

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA**

**INSTITUTO DE FÍSICA**

Programa de Pós-Graduação em Física

Dissertação de Mestrado

**Um Estudo do Espalhamento de Elétrons por Moléculas usando  
Diferentes Bases Atômicas e os Métodos Hartree-Fock, Interação  
de Configurações e Potenciais Modelo.**

Isabela dos Santos Morais

Salvador

2021

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

**Um Estudo do Espalhamento de Elétrons por Moléculas usando  
Diferentes Bases Atômicas e os Métodos Hartree-Fock, Interação  
de Configurações e Potenciais Modelo.**

Isabela dos Santos Morais

**Orientador:** Prof. Dr. José David M. Vianna

**Coorientadora:** Profa. Dra. Maria das Graças R. Martins

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

Salvador

2021

# Agradecimentos

Ao Prof. José David Manguiera Vianna pela orientação, gentileza e incentivo.

À Profa. Maria das Graças Reis Martins pela orientação, dedicação, incentivo, paciência e amizade.

À Andreia Simões pelas discussões e colaboração na finalização deste trabalho.

Aos colegas Mônica Lemos e Pedro Matos pela ajuda com a parte computacional.

Aos amigos Gleidson Cesar, Nelson Dumienne, Bruno Santos, Ligia Maria (in memoriam), Mira, Dal e Nice pelo carinho e acolhimento.

Aos companheiros e companheiras do CEAG e CEAPG, em especial André Leal e Marcos Paulo pelo cuidado, empatia e comprometimento com o corpo discente.

Aos colegas Ademir Santos, Jerry Anderson, Leonardo Rojas e Alfredo Blanco pela agradável convivência no IF-UFBA.

Aos professores do Instituto de Física da UFBA, em especial Arthur Matos (in memoriam), Gildemar Carneiro dos Santos, Maria Cristina Penido, José Fernando Rocha, Denis Gilbert e Maria do Rosário Zucchi pelos valiosos ensinamentos.

Aos amigos Severino Alves, Jaqueline Reis, Elvis Santos, Wallas Nascimento e Alessandro Borges pelo carinho, amizade e apoio.

À Maria Regina Abla pelo acolhimento, cuidado e carinho.

A Olavo Abla pela amizade, companheirismo, amor e paciência.

À minha família, em especial Benedito de Moraes, Eric Moraes e Luis Moraes pelo apoio e suporte.

A todas as mulheres que me inspiram, em especial minha mãe Maria dos Santos (in memoriam) por toda coragem, luta e resistência.

À FAPESB pelo apoio financeiro.

Obrigada!

# Resumo

Apresentamos neste trabalho um estudo do processo de espalhamento elástico de elétrons por moléculas, usando diferentes métodos de descrição do alvo e diferentes bases atômicas. Os métodos usados para determinar as funções e o potencial estático que descrevem o alvo são o Hartree-Fock-Roothaan e o Interação de Configurações (CI) que leva em conta a correlação eletrônica nas moléculas. Para descrever a polarização são usados os potenciais modelo de Parâmetro Livre e de Padial e Norcross. Os cálculos são realizados para as moléculas de FH, LiH e HCl, com as bases atômicas STO-6G, DZV e 6-31G. A resolução da equação de Lippmann-Schwinger é feita com o método variacional iterativo de Schwinger (SVIM) e a Seção de Choque Diferencial é determinada para valores de energias do elétron incidente entre 1,2 eV e 30 eV. Os resultados obtidos são comparados entre si e com outros resultados teóricos e dados experimentais disponíveis na literatura.

Palavras-chave: Espalhamento Elástico, Seção de Choque Diferencial; Método Variacional Iterativo de Schwinger; Bases Atômicas; Método Hartree-Fock-Roothaan; Método de Interação de Configuração.

# Abstract

We present in this work a study of the process of elastic scattering of electrons by molecules, using different methods to target description and different atomic bases. The methods used to determine the functions and static potential that describe the target are the Hartree-Fock-Roothaan and the Configuration Interaction (CI) procedure that takes into account the electronic correlation in the molecules. To describe the polarization effects, the Free Parameter potential and Padial and Norcross model are used. The calculations are performed for the FH, LiH and HCl molecules, with the atomic bases STO-6G, DZV and 6-31G. The resolution of the Lippmann-Schwinger equation is performed with the Schwinger's iterative variational method (SVIM) and the Differential Cross Section is determined for incident electron energy values between 1.2 eV and 30 eV. The obtained results are compared with each other and with other theoretical results and experimental data available in the literature.

Keywords: Elastic Scattering; Differential Cross Section; Schwinger Variational Iterative Method; Atomic Basis Sets; Hartree-Fock-Roothaan Method; Configuration Interaction Procedure.

# Lista de Figuras

2.1	Esquema representando o experimento de feixes cruzados . . . . .	5
2.2	Representação do espalhamento por um potencial $V(\mathbf{r})$ . . . . .	12
2.3	Vetores de onda $\mathbf{k}$ e $\mathbf{k}'$ . . . . .	15
4.1	DCS do processo $e^-$ -HCl: Método HF (bases STO-6G, DZV e 6-31G) . . . . .	41
4.2	DCS do processo $e^-$ -HCl: Método CI (bases STO-6G, DZV e 6-31G) . . . . .	42
4.3	DCS do processo $e^-$ -HCl: Métodos HF e HF+PN (base STO-6G) . . . . .	43
4.4	DCS do processo $e^-$ -HCl: Métodos HF e HF+PN (base DZV) . . . . .	44
4.5	DCS do processo $e^-$ -HCl: Métodos HF e HF+PN (base 6-31G) . . . . .	45
4.6	DCS do processo $e^-$ -HCl: Métodos CI e CI+Bi (base STO-6G) . . . . .	47
4.7	DCS do processo $e^-$ -HCl: Métodos CI e CI+Bi (base DZV) . . . . .	48
4.8	DCS do processo $e^-$ -HCl: Métodos CI e CI+Bi (base 6-31G) . . . . .	49
4.9	DCS do processo $e^-$ -HCl: Métodos HF+PN e CI+B3 (base STO-6G) . . . . .	50
4.10	DCS do processo $e^-$ -HCl: Métodos HF+PN e CI+B3 (base DZV) . . . . .	52
4.11	DCS do processo $e^-$ -HCl: Métodos HF+PN e CI+B3 (base 6-31G) . . . . .	53
4.12	DCS do processo $e^-$ -FH: Método HF (bases STO-6G, DZV e 6-31G) . . . . .	55
4.13	DCS do processo $e^-$ -FH: Método CI (bases STO-6G, DZV e 6-31G) . . . . .	56
4.14	DCS do processo $e^-$ -FH: Métodos HF e HF+PN (base STO-6G) . . . . .	57
4.15	DCS do processo $e^-$ -FH: Métodos HF e HF+PN (base DZV) . . . . .	58
4.16	DCS do processo $e^-$ -FH: Métodos HF e HF+PN (base 6-31G) . . . . .	59
4.17	DCS do processo $e^-$ -FH: Métodos CI e CI+Bi (base STO-6G) . . . . .	60
4.18	DCS do processo $e^-$ -FH: Métodos CI e CI+Bi (base DZV) . . . . .	61
4.19	DCS do processo $e^-$ -FH: Métodos CI e CI+Bi (base 6-31G) . . . . .	62

4.20	DCS do processo $e^-$ -FH: Métodos HF+PN e CI+Bi (base STO-6G) . . . . .	63
4.21	DCS do processo $e^-$ -FH: Métodos HF+PN e CI+Bi (base DZV) . . . . .	64
4.22	DCS do processo $e^-$ -FH: Métodos HF+PN e CI+Bi (base 6-31G) . . . . .	65
4.23	DCS do processo $e^-$ -LiH: Método HF (bases STO-6G, DZV e 6-31G) . . . . .	67
4.24	DCS do processo $e^-$ -LiH: Método CI (bases STO-6G, DZV e 6-31G) . . . . .	68
4.25	DCS do processo $e^-$ -LiH: Métodos HF e HF+PN (base STO-6G) . . . . .	69
4.26	DCS do processo $e^-$ -LiH: Métodos HF e HF+PN (base DZV) . . . . .	70
4.27	DCS do processo $e^-$ -LiH: Métodos HF e HF+PN (base 6-31G) . . . . .	71
4.28	DCS do processo $e^-$ -LiH: Métodos CI e CI+Bi (base STO-6G) . . . . .	72
4.29	DCS do processo $e^-$ -LiH: Métodos CI e CI+Bi (base DZV) . . . . .	73
4.30	DCS do processo $e^-$ -LiH: Métodos CI e CI+Bi(base 6-31G) . . . . .	74

# Lista de Tabelas

4.1	Conjunto base de funções iniciais $R_0$ de espalhamento. . . . .	39
4.2	Energia total da molécula HCl. . . . .	40
4.3	Energia total da molécula FH. . . . .	54
4.4	Energia total da molécula LiH. . . . .	66



# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Teoria Geral do Espalhamento</b>	<b>3</b>
2.1	Definições básicas . . . . .	3
2.1.1	Colisões . . . . .	3
2.1.2	Canais . . . . .	4
2.1.3	Experimento de Feixes Cruzados . . . . .	4
2.2	Seção de Choque . . . . .	5
2.3	Espalhamento por um Potencial . . . . .	7
2.4	Equação de Lippmann-Schwinger . . . . .	8
2.5	Aproximação de Born em Primeira Ordem . . . . .	14
2.6	Espalhamento de elétrons por moléculas . . . . .	16
2.7	Princípio Variacional de Schwinger . . . . .	16
2.7.1	O Método Iterativo Variacional de Schwinger - SVIM . . . . .	18
<b>3</b>	<b>Métodos de Estrutura Eletrônica e os Potenciais de Interação</b>	<b>20</b>
3.1	Métodos de Cálculo em Estrutura Eletrônica . . . . .	20
3.2	Método de Hartree-Fock (HF) . . . . .	20
3.2.1	As Equações de Hartree-Fock . . . . .	22
3.3	Método de Hartree-Fock-Roothaan (HFR) . . . . .	26
3.3.1	Potencial de Interação com Funções de Hartree-Fock-Roothaan . . . . .	27
3.4	Método de Interação de Configurações (CI) . . . . .	30
3.4.1	Potencial de Interação com Funções CI . . . . .	34

3.5	Potenciais Modelo . . . . .	35
3.5.1	Potencial Modelo de Padial e Norcross . . . . .	36
3.5.2	Potencial Modelo de Parâmetro Livre B . . . . .	37
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>38</b>
4.1	Descrição dos Cálculos . . . . .	39
4.2	Espalhamento Elástico $e^-$ -HCl . . . . .	40
4.2.1	DCS do Processo $e^-$ -HCl com o Método HF . . . . .	41
4.2.2	DCS do Processo $e^-$ -HCl com o Método CI . . . . .	42
4.2.3	DCS do Processo $e^-$ -HCl com Método HF com a inclusão do Potencial Modelo de Padial e Norcross . . . . .	43
4.2.4	DCS do Processo $e^-$ -HCl obtida com Método CI com a inclusão do Potencial Modelo de Parâmetro Livre B . . . . .	46
4.2.5	Comparação entre nossos resultados da DCS, para o processo $e^-$ -HCl, obtidos com os métodos HF+PN e CI+Bi . . . . .	50
4.3	Espalhamento Elástico $e^-$ -FH . . . . .	54
4.3.1	DCS do Processo $e^-$ -FH com o Método Hartree-Fock . . . . .	55
4.3.2	DCS do Processo $e^-$ -FH com o Método CI . . . . .	56
4.3.3	DCS do Processo $e^-$ -FH obtida com o Método Hartree-Fock com a inclusão do Potencial Modelo de Padial e Norcross . . . . .	57
4.3.4	DCS do Processo $e^-$ -FH calculada com o Método CI+Bi . . . . .	60
4.3.5	Comparação entre nossos resultados da DCS, para o processo $e^-$ -FH, obtidos com os métodos HF+PN e CI+Bi . . . . .	63
4.4	Espalhamento Elástico $e^-$ -LiH . . . . .	66
4.4.1	DCS do Processo $e^-$ -LiH com o Método Hartree-Fock . . . . .	67
4.4.2	DCS do Processo $e^-$ -LiH com o Método CI . . . . .	68
4.4.3	DCS do Processo $e^-$ -LiH obtida com o Método Hartree-Fock acrescido do Potencial Modelo de Padial e Norcross . . . . .	69
4.4.4	DCS do Processo $e^-$ -LiH obtida com Método CI acrescido do Potencial Modelo de Parâmetro livre B . . . . .	72

<b>5 Conclusões e Perspectivas</b>	<b>75</b>
<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>78</b>

# Capítulo 1

## Introdução

Na Mecânica Quântica [1], uma das linhas de pesquisa bem estabelecida é a teoria de espalhamento não relativística de elétrons por moléculas ou átomos [2]. Concorreram para esse desenvolvimento, e seu estágio atual, o aprimoramento de métodos e o avanço apresentado pelas indústrias de computadores nas últimas décadas do século passado e início deste. Vários são os métodos hoje existentes, a exemplo da teoria multicanal [3], o uso de potencial efetivo e do potencial ótico [4], o método variacional de Schwinger combinado com o método das ondas distorcidas [5] e o método CI (Interação de Configurações) [6], que tem permitido esse estudo e determinação da seção de choque para variadas moléculas.

Uma das características desses métodos é sua aplicabilidade, com maior ou menor precisão, a depender do intervalo de energia do elétron incidente. Em particular, para valores baixos de energia ( $E < 10$  eV) nota-se discrepâncias quantitativas e até qualitativas entre as seções de choque calculadas e as medidas. Esse resultado é atribuído ao fato do potencial de interação elétron-molécula ser, na maioria dos casos, calculado diretamente de funções de estado do alvo do tipo Hartree-Fock que não incluem toda a correlação eletrônica. Uma forma de minimizar a ausência da correlação eletrônica tem sido utilizar, no cálculo dos potenciais estático e de troca, a descrição da estrutura eletrônica da molécula via método de Interação de Configurações (CI), o que modifica o potencial e os resultados, principalmente para baixos ângulos [7, 8] e baixas energias [7, 8]. Há, entretanto na literatura, outras tentativas baseadas na inclusão de potenciais modelo como, por exemplo, o potencial de Padial e Norcross [9] e

o potencial de parâmetro livre [10].

Neste trabalho nosso objetivo é analisar o comportamento e a influência desses potenciais modelo na determinação da seção de choque diferencial, quando usamos a descrição Hartree-Fock-Roothaan (HFR) e a descrição CI para a determinação das funções do alvo e do potencial elétron-molécula. Para isto, escolhemos as moléculas HCl, FH e LiH, e três diferentes conjuntos de bases atômicas: a STO-6G, 6-31G e DZV. O trabalho compreende quatro capítulos, além da Introdução. No Capítulo 2, apresentamos os temas básicos da Teoria de Espalhamento, com base na equação de Lippmann-Schwinger (ELS). No Capítulo 3, descrevemos os métodos de estrutura eletrônica empregados na determinação das funções do alvo e no cálculo do potencial elétron-molécula, ou seja, o método Hartree-Fock-Roothaan [11, 12] e o método de Interação de Configurações [13], bem como apresentamos as expressões do potencial estático e de troca em cada caso. Também neste capítulo, apresentamos as expressões do potencial de Padial-Norcross e do Parâmetro Livre e como serão usados em conjunto com os métodos HFR e CI. No Capítulo 4 apresentamos nossos resultados e discussão, e no Capítulo 5 as conclusões e perspectivas.

# Capítulo 2

## Teoria Geral do Espalhamento

### 2.1 Definições básicas

#### 2.1.1 Colisões

De forma geral, podemos definir uma colisão como uma interação entre duas ou mais partículas durante um certo intervalo de tempo. Após a interação, cada partícula pode apresentar variações em suas características iniciais, ou seja, o sistema envolvido na interação apresenta um estado final diferente do inicial. As partículas envolvidas nesse processo podem ser macroscópicas ou microscópicas (escala atômica e subatômica).

Nas colisões entre elétrons e alvos moleculares (ou atômicos), podemos citar dois processos gerais: o espalhamento elástico e o inelástico.

- **Espalhamento Elástico:** ocorre quando os elétrons incidentes não trocam energia com o alvo, ou seja, após a colisão as partículas espalhadas permanecem com a mesma energia de incidência e o alvo permanece em seu estado inicial. Neste tipo de espalhamento, o momento linear se conserva, isto é, o momento linear final do elétron incidente se mantém igual ao inicial.

Considerando que as partículas do tipo A são os elétrons incidentes e as do tipo B constituem o alvo, podemos representar um espalhamento elástico da seguinte forma:



• **Espalhamento Inelástico:** o espalhamento inelástico ocorre quando os elétrons incidentes trocam energia com o alvo, gerando excitação eletrônica. Uma representação desse processo é dada por:



ou



ou



com  $A^*$  representando o elétron com energia diferente da inicial e  $B^*$  representando o estado excitado da molécula (ou átomo).

### 2.1.2 Canais

Durante uma colisão, podem ocorrer vários fenômenos devido à interação da partícula incidente com o alvo (espalhamento elástico, ionização, dissociação, excitações eletrônica, rotacional ou vibracional). Cada possibilidade para o estado final do sistema é denominado canal. Um canal é considerado aberto quando o processo de colisão satisfaz as leis de conservação (conservação da energia, momento, carga, etc.). Quando a colisão não satisfaz as leis de conservação, dizemos que o canal é fechado. Na situação em que ocorre mais de um canal durante a colisão, temos um processo multicanal.

### 2.1.3 Experimento de Feixes Cruzados

O experimento de feixes cruzados é uma técnica utilizada na análise de colisões entre partículas.

Neste experimento, um feixe de elétrons, colimado e aproximadamente monoenergético, incide perpendicularmente sobre um alvo (feixe de átomos ou moléculas). Após o processo de colisão, as partículas espalhadas são coletadas por detectores que estão localizados em diferentes posições. A figura (2.1) mostra uma representação do experimento de feixes cruzados.

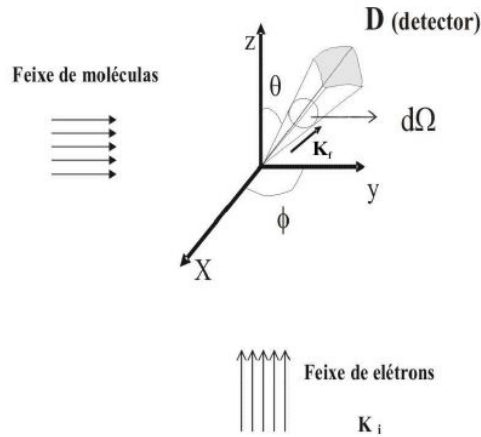


Figura 2.1: Esquema representando o experimento de feixes cruzados.

Em geral, os detectores são posicionados em regiões livres da influência do potencial espalhador (longe da região de interação), de modo que seja possível registrar a quantidade de partículas espalhadas em função do ângulo espalhador ( $\theta_i$ ).

## 2.2 Seção de Choque

A seção de choque é uma grandeza muito importante no estudo das colisões e pode ser obtida experimentalmente utilizando-se a técnica de feixes cruzados. Pode-se definir a seção de choque de espalhamento como a razão entre o número de eventos observados, por fluxo de partículas incidentes sobre a superfície do alvo, por unidade de tempo e por número de centros espalhadores. Seja  $N_A$  o número médio de partículas por unidade de tempo, incidindo perpendicularmente sobre a área  $S$  do alvo, o fluxo de partículas incidentes é dado por



$$\Phi_A = \frac{N_A}{S}. \quad (2.5)$$

A densidade superficial média de partículas que compõem o alvo como:

$$d_B = \frac{n_B}{S} \quad (2.6)$$

onde  $n_B$  é o número médio de centros espalhadores contidos na superfície  $S$ .

Utilizando a montagem experimental apresentada na figura (2.1), pode-se obter uma relação de proporcionalidade entre o número de elétrons espalhados por unidade de tempo ( $N$ ), o número de centros espalhadores ( $n_B$ ) e o fluxo de partículas incidentes ( $\Phi_A$ ), isto é

$$N = \sigma(\theta, \phi)\Phi_A n_B. \quad (2.7)$$

Considerando que a abertura de cada detector define um ângulo sólido  $d\Omega$ , o número de partículas espalhadas sobre esse ângulo é dado por:

$$dN = \sigma_d(\theta, \phi)\Phi_A n_B d\Omega, \quad (2.8)$$

onde o fator de proporcionalidade  $\sigma_d(\theta, \phi)$  é a Seção de Choque Diferencial (<sup>1</sup>DCS) e pode ser definida como :

$$\sigma_d(\theta, \phi) = \frac{d\sigma}{d\Omega}. \quad (2.9)$$

Integrando a seção de choque diferencial (2.9) sobre todos os ângulos de espalhamento, obtemos a seção de choque integral

$$\sigma_I = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega. \quad (2.10)$$

Fazendo a análise dimensional da expressão (2.7) tem-se que  $N = [T^{-1}]$ ,  $\Phi_A = [T^{-1}L^{-2}]$ ,  $n_B$  é adimensional e, conseqüentemente,  $\sigma(\theta, \phi) = [L^2]$ , ou seja, a seção de choque tem dimensão de área. Em geral, a unidade de medida mais utilizada para expressar a seção de choque é o *barn* (1 *barn* =  $10^{-28}m^2$ ).

---

<sup>1</sup>Do inglês, Differential Cross Section (DCS).

## 2.3 Espalhamento por um Potencial

Consideremos o espalhamento não relativístico de uma partícula (elétron) de massa  $m$  que, por simplicidade, suporemos sem spin, por um potencial  $V(\mathbf{r})$ , onde  $\mathbf{r}$  é a coordenada espacial medida em relação ao centro de massa da molécula. A equação de Schrödinger para este sistema é dada por

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r}, t), \quad (2.11)$$

onde o Hamiltoniano do sistema é:

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m}\nabla_r^2 + V(\mathbf{r}), \quad (2.12)$$

com o termo  $\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla_r^2$  representando o operador energia cinética e  $m$  a massa do elétron incidente. Considerando que o potencial de interação não depende do tempo, é possível escrever a solução  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  como o produto abaixo

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \Phi(t)\psi(\mathbf{r}), \quad (2.13)$$

ou seja, é possível escrever a solução da equação (2.11) como um produto entre duas funções: uma função  $\Phi(t)$  que depende apenas da variável  $t$ , e outra função  $\psi(\mathbf{r})$  que depende exclusivamente da posição  $\mathbf{r}$ . Desta forma, a equação de Schrödinger é separada em duas partes: uma temporal e outra espacial.

A equação que representa a parte temporal é dada por

$$\frac{d}{dt}\Phi(t) = -\frac{i}{\hbar}E\Phi(t) \quad (2.14)$$

e admite a solução

$$\Phi(t) = e^{-\frac{it}{\hbar}E}, \quad (2.15)$$

onde  $E$  representa a energia da partícula incidente e pode ser expressa como

$$E = \frac{p^2}{2m}. \quad (2.16)$$

A parte espacial é a equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla_r^2\psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \quad (2.17)$$

Se considerarmos que os feixes incidentes atuam por um tempo longo (suficiente para o sistema atingir um estado estacionário) podemos utilizar a equação (2.17) para descrever o processo de espalhamento citado inicialmente.

Definindo o potencial reduzido  $U(\mathbf{r})$  como

$$U(\mathbf{r}) = \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right) V(\mathbf{r}), \quad (2.18)$$

e o número de onda  $k$  dado por

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}, \quad (2.19)$$

podemos reescrever a equação (2.17) na forma

$$[\nabla_r^2 + k^2]\psi(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}). \quad (2.20)$$

## 2.4 Equação de Lippmann-Schwinger

Consideremos um processo de colisão entre um elétron incidente, propagando-se na direção do vetor  $\mathbf{k}_i$ , e um alvo constituído por  $M$  núcleos e  $N$  elétrons. Se  $\hat{V}$  é o potencial de interação entre a partícula incidente e o alvo, podemos escrever o Hamiltoniano desse sistema como

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad (2.21)$$

onde  $\hat{H}_0$  é o Hamiltoniano da partícula livre (operador energia cinética), dado por

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m}, \quad (2.22)$$

e  $\hat{V}$  é o operador do potencial espalhador.

Se considerarmos regiões distantes da influência do potencial espalhador ( $\hat{V} = 0$ ), temos que os autovalores e autovetores de  $\hat{H}_0$  são conhecidos e representados pela equação

$$\hat{H}_0 |\Phi_\alpha\rangle = E_\alpha |\Phi_\alpha\rangle. \quad (2.23)$$

Nesse sentido, estamos interessados em encontrar uma solução da equação

$$[\hat{H}_0 + \hat{V}] |\psi_\alpha\rangle = E_\alpha |\psi_\alpha\rangle \quad (2.24)$$

tal que, quando

$$\hat{V} \rightarrow 0, \quad (2.25)$$

tenhamos

$$|\psi_\alpha\rangle \rightarrow |\Phi_\alpha\rangle, \quad (2.26)$$

onde  $|\psi_\alpha\rangle$  e  $|\Phi_\alpha\rangle$  possuem o mesmo autovalor  $E_\alpha$ .

Subtraindo a equação (2.23) da equação (2.24), obtemos

$$[\hat{H}_0 + \hat{V}] |\psi_\alpha\rangle - \hat{H}_0 |\Phi_\alpha\rangle = E_\alpha |\psi_\alpha\rangle - E_\alpha |\Phi_\alpha\rangle. \quad (2.27)$$

Podemos reescrever a (2.27) na forma

$$\hat{V} |\psi_\alpha\rangle + (E_\alpha - \hat{H}_0) |\Phi_\alpha\rangle = (E_\alpha - \hat{H}_0) |\psi_\alpha\rangle, \quad (2.28)$$

o que nos dá

$$|\psi_\alpha\rangle = |\Phi_\alpha\rangle + \frac{\hat{V} |\psi_\alpha\rangle}{(E_\alpha - \hat{H}_0)}. \quad (2.29)$$

A equação (2.29) é uma proposta de solução para o problema completo, descrito pela equação (2.24).

Observe que, para  $V \rightarrow 0$ , esta solução satisfaz a condição de contorno dada por (2.26); no entanto, para certos autovalores de  $\hat{H}_0$ , o operador  $\frac{1}{(E_\alpha - \hat{H}_0)}$  não está definido. Pode-se remover essa singularidade tornando o autovalor  $E_\alpha$  complexo [14]. Nesse sentido, vamos definir o operador

$$\frac{1}{(E_\alpha - \hat{H}_0 \pm \epsilon i)}, \quad (2.30)$$

onde  $\epsilon \ll 1$ , e o sinal  $\pm$  está relacionado à condição de contorno.

Utilizando a expressão (2.30), a solução do problema completo torna-se

$$|\psi_\alpha^\pm\rangle = |\Phi_\alpha\rangle + \frac{1}{(E_\alpha - \hat{H}_0 \pm \epsilon i)} \hat{V} |\psi_\alpha^\pm\rangle. \quad (2.31)$$

Desta equação obtemos dois conjuntos de estados: o estado emergente  $|\psi_\alpha^+\rangle$  e o estado incidente  $|\psi_\alpha^-\rangle$ . O estado emergente está relacionado com as partículas que se afastam do potencial e o estado incidente com as partículas que tendem para a região do potencial.

A equação definida por (2.31) é denominada Equação de Lippmann-Schwinger (ELS). É importante ressaltar que esta equação está expressa na notação Dirac, e pode ser escrita em

qualquer representação; escolhendo a representação das coordenadas, por exemplo, podemos multiplicar a equação (2.31) à esquerda por  $\langle \mathbf{r} |$ , obtendo

$$\langle \mathbf{r} | \psi_\alpha^\pm \rangle = \langle \mathbf{r} | \Phi_\alpha \rangle + \langle \mathbf{r} | \left( \frac{1}{(E_\alpha - \hat{H}_0 \pm \epsilon i)} \hat{V} | \psi_\alpha^\pm \rangle \right). \quad (2.32)$$

Utilizando a relação de completeza

$$\int d^3 r' | \mathbf{r}' \rangle \langle \mathbf{r}' | = \mathbf{1}, \quad (2.33)$$

pode-se reescrever a equação (2.32) na forma integral:

$$\langle \mathbf{r} | \psi_\alpha^\pm \rangle = \langle \mathbf{r} | \Phi_\alpha \rangle + \int d^3 r' \langle \mathbf{r} | \frac{1}{(E_\alpha - \hat{H}_0 \pm \epsilon i)} | \mathbf{r}' \rangle \langle \mathbf{r}' | \hat{V} | \psi_\alpha^\pm \rangle. \quad (2.34)$$

Se  $|\Phi_\alpha\rangle$  representar um estado de onda-plana com momento  $\mathbf{p}$ , temos que

$$\langle \mathbf{r} | \Phi_\alpha^\pm \rangle = \frac{e^{\frac{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}{\hbar}}}{(2\pi\hbar)^{3/2}}. \quad (2.35)$$

Substituindo a (2.35) em (2.34), obtemos

$$\langle \mathbf{r} | \psi_\alpha^\pm \rangle = \frac{e^{\frac{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}{\hbar}}}{(2\pi\hbar)^{3/2}} + \int d^3 r' \langle \mathbf{r} | \frac{1}{(E_\alpha - \hat{H}_0 \pm \epsilon i)} | \mathbf{r}' \rangle \langle \mathbf{r}' | \hat{V} | \psi_\alpha^\pm \rangle \quad (2.36)$$

que é a ELS na representação das coordenadas.

A equação (2.36) pode ser representada também na base dos momentos. Neste caso, a equação de Lippmann-Schwinger é escrita como:

$$\langle \mathbf{p} | \psi_\alpha^\pm \rangle = \langle \mathbf{p} | \Phi_\alpha \rangle + \int d^3 p' \langle \mathbf{p} | \frac{1}{(E_\alpha - \hat{H}_0 \pm \epsilon i)} | \mathbf{p}' \rangle \langle \mathbf{p}' | \hat{V} | \psi_\alpha^\pm \rangle \quad (2.37)$$

Neste trabalho utilizaremos a ELS na representação das coordenadas. Assim, vamos denominar o núcleo (*kernel*) da equação (2.36) de  $G_\alpha^\pm(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ , ou seja,

$$G_\alpha^\pm(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\hbar^2}{2m} \langle \mathbf{r} | \frac{1}{(E_\alpha - \hat{H}_0 \pm \epsilon i)} | \mathbf{r}' \rangle \quad (2.38)$$

onde o fator  $\frac{\hbar^2}{2m}$  foi introduzido por conveniência.

Utilizando a relação de completeza dos momentos,  $\int d^3 p'' | \mathbf{p}'' \rangle \langle \mathbf{p}'' | = \mathbf{1}$ , em (2.38), temos que:

$$G_\alpha^\pm(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\hbar^2}{2m} \int d^3 p' \int d^3 p'' \langle \mathbf{r} | \mathbf{p}' \rangle \langle \mathbf{p}' | \frac{1}{(E_\alpha - \hat{H}_0 \pm \epsilon i)} | \mathbf{p}'' \rangle \langle \mathbf{p}'' | \mathbf{r}' \rangle. \quad (2.39)$$

Considerando a expressão (2.35) e atuando o operador  $\hat{H}_0$  sobre  $\langle \mathbf{p}' |$  em (2.39), obtém-se:

$$G_\alpha^\pm(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p' \frac{e^{i\mathbf{p}' \cdot (\mathbf{r}-\mathbf{r}')/\hbar}}{(E_\alpha - \mathbf{p}'^2/2m \pm i\epsilon)}. \quad (2.40)$$

Substituindo  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$  em (2.40) e definindo  $\mathbf{p}' = \hbar \mathbf{q}$ , onde  $|\mathbf{q}| = q$ , temos

$$G_\alpha^\pm(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3q \frac{e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}-\mathbf{r}')}}{k^2 - q^2 \pm i\epsilon}.$$

Utilizando o sistema de coordenadas esféricas, essa expressão é escrita na forma:

$$G_\alpha^\pm(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^\infty q^2 dq \int_{-1}^1 d(\cos\theta) \frac{e^{iq|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|\cos\theta}}{k^2 - q^2 \pm i\epsilon} \int_0^{2\pi} d\phi. \quad (2.41)$$

Integrando em relação às variáveis  $\theta$  e  $\phi$ , obtemos a expressão

$$G_\alpha^\pm(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{1}{4\pi^2 i} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \int_0^\infty q dq \frac{e^{iq|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} - e^{-iq|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{q^2 - k^2 \mp i\epsilon}. \quad (2.42)$$

Como o integrando da equação anterior é par, podemos reescrever a (2.42) como

$$\begin{aligned} G_\alpha^\pm(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= -\frac{1}{4\pi^2 i} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \left( \frac{1}{2} \int_{-\infty}^\infty q dq \frac{e^{iq|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} - e^{-iq|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{q^2 - k^2 \mp i\epsilon} \right) \\ &= -\frac{1}{8\pi^2 i} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \int_{-\infty}^\infty q dq \frac{e^{iq|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} - e^{-iq|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{q^2 - k^2 \mp i\epsilon} \end{aligned} \quad (2.43)$$

A integral da expressão (2.43) possui singularidades. Analisando o denominador, é possível identificar os seguintes polos:

$$q = \pm k \sqrt{1 \pm \frac{i\epsilon}{k^2}}. \quad (2.44)$$

Assim, podemos utilizar o Teorema dos Resíduos para remover estas singularidades, obtendo como solução

$$G_\alpha^\pm(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} e^{\pm i q |\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}. \quad (2.45)$$

A solução dada por (2.45) é a função de Green para a equação de Helmholtz, ou seja, ela satisfaz a relação,

$$(\nabla^2 + k^2)G_\alpha^\pm(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (2.46)$$

Utilizando a forma explícita de  $G_\alpha^\pm$ , dada pela relação (2.45), podemos escrever a Eq. (2.36) como

$$\langle \mathbf{r} | \psi_\alpha^\pm \rangle = \langle \mathbf{r} | \Phi_\alpha \rangle - \frac{2m}{\hbar^2} \int d^3r' \frac{e^{-ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{4\pi|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \langle \mathbf{r}' | \hat{V} | \psi_\alpha^\pm \rangle. \quad (2.47)$$

Para analisar o resultado obtido em (2.47), vamos considerar um caso específico em que  $\hat{V}$  representa um potencial local, ou seja, satisfaz a relação

$$\langle \mathbf{r} | \hat{V} | \mathbf{r}' \rangle = V(\mathbf{r}') \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (2.48)$$

Aplicando a relação de completeza das coordenadas a  $\langle \mathbf{r}' | \hat{V} | \psi_\alpha^\pm \rangle$ , temos

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r}' | \hat{V} | \psi_\alpha^\pm \rangle &= \langle \mathbf{r}' | \hat{V} \left( \int d\mathbf{r}'' | \mathbf{r}'' \rangle \langle \mathbf{r}'' | \right) | \psi_\alpha^\pm \rangle \\ &= \int d\mathbf{r}'' \langle \mathbf{r}' | \hat{V} | \mathbf{r}'' \rangle \langle \mathbf{r}'' | \psi_\alpha^\pm \rangle. \end{aligned} \quad (2.49)$$

Substituindo a Eq. (2.48) na Eq. (2.49), teremos

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r}' | \hat{V} | \psi_\alpha^\pm \rangle &= \int d^3\mathbf{r}'' V(\mathbf{r}') \delta^3(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') \langle \mathbf{r}'' | \psi_\alpha^\pm \rangle \\ &= V(\mathbf{r}') \int d^3\mathbf{r}'' \delta^3(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') \langle \mathbf{r}'' | \psi_\alpha^\pm \rangle \\ &= V(\mathbf{r}') \langle \mathbf{r}' | \psi_\alpha^\pm \rangle. \end{aligned} \quad (2.50)$$

Da equação (2.47), e considerando a (2.50), chega-se a

$$\langle \mathbf{r}' | \psi_\alpha^\pm \rangle = \langle \mathbf{r}' | \Phi_\alpha \rangle - \frac{2m}{\hbar^2} \int d^3\mathbf{r}'' \frac{e^{\pm i\mathbf{k}|\mathbf{r}-\mathbf{r}''|}}{4\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}''|} V(\mathbf{r}'') \langle \mathbf{r}'' | \psi_\alpha^\pm \rangle. \quad (2.51)$$

A expressão (2.51) é uma equação integral não-homogênea, onde  $\mathbf{r}'$  representa o vetor que localiza o ponto no qual a função de estado é calculada (ponto de observação) e, considerando  $\hat{V}$  como um potencial de alcance finito, a região de integração em (2.51) torna-se limitada. Na figura (2.2) temos uma representação do espalhamento por um potencial  $V(\mathbf{r})$ .

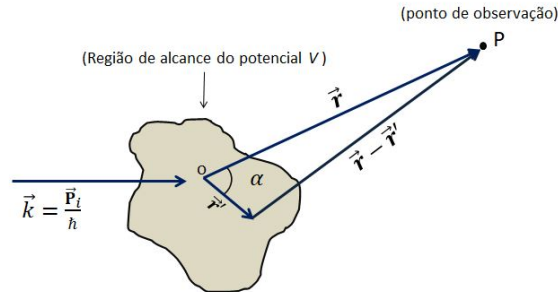


Figura 2.2: Representação do espalhamento por um potencial  $V(\mathbf{r})$ .

Observando a expressão (2.51), podemos perceber que o problema não está resolvido, já que a função que queremos determinar aparece também no integrando da equação como

variável. Outro fato a se observar é que o potencial oferece contribuição apreciável somente para pontos muito próximos da origem, isto é, para  $|\mathbf{r}'| \ll |\mathbf{r}|$ , o potencial  $V(\mathbf{r}')$  atua de forma significativa. Assim, para pontos distantes da influência do potencial, temos que

$$|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| = r - \hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{r}', \quad (2.52)$$

com  $|\mathbf{r}| = r$ ,  $|\mathbf{r}'| = r'$  e  $\hat{\mathbf{r}} = \frac{\mathbf{r}}{|\mathbf{r}|}$ .

Definindo o vetor de propagação  $\mathbf{k}'$  como:

$$\mathbf{k}' = k\hat{\mathbf{r}}, \quad (2.53)$$

e considerando  $r$  grande, podemos reescrever a exponencial da Eq. (2.51) como

$$\begin{aligned} e^{\pm ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} &\simeq e^{\pm ik|\mathbf{r}-\hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{r}'|} \\ &= e^{\pm ikr} e^{\mp i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}'}, \end{aligned} \quad (2.54)$$

onde  $\mathbf{k}'$  representa o vetor de propagação para ondas que atingem o ponto de observação.

Como estamos considerando regiões em que  $|\mathbf{r}| \gg |\mathbf{r}'|$ , podemos aproximar  $\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$  para  $\frac{1}{r}$  e, considerando que

$$\mathbf{k} = \frac{\mathbf{p}_i}{\hbar}, \quad (2.55)$$

com  $\mathbf{p}_i$  representando o momento da partícula incidente, podemos reescrever a (2.51) como:

$$\langle \mathbf{r}' | \psi_{\alpha}^{\pm} \rangle \rightarrow \langle \mathbf{r} | \Phi_{\alpha} \rangle - \frac{m}{2\pi r \hbar^2} \int d^3 r' e^{\pm ikr} e^{\mp i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}'} V(\mathbf{r}') \langle \mathbf{r}' | \psi_{\alpha}^{\pm} \rangle. \quad (2.56)$$

Lembrando que

$$\langle \mathbf{r} | \Phi_{\alpha} \rangle = \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle = \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}{(2\pi)^{3/2}}, \quad (2.57)$$

onde

$$\langle \mathbf{k} | \mathbf{k}' \rangle = \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}'), \quad (2.58)$$

da equação (2.56), temos:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r} | \psi_{\alpha}^{\pm} \rangle &\rightarrow \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle - \frac{2m}{4\pi r \hbar^2} \frac{e^{\pm ikr}}{r} \int d^3 r' e^{\mp i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}'} V(\mathbf{r}') \langle \mathbf{r}' | \psi_{\alpha}^{\pm} \rangle \\ &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \left[ e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}{r} f(\mathbf{k}', \mathbf{k}) \right] \end{aligned} \quad (2.59)$$



O resultado obtido em (2.59) mostra que a função de onda do sistema é formada por uma onda plana, propagando-se na direção do vetor  $\mathbf{k}$ , mais uma onda esférica emergente, modulada por uma amplitude  $f(\mathbf{k}', \mathbf{k})$ , onde

$$f(\mathbf{k}', \mathbf{k}) = -\frac{1}{4\pi}(2\pi)^3 \frac{2m}{\hbar^2} \langle \mathbf{k}' | \hat{V} | \psi_{\alpha}^{\pm} \rangle. \quad (2.60)$$

A partir da amplitude  $f(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  é possível obter a seção de choque diferencial, dada por [1]

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\mathbf{k}', \mathbf{k})|^2. \quad (2.61)$$

## 2.5 Aproximação de Born em Primeira Ordem

A seção de choque diferencial não pode ser calculada diretamente da expressão obtida em (2.60), porque o vetor de estado  $|\psi^{\pm}\rangle$  ainda não é conhecido; no entanto, essa expressão pode ser utilizada para cálculos aproximados.

Supondo que a onda plana incidente sofre baixa influência do centro espalhador, ou seja, que o processo de colisão perturbe pouco a função de onda da partícula incidente podemos considerar, como boa aproximação, que a função de onda da partícula espalhada é igual à função de onda de uma partícula livre, ou seja:

$$\langle \mathbf{r}' | \psi^+ \rangle \rightarrow \langle \mathbf{r}' | \phi \rangle = \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}'}}{(2\pi)^{3/2}}. \quad (2.62)$$

Usando a relação de completeza  $\int d^3r' |r'\rangle \langle r'| = 1$  em (2.60), obtemos

$$\begin{aligned} f(\mathbf{k}', \mathbf{k}) &= -\frac{1}{4\pi}(2\pi)^3 \frac{2m}{\hbar^2} \int d^3r' \langle \mathbf{k}' | \mathbf{r}' \rangle \langle \mathbf{r}' | \hat{V} | \psi^+ \rangle \\ &= -\frac{1}{4\pi}(2\pi)^3 \frac{2m}{\hbar^2} \int d^3r' \frac{e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}'}}{(2\pi)^{3/2}} \langle \mathbf{r}' | \psi^+ \rangle V(\mathbf{r}') \end{aligned} \quad (2.63)$$

e, considerando a aproximação (2.62), podemos escrever a Eq. (2.63) na forma:

$$f^{(1)}(\mathbf{k}', \mathbf{k}) = \frac{1}{4\pi}(2\pi)^3 \frac{2m}{\hbar^2} \int d^3r' e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}'} V(\mathbf{r}'), \quad (2.64)$$

onde  $f^{(1)}$  é conhecida como amplitude de Born em 1ª ordem,  $\mathbf{k}$  representa o vetor de propagação da partícula incidente e  $\mathbf{k}'$  o vetor de propagação da onda espalhada.

A equação (2.64) é, a menos do fator  $(-2m/4\pi\hbar^2)$ , a transformada de Fourier do potencial  $V$  em relação a  $\mathbf{q}$ , onde

$$\mathbf{q} \equiv \mathbf{k} - \mathbf{k}'. \quad (2.65)$$

Pelo princípio da conservação da energia (considerando um espalhamento elástico), temos que

$$|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'| \quad (2.66)$$

e

$$|\mathbf{k} - \mathbf{k}'| = |\mathbf{q}| = q = 2k \operatorname{sen}\left(\frac{\theta}{2}\right), \quad (2.67)$$

onde  $\theta$  é o ângulo entre  $\mathbf{k}$  e  $\mathbf{k}'$  (ver figura 2.3)

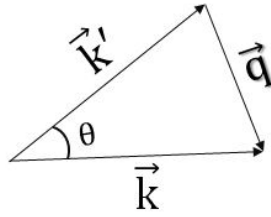


Figura 2.3: Vetores de onda  $\mathbf{k}$  e  $\mathbf{k}'$ .

Considerando o caso em que o potencial espalhador é esféricamente simétrico, e substituindo a relação (2.67) na Eq. (2.64), obtemos

$$f^{(1)}(\theta) = \frac{2m}{q\hbar^2} \int_0^\infty dr' r' V(r') \operatorname{sen}(qr'). \quad (2.68)$$

## 2.6 Espalhamento de elétrons por moléculas

Consideremos um processo de colisão entre um elétron e um alvo molecular constituído de  $N$  elétrons e  $M$  núcleos. A equação de Schrödinger independente do tempo, que descreve esse sistema na aproximação de Born-Oppenheimer, é dada por:

$$\hat{H}_{N+1} |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N; x)\rangle = E |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N; x)\rangle, \quad (2.69)$$

onde  $E$  é a energia total do sistema,  $|\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N; x)\rangle$  é a função de estado estacionário do sistema elétron-alvo,  $(x_1; x_2, \dots, x_N; x)$  representa as coordenadas espaciais e de spin dos  $N$  elétrons da molécula e do elétron incidente.

O Hamiltoniano do sistema, em unidades atômicas, é dado por

$$\hat{H}_{N+1} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{mol} + \hat{V} \quad (2.70)$$

com

$$\hat{H}_0 = -\frac{1}{2} \nabla_r^2, \quad (2.71)$$

$$\hat{H}_{mol} = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} \right) + \sum_{\substack{i,j \\ j>i}}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|}, \quad (2.72)$$

e

$$\hat{V} = - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} + \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|}, \quad (2.73)$$

onde  $\hat{H}_0$  é o operador energia cinética,  $\hat{H}_{mol}$  é operador hamiltoniano molecular e  $\hat{V}$  representa o potencial de interação entre o elétron incidente e o alvo.

## 2.7 Princípio Variacional de Schwinger

Considerando a expressão obtida em (2.31), podemos escrever a equação de Lippmann-Schwinger, para o caso de um canal, na forma:

$$|F^\pm\rangle = |\phi_0\rangle + G_0^\pm \hat{U} |F^\pm\rangle \quad (2.74)$$

ou seja, de uma forma geral,

$$|\phi_K\rangle = |F_K^\pm\rangle - G_0^\pm \hat{U} |F_K^\pm\rangle \quad (2.75)$$

o que permite escrever para a matriz de transição

$$T = \langle \phi_{K'} | \hat{U} | F_K^+ \rangle \quad (2.76)$$

ou

$$T = \langle F_{K'}^- | \hat{U} | \phi_K \rangle \quad (2.77)$$

a expressão

$$T = \langle F_{K'}^- | \hat{U} | F_K^+ \rangle - \langle F_{K'}^- | \hat{U} G_0^+ \hat{U} | F_K^+ \rangle \quad (2.78)$$

obtida, substituindo em (2.77) a expressão (2.75) para  $|\phi_K\rangle$  em função de  $|F_K^\pm\rangle$ .

A expressão (2.78), válida para uma solução de espalhamento  $|F_k^\pm\rangle$ , possibilita introduzir o funcional

$$T(\xi) = \langle \phi_{k'} | \hat{U} | \xi_k^+ \rangle + \langle \xi_{k'}^- | \hat{U} | \phi_k \rangle - \langle \xi_{k'}^- | \hat{U} - \hat{U} G_0^+ \hat{U} | \xi_k^+ \rangle \quad (2.79)$$

conhecido como forma bilinear do funcional de Schwinger [13]. Nessa expressão,  $|\xi_k^\pm\rangle$  são vetores de estado-teste para o problema de espalhamento e no caso em que esses vetores-teste sejam as funções de espalhamento exatas  $|F^\pm\rangle$ , ter-se-á a matriz de transição  $T$  exata. Segue então que se  $|\xi_k^\pm\rangle$  diferir de  $|F^\pm\rangle$  por um acréscimo arbitrário  $|\delta\xi^\pm\rangle$  o funcional (2.79), comparado à matriz exata  $T$ , apresentará uma diferença da ordem de  $\mathcal{O}(\delta\xi)^2$  indicando que a função de espalhamento pode ser obtida de forma aproximada por um cálculo variacional tal que

$$\left. \frac{\delta T(\xi)}{\delta \xi} \right|_{\xi=F} = 0. \quad (2.80)$$

Um ponto a notar é que esse cálculo variacional, denominado de Princípio Variacional de Schwinger, não se refere à busca do mínimo de algum observável físico, mas a uma condição de extremo que permite obter a melhor aproximação para a função de espalhamento considerando a matriz de transição. Outro ponto é que a função de espalhamento aparece

relacionada ao potencial, e as condições de contorno são descritas pela função de Green. Em consequência, essas funções tenderão a ter o comportamento exigido pelo potencial na região em que ele se faz presente, mas também dependem das funções-teste consideradas no processo iterativo usado, ou seja, o Método Iterativo Variacional de Schwinger (SVIM - *Schwinger Variational Iterative Method*).

### 2.7.1 O Método Iterativo Variacional de Schwinger - SVIM

Seja  $R_0 = \{\alpha_1(r), \alpha_2(r), \dots, \alpha_N(r)\}$  um conjunto de funções reais, independentes, de quadrado integrável.

Expandindo as funções-teste  $\xi(r)$  em termos de  $\alpha_i(r)$ , temos

$$\xi_{klm}^{\pm}(r) = \sum_{i=1}^N C_{klmi}^{\pm} \alpha_i(r) \quad (2.81)$$

onde  $C_{klmi}^{\pm}$  são os coeficientes da expansão.

Usando (2.81) no funcional (2.79), com a condição de extremo em relação aos coeficientes que são os parâmetros variacionais, ou seja,

$$\frac{\delta [T(C_{klmi}^{\pm})]}{\delta C_{klmi}^{\pm}} = 0 \quad (2.82)$$

obtém-se a relação

$$[T(\alpha)] = \sum_{i,j=1}^N \langle \alpha_i | \hat{U} | \phi_k \rangle [D^{\pm}]_{ij}^{-1} \langle \phi_{k'} | \hat{U} | \alpha_j \rangle, \quad (2.83)$$

onde

$$[D^{\pm}]_{ij} = \langle \alpha_i | \hat{U} - \hat{U} G^{\pm} \hat{U} | \alpha_j \rangle. \quad (2.84)$$

Observando que em (2.81) temos funções-teste reais é conveniente usar na equação de Lippmann-Schwinger a parte principal (real)  $G^{(p)}$  da função de Green, ou seja, escrever

$$|F\rangle = |\phi_0\rangle + G_0^{(p)} \hat{U} |F\rangle \quad (2.85)$$

Introduzindo a matriz de reatância (real)  $\mathcal{K}$  definida por

$$[\mathcal{K}(\alpha)] = \sum_{i,j=1}^N \langle \alpha_i | \hat{U} | \phi_k \rangle [D^{(p)}]_{ij}^{-1} \langle \phi_{k'} | \hat{U} | \alpha_j \rangle, \quad (2.86)$$

onde

$$[D^{(p)}]_{ij} = \langle \alpha_i | \hat{U} - \hat{U} G_0^+ \hat{U} | \alpha_j \rangle, \quad (2.87)$$

e usando a relação entre a matriz de transição  $T$  e a matriz de reatância  $\mathcal{K}$  dada por

$$T = \frac{-2i\mathcal{K}}{1 - i\mathcal{K}} \quad (2.88)$$

podemos escrever para a equação de Lippmann-Schwinger

$$|F_{klm}^{(\pm)S_0}\rangle = |\phi_{klm}\rangle + G_0^\pm \hat{T}^{R_0} |\phi_{klm}\rangle \quad (2.89)$$

onde usamos que

$$\hat{U} |F_{klm}^\pm\rangle = \hat{T} |\phi_{klm}\rangle, \quad (2.90)$$

sendo  $|\phi_{klm}\rangle$  as soluções da partícula livre expandida em ondas parciais.

A equação (2.89) possibilita então, a partir do conjunto inicial  $R_0$ , determinar um conjunto de soluções de espalhamento que denominaremos  $|F_{klm}^{(\pm)S_0}\rangle$ .

Tendo as soluções (2.89), o método aumenta a base inicial  $R_0$  considerando o conjunto de soluções  $|F_{klm}^{(\pm)S_0}\rangle$ , ou seja,

$$S_0 = \{F_{kl_1m_1}^{S_0}(r), F_{kl_2m_2}^{S_0}(r), \dots, F_{kl_{max}m_{max}}^{S_0}(r)\} \quad (2.91)$$

onde  $l_{max}$  e  $m_{max}$  são os maiores valores de  $l$  e  $m$  usados no processo.

Para a segunda iteração considera-se o conjunto

$$R_1 = R_0 \cup S_0 \quad (2.92)$$

e repete-se o processo de construção da matriz  $T$ , obtendo-se a matriz  $T^{R_1}$  e um novo conjunto  $S_1$  de soluções da equação de Lippmann-Schwinger, a saber

$$|F_{klm}^{S_1}\rangle = |\phi_{klm}\rangle + G_0^\pm \hat{T}^{R_1} |\phi_{klm}\rangle, \quad (2.93)$$

ou seja,

$$S_1 = \{F_{kl_1m_1}^{S_1}(r), F_{kl_2m_2}^{S_1}(r), \dots, F_{kl_{max}m_{max}}^{S_1}(r)\}. \quad (2.94)$$

A terceira iteração é realizada considerando o conjunto de funções

$$R_2 = R_0 \cup S_1, \quad (2.95)$$

repetindo-se o processo até que se obtenha a convergência da matriz  $\mathcal{K}$  dentro de uma precisão pré-estabelecida.

# Capítulo 3

## Métodos de Estrutura Eletrônica e os Potenciais de Interação

### 3.1 Métodos de Cálculo em Estrutura Eletrônica

Na teoria do espalhamento por átomos ou moléculas, um dos aspectos importantes é a determinação do potencial de espalhamento e, para o cálculo desse potencial faz-se necessário o estudo da estrutura eletrônica do alvo. Neste capítulo vamos apresentar os métodos que usamos no nosso trabalho, a saber: método Hartree-Fock na aproximação LCAO<sup>1</sup>, também conhecido como Hartree-Fock-Roothaan e o método de Interação de Configurações (CI) [13].

### 3.2 Método de Hartree-Fock (HF)

Em 1928, Douglas Rayner Hartree propôs um método com o intuito de encontrar uma solução aproximada para o estado fundamental de um sistema de muitos elétrons. Nesse método, um sistema formado por  $N$  elétrons é transformado em  $N$  sistemas de um elétron, com cada partícula movimentando-se independente uma da outra, num campo médio gerado pela presença dos  $N-1$  elétrons restantes.

---

<sup>1</sup>Do inglês, Linear Combination of Atomic Orbitals.

A função de onda de Hartree [15] ou "produto de Hartree", para um sistema de N elétrons, é dada pela expressão:

$$\psi_t = \phi_1(1)\phi_2(2)\phi_3(3)\dots\phi_N(N). \quad (3.1)$$

O modelo proposto por Hartree serviu de base para diversos métodos de estrutura eletrônica utilizados atualmente; no entanto ele não descrevia de forma satisfatória um sistema de vários elétrons. Observe que a função de onda total, descrita pela expressão (3.1), não considera a antissimetrização em relação à troca dos elétrons, como é exigido pelo Princípio de Exclusão de Pauli, do qual resulta que a função de onda total de um sistema de férmions deve ser antissimétrica na troca de coordenadas espaciais e de spin para algum par de elétrons.

Em 1930, Fock modificou o método de Hartree, permitindo a inclusão da antissimetria, através do uso das funções de onda determinantis de Slater, ou seja, ele propôs escrever a função de onda total do sistema de N elétrons na forma:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1^{(1)} & \psi_2^{(1)} & \dots & \psi_N^{(1)} \\ \psi_1^{(2)} & \psi_2^{(2)} & \dots & \psi_N^{(2)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1^{(N)} & \psi_2^{(N)} & \dots & \psi_N^{(N)} \end{vmatrix}, \quad (3.2)$$

onde os  $\psi_i$  são os spin-orbitais moleculares expressos como combinação de uma função de onda espacial,  $\phi_i(r^\mu)$ , e uma função de spin,  $\xi(S^\mu)$ , ou seja:

$$\psi_i(q^\mu) = \phi_i(r^\mu)\xi(S^\mu) \quad (3.3)$$

com

$$\xi(S^\mu) = \left\{ \begin{array}{c} \alpha(\mu) \uparrow \\ \beta(\mu) \downarrow \end{array} \right\}, \quad (3.4)$$

onde os  $\phi_i(r^\mu)$  representam os orbitais moleculares,  $\xi(S^\mu)$  é a função de spin e  $q^\mu$  representa as coordenadas espaciais do elétron  $\mu$ .

Após essas modificações, o método baseado na função de estado (3.2) passou a ser conhecido como Método de Hartree-Fock [16].



### 3.2.1 As Equações de Hartree-Fock

O Hamiltoniano de um átomo multieletrônico, desconsiderando efeitos relativísticos, é dado por:

$$\hat{H} = \sum_{\mu=1}^N \hat{h}(\mu) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mu, \nu, \\ \mu \neq \nu}}^N \hat{V}_{\mu\nu}, \quad (3.5)$$

onde  $\hat{h}(\mu)$  e  $\hat{V}_{\mu\nu}$ , em unidades atômicas, são dados por:

$$\hat{h}(\mu) = \frac{p_{\mu}^2}{2m_{\mu}} - \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_{\mu} - \mathbf{r}_A|} \quad (3.6)$$

e

$$\hat{V}_{\mu\nu} = \frac{1}{|\mathbf{r}_{\mu} - \mathbf{r}_{\nu}|}. \quad (3.7)$$

O operador  $\hat{h}(\mu)$  é o hamiltoniano de uma partícula que descreve a energia cinética e a interação elétron-núcleo para cada elétron  $\mu$ . O termo  $\hat{V}_{\mu\nu}$  representa a interação entre os elétrons  $\mu$  e  $\nu$ .

As equações de Hartree-Fock são determinadas através do método variacional. A energia  $E_0$  do estado fundamental, para o átomo com N elétrons, é determinada através do funcional  $E[\Psi]$ , com

$$E[\Psi] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (3.8)$$

onde  $\hat{H}$  é dado pela equação (3.5), e  $\Psi$  é a função de onda do sistema que, na forma de um determinante de Slater, é dada por (3.2);  $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$ .

Queremos encontrar uma solução aproximada para a equação

$$\hat{H} | \Psi \rangle = E | \Psi \rangle. \quad (3.9)$$

Essa solução será escrita como um determinante de Slater, pelas funções spin-orbitais que serão obtidas via princípio variacional, ou seja, construiremos o determinante de Slater utilizando as funções que minimizam a energia total do sistema.

O valor esperado para a energia total do sistema é dado por

$$E[\Psi] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle. \quad (3.10)$$

Substituindo (3.5) em (3.10) temos,

$$E[\Psi] = \langle \Psi | \sum_{\mu=1}^N \hat{h}(\mu) + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu}^N \hat{V}_{\mu\nu} | \Psi \rangle \quad (3.11)$$

$$E[\Psi] = \langle \Psi | \sum_{\mu=1}^N \hat{h}(\mu) | \Psi \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu}^N \langle \Psi | \hat{V}_{\mu\nu} | \Psi \rangle \quad (3.12)$$

$$E[\Psi] = \sum_{\mu=1}^N \langle \Psi | \hat{\mathbf{h}}(\mu) | \Psi \rangle + \frac{1}{2} \langle \Psi | \sum_{\mu \neq \nu}^N \hat{\mathbf{V}}_{\mu\nu} | \Psi \rangle. \quad (3.13)$$

E, lembrando que  $\Psi_i(q^\mu)$  é dado por (3.3) e (3.4), é possível mostrar, que sendo  $h_i$ ,  $J_{ij}$  e  $K_{ij}$  [13] dados por:

$$h_i = \langle \phi_i^\mu | \hat{h}(\mu) | \phi_i^\mu \rangle, \quad (3.14)$$

$$J_{ij} = \langle \phi_i^\mu \phi_j^\nu | \hat{V}_{\mu\nu} | \phi_i^\mu \phi_j^\nu \rangle, \quad (3.15)$$

$$K_{ij} = \langle \phi_i^\mu \phi_j^\nu | \hat{V}_{\mu\nu} | \phi_i^\nu \phi_j^\mu \rangle, \quad (3.16)$$

podemos escrever o funcional  $E[\psi]$  na forma:

$$E[\psi] = \sum_{i=1}^N h_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}). \quad (3.17)$$

Em (3.17),  $J_{ij}$  representa a interação coulombiana entre as densidades  $|\phi_i|^2$  e  $|\phi_j|^2$ ,  $K_{ij}$  não tem análogo clássico e é conhecido como termo de *Exchange* ou termo de Troca.

O desenvolvimento torna-se mais sintético, definindo-se um operador de Coulomb  $\hat{J}_i$ , e um operador de Troca  $\hat{K}_i$ , utilizando as expressões

$$\hat{J}_i^\mu \phi_j^\mu = \langle \phi_i^\nu | \hat{V}_{\mu\nu} | \phi_i^\nu \rangle \phi_j^\mu \quad (3.18)$$

e

$$\hat{K}_i^\mu \phi_j^\mu = \langle \phi_i^\nu | \hat{V}_{\mu\nu} | \phi_j^\nu \rangle \phi_i^\mu \quad (3.19)$$

Os operadores  $\hat{J}_i$  e  $\hat{K}_i$  são lineares e hermitianos. A partir das expressões (3.18) e (3.19) podemos escrever o termo de Coulomb  $J_{ij}$  e o termo de Troca  $K_{ij}$ , como

$$J_{ij} = \langle \phi_i^\mu | \hat{J}_j^\mu | \phi_i^\mu \rangle \quad (3.20)$$

e

$$K_{ij} = \langle \phi_i^\mu | \hat{K}_j^\mu | \phi_i^\mu \rangle \quad (3.21)$$

O funcional (3.17) pode ser minimizado via multiplicadores de Lagrange, com a restrição que os orbitais moleculares permaneçam ortonormais, ou seja, devem satisfazer a condição

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}, \quad (3.22)$$

com

$$\delta_{ij} = \left\{ \begin{array}{l} 1, \text{ para } i=j \\ 0, \text{ para } i \neq j \end{array} \right\}. \quad (3.23)$$

Introduzindo o funcional  $E'[\phi]$  tal que

$$E'[\phi] = E[\phi] - \sum_{i,j} \epsilon_{ji} (\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij}) \quad (3.24)$$

onde os coeficientes  $\epsilon_{ji}$  são os multiplicadores de Lagrange e, fazendo a variação em cada orbital, obtemos expressão:

$$\delta E' = \delta E - \delta \sum_{i,j} \epsilon_{ji} (\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij}) \quad (3.25)$$

onde  $\delta E$  [13]

$$\begin{aligned} \delta E &= 2 \sum_i \int (\delta \phi_i^*) h \phi_i dv + \sum_{ij} \left[ \int (\delta \phi_i^*) (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \phi_i dv \right. \\ &+ \left. \int (\delta \phi_i^*) (2\hat{J}_i - \hat{K}_i) \phi_j dv \right] + 2 \sum_i \int \phi_i^* h (\delta \phi_i) dv \\ &+ \sum_{ij} \left[ \int \phi_i^* (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) (\delta \phi_i) dv + \int (\phi_i^*) (2\hat{J}_i - \hat{K}_i) (\delta \phi_j) dv \right]. \end{aligned} \quad (3.26)$$

O problema de encontrar as condições para se ter  $\delta E = 0$  compatível com a condição  $\delta \langle \phi_i | \phi_j \rangle = 0$ , leva-nos ao problema de encontrar as condições para se ter  $\delta E' = 0$ . De fato,

a condição  $\delta E' = 0$  leva a [13]:

$$2 \sum_i \int (\delta \phi_i^*) \left[ \hat{h} (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right] \phi_i dv + 2 \sum_i \int (\delta \phi_i) \left[ \hat{h}^* (2\hat{J}_j^* - \hat{K}_j^*) \right] \phi_i^* dv - \sum_{i,j} \epsilon_{ji} (\delta \langle \phi_i | \phi_j \rangle) = 0. \quad (3.27)$$

Explicitando então a Eq. (3.27) obtemos as condições para  $\delta E' = 0$ , ou seja:

$$\left[ \hat{h} + \sum_j (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right] \phi_i = \sum_j \phi_j \epsilon_{ji} \quad (3.28)$$

e

$$\left[ \hat{h}^* + \sum_j (\hat{J}_j^* - \hat{K}_j^*) \right] \phi_i^* = \sum_j \phi_j^* \epsilon_{ij} \quad (3.29)$$

Considerando o complexo conjugado de (3.29) e subtraindo de (3.28), temos

$$\sum \phi_i (\epsilon_{ji} - \epsilon_{ij}^*) = 0 \quad (3.30)$$

e, levando em consideração que os  $\phi_i$  são linearmente independentes, segue que

$$\epsilon_{ji} = \epsilon_{ij}^*. \quad (3.31)$$

Logo, a matriz formada pelos  $\epsilon_{ij}$  é hermitiana e, conseqüentemente, pode ser diagonalizada.

Utilizando as expressões (3.28) e (3.29), podemos definir o operador de interação eletrônica total  $\hat{G}$  e o operador de Fock  $\hat{F}$ , por

$$\hat{G} = \sum_j (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \quad (3.32)$$

e

$$\hat{F} = \hat{h} + \hat{G}. \quad (3.33)$$

Em termos do operador de Fock, podemos escrever a (3.29) como

$$\hat{F} \phi_i = \sum_j \phi_j \epsilon_{ji}, \quad (3.34)$$

onde se nota que  $\hat{F}$  é um operador de campo médio e, resolvendo-se (3.34), obtêm-se os orbitais que dão o valor de extremo para a energia ao usá-los no determinante (3.3). Na realidade, usando-se uma transformação unitária que diagonalize a matriz  $[\epsilon_{ij}]$ , mostra-se que a Eq. (3.34) é equivalente à equação conhecida como canônica de Hartree-Fock, isto é

$$\hat{F}\phi_i = E_i\phi_i. \quad (3.35)$$

### 3.3 Método de Hartree-Fock-Roothaan (HFR)

O método de Hartree-Fock, quando aplicado a átomos, apresenta boa simplificação devido à simetria esférica. Entretanto, quando trabalhamos com moléculas, essa simetria é perdida, o que torna o método HF de mais difícil solução. Na tentativa de solucionar esse problema, em 1951, Roothaan [11] propôs uma modificação do método HF, sugerindo que as funções utilizadas para representar os orbitais moleculares poderiam ser obtidas como uma combinação linear das funções que representavam os orbitais atômicos.

De maneira geral, o desenvolvimento proposto por Roothaan foi a expansão dos orbitais espaciais como combinações lineares de um conjunto de funções de um elétron  $\chi_p$ , previamente escolhidas. A ideia desse método é escrever os orbitais moleculares como

$$\phi_i = \sum_p C_{ip}\chi_p \quad (3.36)$$

onde  $\chi_p$  representa o p-ésimo orbital atômico,  $\phi_i$  representa o i-ésimo orbital molecular e os  $C_{ip}$  são os coeficientes numéricos a determinar.

Substituindo a (3.36) na equação canônica de Hartree-Fock, temos:

$$\hat{F} \sum_p C_{ip}\chi_p = \epsilon_i \sum_p C_{ip}\chi_p \quad (3.37)$$

Ao usar a expressão (3.37) já são conhecidas as funções  $\chi_p$  e o operador de Fock  $\hat{F}$ . A partir da resolução dessa equação, queremos determinar os valores dos coeficientes da combinação linear de todos os orbitais ocupados e suas respectivas energias. O processo

de resolução é iniciado multiplicando-se a Eq. (3.37) à esquerda por  $\chi_q^*$ , e integrando-se a expressão sobre todo o espaço das variáveis, ou seja,

$$\int \chi_q^* (\hat{F} \sum_p C_{ip} \chi_p) d\tau = \int \chi_q^* (\epsilon_i \sum_p C_{ip} \chi_p) d\tau. \quad (3.38)$$

Então, reescrevendo (3.38) como

$$\sum_p C_{ip} \int \chi_q^* \hat{F} \chi_p d\tau = \epsilon_i \sum_p C_{ip} \int \chi_q^* \chi_p d\tau \quad (3.39)$$

ou na forma

$$\sum_p C_{ip} \langle \chi_q | \hat{F} | \chi_p \rangle = \epsilon_i \sum_p C_{ip} \langle \chi_q | \chi_p \rangle, \quad (3.40)$$

e definindo os elementos da matriz de superposição  $\mathbf{S}$  como

$$S_{qp} = \langle \chi_q | \chi_p \rangle \quad (3.41)$$

e da matriz de Fock como

$$F_{qp} = \langle \chi_q | \hat{F} | \chi_p \rangle, \quad (3.42)$$

temos, de (3.39)

$$\sum_p C_p F_{qp} = \epsilon_i \sum_p C_p S_{qp}. \quad (3.43)$$

A equação (3.43) pode ser escrita na forma matricial como

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon \quad (3.44)$$

onde  $\mathbf{F}$  é a matriz de Fock,  $\mathbf{C}$  é a matriz dos coeficientes LCAO,  $\mathbf{S}$  é a matriz de superposição e  $\epsilon$  é uma matriz diagonal que contém as energias orbitais.

### 3.3.1 Potencial de Interação com Funções de Hartree-Fock-Roothaan

O método empregado na determinação da estrutura eletrônica do alvo tem influência direta na obtenção do potencial a ser usado no processo de espalhamento de elétrons por

moléculas. Nesta subsecção discutiremos o tema para o caso do método de Hartree-Fock e, na subsecção (3.4.1) para o caso do método de Interação de Configuração.

Como abordado na secção (2.6), o processo de espalhamento de um elétron por uma molécula, no regime estacionário, implica na resolução da Eq. (2.69), ou seja:

$$\hat{H}_{N+1} \langle x_1, x_2, \dots, x_N; x | \Psi \rangle = E \langle x_1, x_2, \dots, x_N; x | \Psi \rangle, \quad (3.45)$$

onde

$$\hat{H}_{N+1} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{mol} + \hat{V}, \quad (3.46)$$

com  $\hat{H}_0$ ,  $\hat{H}_{mol}$  e  $\hat{V}$  dados pelas expressões (2.71), (2.72) e (2.73).

Como a equação (2.69) representa um problema de muitos corpos, sua solução envolve métodos aproximativos. Um desses métodos usa a expansão da solução de (2.70) em termos do conjunto de vetores de estado  $|\Psi_n\rangle$  do alvo, ou seja, que satisfazem a equação

$$\hat{H}_{mol} |\Psi_n\rangle = E_n |\Psi_n\rangle, \quad (3.47)$$

onde  $|\Psi_n\rangle$  e  $E_n$  são, respectivamente, o vetor de estado e a energia do alvo no estado  $n$ . Com essa hipótese, temos então:

$$|\Psi\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \hat{A}\{|\Psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle\}, \quad (3.48)$$

sendo  $|F_n\rangle$  os vetores de estado que representam o elétron espalhado.

Considerando a expressão (3.48) e a Eq. (2.69), independente da representação de coordenadas, segue que:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \hat{H} \left[ \hat{A}\{|\Psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle\} \right] = E \sum_{n=0}^{\infty} \hat{A}\{|\Psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle\}, \quad (3.49)$$

onde estamos notando  $\hat{H}_{N+1}$ , por  $\hat{H}$ .

Substituindo em (3.49)  $\hat{H}$  por (2.70), obtemos

$$\sum_{n=0}^{\infty} \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{H}_{mol} + \hat{V} \right) \hat{A}\{|\Psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle\} = E \sum_{n=0}^{\infty} \hat{A}\{|\Psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle\} \quad (3.50)$$

e multiplicando à esquerda por  $\langle \Psi_m |$  segue que:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \langle \Psi_m | \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{H}_{mol} + \hat{V} \right) \hat{A}\{|\Psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle\} = E \langle \Psi_m | \sum_{n=0}^{\infty} \hat{A}\{|\Psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle\} \quad (3.51)$$

o que, após a integração e com  $E = E_n + k_n^2/2$ , resulta em:

$$(\nabla_r^2 + k_m^2) |F_m\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \hat{U}_{mn} |F_n\rangle, \quad m = 0, 1, 2, \dots \quad (3.52)$$

onde  $\hat{U}_{mn}$  são os elementos de matriz do potencial de interação, ou seja,

$$\hat{U}_{mn} |F_n\rangle = \langle \Psi_m | \hat{V} \hat{A} \{ |\Psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle \}.$$

As Eqs. (3.52) são equivalentes às equações de Lippmann-Schwinger e, para um número  $p$  de canais, obtém-se um sistema de  $p$  equações acopladas

$$|F_n\rangle = |\phi_n\rangle + \sum_{m=0}^{p-1} G_\mu \hat{U}_{nm} |F_m\rangle, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (3.53)$$

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

Se houver apenas um canal, o sistema de equações (3.52) torna-se:

$$(\nabla_r^2 + k_0^2) |F_0\rangle = U_{00} |F_0\rangle \quad (3.54)$$

sendo a correspondente equação de Lippmann-Schwinger dada por

$$|F_0^\pm\rangle = |\phi_0\rangle + G_0^\pm \hat{U}_{00} |F_0^\pm\rangle \quad (3.55)$$

ou, na notação usual,

$$|F^\pm\rangle = |\phi\rangle + G_0^\pm \hat{U} |F^\pm\rangle. \quad (3.56)$$

Pelo presente desenvolvimento, a expressão do potencial é determinada a partir da Eq. (3.52), quando se usa para  $|\Psi_n\rangle$  a função de estado que descreve a molécula. Neste sentido, usando-se o método de Hartree-Fock para obter o estado fundamental da molécula, a Eq. (3.51) conduz ao potencial conhecido como Estático-Troca, dado por:

$$\hat{U} = 2\hat{V}_{HF}^S + 2V_{HF}^T \quad (3.57)$$

formada por uma parte estática  $\hat{V}_{HF}^S$  e outra de troca  $\hat{V}_{HF}^T$ , cujas expressões são [6]

$$\hat{V}_{HF}^S(\mathbf{r})F(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n \left( 2 \int d\mathbf{r}' \frac{\phi_i^*(\mathbf{r}')\phi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \sum_{A=1}^{Z_A} \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \right) F(\mathbf{r}) \quad (3.58)$$



e

$$\hat{V}_{HF}^T(\mathbf{r})F(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n \left( 2 \int d\mathbf{r}' \frac{\phi_i^*(\mathbf{r}')F(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \phi_i(\mathbf{r}) \quad (3.59)$$

onde  $\phi_i(\mathbf{r})$  são os orbitais moleculares obtidos da equação canônica de Hartree-Fock e as integrais são realizadas sobre as coordenadas espaciais.

### 3.4 Método de Interação de Configurações (CI)

No método de Hartree-Fock que apresentamos na seção anterior, cada elétron do sistema é considerado uma partícula independente, movimentando-se em um campo médio efetivo gerado pelos elétrons restantes e núcleos. Nessa aproximação, o movimento de um elétron não é afetado individualmente pela presença dos N-1 elétrons, ou seja, o movimento eletrônico não é correlacionado. Como consequência dessa aproximação, a energia  $E_{HF}$  (Limite Hartree-Fock) apresenta discrepância em relação à energia exata  $E_o$  (energia não relativística do sistema). Essa diferença entre as energias  $E_o$  e  $E_{HF}$  é definida como Energia de Correlação  $E_{corr}$  [12]

$$E_{corr} = E_o - E_{HF}. \quad (3.60)$$

Existem vários métodos teóricos para o tratamento dos efeitos da correlação eletrônica; entre eles está o método de Interação de Configurações (CI). Neste método, a função de estado para um sistema multieletrônico é expandida em termos de um conjunto completo de funções antissimetrizadas, referentes aos possíveis modos de ocupação dos spin-orbitais, ou seja, a função de onda do sistema de N elétrons é escrita como uma combinação linear dos determinantes de Slater, correspondentes às diferentes configurações do sistema atômico ou molecular. Assim, a função de estado desse sistema é dada por

$$|\Psi\rangle = \sum_i C_i |\psi_i\rangle, \quad (3.61)$$

onde os  $|\psi_i\rangle$  são escritos em termos das possíveis excitações formadas a partir da função de referência Hartree-Fock  $|\psi_o\rangle$ , ou seja:

$$|\Psi\rangle = C_0 |\psi_o\rangle + \sum_{a,r} C_a^r |\psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} C_{ab}^{rs} |\psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} C_{abc}^{rst} |\psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots \quad (3.62)$$

Na expressão (3.62)  $C_0, C_a^r, C_{ab}^{rs}, \dots$  são os coeficientes, supostos reais, a serem determinados usando o princípio variacional, os índices (a, b, c, ...) e (r, s, t, ...) representam respectivamente os spin-orbitais ocupados e desocupados (virtuais) e os determinantes  $|\psi_{a,\dots}^{r,\dots}\rangle$  são as funções correspondentes a excitações simples, duplas, triplas, etc. Quando a expansão (3.62) considera todas as possíveis excitações de elétrons dos orbitais ocupados para os orbitais virtuais, obtemos a função de estado para o CI completo (FCI<sup>1</sup>). No caso do conjunto base completo, essa expansão representa a solução exata do problema eletrônico. Na prática utilizamos um número limitado de excitações e, nesse caso, dizemos tratar-se do método CI truncado.

Considerando que  $2K > N$  é o número de spin-orbitais utilizados na aproximação Hartree-Fock, o número total de determinantes para um sistema de N elétrons, que formam a base CI, é dado por:

$$\binom{2K}{N} = \left[ \frac{(2K)!}{N!(2K-N)!} \right]. \quad (3.63)$$

Pela expressão (3.63) podemos observar que, para sistemas formados por muitos elétrons, obtemos um número muito grande de determinantes e coeficientes a serem determinados, o que pode ocasionar uma convergência lenta da função de onda para uma solução exata. No entanto, é possível reduzir o número de termos da expansão CI (3.62), e conseqüentemente, reduzir a dimensão da matriz Hamiltoniana a ser diagonalizada, utilizando propriedades de simetria espacial e de spin na escolha das  $\psi_i$ .

Sendo  $\mathcal{G} = \{A_1, A_2, \dots, A_n\}$  o grupo de simetria da molécula, a primeira condição referente a simetria espacial resulta de

$$[\hat{H}, A_i] = 0. \quad (3.63a)$$

A segunda condição está relacionada ao fato do hamiltoniano do sistema comutar com os operadores  $\hat{S}^2$  e  $\hat{S}_z$ , ou seja,

$$[\hat{H}, \hat{S}^2] = 0 = [\hat{H}, \hat{S}_z]. \quad (3.63b)$$

A função de estado CI deve estar de acordo com a simetria do grupo  $\mathcal{G}$  e de spin, ou seja, de acordo com as condições (3.63a) e (3.63b), isto é, as funções devem ser simultaneamente

---

<sup>1</sup>Do inglês, Full-CI.

autofunções de  $S^2$  e  $S_z$ . Satisfazendo essas duas condições relativas ao spin dizemos que a função de onda está adaptada ao spin, resultando daí as funções de estado configuracionais (CSF).

O número de CSF's utilizadas na construção da função de onda CI, considerando a simetria de spin, pode ser determinado através da fórmula de Weyl [13]:

$$\Gamma_{K,N,S} = \frac{2S+1}{K+1} \binom{K+1}{\frac{N}{2}-S} \binom{K+1}{\frac{N}{2}+S+1} \quad (3.64)$$

onde  $K$  representa o número de spin-orbitais,  $N$  é o número de elétrons e  $S$  representa o número quântico spin total.

Utilizando uma notação mais compacta, podemos reescrever a expansão (3.62) em termos das funções de estado configuracionais (CSF's) na forma

$$|\Psi\rangle = C_0 |\psi_0\rangle + C_s |\psi_s\rangle + C_d |\psi_d\rangle + C_t |\psi_t\rangle + \dots \quad (3.65)$$

onde  $|\psi_s\rangle$  representa um conjunto de CSF's que contém os termos de excitações simples,  $|\psi_d\rangle$  representa um conjunto de CSF's que contém os termos de excitações duplas, etc.

As configurações  $|\psi_i\rangle$  são construídas a partir do conjunto de spin-orbitais obtidos pelo método Hartree-Fock. Os coeficientes  $C_i$  são determinados aplicando-se o princípio variacional ao funcional

$$E[\Psi] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (3.66)$$

com a condição

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = 1. \quad (3.67)$$

De forma similar à usada no caso HF, utilizando os multiplicadores de Lagrange ( $\lambda$ ) e definindo um novo funcional  $E'[\Psi]$ , temos:

$$E'[\Psi] = E[\Psi] - \lambda(\langle \Psi | \Psi \rangle - 1) \quad (3.68)$$

obtemos a condição necessária de extremo fazendo a primeira variação do funcional (3.68), ou seja,

$$\delta E'[\Psi] = 0. \quad (3.69)$$

Considerando a função de estado CI dada por (3.65) e supondo, de modo geral, que as  $|\psi_{a\dots}^{r\dots}\rangle$  sejam normalizadas e não ortogonais, isto é,

$$\langle \psi_{a\dots}^{r\dots} | \psi_{a\dots}^{r\dots} \rangle = 1 \quad (3.70)$$

e

$$\langle \psi_{a\dots}^{r\dots} | \psi_{b\dots}^{s\dots} \rangle = S_{ab\dots}^{rs\dots} \quad (3.71)$$

temos, usando notação matricial, que

$$|\Psi\rangle = \bar{\psi}\bar{C} \quad (3.72)$$

e

$$\langle \Psi | = \bar{C}^\dagger \bar{\psi}^\dagger \quad (3.73)$$

onde  $\bar{\psi}$  e  $\bar{C}^\dagger$  são, respectivamente, as matrizes

$$\bar{\psi} \equiv [|\psi_0\rangle, |\psi_a^r\rangle, \dots] \quad (3.74)$$

e

$$\bar{C}^\dagger \equiv [C_0, C_a^r, \dots]. \quad (3.75)$$

Utilizando as expressões (3.72) e (3.73), podemos reescrever o funcional  $E'[\Psi]$  como:

$$E'[\Psi] = \bar{C}^\dagger \bar{\psi}^\dagger \hat{H} \bar{\psi} \bar{C} - \lambda((\bar{C}^\dagger \bar{\psi}^\dagger \bar{\psi} \bar{C}) - 1). \quad (3.76)$$

Definindo a matriz  $\bar{H}$  de elementos

$$H_{ab\dots}^{rs\dots} = \langle \psi_{a\dots}^{r\dots} | \hat{H} | \psi_{b\dots}^{s\dots} \rangle, \quad (3.77)$$

temos que

$$E'[\Psi] = \bar{C}^\dagger \bar{H} \bar{C} - \lambda((\bar{C}^\dagger \bar{S} \bar{C}) - 1), \quad (3.78)$$

onde  $\bar{S}$  representa a matriz de superposição e seus elementos são dados por (3.71).

A primeira variação do funcional  $E'[\Psi]$  é dada por:

$$\delta E'[\Psi] = \delta \bar{C}^\dagger (\bar{H} \bar{C} - \lambda \bar{S} \bar{C}) + (\bar{C}^\dagger \bar{H} - \bar{C}^\dagger \lambda \bar{S}) \delta \bar{C}, \quad (3.79)$$

e impondo  $\delta E'[\Psi] = 0$ , obtemos a condição necessária para a existência de extremos do funcional  $E[\Psi]$  na classe de funções definidas por (3.62) e que satisfazem a condição de normalização (3.67).

Como a matriz  $\bar{H}$  é hermitiana e os incrementos  $\delta\bar{C}^\dagger$  e  $\delta\bar{C}$  são arbitrários e independentes, como decorrência de  $\delta E'[\Psi] = 0$  chega-se à equação secular [13]

$$\bar{H}\bar{C} = \lambda\bar{S}\bar{C}. \quad (3.80)$$

Essa equação define um problema de autovalor generalizado, sendo válida para qualquer método CI não ortogonal. Para o caso de um CI ortogonal,

$$\bar{S} = \bar{1} \quad (3.81)$$

a equação secular (3.80) torna-se

$$\bar{H}\bar{C} = \lambda\bar{C}. \quad (3.82)$$

Multiplicando a Eq. (3.82) à esquerda por  $\bar{C}^\dagger$  pode-se mostrar [13] que

$$\langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle = \lambda \quad (3.83)$$

ou seja,  $\lambda$  é o valor médio do operador  $\hat{H}$  no estado caracterizado por  $|\Psi\rangle$ , dado por (3.65).

A solução da equação (3.82) é obtida a partir da diagonalização da matriz hamiltoniana  $\bar{H}$ , ou seja, resolvendo a equação secular

$$\det|\bar{H} - \lambda\bar{1}| = 0 \quad (3.84)$$

que resultará em um conjunto de  $\lambda_i (i = 1, 2, \dots, n)$ , onde o de menor valor representa o limite superior para a energia exata do estado fundamental. Substituindo os  $\lambda_i$  na equação (3.82) obtemos os coeficientes da expansão CI e, conseqüentemente, a função  $|\Psi\rangle$  correspondente.

### 3.4.1 Potencial de Interação com Funções CI

Como expusemos na seção (3.3.1), a expressão do potencial é determinada a partir da Eq. (3.51) ao incluir para  $|\psi_n\rangle$  a função de estado que descreve o alvo. Considerando

que a descrição da estrutura eletrônica da molécula seja feita pelo método de Interação de Configurações (CI),  $|\psi_n\rangle$  será dada pela expressão (3.62), ou seja, uma combinação de determinantes de Slater característicos das várias excitações possíveis. Neste caso, é natural esperar que o potencial compreenda uma combinação de fatores que surgem no caso Hartree-Fock. De fato, como mostrado em [6], a expressão do potencial no caso da função CI é dada por:

$$\hat{U} = 2\hat{V}_{CI}^S + 2\hat{V}_{CI}^T \quad (3.85)$$

com

$$V_{CI}^S(\mathbf{r})F(\mathbf{r}) = \left[ \sum_{i,j} f(i,j) \int \frac{\phi_i^*(\mathbf{r}')\phi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + \sum_{A=1}^{Z_A} \frac{Z_A}{|\mathbf{r}'-\mathbf{R}_A|} \right] d\mathbf{r}'F(\mathbf{r}) \quad (3.86)$$

e

$$V_{CI}^T(\mathbf{r})F(\mathbf{r}) = \left[ \sum_{i,j} g(i,j) \int \frac{\phi_i^*(\mathbf{r}')F(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \right] d\mathbf{r}'\phi_j(\mathbf{r}) \quad (3.87)$$

onde as integrais são efetuadas nas coordenadas espaciais, e os fatores  $f(i,j)$  e  $g(i,j)$  dependem dos coeficientes que aparecem na expansão de  $|\psi_n\rangle$ .

Tendo determinado a forma do potencial de interação no processo de espalhamento de elétrons por moléculas, usando as descrição do alvo com funções Hartree-Fock-Roothaan e CI, resolve-se a equação de Lippmann-Schwinger pelo método Iterativo Variacional de Schwinger (SVIM).

### 3.5 Potenciais Modelo

A determinação dos potenciais de interação, de forma *ab initio*, não considera efeitos como polarização, correlação e absorção (para altas energias do elétron incidente, não abordadas nesse trabalho) que podem ser incluídos através de potenciais modelo  $V_{corr-pol}$ , ou seja:

$$\hat{U} = 2\hat{V}^S + 2\hat{V}^T + V_{corr-pol} \quad (3.88)$$

adicionados ao potencial expresso nas equações (3.57) e (3.87) que representam o potencial usando os métodos Hartree-Fock e CI.

Há na literatura várias formas de inclusão desses potenciais; nesse trabalho utilizaremos o potencial modelo de Padial e Norcross [9] e o de Parâmetro Livre B [17].

### 3.5.1 Potencial Modelo de Padiál e Norcross

Para melhorar os resultados obtidos com a aproximação HF é usual incluir potenciais modelo de correlação-polarização, sendo um dos mais utilizados o proposto por Padiál e Norcross [9]. Esse modelo foi proposto para o estudo do espalhamento de elétrons por moléculas para a inclusão de efeitos de correlação e polarização não considerados na descrição pelo método Hartree-Fock do alvo. Ele é composto por uma parte de correlação ( $V_{corr}$ ), que é de curto alcance, e outra de polarização ( $V_{pol}$ ), de longo alcance.

O potencial de correlação ( $V_{corr}$ ) é dado por:

$$V_{corr} = \begin{cases} 0,0311 \ln r_s - 0,0584 + 0,00133r_s \ln r_s - 0,0084r_s; & |r_s| < 1 \\ \frac{\gamma(1+\frac{7}{6}\beta_1\sqrt{r_s}+\frac{4}{3}\beta_2r_s)}{1+\beta_1\sqrt{r_s}+\beta_2r_s}; & |r_s| > 1 \end{cases} \quad (3.89)$$

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

A densidade é usada para a determinação do raio de Wigner-Seitz [9]

$$r_s(r) = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi\rho(r)}}. \quad (3.90)$$

A contribuição da polarização ( $V_{pol}$ ) é dada por:

$$V_{pol}(r) = -\frac{1}{2} \left[ \frac{\alpha_0}{r^4} + \frac{\alpha_2}{r^4} P_2(\cos\theta) \right], \quad (3.91)$$

sendo  $\alpha_0$  e  $\alpha_2$  as polarizabilidades da molécula (alvo), dadas por:

$$\alpha_0 = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad \alpha_2 = \frac{2}{3}(\alpha_{zz} - \frac{1}{2}\alpha_{xx} - \frac{1}{2}\alpha_{yy}), \quad (3.92)$$

com  $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{yy}$ ,  $\alpha_{zz}$  representando as componentes da diagonal principal do tensor de polarizabilidade, e  $P_2(\cos\theta)$  são os polinômios de Legendre.

Assim, as partes de Correlação e de Polarização do potencial modelo de Padiál Norcross seguem de

$$V_{corr-pol}(r) = \begin{cases} V_{corr}, & \text{para } r < r_c \\ V_{pol}, & \text{para } r \geq r_c \end{cases}$$

onde  $r_c$  é o primeiro ponto da coordenada radial em que os dois potenciais se cruzam.

### 3.5.2 Potencial Modelo de Parâmetro Livre B

Esse potencial modelo objetiva incluir efeitos de polarização no cálculo de espalhamento de elétrons por moléculas [17], e sua expressão é:

$$V_{pol}^B(r) = \frac{A}{B + r^4} \quad (3.93)$$

onde  $A = -\alpha_0/2$ ,  $\alpha_0$  é a polarizabilidade da molécula e  $B$  é um parâmetro escolhido de forma arbitrária. Observando a expressão (3.93) tem-se que o valor de  $V_{pol}^B(r)$  decai quando  $r \rightarrow \infty$ , e tende a um valor constante para  $r$  pequeno.



# Capítulo 4

## Resultados e Discussão

Serão apresentados neste Capítulo os nossos resultados da Seção de Choque Diferencial (DCS - *Differential Cross Section*), para o processo de espalhamento elástico de elétrons por moléculas, e a comparação com resultados de outros autores. Realizamos o estudo do processo de espalhamento de elétrons incidentes com baixa energia (1,2 eV a 30 eV), pelas moléculas HCl, FH e LiH. Na determinação das funções de estado da molécula e obtenção do potencial estático-troca foram usados os métodos Hartree-Fock-Roothaan (HRF) e Interação de Configurações (CI) considerando até excitações duplas. Fizemos ainda a inclusão de potenciais modelo na determinação da DCS; usamos o potencial de correlação-polarização de Padial e Norcross [9] em conjunto com o (HFR), e o de polarização de Parâmetro Livre B [17] no cálculo CI. A influência da base atômica na determinação da Seção de Choque Diferencial foi estudada com o uso das bases STO-6G, 6-31G e DZV. Com o intuito de simplificar a notação utilizada, nas próximas subseções, o método Hartree-Fock-Roothaan será representado pela sigla (HF).

## 4.1 Descrição dos Cálculos

Para a resolução da equação de espalhamento (ELS) o primeiro passo é determinar as funções de estado do alvo, resolvendo as equações de Hartree-Fock-Roothaan. Para isso, utilizamos o conjunto de programas GAMESS - *General Atomic and Molecular Electronic Structures Systems* [18], com as bases atômicas STO-6G, 6-31G e DZV [12]. Obtidas as funções de onda do alvo, utilizamos o programa STP (*Static Potential*), que as expande em ondas parciais (truncadas em  $l=40$ ), faz a sua normalização, gera a grade e o potencial estático (direto) que também é expandido em ondas parciais [2], e pode ainda incluir o potencial de correlação-polarização (Padial-Norcross). Neste trabalho também usamos uma versão modificada do programa STP, feita por um membro do Grupo, de forma a incluir o potencial modelo da Parâmetro Livre B [10].

Em seguida, para resolver a equação de Lippmann-Schwinger iniciamos um procedimento iterativo utilizando o conjunto de programas SVIM (*Schwinger Variational Iterative Method*) com um conjunto base de funções iniciais  $R_0$  (dado na tabela 4.1). Utilizando onze simetrias ( $m=10$ ) para as funções de espalhamento, cuja expansão em ondas parciais foi truncada em  $l=20$ , foram determinados o potencial de troca e a matriz de reatância que foi usada, em um programa específico, para calcular a Seção de Choque Diferencial (DCS). Nas próximas seções são apresentados nossos resultados juntamente com resultados teóricos e experimentais de outros autores.

Simetria	Tipo de função	Expoentes
$\sigma$ e $\pi$	s	8,0; 4,0; 2,0; 1,0; 0,3
	z	4,0; 2,0; 1,0; 0,3
Outras simetrias	xy	4,0; 2,0; 1,0; 0,3

Tabela 4.1: Conjunto base de funções iniciais  $R_0$  de espalhamento.

## 4.2 Espalhamento Elástico $e^-$ -HCl

A molécula HCl possui 18 elétrons, distribuídos na configuração  $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6]$ , e distância de equilíbrio experimental igual a 2,4566 u.a [19]. Os cálculos relativos ao processo de espalhamento elástico  $e^-$ -HCl foram realizados com o alvo no estado fundamental.

Na Tabela 4.2 listamos os valores da energia total da molécula HCl que determinamos pelos métodos CI e HF, com as três bases atômicas, além dos valores do Limite HF e Experimental.

Base	$E_{HF}$ (u.a.)	$E_{CI}$ (u.a.)
STO-6G (24s, 12p)/[4s, 2p]	-458,546996	-458,567958
DZV (16s, 8p)/[8s, 4p]	-460,028291	-460,154576
6-31G (20s, 10p)/[6s, 3p]	-460,037161	-460,096343
Limite Hartree-Fock (u.a.)	-460,1103 [20]	-460,1119 [21]
Energia Experimental (u.a.)	-462,1840 [20]	

Tabela 4.2: Energia total da molécula HCl.

Nas duas próximas subseções apresentaremos os resultados para as Seções de Choque Diferenciais calculadas a partir dos métodos HF e CI com as bases STO-6G, DZV e 6-31G; em seguida apresentaremos os resultados calculados com o método HF com a inclusão do potencial de Padiál e Norcross (HF+PN), e o método CI com o uso do potencial de Parâmetro livre B (CI+Bi); na última subseção, apresentaremos a comparação entre nossos melhores resultados, obtidos com os métodos HF+PN e CI+Bi, para as três bases atômicas. Os resultados obtidos, para o processo  $e^-$ -HCl, são comparados com resultados experimentais de Radle et al [21] e Gote Ehrhardt [22].

## 4.2.1 DCS do Processo $e^-$ -HCl com o Método HF

Na figura (4.1) encontram-se nossos resultados da DCS obtidos com o método HF, e uso das bases atômicas DZV, 6-31G e STO-6G juntamente com os dados experimentais disponíveis.

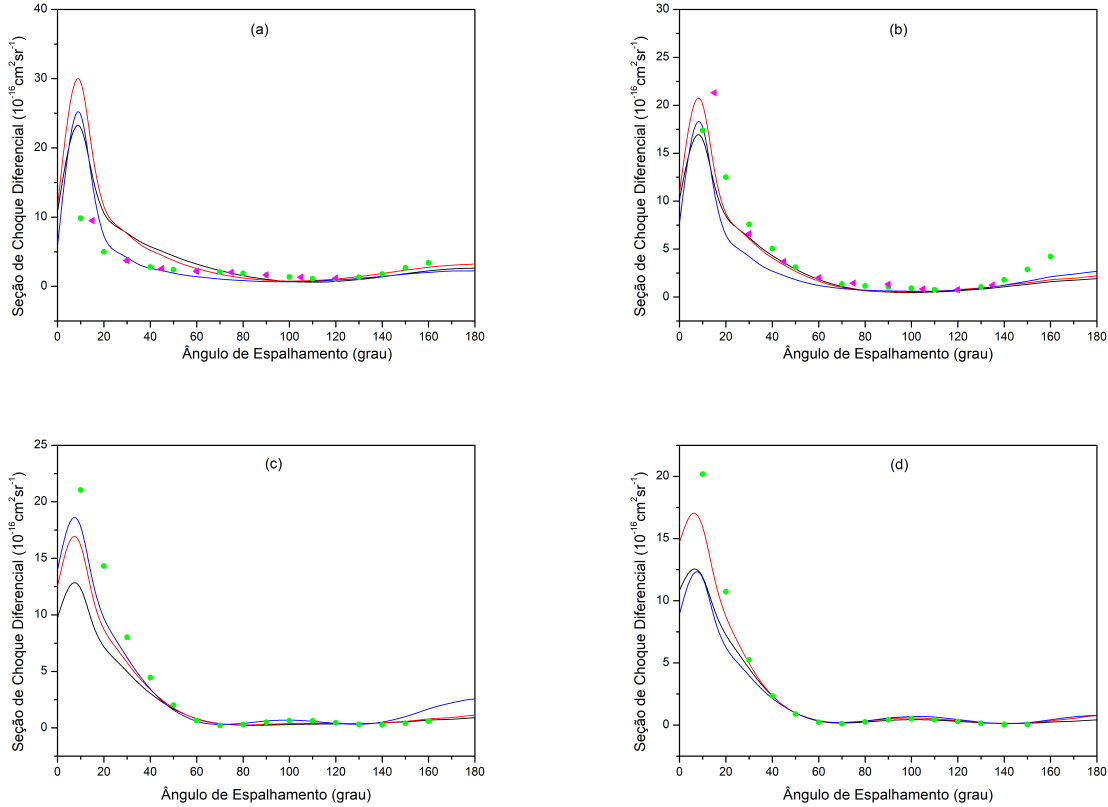


Figura 4.1: Resultados da seção de choque diferencial do processo  $e^-$ -HCl obtidos via método HF com o uso das bases atômicas STO-6G, DZV e 6-31G.

(a)  $E_e = 5$  eV; (b)  $E_e = 10$  eV; (c)  $E_e = 20$  eV; (d)  $E_e = 30$  eV.

—STO-6G; —DZV; —6-31G;  $\blacktriangleleft$ Radle et al [21];  $\bullet$  Gote e Ehrhardt [22].

De acordo com a figura (4.1), os resultados obtidos com as três bases atômicas apresentam boa concordância com os dados experimentais.

## 4.2.2 DCS do Processo $e^-$ -HCl com o Método CI

Nossos resultados para a DCS, obtidos via método CI com o uso das bases atômicas DZV, 6-31G e STO-6G, são apresentados na figura (4.2).

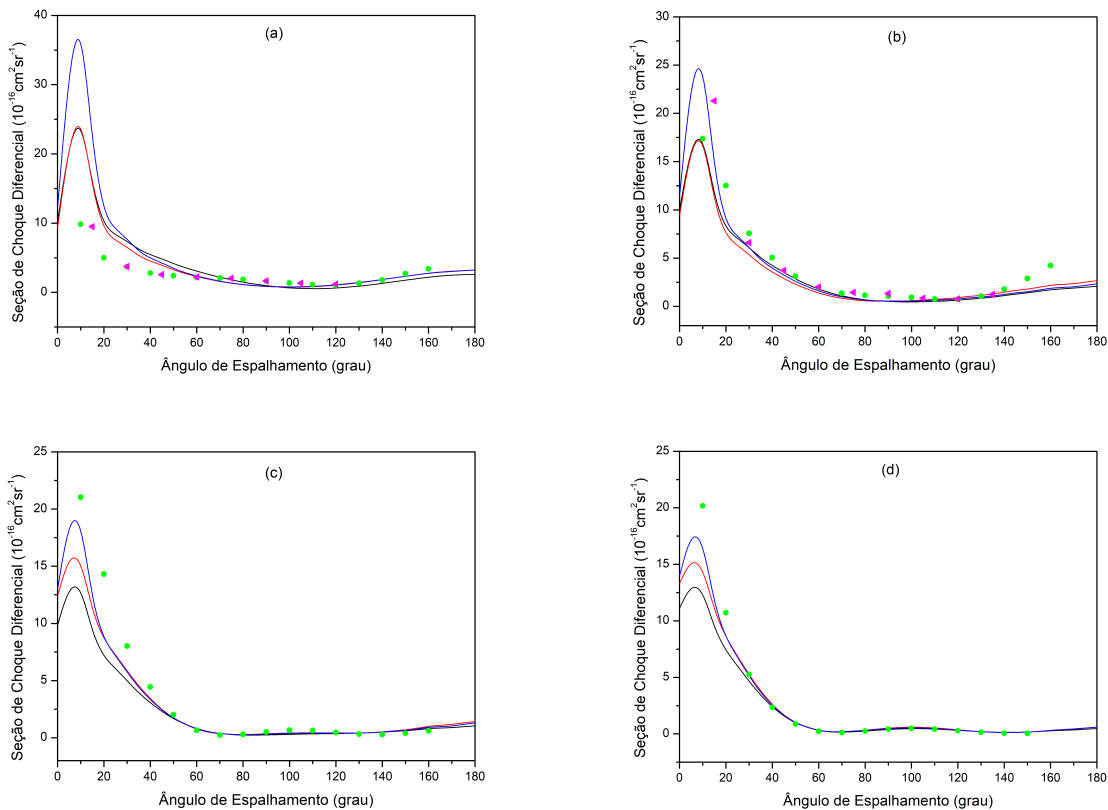


Figura 4.2: Resultados da seção de choque diferencial do processo  $e^-$ -HCl obtidos via método CI, com o uso das bases atômicas STO-6G, DZV e 6-31G.

(a)  $E_e = 5$  eV; (b)  $E_e = 10$  eV; (c)  $E_e = 20$  eV; (d)  $E_e = 30$  eV.

—STO-6G; —DZV; —6-31G;  $\blacktriangleleft$  Radle et al [21];  $\bullet$  Gote e Ehrhardt [22].

De acordo com a figura (4.2), os dados obtidos via cálculo CI, para as três bases atômicas, apresentam boa concordância qualitativa com os dados experimentais. Quantitativamente, observamos que a base 6-31G apresenta a melhor descrição.

### 4.2.3 DCS do Processo $e^-$ -HCl com Método HF com a inclusão do Potencial Modelo de Padiál e Norcross

Nesta subseção, apresentaremos nossos resultados para a DCS utilizando o método HF com a inclusão do Potencial Modelo de Padiál e Norcross.

#### 4.2.3.1 Base STO - 6G

Os resultados para a DCS, obtidos com a base atômica STO-6G, para os métodos HF e HF com Padiál e Norcross (HF+PN), são apresentados na figura (4.3).

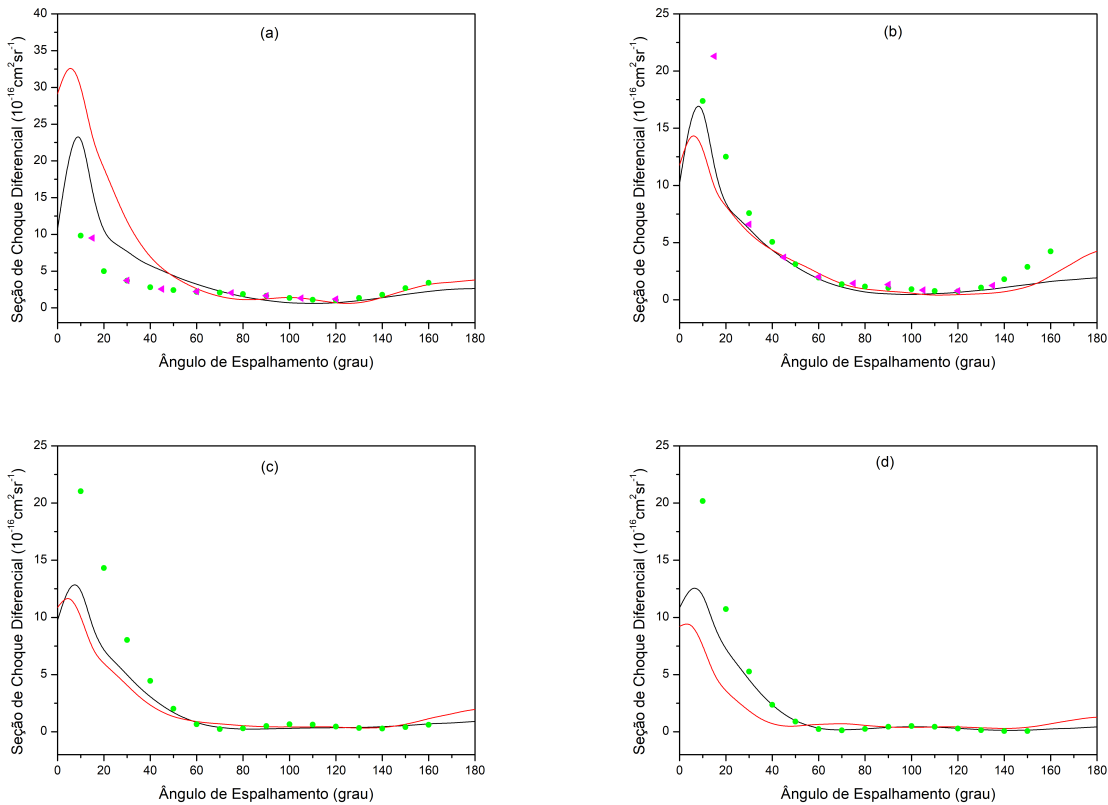


Figura 4.3: Resultados da DCS para o processo  $e^-$ -HCl com os métodos HF e HF+PN (base STO-6G). (a)  $E_e = 5$  eV; (b)  $E_e = 10$  eV; (c)  $E_e = 20$  eV; (d)  $E_e = 30$  eV.

— HF; — HF+PN;  $\blacktriangleleft$  Radle et al [21];  $\bullet$  Gote e Ehrhardt [22].

Na análise da figura (4.3), verificamos concordância qualitativa entre nossos resultados, calculados com a base STO-6G, e os resultados de outros autores.

### 4.2.3.2 Base DZV

Na figura (4.4) são apresentados os resultados para a DCS obtidos com a base atômica DZV para os métodos HF e HF com Padial e Norcross (HF+PN).

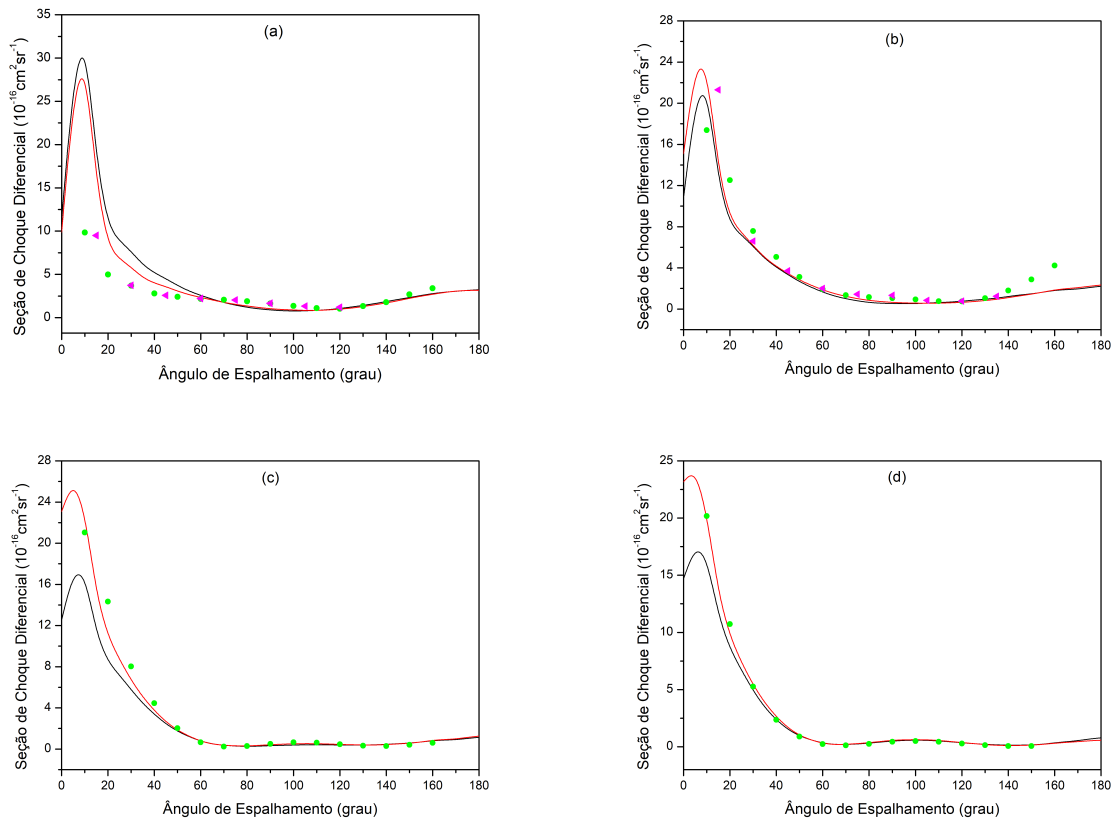


Figura 4.4: Resultados da seção de choque diferencial para o processo  $e^-$ -HCl, obtidos com os métodos HF e HF+PN, com o uso da base atômica DZV.

(a)  $E_e = 5$  eV; (b)  $E_e = 10$  eV; (c)  $E_e = 20$  eV; (d)  $E_e = 30$  eV.

— HF; — HF+PN;  $\blacktriangle$  Radle et al [21];  $\bullet$  Gote e Ehrhardt [22].

A figura (4.4) mostra que os resultados obtidos com o método HF+PN apresentam melhor concordância qualitativa e quantitativa com os dados experimentais das referências.

### 4.2.3.3 Base 6-31G

Na figura (4.5) são apresentados os resultados para a seção de choque diferencial, obtidos com a base atômica 6-31G, para os métodos HF e HF com Padial e Norcross (HF+PN).

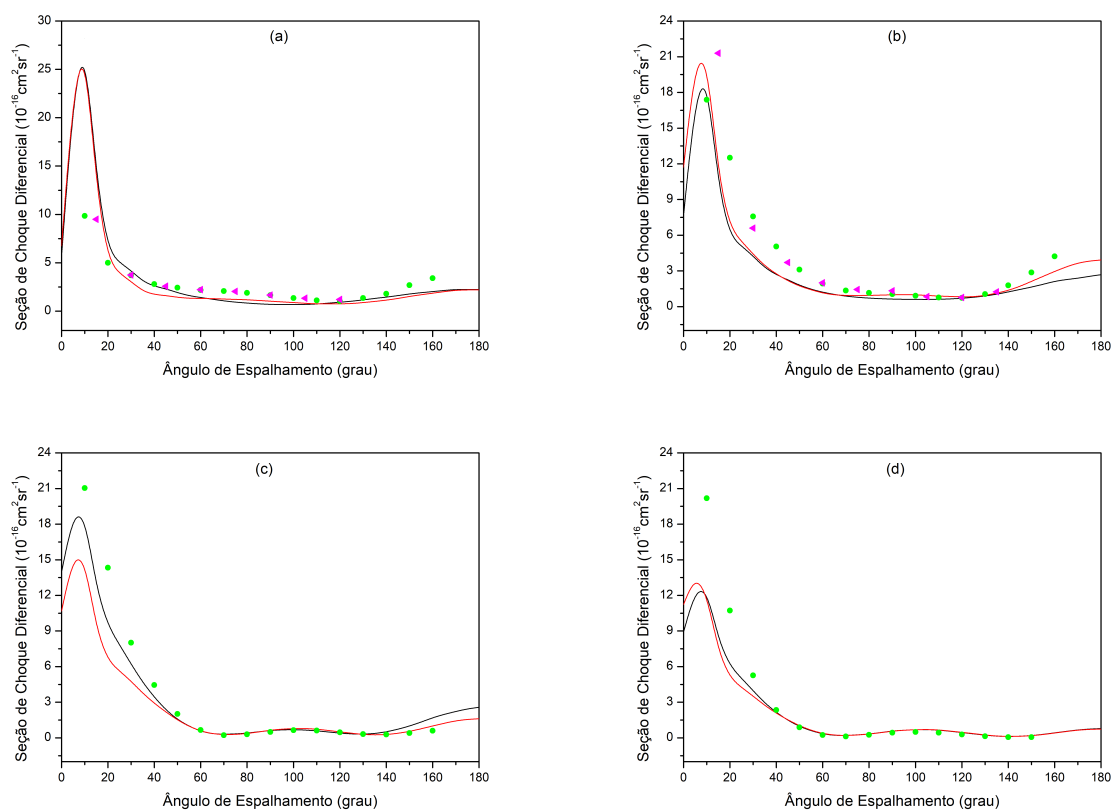


Figura 4.5: Gráficos da seção de choque diferencial do processo  $e^-$ -HCl em função do ângulo de espalhamento. Resultados obtidos com a base atômica 6-31G para os métodos HF e HF com Padial e Norcross. (a)  $E_e = 5$  eV; (b)  $E_e = 10$  eV; (c)  $E_e = 20$  eV; (d)  $E_e = 30$  eV. — HF; — HF+PN;  $\blacktriangleleft$  Radle et al [21];  $\bullet$  Gote e Ehrhardt [22].

Analisando a figura (4.5) nota-se que os resultados da DCS, obtidos com a base 6-31G e os métodos HF e HF+PN, apresentam boa concordância qualitativa com os dados das referências. Para a região angular  $\theta > 40^\circ$ , os resultados obtidos pelos dois métodos são semelhantes, apresentando boa concordância quantitativa com os resultados experimentais.



#### 4.2.4 DCS do Processo $e^-$ -HCl obtida com Método CI com a inclusão do Potencial Modelo de Parâmetro Livre B

Com o objetivo de analisar a influência da polarização na determinação da DCS com funções CI, incluímos em nossos cálculos o potencial modelo de polarização de Parâmetro Livre B, tendo em vista que em trabalhos anteriores do grupo verificou-se que a inclusão do modelo de Padial e Norcross não aprimora os resultados obtidos com o CI [7]. As hipóteses levantadas para justificar tal comportamento são que o potencial modelo proposto por Padial e Norcross foi parametrizado usando funções Hartree-Fock e além disso, o fato do efeito de correlação entre os elétrons do alvo já estar incluído quando se usa o método CI.

Nesta subseção serão apresentados nossos resultados, para o processo  $e^-$ -HCl, obtidos com o método CI acrescido do potencial de Parâmetro Livre B ( $B1 = 1488,5$ ;  $B2 = 1717,5$ ;  $B3 = 114,5$  [10, 17]) usando as bases STO-6G, DZV e 6-31G.

#### 4.2.4.1 Base STO - 6G

Na figura (4.6) são apresentados os resultados para DCS, obtidos com a base atômica STO-6G, para os métodos CI e CI com a inclusão do Potencial de Parâmetro livre B (CI+Bi;  $i=1, 2$  e  $3$ ).

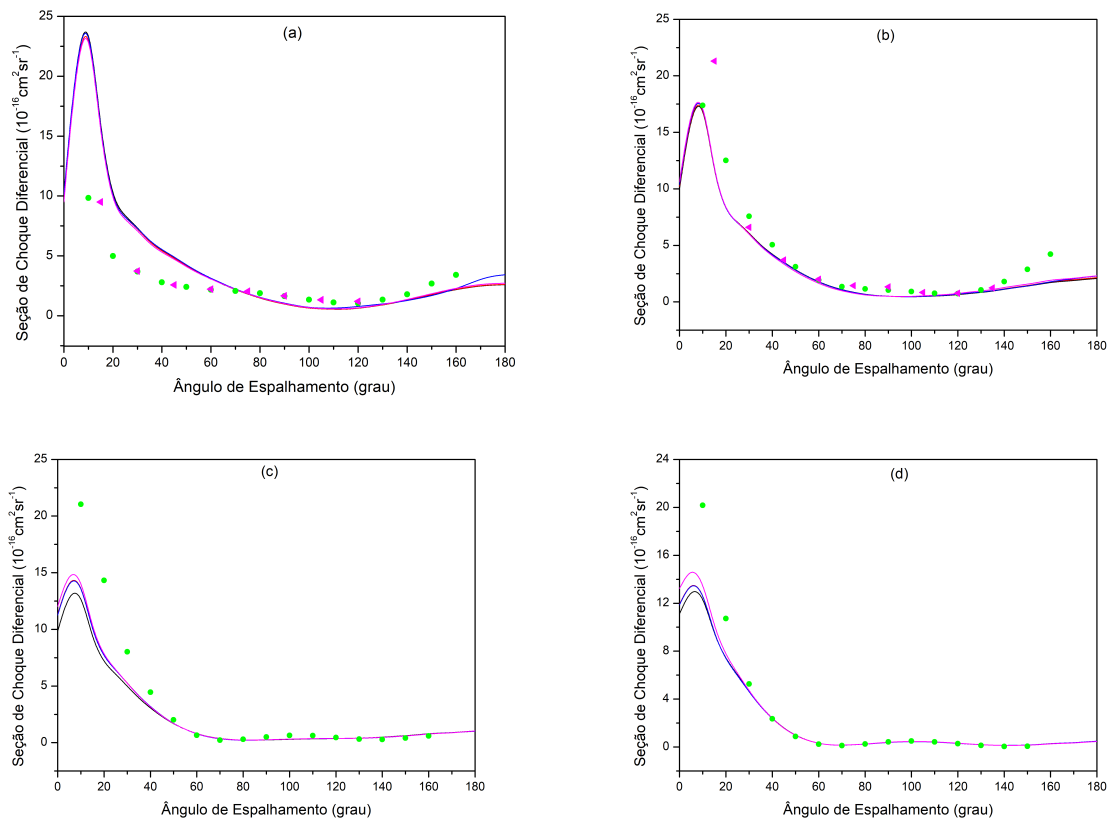


Figura 4.6: Resultados da seção de choque diferencial do processo  $e^-$ -HCl, obtidos com a base atômica STO-6G, para os métodos CI e CI com Parâmetro livre B.

(a)  $E_e = 5$  eV; (b)  $E_e = 10$  eV ; (c)  $E_e = 20$  eV ; (d)  $E_e = 30$  eV .

— CI; — CI-B1; — CI-B2; — CI-B3; ◀ Radle et al [21]; ● Gote e Ehrhardt [22].

A figura (4.6) mostra que os valores para a DCS, obtidos com os métodos CI e CI+Bi (para os três valores de B), concordam qualitativamente com os dados experimentais. Nota-se ainda que, em geral, para a região angular  $\theta < 20^\circ$ , os resultados obtidos com a inclusão do potencial de parâmetro B3 apresentam melhor concordância com os valores das referências.

#### 4.2.4.2 Base DZV

Na figura (4.7) são apresentados os resultados para a DCS, obtidos com a base atômica DZV, para os métodos CI e CI+Bi.

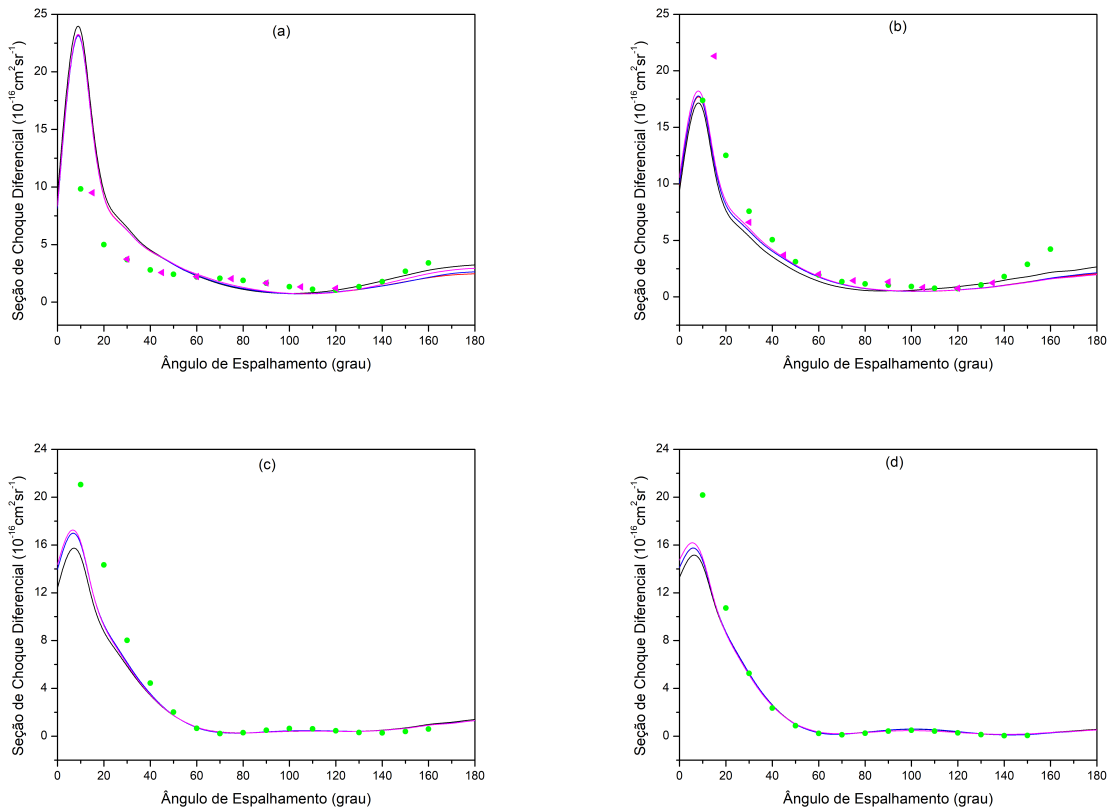


Figura 4.7: Resultados da DCS (processo  $e^-$ -HCl) obtidos com a base atômica DZV para os métodos CI e CI com Parâmetro livre B.

(a)  $E_e = 5$  eV; (b)  $E_e = 10$  eV; (c)  $E_e = 20$  eV; (d)  $E_e = 30$  eV.

—CI; —CI+B1; —CI+B2; —CI+B3; ◀ Radle et al [21]; ● Gote e Ehrhardt [22].

Observando os gráficos da figura (4.8), nota-se que as descrições com o método CI e o CI acrescido do potencial modelo de Parâmetro Livre B (para os três valores de B) apresentam comportamento qualitativo em concordância com os dados experimentais.

### 4.2.4.3 Base 6-31G

Os resultados para a seção de choque diferencial obtidos com a base atômica 6-31G, para os métodos CI e CI+Bi, são apresentados na figura (4.8).

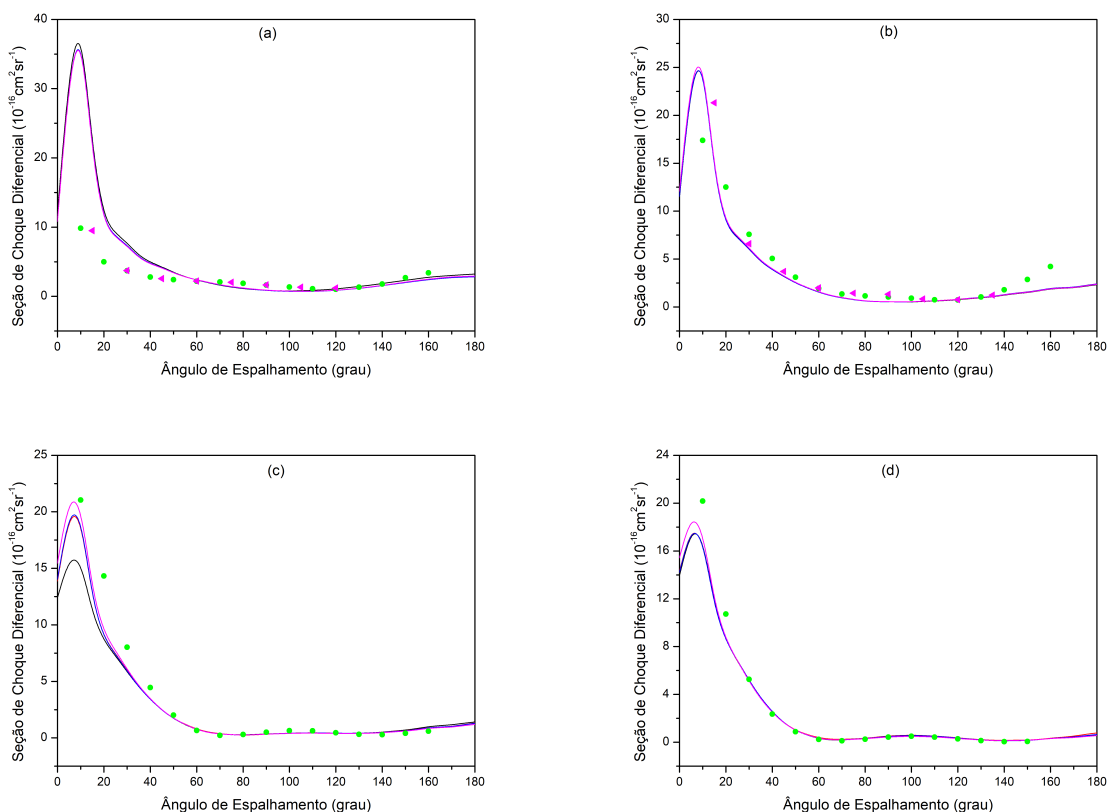


Figura 4.8: Resultados da seção de choque diferencial do processo  $e^-$ -HCl, obtidos com a base atômica 6-31G, para os métodos CI e CI com Parâmetro livre B.

(a)  $E_e = 5$  eV; (b)  $E_e = 10$  eV; (c)  $E_e = 20$  eV; (d)  $E_e = 30$  eV.

— CI; — CI+B1; — CI+B2; — CI+B3; ◀ Radle et al [21]; ● Gote e Ehrhardt [22].

Analisando a figura (4.8), observa-se que os resultados, obtidos com os métodos CI e CI acrescido do potencial modelo de Parâmetro Livre B (para os três valores de B), apresentam concordância qualitativa e quantitativa com os dados experimentais disponíveis na literatura.

## 4.2.5 Comparação entre nossos resultados da DCS, para o processo $e^-$ -HCl, obtidos com os métodos HF+PN e CI+Bi

Nesta subseção apresentaremos uma comparação entre nossos resultados da DCS, para o processo  $e^-$ -HCl, obtidos com os métodos HF+PN e CI+Bi com as bases atômicas STO-6G, DZV e 6-31G.

### 4.2.5.1 Base STO-6G

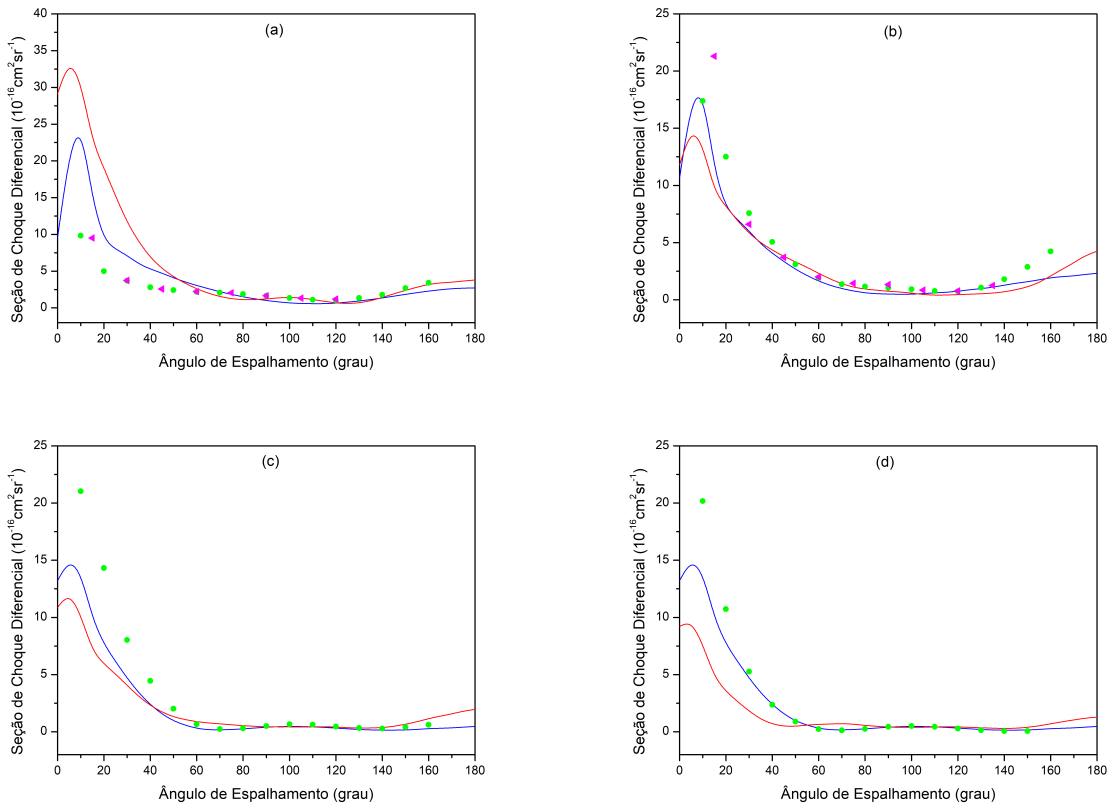


Figura 4.9: Resultados da seção de choque diferencial, para o processo  $e^-$ -HCl, obtidos com os métodos HF+PN e CI+B3, para a base atômica STO-6G.

(a)  $E_e = 5$  eV; (b)  $E_e = 10$  eV; (c)  $E_e = 20$  eV; (d)  $E_e = 30$  eV.

— HF +PN; — CI+B3;  $\blacktriangleleft$  Radle et al [21];  $\bullet$  Gote e Ehrhardt [22].

Analisando a figura (4.9), nota-se que, em geral, os resultados obtidos com os métodos

HF+PN e CI+B3 apresentam concordância qualitativa com os dados das referências. Para ângulos maiores que  $20^\circ$  e energias iguais a 10 eV, 20 eV e 30 eV, o método CI+B3 apresenta resultados mais próximos dos experimentais. Para a energia de 5 eV e ângulos menores que  $60^\circ$ , observa-se que os dois métodos apresentam discrepâncias em relação aos valores das referências.

### 4.2.5.2 Base DZV

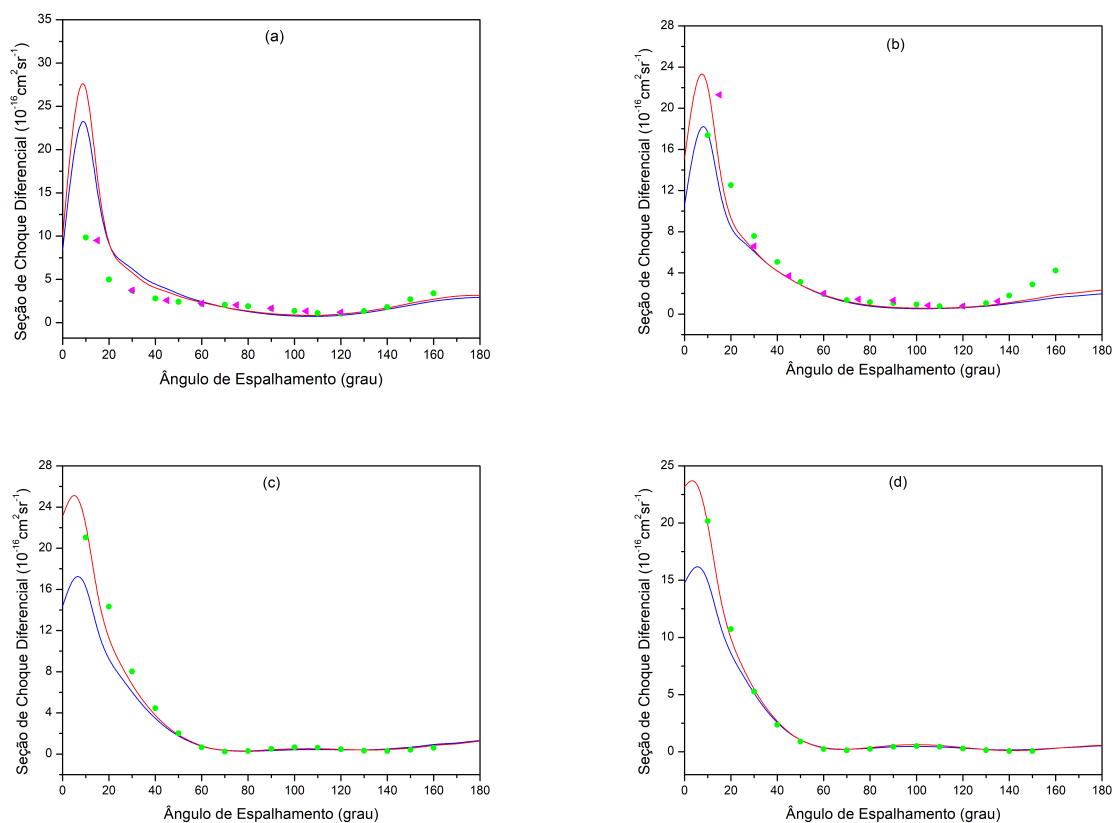


Figura 4.10: Resultados da seção de choque diferencial, para o processo de espalhamento  $e^-$ -HCl, obtidos com os métodos HF+PN e CI+B3 para a base atômica DZV.

(a)  $E_e = 5$  eV; (b)  $E_e = 10$  eV; (c)  $E_e = 20$  eV; (d)  $E_e = 30$  eV.

— HF+PN; — CI+B3;  $\blacktriangleleft$  Radle et al [21];  $\bullet$  Gote e Ehrhardt [22].

De acordo com a figura (4.10), os resultados obtidos com os métodos HF+PN e CI+B3 apresentam concordância qualitativa entre si. Quantitativamente, observa-se que, para ângulos maiores que  $10^\circ$  e energias iguais a 10 eV, 20 eV e 30 eV, os resultados calculados com o método HF+PN são mais próximos dos experimentais. Para a energia de 5 eV e ângulos maiores que  $60^\circ$ , observa-se que os resultados obtidos com os dois métodos apresentam concordância quantitativa com os dados experimentais.

### 4.2.5.3 Base 6-31G

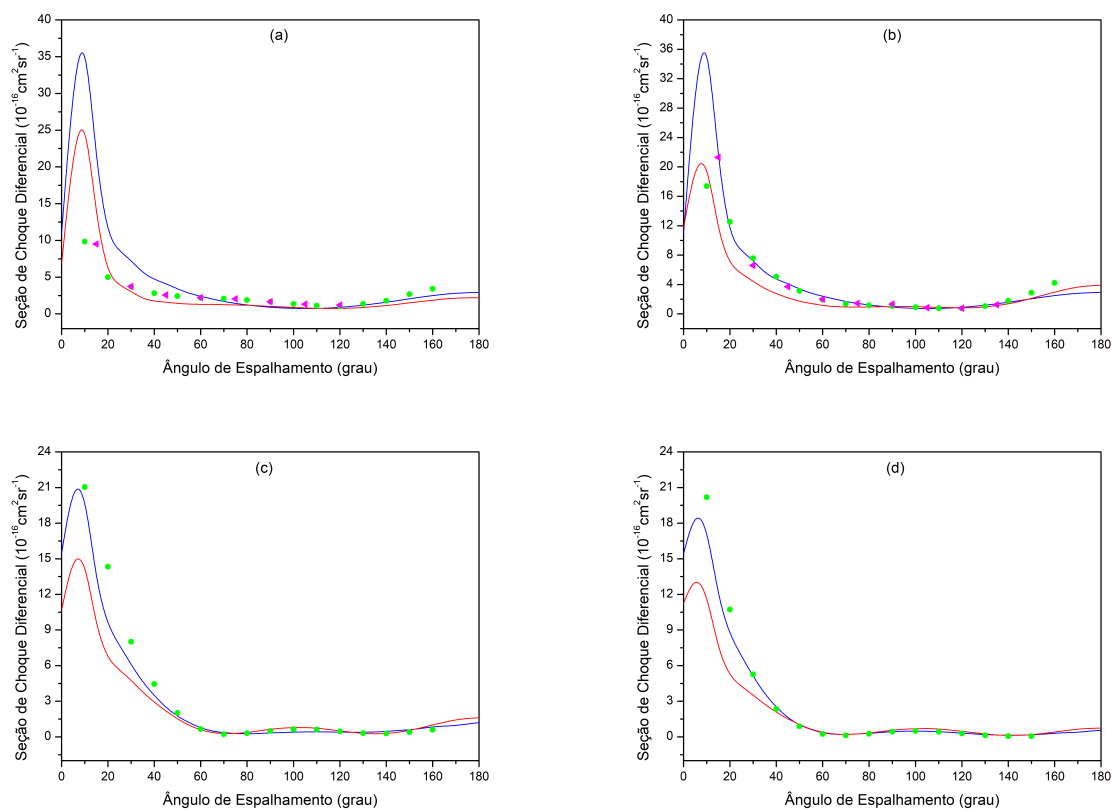


Figura 4.11: Resultados da seção de choque diferencial, para o processo de espalhamento  $e^-$ -HCl, obtidos com os métodos HF+PN e CI+B3 para a base atômica 6-31G.

(a)  $E_e = 5$  eV; (b)  $E_e = 10$  eV; (c)  $E_e = 20$  eV; (d)  $E_e = 30$  eV.

— HF +PN; — CI+B3;  $\blacktriangleleft$  Radle et al [21];  $\bullet$  Gote e Ehrhardt [22].

A partir da figura (4.11), nota-se os resultados calculados com os métodos HF+PN e CI+B3 apresentam concordância qualitativa com os valores obtidos por outros autores. Analisando quantitativamente, observa-se que para ângulos maiores que  $10^\circ$  e energias iguais a 10 eV, 20 eV e 30 eV, o método CI+B3 apresenta resultados mais próximos dos experimentais. Para a energia de 5 eV e ângulos menores que  $60^\circ$ , observa-se que os resultados obtidos com o método HF+PN apresentam melhor concordância com as referências.



### 4.3 Espalhamento Elástico $e^-$ -FH

A molécula FH possui distância de equilíbrio experimental 1,7376 u.a. [19], e tem 10 elétrons distribuídos na configuração eletrônica  $[1s^2 2s^2 2p^6]$ . Na tabela (4.3) listamos os valores da energia total da molécula FH, calculados com os métodos HF e CI para as bases atômicas STO-6G, DZV e 6-31G, além do valor experimental e do Limite Hartree-Fock.

Base	$E_{HF}$ (u.a.)	$E_{CI}$ (u.a.)
STO-6G (18s, 6p)/[3s, 1p]	-99,500109	-99,526267
DZV (14s, 5p)/[5s, 2p]	-100,02190	-100,140974
6-31G (14s, 4p)/[5s, 2p]	-99,98341	-100,110543
Limite HF	-100,07030 [23]	
Energia Experimental	-100,530 [23]	

Tabela 4.3: Energia total da molécula FH.

Nas três próximas subseções apresentaremos os resultados para as seções de choque diferenciais calculadas a partir do métodos HF e CI; em seguida serão apresentados os resultados com a inclusão de potenciais modelo de correlação-polarização e por fim apresentaremos a comparação entre nossos melhores resultados para cada energia.

Os nossos resultados para a Seção de Choque Diferencial são comparados com resultados experimentais de Radle et al [21] e com os resultados teóricos de Thümmel et al [24] e Brunger e Buckman [25].

### 4.3.1 DCS do Processo $e^-$ -FH com o Método Hartree-Fock

Na figura (4.12) são apresentados nossos resultados para as DCS, obtidos com o método HF, utilizando as bases atômicas STO-6G, DZV e 6-31G.

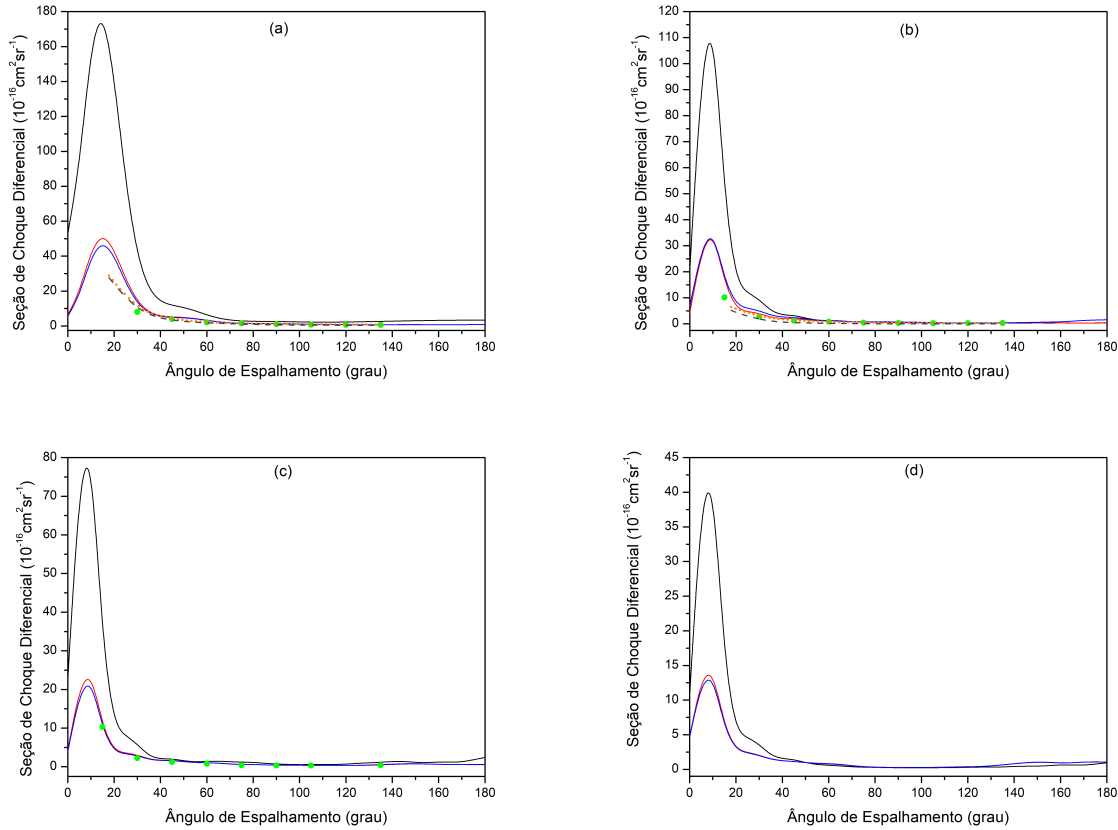


Figura 4.12: Resultados para a DCS, para o processo  $e^-$ -FH, calculados com o método HF.

(a)  $E_e = 1,2$  eV; (b)  $E_e = 6$  eV; (c)  $E_e = 10$  eV; (d)  $E_e = 20$  eV.

— STO-6G; — DZV; — 6-31G; ● Radle et al [21]; ..... Thümmel et al [24];  
 ----- Brunger e Buckman [25].

De acordo com a figura (4.12), os resultados obtidos com as bases DZV e 6-31G, para as energias de 1,2 eV, 6 eV e 10 eV, apresentam concordância qualitativa e quantitativa com os dados das referências, enquanto com a base STO-6G a concordância quantitativa com os dados experimentais ocorre para ângulos maiores que  $40^\circ$ . Para a energia de 20 eV não encontramos resultados disponíveis na literatura, mas observa-se comportamento similar às

demais para as três bases estudadas.

### 4.3.2 DCS do Processo $e^-$ -FH com o Método CI

Os resultados da DCS obtidos com o método CI, para as três bases atômicas estudadas, são apresentados na figura (4.13).

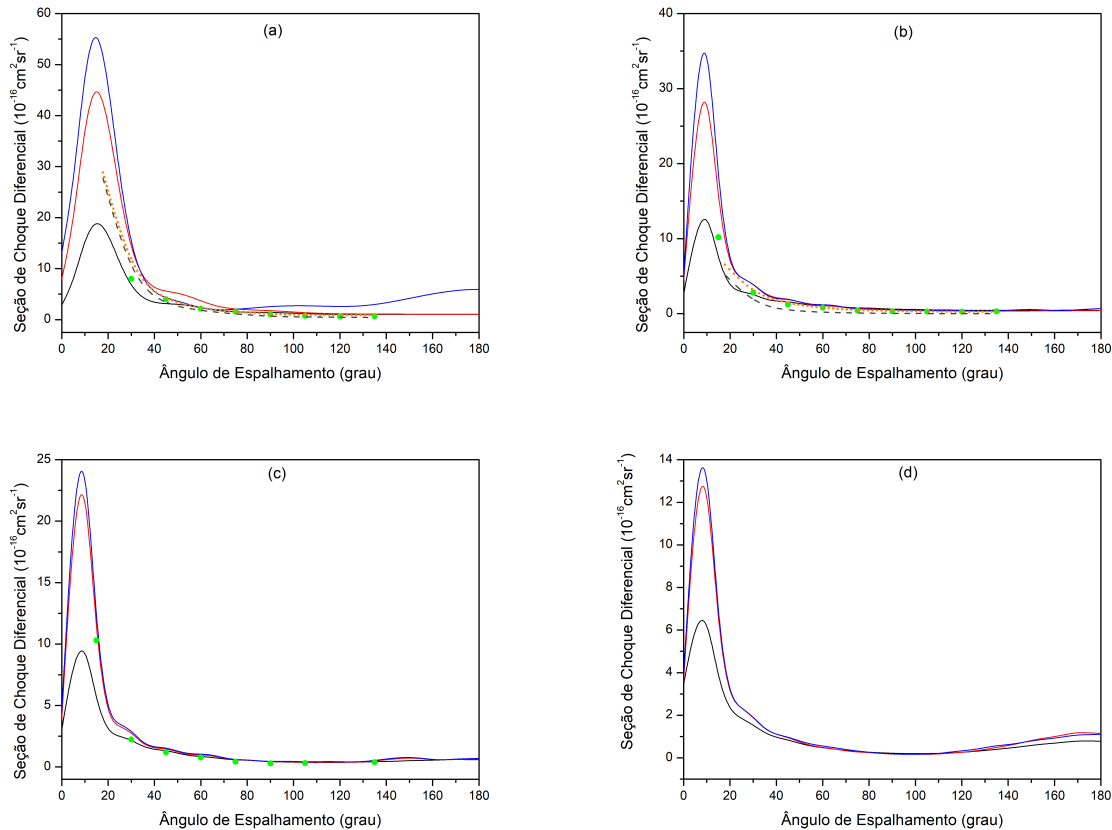


Figura 4.13: Resultados da DCS, para o processo  $e^-$ -FH, obtidos com método CI.

(a)  $E_e = 1,2$  eV; (b)  $E_e = 6$  eV; (c)  $E_e = 10$  eV; (d)  $E_e = 20$  eV.

— STO-6G; — DZV; — 6-31G; ● Radle et al [21]; ..... Thümmel et al [24];  
 ----- Brunger e Buckman [25].

Na análise dos gráficos da figura (4.13), verificamos que, para  $\theta > 20^\circ$  e energias de 1,2 eV, 6 eV e 10 eV, os resultados obtidos com as três bases atômicas apresentam concordância qualitativa com os dados experimentais e teóricos; a base 6-31G mostra melhor concordância quantitativa para ângulos menores.

### 4.3.3 DCS do Processo $e^-$ -FH obtida com o Método Hartree-Fock com a inclusão do Potencial Modelo de Padiál e Norcross

#### 4.3.3.1 Base STO-6G

Na figura (4.14) são apresentados nossos resultados da DCS, calculados com os métodos HF e HF+PN, para a base atômica STO-6G.

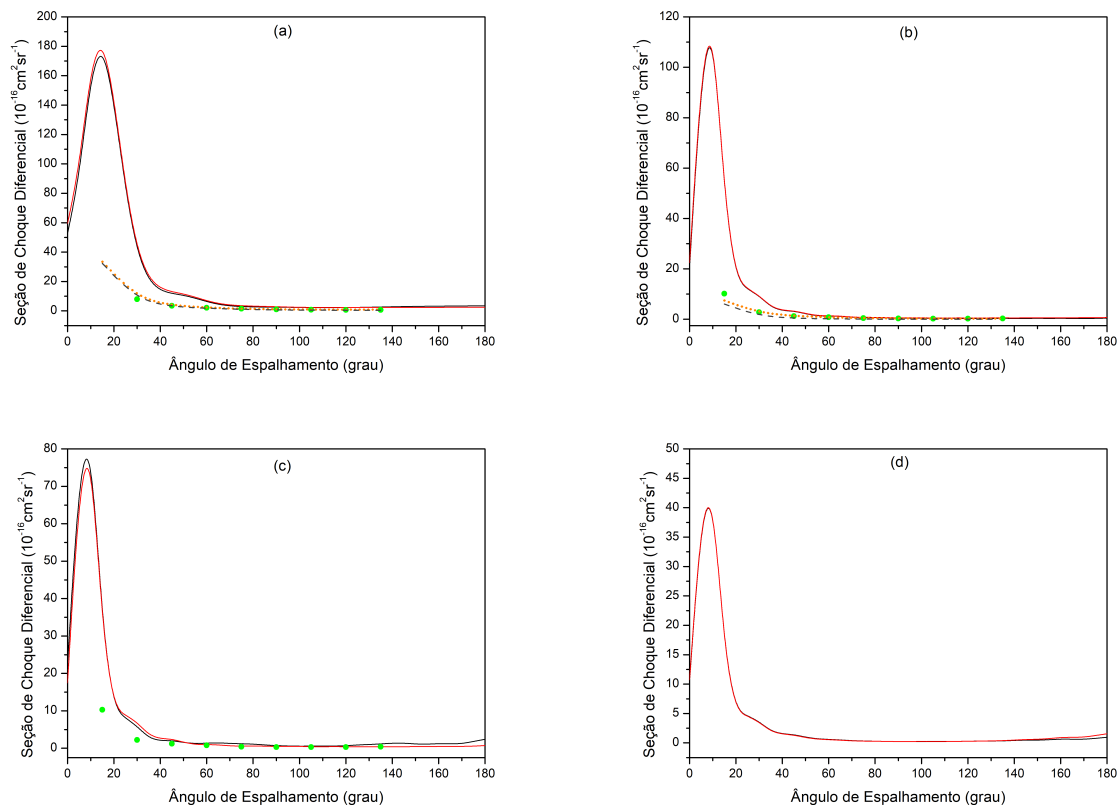


Figura 4.14: Resultados da DCS, para o processo  $e^-$ -FH, obtidos com os métodos HF e HF+PN (base STO-6G).

(a)  $E_e = 1,2$  eV; (b)  $E_e = 6$  eV; (c)  $E_e = 10$  eV; (d)  $E_e = 20$  eV.

—HF; —HF+PN; ● Radle et al [21]; ..... Thümmel et al [24]; --- Brunger e Buckman [25].

Analisando a figura (4.14), nota-se que a inclusão do potencial modelo de Padiál e Norcross nos cálculos HF, com a base atômica STO-6G, não altera os resultados da DCS. Os resultados obtidos com os dois métodos são semelhantes e apresentam concordância qualitativa com os resultados teóricos e experimentais.

### 4.3.3.2 Base DZV

Na figura (4.15) são apresentados os resultados para a DCS, obtidos com a base atômica DZV, para os métodos HF e HF+PN.

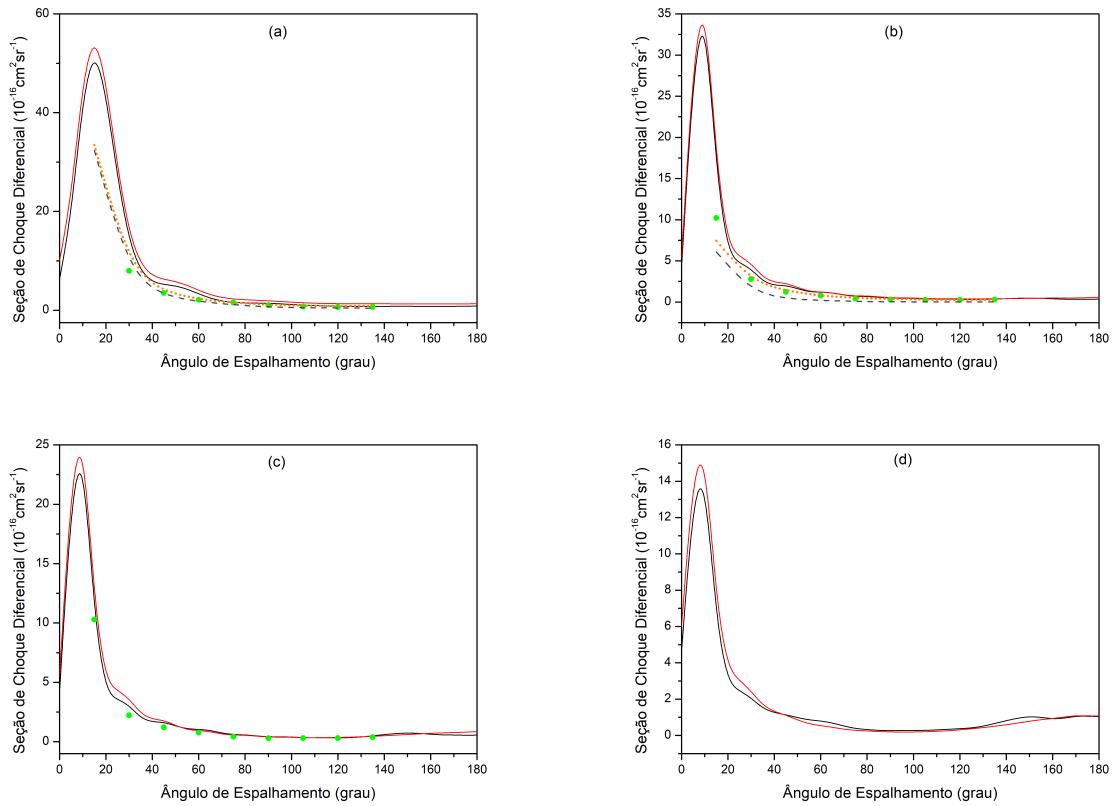


Figura 4.15: Gráficos da seção de choque diferencial, para o processo  $e^-$ -FH, em função do ângulo de espalhamento, obtidos com a base atômica DZV e os métodos HF e HF+PN.

(a)  $E_e = 1,2$  eV; (b)  $E_e = 6$  eV; (c)  $E_e = 10$  eV; (d)  $E_e = 20$  eV.

— HF; — HF+PN; ● Radle et al [21]; ..... Thümmel et al [24]; ---- Brunger e Buckman [25].

A figura (4.15) mostra que os resultados obtidos com os método HF+PN, com o uso da base atômica DZV, são similares aos resultados obtidos com o método HF. Os valores para DCS, obtidos com os dois métodos, apresentam concordância qualitativa e quantitativa com os resultados das referências.

### 4.3.3.3 Base 6-31G

Na figura (4.16) são apresentados os resultados para a DCS, obtidos com a base atômica 6-31G, para os métodos HF e HF+PN.

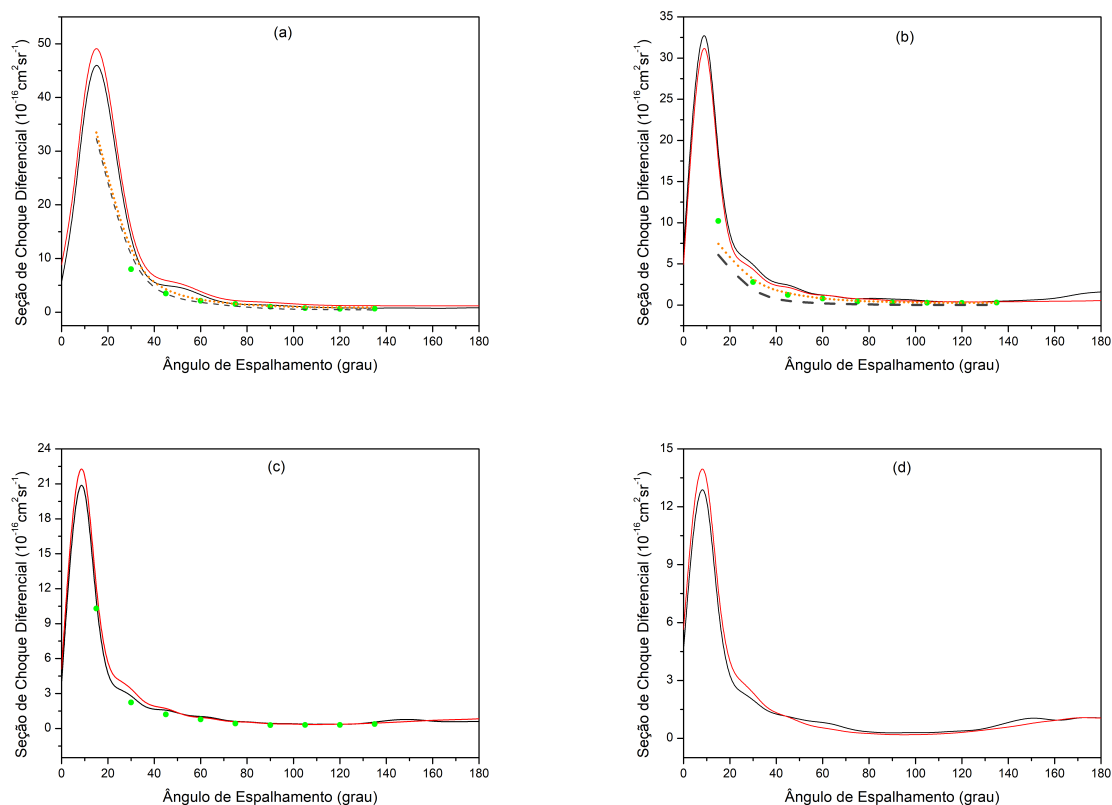


Figura 4.16: DCS do processo  $e^-$ -FH calculadas com os métodos HF e HF+PN (base 6-31G).

(a)  $E_e = 1,2$  eV; (b)  $E_e = 6$  eV; (c)  $E_e = 10$  eV; (d)  $E_e = 20$  eV.

— HF; — HF+PN; ● Radle et al [21]; ..... Thümmel et al [24]; ---- Brunger e Buckman [25].

Analisando a figura (4.16), nota-se que os resultados obtidos com os método HF e HF+PN, com o uso da base atômica 6-31G, apresentam concordância qualitativa e quantitativa com os dados das referências.

### 4.3.4 DCS do Processo $e^-$ -FH calculada com o Método CI+Bi

#### 4.3.4.1 Base STO-6G

Na figura (4.17) são apresentados os resultados para a DCS, calculados com os métodos CI e CI com a inclusão do Potencial de Parâmetro Livre B (CI+Bi), para a base atômica STO-6G.

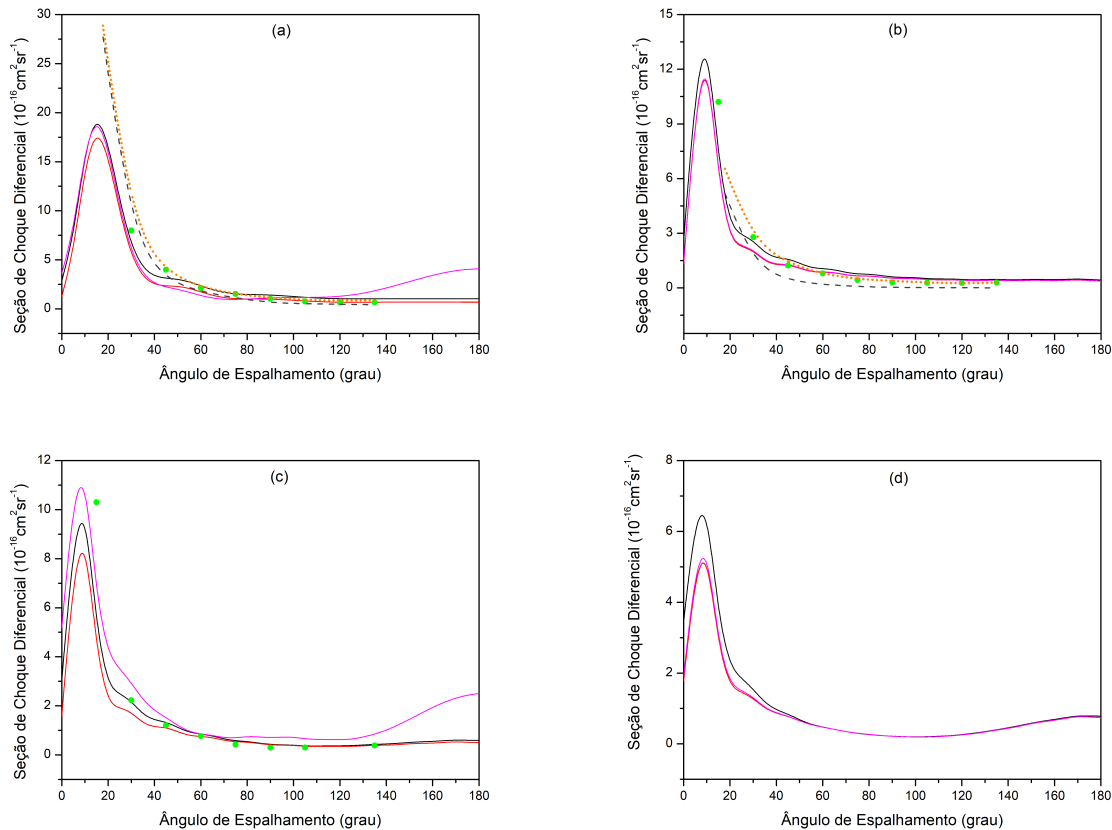


Figura 4.17: DCS processo  $e^-$ -FH, obtida com os métodos CI e CI+Bi (base STO-6G).

(a)  $E_e = 1,2$  eV; (b)  $E_e = 6$  eV; (c)  $E_e = 10$  eV; (d)  $E_e = 20$  eV.

— CI; — CI+Bi; — CI+B2; — CI+B3; ● Radle et al[21]; ..... Thümmel et al[24];  
----- Brunger e Buckman [25]

De acordo com a figura (4.17), os resultados para a DCS, calculados com o método CI+Bi, apresentam concordância qualitativa com os dados das referências. Nota-se que, para  $40^\circ < \theta < 140^\circ$ , nossos resultados são comparáveis entre si e apresentam boa concordância quantitativa com os dados obtidos por outros autores.

### 4.3.4.2 Base DZV

Os resultados para a seção de choque diferencial, do processo  $e^-$ -FH, obtidos com a base atômica DZV e os métodos CI e CI+Bi são apresentados na figura (4.18).

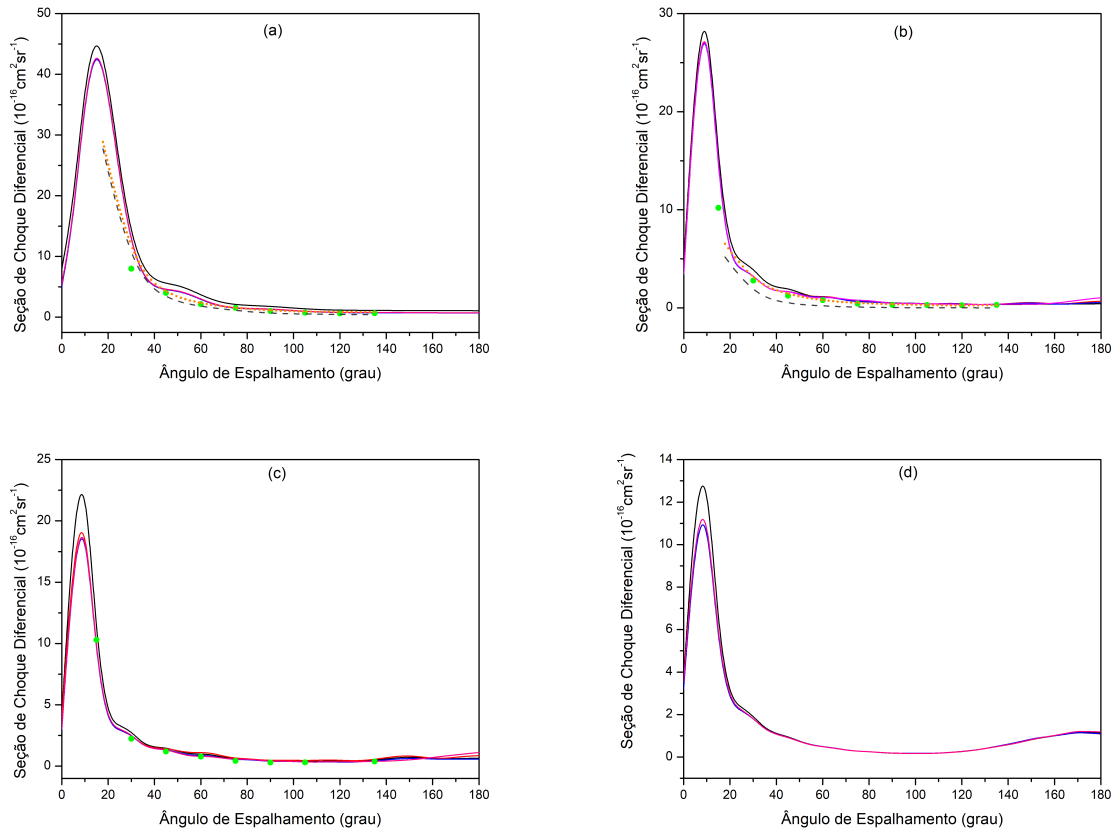


Figura 4.18: Resultados da seção de choque diferencial do processo  $e^-$ -FH obtidos com a base atômica DZV para os métodos CI e CI+Bi.

(a)  $E_e = 1,2$  eV; (b)  $E_e = 6$  eV; (c)  $E_e = 10$  eV; (d)  $E_e = 20$  eV.

— CI; — CI+B1; — CI+B2; — CI+B3; ● Radle et al [21]; ..... Thümmel et al [24];  
 ---- Brunger e Buckman. [25]

A análise da figura (4.18) mostra que os resultados, obtidos com a inclusão do potencial de Parâmetro Livre B, apresentam boa concordância qualitativa e quantitativa com os dados teóricos e experimentais das referências, em toda faixa angular estudada.



### 4.3.4.3 Base 6-31G

Na figura (4.19) são apresentados os resultados para a DCS, obtidos com a base atômica 6-31G, para os métodos CI e CI com a inclusão do Potencial de Parâmetro livre B (CI+Bi).

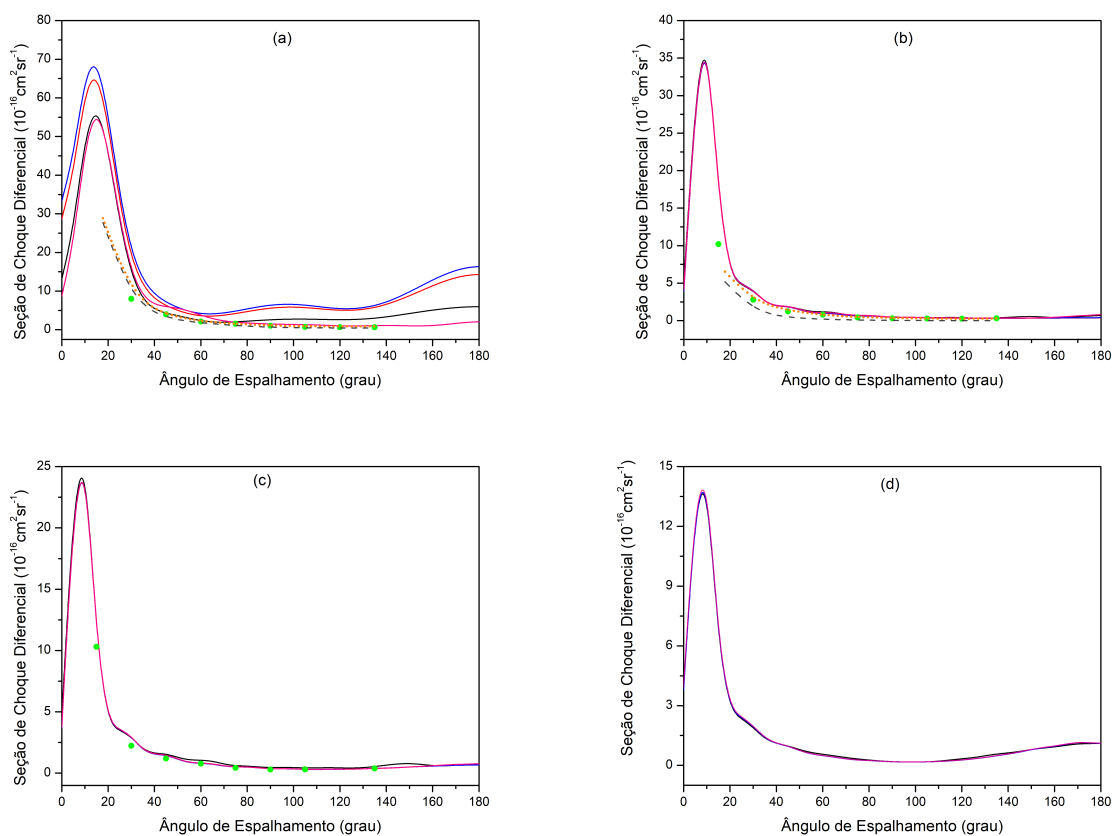


Figura 4.19: Resultados da DCS (processo  $e^-$ -FH), para a base atômica 6-31G, obtidos com os métodos CI e CI+Bi.

(a)  $E_e = 1,2$  eV; (b)  $E_e = 6$  eV; (c)  $E_e = 10$  eV; (d)  $E_e = 20$  eV.

— CI; — CI+B1; — CI+B2; — CI+B3; ● Radle et al [21]; ..... Thümmel et al [24];  
 - - - - Brunger e Buckman[25].

De acordo com a figura (4.19), os resultados obtidos via método CI+Bi, para as energias de 6 eV e 10 eV, apresentam boa concordância entre si e com os dados disponíveis nas referências; para a energia de 1,2 eV, nota-se que os resultados obtidos com o método CI+B3 são mais próximos dos valores teóricos e experimentais.

### 4.3.5 Comparação entre nossos resultados da DCS, para o processo $e^-$ -FH, obtidos com os métodos HF+PN e CI+Bi

Nesta subseção apresentaremos uma comparação entre os resultados da DCS, do processo  $e^-$ -FH, obtidos com os métodos HF+PN e CI+Bi e as bases STO-6G, DZV e 6-31G.

#### 4.3.5.1 Base STO-6G

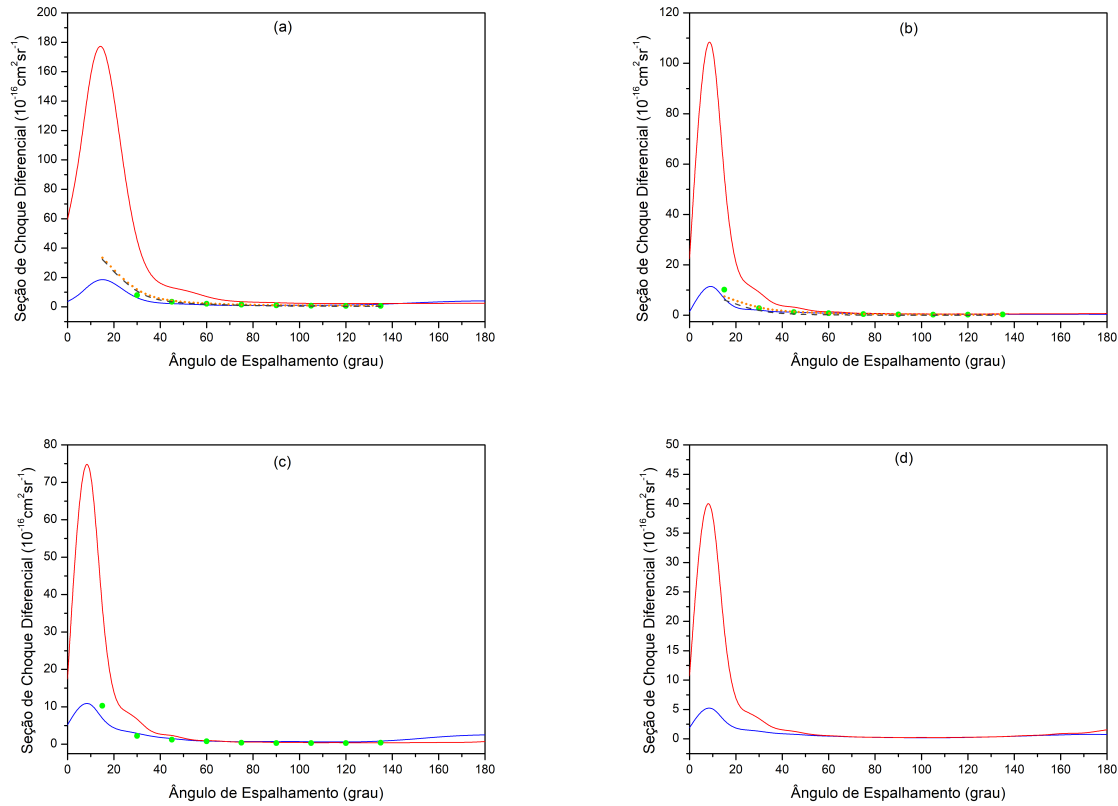


Figura 4.20: DCS ( $e^-$ -FH) obtida com os métodos HF+PN e CI+B3 e com a base STO-6G. (a)  $E_e = 1,2$  eV; (b)  $E_e = 6$  eV; (c)  $E_e = 10$  eV; (d)  $E_e = 20$  eV.

— HF+PN; — CI+B3; ● Radle et al [21]; ..... Thümmel et al[24]; --- Brunger e Buckman[25].

Analisando a figura (4.20), nota-se que para  $\theta > 60^\circ$  os resultados obtidos pelos métodos CI+B3 e HF+PN, com a base atômica STO-6G, concordam entre si e com as referências. Para ângulos menores que  $60^\circ$ , a melhor descrição ocorre com o método CI+B3.

### 4.3.5.2 Base DZV

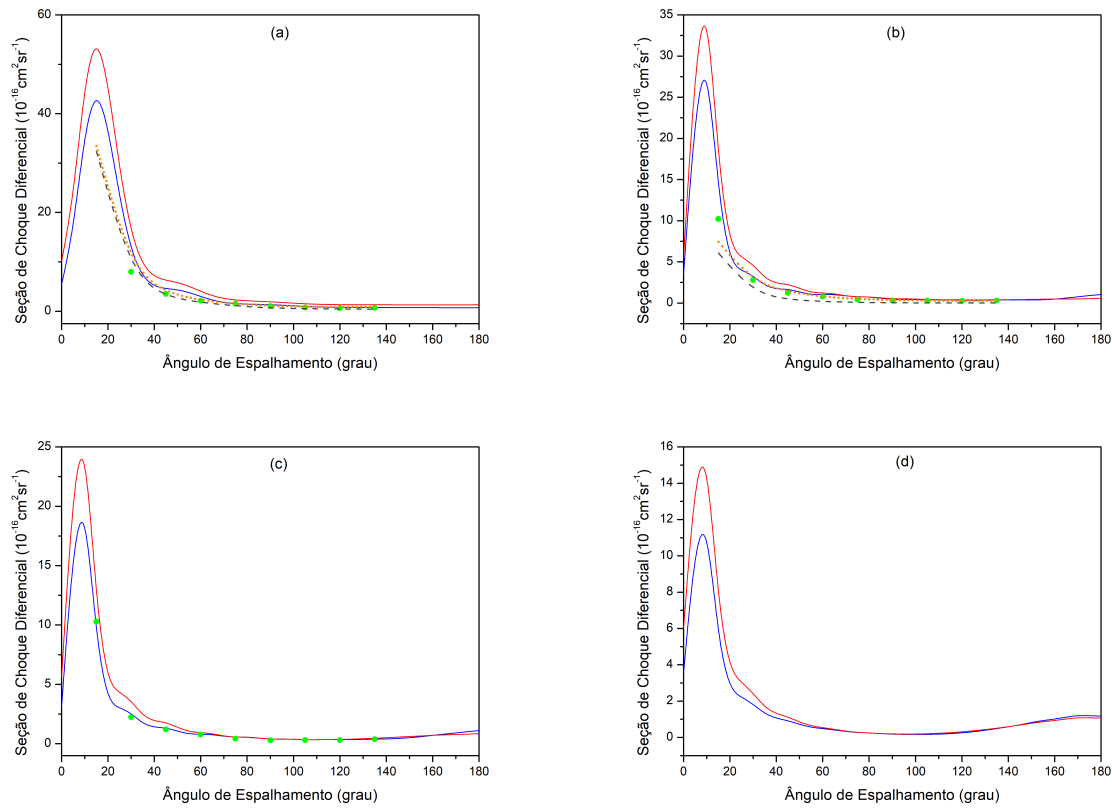


Figura 4.21: DCS ( $e^-$ -FH) obtida com os métodos HF+PN e CI+B3 para a base DZV.

(a)  $E_e = 1,2$  eV; (b)  $E_e = 6$  eV; (c)  $E_e = 10$  eV; (d)  $E_e = 20$  eV.

— HF+PN; — CI+B3; ● Radle et al [21]; ..... Thümmel et al[24]; --- Brunger e Buckman[25].

De acordo com os resultados da figura (4.21), nota-se que, para  $\theta > 10^\circ$  e energias de incidência iguais a 1,2 eV, 6 eV e 10 eV, os métodos HF+PN e CI+B3 apresentam boa concordância qualitativa com os dados das referências. Quantitativamente, observa-se que os resultados obtidos via método CI+B3 apresentam valores mais próximos dos dados teóricos e experimentais.

### 4.3.5.3 Base 6-31G

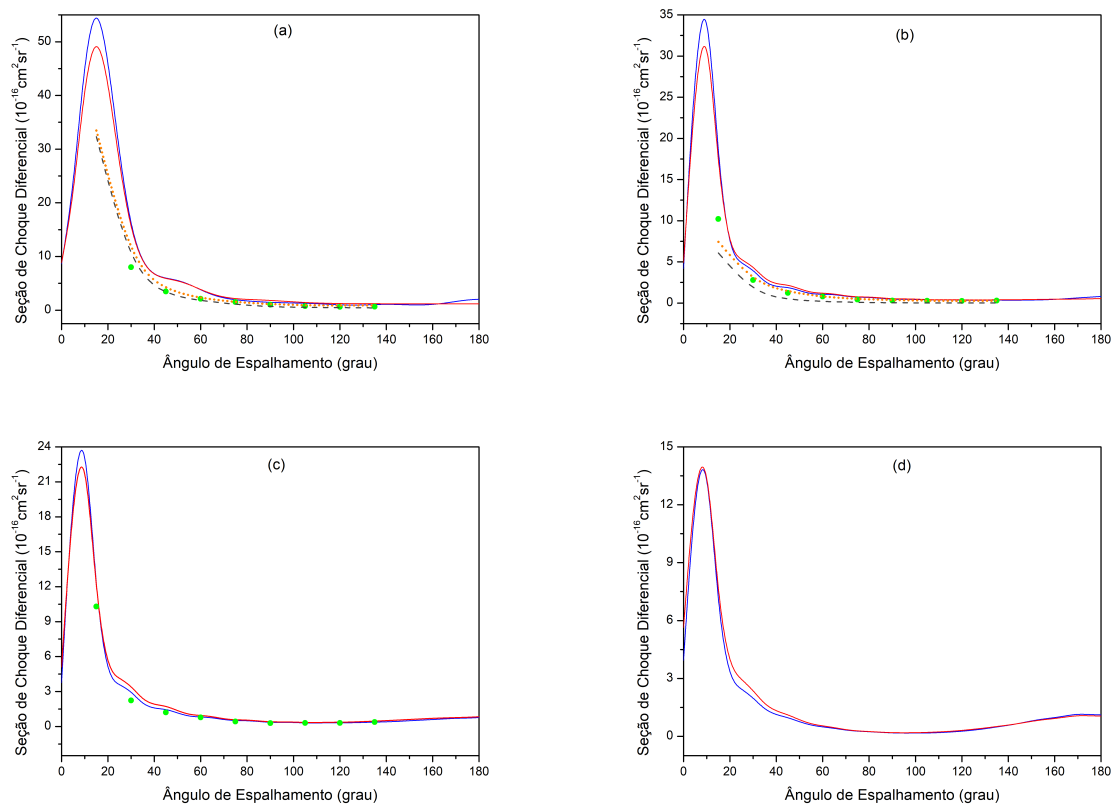


Figura 4.22: Resultados da seção de choque diferencial, para o processo de espalhamento  $e^-$ -FH, obtidos com os métodos HF+PN e CI+B3 para a base atômica 6-31G.

(a)  $E_e = 1,2$  eV; (b)  $E_e = 6$  eV; (c)  $E_e = 10$  eV; (d)  $E_e = 20$  eV.

— HF+PN; — CI+B3; ● Radle et al [21]; ..... Thümmel et al[24]; --- Brunger e Buckman[25].

Observando a figura (4.22), nota-se que os resultados obtidos com os métodos HF+PN e CI+B3, para a base 6-31G, são semelhantes, apresentando boa concordância qualitativa e quantitativa com os dados disponíveis nas referências.

## 4.4 Espalhamento Elástico $e^-$ -LiH

Nas próximas subseções serão apresentados os resultados para a seção de choque diferencial, do processo de espalhamento  $e^-$ -LiH, calculados com os métodos HF e CI, para as energias de incidência de 5 eV, 10 eV, 20 eV e 30 eV; em seguida apresentaremos os resultados obtidos com os métodos HF com a inclusão do Potencial Modelo de Padiál e Norcross (HF+PN) e o CI acrescido do Potencial Modelo de Parâmetro Livre B (CI+Bi).

Na Tabela (4.4) encontra-se a energia total da molécula LiH (4 elétrons distribuídos em  $1s^2 2s^2$ ) obtida com os métodos CI e HF, com o uso das bases atômicas STO-6G, DZV e 6-31G, além do valor experimental e do Limite Hartree-Fock. Na realização desses cálculos utilizamos a distância de equilíbrio experimental 3,0150 u.a. [19].

Base	$E_{HF}$ (u.a.)	$E_{CI}$ (u.a.)
STO-6G (18s, 6p)/[3s, 1p]	-7,951952	-7,972315
DZV (14s, 4p)/[5s, 2p]	-7,980746	-7,999289
6-31G (14s, 4p)/[3s, 1p]	-7,979271	-7,998269
Limite Hartree-Fock (u.a.)	-7,987313 [23]	
Energia Experimental (u.a.)	-8,0705 [23]	

Tabela 4.4: Energia total da molécula LiH.

#### 4.4.1 DCS do Processo $e^-$ -LiH com o Método Hartree-Fock

Na figura (4.23) encontram-se nossos resultados da DCS obtidos com o método HF e uso das bases atômicas STO-6G, DZV e 6-31G.

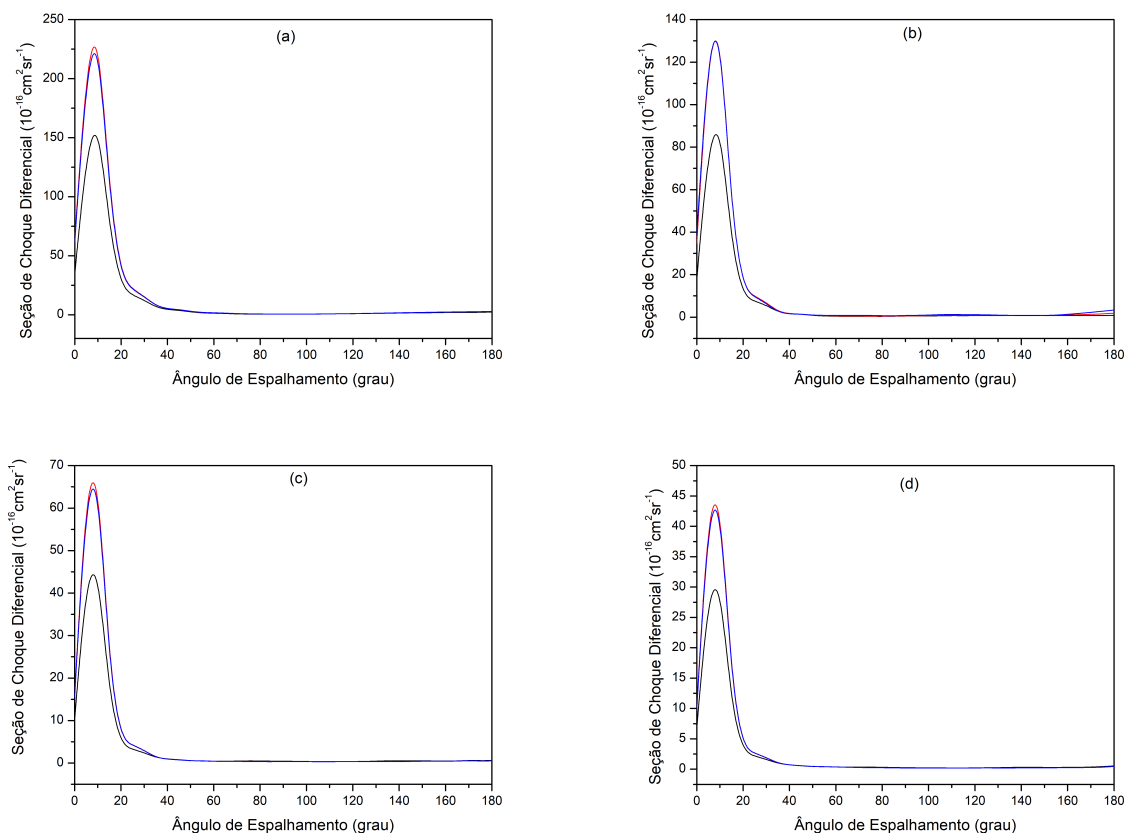


Figura 4.23: Resultados da seção de choque diferencial do processo  $e^-$ -LiH, obtidos via método HF com o uso das bases atômicas STO-6G, DZV e 6-31G.

(a)  $E_e = 5$  eV; (b)  $E_e = 10$  eV; (c)  $E_e = 20$  eV; (d)  $E_e = 30$  eV.

— STO-6G; — DZV; — 6-31G

Pela figura (4.23), nota-se que as curvas para a DCS, obtidas com o método HF e com o uso das bases atômicas STO-6G, DZV e 6-31G, apresentam comportamento similar na faixa de energia estudada. Para ângulos menores que  $20^\circ$ , os resultados calculados com a base STO-6G apresentam valores inferiores aos obtidos com as bases DZV e 6-31G.

#### 4.4.2 DCS do Processo $e^-$ -LiH com o Método CI

Os resultados da DCS, calculados via método CI com o uso das bases atômicas DZV, 6-31G e STO, são apresentados na figura (4.24).



Figura 4.24: Resultados da seção de choque diferencial do processo  $e^-$ -LiH, obtidos via método CI com o uso das bases atômicas STO-6G, DZV e 6-31G.

(a)  $E_e = 5$  eV; (b)  $E_e = 10$  eV; (c)  $E_e = 20$  eV; (d)  $E_e = 30$  eV.

— STO-6G; — DZV; — 6-31G.

Observa-se que os resultados da DCS obtidos via método CI, com as bases atômicas STO-6G, DZV e 6-31G, apresentam concordância qualitativa em toda região angular analisada, e quantitativa para ângulos maiores que  $20^\circ$ . Para ângulos menores que  $20^\circ$ , os resultados calculados com a base STO-6G apresentam valores menores em relação aos obtidos com as bases DZV e 6-31G.

### 4.4.3 DCS do Processo $e^-$ -LiH obtida com o Método Hartree-Fock acrescido do Potencial Modelo de Padial e Norcross

#### 4.4.3.1 Base STO-6G

Os resultados da DCS, para a base atômica STO-6G, obtidos com os métodos HF e HF com Padial e Norcross (HF+PN), são apresentados na figura (4.25).

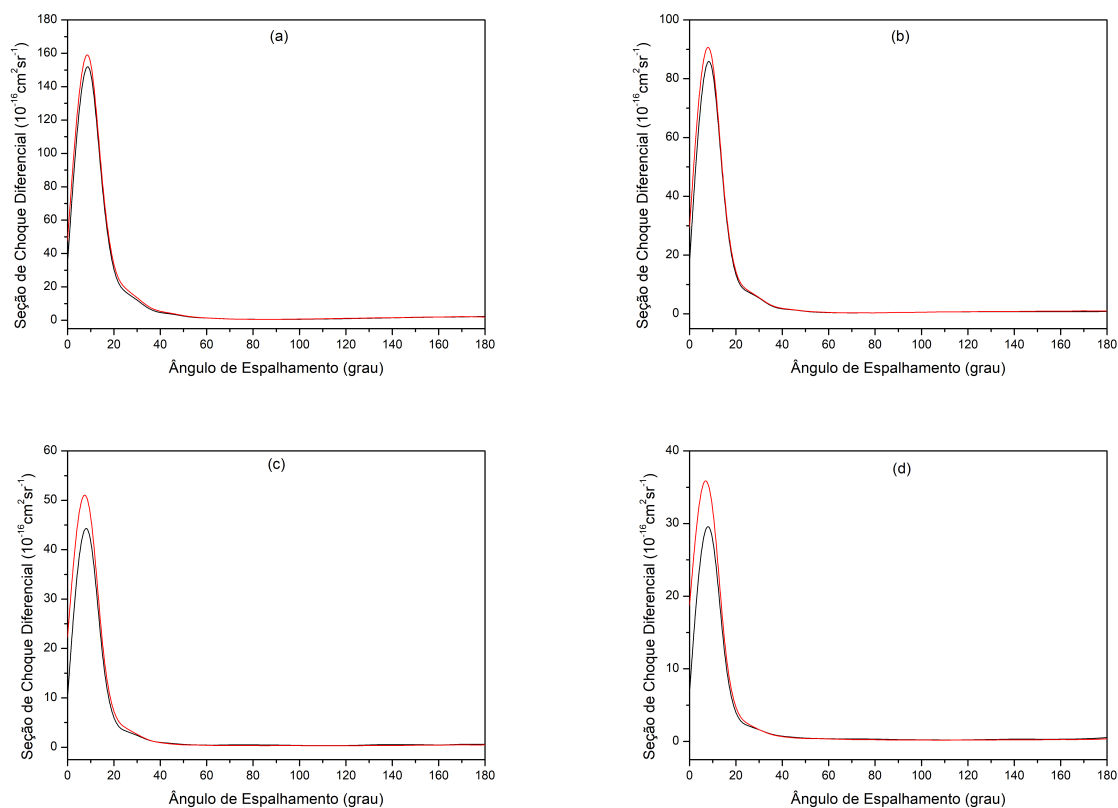


Figura 4.25: DCS do processo  $e^-$ -LiH, obtida com a base atômica STO-6G, para os métodos HF e HF+PN. (a)  $E_e = 5$  eV; (b)  $E_e = 10$  eV; (c)  $E_e = 20$  eV; (d)  $E_e = 30$  eV.

— HF; — HF+PN.

A análise dos gráficos da figura (4.25), mostra que, qualitativamente, os resultados obtidos com os métodos HF e HF+PN concordam entre si. Quantitativamente, observa-se que para ângulos menores que  $10^\circ$ , a DCS obtida com método HF+PN apresenta valores superiores aos obtidos com o método HF.



### 4.4.3.2 Base DZV

Na figura (4.26) são apresentados os resultados para a DCS, do processo  $e^-$ -LiH, obtidos com a base atômica DZV e os métodos HF e HF+PN.

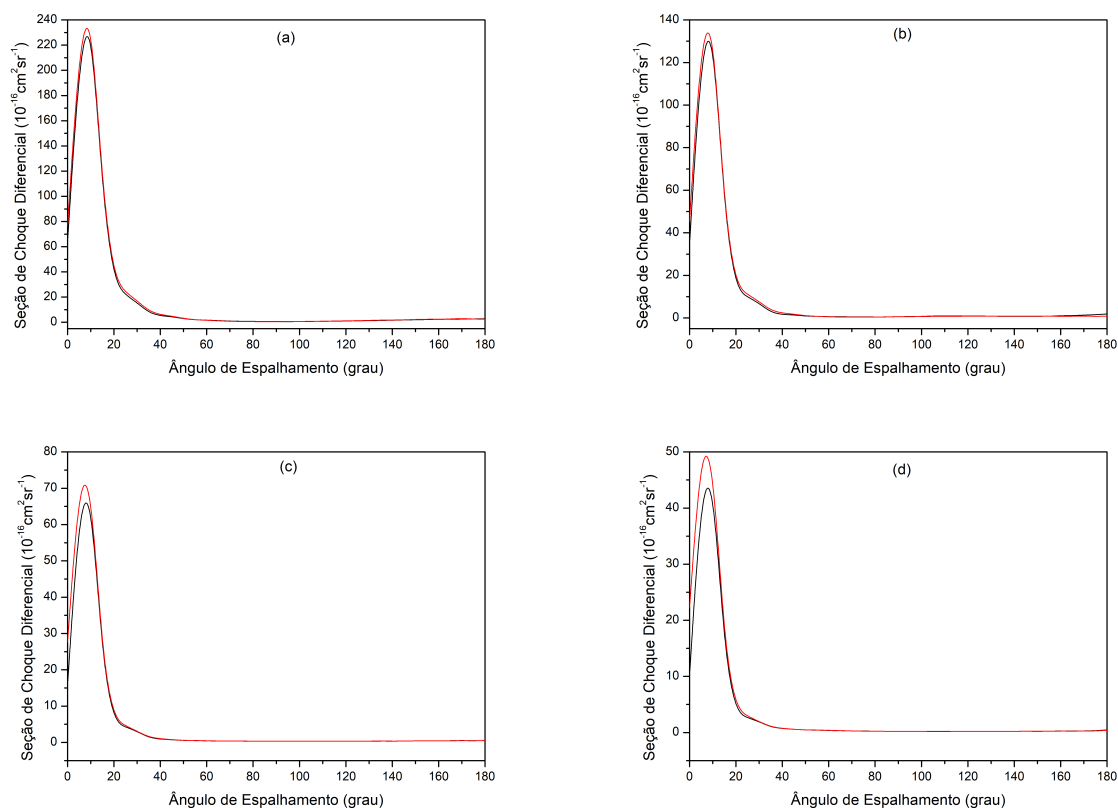


Figura 4.26: Gráficos da seção de choque diferencial do processo  $e^-$ -LiH em função do ângulo de espalhamento. Resultados obtidos com a base atômica DZV para os métodos HF e HF com Padial e Norcross.

(a)  $E_e = 5$  eV; (b)  $E_e = 10$  eV; (c)  $E_e = 20$  eV; (d)  $E_e = 30$  eV.

— HF; — HF+PN.

De acordo com a figura (4.26), os resultados obtidos para a DCS, calculados pelos métodos HF e HF+PN com o uso da base DZV, apresentam concordância qualitativa e quantitativa entre si. Na região próxima a  $10^\circ$ , nota-se que os resultados obtidos com o método HF+PN apresentam valores superiores aos obtidos pelo método HF.

### 4.4.3.3 Base 6-31G

Na figura (4.27) são apresentados os resultados para a DCS, do processo  $e^-$ -LiH, obtidos com os métodos HF e HF+PN e a base atômica 6-31G.

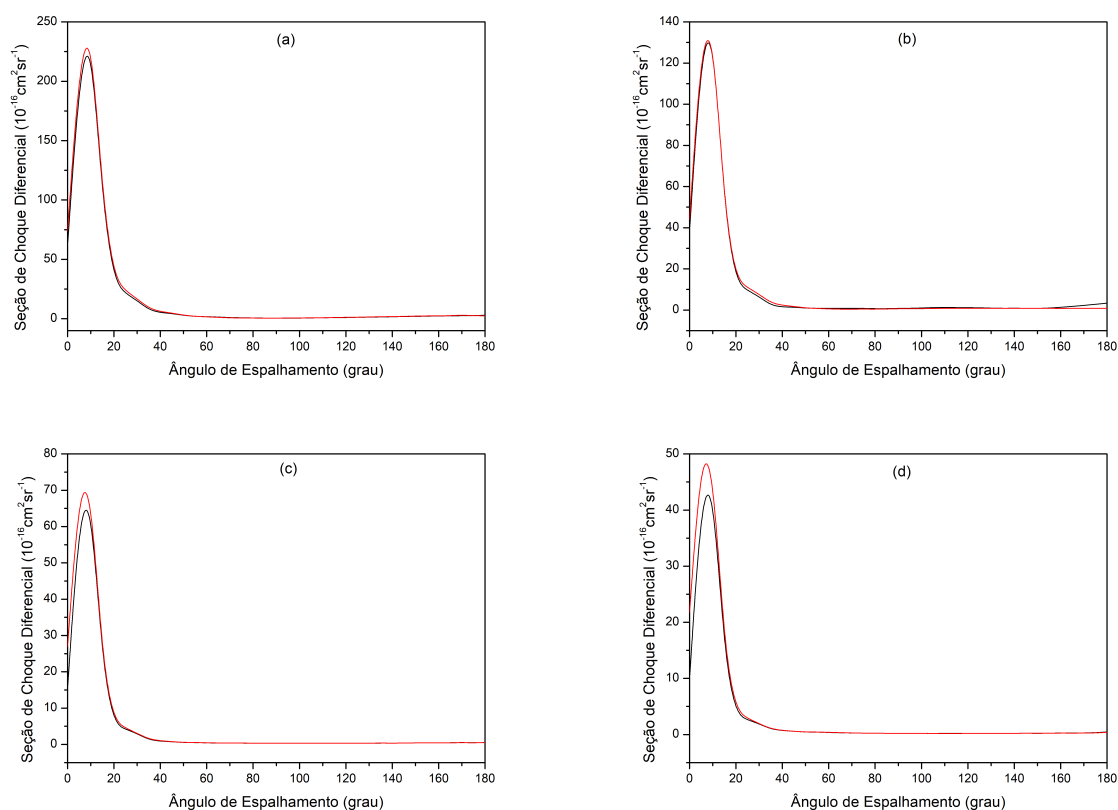


Figura 4.27: Gráficos da seção de choque diferencial do processo  $e^-$ -LiH em função do ângulo de espalhamento. Resultados obtidos com a base atômica 6-31G para o métodos HF e HF+PN.

(a)  $E_e = 5 \text{ eV}$ ; (b)  $E_e = 10 \text{ eV}$ ; (c)  $E_e = 20 \text{ eV}$ ; (d)  $E_e = 30 \text{ eV}$ .

— HF; — HF+PN.

A figura (4.27) mostra que os resultados da DCS, calculados pelo método HF+PN com o uso da base 6-31G, apresentam concordância qualitativa e quantitativa com os resultados obtidos via HF. Para a região angular próxima de  $10^\circ$ , as curvas obtidas com o método HF+PN apresentam valores superiores aos calculados pelo método HF.

## 4.4.4 DCS do Processo $e^-$ -LiH obtida com Método CI acrescido do Potencial Modelo de Parâmetro livre B

### 4.4.4.1 Base STO-6G

Os resultados da DCS para o processo  $e^-$ -LiH, obtidos com a base STO-6G e os métodos CI e CI+Bi, são apresentados na figura (4.28).

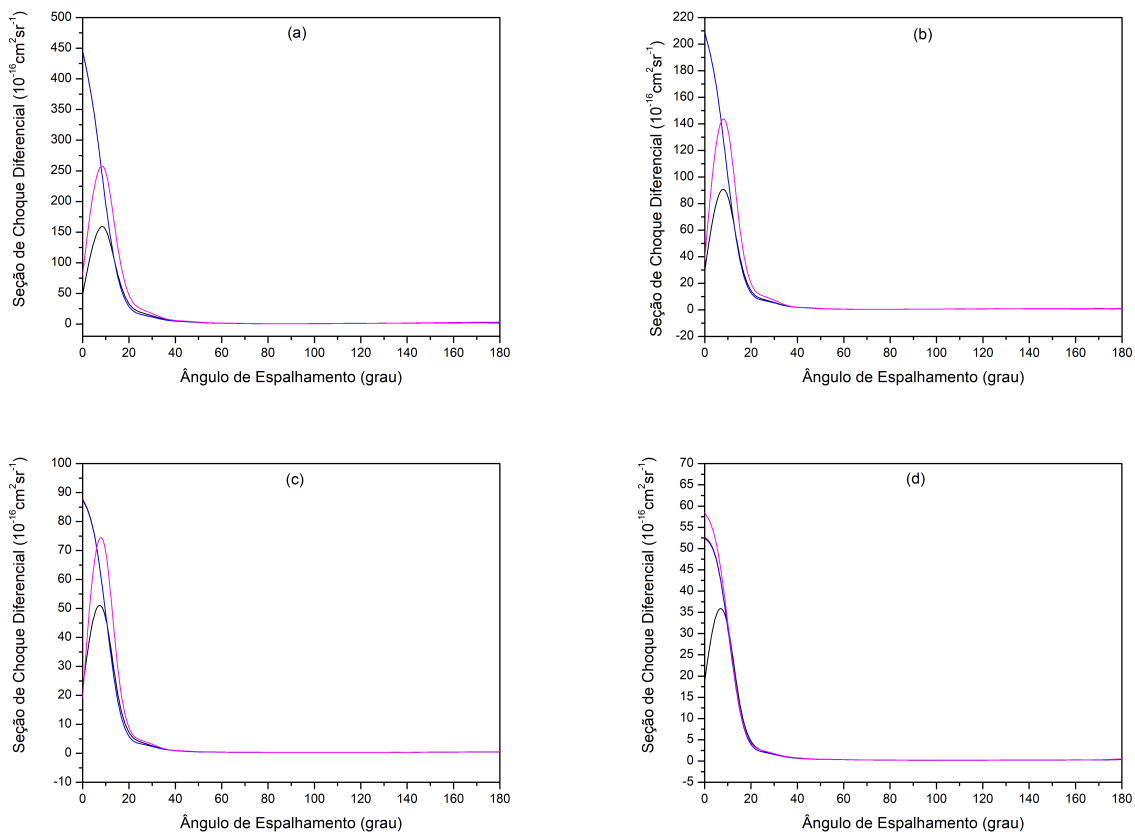


Figura 4.28: Resultados da seção de choque diferencial do processo  $e^-$ -LiH obtidos com a base atômica STO-6G, para os métodos CI e CI+Bi.

(a)  $E_e = 5$  eV; (b)  $E_e = 10$  eV; (c)  $E_e = 20$  eV; (d)  $E_e = 30$  eV.

— CI; — CI+B1; — CI+B2; — CI+B3.

Analisando a figura (4.28) observa-se que, para ângulos maiores que  $10^\circ$ , há concordância qualitativa e quantitativa entre os resultados da DCS calculados com os métodos CI e CI+Bi.

Para ângulos menores de  $10^\circ$  e energias iguais a 5 eV, 10 eV e 20 eV, os resultados obtidos com o CI+B1 e o CI+B2 apresentam valores superiores aos obtidos com o parâmetro B3.

#### 4.4.4.2 Base DZV

Os resultados para a DCS do processo  $e^-$ -LiH, obtidos com a base atômica DZV e os métodos CI e CI+Bi, são apresentados na figura (4.29).

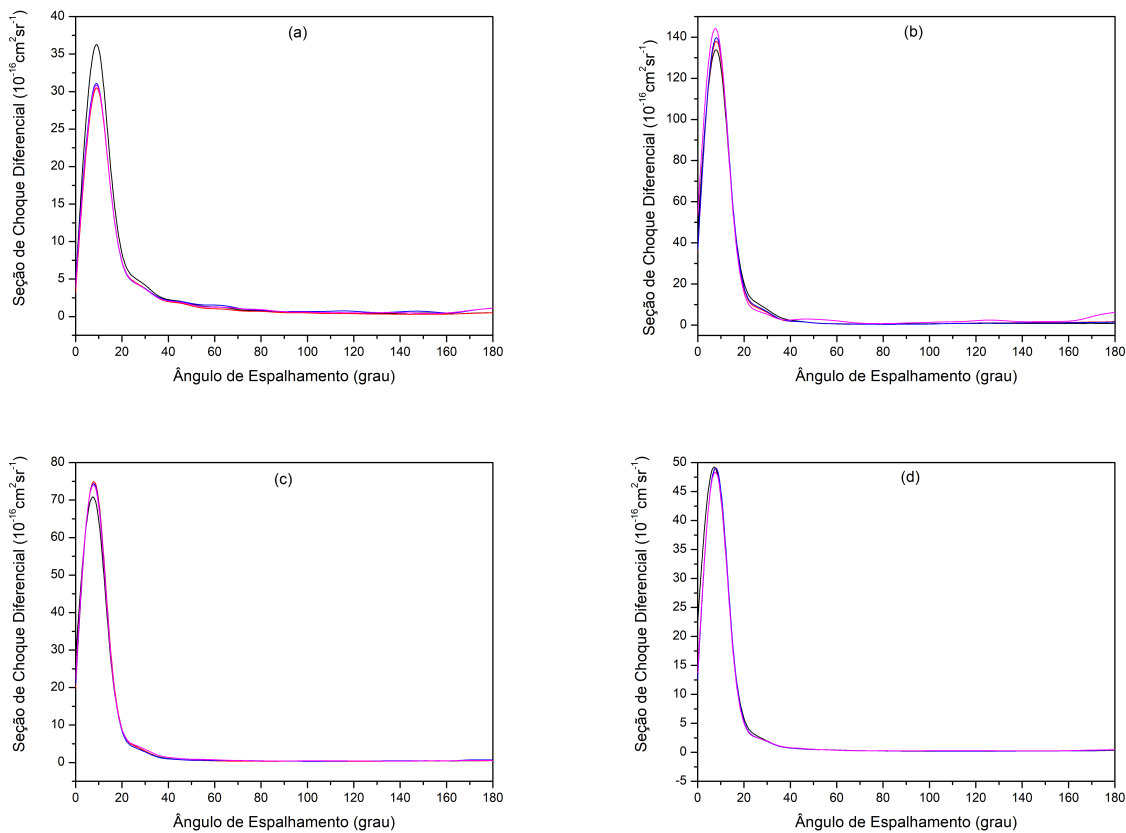


Figura 4.29: Resultados da seção de choque diferencial do processo  $e^-$ -LiH, obtidos com a base atômica DZV, para os métodos CI e CI com Parâmetro livre B.

(a)  $E_e = 5$  eV; (b)  $E_e = 10$  eV; (c)  $E_e = 20$  eV; (d)  $E_e = 30$  eV.

— CI; — CI+B1; — CI+B2; — CI+B3.

De acordo com a figura (4.29), há concordância qualitativa e quantitativa entre os resultados da DCS calculados com os métodos CI e CI+Bi.

#### 4.4.4.3 Base 6-31G

Na figura (4.30) são apresentados os resultados para a DCS, obtidos com a base atômica 6-31G e os métodos CI e CI com a inclusão do potencial de Parâmetro livre B.

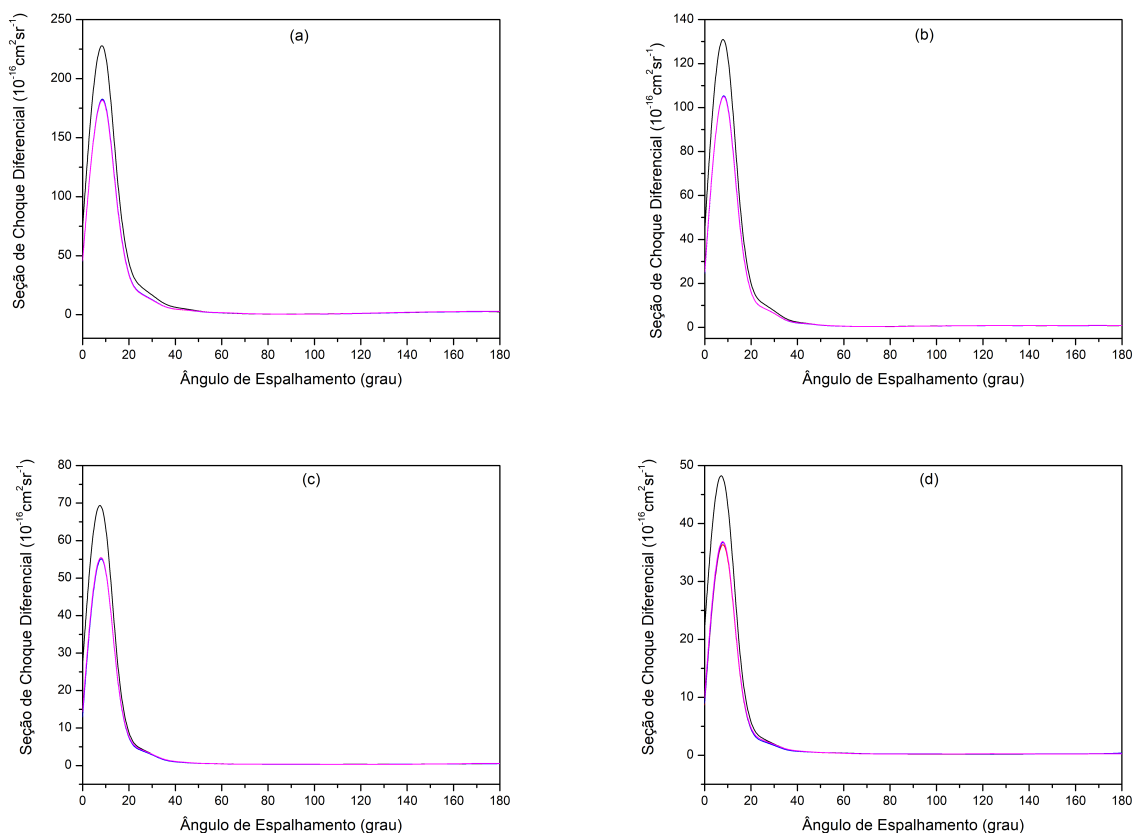


Figura 4.30: Resultados da seção de choque diferencial do processo  $e^-$ -LiH obtidos com a base atômica 6-31G para os métodos CI e CI com Parâmetro livre B.

(a)  $E_e = 5$  eV; (b)  $E_e = 10$  eV; (c)  $E_e = 20$  eV; (d)  $E_e = 30$  eV.

— CI; — CI+B1; — CI+B2; — CI+B3.

Para ângulos maiores que  $10^\circ$ , observa-se concordância qualitativa e quantitativa entre os resultados da DCS calculados com os métodos CI e CI+Bi. Quantitativamente, observa-se que para ângulos menores  $10^\circ$ , os resultados obtidos com o método CI+Bi, para os três valores de B, apresentam valores inferiores aos obtidos com o método CI (sem a inclusão do Potencial Modelo).

# Capítulo 5

## Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho estudamos o processo de espalhamento elástico de elétrons com baixa energia, na faixa de 1,2 eV a 30 eV, pelas moléculas HCl, FH e LiH. Os alvos moleculares foram descritos pelos métodos Hartree-Fock (HF) e Interação de Configurações (CI), com o uso das bases atômicas STO-6G, DZV e 6-31G. Para cada método empregado, investigamos a influência das bases atômicas na determinação das seções de choque diferenciais. Com o intuito de analisar os efeitos de correlação eletrônica e polarização utilizamos, nos cálculos HF, o potencial modelo de Padial e Norcross e, no cálculo CI, o potencial de polarização de Parâmetro Livre B.

A partir da análise dos nossos resultados foi possível observar que, em geral, as Seções de Choque Diferenciais obtidas com os métodos HF e CI apresentaram concordância qualitativa entre si e com os resultados teóricos e experimentais, principalmente para  $30^\circ < \theta < 140^\circ$ . Para ângulos menores que  $30^\circ$  e maiores que  $140^\circ$ , observamos diferenças entre os resultados obtidos com os dois métodos citados. Nossos resultados mostraram que, para pequenos ângulos e elétrons incidentes com energias entre 1,2 eV e 10 eV, o método CI descreve de forma mais satisfatória o comportamento da Seção de Choque Diferencial, obtendo resultados mais próximos dos disponíveis na literatura. Uma explicação para esse fato é que o método de Interação de Configurações inclui efeitos de correlação eletrônica que não são considerados no método Hartree-Fock, que usa uma descrição monodeterminantal para a função do sistema atômico ou molecular, levando em conta apenas a correlação de spin entre os elétrons.

Analisando o desempenho das bases atômicas com os métodos HF e CI, considerando os alvos HCl e FH, verifica-se que, em geral, as bases DZV e 6-31G apresentam desempenhos equivalentes entre si e melhores que o da base STO-6G; entretanto, os resultados obtidos com o método CI mostram que, para o espalhamento por HCl, a melhor descrição é feita com a base 6-31G, enquanto que, para o alvo molecular FH, a base DZV produz resultados mais próximos das referências.

Quanto à inclusão de potenciais *ad hoc*, considerando os métodos Hartree-Fock (HF) e Hartree-Fock com a inclusão do Potencial de Pádial e Norcross (HF+PN), observamos que apesar de não haver diferenças qualitativas relevantes entre os resultados obtidos com as três bases, a DCS calculada com HF+PN e a base DZV mostra melhor concordância com os resultados das referências.

Quando consideramos o método de Interação de Configurações (CI) e esse mesmo método acrescido do Potencial Modelo de Parâmetro Livre B (CI+Bi), verifica-se que as duas descrições são equivalentes e apresentam resultados que concordam com os valores das referências. Analisando a faixa angular  $60^\circ < \theta < 140^\circ$ , nota-se que os valores para a DCS, calculados com o método CI+Bi (B1 = 1488,5; B2 = 1717,5; B3 = 114,5), apresentaram concordância qualitativa e quantitativa entre si. Em geral, para ângulos menores que  $60^\circ$ , os valores obtidos com o uso do parâmetro B3 mostraram-se mais próximos dos valores teóricos e experimentais obtidos por outros autores.

Considerando o desempenho quanto às bases e o valor do parâmetro B, observa-se que os melhores resultados, em relação à concordância com as referências usadas, foram obtidos com a base 6-31G e o parâmetro livre B3, para os processos de espalhamento pelas moléculas HCl e FH. A pouca discrepância entre os resultados obtidos com o CI e o CI+Bi pode ser justificada pelo fato do método CI já incluir a correlação eletrônica, que é um dos fatores importantes na descrição do processo de espalhamento a baixas energias.

Como os resultados obtidos com os alvos FH e HCl apresentaram boa concordância com as referências disponíveis, consideramos que nossos resultados para o processo  $e^-$ -LiH reproduzem o comportamento qualitativo da DCS, na faixa de energia estudada.

Assim, a partir dos resultados obtidos neste trabalho podemos perceber que no estudo de um processo de espalhamento elástico (a baixas energias) deve-se levar em consideração

o método e a base atômica utilizada na descrição do alvo.

Quanto às perspectivas de continuidade deste trabalho, citamos:

- estender o estudo do processo de espalhamento elástico de elétrons para outros sistemas moleculares;

- realizar o estudo para moléculas não lineares;

- estudar o processo de espalhamento utilizando outros métodos para a descrição do alvo, que incluem a Correlação Eletrônica, como a DFT;

- no estudo usando o método CI com o parâmetro livre B, analisar outros valores para esse parâmetro;

- investigar a influência de outras bases atômicas na determinação da DCS.



# Referências Bibliográficas

- [1] A. Messiah, *Quantum Mechanics* (Dover Publications, New York, 1995).
- [2] C. J. Joachain, *Quantum Collision Theory* (North-Holland Physics Publishing, Amsterdam, 1975).
- [3] M. A. P. Lima, T. L. Gibson, W. M. Huo e V. McKoy, *Phys. Rev. A* **38**, 4527 (1988).
- [4] Y. Sakamoto, M. Hoshino, S. Watanabe, M. Okamoto, M. Kitajima, H. Tanaka e M. Kimura, *Contributions and Abstracts of the International Symposium on Electron-Molecule Collisions and Swarms* (Tokyo, 1999).
- [5] R. R. Lucchese e V. McKoy, *Phys. Rev. A* **21**, 112 (1980).
- [6] J. D. M. Vianna, M. G. R. Martins, A. M. Maniero, E. M. Ribeiro e L. E. Machado, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **34**, L617 (2001).
- [7] M. G. R. Martins, A. M. Maniero, L. E. Machado, J. D. M. Vianna, *Brazilian J. Phys.* **35**, 945 (2005).
- [8] M. G. R. Martins, A. M. Maniero, L. E. Machado, J. D. M. Vianna *Chem. Phys.* **320**, 239 (2006).
- [9] N. T. Padial e D. W. Norcross, *Phys. Rev. A* **29**, 1742 (1984).
- [10] M. C. L. Santos, *Espalhamento Elástico Elétron-Molécula: um Estudo usando o Método de Interação de Configurações e Potenciais Modelo*, Dissertação de Mestrado - Instituto de Física, UFBA (2015).

- [11] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).
- [12] A. Szabo e N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry* (McGraw-Hill Co., N.Y., 1996).
- [13] J. D. M. Vianna, A. Fazzio e S. Canuto, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos - simulação computacional* (Editora Livraria da Física, São Paulo, 2004).
- [14] G. B. Arfken and H. J. Weber, *Mathematical Methods for Physicists* (Elsevier Academic Press, New York, 2005).
- [15] J. C. Slater, *Quantum Theory of Matter 2<sup>nd</sup> Ed.* (McGraw-Hill Co., N.Y., 1968).
- [16] R. Mcweeny e B. T. Sutcliffe, *Methods of Molecular Quantum Mechanics* (Academic Press, London, 1976).
- [17] A. R. Lopes, Polarização do Alvo Molecular no Espalhamento de Elétrons. Tese de Doutorado em Ciências – Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP (2007).
- [18] M. N. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis e J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).
- [19] Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions; Published by the Chemical Society; Burlington House, London, **1** (1965).
- [20] A. D. McLean e M. Yoshimine, *J. Chem. Phys.* **47**, 3256 (1967).
- [21] M. Radle, G. Knoth, K. Jung e H. Ehrhardt, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **22** 1455 (1989).
- [22] M. Gote e H. Ehrhardt, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **28**, 3957 (1995).
- [23] P. A. Cade e W. M. Huo, *J. Chem. Phys.* **47**, 614 (1967).
- [24] H. T. Thümmel, R. K. Nesbet e S. D. Peyerimhoff, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **25** 4553 (1992).
- [25] M. J. Brunger e S. J. Buckman, *Physics Reports* **357**, 215 (2002).