.* **34**, (2001).

- [19] M. G. R. Martins, A. M. Maniero, L. E. Machado, J. D. M. Vianna, *Brazilian J. Phys.* **35**, 945 (2005).
- [20] M. G. R. Martins, A. M. Maniero, L. E. Machado, J. D. M. Vianna, *Chem. Phys.* **320**, 239 (2006).
- [21] A. R. Lopes, *Polarização do Alvo Molecular no Espalhamento de Elétrons*, Tese de Doutorado em Ciências Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP (2007).
- [22] W. M. Huo, M. A. P. Lima, T. L. Gibson, V. McKoy, *Phys. Rev. A* **36**, 1642 (1987).
- [23] W. Sun, M. A. Morrison, W. A. Isaacs, W. K. Trail, D. T. Alle, R. J. Gulley, M. J. Brennan, S. J. Buckman, *Phys. Rev. A* **52**, 1229 (1995).
- [24] C. J. Gillan, O. Nagy, P. G. Burke, L. A. Morgan, C. J. Noble, *J. Phys. B: Mol. Opt. Phys.* **20**, 4585 (1987).
- [25] J. Siegel, J. L. Dehmer, D. Dill, *Phys. Rev. A* **21**, 85 (1980).
- [26] J. D. M. Vianna, *Mecânica Quântica-Notas de Curso*, UnB - Instituto de Física, Brasília (1995).
- [27] 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).
- [28] P. G. Burke and C. J. Joachain, *Theory of Electron Atom Collisions. Part 1: Potential Scattering*, Plenum Press, New York (1995).
- [29] P. G. Burke and J. B. West, *Electron-Molecule Scattering and Photoionization*, Plenum Press, New York (1988).
- [30] R. R. Lucchese and V. McKoy, *Phys. Rev. A* **25**, 1963 (1982).
- [31] R. R. Lucchese, G. Raseev, V. McKoy, *Phys. Rev. A* **25**, 2572 (1982).
- [32] D. R. Watson, R. R. Lucchese, V. McKoy e T. N. Rescigno, *Phys. Rev. A* **21**, 738 (1980).
- [33] D. A. Levin, A. W. Fliflete, V. McKoy, *Phys. Rev. A* **21**, 1202 (1980).
- [34] E. M. Nascimento, *Estudos sobre a Fotoionização de Moléculas de Interesse Tecnológico na Região do VUV*, Tese de Doutorado - Departamento de Física, UFSCar (2003).
- [35] L. E. Machado, L. M. Brescansin, M. A. P. Lima, M. Braunstein e V. McKoy, *J. Chem. Phys.* **92**, 2362 (1990).
- [36] H. J. Weber and G. B. Arfken, *Essential Mathematical Methods for Physicists*, Elsevier Academic Press, Amsterdam (2004).
- [37] R. R. Lucchese and V. McKoy, *Phys. Rev. A* **21**, 112 (1980).

- [38] **A. Szabo and N. S. Ostlund**, *Modern Quantum Chemistry*, McGraw-Hill Co., N. Y. (1996).
- [39] **J. D. M. Vianna, A. Fazzio e S. Canuto**, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos-Simulação Computacional*, Editora Livraria da Física, São Paulo (2004).
- [40] **J. C. Slater**, *Phys. Rev.* **36**, 1121 (1929).
- [41] **C. C. J. Roothaan**, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).
- [42] **N. H. Morgon and K. Coutinho** (Eds), *Métodos de Química Quântica Teórica e Modelagem Molecular*, Editora Livraria da Física, São Paulo (2007).
- [43] **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).
- [44] **T. L. Gibson, M. A. Morrison, B. C. Saha**, *Phys. Rev. A* **36**, 3682 (1987).
- [45] **P. G. Burke and N. Chandra**, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **5**, 1696 (1972).
- [46] **L. E. Ballentine**, *Quantum Mechanics*, World Scientific, London (1998).