



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

Dissertação de Mestrado

**Base Universal: Um Estudo do Espalhamento
Elástico Elétron-Molécula.**

Mabele de Jesus Santos

2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

INSTITUTO DE FÍSICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Base Universal: Um Estudo do Espalhamento
Elástico Elétron-Molécula.**

Mabele de Jesus Santos

Orientadores: Prof^ª. Dra. Maria das Graças Reis Martins

Prof. Dr. José David Manguiera Vianna

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

Salvador - 2008

Abstract

In this work we present, for the first time, results about the elastic electron-molecule scattering theory by using universal basis sets in the determination of the scattering potential, i.e. static and exchange contributions. We have focused our studies on the determination of the Differential Cross Section (DCS) considering H_2 , CO and N_2 molecules and the 5-20eV energy range. Our results with universal basis sets are compared with experimental data and theoretical results using DZV and Dunning basis sets, all of them based on Hartree-Fock wave functions. The DCS are obtained using the Schwinger Variational Iterative Method (SVIM) to solve the Lippmann-Schwinger equation.

Resumo

Neste trabalho nós apresentamos, pela primeira vez, resultados sobre a teoria de espalhamento elástico elétron-molécula usando bases Universais na determinação dos potenciais de espalhamento, isto é, o termo estático e o termo de troca. Nossos estudos focalizam a determinação da Seção de Choque Diferencial (SCD) dos processos e^-H_2 , e^-CO e e^-N_2 , no intervalo de energia do elétron incidente de 5-20eV. Nossos resultados com a Base Universal são comparados com dados experimentais e resultados teóricos obtidos com a base DZV e a base de Dunning, todos eles empregando a função de estado Hartree-Fock. A seção de choque diferencial de cada processo é determinada a partir do Método Variacional Iterativo de Schwinger (SVIM) usado para resolver a equação de Lippmann-Schwinger.

Agradecimentos

Aos Professores Maria das Graças e David Vianna pela orientação, motivação, paciência e prestimosidade na elucidação de dúvidas quando necessário.

Ao Professor Edmar Moraes pelo suporte computacional.

Aos funcionários do IFUFBA, em especial a Nelson Dumiense, Conceição, Dona Eraldina, Valtério e Gleidson

A Ricardo, Humberto (Moço) e Érico pela amizade e companheirismo nesta empreitada.

Aos amigos novos Sérgio Floquet, Lafayette e João Cláudio

A Manuela e Marcela pela amizade, companheirismo e parceria

A Leandro Cerqueira pelas discussões e amizade

Aos colegas da Pós-Graduação

Ao colegiado da Pós-Graduação

Ao IFUFBA

A minha mãe e meu irmão pelo apoio e amor incondicional

A Júnior pelo companheirismo, compreensão e carinho

A meu filho Cauê pela felicidade infinita

Ao CNPq pelo apoio financeiro

"Somente duas coisas são infinitas...
o universo e a estupidez humana..
Da primeira não sou seguro...
Ao contrário da segunda..."

Albert Einstein

A Júnior e Cauê

Razões da minha

VIDA!!!

Conteúdo

Lista de Figuras	vi
1 Introdução	1
2 Espalhamento Elástico Elétron-Molécula	4
2.1 Espalhamento por um Potencial	5
2.1.1 Equação de Lippmann-Schwinger	5
2.1.2 Aproximação de Born	10
2.1.3 Aproximação de Born em ordens superiores	11
2.1.4 Método das Ondas Parciais	14
2.2 Espalhamento por alvo Molecular	19
2.3 Método Variacional Iterativo de Schwinger (SVIM)	22
2.3.1 Princípio Variacional de Schwinger	23
2.3.2 O Método Iterativo	24
2.4 Seção de Choque	27
3 Base Universal	29
3.1 Conjunto Base Mínima: <i>STO-3G</i>	30
3.2 Conjunto Base DZV	31
3.3 Base Universal	33
4 Resultados e Discussão	37
4.1 Espalhamento Elástico e^-H_2	38
4.2 Espalhamento Elástico e^-CO	43
4.3 Espalhamento Elástico e^-N_2	47
5 Conclusões e Perspectivas	52
A Método Hartree-Fock	56
A.1 Equações Hartree-Fock	56
A.2 Equações Hartree-Fock-Roothaan	59

Bibliografia

Lista de Figuras

2.1	Espalhamento por um potencial V	8
2.2	Vetores de onda	11
2.3	Orientação dos vetores de onda	17
2.4	Técnica de feixes cruzados para determinação experimental da Seção de Choque	28
4.1	SCD para e^-H_2 - Energia 5eV	39
4.2	SCD para e^-H_2 - Energia 10eV	40
4.3	SCD para e^-H_2 - Energia 15eV	41
4.4	SCD para e^-H_2 - Energia 20eV	42
4.5	SCD para e^-CO - Energia 10eV.	44
4.6	SCD para e^-CO - Energia 15eV.	45
4.7	SCD para e^-CO - Energia 20eV.	46
4.8	SCD para e^-N_2 - Energia 5eV	48
4.9	SCD para e^-N_2 - Energia 10eV	49
4.10	SCD para e^-N_2 - Energia 20eV	50

Capítulo 1

Introdução

Um dos capítulos bem estabelecidos na Mecânica Quântica é a Teoria de Espalhamento [1, 2, 3, 4] tanto do ponto de vista teórico como de aplicações a problemas específicos [5]. Nesta Teoria uma das linhas de investigação de maior interesse é a interação de elétrons com átomos e moléculas.

Nos últimos vinte anos, as atenções nesta área de Física Atômica e Molecular têm sido voltadas para estudos de espalhamento de elétrons por moléculas de interesse para indústria de semicondutores e para compostos que afetam o meio ambiente. Para fazer o modelamento e simulação computacional dessas interações é necessário conhecermos as seções de choque dos processos elétron-molécula.

Apesar do interesse nota-se, entretanto, uma escassez de valores experimentais de seções de choque de interação de elétrons com moléculas nos processos citados acima. Por exemplo, entre moléculas atualmente aplicadas na indústria microeletrônica apenas SiH_4 [6], GeH_4 [7] e CF_4 [8] apresentam um conjunto de dados razoável sobre as seções de choque elástica, total e de ionização por impacto de elétrons. A situação é melhor com relação às moléculas de interesse nos estudos de fenômenos atmosféricos; há com efeito, uma literatura extensa [9]-[13] de medidas de seções de choque para moléculas como H_2 , N_2 e CO .

O estudo teórico fundamenta-se na aplicação dos conhecimentos em Mecânica

Quântica a sistemas de muitas partículas. O objetivo deste estudo é a resolução da equação de Schrödinger para sistemas elétron-molécula e a determinação da seção de choque. Existem vários métodos para esse fim, cada um utilizando suas aproximações e aprimoramentos a fim de que se encontre, ao final, a seção de choque mais precisa possível. Dentre esses métodos há o que se baseia na aproximação Hartree-Fock [14, 15] para descrever o alvo, e no Método Iterativo Variacional de Schwinger (SVIM)¹ [16] para resolver a equação de Lippmann-Schwinger e daí determinar as seções de choque de interesse. Neste enfoque, o potencial obtido para descrever a interação do elétron incidente com a molécula ou átomo é composto por duas partes: o potencial estático e o potencial de troca. Essas partes dependem diretamente das funções atômicas LCAO² usadas para determinar os orbitais moleculares (MO). Resulta, desta forma, que um dos elementos de importância na busca de aprimoramento da teoria de espalhamento elétron-molécula é a escolha dessas funções atômicas. Na literatura existem vários tipos de bases atômicas que foram utilizadas em processos de espalhamento, podendo-se citar a base *STO – NG* [14, 17], a base *DZV* [17] e as bases de Dunning [18], por exemplo. Há, entretanto outros conjuntos que ainda não foram usados e que, pelo desempenho na determinação de propriedades moleculares, merecem ser testados na teoria de colisões. Um desses conjuntos é a Base Universal [19]-[34].

O conjunto Base Universal foi introduzido pela primeira vez em 1978 para explorar a questão se, para uma dada geometria nuclear, um conjunto base moderadamente grande e flexível poderia ser transferível de um sistema para outro com um pequeno prejuízo na exatidão das propriedades calculadas [19]. Entre as características da Base Universal uma é que ela não é otimizada com relação à energia total ou a alguma outra propriedade molecular, ou seja, em princípio ela pode fornecer uma descrição uniforme para várias propriedades moleculares; outra característica é que a base não

¹*Schwinger Variational Iterative Method*

²*Linear Combination of Atomic Orbitals*

é contraída.

Com o objetivo de verificar o comportamento da Base Universal na descrição do espalhamento elástico de elétrons por moléculas, neste trabalho estudamos três processos: e^-H_2 , e^-N_2 e e^-CO , escolhendo para energias do elétron incidente valores na faixa de 5eV a 20eV. Ao escolhermos esses processos consideramos que:

- e^-H_2 é um processo bem estudado com outras bases e possui vários resultados experimentais;
- as moléculas N_2 e CO têm o número de elétrons significativo para que a correlação eletrônica seja de interesse. Com esse sentido também foi escolhida a faixa de valores de energia já que, como se sabe, é para energias menores que a correlação eletrônica pode tornar-se importante [35].

Além da Base Universal, com o objetivo de comparar o desempenho com outras bases de emprego usual, consideramos no caso de e^-H_2 as bases DZV e de Dunning e, nos casos de e^-N_2 e e^-CO , a base DZV . Assim, nosso objetivo é analisar o comportamento da Base Universal na descrição do processo de espalhamento elástico a baixas energias ($< 20\text{eV}$) fazendo uma análise comparativa com as bases DZV e de Dunning, com dados experimentais e com resultados teóricos determinados por outros autores.

Nosso trabalho contém, além do Capítulo 1-Introdução, quatro Capítulos e um Apêndice. No Capítulo 2 apresentamos os conceitos básicos da teoria de espalhamento elétron-molécula; no Capítulo 3, resumimos uma discussão sobre as bases que empregamos no trabalho; no Capítulo 4 estão nossos resultados, discussão e comparação com resultados teóricos e experimentais e, no Capítulo 5 as conclusões e perspectivas. O Apêndice resume o método Hartree-Fock Roothaan.

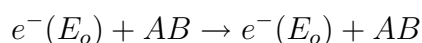
Capítulo 2

Espalhamento Elástico

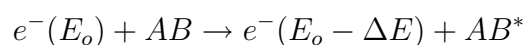
Elétron-Molécula

Ao considerarmos um sistema molecular AB no estado fundamental e um elétron de energia E_0 interagindo com este sistema, os principais processos de espalhamento que podem ocorrer são [2]:

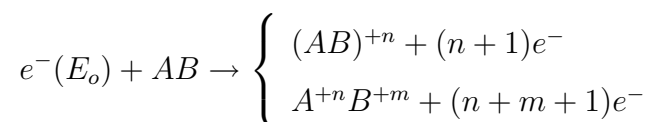
- espalhamento elástico:



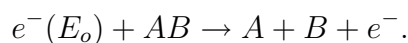
- espalhamento inelástico:



- ionização:



- dissociação:



No caso do espalhamento elástico há conservação da energia dos elétrons incidente e espalhado, e o alvo fica inalterado após a colisão o que não ocorre nos demais processos. No espalhamento inelástico, AB^* representa o alvo excitado após a interação. No processo de ionização o elétron, ao interagir com a molécula, a ionizando origem a $(AB)^{+n}$ ou $A^{+n}B^{+m}$ e liberando elétrons. Já no processo de dissociação o alvo molecular se fragmenta em átomos após a colisão. Vale ressaltar que os processos de espalhamento são dependentes do tempo mas temos que, para feixes eletrônicos e moleculares estabilizados, pode-se calcular a seção de choque usando estados estacionários do sistema elétron-alvo [1, 2].

Neste capítulo trataremos da teoria de espalhamento elástico partindo da equação de Schrödinger independente do tempo. Para tal formulação apresentaremos, na primeira seção, o caso mais simples que é o espalhamento de uma partícula por um potencial central, depois na segunda seção desenvolveremos o espalhamento de um feixe de elétrons por uma molécula, na terceira apresentaremos o Método Variacional Iterativo de Schwinger (SVIM) e, na última seção, definiremos as seções de choque diferencial e total.

2.1 Espalhamento por um Potencial

Como uma primeira abordagem, vamos considerar que o problema do espalhamento elétron-alvo pode ser reduzido ao problema do espalhamento de um elétron por um potencial $V(\mathbf{r})$, sendo r a coordenada espacial medida com respeito à origem das coordenadas. Este problema é equivalente a uma colisão entre duas partículas sem estrutura [2, 3].

2.1.1 Equação de Lippmann-Schwinger

Consideremos o processo de espalhamento de uma partícula por um potencial $V(\mathbf{r})$ [2, 36]. A equação não relativística de Schrödinger independente do tempo que

descreve o movimento de um elétron por um potencial $V(\mathbf{r})$ é dada, em unidades atômicas, por:

$$(\widehat{H}_o + \widehat{V})|\psi\rangle = E|\psi\rangle, \quad (2.1)$$

sendo $\widehat{H}_o = \frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{r}}^2$ o Hamiltoniano do elétron incidente, e $|\psi\rangle$ a função de onda estacionária que descreve o movimento da partícula no potencial $V(\mathbf{r})$. Podemos observar que no caso de $\widehat{V} = 0$, ausência do agente espalhador, o auto-estado do operador energia será o estado da partícula livre; para $\widehat{V} \neq 0$ o auto-estado de \widehat{H} será diferente do estado da partícula livre. Entretanto, como no processo de espalhamento há conservação de energia, é possível obter uma solução para a equação de Schrödinger (2.1) com o mesmo auto-valor da partícula livre descrita por \widehat{H}_o , ou seja, sendo $|\phi\rangle$ um auto-ket de \widehat{H}_o , temos:

$$\widehat{H}_o|\phi\rangle = E|\phi\rangle, \quad (2.2)$$

onde a equação acima possui o mesmo auto-valor da equação (2.1).

Uma solução para a equação (2.1) é da forma:

$$|\psi\rangle = |\phi\rangle + \frac{1}{E - \widehat{H}_o} \widehat{V}|\psi\rangle \quad (2.3)$$

que, quando $\widehat{V} \rightarrow 0$, satisfaz a condição de contorno $|\psi\rangle \rightarrow |\phi\rangle$. Entretanto, a solução (2.3) apresenta singularidades devido ao operador $\frac{1}{E - \widehat{H}_o}$; resolve-se as singularidades tornando E complexo, ou seja, considerando

$$|\psi^\pm\rangle = |\phi\rangle + \frac{1}{E - \widehat{H}_o \pm i\varepsilon} \widehat{V}|\psi^\pm\rangle, \quad (2.4)$$

onde $\varepsilon \ll 1$, e o significado do \pm está relacionado com a função de onda “outgoing” [emergente] ou “ingoing” [incidente].

A equação (2.4), conhecida como Equação de Lippmann-Schwinger, é válida em qualquer representação, já que o formalismo de Dirac é geral. Na representação das coordenadas, temos:

$$\langle \mathbf{x} | \psi^\pm \rangle = \langle \mathbf{x} | \phi \rangle + \int d^3x' \langle \mathbf{x} | \frac{1}{E - \widehat{H}_o \pm i\varepsilon} | \mathbf{x}' \rangle \langle \mathbf{x}' | \widehat{V} | \psi^\pm \rangle \quad (2.5)$$

e, na representação dos momentos a equação (2.4) terá a forma:

$$\langle \mathbf{p} | \psi^\pm \rangle = \langle \mathbf{p} | \phi \rangle + \int d^3 p' \langle \mathbf{p} | \frac{1}{E - \hat{H}_o \pm i\varepsilon} | \mathbf{p}' \rangle \langle \mathbf{p}' | \hat{V} | \psi^\pm \rangle. \quad (2.6)$$

Voltando à equação (2.5), chamaremos o núcleo da Equação de Lippmann-Schwinger de $G_\pm(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$, ou seja:

$$G_\pm(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \frac{\hbar^2}{2m} \langle \mathbf{x} | \frac{1}{E - \hat{H}_o \pm i\varepsilon} | \mathbf{x}' \rangle, \quad (2.7)$$

onde o fator $\hbar^2/2m$ foi introduzido por conveniência.

Utilizando em (2.7) a relação de completeza dos momentos, a expressão

$$\langle \mathbf{x} | \mathbf{p} \rangle = \frac{e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}/\hbar}}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \quad (2.8)$$

e

$$\hat{H}_o = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}, \quad (2.9)$$

obtemos

$$G_\pm(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} e^{\pm ik|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|}, \quad k = \frac{p}{\hbar} \quad (2.10)$$

A função (2.10) é conhecida como função de Green e satisfaz a equação:

$$(\nabla^2 + k^2)G_\pm(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}'). \quad (2.11)$$

Substituindo a eq.(2.10) na eq.(2.5) obtemos:

$$\langle \mathbf{x} | \psi^\pm \rangle = \langle \mathbf{x} | \phi \rangle - \frac{2m}{\hbar^2} \int d^3 x' \frac{e^{\pm ik|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|}}{4\pi|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \langle \mathbf{x}' | \hat{V} | \psi^\pm \rangle. \quad (2.12)$$

Nessa equação observa-se que o estado $\langle \mathbf{x} | \psi^\pm \rangle$, que descreve o estado de espalhamento, é soma da função de estado $\langle \mathbf{x} | \phi \rangle$ (estado da partícula incidente) com um termo que representa o efeito do espalhamento. Este termo para grandes distâncias será proporcional a $e^{\pm ikr}/r$ e, se o potencial tiver um alcance finito, podemos interpretar a função de espalhamento como a soma de uma onda plana com uma onda esférica

emergente (sinal positivo) ou incidente (sinal negativo). Analisando a equação (2.12) temos, para o caso específico em que \widehat{V} é um potencial local, isto é,

$$\langle \mathbf{x}' | \widehat{V} | \mathbf{x}'' \rangle = V(\mathbf{x}') \delta(\mathbf{x}' - \mathbf{x}''), \quad (2.13)$$

que

$$\langle \mathbf{x}' | \widehat{V} | \psi^\pm \rangle = \int d^3 x'' \langle \mathbf{x}' | \widehat{V} | \mathbf{x}'' \rangle \langle \mathbf{x}'' | \psi^\pm \rangle = V(\mathbf{x}') \langle \mathbf{x}' | \psi^\pm \rangle. \quad (2.14)$$

Substituindo a equação (2.14) na equação (2.12), obtemos:

$$\langle \mathbf{x} | \psi^\pm \rangle = \langle \mathbf{x} | \phi \rangle - \frac{2m}{\hbar^2} \int d^3 x' \frac{e^{\pm ik|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|}}{4\pi|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|} V(\mathbf{x}') \langle \mathbf{x}' | \psi^\pm \rangle, \quad (2.15)$$

e, observando essa equação, podemos fazer as seguintes considerações (ver a figura 2.1):

- o vetor \mathbf{x} é dirigido ao ponto de observação onde determinamos a função de estado;
- sendo \widehat{V} um potencial de alcance finito, tem-se que a região para integração é limitada no espaço.

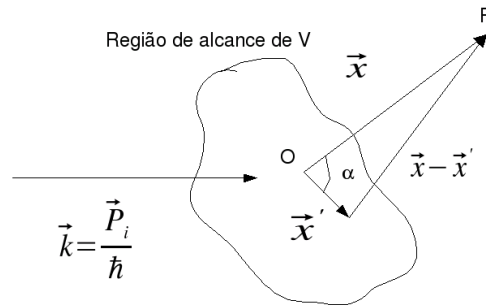


Figura 2.1: Espalhamento por um potencial V

Um dos pontos de interesse na teoria de espalhamento está no estudo do centro espalhador (potencial de alcance finito) considerando um ponto distante da região de

alcance do potencial. Temos, de acordo com a figura (2.1) que $|\mathbf{x}| \gg |\mathbf{x}'|$. Introduzindo a notação

$$r = |\mathbf{x}| \quad (2.16)$$

e

$$r' = |\mathbf{x}'|, \quad (2.17)$$

o que leva a $|r| \gg |r'|$, segue que:

$$|\mathbf{x} - \mathbf{x}'| \simeq r - \widehat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{x}', \quad \text{onde } \widehat{\mathbf{r}} = \frac{\mathbf{x}}{|\mathbf{x}|}. \quad (2.18)$$

Definindo, então:

$$\mathbf{k}' = k\widehat{\mathbf{r}}, \quad (2.19)$$

com \mathbf{k}' representando o vetor de propagação da onda que atinge o ponto de observação, e usando (2.18) e (2.19) para r grande, pode-se reescrever a exponencial em (2.15), como

$$e^{\pm ik|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} = e^{\pm ikr} e^{\mp i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{x}'}. \quad (2.20)$$

Por outro lado, substituindo $\frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|}$ por $\frac{1}{r}$ e, no lugar de \mathbf{p} usando $\mathbf{k} = \frac{\mathbf{p}_i}{\hbar}$, obtemos de (2.8):

$$\langle \mathbf{x} | \phi \rangle = \langle \mathbf{x} | \mathbf{k} \rangle = \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}}, \quad (2.21)$$

com

$$\langle \mathbf{k} | \mathbf{k}' \rangle = \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}'), \quad (2.22)$$

e \mathbf{p}_i sendo o momento da partícula incidente. Utilizando os resultados (2.20-2.22) em (2.15), tem-se

$$\langle \mathbf{x} | \psi^\pm \rangle \xrightarrow{r \text{ grande}} \langle \mathbf{x} | \phi \rangle - \frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \frac{e^{ikr}}{r} \int d^3x' e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{x}'} V(\mathbf{x}') \langle \mathbf{x}' | \psi^\pm \rangle, \quad (2.23)$$

ou

$$\langle \mathbf{x} | \psi^\pm \rangle = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} [e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}} + \frac{e^{ikr}}{r} f(\mathbf{k}', \mathbf{k})], \quad (2.24)$$

onde

$$\begin{aligned} f(\mathbf{k}', \mathbf{k}) &= -\frac{(2\pi)^{3/2}2m}{4\pi\hbar^2} \int d^3x' e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{x}'} V(\mathbf{x}') \langle \mathbf{x}' | \psi^\pm \rangle \\ &= -\frac{(2\pi)^{3/2}2m}{4\pi\hbar^2} \int d^3x' e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{x}'} \langle \mathbf{x}' | \widehat{V} | \psi^\pm \rangle, \end{aligned} \quad (2.25)$$

ou ainda

$$f(\mathbf{k}', \mathbf{k}) = -2\pi^2 \frac{2m}{\hbar^2} \langle \phi_{\mathbf{k}'} | \widehat{V} | \psi^\pm \rangle. \quad (2.26)$$

Analisando a equação (2.24) temos que os termos $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}$ e $\frac{e^{ikr}}{r} f(\mathbf{k}', \mathbf{k})$ representam, respectivamente, a função de onda da partícula livre (partícula incidente) e a função de onda espalhada, sendo $f(\mathbf{k}', \mathbf{k})$ denominada amplitude de espalhamento. Esta amplitude tem um papel central na teoria de espalhamento para determinar a seção de choque.

2.1.2 Aproximação de Born

Observando a equação (2.26) vemos que a determinação de $f(\mathbf{k}', \mathbf{k})$ não é direta, pois na sua expressão há uma dependência do auto-estado $|\psi^\pm\rangle$, que no momento é desconhecido³. Se o centro espalhador for fraco, de modo que a partícula incidente o “sinta” fracamente, ou seja, se a distorção da onda incidente for muito pequena ao penetrar a região de alcance do potencial, podemos fazer uma boa aproximação, escrevendo [2]:

$$\langle \mathbf{x}' | \psi^+ \rangle \longrightarrow \langle \mathbf{x}' | \phi \rangle = \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}'}}{(2\pi)^{3/2}}. \quad (2.27)$$

Aplicando a relação de completeza das coordenadas na equação (2.26), obtemos

$$\begin{aligned} f(\mathbf{k}', \mathbf{k}) &= -\frac{1}{4\pi} (2\pi)^3 \frac{2m}{\hbar^2} \int d^3x' \langle \mathbf{k}' | \mathbf{x}' \rangle \langle \mathbf{x}' | \widehat{V} | \psi^+ \rangle \\ &= -\frac{1}{4\pi} (2\pi)^3 \frac{2m}{\hbar^2} \int d^3x' \frac{e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{x}'}}{(2\pi)^{3/2}} \langle \mathbf{x}' | \psi^+ \rangle V(\mathbf{x}') \end{aligned} \quad (2.28)$$

³no que segue iremos fazer o desenvolvimento usando o $|\psi^+\rangle$; expressões semelhantes podem ser obtidas para o estado $|\psi^-\rangle$.

e, usando a aproximação (2.27) na equação (2.28):

$$f^{(1)}(\mathbf{k}', \mathbf{k}) = -\frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \int d^3x' e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{x}'} V(\mathbf{x}'). \quad (2.29)$$

A equação (2.29) representa a transformada de Fourier do potencial \widehat{V} em relação a $\mathbf{k} - \mathbf{k}'$, sendo \mathbf{k} o vetor de propagação relativo à partícula incidente, e \mathbf{k}' o vetor de propagação da onda espalhada. Pela conservação da energia, $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$ e tem-se que (ver figura 2.2):

$$|\mathbf{k} - \mathbf{k}'| = q = 2k \text{sen}\left(\frac{\theta}{2}\right), \quad (2.30)$$

onde θ é o ângulo entre as direções \mathbf{k} e \mathbf{k}' .

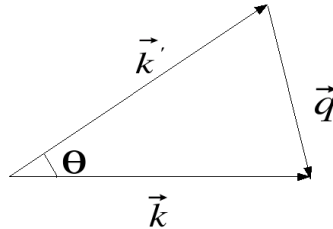


Figura 2.2: Vetores de onda \mathbf{k} e \mathbf{k}'

Substituindo a relação (2.30) em (2.28), e considerando o caso em que o potencial é esfericamente simétrico, obtém-se [36]:

$$f^{(1)}(\theta) = -\frac{1}{q} \frac{2m}{\hbar^2} \int_0^\infty dr' r' V(r') \text{sen}(qr'). \quad (2.31)$$

2.1.3 Aproximação de Born em ordens superiores

Na seção anterior obtivemos a amplitude de espalhamento na aproximação de primeira ordem. É possível determinar a expressão da amplitude de espalhamento para aproximações de ordem superior. Partindo da equação:

$$\langle \mathbf{x} | \psi^+ \rangle = \langle \mathbf{x} | \phi \rangle - \frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \frac{e^{ikr}}{r} \int d^3x' e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{x}'} V(\mathbf{x}') \langle \mathbf{x}' | \psi^+ \rangle, \quad (2.32)$$

podemos escrever a função $\langle \mathbf{x}' | \psi^+ \rangle$ como sendo a função de espalhamento devido ao potencial $V(\mathbf{x}'')$, ou seja:

$$\langle \mathbf{x}' | \psi^+ \rangle = \langle \mathbf{x}' | \phi \rangle - \frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \frac{e^{ikr}}{r} \int d^3x'' e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}''} V(\mathbf{x}'') \langle \mathbf{x}'' | \psi^+ \rangle. \quad (2.33)$$

Substituindo (2.33) em (2.32), obtemos:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{x} | \psi^+ \rangle = & \langle \mathbf{x} | \phi \rangle - \frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \frac{e^{ikr}}{r} \int d^3x' e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{x}'} V(\mathbf{x}') \langle \mathbf{x}' | \phi \rangle - \\ & - \frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \frac{e^{ikr}}{r} \int d^3x' \int d^3x'' e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{x}'} V(\mathbf{x}') e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{x}''} V(\mathbf{x}'') \langle \mathbf{x}'' | \psi^+ \rangle. \end{aligned} \quad (2.34)$$

Usando a aproximação (2.27), ou seja:

$$\langle \mathbf{x}' | \psi^+ \rangle \longrightarrow \langle \mathbf{x}' | \phi \rangle = \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}'}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \quad (2.35)$$

e

$$\langle \mathbf{x}'' | \psi^+ \rangle \longrightarrow \langle \mathbf{x}'' | \phi \rangle = \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}''}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}}, \quad (2.36)$$

obtemos

$$\langle \mathbf{x} | \psi^+ \rangle = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \left\{ e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} + \frac{e^{ikr}}{r} \left[f^{(1)}(\mathbf{k}', \mathbf{k}) + f^{(2)}(\mathbf{k}', \mathbf{k}) \right] \right\}, \quad (2.37)$$

onde $f^{(1)}(\mathbf{k}', \mathbf{k})$ é dada pela equação (2.29), e $f^{(2)}(\mathbf{k}', \mathbf{k})$ expressa como:

$$f^{(2)}(\mathbf{k}', \mathbf{k}) = -\frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \int d^3x' d^3x'' e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{x}'} V(\mathbf{x}') e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{x}''} V(\mathbf{x}''). \quad (2.38)$$

A equação (2.38) representa a aproximação de Born de segunda ordem para a amplitude de espalhamento. Podemos obtê-la usando um outro desenvolvimento matemático; para isto, introduz-se [36] o operador \widehat{T} tal que:

$$\widehat{V}|\psi^+\rangle = \widehat{T}|\phi\rangle. \quad (2.39)$$

Multiplicando a equação de Lippmann-Schwinger na forma geral (2.4) por \widehat{V} , temos

$$\widehat{V}|\psi^+\rangle = \widehat{V}|\phi\rangle + \widehat{V} \frac{1}{E - \widehat{H}_o + i\varepsilon} \widehat{V}|\psi^+\rangle \quad (2.40)$$

e, usando o operador \widehat{T} :

$$\widehat{T}|\phi\rangle = \widehat{V}|\phi\rangle + \widehat{V} \frac{1}{E - \widehat{H}_o + i\varepsilon} \widehat{T}|\phi\rangle. \quad (2.41)$$

Sendo esta equação válida para todo $|\phi\rangle$ solução de \widehat{H}_o , pode-se escrever:

$$\widehat{T} = \widehat{V} + \widehat{V} \frac{1}{E - \widehat{H}_o + i\varepsilon} \widehat{T}. \quad (2.42)$$

Utilizando o resultado (2.39) na relação

$$f(\mathbf{k}', \mathbf{k}) = -\frac{1}{4\pi} (2\pi)^3 \frac{2m}{\hbar^2} \langle \mathbf{k}' | \widehat{V} | \psi^+ \rangle, \quad (2.43)$$

obtemos:

$$f(\mathbf{k}', \mathbf{k}) = -\frac{1}{4\pi} (2\pi)^3 \frac{2m}{\hbar^2} \langle \mathbf{k}' | \widehat{T} | \phi \rangle. \quad (2.44)$$

Como $|\phi\rangle$ é auto-ket de \widehat{H}_o , podemos escrever:

$$f(\mathbf{k}', \mathbf{k}) = -2\pi^2 \frac{2m}{\hbar^2} \langle \mathbf{k}' | \widehat{T} | \mathbf{k} \rangle. \quad (2.45)$$

Dessa forma observa-se da equação (2.45) que, para determinar $f(\mathbf{k}', \mathbf{k})$, basta conhecer os elementos de matriz do operador de transição \widehat{T} . Usando a relação (2.42) de forma iterativa, obtemos:

$$\widehat{T} = \widehat{V} + \widehat{V} \frac{1}{E - \widehat{H}_o + i\varepsilon} \widehat{V} + \widehat{V} \frac{1}{E - \widehat{H}_o + i\varepsilon} \widehat{V} \frac{1}{E - \widehat{H}_o + i\varepsilon} \widehat{V} + \dots \quad (2.46)$$

que, substituindo em (2.45), permite escrever:

$$f(\mathbf{k}', \mathbf{k}) = \sum_{n=1}^{\infty} f^{(n)}(\mathbf{k}', \mathbf{k}), \quad (2.47)$$

onde n é o número de vezes que o operador \widehat{V} aparece no termo da expansão (2.46).

Por exemplo,

$$f^{(1)}(\mathbf{k}', \mathbf{k}) = -\frac{1}{4\pi} (2\pi)^3 \frac{2m}{\hbar^2} \langle \mathbf{k}' | \widehat{V} | \mathbf{k} \rangle \quad (2.48)$$

e

$$f^{(2)}(\mathbf{k}', \mathbf{k}) = -\frac{1}{4\pi} (2\pi)^3 \frac{2m}{\hbar^2} \langle \mathbf{k}' | \widehat{V} \frac{1}{E - \widehat{H}_o + i\varepsilon} \widehat{V} | \mathbf{k} \rangle. \quad (2.49)$$

A equação acima, quando escrita na representação das coordenadas, resulta na equação (2.38).

2.1.4 Método das Ondas Parciais

O método de ondas parciais[1, 2], também conhecido como método de expansão em único centro foi, de acordo com Newton [37], primeiro aplicado ao problema do espalhamento quântico por Faxén e Holtzmark em 1927, e continua sendo de grande uso na teoria quântica de colisões. O objetivo deste método é converter a equação diferencial parcial

$$\left[\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad (2.50)$$

em um conjunto de equações diferenciais ordinárias, cujas técnicas de solução são bem conhecidas. Na prática, para qualquer potencial central $V(r)$ é muito mais simples resolver o problema do espalhamento obtendo as soluções da equação radial. Por outro lado, quando o potencial não é central, a equação integral (2.5) é utilizada como ponto de partida de soluções iterativas ou variacionais.

A expansão em ondas parciais é de fato uma expansão da função de onda de espalhamento num conjunto completo de funções base. Neste caso, as funções harmônicas generalizadas, adaptadas à simetria, são utilizadas como base da expansão e as funções radiais servem como coeficientes da expansão. Estas funções são convenientes porque, com a separação da parte radial da parte angular é mais fácil adaptá-las à simetria do alvo, e melhor tratar a dependência angular da função de espalhamento. Outro motivo é a obtenção de uma base física para o truncamento destas expansões (l_{max} , m_{max}) pois suas componentes estão ligadas diretamente com o momento angular do sistema.

Nas subsecções anteriores notamos os auto-kets de \hat{H}_o como $|\phi\rangle \equiv |\mathbf{k}\rangle$ o que, na representação das coordenadas, nos dá:

$$\langle \mathbf{x} | \phi \rangle = \langle \mathbf{x} | \mathbf{k} \rangle = \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}}. \quad (2.51)$$

Esses auto-kets correspondem ao conjunto de observáveis compatíveis $(\hat{P}_x, \hat{P}_y, \hat{P}_z)$, ou \hat{H}_o e dois \hat{P}_i . É possível considerar outro conjunto de observáveis compatíveis para a

partícula livre dado por $(\widehat{H}_o, \widehat{\mathbf{L}}_2, \widehat{L}_z)$. As funções associadas com os auto-kets desse conjunto de observáveis chamaremos de ondas esféricas e denotaremos por $|E, l, m\rangle$, com relações de ortogonalidade e completeza dadas por:

$$\langle E', l', m' | E, l, m \rangle = \delta(E - E')\delta(l - l')\delta(m - m') \quad (2.52)$$

e

$$\sum_l \sum_m \int dE |E, l, m\rangle \langle E, l, m| = \mathbf{1}. \quad (2.53)$$

Vamos determinar os auto-estados de \widehat{H}_o na representação $\{|E, l, m\rangle\}$. Para isto, utiliza-se a equação de Schrödinger:

$$\widehat{H}_o |E, l, m\rangle = E |E, l, m\rangle. \quad (2.54)$$

Escrevendo essa equação em coordenadas esféricas ⁴, tem-se:

$$\widehat{H}_o [r, \theta, \phi] \langle r, \theta, \phi | E, l, m \rangle = E \langle r, \theta, \phi | E, l, m \rangle \quad (2.55)$$

ou

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r\theta\phi}^2 \langle r, \theta, \phi | E, l, m \rangle = E \langle r, \theta, \phi | E, l, m \rangle, \quad (2.56)$$

resultando:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2} \left(\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \right] \langle r, \theta, \phi | E, l, m \rangle = E \langle r, \theta, \phi | E, l, m \rangle. \quad (2.57)$$

Para determinar o estado $\langle r, \theta, \phi | E, l, m \rangle$ utiliza-se o método de separação de variáveis, ou seja:

$$\langle r, \theta, \phi | E, l, m \rangle = R(r)\eta(\theta, \phi). \quad (2.58)$$

Substituindo (2.58) em (2.55), obtemos

$$\langle r, \theta, \phi | E, l, m \rangle = c_l j_l(kr) Y_l^m(\theta, \phi), \quad (2.59)$$

⁴no que segue nesta seção usaremos ϕ para indicar um dos ângulos das coordenadas esféricas.

onde $c_l = \frac{i^l}{\hbar} \sqrt{\frac{2mk}{\pi}}$, $j_l(kr)$ são as funções de Bessel, e $Y_l^m(\theta, \phi)$ são os harmônicos esféricos. Podemos escrever o ket $|E, l, m\rangle$ na representação dos \mathbf{k} , ou seja:

$$\langle \mathbf{k} | E, l, m \rangle = \frac{\hbar}{\sqrt{mk}} \delta \left(E - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) Y_l^m(\hat{\mathbf{k}}). \quad (2.60)$$

Os estados $|\mathbf{k}\rangle$ representam o conjunto base das ondas planas, e $|E, l, m\rangle$ representa o conjunto base de ondas esféricas. Na sequência vamos explorar a base de ondas esféricas no processo de espalhamento. Para isto consideremos que o potencial $\hat{V} \neq 0$ é esféricamente simétrico. Da relação entre o operador de transição \hat{T} e o potencial \hat{V} dada por (2.39) segue que, neste caso, o operador \hat{T} comuta com \hat{L}^2 e \hat{L}_z e portanto é um operador escalar [36].

Sendo \hat{T} um operador escalar e usando o Teorema de Wigner-Eckart [3], para $\hat{T}_o^{(o)} = \hat{S}$, teremos:

$$\langle \alpha', j', m' | \hat{S} | \alpha, j, m \rangle = \delta_{jj'} \delta_{mm'} \frac{\langle \alpha', j' | | \hat{S} | | \alpha, j \rangle}{\sqrt{2l+1}}. \quad (2.61)$$

Usando a base $\{|E, l, m\rangle\}$, o operador de transição \hat{T} terá elementos de matriz:

$$\langle E', l', m' | \hat{T} | E, l, m \rangle = T_l(E) \delta_{ll'} \delta_{mm'}, \quad (2.62)$$

onde

$$T_l(E) = \frac{\langle E', l' | | \hat{S} | | E, l \rangle}{\sqrt{2l+1}}. \quad (2.63)$$

Usando o resultado (2.63) em $f(\mathbf{k}', \mathbf{k})$ dada por (2.45), temos:

$$\begin{aligned} f(\mathbf{k}', \mathbf{k}) &= -\frac{1}{4\pi} (2\pi)^3 \frac{2m}{\hbar^2} \langle \mathbf{k}' | \hat{T} | \mathbf{k} \rangle \\ &= \frac{1}{4\pi} (2\pi)^3 \frac{2m}{\hbar^2} \sum_{l,m} \sum_{l',m'} \int dE dE' \langle \mathbf{k}' | E', l', m' \rangle \langle E', l', m' | T | E, l, m \rangle \langle E, l, m | \mathbf{k} \rangle \\ &= -\frac{1}{4\pi} (2\pi)^3 \frac{2m}{\hbar^2} \sum_l \sum_m T_l(E) \Big|_{E=\frac{\hbar^2 k^2}{2m}} Y_l^m(\hat{\mathbf{k}}') Y_l^{m*}(\hat{\mathbf{k}}), \end{aligned} \quad (2.64)$$

onde se usou a relação de completeza (2.53). Tomando \mathbf{k} na direção positiva do eixo z de um sistema de coordenadas, e θ o ângulo entre \mathbf{k} e \mathbf{k}' , segue que (ver figura 2.3):

$$Y_l^{m*}(\hat{\mathbf{k}}) = Y_l^{m*}(\theta = 0, \phi) \delta_{m0} = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \delta_{m0}. \quad (2.65)$$

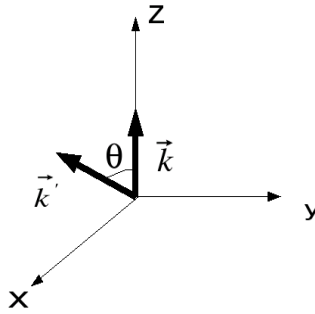


Figura 2.3: Orientação dos vetores de onda \mathbf{k} e \mathbf{k}'

Usando (2.65) em (2.64), e notando que $Y_l^m(\hat{\mathbf{k}}') = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos\theta)$, após efetuar em (2.64) a soma em m , obtemos:

$$f(\mathbf{k}', \mathbf{k}) = \sum_l (2l+1) f_l(k) P_l(\cos\theta), \quad (2.66)$$

onde introduzimos a amplitude de onda parcial dada por:

$$f_l(k) = -\frac{\pi T_l(E)}{k}. \quad (2.67)$$

A equação (2.66) representa a amplitude de espalhamento usando a base $|E, l, m\rangle$ (base de ondas esféricas). Outra questão relevante é analisar o comportamento da função de espalhamento $\langle \mathbf{x} | \psi^{(+)} \rangle$ a grande distância, usando esta base. Então, temos de (2.24):

$$\langle \mathbf{x} | \psi^{+} \rangle \xrightarrow{r \text{ grande}} \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \left[e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} + \frac{e^{ikr}}{r} f(\mathbf{k}', \mathbf{k}) \right]. \quad (2.68)$$

Usando a expansão de onda plana em termos de harmônicos esféricos e funções de Bessel, temos:

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} = 4\pi \sum_l \sum_m i^l j_l(kr) Y_l^m(\hat{\mathbf{k}}') Y_l^{m*}(\hat{\mathbf{k}}) \quad (2.69)$$

o que, com $Y_l^m(\hat{\mathbf{k}}') = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos\theta)$ e efetuando a soma em m , resulta em:

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} = \sum_l i^l j_l(kr)(2l+1)P_l(\cos\theta). \quad (2.70)$$

Lembrando que a função de Bessel tem um comportamento assintótico dado por:

$$j_l(kr) \xrightarrow{r \text{ grande}} \frac{e^{i(kr-l\frac{\pi}{2})} - e^{-i(kr-l\frac{\pi}{2})}}{2ikr}, \quad (2.71)$$

a função $\langle \mathbf{x} | \psi^{(+)} \rangle$ fica:

$$\langle \mathbf{x} | \psi^{(+)} \rangle \xrightarrow{r \text{ grande}} \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \sum_l \frac{(2l+1)P_l(\cos\theta)}{2ik} \left[\frac{e^{ikr}}{r} (1 + 2ikf_l(k)) - \frac{e^{-i(kr-l\pi)}}{r} \right]. \quad (2.72)$$

Analisando a relação acima notamos que, no caso do centro espalhador estar ausente, isto é, $\hat{V} = 0$, e lembrando que $f_l(k)$ depende de \hat{V} temos, para cada l , a onda plana como a soma de uma onda esférica "outgoing" $\left(\frac{e^{ikr}}{r}\right)$ e uma onda esférica "incoming" $\left(-\frac{e^{-i(kr-l\pi)}}{r}\right)$. No caso de $\hat{V} \neq 0$ o coeficiente da onda "outgoing" será alterado de forma que

$$1 \longrightarrow (1 + 2ikf_l(k)), \quad (2.73)$$

sendo que a onda "incoming" não será alterada.

2.2 Espalhamento por alvo Molecular

Na seção (2.1) consideramos, como uma forma de introduzir conceitos da teoria de colisões, o espalhamento de um elétron por um potencial local. Este é o processo de espalhamento elástico que tem sido utilizado como uma aproximação simples para o espalhamento de elétrons por átomos [38]. Consideremos agora o caso geral de um processo de espalhamento entre um elétron e um alvo molecular, com N elétrons e M núcleos. A equação de Schrödinger independente do tempo que descreve esse sistema é dada como:

$$\hat{H}\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N; x) = E\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N; x), \quad (2.74)$$

onde E é a energia total do sistema, e $(x_1, x_2, \dots, x_N; x)$ representa as coordenadas espaciais e de spin dos elétrons da molécula, e do elétron de espalhamento (x). O Hamiltoniano \hat{H} é dado (em unidades atômicas) por:

$$\hat{H} = \hat{H}_{mol} - \frac{1}{2}\nabla^2 + \sum_A^M \hat{V}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|) + \sum_i^N \hat{V}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \quad (2.75)$$

onde $-\frac{1}{2}\nabla^2$ é o operador energia cinética do elétron de espalhamento, $\hat{V}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|)$ é o potencial de interação entre o elétron de espalhamento e o núcleo A, $\hat{V}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|)$ é o potencial de interação entre o elétron de espalhamento e o i -ésimo elétron do alvo, e \hat{H}_{mol} é o Hamiltoniano do alvo dado por:

$$\hat{H}_{mol} = \sum_{A=1}^M \left[-\frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{B<A} \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|} \right] + \sum_j \left[-\frac{1}{2} \nabla_j^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{jA}} + \sum_{l<j} \frac{1}{r_{jl}} \right]. \quad (2.76)$$

Nessa expressão, o primeiro termo representa o operador de energia cinética nuclear, o segundo o operador de energia potencial repulsiva núcleo-núcleo, o terceiro termo é o operador de energia cinética eletrônica, o quarto termo é o operador referente à atração elétron-núcleo, e o quinto termo é o operador da energia potencial repulsiva elétron-elétron.

Utilizando a aproximação de Born-Oppenheimer [15], que se baseia no fato da razão entre as massas do elétron e do núcleo ser suficientemente pequena de forma que os núcleos não acompanham a rápida mudança da posição dos elétrons e podem ser considerados fixos, a equação (2.76) fica:

$$\hat{H}_{mol} = \sum_j \left[-\frac{1}{2} \nabla_j^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{jA}} + \sum_{l < j} \frac{1}{r_{jl}} \right], \quad (2.77)$$

onde $r_{jA} = |\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_A|$, e $r_{jl} = |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_l|$. Reescrevendo a equação (2.77), temos:

$$\hat{H}_{mol} = \sum_j \left[\hat{h}(\mathbf{r}_j) + \sum_{l < j} \hat{g}(\mathbf{r}_{jl}) \right], \quad (2.78)$$

onde $\hat{h}(\mathbf{r}_j)$ é o operador a um elétron contendo a energia cinética do j-ésimo elétron e sua interação com os núcleos, e $\hat{g}(\mathbf{r}_{jl})$ é a interação entre o j-ésimo e o l-ésimo elétron.

O Hamiltoniano molecular satisfaz a equação de autovalor:

$$\hat{H}_{mol}|\Phi\rangle = \varepsilon|\Phi\rangle, \quad (2.79)$$

onde $|\Phi\rangle$ e ε são, respectivamente, o vetor de estado e a energia do alvo. Voltando à equação (2.74), $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N; x)$ é a função de estado do sistema elétron-alvo e podemos expressá-la como um produto anti-simetrizado, isto é:

$$|\Psi\rangle = \hat{A} \{ |\Phi\rangle \otimes |\psi\rangle \}, \quad (2.80)$$

sendo $|\psi\rangle$ a função de onda espalhada.

A função de estado (2.80) satisfaz a equação de Schrödinger (2.74), ou seja:

$$\hat{H} \left[\hat{A} \{ |\Phi\rangle \otimes |\psi\rangle \} \right] = E \hat{A} \{ |\Phi\rangle \otimes |\psi\rangle \}. \quad (2.81)$$

Definindo em (2.75):

$$\hat{V} = \sum_A^M \hat{V}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|) + \sum_i^N \hat{V}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i). \quad (2.82)$$

e substituindo na equação (2.81), obtemos:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \widehat{H}_{mol} + \widehat{V} \right] \widehat{A} \{ |\Phi\rangle \otimes |\psi\rangle \} = E \widehat{A} \{ |\Phi\rangle \otimes |\psi\rangle \}. \quad (2.83)$$

Projetando a equação acima no espaço dos vetores de estado do alvo, isto é, multiplicando à esquerda por $\langle \Phi |$, obtém-se:

$$\begin{aligned} \langle \Phi | \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 \right) \widehat{A} \{ |\Phi\rangle \otimes |\psi\rangle \} + \langle \Phi | \widehat{H}_{mol} \widehat{A} \{ |\Phi\rangle \otimes |\psi\rangle \} + \langle \Phi | \widehat{V} \widehat{A} \{ |\psi\rangle \otimes |\psi\rangle \} \\ = E \langle \Phi | \widehat{A} \{ |\Phi\rangle \otimes |\psi\rangle \} \end{aligned} \quad (2.84)$$

e, integrando em todas coordenadas, lembrando que $|\Phi\rangle$ é autovetor de \widehat{H}_{mol} com autovalor ε , chega-se a:

$$(\nabla^2 + k^2)|\psi\rangle = \widehat{U}|\psi\rangle, \quad (2.85)$$

onde

$$k^2 = 2E - 2\varepsilon \quad (2.86)$$

e

$$\widehat{U}|\psi\rangle = \langle \Phi | \widehat{V} \widehat{A} \{ |\Phi\rangle \otimes |\psi\rangle \}. \quad (2.87)$$

O potencial \widehat{U} é o potencial na aproximação *estático-troca* e é composto de duas partes, ou seja:

$$\widehat{U} = 2V^S + 2V^T. \quad (2.88)$$

onde V^S e V^T são conhecidos, respectivamente, como potencial estático e potencial de troca. A aproximação estático-troca leva em consideração somente as interações estática e de troca do elétron espalhado com a molécula, cuja densidade de carga permanece inalterada durante o processo de colisão, não levando em conta os efeitos de polarização e correlação entre os elétrons do alvo.

A equação (2.85) é equivalente à equação de Lippmann-Schwinger e, assim, podemos escrever:

$$|\psi^{(\pm)}\rangle = |\phi\rangle + \widehat{G}_0^{(\pm)} \widehat{U} |\psi^{(\pm)}\rangle, \quad (2.89)$$

onde \widehat{G}_0 é a função de Green de partícula livre, $|\phi\rangle$ é o vetor de estado da partícula livre e $|\psi^{(\pm)}\rangle$ representa a solução de espalhamento, emergente (+) ou convergente (-).

Da equação (2.89), dependendo do tipo de função que descreve o alvo, podemos obter diferentes expressões para o potencial de interação \widehat{U} ; utilizando a aproximação Hartree-Fock para descrever o alvo obtemos, na forma integral, os potenciais:

$$\widehat{V}_{HF}^S(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n \left(2 \int dr' \frac{\varphi_i(\mathbf{r})\varphi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - R_A|} \right) \psi(\mathbf{r}) \quad (2.90)$$

e

$$\widehat{V}_{HF}^T(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n \left(2 \int dr' \frac{\varphi_i(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (2.91)$$

onde φ_i são spin orbitais que compõem $|\Phi\rangle$, e $\widehat{U} = 2\widehat{V}_{HF}^S + 2\widehat{V}_{HF}^T$.

2.3 Método Variacional Iterativo de Schwinger (SVIM)

Vários métodos [1, 2, 16, 39] têm sido desenvolvidos para resolver a equação do espalhamento (2.1) na forma diferencial, ou na forma integral, Eq.(2.5). Utilizamos neste trabalho o método baseado no princípio variacional, o Método Variacional Iterativo de Schwinger (SVIM), aplicado à equação integral do espalhamento. O SVIM foi desenvolvido por McKoy e colaboradores [40], e inicialmente idealizado para determinar as funções de onda de um elétron do contínuo sob a influência de um potencial estático-troca de átomos e íons atômicos. Este método foi posteriormente aplicado com sucesso para determinar seções de choque de fotoionização e também espalhamento elástico de elétron por moléculas lineares na aproximação estático-troca, sendo hoje amplamente usado em processos de colisão elétron-molécula.

2.3.1 Princípio Variacional de Schwinger

Podemos escrever a equação (2.26), que representa a amplitude de espalhamento, nas formas:

$$f(\mathbf{k}', \mathbf{k}) = -2\pi^2 \langle \phi_{k'} | \widehat{U} | \psi_k^{(+)} \rangle \quad (2.92)$$

e

$$f(\mathbf{k}', \mathbf{k}) = -2\pi^2 \langle \psi_{k'}^{(-)} | \widehat{U} | \phi_k \rangle, \quad (2.93)$$

onde \widehat{U} é dado por $\frac{2m\widehat{V}}{\hbar^2}$. Da equação de Lippmann-Schwinger (2.89), tem-se

$$|\phi_k\rangle = |\psi_k^{(+)}\rangle - \widehat{G}_0 \widehat{U} |\psi_k^{(+)}\rangle \quad (2.94)$$

que, substituindo na eq.(2.93), resulta:

$$f(\mathbf{k}', \mathbf{k}) = -2\pi^2 \left[\langle \psi_{k'}^{(-)} | \widehat{U} | \psi_k^{(+)} \rangle - \langle \psi_{k'}^{(-)} | \widehat{U} \widehat{G}_0 \widehat{U} | \psi_k^{(+)} \rangle \right]. \quad (2.95)$$

Consideremos o funcional para a amplitude de espalhamento:

$$[f] = -2\pi^2 \left[\langle \phi_{k'} | \widehat{U} | \psi_k^{(+)} \rangle + \langle \psi_{k'}^{(-)} | \widehat{U} | \phi_k \rangle - \langle \psi_{k'}^{(-)} | \widehat{U} - \widehat{U} \widehat{G}_0 \widehat{U} | \psi_k^{(+)} \rangle \right]. \quad (2.96)$$

Das expressões (2.92), (2.93) e (2.95) segue que a expressão acima é uma representação correta da amplitude de espalhamento. Impondo-se que $\delta[f] = 0$ para uma variação arbitrária do bra $\langle \psi_{k'}^{(-)} |$ e do ket $|\psi_k^{(+)}\rangle$, obtém-se que a equação de Lippmann-Schwinger (2.89) para essas funções é a condição necessária de extremo do funcional $[f]$. A equação (2.96) é chamada de forma bilinear do funcional de Schwinger.

Podemos obter uma outra expressão para o funcional $[f]$ por uma escolha de kets e bras tal que:

$$|\psi_k^{(+)}\rangle \longrightarrow A |\psi_k^{(+)}\rangle \quad (2.97)$$

$$\langle \psi_{k'}^{(-)} | \longrightarrow B \langle \psi_{k'}^{(-)} |, \quad (2.98)$$

onde A e B são parâmetros variacionais. Substituindo essas expressões na equação (2.96), temos

$$[f] = 2\pi^2 \left[A \langle \phi_{k'} | \widehat{U} | \psi_k^{(+)} \rangle + B \langle \psi_{k'}^{(-)} | \widehat{U} | \phi_k \rangle - AB \langle \psi_{k'}^{(-)} | \widehat{U} - \widehat{U} \widehat{G}_0 \widehat{U} | \psi_k^{(+)} \rangle \right] \quad (2.99)$$

e, variando $[f]$ com respeito a A e B , ou seja:

$$\frac{\partial [f]}{\partial A} = 0 \quad (2.100)$$

e

$$\frac{\partial [f]}{\partial B} = 0, \quad (2.101)$$

obtemos:

$$[f] = -2\pi^2 \frac{\langle \phi_{k'} | \widehat{U} | \psi_k^{(+)} \rangle \langle \psi_{k'}^{(-)} | \widehat{U} | \phi_k \rangle}{\langle \psi_{k'}^{(-)} | \widehat{U} - \widehat{U} \widehat{G}_0 \widehat{U} | \psi_k^{(+)} \rangle}. \quad (2.102)$$

A equação acima é conhecida como a forma fracionária do funcional de Schwinger. A equação (2.45) nos dá a amplitude de espalhamento em função da matriz de transição e assim o funcional para a matriz de transição pode ser escrito como:

$$[T] = -\frac{[f]}{2\pi^2}, \quad (2.103)$$

ou seja,

$$[T] = \langle \phi_{k'} | \widehat{U} | \psi_k^{(+)} \rangle + \langle \psi_{k'}^{(-)} | \widehat{U} | \phi_k \rangle - \langle \psi_{k'}^{(-)} | \widehat{U} - \widehat{U} \widehat{G}_0 \widehat{U} | \psi_k^{(+)} \rangle \quad (2.104)$$

e

$$[T] = \frac{\langle \phi_{k'} | \widehat{U} | \psi_k^{(+)} \rangle \langle \psi_{k'}^{(-)} | \widehat{U} | \phi_k \rangle}{\langle \psi_{k'}^{(-)} | \widehat{U} - \widehat{U} \widehat{G}_0 \widehat{U} | \psi_k^{(+)} \rangle}. \quad (2.105)$$

Então, a equação de Lippmann-Schwinger é também uma condição para que $\delta[T] = 0$. Expresso de outra forma, o funcional $[T]$ dá o valor exato da matriz T quando são usadas as funções de estado $|\psi_k^{(\pm)}\rangle$ exatas, e é estacionário para variações arbitrárias de $\langle \psi_{k'}^{(-)} |$ e $|\psi_k^{(+)}\rangle$, isto é,

$$\delta [T] = 0 \quad (2.106)$$

2.3.2 O Método Iterativo

Na maioria dos cálculos para o espalhamento de elétrons por moléculas é comum expandir $\psi_k^{(+)}(\mathbf{r})$ e $\psi_{k'}^{(-)}(\mathbf{r})$ em termos de um conjunto R_0 de funções base $\{g\}$ do

elétron do contínuo, ou seja, considera-se como solução tentativa:

$$\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}(\mathbf{r}) = \sum_i b_{i,klm}(\mathbf{k}) g_i(\mathbf{r}) \quad (2.107)$$

e

$$\psi_{\mathbf{k}'}^{(-)}(\mathbf{r}) = \sum_j c_{j,klm}(\mathbf{k}') g_j(\mathbf{r}), \quad (2.108)$$

onde g_i e g_j são funções reais de quadrado integrável pertencentes a um conjunto $R_0 \equiv \{g_1, g_2, \dots, g_N\}$ definido *a priori*.

Substituindo as eqs.(2.107) e (2.108) na equação (2.104), obtemos:

$$[T]_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \sum_i b_{i,klm} \langle \phi_{\mathbf{k}'} | \widehat{U} | g_i \rangle + \sum_j c_{j,klm} \langle g_j | \widehat{U} | \phi_{\mathbf{k}} \rangle - \sum_i \sum_j b_{i,klm} c_{j,klm} \langle g_j | \widehat{U} - \widehat{U} \widehat{G}_0 \widehat{U} | g_i \rangle \quad (2.109)$$

A exigência que $[T]_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ seja estacionária em relação às variações de primeira ordem nos coeficientes $b_{i,klm}$ e $c_{j,klm}$ é dada por:

$$\frac{\partial [T]_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}}{\partial b_{i,klm}} = 0 \quad (2.110)$$

e

$$\frac{\partial [T]_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}}{\partial c_{j,klm}} = 0. \quad (2.111)$$

O resultado variacional para $[T]_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ fica:

$$[T]_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \sum_{ij} \langle \phi_{\mathbf{k}'} | \widehat{U} | g_i \rangle [D]_{ij}^{-1} \langle g_j | \widehat{U} | \phi_{\mathbf{k}} \rangle, \quad (2.112)$$

onde

$$[D]_{ij}^{-1} = \langle g_j | \widehat{U} - \widehat{U} \widehat{G}_0 \widehat{U} | g_i \rangle. \quad (2.113)$$

A equação (2.112) é análoga à equação (2.105) usando as funções base $\{g_i\}$.

Uma das formas de utilizar esta formulação é considerar apenas o valor principal [41] da função de Green e da função de espalhamento, ou seja:

$$|\psi^{(P)}\rangle = |\phi\rangle + \widehat{G}_0^{(P)} \widehat{U} |\psi^{(P)}\rangle. \quad (2.114)$$

Define-se uma matriz K (real), conhecida como matriz de reatância, dada por:

$$[K]_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \sum_{ij} \langle \phi_{\mathbf{k}'} | \widehat{U} | g_i \rangle [D^{(P)}]_{ij}^{-1} \langle g_j | \widehat{U} | \phi_{\mathbf{k}} \rangle, \quad (2.115)$$

com

$$[D^{(P)}]_{ij}^{-1} = \langle g_j | \widehat{U} - \widehat{U} \widehat{G}_0^{(P)} \widehat{U} | g_i \rangle, \quad (2.116)$$

em termos da qual a matriz T complexa [2] é escrita como:

$$T = \frac{-2iK}{1 - iK}. \quad (2.117)$$

Tendo determinado as matrizes K e T com o uso do conjunto de funções R_0 , nota-se que tanto a função de onda $\psi_k^{(\pm)}(\mathbf{r})$ como essas matrizes dependerão de uma escolha adequada das funções base $\{g_i\}$.

Uma forma de diminuir a importância das funções base escolhidas é utilizar um procedimento iterativo. Por esse processo, após a primeira iteração, aumenta-se o conjunto base R_0 com a inclusão do conjunto:

$$S_0 = \left\{ \psi_{k,l_1,m_1}^{R_0}(\mathbf{r}), \psi_{k,l_2,m_2}^{R_0}(\mathbf{r}), \dots, \psi_{k,l_p,m_p}^{R_0}(\mathbf{r}) \right\}, \quad (2.118)$$

que é obtido usando a equação de Lippmann-Schwinger:

$$|\psi^{(\pm)}\rangle = |\phi\rangle + \widehat{G}_0 \widehat{T} |\phi\rangle, \quad (2.119)$$

onde T é a matriz determinada com o conjunto $\{g_i\}$ e usa-se a expansão em ondas parciais da função de onda da iteração inicial; l_p e m_p são os valores máximos de l e m , usados nesta expansão.

Com o novo conjunto $R_1 = R_0 \cup S_0$, considera-se uma nova função de onda tentativa $\psi^{(\pm)}(\mathbf{r})$ expandida nessa base R_1 , resolve-se a equação de Lippmann-Schwinger com $T^{(R_1)}$ e determina-se uma nova estimativa para $\psi^{(\pm)}(\mathbf{r})$ com componentes em ondas parciais dada por:

$$S_1 = \left\{ \psi_{k,l_1,m_1}^{R_1}(\mathbf{r}), \psi_{k,l_2,m_2}^{R_1}(\mathbf{r}), \dots, \psi_{k,l_p,m_p}^{R_1}(\mathbf{r}) \right\}. \quad (2.120)$$

Considera-se, então, o conjunto de funções base $R_2 = R_0 \cup S_1$, com o qual determina-se uma nova função $\psi^{(\pm)}(\mathbf{r})$ e prossegue-se o processo até que um critério de convergência pré-estabelecido seja atingido. É interessante notar que este critério pode ser tanto sobre a função de onda quanto sobre a matriz de espalhamento, e que a função de onda assim determinada é solução da equação de Lippmann-Schwinger para um potencial $\widehat{U} = \frac{2m}{\hbar^2}\widehat{V}$, sendo o elemento da matriz K dado por:

$$[K]_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \sum_{ij} \langle \phi_{k'} | \widehat{U} | g_i \rangle [D^{(P)}]_{ij}^{-1} \langle g_j | \widehat{U} | \phi_k \rangle, \quad (2.121)$$

onde $\{g_i\}$ são os elementos base no conjunto $R_n = R_0 \cup S_{n-1}$.

O procedimento iterativo que descrevemos, juntamente com o princípio variacional de Schwinger é denominado de Método Variacional Iterativo de Schwinger (SVIM) [42].

2.4 Seção de Choque

Os resultados experimentais dos processos de colisão são usualmente expressos em termos da seção de choque. A seção de choque num processo de espalhamento elétron-molécula é definida como a razão do número de elétrons espalhados por unidade de tempo, no respectivo ângulo sólido, pelo fluxo de elétrons incidentes [2]. Experimentalmente utiliza-se a técnica dos feixes cruzados, onde se considera um feixe colimado de elétrons que incide perpendicularmente sobre um feixe colimado de moléculas, e os elétrons espalhados são registrados por um detector, como mostra a figura (2.4).

Assim, temos a expressão para a seção de choque diferencial dada por:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{dN_d}{\eta_i n_i d\Omega} = |f(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i)|^2, \quad (2.122)$$

onde σ representa a seção de choque. Como na experiência de feixes cruzados há uma distribuição ao acaso das orientações moleculares e uma simetria dos elétrons espalhados em relação ao eixo de incidência dos elétrons, a seção de choque é função apenas de θ , sendo usualmente notada por $\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega}$.

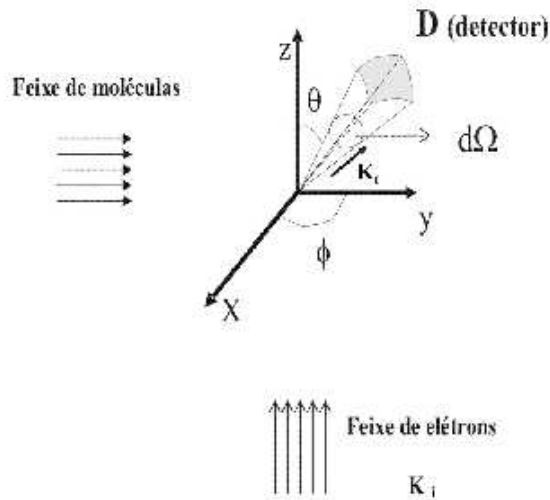


Figura 2.4: Técnica de feixes cruzados para determinação experimental da Seção de Choque.

Na expressão (2.122) N_d representa o número de partículas no detector, η_i é o fluxo de partículas incidentes, n_t é o número de centros espalhadores, $d\Omega$ é o ângulo sólido infinitesimal em torno da direção do detector, e $f(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i)$ é a amplitude de espalhamento. Esta amplitude é dada pela equação (2.26) ou sua forma equivalente (2.92), i. é,

$$|f(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i)| = -2\pi^2 T_{fi}, \quad (2.123)$$

em que T é a matriz de transição definida anteriormente. Outra grandeza usada no estudo de colisões é a seção de choque integral ou total, expressa como:

$$\sigma_t = \int \frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} d\Omega. \quad (2.124)$$

Neste trabalho calculamos a seção de choque diferencial no espalhamento elástico de elétrons por moléculas, usando a Base Universal para descrever o alvo. O tratamento teórico, como vimos na seção (2.2), é desenvolvido usando a aproximação dos núcleos fixos para a descrição do alvo.

Capítulo 3

Base Universal

Uma forma de determinar orbitais moleculares é por meio de cálculos *ab initio*, os quais podem ser sistematicamente aplicados tanto para moléculas orgânicas como inorgânicas. Nesses métodos, uma das formas de expressar tais orbitais é usando a combinação linear de orbitais-atômicos (LCAO-MO) [43]. Tal procedimento utiliza um conjunto base $\{\chi\}$, em termos do qual escreve-se:

$$\varphi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \chi_{\mu}, \quad (3.1)$$

onde φ_i representa o orbital molecular, χ_{μ} representa um elemento (orbital atômico) do conjunto base que será utilizado para tal descrição e $c_{\mu i}$ são os coeficientes da expansão.

Os conjuntos de funções base foram desenvolvidos de forma sistemática, entre outros por Pople [44], Dunning [18] e Huzinaga [45], e têm sido extensivamente usados para o estudo de propriedades de uma grande variedade de moléculas. Atualmente há um grande número de bases conhecidas e podemos citar, por exemplo de forma hierárquica, o conjunto base mínima *STO-3G* (Orbitais Tipo Slater expandidos em três Gaussianas), prosseguindo com a base *4-31G*, a qual efetivamente dobra o número de funções da camada de valência, a base *6-31G** que adiciona funções tipo *d* para átomos pesados e, finalmente, a base *6-31G*** que adiciona funções tipo *d* para átomos

pesados e funções tipo p para hidrogênio [17]. Estas bases vêm sendo frequentemente utilizadas no estudo de estrutura eletrônica, teoria de espalhamento e outros campos na área de Física Atômica e Molecular, sendo sua escolha determinada, em parte, pelo processo físico que se pretende estudar; para realizar um cálculo exato, por exemplo no estudo de efeitos de correlação eletrônica, deve-se utilizar conjuntos base moderadamente grandes. A flexibilidade destas bases cresce quando são estendidas e, em contrapartida, a dificuldade para otimizar os expoentes orbitais torna-se maior. Na realidade, a estabilidade completa destas bases é sempre aproximada. Entretanto, é possível adicionar funções a um dado conjunto base de forma a obter-se um conjunto de funções que possa ser transferido de um sistema a outro sem olhar quais são os átomos componentes do sistema ou o meio em que ele se situa [31, 33]. É com base nessas considerações que foi introduzido o conceito de conjunto Base Universal. Esta base, em relação às outras, não é otimizada com respeito a uma grandeza física específica sendo em princípio, portanto, aplicável a qualquer propriedade molecular; sua aplicação a cálculos de energia total, por exemplo, tem mostrado ótimos resultados em comparação com bases conhecidas otimizadas [19]. A Base Universal, no entanto, ainda não foi usada em problemas de espalhamento, sendo esse nosso objetivo na presente dissertação.

Por uma questão de completeza este capítulo trata da Base Universal e de duas das bases comumente usadas em Física Atômica e Molecular, e está organizado da seguinte forma: na primeira seção apresentaremos o conjunto base $STO-3G$; na segunda seção a base $4-31G$ também conhecida como DZV e, na última seção, a Base Universal.

3.1 Conjunto Base Mínima: $STO-3G$

O conjunto base $STO-3G$ é usado como um conjunto base mínima [17]. Esta base possui um número pequeno de funções por átomo para descrever os orbitais atômicos ocupados. Usualmente considera-se $1s$, $2s$ e $2p$, isto é, cinco funções como base

mínima para as moléculas envolvendo átomos da segunda linha da tabela periódica, por exemplo. Especificamente o conjunto base mínima consiste de uma função para os átomos H e He , cinco funções de Li a Ne , nove funções de Na a Ar , treze funções para K e Ca , dezoito funções de Sc a Kr , ..., etc. Apesar desta base ser pequena, ela conduz a resultados qualitativamente corretos para estudos de estrutura eletrônica.

A sigla *STO-NG* significa que cada orbital do tipo Slater (*STO*) é expresso como uma combinação linear de N funções Gaussianas otimizadas, de forma que a combinação reproduza o orbital tipo Slater de interesse, ou seja, uma base *STO-NG* usa contrações de N Gaussianas primitivas para expressar cada função do tipo Slater.

3.2 Conjunto Base DZV

Um conjunto base mínima tem uma flexibilidade variacional limitada. Uma forma para melhorar essa característica é utilizar duas funções para cada função da base mínima: é o caso do conjunto base *Double Zeta*. O melhor expoente para cada uma das funções, nesse caso, situa-se geralmente acima e abaixo do expoente otimizado considerando a base mínima.

O conjunto base *DZV* não é exatamente uma base *Double Zeta*, já que somente as funções da camada de valência são duplicadas e as funções da camada interna ficam inalteradas. Isto pode ser chamado de conjunto de camada de valência “quebrada”. A justificativa para essa “quebra” é que a camada interna pouco contribui para as propriedades químicas e usualmente pouco varia de molécula para molécula. A “não quebra” das funções da camada interna tem algum efeito na energia total, mas um pequeno efeito no momento de dipolo, potencial de ionização, densidade de cargas e energia de dissociação, por exemplo [17]. A base então consiste de duas funções para H e He , nove funções de Li a Ne , treze funções de Na a Ar , ..., etc. Um exemplo de base *DZV* é a *4-31G* cujas funções base de valência são construídas pela contração de três funções Gaussianas primitivas (denominadas funções de valência internas) e

uma Gaussianiana primitiva (denominada função de valência externa), sendo as funções da camada interna contraídas de quatro Gaussianas primitivas. Especificamente, do átomo de Lítio (*Li*) ao Flúor (*F*), as contrações são as seguintes:

$$\chi_{1s}(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^4 d_{j,1s} f_{1s}(\alpha_{j,1s}, \mathbf{r}) \quad (3.2)$$

$$\chi'_{2s}(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^3 d'_{j,2s} f_{1s}(\alpha'_{j,2sp}, \mathbf{r}) \quad (3.3)$$

$$\chi''_{2s}(\mathbf{r}) = f_{1s}(\alpha''_{2sp}, \mathbf{r}) \quad (3.4)$$

$$\chi'_{2p}(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^3 d_{j,2p} f_{2p}(\alpha'_{j,2sp}, \mathbf{r}) \quad (3.5)$$

$$\chi''_{2p}(\mathbf{r}) = f_{2p}(\alpha''_{2sp}, \mathbf{r}) \quad (3.6)$$

onde $d_{j,\dots}$ e α são parâmetros, e f_{1s} e f_{2p} são funções Gaussianas primitivas normalizadas. Na notação geral a contração $4\text{-}31G$ é escrita como $(8s4p/4s)/[3s2p/2s]$ já que, para o Hidrogênio, tem-se a contração de quatro funções Gaussianas do tipo s em duas funções s dadas por:

$$\chi'_{1s}(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^3 d'_{j,1s} f_{1s}(\alpha'_{j,1s}, \mathbf{r}) \quad (3.7)$$

$$\chi''_{1s}(\mathbf{r}) = f_{1s}(\alpha''_{1s}, \mathbf{r}). \quad (3.8)$$

A base $4\text{-}31G$ consiste assim de funções para camada interna, e funções ditas de camada de valência divididas em interna e externa, sendo os três tipos de funções, contrações de 4, 3 e 1 funções Gaussianas primitivas, respectivamente.

Um outro exemplo de base que possui a mesma configuração DZV é a $6\text{-}31G$: ela mantém a mesma forma contraída de $4\text{-}31G$ para as camadas de valência mas, para a camada interna, a contração é de seis funções primitivas ao invés de quatro.

Neste trabalho, utilizamos a base DZV para comparação com nossos resultados obtidos com a Base Universal. Para cada molécula usamos diferentes configurações

da base DZV , devido ao número de elétrons. Para a molécula H_2 usamos a base $(4s)/[2s]$, ou seja, quatro funções Gaussianas primitivas s contraídas em duas funções Gaussianas s . Usamos também para molécula H_2 a base de Dunning $(4s3p)/[2s3p]$ onde temos quatro funções Gaussianas primitivas s e três funções Gaussianas primitivas p contraídas em duas funções Gaussianas s e três funções Gaussianas p . Para a molécula N_2 usamos a base $(10s5p)/[3s2p]$, composta por dez funções Gaussianas primitivas s e cinco funções Gaussianas primitivas p , contraídas em três funções Gaussianas s e duas funções p . Como CO possui o mesmo número de elétrons que a molécula de N_2 utilizamos a mesma base DZV .

3.3 Base Universal

Os estudos iniciais realizados com a Base Universal foram para análise da correlação eletrônica [19]. Por volta de 1970 verificou-se que o truncamento do conjunto base era uma fonte importante de erros no estudo de estrutura eletrônica. A busca de uma boa precisão, particularmente nesses cálculos, conduziu à necessidade de um conjunto base maior e flexível. Um desses conjuntos é a Base Universal que é moderadamente grande e tem um considerável grau de flexibilidade sendo, portanto, transferível de um sistema para outro, com um pequeno prejuízo na determinação dos valores de propriedades moleculares.

Os conjuntos Base Universal são construídos por conjuntos ditos Base Temperada [22, 23], isto é, os expoentes de suas funções são escritos como uma série geométrica, sendo elas exponenciais puras ou Gaussianas puras. Em 1979, Schmidt e Ruedenberg [24] propuseram um método para estender o conjunto Base Temperada, com funções Gaussianas, a um conjunto base completo limitado, tendo este método sido adaptado para o desenvolvimento de conjuntos Base Universal atualmente em uso [30, 31, 32, 34].

Existem muitas vantagens em se utilizar o conjunto Base Universal podendo-se

citar, dentre elas: 1) no caso de moléculas diatômicas, o conjunto Base Universal pode ser composto de funções elípticas: as integrais originadas neste caso dependem somente da distância internuclear por um fator multiplicativo, o que possibilita que elas possam ser calculadas facilmente tanto para geometrias diferentes como para cargas nucleares diferentes; 2) um conjunto Base Universal é capaz de fornecer uma melhor descrição de forma uniforme para uma série de átomos e moléculas. Esta uniformidade está ilustrada, por exemplo em [26]; 3) as integrais de um elétron e de dois elétrons, usando funções Base Universal para um dado conjunto de centros nucleares, uma vez determinadas podem ser usadas em estudos subsequentes sem considerar as identidades dos átomos constituintes das moléculas; esta transferibilidade estende-se a todas as integrais originadas do cálculo da energia; 4) o conjunto Base Universal não é otimizado com respeito à energia total ou alguma outra propriedade molecular, ou seja, ele em princípio pode fornecer uma descrição uniforme de uma série de propriedades moleculares. Evidentemente para algumas propriedades particularmente sensíveis com relação a regiões espaciais pode ser necessária a modificação do conjunto Base Universal com a inclusão de funções específicas; o cálculo de polarização, por exemplo, requer a adição de funções difusas; 5) um conjunto Base Universal pode ter um grau de simetria maior que a molécula em estudo. Este maior grau de simetria pode levar a uma útil redução do número de integrais de dois elétrons a serem calculadas.

A Base Universal ainda não foi utilizada no estudo do processo de espalhamento. Na realidade, em teoria de colisões, tem-se procurado usar bases como *STO-NG* e *DZV*, por exemplo, e incluir efeitos como a correlação eletrônica do alvo, por algum outro processo. Um dos objetivos deste trabalho é empregar a Base Universal na descrição do processo de espalhamento e comparar seus resultados com outras bases já estudadas, para daí tirar algumas conclusões sobre seu uso e possíveis formas de aprimorar seu emprego no estudo deste fenômeno.

O conjunto Base Universal consiste de funções exponenciais puras ou funções

Gaussianas puras multiplicadas por harmônico esférico sólido (harmônico esférico $S_l^m(\theta, \phi)$ multiplicado por r^l), ou seja [22]:

$$\chi(k, l, m) = N_l(\varsigma_k)^{(2l+3)/4} \exp(-\varsigma_k r^p) r^l S_l^m(\theta, \phi) \quad k = 1, 2, \dots, \quad (3.9)$$

onde

$$N_l = 2^{(4l+7)/4} \pi^{-1/4} [(2l+1)!]^{-1/2}, \quad (3.10)$$

com $p = 1$ para funções exponenciais, e $p = 2$ para funções Gaussianas. Uma característica da Base Universal é que os valores do expoente ς seguem uma progressão geométrica, ou seja:

$$\varsigma_k = \alpha \beta^{k-1}, \quad k = 1, 2, \dots, M. \quad (3.11)$$

Os parâmetros α , β e M (número de funções da base) são escolhidos de acordo com as seguintes premissas:

- α tem que ser suficientemente pequeno para assegurar o valor limite dos expoentes orbitais; para o menor valor de α tem-se o orbital mais difuso que será o primeiro do conjunto base;
- β tem que ser grande o suficiente para evitar dependência linear;
- M tem que ser grande o suficiente para gerar um conjunto base completo.

A partir dos parâmetros α , β e o limite de M propostos por Wilson [19] e dados na tabela 3.1 construímos os conjuntos Base Universal usados neste trabalho :

Funções	α	β	M
1s	0,5	1,55	9
2p	1,0	1,60	6
3d	1,5	1,65	3

Tabela 3.1: Parâmetros para Base Universal

É interessante observar [26] que os parâmetros α , β e M dependem do valor de l característico do orbital e, para cada valor de l , o conjunto base torna-se completo no limite $M(l) \rightarrow \infty$, desde que $\alpha(l) \rightarrow 0$, $\beta(l) \rightarrow 1$ e $\beta(l)^M \rightarrow \infty$.

Uma notação para a Base Universal é, por exemplo $9s1p$, base que utilizamos na descrição do alvo no processo $e^- - H_2$. Esta base não é contraída; suas funções são dadas pela equação (3.9) com $p = 2$ e expoentes e coeficientes, que determinamos de forma analítica usando (3.11), dados na tabela (3.2).

Funções	Expoente	Coeficientes
$1s$	0,500000000	1
$2s$	0,775000000	1
$3s$	1,201250000	1
$4s$	1,861937500	1
$5s$	2,886003150	1
$6s$	4,473304844	1
$7s$	6,933622508	1
$8s$	10,747114890	1
$9s$	16,658028000	1
$1p$	1,000000000	1

Tabela 3.2: Base Universal: ($9s1p$)

Assim neste trabalho:

- determinamos os conjuntos Base Universal para as moléculas H_2 , CO e N_2 ;
- utilizamos o programa GAMESS⁵ [46] para determinar as funções e a energia do alvo, no estado fundamental através do cálculo Hartree-Fock. Estes cálculos foram feitos para os conjuntos Base Universal, Base DZV e Base de Dunning;
- com as funções do alvo determinadas, utilizamos o conjunto de programas SVIM para determinar as matrizes de espalhamento e, por fim, determinamos a Seção de Choque Diferencial, usando o código computacional JTDCS.

⁵*General Atomic and Molecular Electronic Structure System.*

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Neste capítulo apresentamos os resultados que obtivemos para a seção de choque diferencial no espalhamento elástico elétron-molécula, com o potencial estático-troca determinado usando o método Hartree-Fock, tendo como base LCAO a Base Universal. Para efeito de comparação calculamos também a seção de choque diferencial usando a base DZV e a base de Dunning, como bases LCAO na descrição do alvo.

Para calcular as funções e a energia do estado fundamental do alvo, com as bases Universal, de Dunning e DZV, utilizamos o programa computacional GAMESS; para resolver a equação de Lippmann-Schwinger usamos o conjunto de programas SVIM para moléculas lineares.

Com o objetivo de analisar a dependência do cálculo da seção de choque diferencial em relação à base LCAO usada, estudamos o espalhamento elástico de elétrons pelas moléculas H_2 , CO e N_2 , com diferentes conjuntos base. No estudo do espalhamento elástico $e^- - H_2$ utilizamos, para descrever o alvo, três bases: a Base Universal ($9s1p$), a base de Dunning ($4s3p$)/[$2s3p$] e a base DZV ($10s5p$)/[$3s2p$]. Para o espalhamento elástico $e^- - CO$, usamos também três bases: a Base Universal ($20s3p$), a Base Universal ($26s10p$) e a base DZV ($10s5p$)/[$3s2p$]. Já para o espalhamento elástico $e^- - N_2$, usamos duas bases: a Base Universal ($26s10p$) e a base DZV ($10s5p$)/[$3s2p$]. Para esses processos de espalhamento usamos o elétron incidente com energia entre 5eV e

20eV.

Este capítulo está organizado da seguinte forma: na primeira seção apresentaremos os resultados da Seção de Choque Diferencial (SCD) para o espalhamento elástico de elétrons com a molécula H_2 ; na segunda seção apresentaremos resultados dos nossos cálculos (SCD) para espalhamento elástico e^-CO e, na última seção, mostramos a seção de choque diferencial para o processo e^-N_2 .

4.1 Espalhamento Elástico e^-H_2

A descrição do alvo no espalhamento elástico e^-H_2 usando a Base Universal, a base de Dunning e a base DZV foi feita no nível Hartree-Fock, cujas energias encontram-se na tabela 4.1:

Base	E_{HF} (Hartree-Fock)
Base Dunning (4s3p)/[2s3p]	-1,132010
DZV (10s5p)/[3s2p]	-1,126655
Base Universal (9s/1p)	-1,101898

Tabela 4.1: Bases e Energia (E_{HF}) para Molécula H_2 .

Resultados do nosso cálculo de Seção de Choque Diferencial (SCD) no espalhamento elástico e^-H_2 encontram-se nas figuras (4.1), (4.2), (4.3) e (4.4) onde foi usado o conjunto de programas SVIM para resolver a equação de Lippmann-Schwinger e determinar as funções de espalhamento e os potenciais. Nos cálculos com o SVIM a expansão em ondas parciais foi truncada em $l_{max} = 40$ para o potencial estático e funções do alvo, e foi utilizada uma grade suficientemente estendida para descrever a região assintótica. Para as funções de espalhamento e matrizes fizemos $l_{max} = 16$ e $M = 2$ (três simetrias para a função de espalhamento), sendo atingida a convergência, no processo iterativo, com seis iterações.

Na figura (4.1) temos nossos resultados de SCD, usando a Base Universal (BU), a base de Dunning e a base DZV, bem como os resultados experimentais de Shyn and Sharp [47], Srivastava *et al* [48] e Brunger *et al* [9] para energia de 5eV do elétron incidente. Observando esta figura temos que nossos resultados obtidos com a Base Universal estão com boa concordância qualitativa com os dados experimentais e com os resultados obtidos com a base de Dunning e com a base DZV. Para ângulos maiores que 80° temos para a Base Universal excelente concordância quantitativa com os dados experimentais de Brunger *et al* [9] e boa concordância com dados experimentais de Srivastava *et al* [48] e com nossos resultados obtidos com a base de Dunning e DZV.

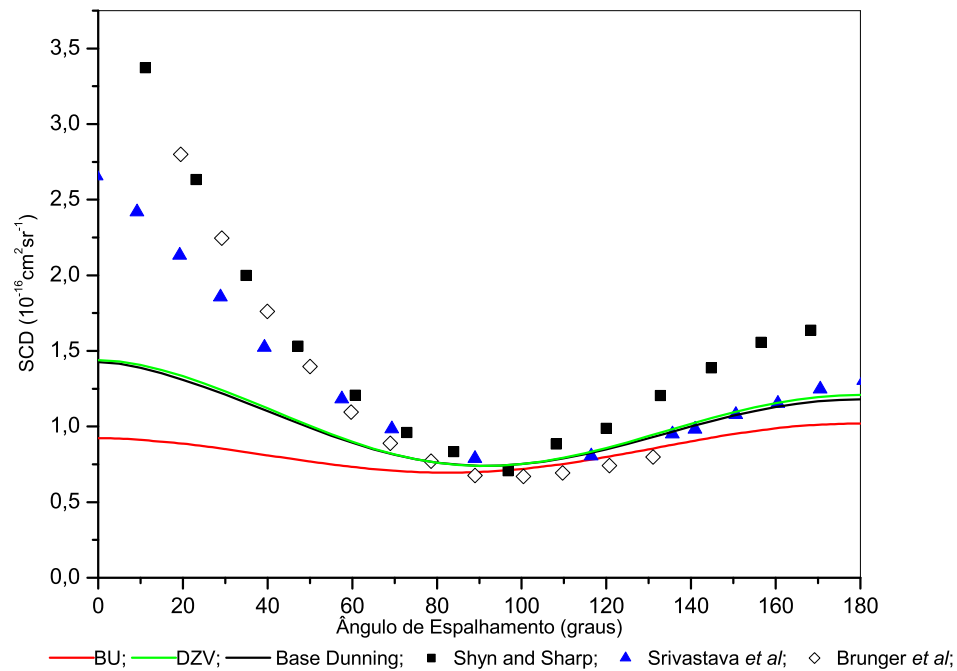


Figura 4.1: SCD para $e^- - H_2$ - Energia 5eV

A figura (4.2) mostra nossos resultados para SCD, usando a Base Universal, a base de Dunning e a base DZV, assim como os resultados experimentais de Srivastava *et al* [48], Shyn and Sharp [47] e Linder and Schmidt [49] para energia de 10eV do elétron incidente. A análise desta figura mostra que nossos resultados utilizando a Base Universal estão, em geral, com boa concordância qualitativa com os dados experimentais, com os resultados obtidos com base a DZV e com a base de Dunning. Para ângulos maiores que 60° , há excelente concordância quantitativa entre os nossos resultados com a Base Universal e os dados experimentais, e com nossos cálculos usando as bases de Dunning e DZV.

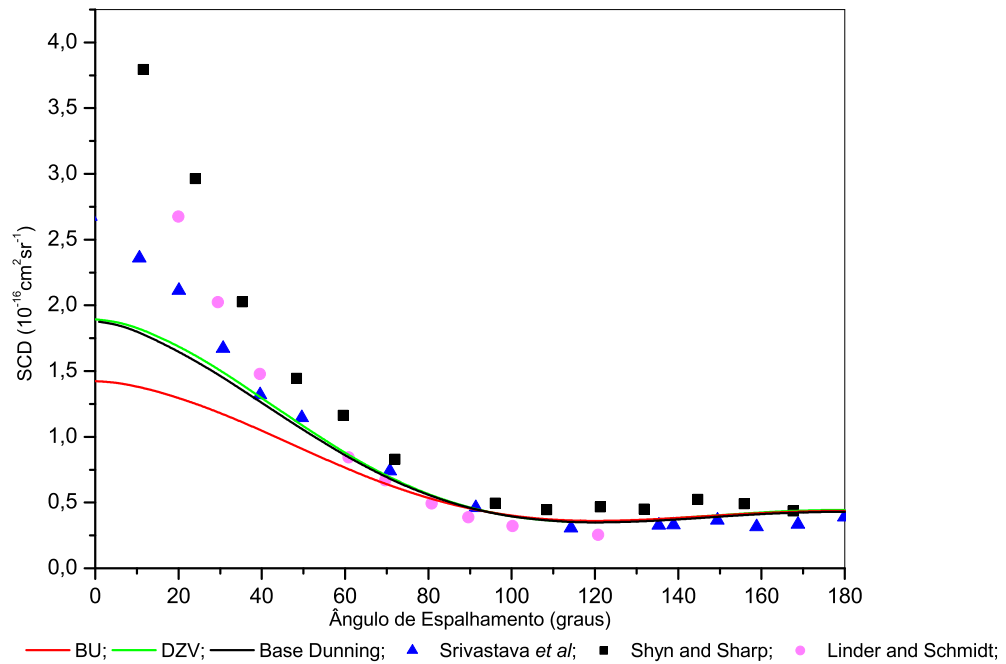


Figura 4.2: SCD para $e^- - H_2$ - Energia 10eV

A figura (4.3) mostra nossos resultados para SCD, usando a Base Universal, a base de Dunning e a base DZV, assim como os resultados experimentais de Srivastava *et al* [48] e Shyn and Sharp [47] para energia de 15eV do elétron incidente. Observando esta figura temos que nossos resultados utilizando a Base Universal estão, em geral, com boa concordância qualitativa com os dados experimentais, com os resultados obtidos com base a DZV e com a base de Dunning. Para $\theta \geq 40^\circ$, há excelente concordância quantitativa entre os nossos resultados com a Base Universal e os dados experimentais de Srivastava *et al*. Para ângulos maiores que 60° , também temos uma excelente concordância quantitativa entre os nossos resultados e os dados experimentais de Shyn and Sharp, e com nossos cálculos usando as bases de Dunning e DZV.

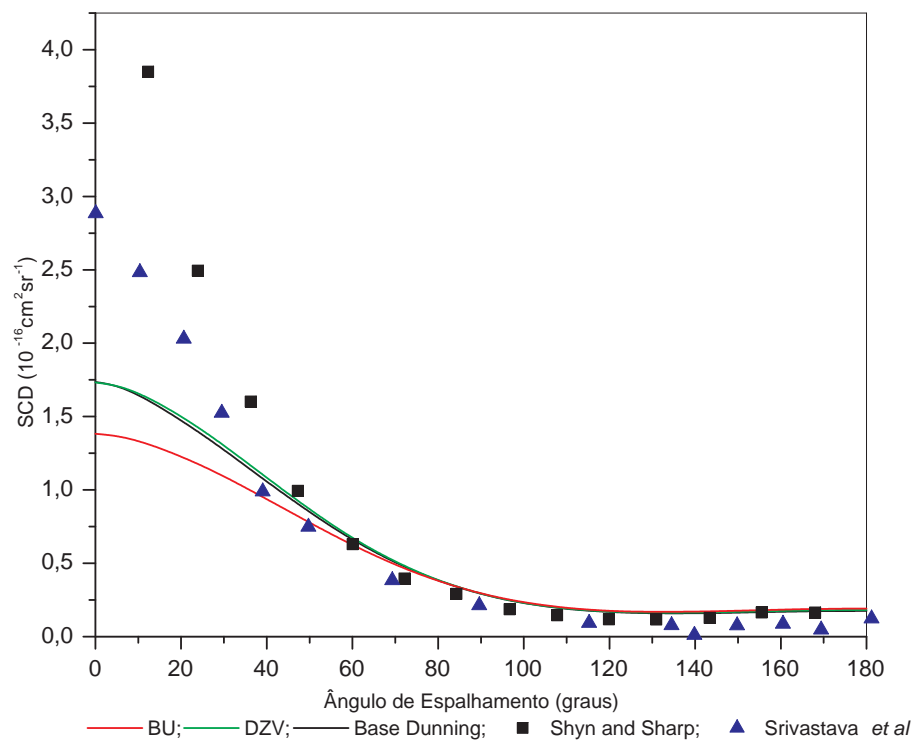


Figura 4.3: SCD para e^-H_2 - Energia 15eV

A figura (4.4) mostra o resultado experimental de Shyn and Sharp [47] e os nossos resultados usando a Base Universal, a base de Dunning e a base DZV, de SCD para elétrons com energia de 20eV. Nesta figura podemos notar uma boa descrição qualitativa de SCD com a Base Universal em relação aos dados experimentais de Shyn and Sharp [47]. Para ângulos $> 50^\circ$ há uma excelente concordância quantitativa dos nossos resultados com a Base Universal com os dados experimentais de Shyn and Sharp [47]; tem-se ainda o mesmo comportamento da Base Universal em relação às bases DZV e de Dunning.

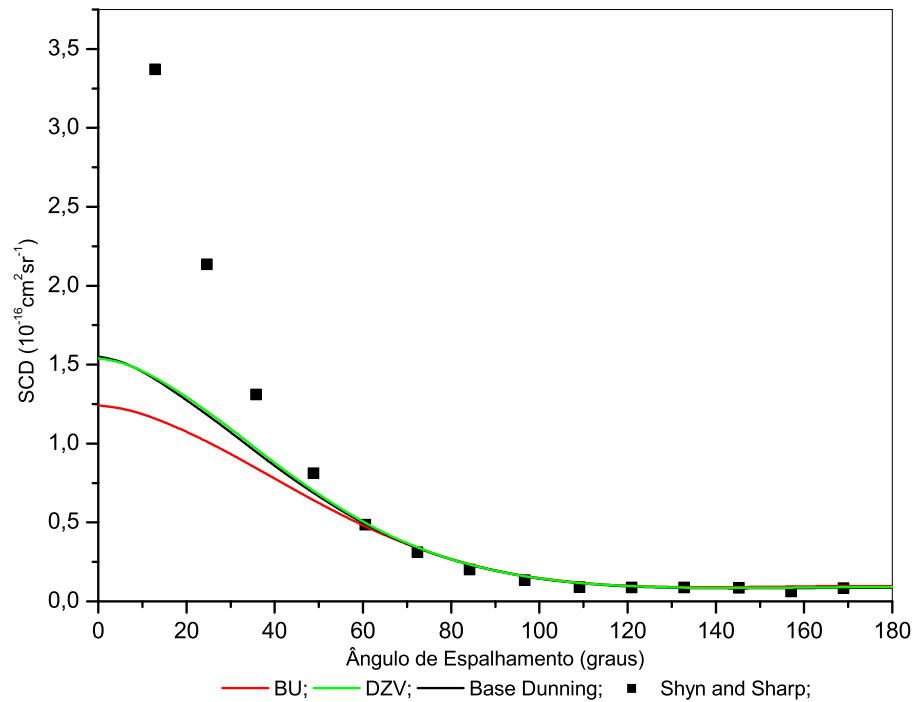


Figura 4.4: SCD para e^-H_2 - Energia 20eV

4.2 Espalhamento Elástico e^- - CO

Na tabela (4.2) estão as bases usadas e as energias Hartree-Fock obtidas para o processo de espalhamento elástico e^- - CO .

Base	E_{HF} (Hartree-Fock)
DZV (10s5p)/[3s2p]	-112,684835
Base Universal (20s/3p)	-111,593852
Base Universal (26s/10p)	-112,025086

Tabela 4.2: Bases e Energia (E_{HF}) para Molécula CO .

Os resultados para a Seção de Choque Diferencial (SCD) foram obtidos a partir das funções de espalhamento e matrizes de reatância calculadas com o conjunto de programas SVIM; a expansão em ondas parciais foi truncada em $l_{max} = 40$ para o potencial estático e funções do alvo; para as funções de espalhamento e matrizes consideramos $l_{max} = 20$ e $M = 10$ (11 simetrias) sendo a convergência atingida, no processo iterativo, com cinco iterações.

Nossos resultados de SCD com as Bases Universais mostradas na tabela (4.2), para as energias de 10eV, 15eV e 20eV do elétron incidente, encontram-se nas figuras (4.5), (4.6) e (4.7). Nestas figuras estão também indicados os resultados que obtivemos com a base DZV bem como os dados experimentais de Gibson *et al* [11], Tanaka *et al* [50], e Nickel *et al* [51], e os resultados teóricos de Rolles *et al* [52] para a energia de 15eV.

Observando a figura (4.5) temos que nossos resultados de SCD com a Base Universal, para a energia de 10eV do elétron incidente, mostram uma concordância qualitativa com os dados experimentais de Tanaka *et al* [50] e Gibson *et al* [11] e boa concordância quantitativa na faixa de 60° a 135° . A comparação entre as Bases Universais ($20s3p$) e ($26s10p$) mostra um mesmo comportamento nos resultados para todos os ângulos. Comparando os resultados obtidos com a base DZV nota-se uma concordância de resultados quando $\theta > 60^\circ$, sendo que a base DZV apresenta um melhor comportamento para pequenos ângulos ($< 45^\circ$).

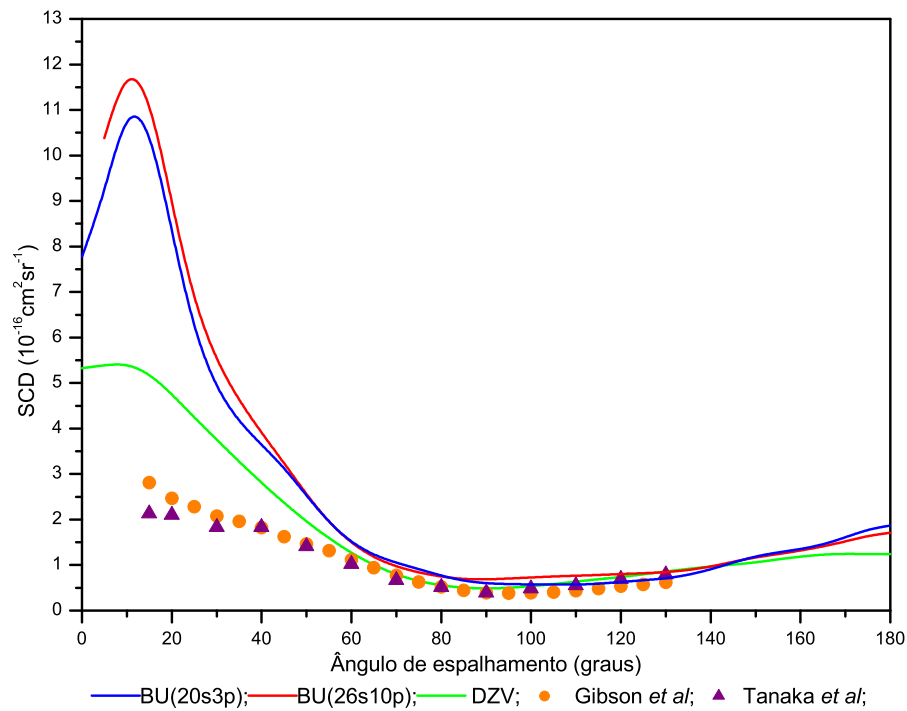


Figura 4.5: SCD para e^-CO - Energia 10eV.

A figura (4.6) contém os resultados da seção de choque diferencial (SCD) para energia de 15eV. Os valores de SCD obtidos com as Bases Universais mostram, no geral, uma concordância qualitativa e uma concordância quantitativa no intervalo $60^\circ \leq \theta < 135^\circ$ com os dados experimentais de Tanaka *et al* [50]. Comparados com os valores da base DZV nota-se um comportamento semelhante, sendo que a DZV apresenta uma melhor descrição para ângulos pequenos ($< 30^\circ$) enquanto as Bases Universais descrevem melhor a SCD para ângulos grandes ($> 130^\circ$); este comportamento também é observado se compararmos os resultados de SCD das Bases Universais com os resultados teóricos de Rolles *et al* [52].

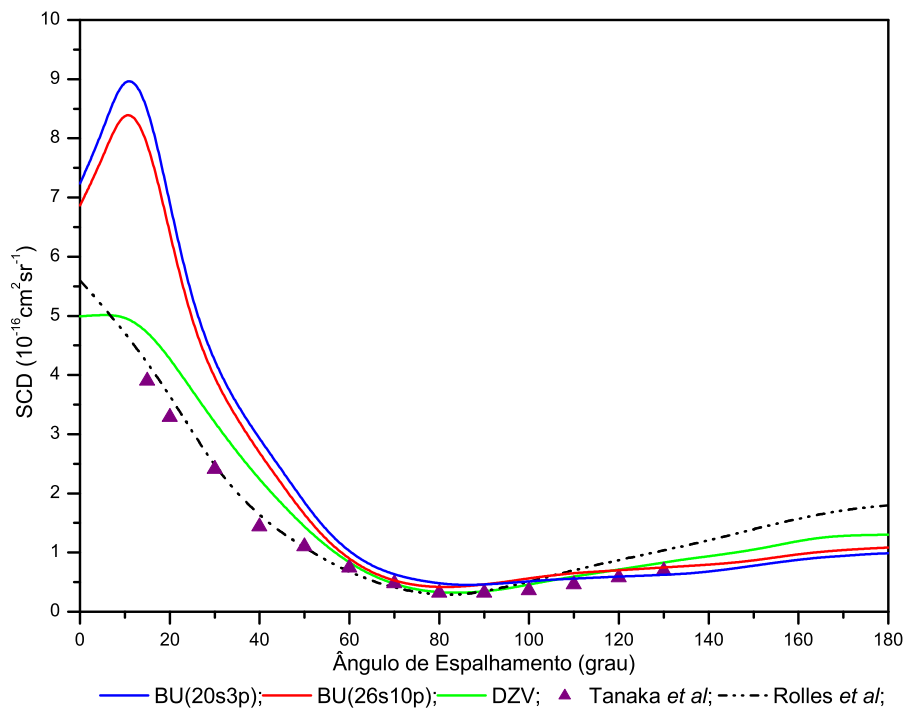


Figura 4.6: SCD para e^- -CO - Energia 15eV.

Uma concordância quantitativa relevante encontramos na figura (4.7) comparando os nossos resultados de SCD obtidos com as Bases Universais aos dados experimentais de Nickel *et al* [51] e Gibson *et al* [11]; isto é significativo para todos valores de θ estudados. Observamos ainda que os resultados obtidos com as Bases Universais mostram uma melhor descrição da seção de choque em relação à base DZV.

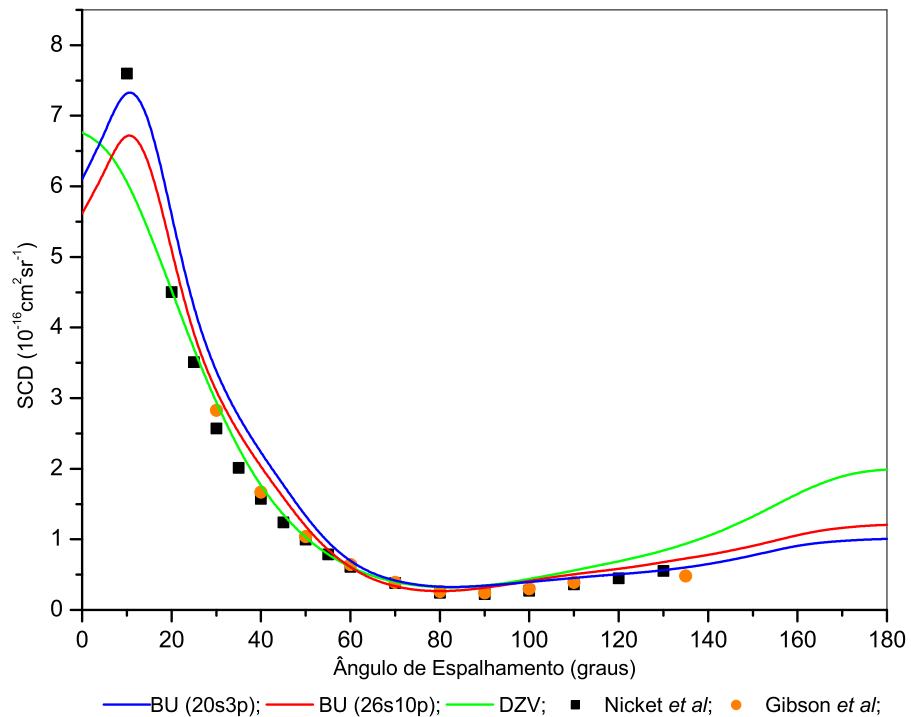


Figura 4.7: SCD para e^-CO - Energia 20eV.

4.3 Espalhamento Elástico $e^- - N_2$

No processo de espalhamento elástico de elétrons por N_2 , as funções e a energia do alvo foram obtidas usando a Base Universal e a base DZV (vide tabela 4.3).

Base	E_{HF} (Hartree-Fock)
DZV (10s5p)/[3s2p]	-108,878136
Base Universal(26s/10p)	-108,175012

Tabela 4.3: Bases e Energia (E_{HF}) para Molécula N_2 .

Os resultados do nosso estudo de Seção de Choque Diferencial (SCD), no espalhamento elástico $e^- - N_2$, foram obtidos a partir das matrizes de espalhamento determinadas com o conjunto de programas SVIM. Nos cálculos com o SVIM a expansão em ondas parciais foi truncada em $l_{max} = 40$ para o potencial estático e funções do alvo, e foi utilizada uma grade suficientemente estendida para descrever a região assintótica. Para as funções de espalhamento e matrizes fizemos $l_{max} = 20$ e $M_{max} = 10$ (11 simetrias g e u) sendo atingida a convergência, no processo iterativo, com cinco iterações.

Mostramos nas figuras (4.8), (4.9) e (4.10), a seguir, nossos resultados de SCD para as energias de 5eV e 20eV do elétron incidente, usando a Base Universal e a base DZV. Nas figuras encontram-se também os dados experimentais de Chandra and Temkin [53], Brennam *et al* [54], Shyn and Carignan [12], Srivastava *et al* [55], Zubek *et al* [13] e Nickel *et al* [51], bem como os resultados teóricos de Siegel *et al* [56].

A análise de SCD para elétrons com energia de 5eV (figura 4.8) mostra uma boa concordância qualitativa entre os nossos resultados da Base Universal e os dados experimentais de Chandra and Temkin, Brennam *et al* [54], Shyn and Carignan [12], havendo concordância quantitativa muito boa para a faixa entre 90° e 130°. Observamos também que os resultados obtidos com a Base Universal oferecem uma melhor descrição, para ângulos menores que 50°, quando comparados com a base DZV.

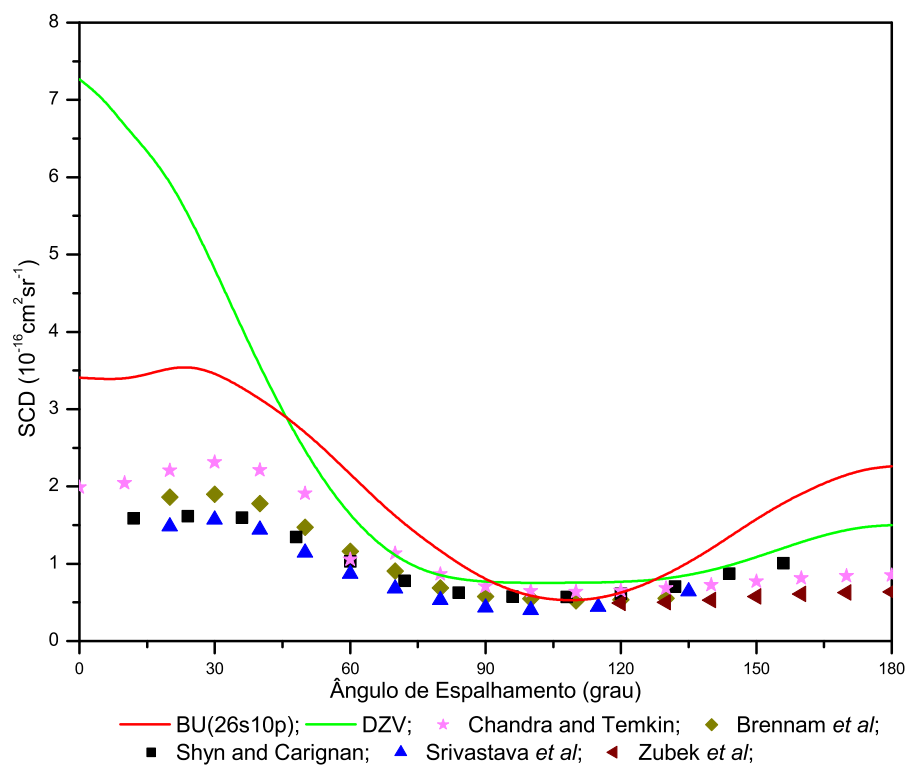


Figura 4.8: SCD para e^-N_2 - Energia 5eV

Na figura (4.9) temos os valores de SCD para a energia de 10eV do elétron incidente. Este gráfico mostra uma ótima concordância qualitativa de nossos resultados obtidos com a Base Universal, com respeito aos dados experimentais de Shyn and Carignan [12], Srivastava *et al* [48], Chandra and Temkin [53] e com os resultados teóricos de Siegel *et al* para toda a faixa angular estudada. Com relação aos resultados da base DZV, os resultados com a Base Universal são melhores para toda faixa angular; observamos também que para ângulos maiores que 80° , nossos resultados com a Base Universal comparados com os dados experimentais, são melhores que os resultados teóricos de Siegel *et al* [56].

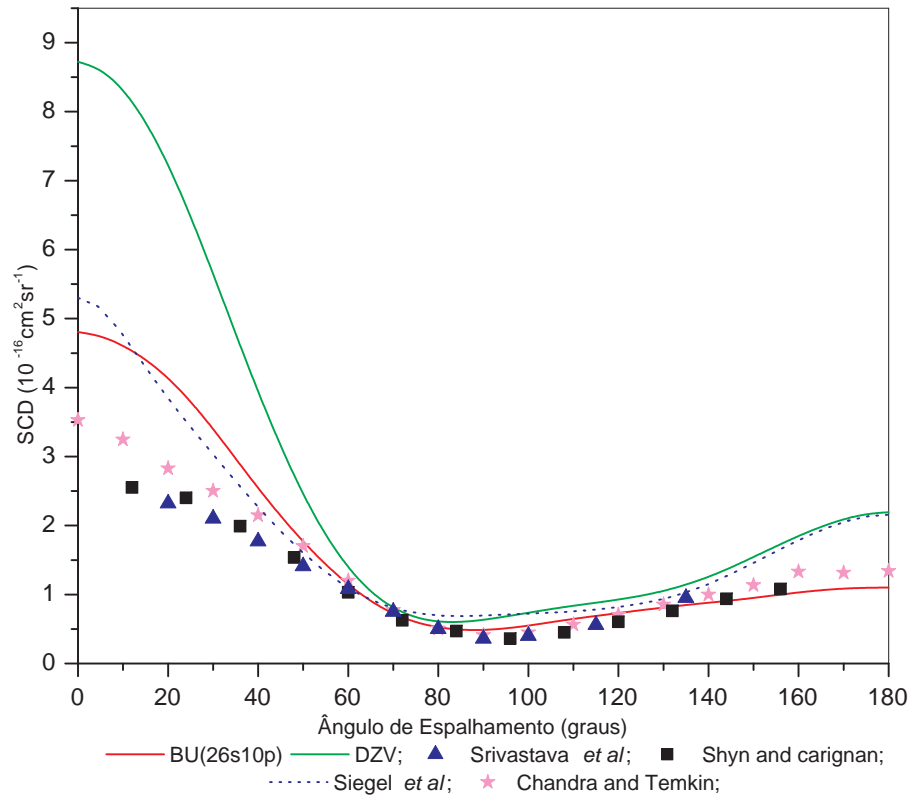


Figura 4.9: SCD para $e^- - N_2$ - Energia 10eV

Na figura (4.10) temos os valores de SCD para a energia de 20eV do elétron incidente. Em particular este gráfico mostra uma ótima concordância quantitativa e qualitativa de nossos resultados obtidos com a Base Universal, com respeito aos dados experimentais de Nickel *et al* [51], Shyn and Carignan [12] e Srivastava *et al* [48], para toda a faixa angular estudada. Com relação aos resultados da base DZV, esses mostram-se equivalentes aos da Base Universal; para ângulos abaixo de 30° e maiores que 135° nossos resultados, tanto com a Base Universal como com a base DZV, são melhores que os resultados teóricos de Siegel *et al* [56].

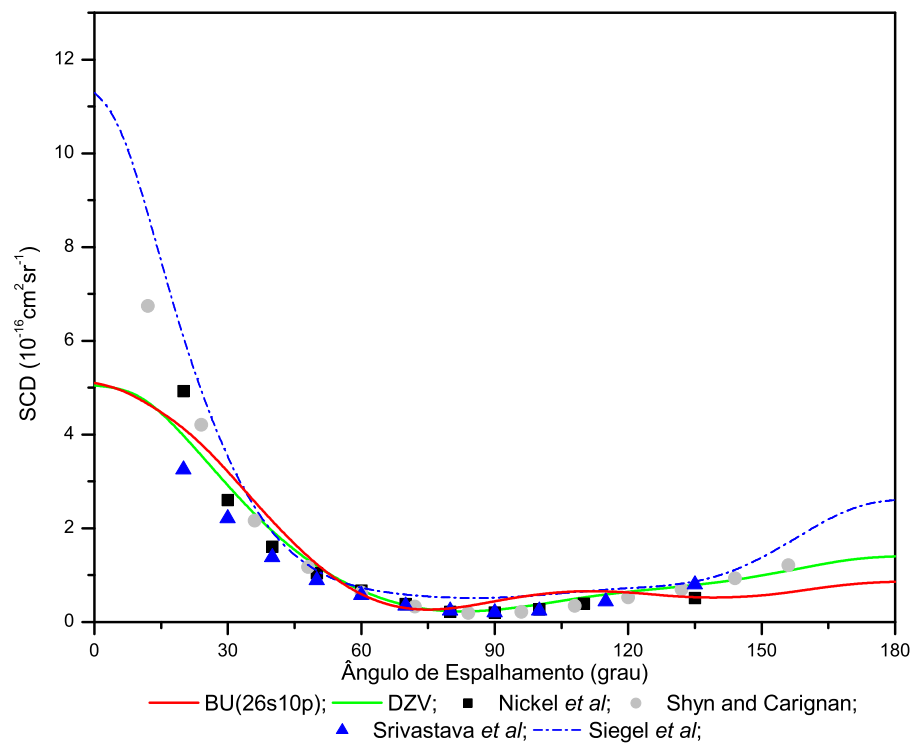


Figura 4.10: SCD para $e^- - N_2$ - Energia 20eV

Concluindo este capítulo observemos que as discordâncias entre os dados experimentais e os valores obtidos para a Seção de Choque Diferencial com a Base Universal, para ângulos pequenos, podem em princípio ser diminuídas usando o procedimento conhecido como complementação de Born [57] ou incluindo termos *ad hoc* no potencial de interação. Nosso objetivo nesse trabalho, no entanto, é realizar uma análise *ab initio* da capacidade da Base Universal em descrever a Seção de Choque Diferencial em processos elásticos elétron-molécula, motivo pelo qual não incluímos outras aproximações.

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho usamos pela primeira vez o conjunto Base Universal no estudo do espalhamento elástico elétron-molécula. Esse estudo baseia-se no fato que a escolha da base atômica LCAO é importante para a descrição do alvo já que, tanto o potencial estático quanto o potencial de troca dependem dessas funções. Como sistemas para nossa análise escolhemos a molécula H_2 , sobre a qual se tem vários resultados teóricos e experimentais e assim pode ser considerada como um sistema de referência, e as moléculas CO e N_2 cujo número de elétrons é significativo para a análise da correlação eletrônica. Nesse sentido, sabendo que a correlação eletrônica torna-se mais importante para baixas energias ($E < 20\text{eV}$), consideramos os casos em que o elétron incidente apresenta energias de 5eV, 10eV, 15eV e 20eV.

Sendo nosso estudo o primeiro com a Base Universal, realizamos também os cálculos usando a base DZV que tem sido amplamente empregada em teoria de espalhamento e a base de Dunning para, desta forma, podermos comparar o desempenho entre a Base Universal e essas bases. Também realizamos, para um mesmo sistema, cálculos com bases Universais distintas para analisar as possíveis diferenças.

O cálculo dos potenciais, estático e de troca, foi realizado no nível Hartree-Fock; resolvemos a equação de Lippmann-Schwinger através do método SVIM (Método Iterativo Variacional de Schwinger), pelo qual obtivemos as matrizes de espalhamento

e depois calculamos a seção de choque diferencial.

A análise das seções de choque diferencial permite, entre as conclusões, afirmar:

- de um modo geral, em todos os casos estudados, a SCD com as bases Universais apresenta uma excelente concordância qualitativa para $\theta > 30^\circ$ e quantitativa para $\theta > 60$, com os dados experimentais;
- as discrepâncias entre as seções de choque em baixas energias ($E \leq 10eV$) calculadas com as bases Universais são mais significativas para ângulos menores que 30° e maiores que 160° . Essa discrepância tende a diminuir quando a energia do elétron incidente aumenta; esse fato é explicado por que a influência da correlação devido aos elétrons do alvo torna-se mais importante para energias baixas; a Base Universal, embora tenha sido proposta para levar em consideração a correlação eletrônica [26], não é suficiente para incluir todo o efeito no cálculo da SCD;
- no caso da molécula CO , em que usamos dois tipos de Base Universal ($20s3p$) e ($26s10p$), observamos que os resultados obtidos com essas bases são praticamente equivalentes, pois a discrepância entre as seções de choque diferenciais são mínimas; esse resultado é uma indicação que também no cálculo de SCD a Base Universal é uniforme;
- no caso da energia de 15eV para o elétron incidente no processo e^-CO , os resultados obtidos com a Base Universal, comparados com o resultado de Rolles *et al* [52] que inclui polarização, apresentam uma boa concordância para $\theta > 50^\circ$; isto indica que neste caso, alguns dos efeitos corrigidos com a inclusão do potencial de polarização são levados em consideração pela Base Universal sem o uso dessa contribuição no potencial;
- nos casos de energia de 10eV e 20eV para o elétron incidente no processo e^-N_2 temos que, comparando com os dados teóricos de Rolles *et al* [52] e Siegel *et al*

[56], nossos resultados estão em ótima concordância para $\theta > 30^\circ$;

Esses resultados e análise permitem indicar a Base Universal como capaz de ser usada em processos de espalhamento elástico elétron-molécula; nesse sentido devemos frisar que, embora o número de funções dessa base seja maior que o da base DZV ou da base de Dunning aqui empregadas, a convergência da matriz de transição (reatância) é obtida com poucas interações, sendo o tempo de computação necessário da mesma ordem (ou menor) que o exigido por aquelas bases.

A indicação da Base Universal como capaz de ser utilizada em cálculos de seção de choque abre a possibilidade de estudos posteriores visando o aprimoramento de seu uso. Nesta direção podemos citar como perspectivas de continuação do trabalho:

- no que se refere ao aprimoramento de possíveis Bases Universais:
 - construir bases com funções mais difusas para o que é necessário considerar $\alpha(l)$ com valores menores, já que esta característica é de interesse na descrição de estados do contínuo;
 - construir bases que incluam funções de polarização, o que poderá ser útil para considerar a possível “deformação” do alvo devido à interação elétron incidente-elétrons do alvo.
- no que se refere ao aprimoramento do potencial calculado:
 - incluir a correlação eletrônica devido aos elétrons do alvo fazendo com a Base Universal um cálculo CI (Iteração de Configurações) para a descrição da molécula; nesta direção uma possibilidade é seguir o método proposto por M. G. R. Martins *et al* [58, 59].
- no que se refere a possíveis temas de pesquisa:
 - estudar a ionização de moléculas por impacto de elétrons com a Base Universal;

- estudar fotoionização [60] de moléculas com a Base Universal;
- incluir efeitos de polarização do alvo com o acréscimo do termo de correlação-polarização de Padial e Norcross [61], sendo esse cálculo com a Base Universal;
- estudar a seção de choque diferencial no espalhamento de elétrons por outras moléculas, inclusive de interesse tecnológico e/ou ambiental.

Apêndice A

Método Hartree-Fock

O método Hartree-Fock determina uma solução aproximada para o estado fundamental de um sistema de elétrons num átomo, molécula ou em um sólido, utilizando apenas um determinante de Slater. A busca de uma melhor aproximação usando este método está na escolha de funções de estado de uma partícula que comporão o determinante de Slater. O método é variacional [62] e, para determinar as melhores funções que comporão o determinante de Slater, usa-se o método iterativo auto-consistente.

A.1 Equações Hartree-Fock

No caso de um sistema de camada fechada temos que os orbitais moleculares estão duplamente ocupados, ou seja, o número de elétrons com spin α é igual ao número de elétrons com spin β . Para tal problema iremos resolver a equação:

$$\hat{H}|\Phi\rangle = E|\Phi\rangle, \quad (\text{A.1})$$

onde \hat{H} é dado por

$$\hat{H} = \sum_k \hat{h}(k) + \frac{1}{2} \sum_{l \neq k} \frac{1}{r^{kl}}, \quad (\text{A.2})$$

sendo $\hat{h}(k)$ o operador de uma partícula para o k -ésimo elétron movendo-se no campo dos núcleos, e $\frac{1}{r^{kl}} = \hat{g}(\mathbf{r}_{kl})$ o operador de duas partículas. Vamos considerar a classe

de funções constituída pelo determinante:

$$\Phi = [(2n)!]^{\frac{1}{2}} \hat{A} [(\varphi_1\alpha)^1(\varphi_1\beta)^2 \dots (\varphi_n\alpha)^{2n-1}(\varphi_n\beta)^{2n}], \quad (\text{A.3})$$

com os spin-orbitais $\varphi\eta$ ($\eta = \alpha$ ou β) a determinar, e \hat{A} o operador anti-simetrizador. Para determinar essas funções (spin-orbitais) utilizaremos o funcional:

$$E[\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{N/2}] = \int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau \quad (\text{A.4})$$

que, desenvolvendo com o uso de (A.2), resulta em:

$$E[\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{N/2}] = 2 \sum_i h(i) + \sum_{i,j} (2J_{ij} - K_{ij}), \quad (\text{A.5})$$

onde J_{ij} representa a interação coulombiana entre as densidade $|\varphi_i|^2$ e $|\varphi_j|^2$, e o termo K_{ij} é conhecido como energia de troca ou *exchange*. Os termos na expressão (A.5) são representados por:

$$h_i = \int \varphi_i^*(\mu) h(\mu) \varphi_i(\mu) d\tau_\mu, \quad (\text{A.6})$$

$$J_{ij} = \int \int \varphi_i^*(\mu) \varphi_j^*(\nu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \varphi_i(\mu) \varphi_j(\nu) d\tau_\mu d\tau(\nu), \quad (\text{A.7})$$

$$K_{ij} = \int \int \varphi_i^*(\mu) \varphi_j^*(\nu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \varphi_j(\mu) \varphi_i(\nu) d\tau_\mu d\tau(\nu). \quad (\text{A.8})$$

Quando modificamos cada orbital molecular φ_i por uma quantidade infinitesimal $\delta\varphi_i$, a variação no funcional será dada por:

$$\delta E = 2 \sum_i \delta h(i) + \sum_{i,j} (2\delta J_{ij} - \delta K_{ij}), \quad (\text{A.9})$$

ou seja:

$$\begin{aligned} \delta E = & 2 \sum_i \int (\delta\varphi_i^*) \hat{h} \varphi_i d\vartheta + \sum_{i,j} \left[\int (\delta\varphi_i^*) (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \varphi_i d\vartheta + \int (\delta\varphi_j^*) (2\hat{J}_i - \hat{K}_i) \varphi_j d\vartheta \right] \\ & + 2 \sum_i \int \varphi_i^* \hat{h} (\delta\varphi_i) d\vartheta + \sum_{i,j} \left[\int \varphi_i^* (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) (\delta\varphi_i) d\vartheta + \int \varphi_j^* (2\hat{J}_i - \hat{K}_i) (\delta\varphi_j) d\vartheta \right]. \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

Nessa expressão, se fizermos o uso da hermiticidade dos operadores, podemos escrever:

$$\begin{aligned} \delta E = 2 \sum_i \int (\delta \varphi_i^*) \left[\hat{h} + \sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right] \varphi_i d\vartheta \\ + 2 \sum_i \int (\delta \varphi_i) \left[\hat{h}^* + \sum_j (2\hat{J}_j^* - \hat{K}_j^*) \right] \varphi_i^* d\vartheta. \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

Os orbitais moleculares estão sujeitos à condição de ortogonalidade; assim, temos uma restrição sobre a variação dos φ_i dada por:

$$\int (\delta \varphi_i^*) \varphi_j d\vartheta + \int (\delta \varphi_j) \varphi_i^* d\vartheta = 0. \quad (\text{A.12})$$

A condição necessária, mas não suficiente, para que E seja um extremo é que $\delta E = 0$ e essa escolha deve ser compatível com (A.12). Para determinar essa condição usaremos o método dos multiplicadores de Lagrange ou seja:

1. multiplica-se a equação (A.12) por um fator $-2\epsilon_{ji}$, o qual deve ser determinado, o que nos dá:

$$-2 \sum_{ij} \epsilon_{ji} \int (\delta \varphi_i^*) \varphi_j d\vartheta - 2 \sum_{ij} \epsilon_{ji} \int (\delta \varphi_j) \varphi_i^* d\vartheta = 0 \quad (\text{A.13})$$

ou

$$-2 \sum_{ij} \epsilon_{ji} \int (\delta \varphi_i^*) \varphi_j d\vartheta - 2 \sum_{ij} \epsilon_{ij} \int (\delta \varphi_i) \varphi_j^* d\vartheta = 0 \quad (\text{A.14})$$

2. Adiciona-se (A.14) a δE , obtendo-se:

$$\begin{aligned} \delta E' = 2 \sum_i \int (\delta \varphi_i^*) \left\{ \left[\hat{h} + \sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right] \varphi_i - \sum_j \varphi_j \epsilon_{ji} \right\} d\vartheta \\ + 2 \sum_i \int (\delta \varphi_i) \left\{ \left[\hat{h}^* + \sum_j (2\hat{J}_j^* - \hat{K}_j^*) \right] \varphi_i^* - \sum_j \varphi_j^* \epsilon_{ij} \right\} d\vartheta. \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

e daí, com $\delta E' = 0$, tem-se:

$$\left[\hat{h} + \sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right] \varphi_i = \sum_j \varphi_j \epsilon_{ji}. \quad (\text{A.16})$$

$$\left[\hat{h}^* + \sum_j (2\hat{J}_j^* - \hat{K}_j^*) \right] \varphi_i^* = \sum_j \varphi_j^* \epsilon_{ij} \quad (\text{A.17})$$

Considerando então o complexo conjugado de (A.17), e subtraindo de (A.16), temos:

$$\sum_j \varphi_j (\epsilon_{ji} - \epsilon_{ij}^*) = 0, \quad (\text{A.18})$$

e sendo os φ_i linearmente independentes, segue que:

$$\epsilon_{ji} = \epsilon_{ij}^*. \quad (\text{A.19})$$

O resultado acima significa que a matriz $\bar{\epsilon} = [\epsilon]$ é hermitiana. A partir das expressões (A.16) e (A.17), podemos definir:

$$\hat{F} = \hat{h} + \hat{G}, \quad (\text{A.20})$$

onde \hat{F} é conhecido como operador de Fock, e \hat{G} é o operador de interação eletrônica total dado por:

$$\sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j). \quad (\text{A.21})$$

Usando essas definições, obtemos:

$$\hat{F}\varphi_i = \sum_j \varphi_j \epsilon_{ji}, \quad (\text{A.22})$$

que são as equações de Hartree-Fock para o problema de camada fechada.

A.2 Equações Hartree-Fock-Roothaan

As equações de Hartree-Fock (A.22) são difíceis de resolver para o caso de moléculas devido à falta de simetria esférica. Para resolver tal problema Roothaan [43] considerou os orbitais moleculares (MO) como combinação linear de p funções conhecidas χ , chamadas orbitais atômicos (AO's), ou seja:

$$\varphi_i = \sum_p \chi_p C_{pi}, \quad (\text{A.23})$$

onde os orbitais atômicos são normalizados e não necessariamente ortogonais.

Usando:

$$E'[\varphi] = E[\varphi] + \sum_{\text{vinculos}} (-2\varepsilon_{ji}\gamma_{ij}), \quad (\text{A.24})$$

onde $\gamma_{ij} = \int d\vartheta [(\delta\varphi_i^*)\varphi_j - (\delta\varphi_j)\varphi_i^*]$, e com a expressão (A.23) obtêm-se o funcional energia, na aproximação LCAO-MO, como:

$$E[\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2, \dots, \mathbf{c}_n] = 2 \sum_i^n \mathbf{c}_i^\dagger \mathbf{h} \mathbf{c}_i + \sum_{i,j}^n \mathbf{c}_i^\dagger (2\mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j) \mathbf{c}_i, \quad (\text{A.25})$$

onde $\mathbf{c}_i = [c_{\mu i}]$ e \mathbf{h} , \mathbf{J}_j , \mathbf{K}_j são respectivamente representações matriciais dos operadores \hat{h} , \hat{J}_j e \hat{K}_j definidos pela ação sobre os φ_i , na seção anterior. Então,

$$\begin{aligned} \delta E = & 2 \sum_i^n (\delta \mathbf{c}_i^\dagger) \mathbf{h} \mathbf{c}_i + \sum_{i,j}^n \left\{ (\delta \mathbf{c}_i^\dagger) (2\mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j) \mathbf{c}_i + (\delta \mathbf{c}_j^\dagger) (2\mathbf{J}_i - \mathbf{K}_i) \mathbf{c}_j \right\} \\ & + 2 \sum_i^n \mathbf{c}_i^\dagger \mathbf{h} (\delta \mathbf{c}_i) + \sum_{i,j}^n \left\{ \mathbf{c}_i^\dagger (2\mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j) (\delta \mathbf{c}_i) + \mathbf{c}_j^\dagger (2\mathbf{J}_i - \mathbf{K}_i) (\delta \mathbf{c}_j) \right\}. \end{aligned} \quad (\text{A.26})$$

Como os somatórios em i e j entre as chaves são idênticos, e as matrizes \mathbf{h} , \mathbf{J}_j e \mathbf{K}_j são hermitianas, podemos escrever:

$$\delta E = 2 \sum_i^n (\delta \mathbf{c}_i^\dagger) \left\{ \mathbf{h} + \sum_j (2\mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j) \right\} \mathbf{c}_i + 2 \sum_i^n (\delta \mathbf{c}_i^\dagger) \left\{ \mathbf{h}^* + \sum_j (2\mathbf{J}_j^* - \mathbf{K}_j^*) \right\} \mathbf{c}_i \quad (\text{A.27})$$

Assim, o operador de Fock na base matricial dos MO's é dado por:

$$\mathbf{F} = \mathbf{h} + \sum_j (2\mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j), \quad (\text{A.28})$$

e com isto a equação (A.27) fica:

$$\delta E = 2 \sum_i^n (\delta \mathbf{c}_i^\dagger) \mathbf{F} \mathbf{c}_i + 2 \sum_i^n (\delta \mathbf{c}_i^\dagger) \mathbf{F}^* \mathbf{c}_i^*. \quad (\text{A.29})$$

De forma análoga à seção anterior, usaremos a técnica dos multiplicadores de Lagrange, com o vínculo devido a ortonormalidade dos orbitais dado pela expressão:

$$\mathbf{c}_i^\dagger \mathbf{S} \mathbf{c}_j = \delta_{ij}, \quad (\text{A.30})$$

onde \mathbf{S} é a matriz de sobreposição, cujos elementos são dados por:

$$S_{pq} = \int \chi_p^* \chi_q d\vartheta. \quad (\text{A.31})$$

Segue, então, da eq. (A.30), que:

$$(\delta \mathbf{c}_i^\dagger) \mathbf{S} \mathbf{c}_j + (\delta \mathbf{c}_j^t) \mathbf{S}^* \mathbf{c}_i^* = 0 \quad (\text{A.32})$$

e, considerando os multiplicadores de Lagrange $-2\epsilon_{ji}$, obtemos:

$$-2 \sum_{ij} (\delta \mathbf{c}_i^\dagger) \mathbf{S} \mathbf{c}_j \epsilon_{ij} - 2 \sum_{ij} (\delta \mathbf{c}_j^t) \mathbf{S}^* \mathbf{c}_i^* \epsilon_{ij} = 0. \quad (\text{A.33})$$

Adicionando (A.33) à relação (A.27), e impondo que $\delta E' = 0$, obtém-se então com a diagonalização da matriz $[\epsilon_{ij}]$ que

$$\mathbf{F}(\mathbf{c}) \mathbf{c}_i = \epsilon_i \mathbf{S} \mathbf{c}_i (i = 1, 2, \dots, n), \quad (\text{A.34})$$

que são as equações de Hartree-Fock-Roothaan.

Bibliografia

- [1] **B. H. Bransden**, *Atomic Collision Theory*, Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc. Massachusetts (1983).
- [2] **C. J. Joachain**, *Quantum Collision Theory*, North-Holland Physics Publishing Amsterdam (1975).
- [3] **A. Messiah**, *Quantum Mechanics*, North-Holland Physics Publishing Amsterdam (1962).
- [4] **N. F. Lane**, *Rev. Mod. Phys.* **52** 29 (1980).
- [5] **Robert K. Nesbet**, *Variational Methods in Electron-Atom Scattering Theory*, Plenum Press, New York (1980).
- [6] **H. Tanaka, L. Boesten, H. Sato, M. Kimura, M. A. Dillon and D. Spence**, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **23** 577 (1990).
- [7] **M. T. Lee, L. M. Brescansin and L. E. Machado**, *Phys. Rev. A* **59** 1208 (1999).
- [8] **L. G. Christophorou, J. K. Olthoff and M. V. V. S. Rao** *J. Phys. Chem.* **25** 1341 (1996).
- [9] **M.J. Brunger, S.J. Buckman, D.S. Newman and D.T. Alle**, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **24** 1435 (1991).
- [10] **W. Sohn, K. H. Kochem, H. Ehrhardt and E. S. Chang**, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **18** 2049 (1985).
- [11] **J. C. Gibson, L. A. Morgan, R. J. Brunger, M. J. Bundschu, C. T. and S. J. Buckman**, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **29** 3197 (1996).
- [12] **T. W. Shyn and G. R. Carignan**, *Phys. Rev. A* **22** 923 (1980).
- [13] **M. Zubek, B. Mielewska and G. C. King**, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **33** L527 (2000).

- [14] **J. C. Slater**, *Quantum Theory of Atomic Structure*, McGraw-Hill Co. N. Y. (1960).
- [15] **J. D. M. Vianna, A. Fazzio e S. Canuto**, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos-Simulação Computacional*, Editora Livraria da Física, São Paulo (2004).
- [16] **B. A. Lippmann and J. Schwinger**, *Phys. Rev.* **79** 469 (1950).
- [17] **A. Szabo and N. S. Ostlund**, *Modern Quantum Chemistry*, McGraw-Hill Co. N. Y. (1996).
- [18] **T. H. Dunning Jr**, *J. Chem. Phys.* **53** 2823 (1970).
- [19] **S. Wilson**, *Electron Correlation in Molecules*, The Clarendon Press Oxford (1984).
- [20] **R. C. Raffenetti and K. Ruedenberg**, *J. Chem. Phys.* **59** 5978 (1973).
- [21] **R. C. Raffenetti**, *J. Chem. Phys.* **59** 5936 (1973).
- [22] **R. D. Bardo and K. Ruedenberg**, *J. Chem. Phys.* **60** 918 (1974).
- [23] **R. D. Bardo and K. Ruedenberg**, *J. Chem. Phys.* **60** 932 (1974).
- [24] **M. W. Schmidt and K. Ruedenberg**, *J. Chem. Phys.* **71** 3951 (1979).
- [25] **D. Feller and K. Ruedenberg**, *Theoret. Chim Acta* **52** 231 (1979).
- [26] **S. Wilson and D. M. Silver**, *J. Chem. Phys.* **72** 3951 (1980).
- [27] **D. L. Cooper, S. Wilson**, *J. Chem. Phys.* **76** 6088 (1982).
- [28] **D. L. Cooper, S. Wilson**, *J. Chem. Phys.* **78** 2456 (1983).
- [29] **E. R. Davidson and D. Feller**, *Chem. Rev.* **86** 681 (1986).
- [30] **D. Feller and E. R. Davidson**, *Rev. Comput. Chem.* **1** 1 (1990).
- [31] **D. Moncrieff and S. Wilson**, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **27** 1 (1994).
- [32] **M. Giordan, R. Custodio and N. H. Morgon**, *Chem. Phys. Lett.* **279** 396 (1997).
- [33] **D. Moncrieff and S. Wilson**, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **31** 3819 (1998).
- [34] **F. E. Jorge and R. F. Martins**, *Chem. Phys.* **233** 1 (1998).

- [35] **M. G. R. Martins**, *Estudos sobre a Inclusão da Correlação Eletrônica do Alvo no Espalhamento Elástico Elétron- Molécula e sobre a Ionização Molecular por Impacto de Elétrons*, Tese de Doutorado-Departamento de Física-UFSCar (2003).
- [36] **J. D. M. Vianna**, *Mecânica Quântica-Notas de Curso*, UnB-Instituto de Física Brasília (1995).
- [37] **R. G. Newton**, *Scattering Theory of Waves and Particles*, Ed. Springer-Verlag Berlim (1982).
- [38] **J. L. Powell and B. Crasemann**, *Quantum Mechanics*, Addison-Wesley Publishing Co. Inc. Massachusetts (1961).
- [39] **J. Horáček and T. Sasakawa**, *Phys. Rev. A* **30** 2274 (1984).
- [40] **R. R. Lucchese, D. K. Watson and V. McKoy**, *Phys. Rev. A* **22** 421 (1980).
- [41] **H. J. Weber and G. B. Arfken**, *Essential Mathematical Methods for Physicists* Elsevier Academic Press Amsterdam (2004).
- [42] **R. R. Lucchese and V. McKoy**, *Phys. Rev. A* **21** 112 (1980).
- [43] **C. C. J. Roothaan**, *Rev. Mod. Phys.* **23** 69 (1951).
- [44] **W. J. Hehre, R. F. Stewart and J. A. Pople**, *J. Chem. Phys.* **51** 2657 (1969).
- [45] **S. Huzinaga**, *Comput. Phys. Rep.* **2** 279 (1985).
- [46] **M. N. Schmidt, K. K. Baldridge, 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).
- [47] **T. W. Shyn and W.E. Sharp**, *Phys. Rev. A* **24** 1734 (1981).
- [48] **S. K. Srivastava, A. Chutjian and S. Trajmar**, *J. Chem. Phys.* **63** 2659 (1975).
- [49] **F. Linder and H. Schmidt**, *Z. Naturforsch Teil A* **26** 1607 (1971).
- [50] **H. Tanaka, S. K. Srivastava and A. Chutjian**, *J. Chem. Phys.* **69** 5329 (1978).
- [51] **J. C. Nickel, C. Mott, I. Nanik and D. C. McCollum**, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **21** 1867 (1988).

- [52] **D. Rolles, R. D. Muiño, F. J. Garcia de Abajo, C. S. Fadley, M. A. Van Hove**, *Journal of Electron Spectroscopy* **114** 107 (2001).
- [53] **N. Chandra and A. Temkin**, *Phys Rev. A* **13** 188 (1927).
- [54] **M. J. Brennam, D. T. Alle, P. Euripides, S. J. Buckman and M. J. Brunger**, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **25** 2669 (1992).
- [55] **S. K. Srivastava, A. Chutjian and S. Trajmar**, *J. Chem. Phys.* **64** 1340 (1976).
- [56] **J. Siegel, J. L. Dehmer and D. Dill**, *Phys. Rev. A* **21** 85 (1980).
- [57] **W. A. Isaacs and M. A. Morrison**, *Phys. Rev. A* **53** 4215 (1996).
- [58] **M. G. R. Martins, L. E. Machado, A. M. Maniero, J. D. M. Vianna**, *Chem. Phys.* **320** 239 (2006).
- [59] **M. G. R. Martins, A. M. Maniero, L. E. Machado, J. D. M. Vianna**, *Brazilian J. Phys.* **35** 945 (2005).
- [60] **E. M. Nascimento, E. M. S. Ribeiro, L. M. Brescansin, M-T. Lee and L. E. Machado**, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **36** 3621 (2003).
- [61] **N. T. Padial and D. W. Norcross** *Phys. Rev. A* **29** 1742 (1984).
- [62] **L. Elsgoltz**, *Equaciones Diferenciales y Calculo Variacional*, Editora Mir Moscou (1969).