



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA**  
**INSTITUTO DE FÍSICA**  
Programa de Pós-Graduação em Física  
**ISMAEL LUIZ DE MATOS FERREIRA**



**ESTUDO DO ESPALHAMENTO ELÁSTICO DE ELÉTRONS POR MOLÉCULAS  
TRIATÔMICAS UTILIZANDO OS MÉTODOS HF, CI E DFT**

Salvador  
2016

ISMAEL LUIZ DE MATOS FERREIRA

**ESTUDO DO ESPALHAMENTO ELÁSTICO DE ELÉTRONS POR MOLÉCULAS  
TRIATÔMICAS UTILIZANDO OS MÉTODOS HF, CI E DFT**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal da Bahia como exigência parcial à obtenção do título de Mestre em Física. Área de concentração: Física Atômica e Molecular.

Orientadora: Dra. Maria das Graças Reis Martins

Salvador  
2016

Às memórias de Oli e Lindô.  
Aos meus alunos e ex-alunos.

## AGRADECIMENTOS

À professora Maria das Graças Reis Martins pela orientação, incentivo, confiança e amizade. Sou muito grato pela sua constante preocupação com a nossa formação e vida acadêmica.

Ao professor José David Mangureira Viana pela paciente ajuda, conhecimento compartilhado e enriquecedoras sugestões.

Aos professores Micael Dias de Andrade e Ricardo Gargano por terem aceitado participar deste momento, contribuindo com suas valiosas críticas e sugestões.

Aos meus ex-professores José David Mangureira Viana, Maria do Rosário Zucchi, Thierry Lemaire, Luzia Mota e Marlene Socorro pelo exemplo de profissionalismo e contribuições relevantes para minha formação.

Aos colegas e amigos da graduação e da pós, com quem tive a oportunidade de compartilhar ótimos momentos de aprendizado e descontração: Mônica, Eli, Tércio, os Caios, João, Leandro e especialmente a Andréia. Déa, muito obrigado pela sua amizade e por toda a ajuda e incentivo, que foram essenciais para a conclusão deste trabalho.

A todos os servidores (técnicos e professores) e funcionários do Instituto de Física da UFBA, em especial a Seu Nelson, pelas contribuições diretas e indiretas.

A meus pais, Márcia e Everaldino, por todo apoio material e imaterial indispensáveis a tudo na minha vida.

Aos amigos do antigo CEFET-BA e agregados: Alan, Bibio, Cauan, Cezar, Côps, Dikko, Felícia, Gão, Laurinho, Leila, Rafa, Ray, Samir e Xu, por todos os convites pra beber nos momentos mais oportunos e também inoportunos. Brincadeiras à parte, sou muito feliz por tê-los.

Aos amigos do *Campus* Porto Seguro do IFBA: Adriana Silva, André Rosa, Bia, Camila, Carina, Danilo, Eladyr, Elis, Gabi, Ilnah, Julia Rosa, Luciana, Marília, Marisa, Mayara, Mirella, Nárrima, Noélia, Raykil, Silvana, Tanaka, Tati, Tidinho, Vêu e Vinícius, pela amizade, coleguismo e incentivo à conclusão deste trabalho.

Ao CNPq e à CAPES pelo apoio financeiro.

Aos meus alunos e ex-alunos por me fazerem querer ser um melhor profissional. Este é o maior incentivo que me pode ser dado.

Aos demais parentes, amigos, colaboradores e incentivadores que não foram citados nominalmente, mas que contribuíram de alguma forma para a conclusão deste trabalho, o meu mais sincero: muito obrigado!

## RESUMO

O objetivo do presente trabalho consiste em verificar como mudanças no método utilizado na descrição do alvo e nos potenciais de interação influenciam os resultados obtidos para a Seção de Choque Diferencial (DCS – *Differential Cross Section*) de processos de espalhamento. DCS são calculadas para o espalhamento elástico de elétrons por Óxido Nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) e Dióxido de Carbono ( $\text{CO}_2$ ), para energias do elétron incidente que variam de 5,0 eV a 50 eV. Os métodos Hartree-Fock (HF), Interação de Configurações (CI – *Configuration Interaction*) e a Teoria do Funcional da Densidade (DFT – *Density Functional Theory*) com o termo de troca B3LYP são usados para o tratamento do alvo e a obtenção dos potenciais estático e de troca. Potenciais modelo também são utilizados: o proposto por Padial e Norcross e o potencial de parâmetro livre B. Nossos cálculos são realizados com a base atômica DZV e no cálculo CI incluímos excitações simples e duplas. A equação de espalhamento (Lipmann-Schwinger) é resolvida através do Método Variacional Iterativo de Schwinger (SVIM - *Schwinger Variational Iterative Method*). Os resultados são comparados entre si e com dados experimentais e teóricos existentes na literatura. Nota-se que a influência do método usado na obtenção da Seção de Choque Diferencial é maior para menores energias e ângulos.

Palavras-chave: Espalhamento Elástico; Elétron-Molécula; Seção de Choque Diferencial; Método Variacional Iterativo de Schwinger; Hartree-Fock; Interação de Configurações; Teoria do Funcional da Densidade; Potenciais Modelo.

## ABSTRACT

The objective of this study is to verify how changes in the method used in the target description and in potential interaction influence the results for Differential Cross Section (DCS) of scattering processes. DCS are calculated for the elastic scattering of electrons by Nitrous Oxide (N<sub>2</sub>O) and Carbon Dioxide (CO<sub>2</sub>), to incident electron energies ranging from 5.0 eV to 50 eV. The Hartree-Fock (HF), Configuration Interaction (CI) methods and the Density Functional Theory (DFT) with the B3LYP exchange term are used for target treatment and obtaining the static and exchange potentials. Potential models are also used: the one proposed by Padial and Norcross and the free parameter B potential. Our calculations are performed using atomic basis DZV and CI method with single and double excitations. The scattering equation (Lipmann-Schwinger) is solved by the Schwinger Variational Iterative Method (SVIM). The results are compared with each other and with experimental and theoretical data found in literature. It is noticed that the influence of the method used to obtain the Differential Cross Section is larger for lower energies and angles.

Keywords: Elastic Scattering; Electron-molecule; Differential Cross Section; Schwinger Variational Iterative Method; Hartree-Fock; Configuration interaction; Density Functional Theory; Potential Models.

## SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO.....	08
CAPÍTULO 2: TEORIA DE ESPALHAMENTO.....	11
2.1: Definições e Conceitos.....	11
2.1.1: Colisões.....	11
2.1.2: Seção de choque.....	13
2.1.3: Referenciais.....	14
2.2: Teoria Quântica de Espalhamento.....	15
2.2.1: Função de onda de espalhamento estacionário.....	15
2.2.2: Obtenção da seção de choque.....	17
2.2.3: Equação de Lippmann-Schwinger.....	18
2.2.4: Espalhamento de elétrons por alvos moleculares.....	19
2.2.5: Canais acoplados.....	20
2.2.6: Método variacional iterativo de Schwinger – SVIM.....	22
CAPÍTULO 3: DESCRIÇÃO DO ALVO E POTENCIAIS DE INTERAÇÃO.....	26
3.1: Métodos Hartree-Fock e Hartree-Fock-Roothaan.....	26
3.1.1: Potencial de interação utilizando funções Hartree-Fock-Roothaan.....	29
3.2: Método de Interação de Configurações.....	30
3.2.1: Potencial de interação utilizando funções CI.....	32
3.3: Teoria do Funcional da Densidade.....	33
3.4: Potenciais Modelo.....	36
3.4.1: Potencial proposto por Padial e Norcross.....	36
3.4.2: Potencial de parâmetro livre B.....	37
CAPÍTULO 4: RESULTADOS.....	39
4.1: Descrição dos Cálculos.....	39
4.2: Espalhamento Elástico $e^-$ -N <sub>2</sub> O.....	40
4.2.1: DCS do espalhamento $e^-$ -N <sub>2</sub> O com métodos HF, DFT e CI.....	41
4.2.2: DCS do espalhamento $e^-$ -N <sub>2</sub> O com métodos HF, DFT e CI e uso de potenciais modelo.....	45
4.3: Espalhamento Elástico $e^-$ -CO <sub>2</sub> .....	52
4.3.1: DCS do espalhamento $e^-$ -CO <sub>2</sub> com métodos HF, DFT e CI.....	53

4.3.2: DCS do espalhamento $e^-$ -CO <sub>2</sub> com métodos HF, DFT e CI e uso de potenciais modelo.....	57
CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	65
REFERÊNCIAS.....	67

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

O estudo de colisões envolvendo partículas é hoje um dos campos centrais de atividade na Física e na Química, o que se deve em parte ao fato dessa ser uma importante área de investigação das interações entre partículas em escala atômica e subatômica [1]. Muito do que se sabe a respeito da estrutura íntima da matéria é resultado de experimentos de colisões e, em particular, as interações de elétrons com moléculas despertam interesse pelo fato das seções de choque resultantes destes processos – grandeza que descreve a distribuição angular das partículas espalhadas por um potencial – terem uma série de aplicações de interesse científico e tecnológico, como a modelagem de plasmas utilizados na indústria microeletrônica de semicondutores, estudos na área de química ambiental e gases poluentes, compreensão de processos que ocorrem em atmosferas planetárias e a identificação de moléculas isômeras através de diferenças apresentadas em suas seções de choque [2, 3, 4].

A descoberta feita por Bouddaiiffa e seu grupo, de que elétrons de baixa energia podem induzir um número significativo de quebras simples e duplas nas fitas da molécula de DNA, chamou atenção para a pesquisa sobre a interação entre elétrons e moléculas de interesse biológico [5, 6]. A interação de elétrons com moléculas de DNA pode ser modelada a partir do espalhamento de elétrons por biomoléculas menores, que são constituintes da molécula de DNA [7].

O desenvolvimento e o acesso à tecnologia dos computadores, associados à alta complexidade inerente à obtenção de dados experimentais, foram certamente alguns dos fatores responsáveis pelo aumento no interesse pela pesquisa sobre a teoria de espalhamento de elétrons. Apesar das primeiras medidas de seção de choque total de espalhamento de elétrons por moléculas terem ocorrido há aproximadamente oito décadas, ainda é difícil obter resultados experimentais para muitas espécies químicas, o que faz da investigação teórica uma boa alternativa para a obtenção de dados confiáveis [8].

O espalhamento de elétrons por moléculas é um problema de muitos corpos – elétrons incidente e constituintes do alvo, núcleos – e apresenta especificidades que impossibilitam a obtenção de uma solução analítica [1, 9]. Dessa forma, faz-se necessário o uso de algumas simplificações para a realização dos cálculos e obtenção da seção de choque, como a aproximação de Born-Oppenheimer, que considera os núcleos do alvo fixos, desconsiderando as possibilidades de vibração ou quaisquer outras deformações na geometria molecular. A

aproximação estático-troca (static-exchange-SE) ignora a deformação da eletrosfera da molécula alvo devido à presença do elétron do contínuo, considerando apenas efeitos coulombiano e de troca, sendo esse relativo à indistinguibilidade dos elétrons [7].

O nosso objetivo neste trabalho é verificar como mudanças no método utilizado na descrição do alvo e potenciais de interação influenciam os resultados obtidos para a seção de choque diferencial, e comparar o desempenho de potenciais modelo para cada método de estrutura eletrônica empregado, na perspectiva de incluir os efeitos de polarização e correlação eletrônica, uma vez que divergências entre valores teóricos e experimentais da DCS podem ser atribuídas à não inclusão dos mesmos. A inclusão dos referidos efeitos foi feita com o uso de dois tipos de potenciais modelo: um proposto por Padial e Norcross [10] e o potencial de parâmetro livre B [11]. Utilizamos também uma forma alternativa de incluir os efeitos da correlação eletrônica, através de um método proposto por Martins et al., que consiste em obter o potencial de interação elétron-molécula diretamente de uma função de onda determinada com o método interação de configurações (CI) [12].

Foram calculadas as seções de choque diferenciais para o espalhamento elástico de elétrons pelas moléculas de óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), numa faixa de energias do elétron incidente entre 5,0 e 50 eV. Os orbitais moleculares dos alvos foram obtidos através dos métodos Hartree-Fock, Teoria do Funcional da Densidade e Interação de Configurações, com o objetivo de observar a influência desses métodos nos resultados da DCS. A Equação de Lippman-Schwinger foi resolvida através do Método Variacional Iterativo de Schwinger (SVIM) [13, 14].

O  $\text{CO}_2$  é uma das moléculas mais importantes para a vida no planeta, já que é um dos compostos essenciais para a realização da fotossíntese; além disso o  $\text{CO}_2$  constitui mais de 90% das atmosferas de Vênus e Marte [15]. Por outro lado, a liberação de dióxido de carbono originário da queima de combustíveis fósseis e do mau uso da terra (desmatamentos, queimadas, p. ex.) pelo homem aumentam os estoques de carbono e influenciam o clima do planeta. Devido à sua importância na astrofísica e na química de plasmas, o  $\text{CO}_2$  é uma das moléculas mais estudadas usando espalhamento de elétrons [16-21]. Apesar dos significativos avanços nas técnicas de obtenção de resultados tanto teóricos como experimentais, a concordância entre alguns resultados ainda não é satisfatória, especialmente para baixas energias. Além disso, os resultados disponíveis na literatura, de seções de choque diferenciais e integrais para o espalhamento  $e^-$ - $\text{CO}_2$ , são pouco elucidativos na região de ressonância, apesar da posição da ressonância ser confirmada experimentalmente [17]. Neste trabalho, no entanto, não trataremos dessa região.

O  $N_2O$  é uma das mais simples moléculas lineares triatômicas estáveis, o que a tornou objeto de um número razoável de estudos, tanto teóricos como experimentais [22-27]. É um importante composto para a Química da atmosfera terrestre, sendo uma das substâncias responsáveis pela destruição da camada de ozônio. Tem importantes aplicações na medicina, tanto no seu uso em lasers, quanto como anestésico [22]. É ainda uma das primeiras moléculas triatômicas em que o método da Matriz-R foi utilizado para cálculos de espalhamento [23, 24].

Este trabalho contém, além da introdução (capítulo um), mais quatro capítulos. No capítulo dois, temos uma breve exposição da teoria quântica de espalhamento, com a apresentação dos conceitos envolvidos. No capítulo três, tratamos da descrição do alvo, os métodos de estrutura eletrônica utilizados e a obtenção dos potenciais de interação elétron-molécula. No capítulo quatro são apresentados os resultados obtidos para as moléculas  $N_2O$  e  $CO_2$  e discussões e, finalmente, no capítulo cinco são apresentadas as conclusões e perspectivas.

## CAPÍTULO 2

### TEORIA DE ESPALHAMENTO

Na primeira parte deste capítulo serão introduzidos alguns conceitos básicos para a análise dos processos de espalhamento. Em seguida faremos um estudo da teoria quântica das colisões, considerando inicialmente o caso do espalhamento de uma partícula por um potencial.

Finalmente mostraremos, através da expansão em canais acoplados, que o espalhamento elétron-molécula pode ser reduzido a um problema de espalhamento de elétrons por um potencial central.

#### 2.1 DEFINIÇÕES E CONCEITOS

##### 2.1.1 Colisões

Consideremos uma partícula A sendo lançada contra uma partícula B, conforme esquematizado na figura 2.1. A esse processo dá-se o nome de colisão. As partículas A e B envolvidas podem ser corpos macroscópicos ou partículas em escala atômica ou subatômica. Considerando o caso particular das colisões entre partículas microscópicas, uma das possíveis técnicas de análise deste processo consiste no experimento de feixes cruzados, onde dois feixes colimados de partículas aceleradas (um de partículas A e outro de partículas B) são lançados perpendicularmente um contra o outro. As posições das partículas, após as colisões, são registradas por detectores em vários ângulos. Os feixes têm intensidades controladas de modo que pode-se negligenciar a interação interpartícula em cada feixe e, ao mesmo tempo, considera-se que ocorre um número razoável de eventos a serem observados. Dessa forma é possível analisar os resultados experimentais à luz de uma teoria desenvolvida para uma única colisão.

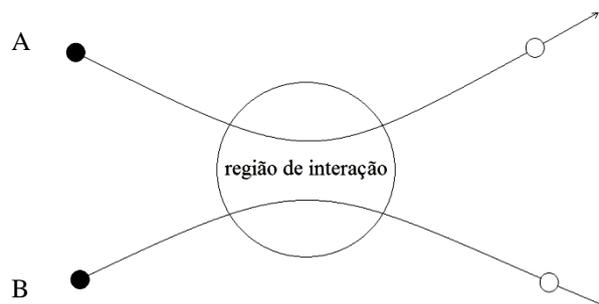
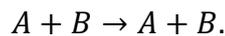


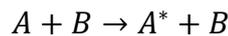
Fig. 2.1: Processo de colisão entre partículas A e B.

Toda colisão microscópica onde as partículas permanecem as mesmas depois do processo de interação é chamada de espalhamento [1]. Quando as partículas emergentes são diferentes das incidentes, fala-se em processo de reação. Os processos de colisão podem ser classificados da seguinte forma:

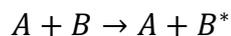
1) Espalhamento elástico: processo no qual o módulo do momento e a energia cinética das partículas se conservam,



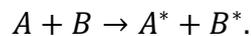
2) Espalhamento inelástico: ocorrem transformações e/ou trocas de energia, mas não há alteração da estrutura interna das partículas envolvidas.  $A^*$  e  $B^*$  representam os novos estados das partículas e temos:



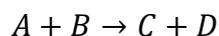
ou



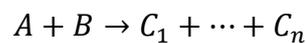
ou



3) Reações: o sistema composto pelas partículas  $A$  e  $B$  é transformado em novas partículas devido à interação. Os diversos tipos de reações existentes dependem da natureza das partículas interagentes e das suas energias iniciais. Podem ocorrer



ou



ou



As possíveis formas resultantes de um processo de colisão chamam-se canais, que são caracterizados pelo número e pela natureza das partículas nas quais o sistema inicial pode ser decomposto. Quando mais de um canal ocorre simultaneamente num processo de colisão, tem-se um processo multicanal.

O termo “partículas” aqui empregado pode se referir a uma partícula elementar – quando para o sistema particular em análise, pode-se considerar que a mesma não é composta por outras partículas – ou a um sistema composto por outras partículas. Neste trabalho estamos particularmente interessados nos processos de espalhamento elástico de elétrons por moléculas.

### 2.1.2 Seção de choque

Considerando o espalhamento de partículas microscópicas por um alvo, a seção de choque  $\sigma$  é uma grandeza definida como sendo o número de partículas espalhadas por alvo e por unidade de tempo, dividido pelo fluxo de partículas incidentes em relação ao núcleo espalhador (o número de partículas A que atravessam, por unidade de tempo, uma unidade de área perpendicular ao feixe e em repouso em relação ao alvo) [28]. Sendo N o número de partículas A espalhadas por unidade de tempo,  $n_B$  o número de partículas B contidas no alvo e  $\Phi_A$  o fluxo de partículas incidentes, podemos escrever a seguinte relação entre essas grandezas:

$$N = n_B \Phi_A \sigma \quad (2.1)$$

onde  $\sigma$  é a seção de choque total, que tem unidade de área, e é dada por

$$\sigma = \pi b^2 \quad (2.2)$$

em que  $b$  é o parâmetro de impacto. De um ponto de vista clássico, a quantidade  $\Phi_A \pi b^2$  é o número de partículas espalhadas por alvo e por unidade de tempo, com ângulo de espalhamento maior que  $\theta$ , onde  $\theta$  é o ângulo de espalhamento de uma partícula cujo parâmetro de impacto é  $b$ ; quanto menor o valor de  $b$ , maior será o valor de  $\theta$  [28].

Podemos também determinar a distribuição angular devido ao espalhamento, através da seção de choque diferencial  $\sigma_d$  (DCS), que é definida como o quociente entre o fluxo de partículas espalhadas por unidade de ângulo sólido e o fluxo de partículas incidentes por unidade de área. Para o espalhamento elástico, o módulo da velocidade da partícula incidente é igual ao módulo da velocidade da partícula espalhada e isso faz com que os fluxos incidente e espalhado sejam os mesmos para o elemento de área e o elemento de ângulo sólido. Segue, então, que [18]:

$$\sigma_d(\theta, \phi) = \frac{\text{fluxo espalhado}}{d\Omega} \times \frac{dA}{\text{fluxo incidente}} = \frac{d\sigma}{d\Omega} \quad (2.3)$$

e a seção de choque integral  $\sigma_i$  (SCI) é definida pela expressão:

$$\sigma_i = \int \sigma_d(\theta, \phi) d\Omega = \int d\sigma = \int \frac{d\sigma(\theta, \phi)}{d\Omega} d\Omega \quad (2.4)$$

Os resultados dos experimentos de espalhamento são expressos geralmente em termos das seções de choque. A unidade de medida mais utilizada para expressar essa grandeza é o barn =  $10^{-28}$  m<sup>2</sup>.

### 2.1.3 Referenciais

Para o estudo dos processos de espalhamento, dois sistemas referenciais são geralmente utilizados: o sistema laboratório e o sistema baricêntrico, também denominado sistema do corpo. As características principais de cada um deles estão organizadas na tabela abaixo:

<b>Sistema Laboratório</b>	<b>Sistema Baricêntrico</b>
Conveniente para medidas experimentais.	Conveniente para cálculos teóricos.
A partícula alvo B está em repouso antes do processo de colisão.	O centro de massa do sistema (A + B) está em repouso.
O eixo Oz de ambos os sistemas é escolhido paralelo à direção de incidência do feixe de partículas A.	

No caso do espalhamento elétron-molécula, o centro de massa do sistema alvo e partícula incidente pode ser considerado, com boa aproximação, como o centro de massa da molécula alvo. Esta aproximação pode ser feita devido à grande diferença de massa entre o elétron incidente e o alvo. A massa de uma molécula de hidrogênio H<sub>2</sub>, por exemplo, é aproximadamente 3,6 mil vezes maior que a massa de um elétron!

A fim de comparar os resultados teóricos e experimentais da seção de choque diferencial, deve-se fazer uma transformação de coordenadas do sistema baricêntrico para o sistema laboratório. Essa transformação é feita considerando rotações dos eixos, envolvendo os ângulos de Euler, o que leva a matrizes de transformação [29].

## 2.2 TEORIA QUÂNTICA DE ESPALHAMENTO

Nesta seção estamos interessados em um método para calcular a seção de choque diferencial do espalhamento elástico elétron-molécula. Esta situação é análoga ao espalhamento de um elétron por um potencial central, onde os feixes de partículas interagem por um tempo suficientemente longo, para que possamos considerar o sistema em uma situação estacionária, desconsiderando a dependência temporal dos vetores de estado [1].

### 2.2.1 Função de onda de espalhamento estacionário

Consideremos o espalhamento de uma partícula de massa  $m$  por um potencial  $V(\mathbf{r})$ , de curto alcance, e independente do tempo. Através de uma substituição adequada de variáveis é possível mostrar que esse sistema é equivalente ao espalhamento de duas partículas que interagem através do mesmo potencial  $V(\mathbf{r})$ , onde nesse caso  $|\mathbf{r}|$  é a distância entre elas e  $m$  é a massa reduzida do sistema [1].

Considerando  $\Psi(\mathbf{r},t)$  a função de estado do sistema, que é solução da equação de Schrödinger dependente do tempo, pode-se escrever:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \quad (2.5)$$

onde a parte espacial  $\psi(\mathbf{r})$  é solução da equação de Schrödinger independente do tempo

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \quad (2.6)$$

Fazendo-se a substituição

$$U(\mathbf{r}) = \frac{2m}{\hbar^2} V(\mathbf{r}) \quad (2.7)$$

a equação 2.6 fica reduzida a

$$[\nabla_{\mathbf{r}}^2 + k^2 - U(\mathbf{r})] \psi(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.8)$$

uma vez que a energia da partícula é  $E = p^2/2m$ , e  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ .

Como a equação 2.8 é diferencial não homogênea devido ao termo  $U(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})$ , a solução geral pode ser escrita na forma

$$\psi(\mathbf{r}) = \varphi_h(\mathbf{r}) + \varphi_p(\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

onde  $\varphi_h(\mathbf{r})$  é uma solução da equação homogênea associada e  $\varphi_p(\mathbf{r})$  é uma solução particular da equação não homogênea. Como solução  $\varphi_h(\mathbf{r})$  tem-se

$$\varphi_h(\mathbf{r}) = \varphi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}) = (2\pi)^{-3/2} e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} \quad (2.10)$$

que é uma função de onda da partícula livre, uma vez que na equação homogênea associada  $U(\mathbf{r}) = 0$ . Como uma fração das partículas incidentes é espalhada pelo potencial  $V(\mathbf{r})$  na forma de uma onda esférica de saída, podemos propor a seguinte solução para a parte não homogênea:

$$\varphi_p(\mathbf{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \varphi_{\mathbf{k}_f}(\mathbf{r}) = B f_k(\theta, \phi) \frac{e^{i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}}}{r}, \quad (2.11)$$

e substituindo as expressões de  $\varphi_h(\mathbf{r})$  e  $\varphi_p(\mathbf{r})$  na função  $\psi(\mathbf{r})$  dada por 2.9, que é chamada de função de onda de espalhamento estacionário, obtém-se:

$$\psi(\mathbf{r}) \sim \varphi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}) + \varphi_{\mathbf{k}_f}(\mathbf{r}) \quad (2.12)$$

$$\psi(\mathbf{r}) \sim A \left[ e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} + f_k(\theta, \phi) \frac{e^{i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}}}{r} \right] \quad (2.13)$$

que é a condição assintótica da solução que procuramos para a equação 2.6. Na equação 2.13, o termo  $\varphi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}) = A e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}}$  representa uma onda plana incidente na direção do vetor  $\mathbf{k}_i$ ;  $\varphi_{\mathbf{k}_f}(\mathbf{r}) = A f_k(\theta, \phi) e^{i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}} / r$  representa uma onda esférica emergente da região;  $A$  é uma constante de normalização independente de  $\mathbf{r}$ ;  $|\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_f| = k = p/\hbar$  (espalhamento elástico) é o módulo dos vetores de onda incidente e emergente; finalmente, o fator  $f_k(\theta, \phi)$  é conhecido como amplitude de espalhamento. A direção  $(\theta, \phi)$  e os vetores  $\mathbf{k}_i$  e  $\mathbf{k}_f$  estão representados na figura 2.2.

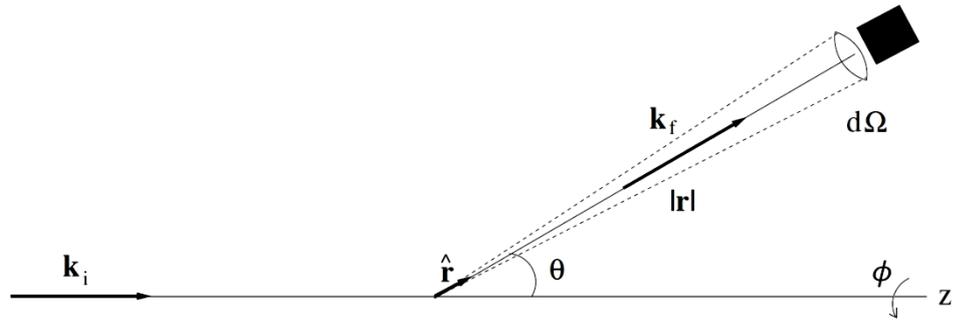


Fig. 2.2: Direção  $(\theta, \phi)$  e vetores  $\mathbf{k}_i$  e  $\mathbf{k}_f$

### 2.2.2 Obtenção da seção de choque

Com o objetivo de obter a seção de choque diferencial  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  para o espalhamento discutido na seção anterior, vamos considerar o fluxo de probabilidade  $\mathbf{j}(\mathbf{r})$  associado à equação 2.6 que é dado por:

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = -\frac{i\hbar}{2m} [\psi^* \nabla_r \psi - (\nabla_r \psi^*) \psi]. \quad (2.14)$$

A seção de choque diferencial, como foi definida na Seção 2.1.2, nos permite escrever:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{r^2 |\mathbf{j}_{esp}| d\Omega}{|\mathbf{j}_{inc}|}, \quad (2.15)$$

onde  $\mathbf{j}_{inc}$  e  $\mathbf{j}_{esp}$  são calculados através da substituição de  $\psi$  pelas funções  $\varphi_{k_i}(\mathbf{r})$  e  $\varphi_{k_f}(\mathbf{r})$  na equação 2.14, o que resulta (vide 2.13) numa expressão para a seção de choque diferencial, escrita em termos da amplitude de espalhamento:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f_k(\theta, \phi)|^2. \quad (2.16)$$

A seção de choque integral pode ser obtida através da integração da seção de choque diferencial em todas as direções, ou seja:

$$\sigma_i = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi |f_k(\theta, \phi)|^2 \sin\theta d\theta. \quad (2.17)$$

Estas expressões tem especial significado, por conectar quantidades experimentais com resultados obtidos via formalismo teórico.

### 2.2.3 Equação de Lippmann-Schwinger

A solução da equação 2.8 pode ser escrita como

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \int G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') U(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (2.18)$$

onde

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = (2\pi)^{-3/2} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.19)$$

é a solução da equação homogênea associada

$$[\nabla_{\mathbf{r}}^2 + k^2] \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.20)$$

e  $G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  é a função de Green que satisfaz

$$[\nabla_{\mathbf{r}}^2 + k^2] G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (2.21)$$

Utilizando a representação integral da função delta

$$\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = (2\pi)^{-3} \int e^{i\mathbf{k}'(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} d\mathbf{k}', \quad (2.22)$$

obtem-se

$$G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -(2\pi)^{-3} \int \frac{e^{i\mathbf{k}'(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}}{\mathbf{k}'^2 - k^2} d\mathbf{k}'. \quad (2.23)$$

Como o integrando apresenta polos em  $k' = \pm k$ , torna-se necessário remover esta singularidade para garantir que a função de Green satisfaça a condição assintótica sobre a função  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  (equação 2.13) e encontram-se duas funções de Green satisfazendo o problema [1, 30]:

$$G_0^\pm(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{\pm ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}. \quad (2.24)$$

Retornando à equação 2.18, podemos reescrevê-la como:

$$\psi_k^\pm(\mathbf{r}) = (2\pi)^{-3/2} e^{ik\mathbf{r}} + \int G_0^\pm(\mathbf{r}, \mathbf{r}') U(\mathbf{r}') \psi_k(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (2.25)$$

com  $G_0^\pm(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  dado por 2.24. Esta é a equação de Lippmann-Schwinger, que faz o papel conjuntamente das equações 2.8 e 2.13.

Mostra-se a partir da equação 2.25 que a representação integral da amplitude de espalhamento pode ser obtida como [1, 30]:

$$f_k(\theta, \phi) = -2\pi^2 \left\langle \varphi_{\mathbf{k}_f} \left| U \right| \psi_{\mathbf{k}_i}^+ \right\rangle = -2\pi^2 T_{fi} \quad (2.26)$$

onde os elementos da matriz de transição T são dados por:

$$T_{fi} = \left\langle \varphi_{\mathbf{k}_f} \left| U \right| \psi_{\mathbf{k}_i}^+ \right\rangle \quad (2.27)$$

com  $i$  e  $f$  indicando respectivamente as ondas incidentes e emergentes.

## 2.2.4 Espalhamento de elétrons por alvos moleculares

Consideremos um sistema composto por uma molécula com N elétrons, M núcleos (cujas coordenadas espaciais dos elétrons são  $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$  e dos núcleos são  $\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M$ ) e um elétron (de coordenada espacial  $\mathbf{r}_e$ ), onde  $(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{x}_e)$  representam coletivamente as coordenadas espaciais e de spin dos elétrons do sistema; consideremos a função de onda independente do tempo  $\varphi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M, \mathbf{x}_e)$  que satisfaz a equação de Schrödinger independente do tempo

$$\mathbf{H}\varphi = E_{tot}\varphi \quad (2.28)$$

onde o operador hamiltoniano  $\mathbf{H}$  é dado por

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_{mol} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_e}^2 + \sum_{i=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_i|} - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_e - \mathbf{R}_A|}. \quad (2.29)$$

Nesta equação, o primeiro termo representa o operador energia total da molécula isolada; o segundo representa o operador energia cinética do elétron incidente; o terceiro representa a soma das energias potenciais eletrostáticas associadas a cada um dos  $N$  pares elétron incidente e  $i$ -ésimo elétron da molécula, e o quarto termo representa a soma das energias potenciais eletrostáticas associadas a cada um dos  $M$  pares elétron incidente e  $A$ -ésimo núcleo da molécula.

Como estamos lidando com um típico problema de muitos corpos, para sua solução podemos usar métodos aproximados e obter a função de onda do sistema, e conseqüentemente a seção de choque do processo de espalhamento.

### 2.2.5 Método de canais acoplados

Resolver a equação 2.28 não é simples por estarmos lidando com um problema de muitos corpos. Além disso, o fato do elétron externo à molécula ser idêntico aos demais elétrons que compõem o centro espalhador faz com que não possamos distingui-lo dos demais, exigindo que a função de onda total satisfaça o princípio de exclusão de Pauli.

Nesse contexto, o método de canais acoplados representa uma ferramenta capaz de reduzir o problema de muitos corpos apresentado ao problema de um elétron espalhado por um potencial central, o que justifica a consideração feita na introdução da Seção 2.2.

O método consiste em fazer uma expansão da função de onda independente do tempo, que representa o processo de espalhamento, em termos do conjunto completo de vetores de estado do alvo isolado. Estes vetores de estado são soluções do hamiltoniano molecular:

$$\mathbf{H}_{mol} = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} \right) + \sum_{\substack{i,j \\ i>j}}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|} \quad (2.30)$$

e satisfazem a equação:

$$\mathbf{H}_{mol}|\psi_n\rangle = \varepsilon_n|\psi_n\rangle$$

onde o índice  $n$  se refere ao estado do alvo e, desse modo, a expansão para solução da equação 2.28 pode ser escrita como [29]:

$$|\varphi\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} A\{|\psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle\}$$

sendo  $A$  o operador de antissimetização e  $|F_n\rangle$  a função de onda do elétron espalhado.

Substituindo a expansão 2.32 na equação 2.28 obtemos:

$$\sum_{n=0}^{\infty} H[A\{|\psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle\}] = E_{tot} \sum_{n=0}^{\infty} A\{|\psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle\}$$

e, substituindo a expressão de  $\mathbf{H}$  (equação 2.29), chegamos a:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \left[ H_{mol} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2_{r_e} + V \right] A\{|\psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle\} = E_{tot} \sum_{n=0}^{\infty} A\{|\psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle\}.$$

Multiplicando à esquerda por  $\langle\psi_m|$  temos:

$$\begin{aligned} & \sum_{n=0}^{\infty} \left[ \langle\psi_m| H_{mol} A\{|\psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle\} + \langle\psi_m| \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2_{r_e} \right) A\{|\psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle\} + \langle\psi_m| V A\{|\psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle\} \right] \\ & = E_{tot} \sum_{n=0}^{\infty} \{ \langle\psi_m| A\{|\psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle\} \}. \end{aligned} \quad (2.35)$$

Integrando a expressão acima e fazendo uso de  $E_{tot} = \varepsilon_n + \frac{k_n^2}{2}$ , obtemos um conjunto de equações acopladas para as funções de um elétron  $|F_n\rangle$ ,

$$(\nabla^2_{r_e} + k_n^2)|F_n\rangle = \sum_{m=0}^{\infty} V_{nm}|F_m\rangle; \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.31)$$

onde  $V_{nm}$  representa a matriz do potencial de interação: (2.37)

$$V_{nm}|F_n\rangle = \langle \psi_m | VA \{ |\psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle \}.$$

O conjunto de equações 2.36 é equivalente à equação 2.8 e, para um número  $p$  de canais, obtém-se o sistema com  $p$  equações de Lippmann-Schwinger acopladas [29], (2.38)

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

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

Considerando o caso monocanal, onde  $m = n = 0$ , a equação 2.36 se reduz a (2.39)

$$(\nabla_{r_e}^2 + k_0^2)|F_0\rangle = V_{00}|F_0\rangle,$$

com a equação de Lippmann-Schwinger equivalente: (2.40)

$$|F^\pm\rangle = |\phi\rangle + G_0^\pm V |F^\pm\rangle.$$

O  $V$  que aparece na equação 2.40 é o potencial de interação elétron-molécula. Para calcularmos a DCS do processo de espalhamento, precisamos antes obter um potencial que descreva adequadamente a colisão do elétron com a molécula alvo. Neste trabalho, utilizamos um modelo de potencial composto por duas partes: uma contribuição denominada potencial estático e outra potencial de troca.

As expressões do potencial de interação elétron-molécula são obtidas diretamente do método utilizado para determinar a estrutura eletrônica do alvo molecular e serão apresentadas no capítulo 3. Utilizaremos os métodos HF, CI e DFT na descrição do alvo e, conseqüentemente, na determinação dos potenciais de interação.

## 2.2.6 Método variacional iterativo de Schwinger - SVIM

O SVIM é um método de cálculo computacional baseado no princípio variacional, idealizado com o intuito de resolver a equação de Lippmann-Schwinger a partir da determinação das funções de onda de um elétron do contínuo submetido ao potencial originado de uma molécula ou íon molecular. O método foi proposto por Schwinger [13, 14] e aplicado por McKoy e colaboradores [31, 32], sendo posteriormente estendido para a fotoionização e o espalhamento elástico de elétrons por moléculas que apresentam simetria  $C_{2v}$  [33].

Partindo da equação de Lippmann-Schwinger (2.40) (2.41)

$$|\phi_{k_i}\rangle = |F_{k_i}^\pm\rangle - G_0^\pm \hat{U} |F_{k_i}^\pm\rangle$$

e lembrando as expressões para a matriz de transição, (2.42)

$$T_{\tilde{f}i} = \langle \phi_{k_f} | \hat{U} | F_{k_i}^+ \rangle \quad (2.43)$$

$$T_{\tilde{f}i} = \langle F_{k_f}^- | \hat{U} | \phi_{k_i} \rangle$$

podemos obter a seguinte forma para a matriz de transição: (2.44)

$$T_{\tilde{f}i} = \langle F_{k_f}^- | \hat{U} - \hat{U} G_0^+ \hat{U} | F_{k_i}^+ \rangle.$$

Utilizando as equações 2.42, 2.43 e 2.44, define-se o funcional da matriz de transição  $\mathbf{T}$ , conhecida como forma bilinear do funcional de Schwinger, ou seja [29]: (2.45)

$$[T_{\tilde{f}i}] = \langle \phi_{k_f} | \hat{U} | F_{k_i}^+ \rangle + \langle F_{k_f}^- | \hat{U} | \phi_{k_i} \rangle - \langle F_{k_f}^- | \hat{U} - \hat{U} G_0^+ \hat{U} | F_{k_i}^+ \rangle.$$

com  $F_{k_f}^-$  e  $F_{k_i}^+$  a determinar. Com este objetivo, usando o princípio variacional, podemos escolher as funções-tentativa expandidas em uma base de funções conhecidas  $R_0 = \{\alpha_i\}$ , i.e.: (2.46)

$$\tilde{F}_{k_i}^\pm(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N c_i^\pm \alpha_i(\mathbf{r})$$

onde os coeficientes  $c$  são os parâmetros variacionais. Substituindo a equação 2.46 na 2.45 e impondo a condição de extremo em relação aos coeficientes,

$$\frac{\delta[T_{fi}]}{\delta c_i^\pm} = 0 \quad (2.47)$$

obtém-se a forma fracional do princípio variacional de Schwinger [1]:

$$[T_{fi}] = \sum_{i,j=1}^N \langle \alpha_i | \hat{U} | \phi_{k_i} \rangle [D^{(\pm)-1}]_{ij} \langle \phi_{k_f} | \hat{U} | \alpha_j \rangle \quad (2.48)$$

com o elemento de matriz

$$D_{ij}^\pm = \langle \alpha_i | \hat{U} - \hat{U} G_0^\pm \hat{U} | \alpha_j \rangle. \quad (2.49)$$

Define-se então a matriz de reatância  $\mathbf{K}$  como

$$[K(\alpha)] = \sum_{i,j=1}^N \langle \alpha_i | \hat{U} | \phi_{k_i} \rangle [D^{(P)-1}]_{ij} \langle \phi_{k_f} | \hat{U} | \alpha_j \rangle \quad (2.50)$$

com

$$D_{ij}^P = \langle \alpha_i | \hat{U} - \hat{U} G^P \hat{U} | \alpha_j \rangle \quad (2.51)$$

onde  $G^P$  é a parte principal (real) da função de Green, e a matriz  $\mathbf{K}$ , que é real, relaciona-se com a matriz de transição  $\mathbf{T}$ , complexa, de acordo com a expressão

$$\mathbf{T} = \frac{-2i\mathbf{K}}{1 - i\mathbf{K}}. \quad (2.52)$$

Considera-se então, com  $k, l, m$  tendo o significado usual, a equação:

$$|F_{klm}^{(\pm)S_0}\rangle = |\phi_{klm}\rangle + G_0^\pm \hat{\mathbf{T}}^{R_0} |\phi_{klm}\rangle \quad (2.53)$$

onde usou-se a relação

$$\hat{U} |F_{klm}^\pm\rangle = \hat{\mathbf{T}} |\phi_{klm}\rangle. \quad (2.54)$$

Chega-se ao conjunto  $S_0$  de soluções de ordem zero,

$$S_0 = \{F_{kl_1m_1}^{S_0}(\mathbf{r}), F_{kl_2m_2}^{S_0}(\mathbf{r}), \dots, F_{kl_{\max}m_{\max}}^{S_0}(\mathbf{r})\} \quad (2.55)$$

sendo  $l_{\max}$  e  $m_{\max}$  os valores correspondentes ao truncamento da expansão da solução. Dando seguimento ao procedimento iterativo com uma nova base  $R_1 = R_0 \cup S_0$ , obtemos um novo conjunto  $S_1$

$$S_1 = \{F_{kl_1m_1}^{S_1}(\mathbf{r}), F_{kl_2m_2}^{S_1}(\mathbf{r}), \dots, F_{kl_{\max}m_{\max}}^{S_1}(\mathbf{r})\}. \quad (2.56)$$

Podemos assim formar uma nova base  $R_2 = R_0 \cup S_1$  e repetir o processo iterativo até que seja estabelecida a convergência da matriz  $K$ , que corresponde à solução da equação de Lippmann-Schwinger para o potencial  $U$  [31].

## CAPÍTULO 3

### DESCRIÇÃO DO ALVO E POTENCIAIS DE INTERAÇÃO

Neste capítulo discutiremos os métodos utilizados neste trabalho para resolver a equação de Schrödinger dos sistemas multieletrônicos em questão e obteremos, a partir dos métodos Hartree-Fock (HF) e Interação de Configurações (CI), as funções de onda do alvo e as expressões dos potenciais de interação elétron-molécula; também discutiremos a teoria do funcional da densidade (DFT) e uma forma de usar essa teoria no espalhamento. Em todo o capítulo utilizaremos unidades atômicas.

#### 3.1 MÉTODOS HARTREE-FOCK E HARTREE-FOCK-ROOTHAAN

O Método Hartree-Fock é um dos métodos aproximados mais utilizados na obtenção de soluções da equação de Schrödinger eletrônica. Adotando a aproximação de Born-Oppenheimer e negligenciando efeitos relativísticos, o problema de  $N$  elétrons e  $M$  núcleos consiste na solução da equação de Schrödinger eletrônica independente do tempo

$$\mathbf{H}\Phi = E\Phi \quad (3.1)$$

onde

$$\mathbf{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\substack{i=1 \\ A=1}}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{\substack{i=1 \\ j>i}}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.2)$$

é a parte eletrônica do hamiltoniano molecular, em unidades atômicas. Mesmo para sistemas mais simples, com apenas dois elétrons, por exemplo, já é impossível obter uma solução exata para a equação de Schrödinger. A essência do método Hartree-Fock consiste em escrever a função de onda antissimétrica do sistema multieletrônico como uma combinação de funções das coordenadas espaciais e de spin de um único elétron, e esta função do sistema é representada por um determinante, conhecido como determinante de Slater [34]:

$$\Phi_0(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{bmatrix} \quad (3.3)$$

onde os  $\chi$  são os spin-orbitais moleculares e  $1/(N!)^{1/2}$  é a constante de normalização da função  $\Phi_0$ .

De acordo com o princípio variacional, o melhor conjunto de spin-orbitais que descreve o sistema de N elétrons é aquele para o qual a energia eletrônica é mínima, portanto devemos minimizar o funcional

$$E[\chi] = \frac{\langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle} \quad (3.4)$$

que resulta em:

$$E[\chi] = \sum_a \langle \chi_a | h | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a,b} (\langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle) \quad (3.5)$$

onde

$$h(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (3.6)$$

é o hamiltoniano do i-ésimo elétron individualmente. No que segue, consideraremos o caso de sistemas de camada fechada com a formulação do método Hartree-Fock Restrito, ou seja,  $\chi_i(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r})\alpha$ ,  $\chi_{i+1}(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r})\beta$  em que  $\alpha$  e  $\beta$  são autoestados de spin 1/2 e -1/2, respectivamente. Mantendo a condição de ortonormalidade

$$\langle \varphi_a | \varphi_b \rangle = \delta_{ab} \quad (3.7)$$

e definindo os operadores de Coulomb,  $J_b$ , e de Troca,  $K_b$ , pelas expressões dos seus efeitos quando operam num spin-orbital  $\varphi_a(i)$ , ou seja:

$$J_b(i)\varphi_a(i) = \left\langle \varphi_b(j) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \varphi_b(j) \right\rangle \varphi_a(i) \quad (3.8)$$

$$K_b(i)\varphi_a(i) = \left\langle \varphi_b(j) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \varphi_a(j) \right\rangle \varphi_b(i), \quad (3.9)$$

fazer  $\delta E = 0$  nos leva ao conjunto de equações conhecidas como equações de Hartree-Fock:

$$F(i)\varphi_a(i) = \varepsilon_a\varphi_a(i) \quad (3.10)$$

com

$$F(i) = h(i) + \sum_b [J_b(i) - K_b(i)], i = 1, 2, 3, \dots \quad (3.11)$$

que é o operador de Fock.

A equação 3.10 é uma equação de autovalores, onde F é um operador hermitiano denominado operador de Fock, que depende da autofunção em questão; os autovalores  $\{\varepsilon_i\}$  associados às autofunções  $\{\varphi_i\}$  são reais, e as diferentes autofunções são mutuamente ortogonais [35].

As equações de Hartree-Fock podem ser resolvidas iterativamente, a partir da escolha de orbitais que são usados para calcular o operador de Fock. Este operador é utilizado para calcular novos conjuntos  $\{\varepsilon_i\}$  e  $\{\varphi_i\}$  que, por sua vez, podem ser utilizados para determinar um novo operador de Fock. Este processo é repetido até o valor da energia ser obtido dentro de uma aproximação predeterminada. Este processo é conhecido como método do campo autoconsistente (SCF – *Self Consistent Field*) [36].

Devido à perda da simetria esférica, o método Hartree-Fock não é de fácil aplicação no caso de sistemas moleculares [37]. Em face disto, Roothaan [38] propôs expandir a parte espacial dos spin-orbitais moleculares em termos de um conjunto de funções-base conhecidas  $\{g_v(r)\}$ , o que leva à equação de Hartree-Fock-Roothaan (HFR) [38, 39]. Neste contexto, escreve-se os orbitais moleculares como:

$$\varphi_p(r) = \sum_{v=1}^k C_{vp} g_v(r) \quad (3.12)$$

onde k é o número de funções-base e  $C_{vp}$  são os coeficientes a serem determinados. Tem-se, assim, a equação 3.10, em forma matricial, isto é,

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon \quad (3.13)$$

que é conhecida como equação de Hartree-Fock-Roothaan, em que  $\varepsilon$  é uma matriz diagonal que contém as energias orbitais,  $\mathbf{F}$  é a matriz de Fock,  $\mathbf{C}$  é a matriz dos coeficientes e  $\mathbf{S}$  é a matriz de superposição. Os elementos de  $\mathbf{F}$  e  $\mathbf{S}$  são dados por

$$\mathbf{F}_{\mu\nu} = \langle g_{\mu}(i) | F(i) | g_{\nu}(i) \rangle \quad (3.14)$$

$$\mathbf{S}_{\mu\nu} = \langle g_{\mu}(i) | g_{\nu}(i) \rangle \quad (3.15)$$

A principal limitação dos métodos HF e HFR é considerar que um elétron se move em um campo médio produzido pelos outros N-1 elétrons e por ele próprio, o que não é uma descrição realista, fazendo com que desprezemos parte da correlação eletrônica. Outra característica do método é a escolha do conjunto de funções-base, que pode nos levar a diferentes determinantes de Slater para descrever o mesmo sistema e resultados com maior ou menor precisão.

### 3.1.1 Potencial de interação utilizando funções Hartree-Fock-Roothaan

Para obtermos a expressão do potencial de interação elétron-molécula a partir do método Hartree-Fock, consideramos a função correspondente ao estado fundamental da molécula e a equação 2.37 chegando à forma conhecida como potencial na aproximação estático-troca [29, 40]:

$$\hat{U} = 2\hat{V}_{HF}^S + 2\hat{V}_{HF}^E \quad (3.16)$$

onde o termo  $\hat{V}^S$  representa a parte estática e o termo  $\hat{V}^E$  representa a parte de troca do potencial, cujas expressões são dadas por [29]:

$$\hat{V}_{HF}^S(\mathbf{r})F(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \left( 2 \int \frac{\varphi_i^*(\mathbf{r}')\varphi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \right) F(\mathbf{r}) \quad (3.17)$$

e

$$\hat{V}_{HF}^E(\mathbf{r})F(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \left( \int \frac{\varphi_i^*(\mathbf{r}')F(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right) \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (3.18)$$

A parte estática do potencial exibe o potencial no ponto  $\mathbf{r}$  sentido pelo elétron incidente devido à interação coulombiana entre elétrons e prótons da molécula-alvo, enquanto a parte de troca tem uma interpretação menos direta já que envolve o próprio elétron incidente descrito por  $F(\mathbf{r}')$ .

### 3.2 MÉTODO DE INTERAÇÃO DE CONFIGURAÇÕES

No método Hartree-Fock usa-se um único determinante de Slater para descrever a função de onda dos elétrons do sistema. Podemos, entretanto, utilizar uma combinação linear de diferentes determinantes de Slater, correspondentes a diferentes modos de ocupação dos orbitais moleculares ou atômicos, para representar a função de onda do sistema multieletrônico. Este procedimento é conhecido como Método de Interação de Configurações (CI), e a função de onda correspondente é dada por:

$$|\Phi\rangle = C_0|\Phi_0\rangle + \sum_{a,r} C_a^r |\Phi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} C_{ab}^{rs} |\Phi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} C_{abc}^{rst} |\Phi_{abc}^{rst}\rangle + \dots \quad (3.19)$$

onde os C representam os coeficientes a serem determinados, os índices a, b, c, ... e r, s, t, ... representam, respectivamente, os spin-orbitais moleculares ocupados e virtuais,  $|\Phi_0\rangle$  representa o determinante de referência, e os outros termos  $|\Phi_{a\dots}^r\rangle$  são os determinantes que representam excitações. O número total de determinantes para um sistema de N elétrons e 2K spin-orbitais é dado por [35]:

$$\binom{2K}{N} = \frac{(2K)!}{(N)!(2K - N)!} \quad (3.20)$$

É possível observar que, para sistemas com muitos elétrons, tem-se um número muito grande de determinantes e coeficientes a serem determinados, o que pode tornar a solução para o problema impraticável. Com o intuito de reduzir este problema pode-se agrupar os

determinantes, de acordo com o grupo de simetria, em funções de estado configuracionais (CSF – *Configuration State Functions*) [29]. O número de CSF é dado pela fórmula de Weyl, para um dado S, por [41, 42]:

$$n_{CSF} = \frac{2S + 1}{K + 1} \binom{K + 1}{\frac{N}{2} - S} \binom{K + 1}{\frac{N}{2} + S + 1}, \quad (3.21)$$

onde S é o spin total do sistema. Quando a função de onda do sistema, dada pela equação 3.19, contiver  $n_{CSF}$  CSF, dizemos que é uma função do CI-completo. Na prática, a expansão é truncada, e utilizando-se a condição subsidiária de normalização:

$$\langle \Phi | \Phi \rangle = 1 \quad (3.22)$$

com

$$|\Phi\rangle = C_0|\Phi_0\rangle + C_1|\Phi_1\rangle + C_2|\Phi_2\rangle + \dots \quad (3.23)$$

onde  $|\Phi_1\rangle$  refere-se às CSF das excitações simples,  $|\Phi_2\rangle$  das excitações duplas, e assim sucessivamente. Aplicando-se o princípio variacional ao funcional

$$E[\Phi] = \frac{\langle \Phi | \mathbf{H}_{mol} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \quad (3.24)$$

e introduzindo a técnica dos multiplicadores de Lagrange ( $\lambda$ ), obtém-se o funcional [35]:

$$E'[\Phi] = E[\Phi] - \lambda(\langle \Phi | \Phi \rangle - 1) = \langle \Phi | H | \Phi \rangle - \lambda(\langle \Phi | \Phi \rangle - 1) \quad (3.25)$$

e a equação de condição necessária de extremos é obtida fazendo  $\delta E' = 0$ .

No caso das CSF satisfazerem a condição de ortonormalização  $\langle \Phi_i | \Phi_j \rangle = \delta_{ij}$  para  $i, j = 1, 2, \dots, p$ , e definindo as matrizes

$$\mathbf{\Phi} \equiv [\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_p] \quad (3.26)$$

$$\mathbf{\Phi} \equiv [\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_p] \quad (3.27)$$

$$\mathbf{C}^t \equiv [C_1, C_2, \dots, C_p] \quad (3.28)$$

$$\mathbf{H} \equiv [\langle \Phi_i | \mathbf{H}_{mol} | \Phi_j \rangle],$$

como decorrência de  $\delta E' = 0$ , obtemos: (3.29)

$$\mathbf{HC} = \lambda \mathbf{C},$$

que é a condição necessária para a existência de extremo do funcional  $E[\Phi]$ . Após algum desenvolvimento, é possível mostrar que [29]:

$$\lambda = \langle \Phi | \mathbf{H} | \Phi \rangle, \quad (3.30)$$

ou seja,  $\lambda$  é o valor médio do operador hamiltoniano, que corresponde à energia do estado fundamental.

Da equação 3.29 segue que a determinação de  $\lambda$  é feita mediante resolução da equação secular:

$$\det|\mathbf{H} - \lambda \mathbf{1}| = 0 \quad (3.31)$$

que conduzirá a raízes  $\lambda_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ). A determinação da função correspondente ao  $\lambda_i$  é feita substituindo o valor desta raiz na equação 3.29, obtendo-se assim os coeficientes da expansão CI.

### 3.2.1 Potencial de interação utilizando funções CI

Para obter a expressão do potencial de interação com a formulação CI, substituímos a expressão da função de onda CI na equação 2.37, obtendo [12, 29]:

$$\hat{U} = 2\hat{V}_{CI}^S + \hat{V}_{CI}^E \quad (3.32)$$

com

$$\hat{V}_{CI}^S(\mathbf{r})F(\mathbf{r}) = \left( \sum_{i,j} f(i,j) \int \frac{\varphi_i^*(\mathbf{r}')\varphi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \right) F(\mathbf{r}) \quad (3.33)$$

$$\hat{V}_{CI}^E(\mathbf{r})F(\mathbf{r}) = \left( \sum_{i,j=1}^{2K} g(i,j) \int \frac{\varphi_i^*(\mathbf{r}')F(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right) \varphi_i(\mathbf{r}). \quad (3.34)$$

Nessas expressões dos potenciais estático e de troca, os fatores  $f(i,j)$  e  $g(i,j)$  dependem dos coeficientes da expansão da função de onda CI, ou seja:

$$f(i,j) = f_{ij} \left( C_0, C_{a'}^{r'}, C_{a'b'}^{r's'}, \dots, C_0^*, C_{a'}^{*r'}, C_{a'b'}^{*r's'}, \dots \right) \quad (3.35)$$

$$g(i,j) = g_{ij} \left( C_0, C_{a'}^{r'}, C_{a'b'}^{r's'}, \dots, C_0^*, C_{a'}^{*r'}, C_{a'b'}^{*r's'}, \dots \right) \quad (3.36)$$

que são determinados através do uso das regras de Condon-Slater [35, 36].

A vantagem deste formalismo em relação ao Hartree-Fock é que, ao levar em consideração diferentes configurações do alvo, possibilita-se a inclusão dos efeitos de correlação eletrônica.

### 3.3 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) pode ser vista como uma revisão da teoria quântica, onde o estudo das propriedades do estado fundamental de sistemas multieletrônicos é baseado, não em funções de onda, mas no conceito de densidade eletrônica [43-47]. Em termos gerais, o método pode ser representado em termos de dois postulados básicos propostos por Hohenberg e Kohn [45] em 1964:

- (1) a função de onda do estado fundamental, o potencial externo  $V(\mathbf{r})$  “sentido” pelos elétrons e todas as propriedades deste estado são funcionais da densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ ;
- (2) a energia do estado fundamental de um sistema multieletrônico, sob um dado potencial externo  $V(\mathbf{r})$ , pode ser escrita como

$$E_V[\rho(\mathbf{r})] = \int V(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \mathcal{F}[\rho] \quad (3.37)$$

onde  $\mathcal{F}$  é denominado funcional universal de  $\rho$ , que independe do potencial externo  $V(\mathbf{r})$ . Substituindo-se a função densidade exata deste estado por uma função aproximada  $\tilde{\rho}$ , teremos sempre [43]

$$\tilde{E} = E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] = E_0, \quad (3.38)$$

ou seja, considerando o estado fundamental, a energia para  $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$  aproximada é maior ou igual à energia para  $\rho(\mathbf{r})$  exata. Apesar de afirmarem a existência do funcional, estes postulados não indicam a sua forma. A densidade eletrônica deve satisfazer a relação

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (3.39)$$

onde  $N$  é o número de elétrons do sistema. A densidade eletrônica deve ainda ser tal que o seu valor seja máximo nas proximidades dos núcleos e tenda a zero para grandes distâncias dos mesmos.

Em 1965, Kohn e Sham [46, 47] sugeriram uma aproximação para o funcional universal  $\mathcal{F}$  escrevendo-o como:

$$\mathcal{F}[\rho] = T[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho]. \quad (3.40)$$

Nesta expressão,  $T$  representa a energia cinética dos elétrons do sistema,  $J$  representa o potencial coulombiano de interação elétron-elétron, e  $E_{XC}$  representa a soma das energias de troca e correlação. Note-se que nem a forma, nem algum método para calcular o potencial  $E_{XC}[\rho]$  exatamente são conhecidos.

A solução proposta por Kohn e Sham foi então considerar o sistema como se os elétrons não interagissem uns com os outros, e o mesmo possuísse uma densidade eletrônica  $\rho_S(\mathbf{r})$  igual à do sistema real, e supor que as partículas estão submetidas a um potencial efetivo  $v_S(\mathbf{r})$  escolhido de forma a incluir os efeitos de correlação. É possível mostrar que esse potencial é ele próprio um funcional da densidade, e de acordo com os postulados de Hohenberg e Kohn existe um funcional da energia único,

$$E_S[\rho] = T_S[\rho(\mathbf{r})] + \int v_S(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.41)$$

para o qual o princípio variacional produz a densidade eletrônica exata do estado fundamental, e  $T_S[\rho(\mathbf{r})]$  representa o funcional da energia cinética do suposto sistema não interagente. O estado fundamental do sistema pode ser representado por um determinante de Slater, no qual as funções monoelétrônicas  $\varphi_i$  definem  $\rho_S$ :

$$\rho_S(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (3.42)$$

Os  $N$  orbitais ocupados são obtidos de maneira semelhante ao procedimento usado na equação de Schrödinger para um elétron:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_S(\mathbf{r}) \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (3.43)$$

onde  $\varepsilon_i$  representa os autovalores de energia de Kohn e Sham e o potencial efetivo  $v_S(\mathbf{r})$  é dado por:

$$v_S(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{XC}. \quad (3.44)$$

Na expressão acima,  $V_{XC}$  é o potencial de troca e correlação que é dado por

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho}. \quad (3.45)$$

Resolvendo as equações de Kohn e Sham através de um cálculo autoconsistente obtemos efetivamente a densidade de carga do estado fundamental do sistema

$$\rho(r) = \rho_S(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (3.46)$$

que fornece um mínimo para a energia total. A resolução das equações de Kohn e Sham (3.43) é feita a partir de uma estimativa da densidade eletrônica e uma escolha do funcional  $E_{XC}$ , que é utilizado para calcular o potencial de troca e correlação (3.45). Este último é utilizado para se determinar o potencial efetivo (3.44), que finalmente nos possibilita a obtenção do conjunto inicial de orbitais de Kohn e Sham. Esses orbitais podem ser utilizados para calcular uma nova densidade eletrônica através da equação 3.46, e este procedimento pode ser repetido até que se obtenha a convergência desejada.

Tendo as soluções DFT, o potencial estático e o potencial de troca, neste trabalho, foram determinados usando as expressões desenvolvidas a partir do método HF, conforme equações 3.17 e 3.18 (Seção 3.1.1).

### 3.4 POTENCIAIS MODELO

É usual na teoria de espalhamento a inclusão de potenciais modelo com o objetivo de considerar efeitos que não são levados em consideração de forma completa pelos métodos *ab initio* e, assim, aumentar a acurácia dos resultados. Aqui, estamos nos referindo especificamente aos efeitos de correlação e polarização, cuja inclusão é feita a partir do acréscimo de um termo na expressão

$$\hat{U} = 2\hat{V}_{HF}^S + 2\hat{V}_{HF}^E \quad (3.47)$$

que foi apresentada na seção 3.1.1 e que passaria a ser escrita como:

$$\hat{U} = 2\hat{V}_{HF}^S + 2\hat{V}_{HF}^E + v_{co-pol} \quad (3.48)$$

onde  $v_{co-pol}$  é o potencial modelo, geralmente denominado potencial de correlação-polarização.

É possível encontrar na literatura algumas sugestões de potenciais de correlação-polarização, dentre os quais citaremos nas próximas duas seções os que foram utilizados neste trabalho.

#### 3.4.1 Potencial proposto por Padial e Norcross

O potencial proposto por Padial e Norcross foi utilizado em estudos de espalhamento elétron-molécula desenvolvidos com o método HF, e atua no sentido de incluir efeitos de correlação e polarização não presentes no tratamento do alvo via HF. Este potencial deriva do modelo de Gás de Elétrons Livres e é formado por uma parte de curto alcance (potencial de correlação  $v_{co}$ ) e uma de longo alcance (potencial de polarização  $v_{pol}$ ) [10].

O potencial de correlação  $v_{co}$  é função da densidade de carga molecular  $\rho(\mathbf{r})$  e da energia de correlação, e é expresso em termos da densidade e do raio de Wigner [10],  $r_s$ , que é dado por:

$$r_s(\mathbf{r}) = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi\rho(\mathbf{r})}} \quad (3.49)$$

Efetivamente, o potencial de correlação é dado por [10]:

$$v_{co}(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0,0311 \ln r_s - 0,0584 + 0,00133r_s \ln r_s - 0,0084r_s; & |r_s| < 1 \\ \frac{\gamma(1 + \frac{7}{6}\beta_1\sqrt{r_s} + \frac{4}{3}\beta_2r_s)}{1 + \beta_1\sqrt{r_s} + \beta_2r_s}; & |r_s| > 1 \end{cases} \quad (3.50)$$

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

O potencial de polarização  $v_{pol}(\mathbf{r})$  é dado pela expressão:

$$v_{pol}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \left[ \frac{\alpha_0}{r^4} + \frac{\alpha_2}{r^4} P_2(\cos \theta) \right], \quad (3.51)$$

onde  $\alpha_0$  e  $\alpha_2$  são as polarizabilidades da molécula e  $P_2(\cos \theta)$  é polinômio de Legendre. Assim, o potencial de correlação-polarização  $v_{co-pol}$ , proposto por Padial e Norcross é escrito como

$$v_{co-pol} = \begin{cases} v_{co}; & \text{para } r < r_c \\ v_{pol}; & \text{para } r > r_c \end{cases} \quad (3.52)$$

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

### 3.4.2 Potencial de parâmetro livre B

O potencial de parâmetro livre B visa incluir o efeito de polarização, e sua expressão é dada por [11]:

$$v_{pol}^B(r) = \frac{A}{B + r^4} \quad (3.53)$$

onde o parâmetro A está relacionado com a polarizabilidade da molécula através da expressão:

$$A = -\frac{\alpha_0}{2} \quad (3.54)$$

e B é o parâmetro livre, que é escolhido de maneira arbitrária. É importante notar que o valor do potencial de parâmetro livre B decai quando r cresce [11].

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS

Neste capítulo apresentaremos os resultados dos cálculos efetuados para obtenção da Seção de Choque Diferencial (DCS) para o espalhamento elástico de elétrons pelas moléculas de óxido nitroso ( $N_2O$ ) e dióxido de carbono ( $CO_2$ ), numa faixa de energia do elétron incidente que varia entre 5,0 e 50 eV. Etapas e procedimentos sobre a realização dos cálculos serão apresentados, e faremos uma comparação entre os resultados obtidos, cálculos realizados por outros autores e resultados experimentais encontrados na literatura.

#### 4.1 DESCRIÇÃO DOS CÁLCULOS

O procedimento inicial para desenvolver os cálculos referentes ao processo de espalhamento elétron-molécula consiste na obtenção das funções de onda que descrevem o alvo molecular. Neste trabalho, os três métodos de estrutura eletrônica descritos no capítulo 3 foram utilizados: Hartree-Fock-Roothaan<sup>1</sup> (HF), Interação de Configurações (CI) e Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Esquemáticamente, os seguintes procedimentos foram realizados:

- 1) determinamos, através do código computacional GAMESS<sup>2</sup> [48], os autovetores que descrevem o alvo, para cada um dos métodos estudados (HF, CI e DFT);
- 2) utilizamos o programa STP<sup>3</sup>, que expande em ondas parciais<sup>4</sup> os orbitais moleculares ( $l=40$ ), faz a sua normalização, gera e expande em ondas parciais o potencial estático e inclui os potenciais modelo.
- 3) determinamos os potenciais de troca e funções de onda de espalhamento através do conjunto de programas SVIM. É neste momento que a equação de Lippmann-Schwinger é resolvida por um procedimento iterativo;
- 4) calculamos a Seção de Choque Diferencial, através do programa JTDCS.

Para obter os resultados apresentados, utilizamos a base atômica DZV [36] (para métodos HF, CI e DFT) e o potencial de troca B3LYP para o método DFT. As funções base de espalhamento estão apresentadas junto aos resultados para cada uma das moléculas.

---

<sup>1</sup> Nos referiremos ao método Hartree-Fock-Roothaan através da sigla HF.

<sup>2</sup> *General Atomic and Molecular Electronic Structures Systems*.

<sup>3</sup> *Static Potential*.

<sup>4</sup> **C. J. Joachain**, *Quantum Collision Theory*. Amsterdam: North-Holland (1975).

## 4.2 ESPALHAMENTO ELÁSTICO $e^-$ -N<sub>2</sub>O

A molécula do óxido nitroso é linear (grupo C<sub>∞v</sub>) e possui 22 elétrons distribuídos eletronicamente da seguinte forma: [1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>4s<sup>2</sup>3d<sup>2</sup>]. O conjunto de funções base de espalhamento R<sub>0</sub> utilizado nos nossos cálculos está apresentado na tabela 4.1. As funções radiais são gaussianas cartesianas.

Simetria	Tipo de função	Expoentes
σ - (N e O)	s	8,0; 4,0; 2,0; 1,0; 0,5; 0,2;
	z	8,0; 4,0; 2,0; 1,0; 0,3
π - O	x	18,0; 9,0; 5,0; 2,5; 1,2; 0,6; 0,2
	xz	2,0; 1,0; 0,5
π - N	x	16,0; 8,0; 4,0; 2,0; 1,0; 0,5; 0,2
	xz	2,0; 1,0; 0,5
Outras simetrias – O	xy	5,0; 2,5; 1,2; 0,6; 0,2
Outras simetrias – N	xy	4,0; 2,0; 1,0; 0,5; 0,2

Tabela 4.1: Conjunto de funções iniciais R<sub>0</sub> de espalhamento

Nas próximas duas subseções estão apresentados nossos resultados de DCS obtidos para o espalhamento  $e^-$ -N<sub>2</sub>O. Na primeira, faremos uma comparação entre os resultados obtidos com os diferentes métodos de descrição do alvo já citados, para os valores de energia de 5,0, 10, 15, 20, 30 e 50 eV; na segunda, faremos uma comparação entre os resultados obtidos com o uso dos potenciais modelo, descritos na Seção 3.4, para os valores de energias de 5,0, 10, 15 e 20 eV.

Em ambas as subseções, os resultados obtidos são comparados com dados teóricos de Bettega et al. [25], Michelin et al. [26] e Morgan et al. [24], e experimentais de Kitajima et al. [22], Johnstone et al. [27] e Marinkovic et al. [49], encontrados na literatura. Nos cálculos de Bettega et al. foram usadas a aproximação estático-troca (SE) com Método Multicanal de Schwinger com Pseudopotenciais (SMCPP) [50]; Michelin et al. utilizaram SVIM também na aproximação SE, enquanto Morgan et al. desenvolveram seus cálculos com os modelos SE e

estático-troca mais polarização (SEP) com um código poliatômico baseado no método da matriz-R [51].

#### 4.2.1 DCS do espalhamento $e^-N_2O$ com métodos HF, DFT e CI

Nas figuras 4.1 a 4.6 são apresentados os gráficos comparativos dos nossos resultados para a Seção de Choque Diferencial (DCS), usando os métodos HF, DFT e CI com os dados teóricos e experimentais já citados. Todos os nossos cálculos foram efetuados com a base atômica DZV [36].

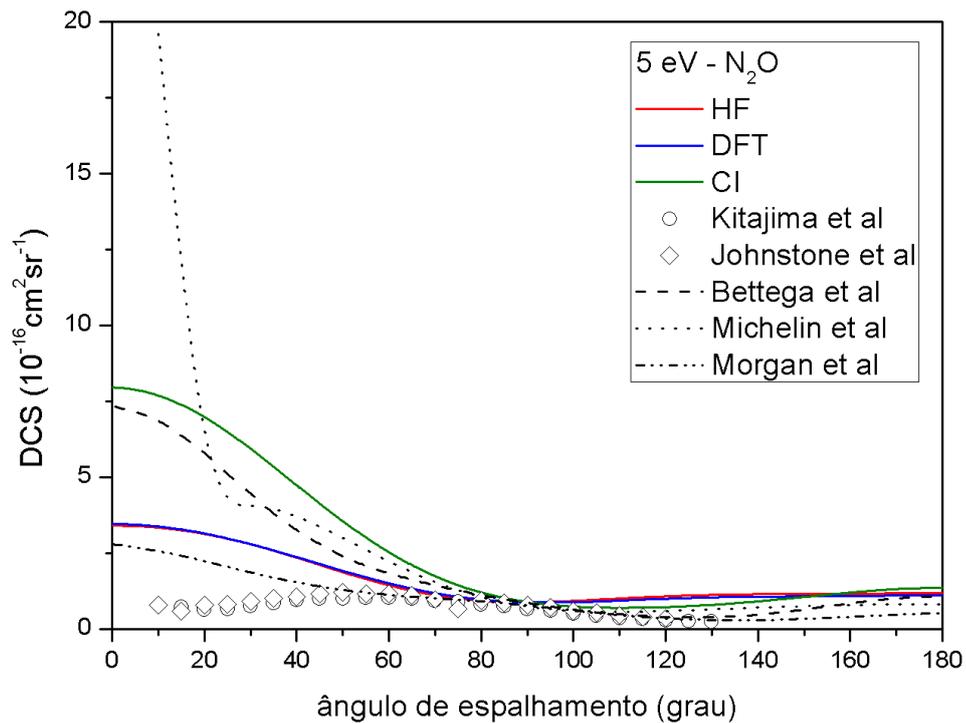
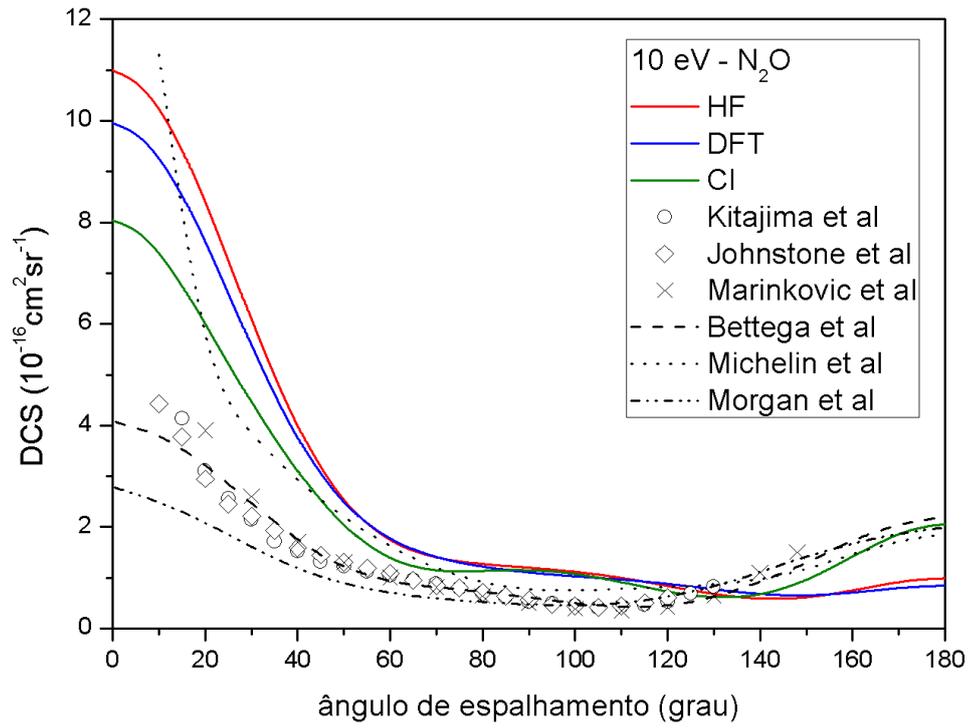
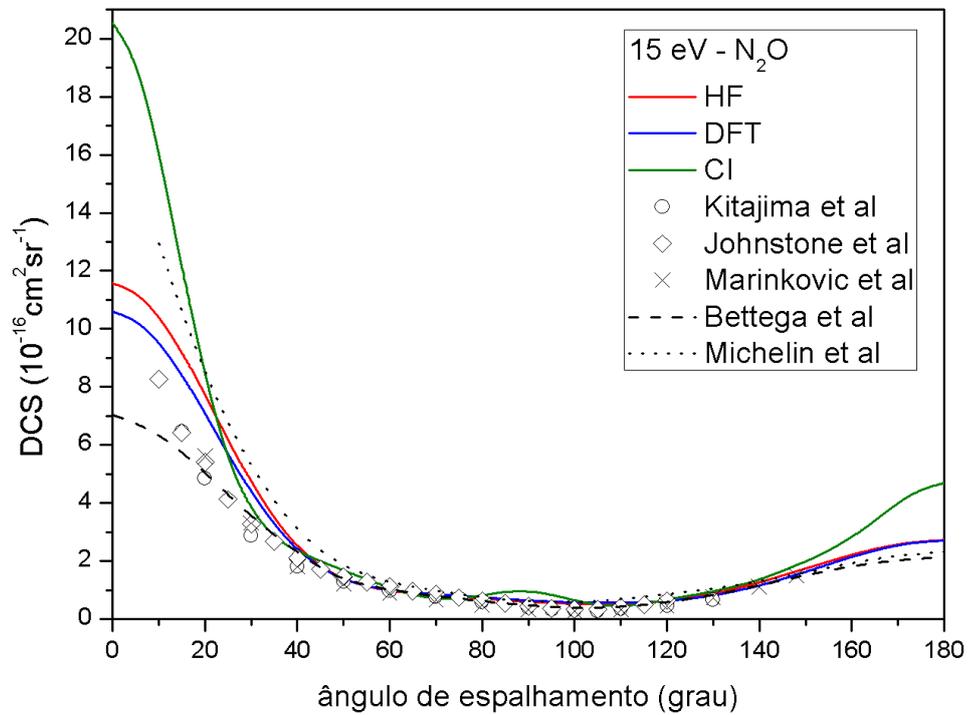
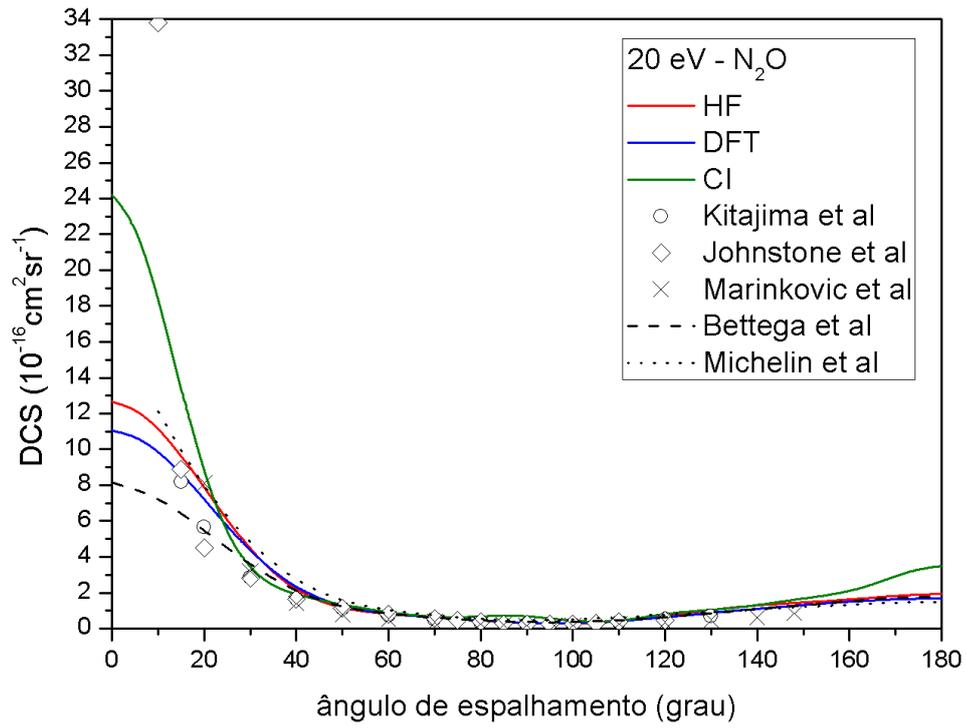
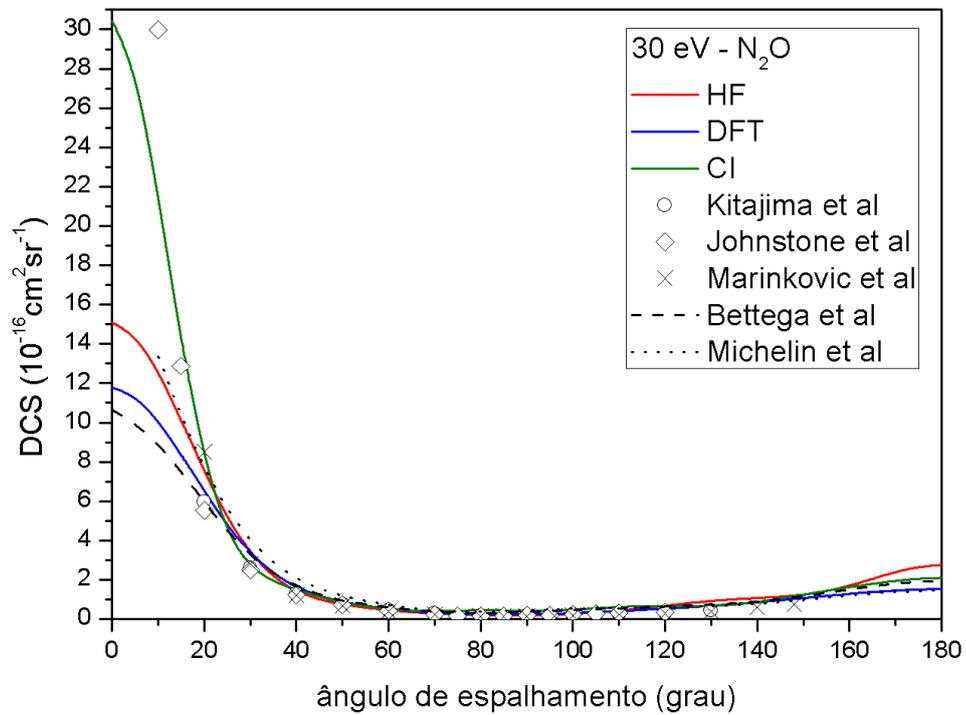


Fig. 4.1: DCS do processo  $e^-N_2O$  para  $E = 5 \text{ eV}$

Fig. 4.2: DCS do processo e<sup>-</sup>-N<sub>2</sub>O para E = 10 eVFig. 4.3: DCS do processo e<sup>-</sup>-N<sub>2</sub>O para E = 15 eV

Fig. 4.4: DCS do processo e<sup>-</sup>-N<sub>2</sub>O para E = 20 eVFig. 4.5: DCS do processo e<sup>-</sup>-N<sub>2</sub>O para E = 30 eV

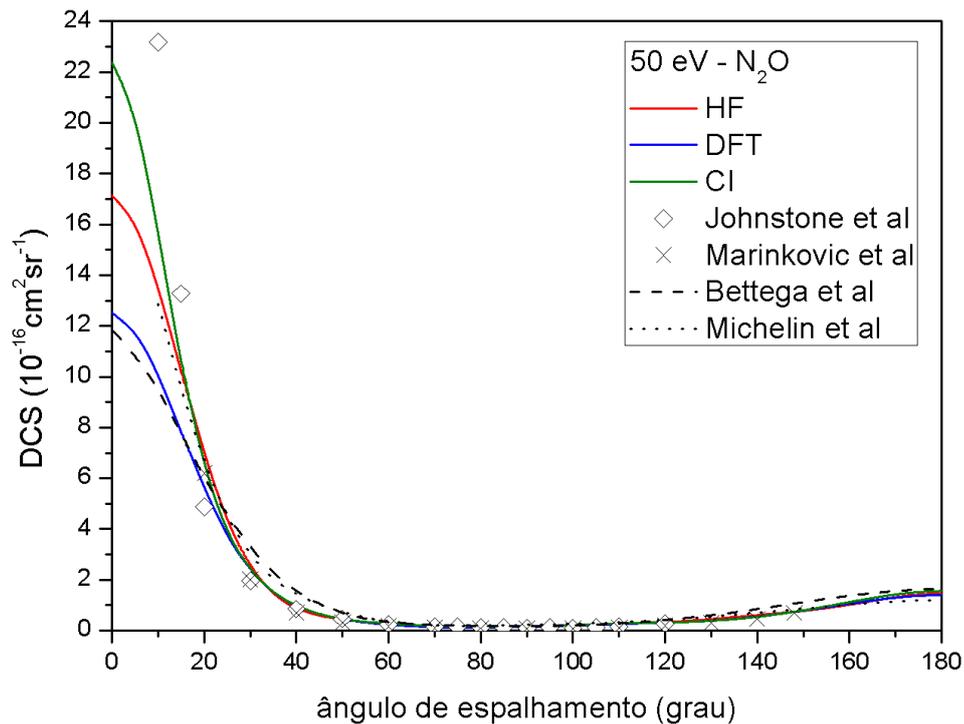


Fig. 4.6: DCS do processo  $e^-N_2O$  para  $E = 50$  eV

A análise dos gráficos e a comparação entre os nossos resultados e os obtidos na literatura permitem concluir:

- a análise qualitativa mostra que as curvas obtidas com os três métodos têm comportamento similar, mas os resultados com o CI concordam melhor com os dados de Johnstone et al. [27] para energias acima de 15 eV e pequenos ângulos;
- no que tange a análise quantitativa, para a energia de 5 eV e baixos ângulos, nosso cálculo com CI concorda melhor com os resultados de Bettega et al [25], enquanto usando HF e DFT nossos resultados tem melhor concordância com os resultados de Morgan et al. [24];
- para 10 eV, nosso resultado com o CI concorda melhor com os dados experimentais e dados teóricos que os obtidos com o HF e DFT, tanto para pequenos como para grandes ângulos;
- para energias acima de 20 eV e baixos ângulos nossos resultados com o DFT e HF concordam melhor com os de Bettega et al. [25], enquanto com o CI nossos resultados tem melhor concordância com os dados experimentais, principalmente de Kitajima et al. [22];
- de modo geral, as Seções de Choque calculadas com o método CI apresentam maior concordância com os resultados experimentais.
- nota-se que os métodos aqui utilizados forneceram melhores resultados que os demais teóricos para energias mais altas (20, 30 e 50 eV) e para ângulos de espalhamento baixos (até 20°).

#### 4.2.2 DCS do espalhamento $e^-$ - $N_2O$ com métodos HF, DFT e CI e uso de potenciais modelo

Com o intuito de melhorar os resultados obtidos para as energias escolhidas até 20 eV, repetimos os cálculos da DCS para o mesmo processo, com a inclusão dos efeitos de potenciais modelo, cujos resultados são apresentados nesta seção juntamente com outros resultados teóricos e dados experimentais. Nas figuras 4.7 a 4.10 temos os gráficos com nossos resultados obtidos com o método HF: sem o uso de potenciais modelo (HF); com o uso do potencial modelo de correlação-polarização proposto por Padial e Norcross (HF PN); com o uso do potencial de parâmetro livre B com dois valores de B, que são  $B_1 = 114,5$  (HF B1) e  $B_2 = 1488,5$  (HF B2). Nas figuras 4.11 a 4.14 temos os gráficos com nossos resultados obtidos com o método DFT: sem o uso de potenciais modelo (DFT); com o uso do potencial modelo de correlação-polarização proposto por Padial e Norcross (DFT PN); com o uso do potencial de parâmetro livre B com os mesmos dois valores de B já citados (DFT B1) e (DFT B2). Nas figuras 4.15 a 4.18 temos os gráficos com nossos resultados obtidos com o método CI: sem o uso de potenciais modelo (CI); com o uso do potencial modelo de correlação-polarização proposto por Padial e Norcross (CI PN); com o uso do potencial de parâmetro livre B com os mesmos dois valores de B já citados (CI B1) e (CI B2).

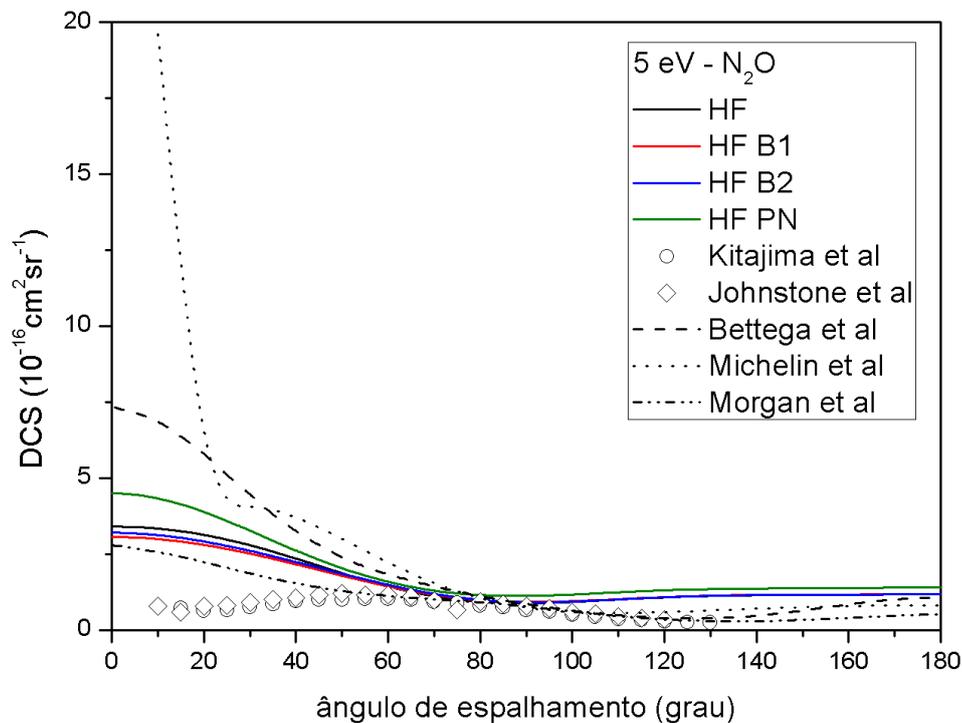


Fig. 4.7: DCS do processo  $e^-$ - $N_2O$  para  $E = 5$  eV com método HF: sem o uso de potenciais modelo (HF); com potencial de parâmetro livre B para dois valores de B (HF B1 e HF B2); com potencial de Padial e Norcross (HF PN).

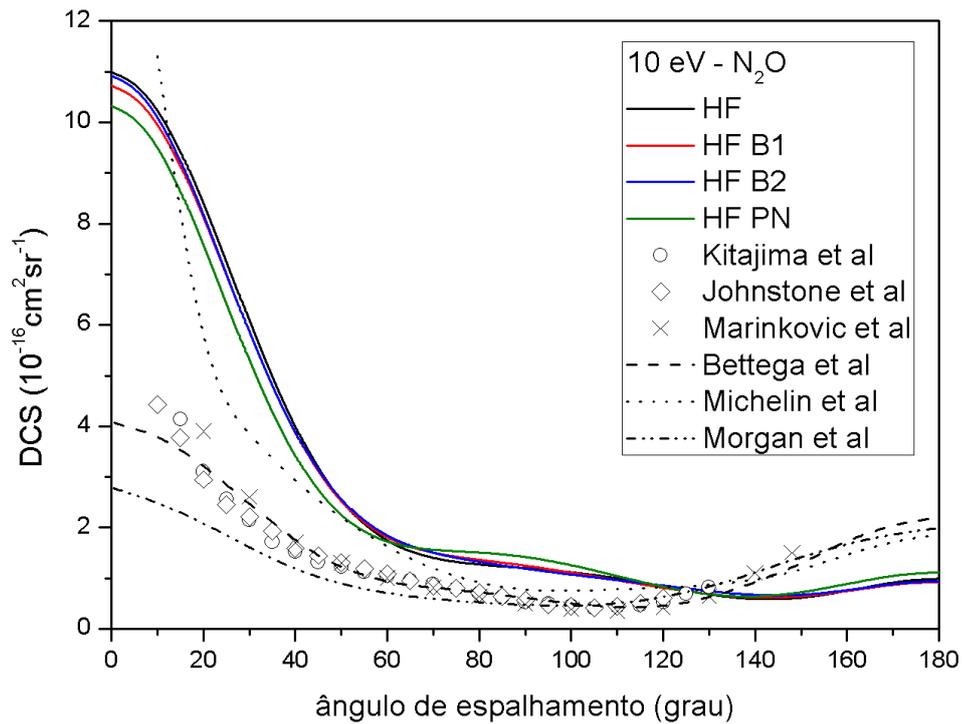


Fig. 4.8: DCS do processo  $e^-$ - $N_2O$  para  $E = 10$  eV com método HF: sem o uso de potenciais modelo (HF); com potencial de parâmetro livre B para dois valores de B (HF B1 e HF B2); com potencial de Padial e Norcross (HF PN).

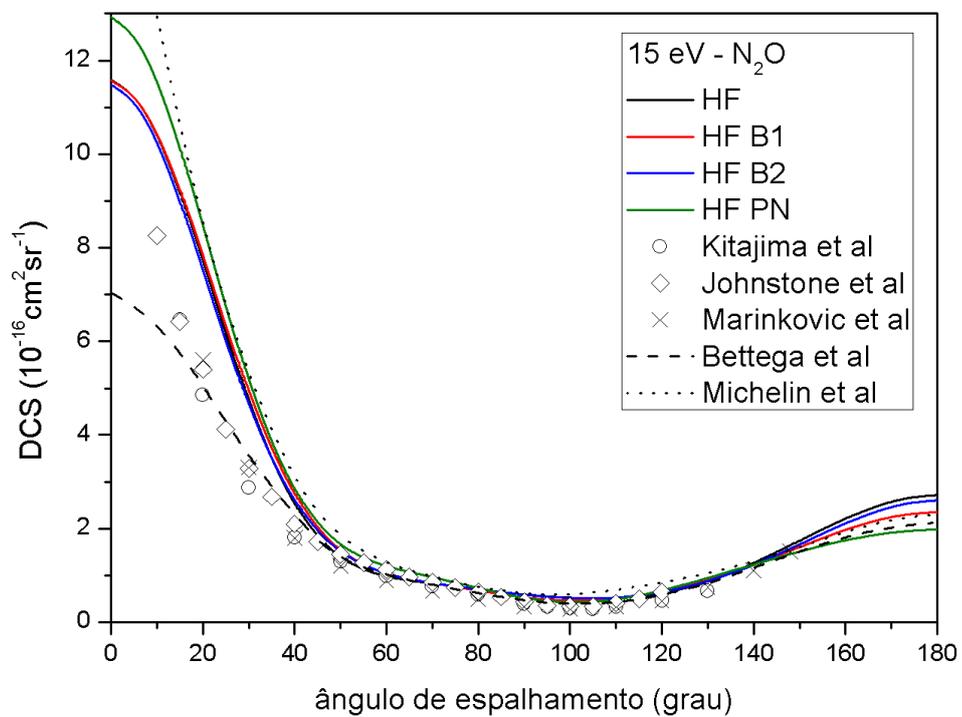


Fig. 4.9: DCS do processo  $e^-$ - $N_2O$  para  $E = 15$  eV com método HF: sem o uso de potenciais modelo (HF); com potencial de parâmetro livre B para dois valores de B (HF B1 e HF B2); com potencial de Padial e Norcross (HF PN).

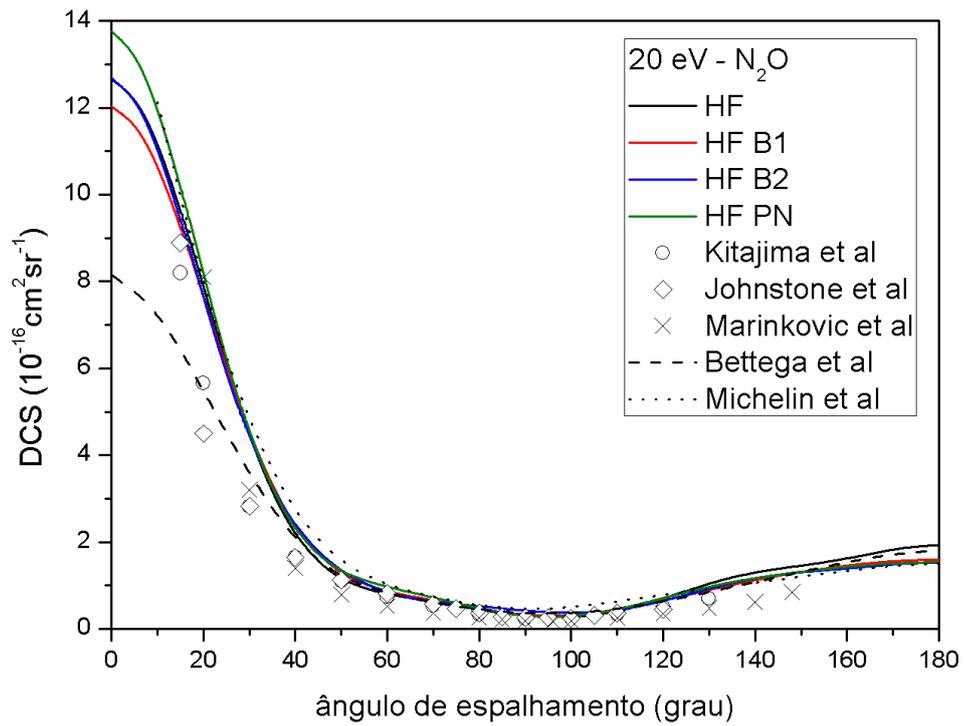


Fig. 4.10: DCS do processo  $e^-N_2O$  para  $E = 20$  eV com método HF: sem o uso de potenciais modelo (HF); com potencial de parâmetro livre B para dois valores de B (HF B1 e HF B2); com potencial de Padial e Norcross (HF PN).

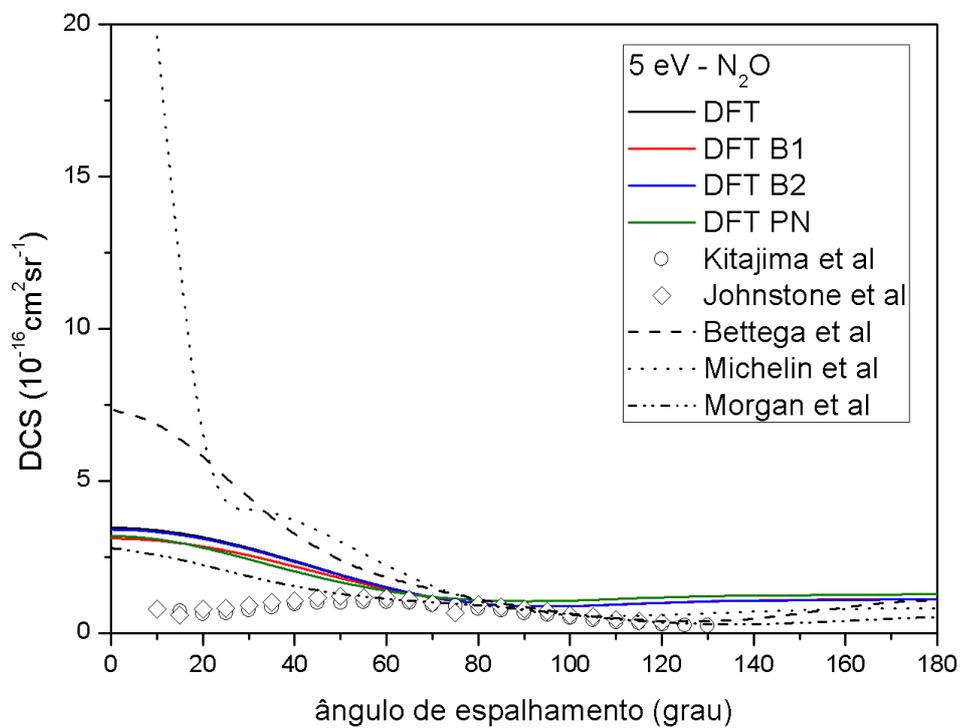


Fig. 4.11: DCS do processo  $e^-N_2O$  para  $E = 5$  eV com método DFT: sem o uso de potenciais modelo (DFT); com potencial de parâmetro livre B para dois valores de B (DFT B1 e DFT B2); com potencial de Padial e Norcross (DFT PN).

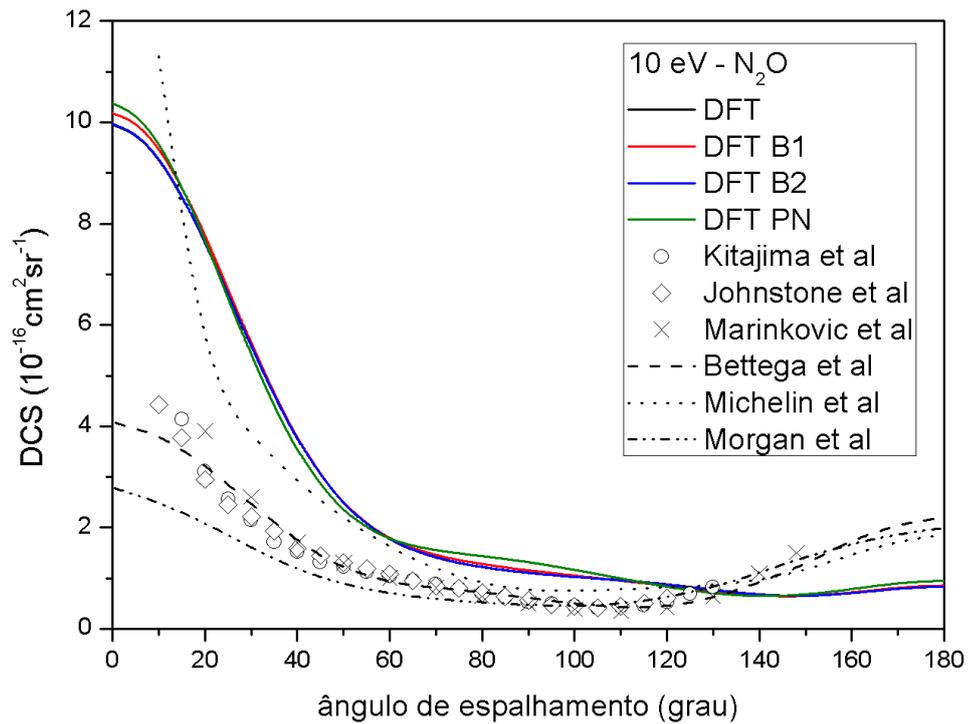


Fig. 4.12: DCS do processo  $e^-$ - $N_2O$  para  $E = 10$  eV com método DFT: sem o uso de potenciais modelo (DFT); com potencial de parâmetro livre B para dois valores de B (DFT B1 e DFT B2); com potencial de Padial e Norcross (DFT PN).

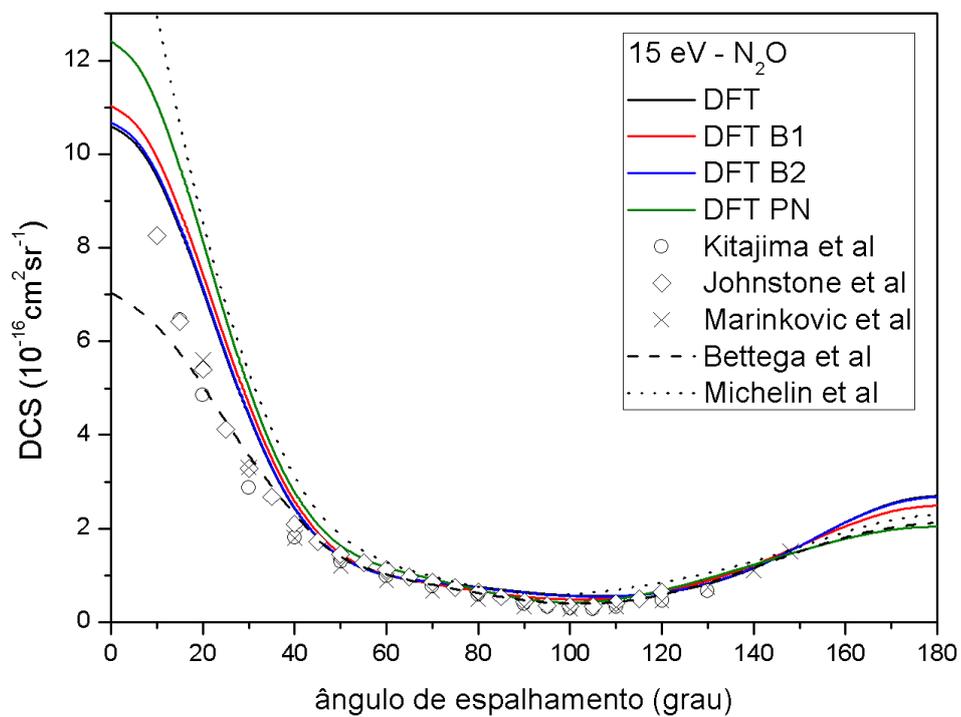


Fig. 4.13: DCS do processo  $e^-$ - $N_2O$  para  $E = 15$  eV com método DFT: sem o uso de potenciais modelo (DFT); com potencial de parâmetro livre B para dois valores de B (DFT B1 e DFT B2); com potencial de Padial e Norcross (DFT PN).

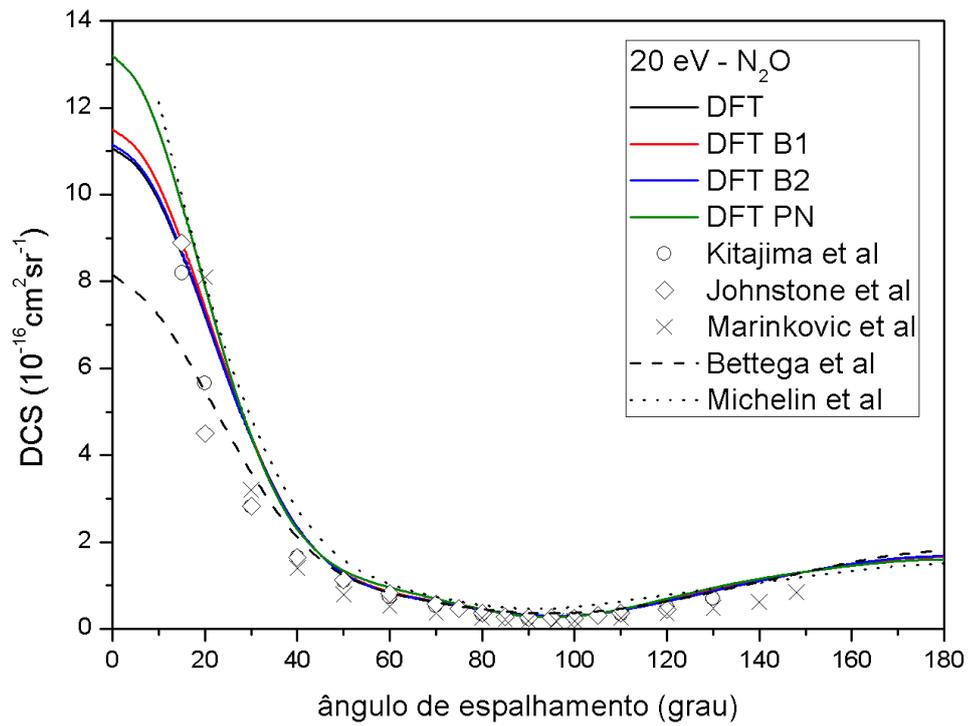


Fig. 4.14: DCS do processo  $e^-$ - $N_2O$  para  $E = 20$  eV com método DFT: sem o uso de potenciais modelo (DFT); com potencial de parâmetro livre B para dois valores de B (DFT B1 e DFT B2); com potencial de Padial e Norcross (DFT PN).

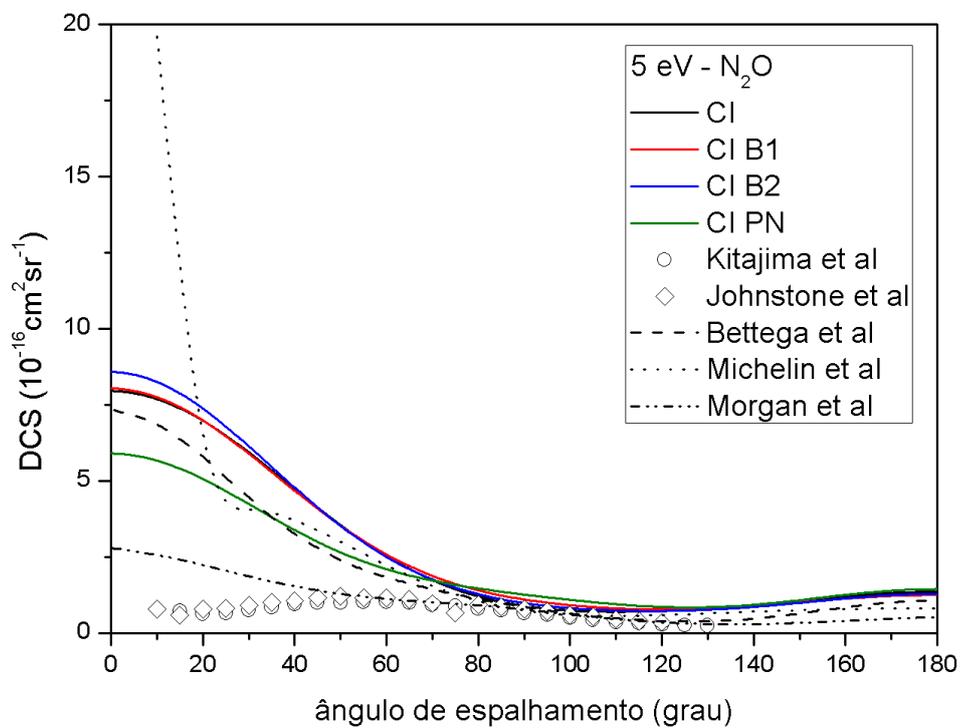


Fig. 4.15: DCS do processo  $e^-$ - $N_2O$  para  $E = 5$  eV com método CI: sem o uso de potenciais modelo (CI); com potencial de parâmetro livre B para dois valores de B (CI B1 e CI B2); com potencial de Padial e Norcross (CI PN).

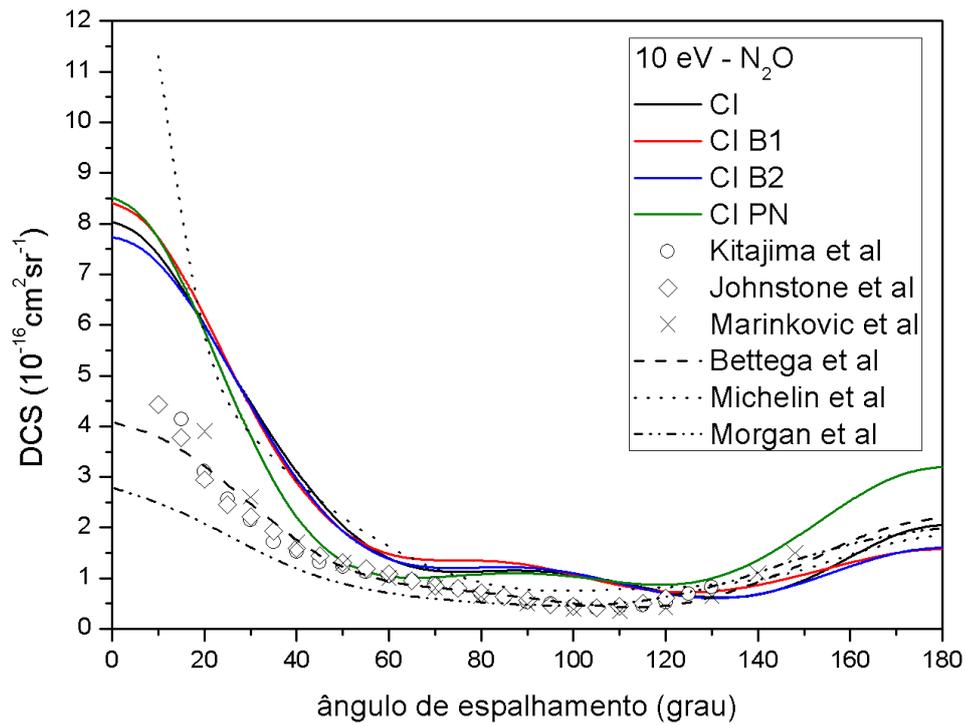


Fig. 4.16: DCS do processo  $e^-$ - $N_2O$  para  $E = 10$  eV com método CI: sem o uso de potenciais modelo (CI); com potencial de parâmetro livre B para dois valores de B (CI B1 e CI B2); com potencial de Padial e Norcross (CI PN).

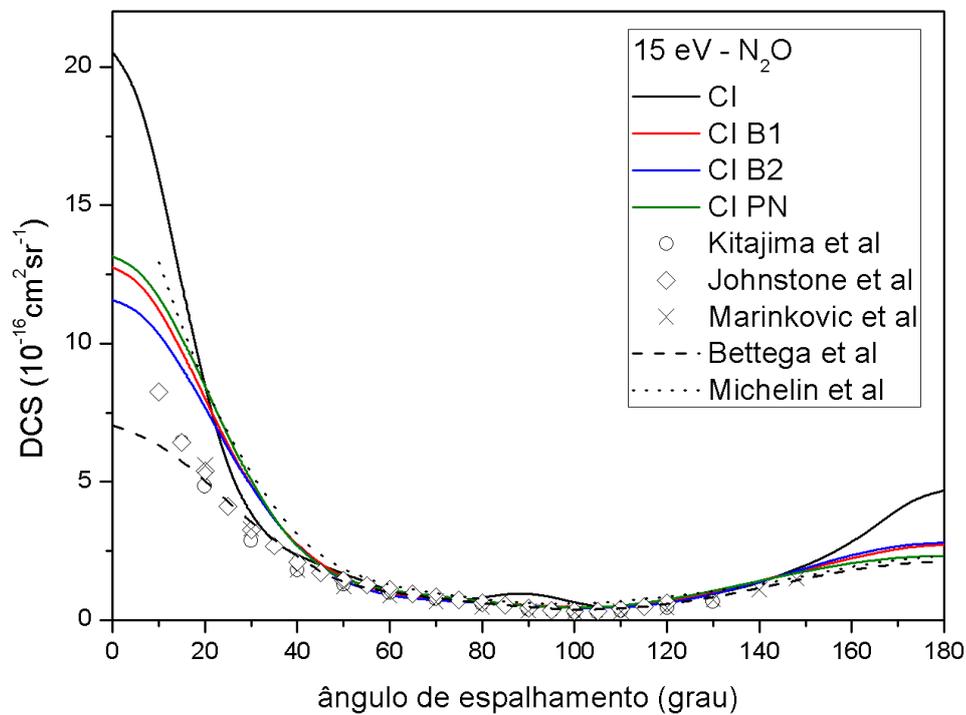


Fig. 4.17: DCS do processo  $e^-$ - $N_2O$  para  $E = 15$  eV com método CI: sem o uso de potenciais modelo (CI); com potencial de parâmetro livre B para dois valores de B (CI B1 e CI B2); com potencial de Padial e Norcross (CI PN).

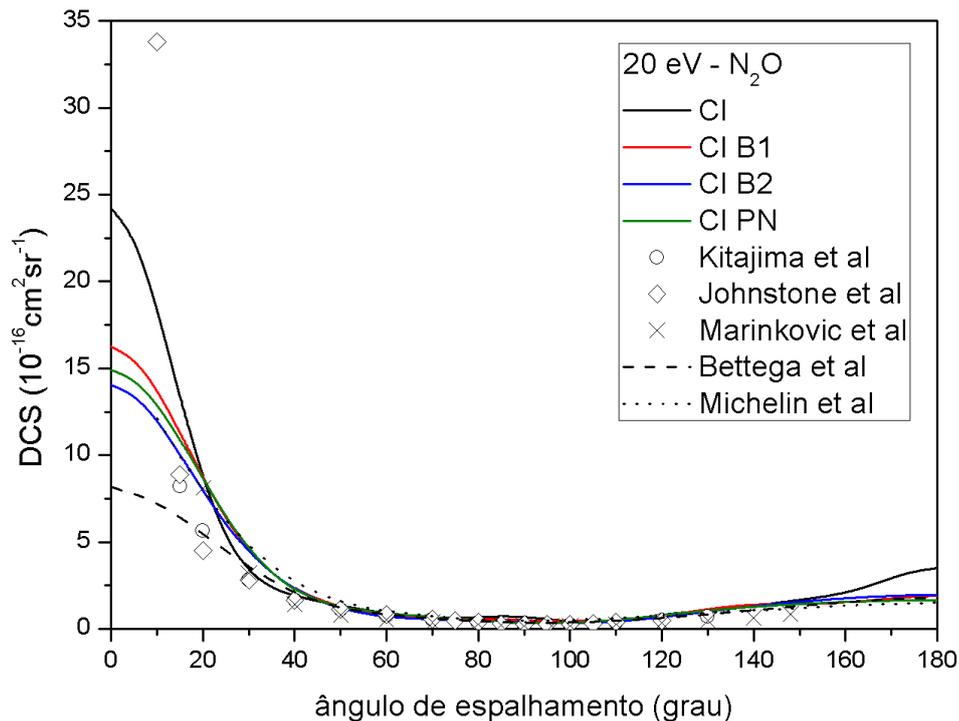


Fig. 4.18: DCS do processo  $e^-N_2O$  para  $E = 20$  eV com método CI: sem o uso de potenciais modelo (CI); com potencial de parâmetro livre B para dois valores de B (CI B1 e CI B2); com potencial de Padiál e Norcross (CI PN).

Inicialmente, analisaremos os resultados obtidos utilizando o método Hartree-Fock com potenciais modelo:

- para a energia de 5,0 eV (fig. 4.7), há muito pouca alteração no comportamento da seção de choque com os valores B1 e B2 do parâmetro livre em relação ao HF puro. O HF com Padiál e Norcross (PN), para ângulos menores que  $60^\circ$ , mostra um afastamento maior dos valores experimentais e é mais próximo dos resultados de Bettega et al. [25];
- para  $E = 10$  eV (fig. 4.8), os gráficos do HF puro e com os potenciais PN e de parâmetros B1 e B2, são muito parecidos qualitativamente e indicam valores de DCS inferiores aos dados experimentais e teóricos para ângulos superiores a  $130^\circ$ . O HF com PN sofre uma mudança sutil, que melhora os resultados para  $\theta < 60^\circ$ ;
- para energias de 15 eV e 20 eV (figs. 4.9 e 4.10), os gráficos de HF com os parâmetros B1 e B2 mantêm o padrão de 5,0 eV e 10 eV, ou seja, mostram pequena alteração comparados com HF puro. Já o HF com PN apresenta valores maiores de DCS para ângulos menores que  $60^\circ$ , com comportamento similar aos cálculos de Michelin et al. [26];
- para grandes ângulos ( $\theta > 130^\circ$ ), as três possibilidades tem comportamento similar, com valores próximos aos resultados teóricos e experimentais.

Considerando agora os resultados obtidos com o método DFT e potenciais modelo, podemos concluir que:

- os três gráficos da DCS para energia de 5,0 eV (fig. 4.11) não mostram alteração significativa quando comparados com o DFT puro para todos os valores de ângulos; nota-se ainda que o comportamento da DCS é similar aos resultados encontrados por Morgan et al. [24], principalmente para  $\theta < 90^\circ$ ;
- também para  $E = 10$  eV (fig. 4.12), há poucas mudanças com a inclusão dos potenciais modelo tanto para pequenos como para grandes ângulos, sendo os valores superestimados, para ângulos menores que  $130^\circ$ , em comparação aos dados experimentais e resultados teóricos de Morgan et al. [24] e de Bettega et al. [25], e subestimados para ângulos acima desse valor, em comparação aos dados disponíveis;
- para energias de 15 eV e 20 eV (figs. 4.13 e 4.14), o DFT com parâmetro B1 e B2 praticamente não altera os valores do DFT puro, enquanto a inclusão de PN provoca um leve aumento nos valores de DCS para ângulos menores que  $30^\circ$ , se aproximando do resultado de Michelin et al. [26].

Analisando a inclusão dos potenciais modelo com o método CI chegamos às seguintes conclusões:

- para a energia de 5,0 eV (fig. 4.15), há pouca diferença entre os resultados obtidos incluindo os parâmetros B1 e B2 e os obtidos com o CI puro. A inclusão do potencial PN proporciona melhora nos valores comparados aos dados experimentais e teóricos de Morgan et al. [24] para pequenos ângulos ( $\theta < 60^\circ$ ); para ângulos maiores ( $\theta > 120^\circ$ ) não se nota diferença entre os valores calculados com os três potenciais modelo e o CI puro;
- para a energia de 10 eV (fig. 4.16), a inclusão dos potenciais B1 e B2 não provoca grandes diferenças nos resultados obtidos para todos os ângulos, enquanto a inclusão do potencial PN agrega melhores resultados na região  $40^\circ < \theta < 70^\circ$ , embora superestime os valores para grandes ângulos ( $\theta > 130^\circ$ );
- para energias de 15 eV e 20 eV (figs. 4.17 e 4.18), a inclusão de todos os potenciais modelo utilizados melhora os resultados para pequenos e grandes ângulos.

### 4.3 ESPALHAMENTO ELÁSTICO e<sup>-</sup>-CO<sub>2</sub>

Assim como a molécula de óxido nitroso, o dióxido de carbono também é linear (grupo D<sub>∞h</sub>) e também possui 22 elétrons distribuídos eletronicamente da seguinte forma:

[ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$ ]. O conjunto de funções base de espalhamento  $R_0$  utilizado nos nossos cálculos está apresentado na tabela 4.2. As funções radiais são gaussianas cartesianas.

Simetria	Tipo de função	Expoentes
$\sigma - C$	s	16,0; 8,0; 4,0; 2,0; 1,0; 0,5; 0,25; 0,05; 0,01
$\sigma - O$	z	8,0; 4,0; 2,0; 1,0; 0,5; 0,25
$\pi - O$	x	8,0; 4,0; 2,0; 1,0; 0,5; 0,25; 0,10; 0,05
Outras simetrias – (C e O)	xy	8,0; 4,0; 2,0; 1,0; 0,5; 0,2; 4,0; 2,0; 1,0; 0,3

Tabela 4.2: Conjunto de funções iniciais  $R_0$  de espalhamento

Nas próximas duas subseções estão apresentados os nossos resultados de DCS obtidos para o espalhamento  $e^-CO_2$ . Na primeira, faremos uma comparação entre os resultados obtidos com os diferentes métodos de descrição do alvo já citados, para os valores de energia de 5,0, 10, 15, 20, 30 e 50 eV; na segunda, faremos uma comparação entre os resultados obtidos com o uso dos potenciais modelo, para os valores de energias de 5,0, 10, 15 e 20 eV.

Em ambas as subseções, os resultados obtidos são comparados com dados teóricos de Takekawa et al. [18] e Iga et al. [19], e experimentais de Tanaka et al. [17], Shyn et al. [52], Register et al. [53] e Kanik et al. [54], encontrados na literatura. Nos cálculos de Takekawa et al. [18] foi incluído termo de correlação-polarização na expressão do potencial de interação elétron-molécula (aproximação SE), o conjunto de bases GTO [36] foi utilizado no código GAMESS [48] para gerar as funções de onda do alvo e as equações de canal acoplado foram resolvidas usando a expansão em ondas parciais; Iga et al. utilizaram potencial óptico complexo, composto por contribuições estática, de troca e correlação-polarização mais absorção. SVIM combinado com aproximação de ondas distorcidas foi aplicado para calcular as amplitudes de espalhamento.

#### 4.3.1 DCS do espalhamento $e^-CO_2$ com métodos HF, DFT e CI

Nas figuras 4.19 a 4.24 são apresentados os gráficos comparativos dos nossos resultados para a Seção de Choque Diferencial (DCS), usando os métodos HF, DFT e CI com

os dados teóricos e experimentais já citados. Todos os nossos cálculos foram efetuados com a base atômica DZV [36].

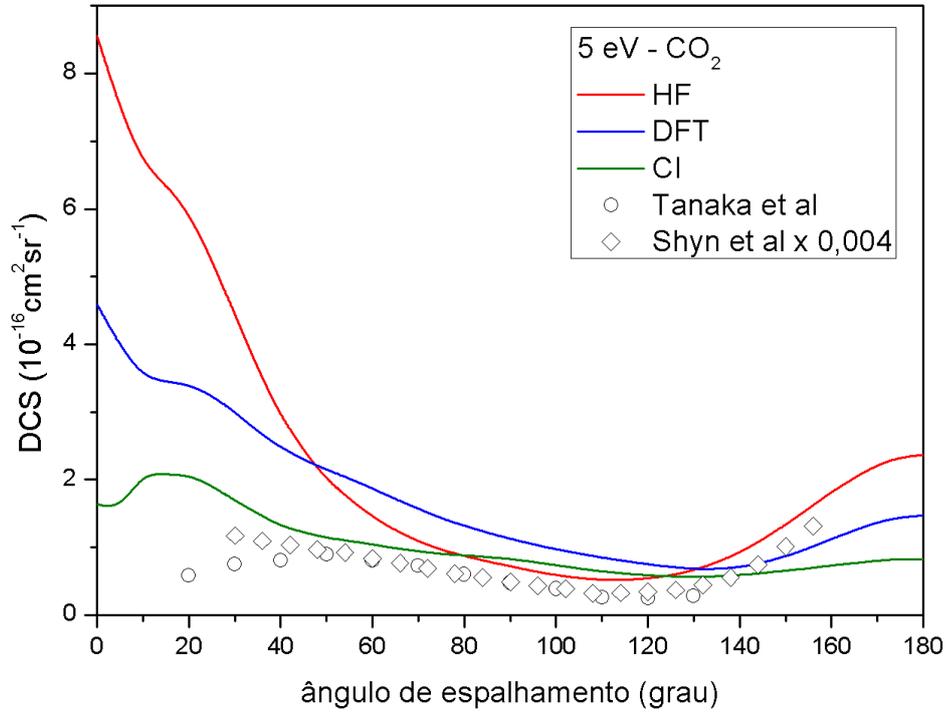


Fig. 4.19: DCS do processo  $e^- - \text{CO}_2$  para  $E = 5 \text{ eV}$

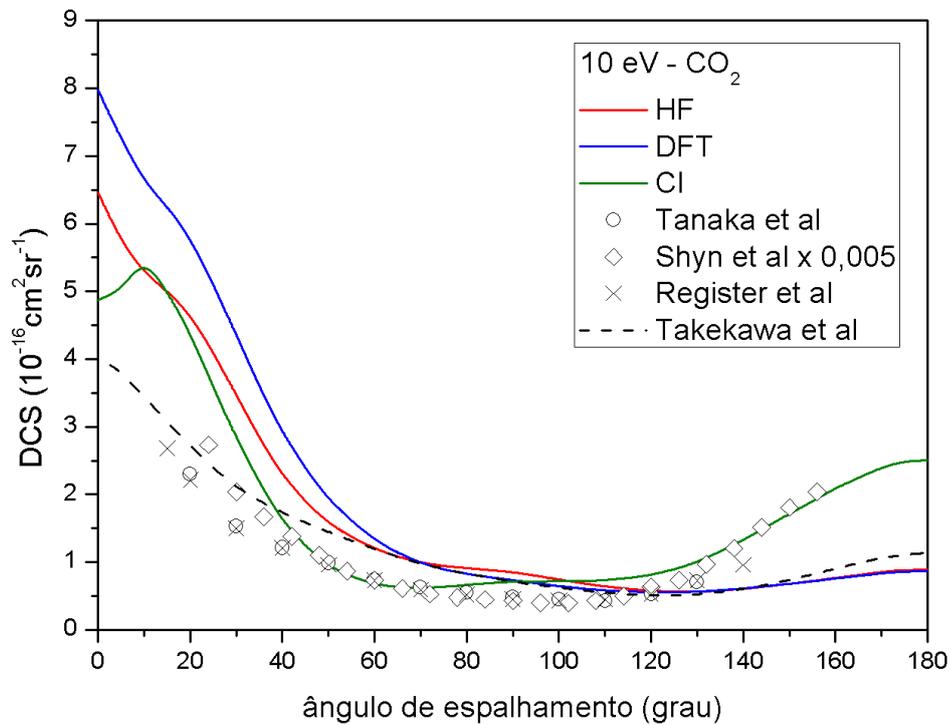
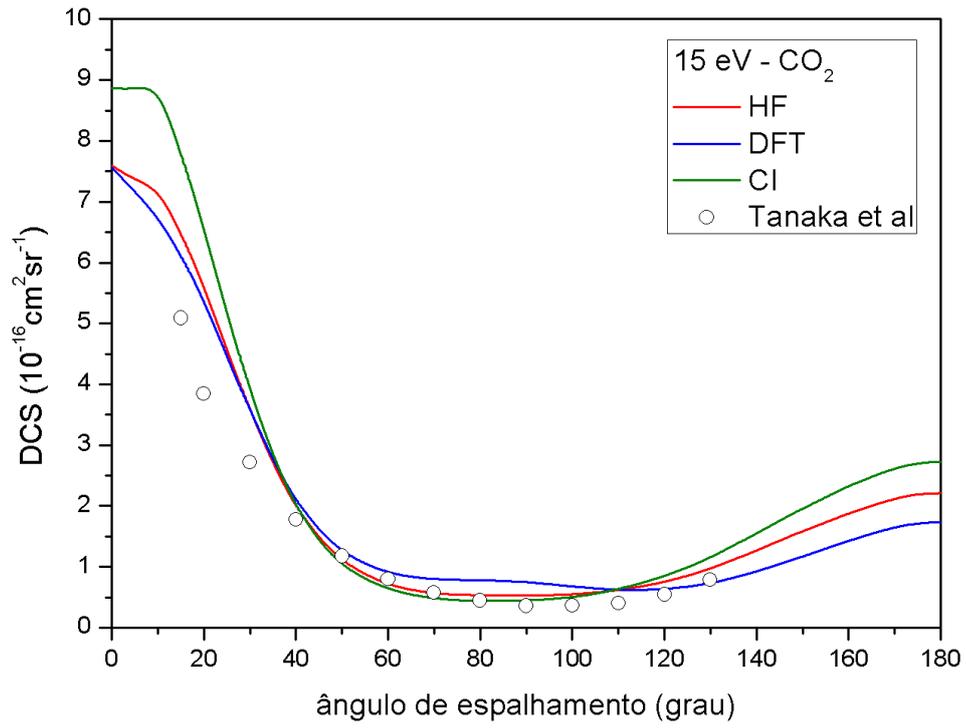
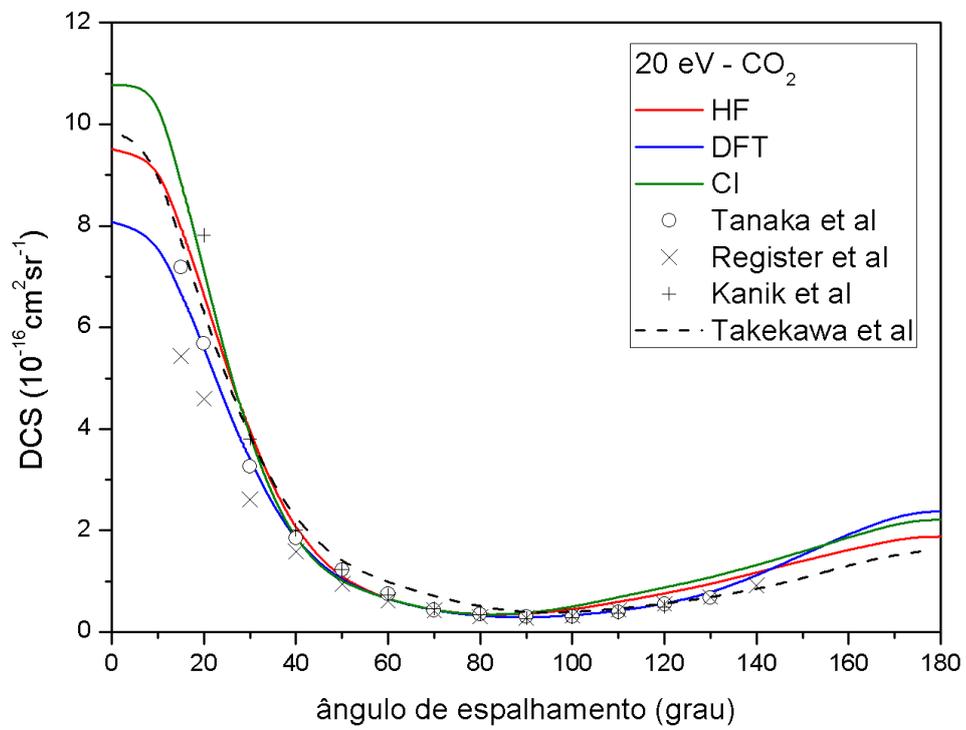
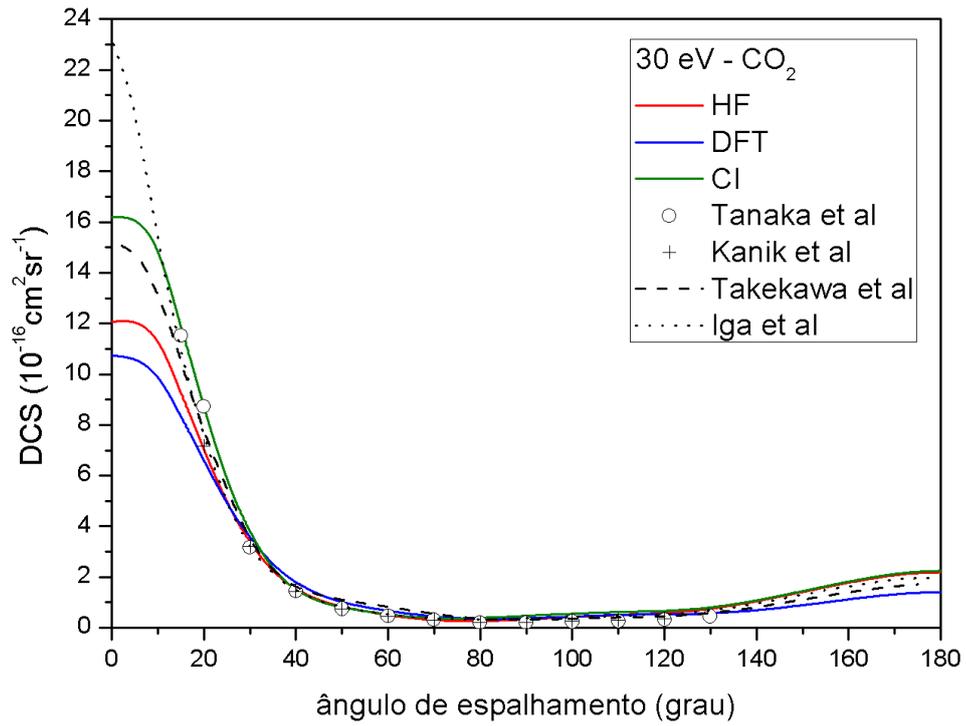
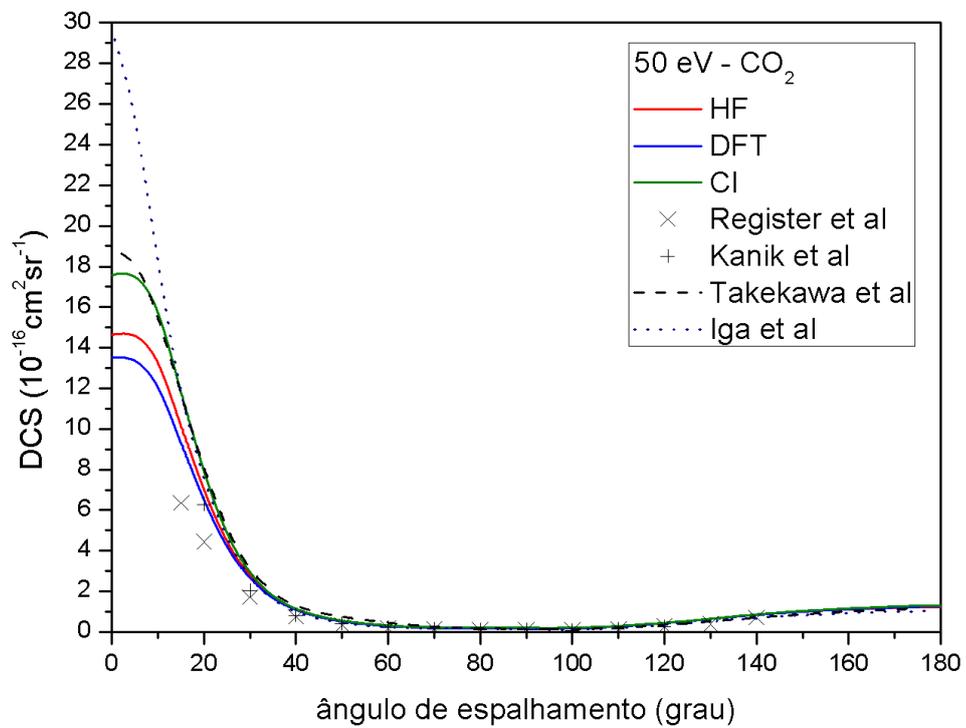


Fig. 4.20: DCS do processo  $e^- - \text{CO}_2$  para  $E = 10 \text{ eV}$

Fig. 4.21: DCS do processo e<sup>-</sup>-CO<sub>2</sub> para E = 15 eVFig. 4.22: DCS do processo e<sup>-</sup>-CO<sub>2</sub> para E = 20 eV

Fig. 4.23: DCS do processo e<sup>-</sup>-CO<sub>2</sub> para E = 30 eVFig. 4.24: DCS do processo e<sup>-</sup>-CO<sub>2</sub> para E = 50 eV

A análise dos gráficos e a comparação entre os nossos resultados e os dados obtidos na literatura mostram que:

- com relação à análise qualitativa, o comportamento das curvas obtidas com cada um dos métodos de descrição do alvo apresenta em geral boa concordância com os dados experimentais e teóricos utilizados para valores acima de 5eV;
- com relação à análise quantitativa, os resultados obtidos com o método CI se mostraram mais próximos dos valores experimentais numa maior faixa de ângulos de espalhamento para as energias menores (5 e 10 eV) (figs. 4.19 e 4.20);
- para os valores de energia mais elevados (30 e 50 eV) (figs. 4.23 e 4.24), pode-se observar que os resultados encontrados com os diferentes métodos foram muito parecidos para os valores intermediários dos ângulos de espalhamento ( $30^\circ < \theta < 130^\circ$ );
- para ângulos menores ( $\theta < 30^\circ$ ) o CI apresenta melhor concordância com os resultados teóricos e experimental de Tanaka et al;
- de modo geral, as DCS calculadas para elétrons incidentes com maiores energias apresentam melhor concordância com dados experimentais.

#### **4.3.2 DCS do espalhamento e<sup>-</sup>-CO<sub>2</sub> com métodos HF, DFT e CI e uso de potenciais modelo**

De forma análoga ao procedimento adotado com o óxido nitroso, com o intuito de melhorar os resultados obtidos para as energias escolhidas até 20 eV, repetimos os cálculos da DCS para o processo de espalhamento e<sup>-</sup>-CO<sub>2</sub>, com a inclusão dos efeitos de potenciais modelo, cujos resultados são apresentados nesta seção juntamente com outros resultados teóricos e dados experimentais. Nas figuras 4.25 a 4.28 temos os gráficos com nossos resultados obtidos com o método HF: sem o uso de potenciais modelo (HF); com o uso do potencial modelo de correlação-polarização proposto por Padial e Norcross (HF PN); com o uso do potencial de parâmetro livre B com dois valores de B (HF B1 e HF B2). Nas figuras 4.29 a 4.32 temos os gráficos com nossos resultados obtidos com o método DFT: sem o uso de potenciais modelo (DFT); com o uso do potencial modelo de correlação-polarização proposto por Padial e Norcross (DFT PN); com o uso do potencial de parâmetro livre B com dois valores de B (DFT B1 e DFT B2). Nas figuras 4.33 a 4.36 temos os gráficos com nossos resultados obtidos com o método CI: sem o uso de potenciais modelo (CI); com o uso do potencial modelo de correlação-polarização proposto por Padial e Norcross (CI PN); com o uso do potencial de parâmetro livre B com dois valores de B (CI B1 e CI B2). Em todos os

casos, os valores do parâmetros  $B_1$  e  $B_2$  são os mesmos utilizados nos cálculos desenvolvidos para o óxido nitroso, e estão apresentados na Subseção 4.2.2.

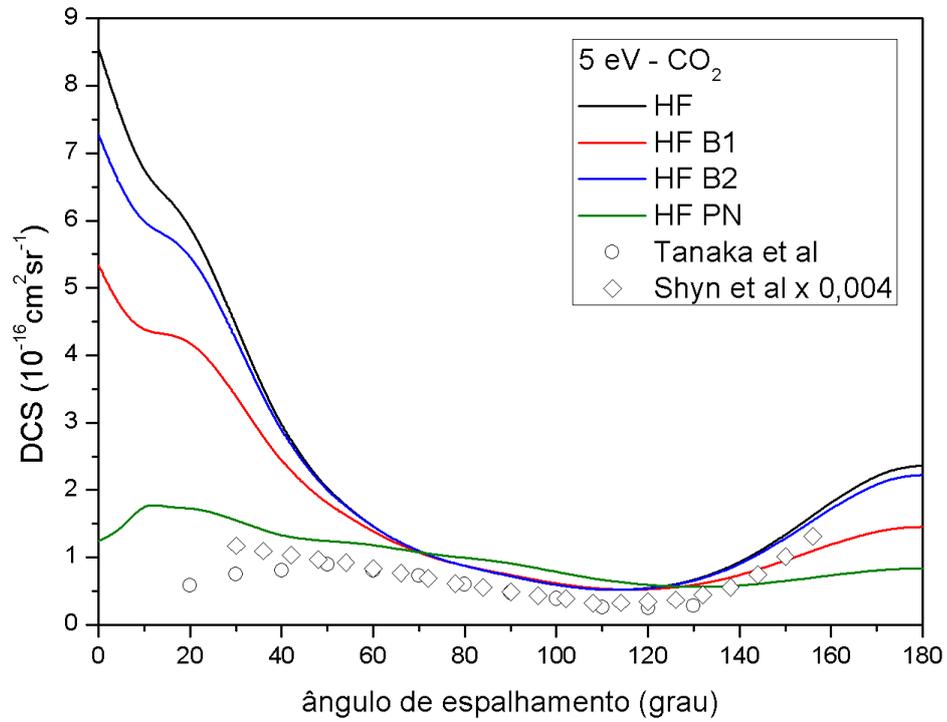


Fig. 4.25: DCS do processo  $e^-CO_2$  para  $E = 5$  eV com método HF: sem o uso de potenciais modelo (HF); com potencial de parâmetro livre B para dois valores de B (HF B1 e HF B2); com potencial de Padial e Norcross (HF PN).

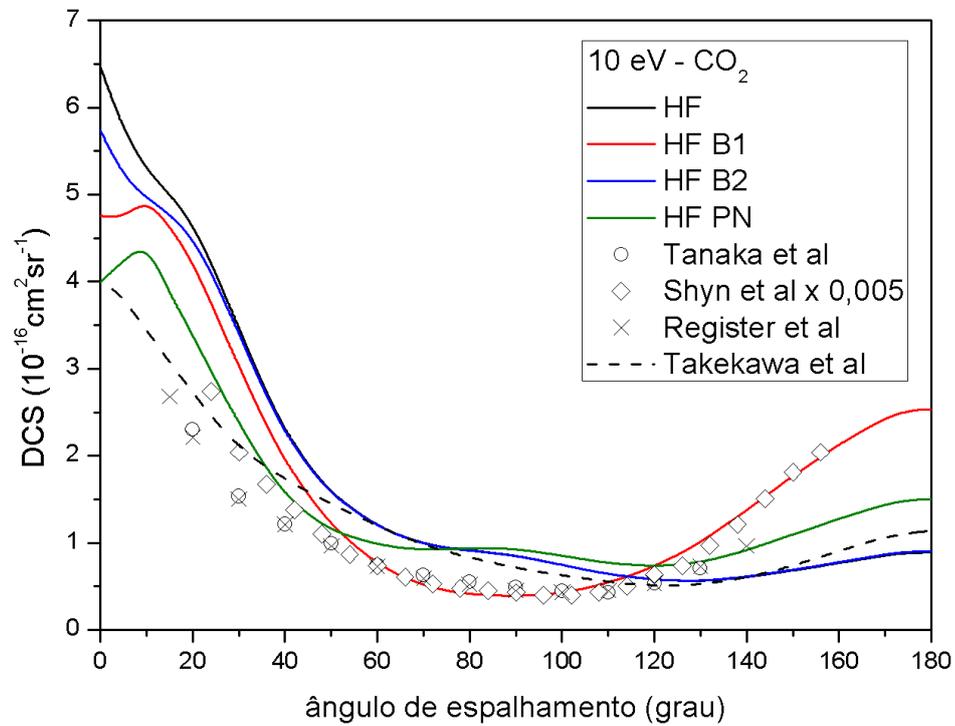


Fig. 4.26: DCS do processo  $e^-CO_2$  para  $E = 10$  eV com método HF: sem o uso de potenciais modelo (HF); com potencial de parâmetro livre B para dois valores de B (HF B1 e HF B2); com potencial de Padial e Norcross (HF PN).

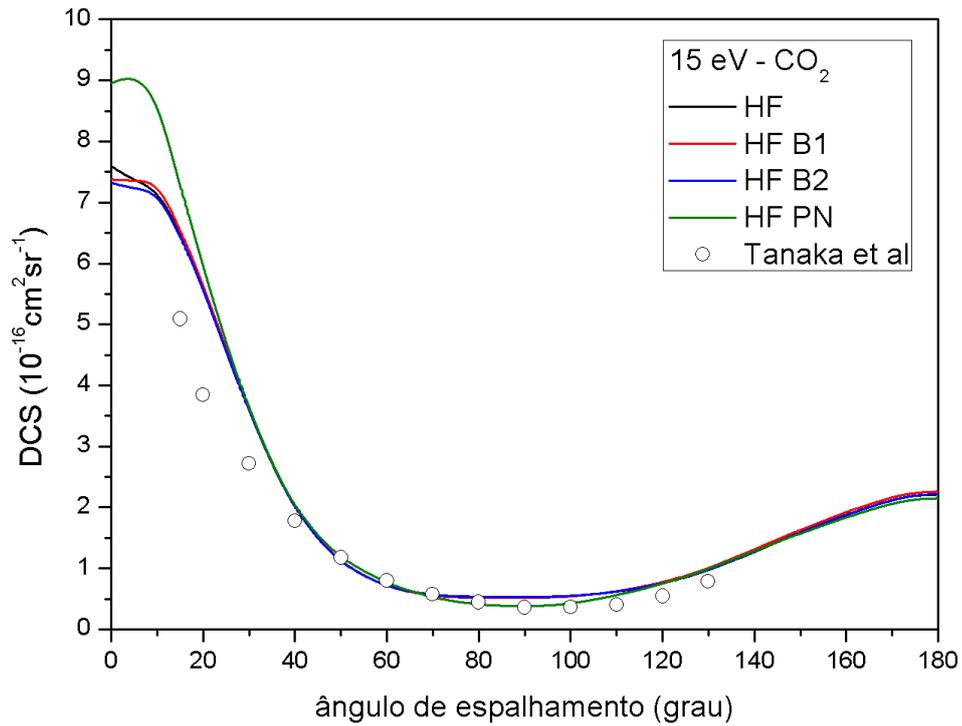


Fig. 4.27: DCS do processo  $e^-CO_2$  para  $E = 15$  eV com método HF: sem o uso de potenciais modelo (HF); com potencial de parâmetro livre B para dois valores de B (HF B1 e HF B2); com potencial de Padial e Norcross (HF PN).

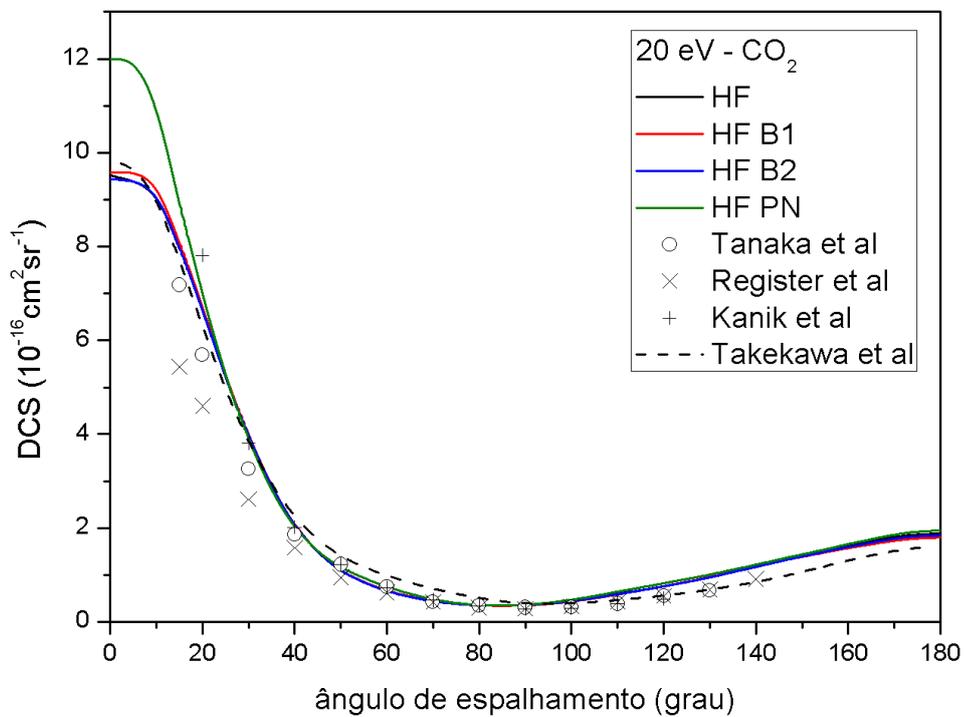


Fig. 4.28: DCS do processo  $e^-CO_2$  para  $E = 20$  eV com método HF: sem o uso de potenciais modelo (HF); com potencial de parâmetro livre B para dois valores de B (HF B1 e HF B2); com potencial de Padial e Norcross (HF PN).

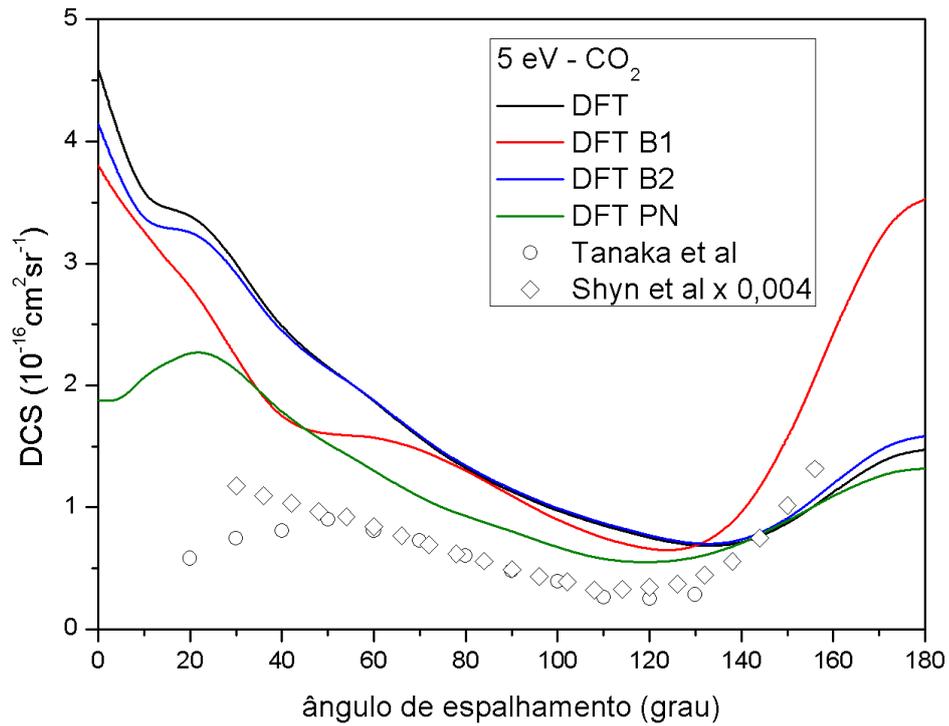


Fig. 4.29: DCS do processo  $e^-CO_2$  para  $E = 5$  eV com método DFT: sem o uso de potenciais modelo (DFT); com potencial de parâmetro livre B para dois valores de B (DFT B1 e DFT B2); com potencial de Padial e Norcross (DFT PN).

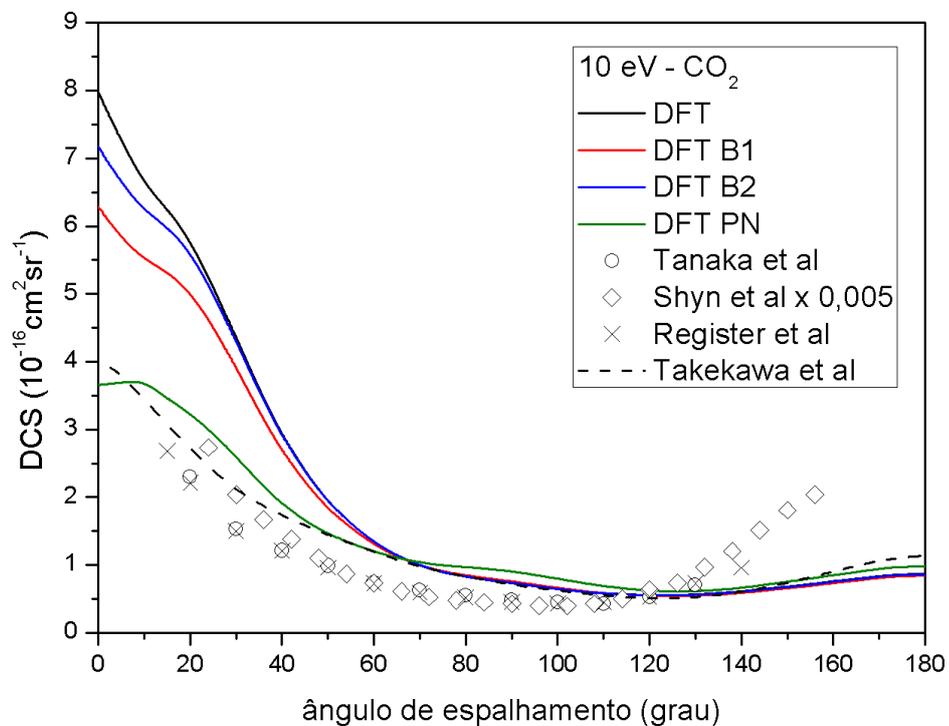


Fig. 4.30: DCS do processo  $e^-CO_2$  para  $E = 10$  eV com método DFT: sem o uso de potenciais modelo (DFT); com potencial de parâmetro livre B para dois valores de B (DFT B1 e DFT B2); com potencial de Padial e Norcross (DFT PN).

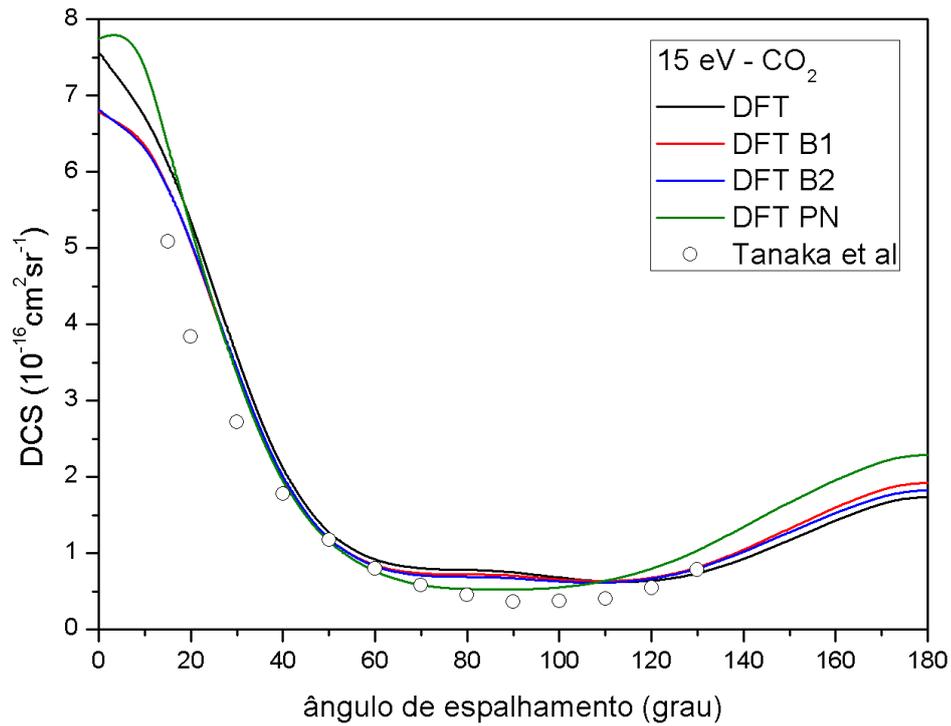


Fig. 4.31: DCS do processo  $e^-$ - $\text{CO}_2$  para  $E = 15$  eV com método DFT: sem o uso de potenciais modelo (DFT); com potencial de parâmetro livre B para dois valores de B (DFT B1 e DFT B2); com potencial de Padial e Norcross (DFT PN).

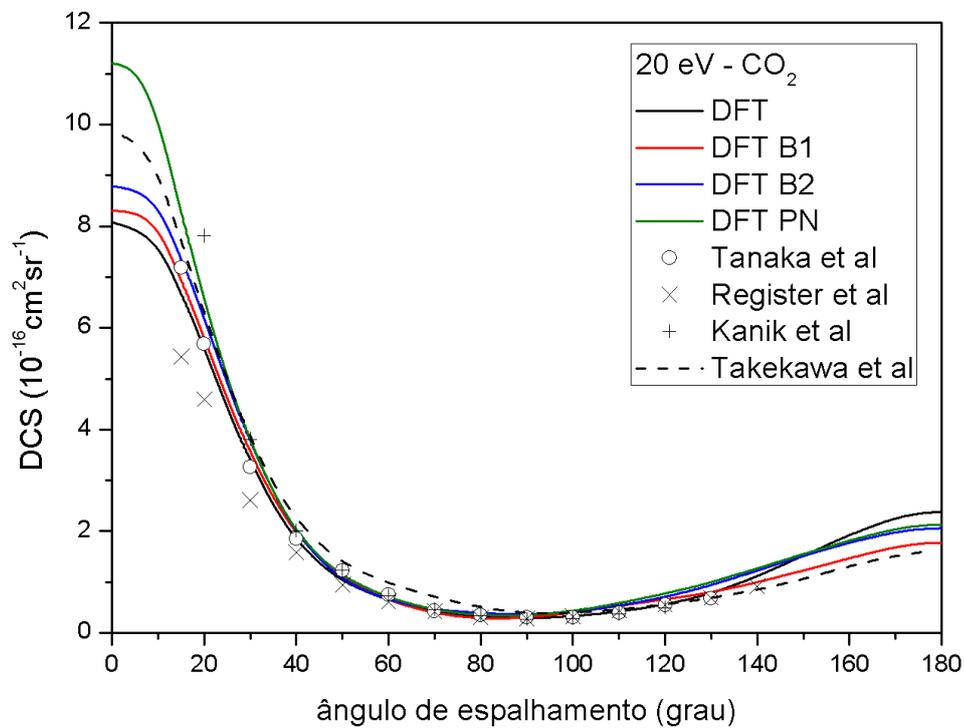


Fig. 4.32: DCS do processo  $e^-$ - $\text{CO}_2$  para  $E = 20$  eV com método DFT: sem o uso de potenciais modelo (DFT); com potencial de parâmetro livre B para dois valores de B (DFT B1 e DFT B2); com potencial de Padial e Norcross (DFT PN).

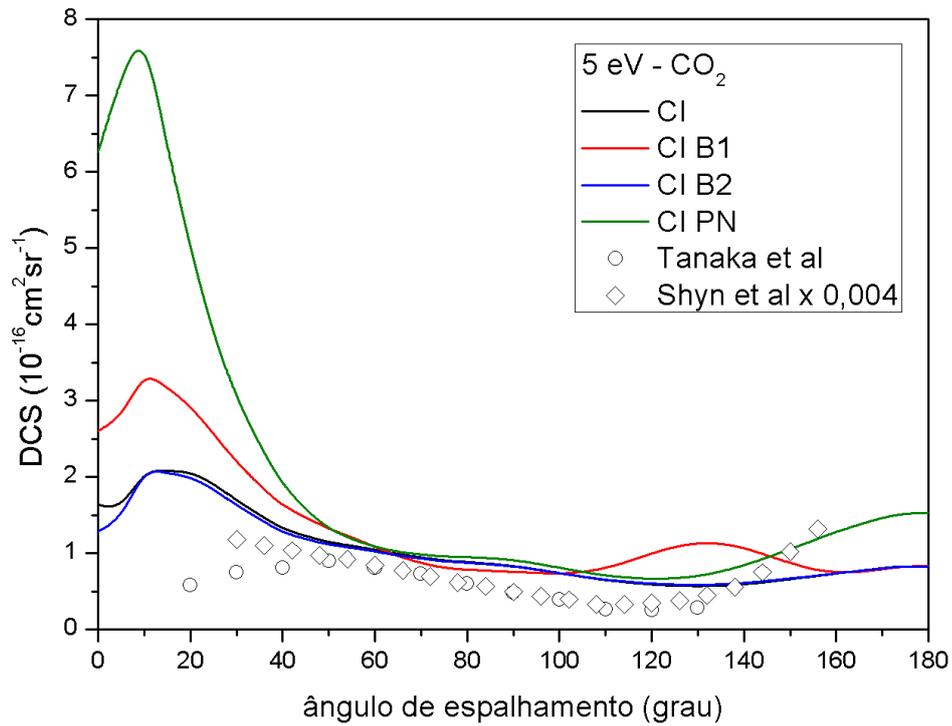


Fig. 4.33: DCS do processo  $e^-$ - $\text{CO}_2$  para  $E = 5$  eV com método CI: sem o uso de potenciais modelo (CI); com potencial de parâmetro livre B para dois valores de B (CI B1 e CI B2); com potencial de Padial e Norcross (CI PN).

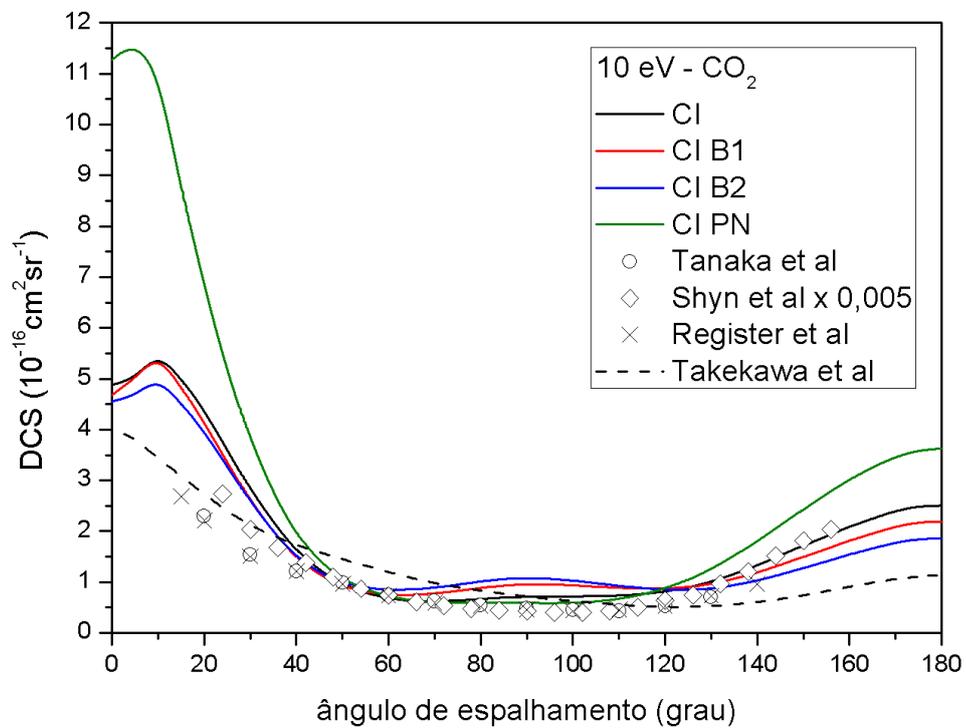


Fig. 4.34: DCS do processo  $e^-$ - $\text{CO}_2$  para  $E = 10$  eV com método CI: sem o uso de potenciais modelo (CI); com potencial de parâmetro livre B para dois valores de B (CI B1 e CI B2); com potencial de Padial e Norcross (CI PN).

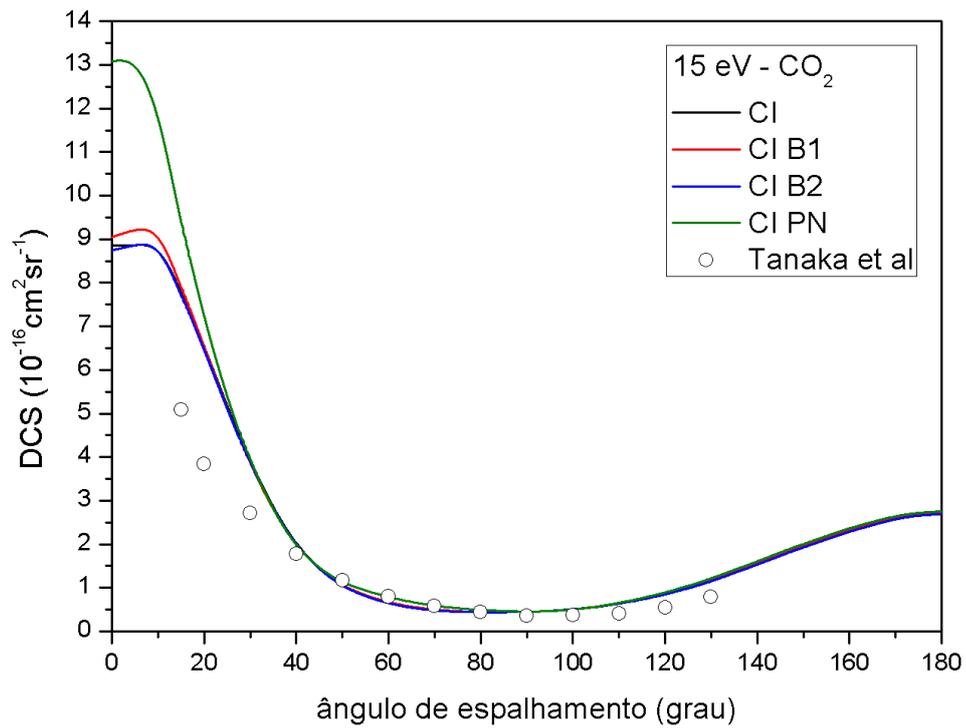


Fig. 4.35: DCS do processo  $e^-$ -CO<sub>2</sub> para  $E = 15$  eV com método CI: sem o uso de potenciais modelo (CI); com potencial de parâmetro livre B para dois valores de B (CI B1 e CI B2); com potencial de Padial e Norcross (CI PN).

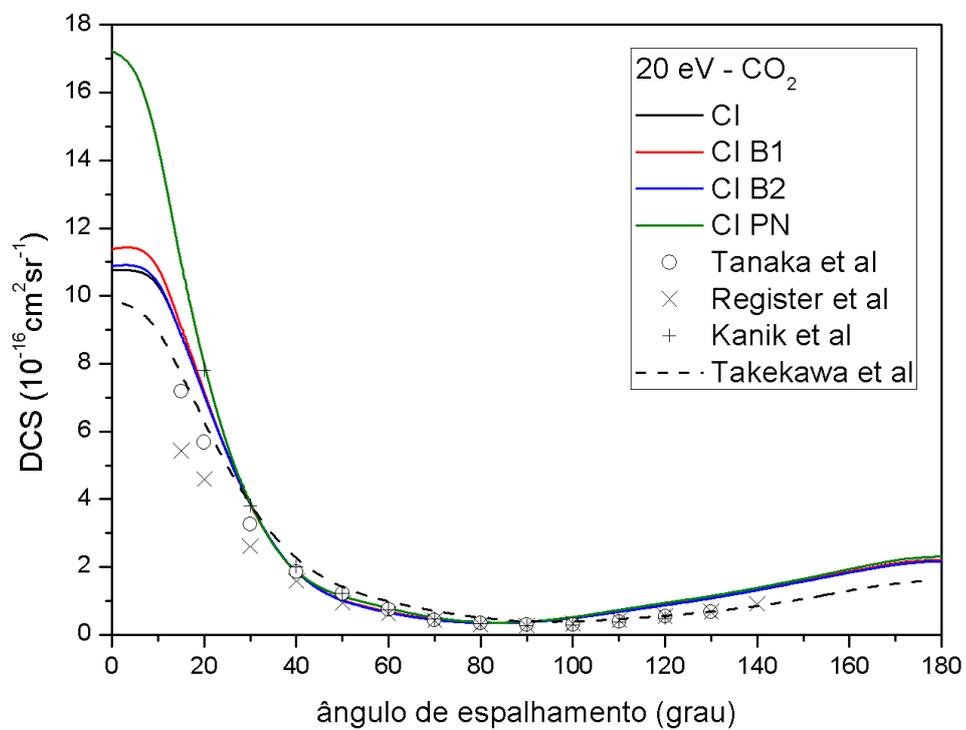


Fig. 4.36: DCS do processo  $e^-$ -CO<sub>2</sub> para  $E = 20$  eV com método CI: sem o uso de potenciais modelo (CI); com potencial de parâmetro livre B para dois valores de B (CI B1 e CI B2); com potencial de Padial e Norcross (CI PN).

Considerando os resultados obtidos com o método HF e inclusão dos potenciais modelo concluímos que:

- para energia de 5,0 eV, os resultados obtidos com o potencial PN apresentaram comportamento mais de acordo com os resultados experimentais;
- para energia 10 eV o resultado obtido com o potencial de parâmetro livre B (valor B1), mostrou-se significativamente mais concordante com resultados experimentais;
- todos os resultados obtidos com o método HF para 15 eV e 20 eV (figs. 4.27 e 4.28) apresentaram boas concordâncias com resultados experimentais, o que sugere que a inclusão dos potenciais modelo não se faz necessária para estas faixas de energia.

Considerando os resultados obtidos com o método DFT e inclusão dos potenciais modelo, podemos observar:

- para energias 5,0, 10 e 15 eV (figs. 4.29 a 4.31), os resultados obtidos com o uso do potencial PN apresentaram melhor comportamento, em comparação com os dados teóricos e experimentais encontrados;
- para  $E = 20$  eV, os resultados pouco diferiram pela inclusão dos efeitos dos potenciais, e todos apresentaram boas concordâncias com resultados experimentais.

Considerando os resultados obtidos com o método CI e inclusão dos potenciais modelo concluímos que:

- para energia 5,0 eV (fig. 4.33), os resultados obtidos com o uso do potencial de parâmetro livre B (valor B2) apresentaram melhor concordância com os resultados experimentais, especialmente para pequenos ângulos;
- para energia 10 eV (fig. 4.34), os resultados obtidos com o uso do potencial PN superestimou os valores da DCS para pequenos e grandes ângulos, mas apresentou boa concordância para ângulos intermediários, quando comparados com os resultados experimentais encontrados.
- a despeito da inclusão dos efeitos dos potenciais modelo, todos os resultados obtidos para 15 e 20 eV com método CI apresentaram boa concordância com resultados experimentais e pouco diferiram entre si.
- de modo geral, resultados obtidos com o potencial PN apresentaram valores de DCS mais elevados para pequenos ângulos.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho foram calculadas Seções de Choque Diferenciais (DCS) para o espalhamento elástico de elétrons por óxido nitroso ( $N_2O$ ) e dióxido de carbono ( $CO_2$ ). As duas moléculas são triatômicas lineares e possuem 22 elétrons, que é um número significativo para análise da correlação eletrônica. Os métodos Hartree-Fock (HF), Interação de Configurações (CI) e a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) foram utilizados na obtenção dos orbitais moleculares dos alvos. Além do uso do método CI, efeitos de correlação e polarização foram considerados com a inclusão de dois tipos de potenciais modelo. Os cálculos de espalhamento foram realizados utilizando o Método Variacional Iterativo de Schwinger (SVIM).

Com relação aos resultados obtidos para a DCS, podemos observar que:

- (i) para energia do elétron incidente maior que 10 eV, em ambos processos  $e^-N_2O$  e  $e^-CO_2$ , os métodos *ab initio* forneceram melhores resultados, que apresentam em geral boas concordâncias tanto quantitativas como qualitativas, quando comparados com resultados experimentais e teóricos presentes na literatura;
- (ii) para as energias de 5,0 e 10 eV os resultados apresentam maiores discrepâncias principalmente com dados experimentais;
- (iii) as maiores discrepâncias entre nossos resultados e aqueles utilizados para comparação estão quase sempre nas regiões de pequenos e grandes ângulos de espalhamento.

Tanto o  $N_2O$  como o  $CO_2$  apresentam ressonâncias de forma em torno de 4,0 eV [17, 18, 25] – essas ressonâncias estão relacionadas com a formação de um ânion metaestável da molécula com o elétron incidente [1, 55] – e talvez a forma dos potenciais de interação utilizados não seja suficientemente precisa para reproduzir as ressonâncias na região. Segundo Kitajima et al. [22], a teoria de espalhamento contemporânea falha na reprodução de estruturas de ressonância observadas nas moléculas  $N_2$ ,  $NO$ ,  $O_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $NF_3$  e  $C_6H_6$ .

O uso dos diferentes métodos de estrutura eletrônica na descrição dos alvos nos permitiu inferir que, de modo geral, os resultados obtidos com o método Interação de Configurações apresentaram melhor acordo qualitativo e quantitativo, quando comparados com os demais resultados teóricos e experimentais disponíveis na literatura, o que certamente é devido à inclusão dos efeitos de correlação eletrônica característicos do método.

O potencial de parâmetro livre B [11], que inclui efeitos de polarização, quando utilizado com o método de CI, forneceu em alguns casos resultados que apresentaram melhor concordância com dados experimentais, especialmente para pequenos ângulos de espalhamento, ao passo que o potencial proposto por Padial e Norcross, que inclui efeitos de correlação e polarização [10], forneceu melhores resultados, especialmente para pequenos ângulos, quando associado ao método HF. Em todos os casos aqui analisados, percebeu-se que não há necessidade de incluir as correções inerentes ao uso dos potenciais modelo para energias acima de 30 eV, uma vez que os resultados obtidos sem estas correções já apresentam boa concordâncias com dados experimentais e teóricos de outros autores.

Como perspectivas de continuidade deste trabalho, podemos citar:

- (i) o cálculo das Seções de Choque Diferenciais para outros sistemas moleculares;
- (ii) a busca por outros potenciais que visem a inclusão de efeitos de polarização e correlação;
- (iii) o uso de diferentes métodos de cálculo de espalhamento;
- (iv) focar atenção nas regiões de ressonância, com o intuito de reproduzir estas estruturas em diferentes sistemas.

## REFERÊNCIAS

- [1] **C. J. Joachain**, *Quantum Collision Theory*. Amsterdam: North-Holland (1975).
- [2] **D. W. Norcross, L. A. Collins**, *Adv. At. Mol. Phys.*, **18**, 341 (1982).
- [3] **A. R. Lopes, M. H. F. Bettega, M. A. P. Lima, L. A. Ferreira**, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **37**, 1012 (2004).
- [4] **C. Winstead, V. Mckoy**, *Adv. At. Mol. Opt. Phys.*, **43**, 111 (2000).
- [5] **B. Boudaïffa, P. Cloutier, D. Hunting, M. A. Huels, L. Sanche**, *Science*, **287**, 1658 (2000).
- [6] **L. Sanche**, *The European Physical Journal D*, **35**, 367 (2005).
- [7] **T. C. Freitas**, *Espalhamento Elástico de Elétrons por Moléculas de CH<sub>3</sub>COOH, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O, C<sub>3</sub>, e SF<sub>4</sub>*. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Paraná (2009).
- [8] **M. G. P. Homem**, *Seções de Choque Diferenciais Absolutas para Espalhamento Elástico de Elétrons de Energias Baixas e Intermediárias por Moléculas Poliatômicas em Fase Gasosa*. Tese de Doutorado – Universidade Federal de São Carlos (2002).
- [9] **M. H. F. Bettega**, *Espalhamento de Elétrons por Moléculas através de Pseudopotenciais Local Density*. Tese de Doutorado – Universidade Estadual de Campinas (1993).
- [10] **N. T. Padial, D. W. Norcross**, *Phys. Rev. A*, **29**, 1742 (1984).
- [11] **A. R. Lopes**, *Polarização do Alvo Molecular no Espalhamento de Elétrons*. Tese de Doutorado – Universidade Estadual de Campinas (2007).
- [12] **M. G. R. Martins, J. D. M. Vianna, A. M. Maniero, L. E. Machado, E. M. Ribeiro, J.** *Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **34**, 601 (2001).
- [13] **J. Schwinger**, *Phys. Rev.*, **72**, 742 (1947).
- [14] **B. A. Lippmann, J. Schwinger**, *Phys. Rev.*, **79**, 469 (1950).
- [15] **A. Bhardwaj, S. K. Jain**, *Journal of Geophysical Research*, **114**, A11309 (2009).
- [16] **J. H. Black, A. Dalgarno**, *Astrophys. J.*, **34**, 405 (1977).

- [17] **H. Tanaka, T. Ishikawa, T. Masai, T. Sagara, L. Boesten**, Phys. Rev. A, **57**, 1798 (1998).
- [18] **M. Takekawa, Y. Itikawa**, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., **29**, 4227 (1996).
- [19] **I. Iga, M. G. P. Homem, K. T. Mazon, Lee M. T.**, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., **32**, 4373 (1999).
- [20] **F. A. Gianturco, T. Stoecklin**, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., **29**, 3933 (1996).
- [21] **F. A. Gianturco, R. R. Lucchese**, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., **29**, 3955 (1996).
- [22] **M. Kitajima, Y. Sakamoto, R. J. Gulley, M. Hoshino, J. C. Gibson, H. Tanaka, S. J. Buckman**, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., **33**, 1687 (2000).
- [23] **B. K. Sarpal, K. Pfingst, B. M. Nestmann, S. D. Peyerimhoff**, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., **29**, 857 (1996).
- [24] **L. A. Morgan, C. J. Gillan, J. Tennyson, X. Chen**, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., **30**, 4087 (1997).
- [25] **S. M. S. Da Costa, M. H. F. Bettega**, Eur. Phys. J. D, **3**, 67 (1998).
- [26] **S. E. Michelin, T. Kroin, Lee M. T.**, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., **29**, 2115 (1996).
- [27] **W. M. Johnstone, W. R. Newell**, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., **26**, 129 (1993).
- [28] **J. N. Murrell, S. D. Bosanac**, *Introduction to the Theory of Atomic and Molecular Collisions*. Chichester: Wiley (1989).
- [29] **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 – Universidade Federal de São Carlos (2003).
- [30] **S. Geltman**, *Topics in Atomic Collision Theory*. New York: Academic Press (1969).
- [31] **R. R. Lucchese, D. K. Watson, V. Mckoy**, Phys. Rev. A, **22**, 421 (1980).
- [32] **R. R. Lucchese, G. Raseev, V. Mckoy**, Phys. Rev. A, **25**, 2572 (1982).
- [33] **L. E. Machado, M. A. P. Brescansin, M. B. Lima, V. Mckoy**, J. Chem. Phys., **92**, 2362 (1990).
- [34] **J. C. Slater**, Phys. Rev., **34**, 1293 (1929).

- [35] **J. D. M. Vianna, A. Fazzio, S. Canuto**, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos – Simulação Computacional*. São Paulo: Livraria da Física (2004).
- [36] **A. Szabo, N. S. Ostlund**, *Modern Quantum Chemistry*. New York: McGraw-Hill (1996).
- [37] **C. Froese-Fisher**, *The Hartree-Fock Methods for Atoms*. New York: Wiley (1977).
- [38] **C. C. J. Roothaan**, *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 69 (1951).
- [39] **M. A. Castro, S. Canuto**, *O método de Hartree-Fock: Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. São Paulo: Livraria da Física (2007).
- [40] **A. S. Simões**, *Espalhamento Elástico Elétron-Molécula: um Estudo usando o Método Interação de Configurações e a Teoria do Funcional da Densidade*. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal da Bahia (2013).
- [41] **J. Paldus**, *J. Chem. Phys.*, **61**, 5321 (1974).
- [42] **H. Weyl**, *The Classical Groups, Their Invariants and Representations*. Princeton: Princeton University Press, Princeton (1946).
- [43] **N. H. Morgon, R. Custodio**, *Química Nova*, **18(1)**, 44 (1995).
- [44] **M. A. L. Marques, S. Botti**, *Gazeta de Física*, **29**, 10 (2006).
- [45] **P. Hohenberg, W. Kohn**, *Phys. Rev. B*, **136**, 864 (1964).
- [46] **W. Kohn, L. J. Sham**, *Phys. Rev. A*, **140**, 1133 (1965).
- [47] **L. J. Sham, W. Kohn**, *Phys. Rev.*, **145**, 561 (1966).
- [48] **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).
- [49] **B. Marinkovic, Cz. Szmytkowski, V. Pejcev; D. Filipovic, L. Vuskovic**, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, **19**, 2365 (1986).
- [50] **M. H. F. Bettega, L. G. Ferreira, M. A. P. Lima**, *Phys. Rev. A*, **47**, 1111 (1993).
- [51] **B. K. Sarpal, K. Pfingst, B. M. Nestman, S. D. Peyerimhoff**, *J. Phys. B*, **29**, 857 (1996).
- [52] **T. W. Shyn, W. E. Sharp, G. R. Carignan**, *Phys. Rev. A*, **17(6)**, 1855 (1978).

- [53] **D. F. Register, H. Nishimura, S. Trajmar**, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, **13**, 1651 (1980).
- [54] **I. Kanik, D. C. Mccollum, J. C. Nickel**, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **22**, 1225 (1989).
- [55] **M. T. N. Varella**, *Physicae*, **1**, 45 (2000).