



Universidade Federal da Bahia
Instituto de Física
Programa de Pós-graduação em Física

Mônica Caroline Lemos Santos

**A Influência da Correlação Eletrônica no
Processo de Espalhamento Elástico de
Elétrons por Moléculas Lineares e
Não-Lineares**

Salvador

2023

Mônica Caroline Lemos Santos

**A Influência da Correlação Eletrônica no
Processo de Espalhamento Elástico de
Elétrons por Moléculas Lineares e
Não-Lineares**

Tese apresentada ao Programa de Pós - Gra-
duação em Física do Instituto de Física da
Universidade Federal da Bahia como requisito
parcial para a obtenção do título de Doutor
em Física.

Área de Concentração: Física Atômica e Mo-
lecular

Orientador: Prof. Dr. José David Manguieira
Viana

Co-orientadora: Profa. Dra. Maria das Graças
Reis Martins

Salvador

2023

Agradecimentos

Agradeço inicialmente a Deus pela força a mim concedida.

Aos meus pais pelas orações, amor e apoio irrestrito.

Ao meu irmão pelo companheirismo.

Aos meus avós e à minha madrinha pelas boas energias.

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

Aos meus orientadores, Prof. Dr. José David Mangureira Vianna e Profa. Dra. Maria das Graças Reis Martins pela orientação, amizade, confiança e preocupação com a minha formação profissional e acadêmica.

Aos meus companheiros com os quais tive a oportunidade de compartilhar momentos de aprendizagem: Andréia, Mariana, Tércio, Caio e Ismael pelo apoio, amizade, momentos de estudo e descontração; João e Leandro, pelas orientações, dicas e sugestões.

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

Aos meus companheiros do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia (IFBA) Campus Valença pela amizade, coleguismo e incentivo à conclusão deste trabalho.

Ao IFBA pelo incentivo à minha capacitação.

Aos demais familiares, amigos, incentivadores e colaboradores que contribuíram de alguma forma para a conclusão deste trabalho.

Resumo

Neste trabalho tratamos da inclusão da correlação eletrônica no espalhamento elástico de elétrons por moléculas utilizando funções de estado determinadas com o método de Interação de Configurações (CI) para descrever o alvo. Moléculas lineares e não-lineares são consideradas. Usando o CI e o Método Iterativo Variacional de Schwinger (SVIM), determinamos as expressões para o potencial de interação elétron-molécula neste novo contexto e as implementamos para obter as seções de choque diferenciais (*Differential Cross Sections* - DCS) no espalhamento elástico de elétrons pelos alvos moleculares não-lineares (O_3 , SO_2 e CH_2N_2) na faixa de energia do elétron incidente de 2 a 10 elétron-volts (eV) e, para os alvos moleculares lineares (OCS , C_3 e HCN), na faixa de energia do elétron incidente de 2 a 11,6 elétron-volts (eV). Nossos resultados são comparados com dados experimentais e outros resultados teóricos da literatura. Para os sistemas lineares observamos uma boa concordância qualitativa, e quantitativamente nossos valores de DCS apresentam-se em geral maiores. Para as moléculas não-lineares também observa-se uma boa concordância qualitativa, e quantitativamente nota-se que a inclusão da correlação eletrônica afeta mais a DCS para pequenos ângulos; nota-se, também, para as moléculas analisadas que, para ângulos intermediários e de valores maiores o efeito da correlação não se mostra significativo. Do ponto de vista teórico, os resultados mostram que nossa implementação do método considerando a descrição do alvo com o Método CI pode ser aplicada a outros sistemas de interesse.

Palavras-chave: Espalhamento Elástico Elétron-Molécula; Seção de Choque Diferencial; Método Variacional Iterativo de Schwinger; Hartree-Fock-Roothaan; Método Interação de Configurações; Moléculas Não-Lineares.

Abstract

In this work we deal with the inclusion of electronic correlation in the elastic scattering of electrons by molecules using state functions determined with the Configuration Interaction (CI) method to describe the target. Linear and non-linear molecules are considered. Using CI and the Schwinger Variational Iterative Method (SVIM), we determined the expressions for the electron-molecule interaction potential in this new context and implemented them to obtain the Differential Cross Sections (DCS) in elastic electron scattering for non-linear molecular targets (O_3 , SO_2 and CH_2N_2) in the incident electron energy range of 2 to 10 electron volts (eV) and, for linear molecular targets (OCS , C_3 and HCN), in the energy range of incident electron from 2 to 11.6 electron volts (eV). Our results are compared with experimental data and other theoretical results from the literature. For linear systems we observed good qualitative agreement, and quantitatively our DCS values are generally higher. For nonlinear molecules, good qualitative agreement is also observed, and quantitatively it is noted that the inclusion of electronic correlation affects DCS more for small angles; It is also noted for the molecules analyzed that, for intermediate angles and higher values, the correlation effect is not significant. From a theoretical point of view, the results show that our implementation of the method considering the target description with the CI Method can be applied to other systems of interest.

Keywords: Elastic Scattering Electron-Molecule; Differential Cross Section; Schwinger's Variational Iterative Method; Hartree-Fock-Roothaan; Configuration Interaction Method; Non-linear Molecules.

Lista de Figuras

2.1	Representação esquemática de um processo colisional.	16
2.2	Representação esquemática da técnica de feixes cruzados.	18
5.1	Representação da estrutura molecular do OCS.	45
5.2	DCS do processo $e^- - OCS$ calculada com os métodos HFR e CI, para energia do elétron incidente de 2 eV.	47
5.3	DCS do processo $e^- - OCS$ calculada com os métodos HFR e CI, para energia do elétron incidente de 4 eV.	47
5.4	DCS do processo $e^- - OCS$ calculada com os métodos HFR e CI, para energia do elétron incidente de 5 eV.	48
5.5	DCS do processo $e^- - OCS$ calculada com os métodos HFR e CI, para energia do elétron incidente de 8 eV.	48
5.6	Representação da estrutura molecular do C_3	50
5.7	DCS do processo $e^- - C_3$ calculada com os métodos HFR e CI, para energia do elétron incidente de 2,5 eV.	52
5.8	DCS do processo $e^- - C_3$ calculada com os métodos HFR e CI, para energia do elétron incidente de 5 eV.	52
5.9	DCS do processo $e^- - C_3$ calculada com os métodos HFR e CI, para energia do elétron incidente de 7 eV.	53
5.10	DCS do processo $e^- - C_3$ calculada com os métodos HFR e CI, para energia do elétron incidente de 7,5 eV.	53
5.11	Representação da estrutura molecular do HCN.	54
5.12	DCS do processo $e^- - HCN$ calculada com os métodos HFR e CI, para energia do elétron incidente de 3 eV.	55

5.13 DCS do processo $e^- - HCN$ calculada com os métodos HFR e CI, para energia do elétron incidente de 5 eV.	56
5.14 DCS do processo $e^- - HCN$ calculada com os métodos HFR e CI, para energia do elétron incidente de 7 eV.	56
5.15 DCS do processo $e^- - HCN$ calculada com os métodos HFR e CI, para energia do elétron incidente de 11,6 eV.	57
5.16 Representação da estrutura molecular do O_3	59
5.17 DCS do processo $e^- - O_3$ calculada com os métodos HFR e CI, para energia do elétron incidente de 3 eV (0° a 180°).	60
5.18 DCS do processo $e^- - O_3$ calculada com os métodos HFR e CI, para energia do elétron incidente de 3 eV.	61
5.19 DCS do processo $e^- - O_3$ calculada com os métodos HFR e CI, para energia do elétron incidente de 4 eV.	61
5.20 DCS do processo $e^- - O_3$ calculada com os métodos HFR e CI, para energia do elétron incidente de 7 eV.	62
5.21 DCS do processo $e^- - O_3$ calculada com os métodos HFR e CI, para energia do elétron incidente de 10 eV.	62
5.22 Representação da estrutura molecular de SO_2	64
5.23 DCS do processo $e^- - SO_2$ calculada com os métodos HFR e CI, para energia do elétron incidente de 2 eV (0° a 180°).	66
5.24 DCS do processo $e^- - SO_2$ calculada com os métodos HFR e CI, para energia do elétron incidente de 2 eV.	66
5.25 DCS do processo $e^- - SO_2$ calculada com os métodos HFR e CI, para energia do elétron incidente de 3,4 eV.	67
5.26 DCS do processo $e^- - SO_2$ calculada com os métodos HFR e CI, para energia do elétron incidente de 5 eV.	67
5.27 DCS do processo $e^- - SO_2$ calculada com os métodos HFR e CI, para energia do elétron incidente de 10 eV.	68
5.28 Representação da estrutura molecular de CH_2N_2	70
5.29 DCS do processo $e^- - CH_2N_2$ calculada com os métodos HFR e CI, para energia do elétron incidente de 2 eV.	72

5.30 DCS do processo $e^- - CH_2N_2$ calculada com os métodos HFR e CI, para energia do elétron incidente de 5 eV.	72
5.31 DCS do processo $e^- - CH_2N_2$ calculada com os métodos HFR e CI, para energia do elétron incidente de 7 eV.	73
5.32 DCS do processo $e^- - CH_2N_2$ calculada com os métodos HFR e CI, para energia do elétron incidente de 10 eV.	73

Lista de Tabelas

5.1	Energia total para molécula OCS	45
5.2	Conjunto de funções-base inicial, R_0 , de espalhamento para molécula OCS	46
5.3	Energia total para molécula C_3	50
5.4	Conjunto de funções-base inicial, R_0 , de espalhamento para a molécula C_3	51
5.5	Energia total para molécula HCN	54
5.6	Coordenadas cartesianas (x, y, z) dos átomos da molécula O_3	58
5.7	Energia total para molécula O_3	59
5.8	Conjunto de funções-base inicial, R_0 , de espalhamento para a molécula O_3	59
5.9	Coordenadas cartesianas (x, y, z) dos átomos da molécula SO_2	64
5.10	Energia total para molécula SO_2	64
5.11	Conjunto de funções-base inicial, R_0 , de espalhamento para a molécula SO_2	65
5.12	Coordenadas cartesianas (x, y, z) dos átomos da molécula CH_2N_2	70
5.13	Energia total para molécula CH_2N_2	70
5.14	Conjunto de funções-base inicial, R_0 , de espalhamento para a molécula CH_2N_2	71

Sumário

1. <i>Introdução</i>	12
2. <i>Conceitos Fundamentais</i>	16
2.1 Tipos de Colisões	16
2.2 Canais	17
2.3 Seção de Choque	18
3. <i>Teoria do Espalhamento</i>	20
3.1 Espalhamento por um Potencial	20
3.2 Determinação da Seção de Choque	22
3.3 Equação de Lippmann-Schwinger	23
3.4 Espalhamento Elétron-Molécula	26
3.5 Canais Acoplados	27
3.6 Método Variacional Iterativo de Schwinger (SVIM)	29
4. <i>Descrição da Molécula e Potencial de Interação</i>	33
4.1 Métodos em Estrutura Eletrônica	33
4.2 Métodos Hartree-Fock e Hartree-Fock-Roothaan	35
4.2.1 Potencial Estático-Troca com Hartree-Fock-Roothaan	36
4.3 Método de Interação de Configurações	37
4.3.1 Potencial Estático-Troca com o método de Interação de Configurações	40
5. <i>Resultados e Discussões</i>	43
5.1 Metodologia de Cálculo	43

5.2	Determinação dos Fatores do Potencial Direto e de Troca - CI	44
5.3	Moléculas Lineares	45
5.3.1	Espalhamento Elástico $e^- - OCS$	45
5.3.2	Espalhamento Elástico $e^- - C_3$	50
5.3.3	Espalhamento Elástico $e^- - HCN$	54
5.4	Moléculas Não-Lineares	58
5.4.1	Espalhamento Elástico $e^- - O_3$	58
5.4.2	Espalhamento Elástico $e^- - SO_2$	63
5.4.3	Espalhamento Elástico $e^- - CH_2N_2$	69
6.	Conclusões e Perspectivas	75
	<i>Apêndice</i>	77
	<i>A. Métodos Hartree-Fock e Hartree-Fock-Roothaan</i>	78
	<i>Referências</i>	84

Introdução

Os processos de espalhamento são de grande interesse para a Física e para a Química, pois possibilitam compreender a estrutura da matéria através da investigação de partículas em interação com o meio [1]. Os experimentos de espalhamento são importantes [2], o que pode ser confirmado lembrando, por exemplo: a descoberta dos núcleos atômicos por Rutherford, baseada no estudo de espalhamento de partículas alfa por folhas de ouro; o experimento de Franck-Hertz que estabeleceu os níveis de energia atômicos por observação do espalhamento de elétrons por vapor de mercúrio; o estudo das partículas elementares, onde através do experimento de espalhamento é possível detectá-las e extrair dados experimentais de interesse.

Historicamente a teoria quântica de espalhamento foi desenvolvida com a formulação do método de ondas parciais por Faxen e Holtsmark [3] e a aproximação de Born [4]; logo após vieram as contribuições dos trabalhos de Schwinger, Lippmann e outros, sendo a monografia de Mott e Massey [5] o primeiro livro sobre o assunto [6]. A teoria de espalhamento possibilita investigar diferentes tipos de processos colisionais; dentro da Física Atômica e Molecular uma importante linha de investigação é o espalhamento de elétrons por átomos e moléculas, que desperta grande interesse de pesquisadores teóricos e experimentais em virtude de sua ampla gama de aplicações, que não se restringem às áreas de Física e Química, mas se estendem a outras áreas do conhecimento; como exemplos temos pesquisas sobre plasmas frios, lasers, identificação de isômeros por diferença nas seções de choque [7, 8, 9, 10], estudo da interação entre elétrons de baixa energia com moléculas biológicas, como o DNA [11, 12], pesquisas ambientais sobre gases poluentes e, na astrofísica, o estudo dos processos ionosféricos, dinâmica de nuvens interestelares e colisão em atmosferas planetárias [13, 14].

Com o aumento considerável do interesse do mundo científico sobre o tema, foram surgindo cada vez mais trabalhos experimentais e teóricos com a utilização de diversas metodologias [15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24]. De forma geral, em experimentos típicos de espalhamento de elétrons por átomos ou moléculas, o alvo pode ser uma folha fina ou um gás. Um fluxo de elétrons incidentes é direcionado ao alvo e, depois da interação, um número de partículas que emergem em uma determinada direção por unidade de tempo é medido, ou seja, a seção de choque, que é definida formalmente como sendo a razão entre o número de eventos observados por unidade de tempo e por número de centros espalhadores (alvos) [1], é determinada experimentalmente.

Apesar dos primeiros dados experimentais para seção de choque terem sido obtidos na década de vinte do século passado [25], ainda hoje existe ausência de resultados experimentais para vários alvos moleculares; isso pode estar associado à instabilidade de espécies químicas moleculares aliada a aspectos técnicos como a calibração precisa dos instrumentos de medida, à produção de feixes de elétrons colimados e monocromáticos, etc, que tornam o processo de medida complexo [26, 27, 28, 29, 30, 31]. Os desafios encontrados para a correta descrição dos processos de espalhamento não se restringem apenas à parte experimental; eles se estendem aos estudos teóricos, cuja descrição quântica do processo colisional elétron-molécula é um problema de muitos corpos, o que torna inevitável o uso de aproximações para tratá-lo.

Dentre os principais desafios teóricos encontra-se a adequada determinação do potencial de interação elétron-molécula. Nas versões usuais dos métodos teóricos o potencial de interação é determinado através da aproximação estático-troca (*Static-Exchange-SE*), considerando funções de estado do alvo do tipo Hartree-Fock-Roothaan (HFR). Essa aproximação ignora a deformação da eletrosfera da molécula alvo devido à presença do elétron incidente, considerando apenas efeitos coulombiano e de troca. Com relação ao processo de espalhamento elástico de elétrons de baixa energia por átomos e moléculas, foco principal deste trabalho, a acurácia da aproximação SE diminui com a redução da energia do elétron incidente [32]. A não inclusão, no potencial de interação, de efeitos físicos como a correlação e a polarização, pode levar à existência de divergências entre os dados teóricos e experimentais. Uma das formas de aprimorar os resultados mantendo a aproximação SE no nível HFR é usar aproximações capazes de simular efeitos não considerados, como potenciais modelo de correlação e polarização, aproximação de Born, entre outras

[22, 24, 33, 34, 35, 36, 37].

Em geral o tratamento teórico, mesmo considerando tais aproximações, exige grande esforço computacional, principalmente quando envolve moléculas com muitos elétrons e cálculos *ab initio* além do HFR. Entretanto, impulsionados pela evolução computacional nas últimas décadas, vários métodos têm sido apresentados na literatura, sendo exemplos o Método Multicanal [36, 38, 39], o Método das Frações Continuadas [40], o Método da Matriz-R [24, 41, 42, 43, 44], o Método Variacional Iterativo de Schwinger (SVIM) [19, 45, 46] combinado com o método das ondas distorcidas [47, 48], com o Método de Interação de Configurações (*Configuration Interaction* - CI) [20, 21, 49] e com a Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory* - DFT) [22, 23], entre outros. A utilização desses diferentes métodos abriu um leque de possibilidades de análise e comparação entre os resultados teóricos e experimentais, sendo de fundamental importância a realização de estudos para entender e diminuir as discrepâncias. Uma proposta metodológica para contribuir com a diminuição das discrepâncias das seções de choque diferenciais obtidas por métodos teóricos e experimentais foi apresentada por Vianna *et al* [20], que propuseram incluir o efeito de correlação eletrônica no processo de espalhamento elástico de elétrons por moléculas determinando o potencial estático-troca a partir de funções de estado CI, usadas para descrever o alvo [20, 21, 49].

O método de Interação de Configurações é um método variacional bastante utilizado no estudo de estrutura eletrônica [50, 51] que se propõe a recuperar parte da energia de correlação eletrônica não considerada pelo método Hartree-Fock-Roothaan (HFR). Teoricamente ele pode conduzir à solução exata do problema eletrônico, uma vez que a sua função de estado é escrita como uma combinação linear de determinantes de Slater, representando as diferentes configurações do sistema (estado fundamental, excitações simples, excitações duplas, etc).

No método proposto por Vianna *et al*, o problema colisional é tratado a partir do hamiltoniano completo, em que o potencial de interação é descrito dentro da aproximação estático-troca como uma combinação de um produto de spin-orbitais moleculares, incluído o efeito de correlação eletrônica do alvo; esse método também permite o uso de potenciais modelos de correlação-polarização [22, 33, 34]. Ele foi aplicado principalmente às moléculas lineares e mostrou-se eficiente. [20, 21, 22, 34, 49, 52].

Neste contexto, este trabalho amplia a aplicação do método de Vianna *et al* para outros

sistemas moleculares lineares e propõe a sua extensão para moléculas não-lineares, trazendo uma análise mais ampla dos processos de espalhamento elástico de elétrons por moléculas. Em nossos estudos escolhemos como alvo as moléculas lineares OCS , C_3 e HCN , e as moléculas não-lineares O_3 , SO_2 e CH_2N_2 . Essas moléculas apresentam grande interesse de estudo devido às suas aplicabilidades em processos químicos, físicos, biológicos e na astrofísica [24, 38, 41, 42, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59].

Neste trabalho, além da Introdução (capítulo um), no capítulo dois apresentamos os conceitos importantes para o entendimento dos processos de espalhamento de elétrons por moléculas; no capítulo três, resolvemos a equação de espalhamento e obtemos a expressão para a seção de choque diferencial do espalhamento elástico de elétrons por moléculas; no capítulo quatro, expomos os métodos em estrutura eletrônica (HFR e CI) usados para descrever o alvo e determinamos as expressões para o potencial de interação obtidas com cada método; no capítulo cinco, discutimos e apresentamos nossos resultados para a seção de choque diferencial para o espalhamento elástico de elétrons de baixa energia (2 a 11,6 eV) pelos alvos moleculares OCS , C_3 , HCN , O_3 , SO_2 e CH_2N_2 , comparando com outros resultados teóricos e experimentais encontrados na literatura; no capítulo seis, apresentamos nossas conclusões e perspectivas; por fim, no apêndice, fizemos o desenvolvimento dos métodos em estrutura eletrônica Hartree-Fock e Hartree-Fock-Roothaan.

Conceitos Fundamentais

Neste capítulo apresentaremos alguns conceitos necessários para o entendimento dos processos de espalhamento de elétrons por moléculas. Descreveremos os tipos de colisões, as possibilidades de fragmentações/dissociações ou associações que podem ocorrer, e a formulação da Seção de Choque.

2.1 Tipos de Colisões

O estudo das colisões de elétrons por moléculas desempenha função importante no entendimento de fenômenos físicos e/ou químicos envolvendo sistemas microscópicos; em decorrência disto, essas colisões têm se tornado objeto de estudo de diversas pesquisas teóricas e experimentais. Para descrever os tipos de colisões iremos analisar um experimento típico do processo de espalhamento, ilustrado na figura (2.1).

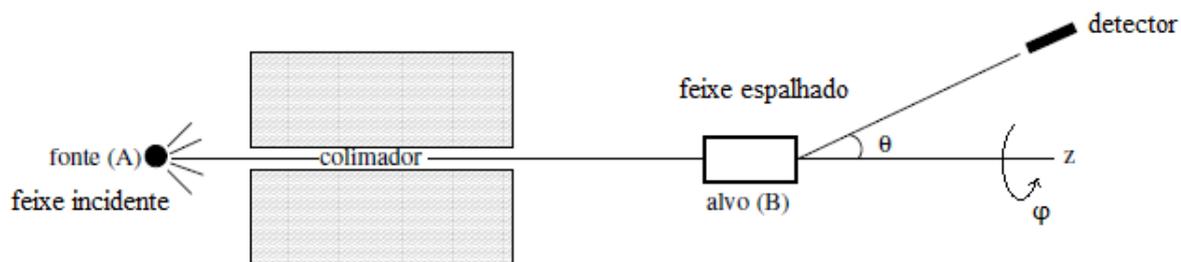


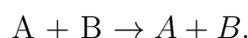
Figura 2.1: Representação esquemática de um processo colisional.

Na representação esquemática, figura (2.1), temos o espalhamento de partículas A por partículas B. O feixe de partículas A (feixe incidente) é colimado, monoenergético e não apresenta interação entre partículas do próprio feixe. O feixe incidente é direcionado para um grande número de partículas B (centros espalhadores). Cada centro espalhador

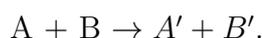
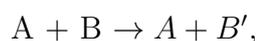
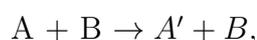
atua como se fosse único em razão das distâncias entre eles; isso possibilita que não haja interferência entre as ondas espalhadas. Após a colisão, o detector registrará a quantidade de partículas A espalhadas naquela direção.

Os principais processos de colisão que podem ocorrer, são [1]:

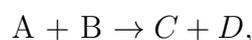
- **Espalhamento Elástico:** processo pelo qual, após a colisão, as duas partículas A e B são espalhadas sem que haja alteração nas suas energias internas, e o estado do alvo se conserva:



- **Espalhamento Inelástico:** ocorre alteração dos estados internos das partículas:



- **Reação:** após o processo de colisão, o produto da mesma é diferente das partículas interagentes. Podemos esquematizar tal situação como:



Esses processos ocorrem quando há dissociação, rearranjo, ou ionização. Na dissociação o alvo molecular se fragmenta em átomos, íons atômicos ou fragmentos neutros. No rearranjo, os reagentes são combinados para formar novas moléculas neutras, diferentes dos reagentes o sistema inicial fica reduzido a uma única partícula e, na ionização o produto final da reação serão os íons moleculares e elétrons livres.

Das diferentes possibilidades resultantes do processo colisional, surge o conceito de canal que será abordado na próxima seção do presente capítulo.

2.2 Canais

Um canal é uma possível rota de fragmentação/dissociação do sistema composto (A + B) durante a colisão [1], caracterizado pelo número e pela natureza dos produtos. Antes de

ocorrer o processo colisional o sistema composto de partículas A e de centros espalhadores B encontra-se em seu estado inicial; após a colisão, há probabilidade de ocorrer uma das diversas formas de fragmentações/dissociações, resultantes de mais de um tipo de interação. Quando ocorrer mais de um canal simultaneamente, temos um processo multicanal.

Como um dos possíveis produtos do sistema tem-se as duas partículas originais A e B, isto é, o canal elástico. Um canal é dito aberto se a colisão correspondente obedecer as leis de conservação conhecidas (conservação de energia, conservação de carga etc.); caso contrário, o canal é dito fechado.

Em nosso trabalho iremos estudar o caso de espalhamento elástico, ou seja, os estados inicial e final são os mesmos. Os cálculos e definições a serem apresentados nas próximas seções estarão considerando tal processo.

2.3 Seção de Choque

Os resultados obtidos após o processo de espalhamento são geralmente expressos em termos da seção de choque. A seção de choque de espalhamento é definida como o número de partículas espalhadas por alvo e por unidade de tempo, dividido pelo fluxo relativo das partículas incidentes em relação ao alvo [1, 60]. Experimentalmente, para determinar a seção de choque, as técnicas mais usadas são o arranjo de gás estático e feixes cruzados [31].

Na técnica de feixes cruzados, ocorre a incidência perpendicular de um feixe colimado de elétrons em um feixe colimado de átomos ou moléculas, resultando em elétrons espalhados que serão coletados por um detector, situado a uma distância suficientemente grande para que não consiga sentir a influência do potencial espalhador, figura (2.2).

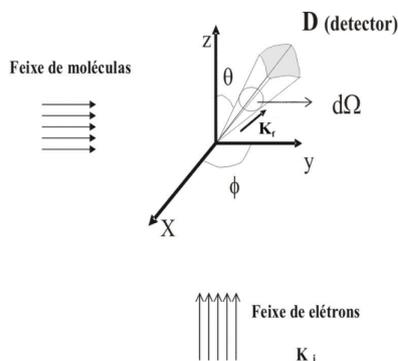


Figura 2.2: Representação esquemática da técnica de feixes cruzados.

O fluxo incidente sobre o alvo, Φ_a , pode ser definido pela razão entre o número médio de partículas A por unidade de tempo, N_A , pela área de incidência S de espessura desprezível,

$$\Phi_a = \frac{N_A}{S}. \quad (2.1)$$

Considerando a região de interação suficientemente pequena, de espessura l , e chamando n_B de número médio de centros espalhadores contidos na superfície S do alvo, temos:

$$n_B = SlN_B = S\hat{N}_B, \quad (2.2)$$

em que N_B é o número de espalhadores por unidade de volume e \hat{N}_B é a média da densidade superficial de espalhadores. Sendo N o número total de partículas espalhadas por unidade de tempo, diretamente proporcional ao fluxo incidente Φ_a e ao número médio de centros espalhadores n_B , chega-se a:

$$N = \Phi_a \cdot n_B \cdot \sigma(\theta, \varphi) \quad (2.3)$$

onde $\sigma(\theta, \varphi)$ é denominada seção de choque total de espalhamento das partículas A pelas partículas B.

Naturalmente, teremos para cada ângulo de espalhamento uma seção de choque, $\sigma_d(\theta, \varphi)$, que é proporcional à probabilidade do número de partículas do fluxo incidente serem espalhadas naquela direção. Assim, a quantidade de partículas espalhadas sobre um determinado ângulo sólido $d\Omega$ será:

$$dN = \Phi_a \cdot n_B \cdot \sigma_d(\theta, \varphi)d\Omega, \quad (2.4)$$

em que $\sigma_d(\theta, \varphi)$ representa a seção de choque diferencial (*Differential Cross Sections* - DCS) para uma dada energia da partícula incidente, que pode ser escrita como:

$$\sigma_d(\theta, \varphi) = \frac{d\sigma(\theta, \varphi)}{d\Omega} = \frac{dN}{\Phi_a \cdot n_B \cdot d\Omega}. \quad (2.5)$$

Assim, podemos definir a seção de choque integral (*Integral Cross Section* - ICS) como sendo a probabilidade das partículas do feixe incidente serem espalhadas em todas as direções; para isso devemos integrar a seção de choque diferencial (2.5) em todos os ângulos de espalhamento,

$$\sigma_i = \int \sigma_d(\theta, \varphi)d\Omega = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{d\sigma(\theta, \varphi)}{d\Omega} \text{sen}(\theta)d(\theta)d(\varphi). \quad (2.6)$$

Neste trabalho iremos abordar o espalhamento elástico de elétrons por moléculas com interesse na determinação da seção de choque diferencial.

Teoria do Espalhamento

No presente capítulo estamos interessados em resolver a equação do espalhamento, e obter a seção de choque diferencial do espalhamento elástico de elétrons por moléculas. Sendo assim, iremos estudar o problema do espalhamento de um elétron por um potencial central usando o Método Variacional Iterativo de Schwinger (SVIM) para resolver a equação de espalhamento.

3.1 Espalhamento por um Potencial

Vamos considerar o espalhamento descrito por duas partículas, A e B, que interagem através de um potencial $V(\vec{r}_A - \vec{r}_B)$ [61]. Desta forma, podemos escrever o Hamiltoniano do sistema descrito, como:

$$H = \frac{p_A^2}{2m_A} + \frac{p_B^2}{2m_B} + V(\vec{r}_A - \vec{r}_B), \quad (3.1)$$

em que \vec{p}_A e \vec{p}_B são os momentos lineares das partículas A e B, respectivamente.

A equação de Schrödinger dependente do tempo para o sistema é:

$$H\Psi(\vec{r}_A, \vec{r}_B, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}_A, \vec{r}_B, t), \quad (3.2)$$

onde $\Psi(\vec{r}_A, \vec{r}_B, t)$ representa a função de onda total.

Para o caso não relativístico e usando a representação das coordenadas, podemos reescrever o Hamiltoniano, equação (3.1):

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_A} \nabla_{\vec{r}_A}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_B} \nabla_{\vec{r}_B}^2 + V(\vec{r}_A - \vec{r}_B), \quad (3.3)$$

que, substituindo na equação (3.2), obtemos:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_A} \nabla_{\vec{r}_A}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_B} \nabla_{\vec{r}_B}^2 + V(\vec{r}_A - \vec{r}_B) \right\} \Psi(\vec{r}_A, \vec{r}_B, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}_A, \vec{r}_B, t). \quad (3.4)$$

Sendo o Hamiltoniano independente do tempo, podemos reescrever a função de onda na forma

$$\Psi(\vec{r}_A, \vec{r}_B, t) = \psi(\vec{r}_A, \vec{r}_B) e^{-iE_{total}t/\hbar}, \quad (3.5)$$

em que E_{total} representa a energia total, e $\psi(\vec{r}_A, \vec{r}_B)$ são os estados estacionários. Substituindo a equação (3.5) em (3.4), teremos:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_A} \nabla_{\vec{r}_A}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_B} \nabla_{\vec{r}_B}^2 + V(\vec{r}_A - \vec{r}_B) \right\} \psi(\vec{r}_A, \vec{r}_B) = E_{total} \psi(\vec{r}_A, \vec{r}_B), \quad (3.6)$$

a equação de Schrödinger independente do tempo para o problema de dois corpos.

Com a finalidade de simplificar a equação anterior definiremos a coordenada relativa, $\vec{r} = \vec{r}_A - \vec{r}_B$, e a coordenada do centro de massa, $\vec{R} = \frac{m_A \vec{r}_A + m_B \vec{r}_B}{m_A + m_B}$. Realizando as substituições necessárias para o conjunto de coordenadas podemos reescrever a equação (3.6) como [1]:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\vec{R}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{r}}^2 + V(\vec{r}) \right\} \psi(\vec{R}, \vec{r}) = E_{total} \psi(\vec{R}, \vec{r}), \quad (3.7)$$

onde $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$ é a massa reduzida, e M é a massa total do sistema.

Quando a interação entre as partículas no processo de espalhamento é do tipo $V(\vec{r})$, um potencial de curto alcance ($V(\vec{r}) \rightarrow 0$ rapidamente, quando $\vec{r} \rightarrow \infty$), estando o centro de massa em repouso, nosso interesse será resolver a equação de Schrödinger para o sistema de massa reduzida μ ,

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{r}}^2 + V(\vec{r}) \right\} \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}), \quad (3.8)$$

em que E é a energia do feixe incidente ($E = \frac{p^2}{2\mu}$ e $\vec{p} = \hbar \vec{k}$).

Na região em que ocorre a influência do potencial central podemos introduzir o potencial reduzido na forma [62]:

$$U(\vec{r}) = \left(\frac{2\mu}{\hbar^2} \right) V(\vec{r}), \quad (3.9)$$

e reescrever a equação de Schrödinger independente do tempo para o sistema de massa reduzida, equação (3.8), em unidades atômicas, como:

$$[\nabla_r^2 + k^2 - U(\vec{r})]\psi(\vec{r}) = 0. \quad (3.10)$$

Como a equação anterior é diferencial ordinária não homogênea, a sua solução geral será a soma da solução da equação homogênea associada com a solução particular da equação não homogênea.

A solução da equação homogênea representará a função de onda da partícula livre (onda incidente), ψ_{inc} , pois na equação homogênea associada temos a ausência de interação, $V(\vec{r}) = 0$. Assim,

$$\psi_{inc}(\vec{r}) = \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}}{(2\pi)^{3/2}} = Ae^{i\vec{k}_i\cdot\vec{r}}. \quad (3.11)$$

Já a solução particular da equação não homogênea será a função de onda esférica (onda espalhada), uma vez que parte das partículas incidentes são espalhadas pelo potencial na forma de onda esférica. Podemos propor para ψ_{esp} a seguinte solução:

$$\psi_{esp}(\vec{r}) = Af(\theta, \varphi) \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}}{r}. \quad (3.12)$$

Essa solução assintótica para a equação (3.10), fica na forma:

$$\psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \xrightarrow{r \rightarrow \infty} A \left(e^{i\vec{k}_i\cdot\vec{r}} + f(\theta, \varphi) \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}}{r} \right), \quad (3.13)$$

conhecida como função de onda do espalhamento. Na equação (3.13) o sinal positivo sobrescrito em $\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}$ indica que a onda está “saindo” da região de interação, a constante A representa uma constante de normalização que independe de \vec{r} , e $f(\theta, \varphi)$ é a amplitude de espalhamento.

3.2 Determinação da Seção de Choque

Para determinar a seção de choque diferencial apresentada no capítulo anterior, equação (2.5), utilizaremos a densidade de corrente de probabilidade associada à equação de Schrödinger independente do tempo definida como

$$\vec{j}(\vec{r}) = \frac{\hbar}{2\mu i} (\psi^* \nabla_r \psi - \psi \nabla_r \psi^*). \quad (3.14)$$

Substituindo a equação da partícula livre $\psi_{inc}(\vec{r})$, equação (3.11), na equação anterior, chegaremos na equação da densidade de corrente de probabilidade incidente,

$$|\vec{J}_{inc}| = \frac{\hbar k}{\mu}. \quad (3.15)$$

Para obter a densidade de corrente de probabilidade espalhada, \vec{J}_{esp} , substituiremos a equação de onda espalhada, equação (3.12), em (3.14), chegando a

$$|\vec{J}_{esp}| = \frac{\hbar k}{\mu r^2} |f(\theta, \varphi)|^2. \quad (3.16)$$

Definindo a seção de choque diferencial [1, 61]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{r^2 |\vec{J}_{esp}|}{|\vec{J}_{inc}|} d\Omega, \quad (3.17)$$

e substituindo $|\vec{J}_{inc}|$ e $|\vec{J}_{esp}|$ na equação anterior, temos

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta, \varphi)|^2. \quad (3.18)$$

Assim, a seção de choque diferencial, equação (3.18), permite uma conexão entre dados experimentais e resultados teóricos.

Integrando a equação (3.18), sobre todos os ângulos de espalhamento, encontraremos a seção de choque integral sendo

$$\sigma_i = \int \frac{d\sigma(\theta, \varphi)}{d\Omega} d\Omega = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi |f(\theta, \varphi)|^2 \sin(\theta) d(\theta) d(\varphi), \quad (3.19)$$

que representa a probabilidade da partícula ser espalhada em qualquer direção.

3.3 Equação de Lippmann-Schwinger

Na primeira seção deste capítulo verificamos que a equação de Schrödinger independente do tempo, equação (3.10), é do tipo diferencial ordinária não homogênea, cuja solução geral é formada pela soma da solução homogênea com a solução particular. A função solução geral também se aplica a uma equação integral equivalente que incorpora as condições de contorno do problema de espalhamento. Esta equação integral é conhecida como equação de Lippmann-Schwinger [1], que iremos determinar a seguir; para isso, iremos considerar o Hamiltoniano do sistema,

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (3.20)$$

com

$$\hat{H}_0 = \frac{(\vec{p})^2}{2\mu}. \quad (3.21)$$

Na ausência de agente espalhador $\hat{V} = 0$, o autoestado do operador energia será o estado da partícula livre,

$$\hat{H}_0|\phi\rangle = E|\phi\rangle, \quad (3.22)$$

em que E representa a energia dessa partícula.

A equação de Schrödinger independente do tempo será:

$$(\hat{H}_0 + \hat{V})|\psi\rangle = E|\psi\rangle, \quad (3.23)$$

ou

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{r}}^2 + V(\vec{r}) \right\} \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}). \quad (3.24)$$

Definindo

$$U(\vec{r}) = \left(\frac{2\mu}{\hbar^2} \right) V(\vec{r}) \quad (3.25)$$

e

$$k^2 = \frac{2\mu E}{\hbar^2}, \quad (3.26)$$

podemos reescrever a equação (3.24), em unidades atômicas, na forma:

$$[\nabla_r^2 + k^2]\psi(\vec{r}) = U(\vec{r})\psi(\vec{r}). \quad (3.27)$$

A solução geral desta equação pode ser escrita como [1, 45]

$$\psi_k(\vec{r}) = \Phi_k(\vec{r}) + \int G_0(\vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') \psi_k(\vec{r}') d\vec{r}', \quad (3.28)$$

em que $\Phi_k(\vec{r})$ representa uma onda plana incidente dada por:

$$\Phi_k(\vec{r}) = \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}}{(2\pi)^{3/2}}, \quad (3.29)$$

que é solução da equação homogênea

$$[\nabla_r^2 + k^2]\Phi(\vec{r}) = 0, \quad (3.30)$$

e $G_0(\vec{r}, \vec{r}')$ representa o operador de Green da partícula livre que satisfaz a equação

$$[\nabla_{\vec{r}}^2 + k^2]G_0(\vec{r}, \vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}'), \quad (3.31)$$

onde $\delta(\vec{r} - \vec{r}')$ é a função delta de Dirac que, na sua forma integral, é

$$\delta(\vec{r} - \vec{r}') = (2\pi)^{-3} \int e^{i\vec{k}' \cdot (\vec{r} - \vec{r}')} d\vec{k}' \quad (3.32)$$

e nos conduz, usando (3.31), a

$$G_0(\vec{r}, \vec{r}') = -(2\pi)^{-3} \int \frac{e^{i\vec{k}' \cdot (\vec{r} - \vec{r}')}}{k'^2 - k^2} d\vec{k}'. \quad (3.33)$$

Na equação anterior podemos observar a existência de divergência pela presença no integrando de polos em $k' = \pm ik$, tornando-se necessário remover tal singularidade a fim de que a função de Green satisfaça as condições de contorno da função de onda do espalhamento, equação (3.13). Assim, encontraremos duas funções de Green que satisfazem o problema [1, 63],

$$G_0^\pm(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{\pm ik|\vec{r} - \vec{r}'|}}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (3.34)$$

De posse das informações expostas anteriormente, podemos reescrever a equação (3.28) como:

$$\psi_{\vec{k}}^\pm(\vec{r}) = \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}}{(2\pi)^{3/2}} + \int G_0^\pm(\vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') \psi_{\vec{k}}^\pm(\vec{r}') d\vec{r}', \quad (3.35)$$

onde os sinais positivo e negativo referem-se a ondas esféricas emergente e incidente, respectivamente. A expressão anterior é conhecida como equação de Lippmann-Schwinger, e já incorpora as condições assintóticas impostas sobre a função de onda do espalhamento, equação (3.13).

Retornando à equação (3.13), com a constante $A = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}}$, temos:

$$\psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \left(e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + f(\theta, \varphi) \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}}{r} \right). \quad (3.36)$$

Podemos comparar as equações (3.36) e (3.35), e obter a representação integral da amplitude de espalhamento [1, 63] como:

$$f(\theta, \varphi) = -\frac{(2\pi)^{3/2}}{4\pi} \int e^{-i\vec{k}_f \cdot \vec{r}'} U(\vec{r}') \psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}') d\vec{r}', \quad (3.37)$$

ou, na notação de Dirac:

$$f(\theta, \varphi) = -2\pi^2 \langle \Phi_{k_f} | U | \psi_{k_i}^+ \rangle = -2\pi^2 T_{fi}, \quad (3.38)$$

em que

$$T_{fi} = \langle \Phi_{k_f} | U | \psi_{k_i}^+ \rangle, \quad (3.39)$$

ou

$$T_{fi} = \langle \psi_{k_f}^- | U | \Phi_{k_i} \rangle, \quad (3.40)$$

que são conhecidos como elementos da matriz de transição, com i e f indicando estados iniciais e finais, respectivamente.

Desta forma, conseguimos escrever a seção de choque diferencial, como

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta, \varphi)|^2 = 4\pi^4 |T_{fi}|^2. \quad (3.41)$$

Assim, para determinar a seção de choque diferencial deveremos encontrar os elementos da matriz de transição.

3.4 Espalhamento Elétron-Molécula

Com a finalidade de estudar o processo de espalhamento elástico de elétrons por moléculas, iremos considerar o sistema composto por uma molécula com N elétrons e M núcleos, com coordenadas espaciais de seus elétrons representadas por $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N$, e dos seus núcleos por $\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M$, e um elétron incidente com coordenada espacial representada por \vec{r} . Considerando a aproximação de núcleos fixos [50, 64] o operador Hamiltoniano que descreve tal sistema, em unidades atômicas ($e = m_e = 1$ e $\hbar = 2\pi$) será

$$\hat{H}_{N+1} = -\frac{1}{2} \nabla_r^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} + \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} + \hat{H}_{mol}, \quad (3.42)$$

onde o primeiro termo representa o operador energia cinética do elétron incidente, o segundo termo representa a energia potencial de interação entre o elétron incidente e o núcleo da molécula, o terceiro termo representa a energia potencial de interação de cada par de elétrons, incidente e da molécula, e o quarto termo representa o hamiltoniano molecular que é dado por:

$$\hat{H}_{mol} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{-1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} \right) + \sum_{\substack{i,j \\ j>i}}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (3.43)$$

Para descrever o processo de espalhamento devemos resolver a equação de Schrödinger independente do tempo para um sistema de $N+1$ elétrons e M núcleos,

$$\hat{H}_{N+1}|\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N; x)\rangle = E|\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N; x)\rangle \quad (3.44)$$

em que $|\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N; x)\rangle$ é a função de estado estacionária do sistema, que relaciona de forma coletiva as coordenadas espaciais (\vec{r}) e de spin dos N elétrons da molécula, e a coordenada espacial e de spin do elétron incidente (x).

Como se trata de um problema de muitos corpos que não apresenta solução exata, para contornar tal dificuldade deveremos fazer uso de métodos aproximativos para determinar a função de estado do sistema, e em seguida calcular as seções de choque do espalhamento.

3.5 Canais Acoplados

Uma alternativa para resolver a equação de muitos corpos, equação (3.44), é reduzi-la a um problema de espalhamento por um potencial efetivo, em que sua solução segue passos similares ao que foi realizado no estudo do espalhamento por um potencial central. Para isso, iremos realizar uma expansão da função de onda em termos do conjunto completo de vetores de estado do alvo, $|\psi_n\rangle$, que são autofunções de \hat{H}_{mol} , equação (3.43), e são determinadas resolvendo separadamente o problema molecular [65]

$$\hat{H}_{mol}|\psi_n\rangle = \varepsilon_n|\psi_n\rangle. \quad (3.45)$$

Assim, podemos escrever a função de estado do sistema elétron-molécula na forma [1, 66]

$$|\Psi\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \hat{A}\{|\psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle\}, \quad (3.46)$$

onde \hat{A} representa o operador antissimetrizador em que ε_n é a energia do alvo no estado n e $|F_n\rangle$ representa a função de onda do elétron espalhado.

Substituindo a expansão anterior na equação de Schrödinger independente do tempo, equação (3.44), temos:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \hat{H}_{N+1}[\hat{A}\{|\psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle\}] = E \sum_{n=0}^{\infty} \hat{A}\{|\psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle\}, \quad (3.47)$$

ou seja, desenvolvendo:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \left[-\frac{1}{2} \nabla_r^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} + \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} + \hat{H}_{mol} \right] \hat{A}\{|\psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle\} = E \sum_{n=0}^{\infty} \hat{A}\{|\psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle\},$$

chegamos a:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \left[-\frac{1}{2} \nabla_r^2 + \hat{V} + \hat{H}_{mol} \right] \hat{A}\{|\psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle\} = E \sum_{n=0}^{\infty} \hat{A}\{|\psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle\}. \quad (3.48)$$

Multiplicando a equação anterior por $(\langle\psi_m|)$ pela esquerda,

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\langle\psi_m| \left(-\frac{1}{2} \nabla_r^2 + \hat{V} + \hat{H}_{mol} \right) \hat{A}\{|\psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle\} + \langle\psi_m|\hat{V}\hat{A}\{|\psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle\} + \langle\psi_m|\hat{H}_{mol}\hat{A}\{|\psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle\} \right] \\ = E \sum_{n=0}^{\infty} \langle\psi_m|\hat{A}\{|\psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle\}, \end{aligned} \quad (3.49)$$

utilizando a equação (3.45), sabendo que $E = \varepsilon_n + \frac{k_n^2}{2}$, e integrando a expressão acima sobre as N coordenadas dos elétrons do alvo chegamos a:

$$(\nabla_r^2 + k_n^2)|F_n\rangle = \sum_{m=0}^{\infty} \hat{U}_{nm}|F_m\rangle, \quad (3.50)$$

um conjunto de equações acopladas onde o índice n em $|F_n\rangle$, assume os valores $0, 1, 2, \dots, \infty$ e \hat{U}_{nm} representa os elementos de matriz do potencial de interação:

$$\hat{U}_{nm}|F_m\rangle = \langle\psi_m|\hat{V}\hat{A}\{|\psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle\}. \quad (3.51)$$

Para um número p de canais, teremos como uma solução da equação (3.50) [66],

$$|F_n\rangle = |\phi_n\rangle + \sum_{m=0}^{p-1} G_n \hat{U}_{nm}|F_m\rangle, \quad (3.52)$$

com $n = 0, 1, 2, \dots, (p-1)$. O ket $|\phi_n\rangle$ corresponde à função de estado da partícula livre e G_n representa a função de Green da partícula livre do n -ésimo canal.

Como estamos interessados no estudo do espalhamento elástico, onde após o processo de espalhamento não ocorre mudança na estrutura interna da molécula alvo [1], podemos truncar a equação (3.50) para o primeiro termo da expansão, ou seja, caso monocanal ($n = m = 0$),

$$(\nabla_r^2 + k_0^2)|F_0\rangle = \hat{U}_{00}|F_0\rangle, \quad (3.53)$$

com a equação de espalhamento elétron-molécula equivalente:

$$|F^\pm\rangle = |\phi_0\rangle + G_0^\pm \hat{U}|F^\pm\rangle, \quad (3.54)$$

em que, para simplificar a notação, podemos designar $|\phi_0\rangle$ como $|\phi\rangle$, $|F_0\rangle$ como $|F\rangle$ e \hat{U}_{00} por \hat{U} . Os sinais de positivo e negativo nessa expressão representam a solução para a função de onda esférica emergente e incidente, respectivamente.

Para determinar o potencial de interação, \hat{U} , deveremos escolher uma função de estado para descrever o alvo, que será utilizada na equação (3.45). Existem alguns métodos para descrever o alvo e obter as funções de estado; a obtenção de \hat{U} dependerá da escolha do método de descrição do alvo. Neste trabalho iremos utilizar o método Hartree-Fock-Roothaan (HFR) e o método de Interação de Configurações (CI); iremos estudar esses métodos e obter as expressões do potencial de interação no próximo capítulo.

De posse da expressão do potencial de interação, para calcular a seção de choque diferencial do processo de espalhamento deveremos resolver a equação de Lippmann-Schwinger, ou equação de espalhamento (3.54). Há na literatura alguns métodos que podem ser utilizados para resolver esta equação; em nossos estudos iremos fazer uso do método Variacional Iterativo de Schwinger.

3.6 Método Variacional Iterativo de Schwinger (SVIM)

O SVIM foi desenvolvido para resolver o problema do espalhamento na região de ação de um potencial estático-troca, de elétron por moléculas lineares ou íon molecular positivo [67, 68] e posteriormente foi utilizado na fotoionização [69] e no espalhamento elástico de elétrons por moléculas com simetria $C_{2\nu}$ [70]. Este método se baseia no princípio variacional aplicado à equação de Lippmann-Schwinger, que é resolvida numericamente com o uso de funções-base conhecidas.

Partindo da equação de Lippmann-Schwinger, equação (3.54), reescrita como:

$$|\Phi_{k_i}\rangle = |F_{k_i}^\pm\rangle - G_0^\pm \hat{U} |F_{k_i}^\pm\rangle, \quad (3.55)$$

e de posse da amplitude de espalhamento na forma integral,

$$f(\theta, \varphi) = -2\pi^2 \langle \Phi_{k_f}^- | U | F_{k_i}^+ \rangle = -2\pi^2 T_{fi}, \quad (3.56)$$

podemos substituir, com as devidas alterações, a equação (3.55) na equação (3.56) chegando a uma nova forma da matriz de transição [1]

$$\begin{aligned} T_{fi} &= \langle F_{k_f}^- | \hat{U} - \hat{U} G_0^+ \hat{U} | F_{k_i}^+ \rangle, \\ T_{fi} &= \langle F_{k_f}^- | \hat{U} | F_{k_i}^+ \rangle - \langle F_{k_f}^- | \hat{U} G_0^+ \hat{U} | F_{k_i}^+ \rangle. \end{aligned} \quad (3.57)$$

Usando a matriz de transição escrita nas formas

$$T_{fi} = \langle \Phi_{k_f} | \hat{U} | F_{k_i}^+ \rangle \quad (3.58)$$

e

$$T_{fi} = \langle F_{k_f}^- | \hat{U} | \Phi_{k_i} \rangle, \quad (3.59)$$

e a equação (3.57), podemos definir como um funcional os elementos da matriz de transição, ou seja,

$$[T_{fi}(\xi)] = \langle \Phi_{k_f} | \hat{U} | \xi_{k_i}^+ \rangle + \langle \xi_{k_f}^- | \hat{U} | \Phi_{k_i} \rangle - \langle \xi_{k_f}^- | \hat{U} - \hat{U} G_0^+ \hat{U} | \xi_{k_i}^+ \rangle, \quad (3.60)$$

onde $\xi_{k_f}^+$ e $\xi_{k_i}^-$ representam funções de onda tentativa, e Φ_{k_i} representam a onda plana do elétron incidente. Essa equação é conhecida como forma bilinear do funcional de Schwinger [1, 66], que apresenta equação equivalente a:

$$[T_{fi}(\xi)] = \frac{\langle \xi_{k_f}^- | \hat{U} | \Phi_{k_i} \rangle \langle \Phi_{k_f} | \hat{U} | \xi_{k_i}^+ \rangle}{\langle \xi_{k_f}^- | \hat{U} - \hat{U} G_0^+ \hat{U} | \xi_{k_i}^+ \rangle}, \quad (3.61)$$

nomeada como forma fracionária do funcional de Schwinger.

Mostra-se [1] então que a matriz de Transição, \mathbf{T} , terá valor exato quando as funções-tentativa que escolhermos forem funções de espalhamento exatas. Se a função de onda tentativa difere da função de onda exata por uma variação arbitrária, ou seja,

$$|\xi\rangle = |F\rangle + |\delta\xi\rangle, \quad (3.62)$$

a equação funcional (3.60) difere da matriz de transição exata por termos de ordem de $O(\delta\xi)^2$, o que nos permite determinar a melhor aproximação para a função de espalhamento a partir da condição de extremo,

$$\left. \frac{\delta[T_{fi}(\xi)]}{\delta\xi} \right|_{\xi=F} = 0. \quad (3.63)$$

Sendo assim, o princípio variacional resumido acima nos permite escolher diversas formas de funções-tentativa. Para resolver a equação de Lippmann-Schwinger usando o método baseado neste princípio, isto é o SVIM (*Schwinger Variational Interactive Method*), podemos iniciar o processo escolhendo funções-tentativa escritas como combinação linear de funções-base ($\alpha_i(\vec{r})$) conhecidas, ou seja

$$\xi_{klm}^\pm(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \xi_{klm}^\pm \rangle = \sum_{i=1}^N b_{klm}^\pm \alpha_i(\vec{r}), \quad (3.64)$$

onde $\alpha_i(\vec{r})$ são funções reais de quadrado integrável pertencentes a um conjunto tentativa inicial, $R_0 = \{\alpha_1(\vec{r}), \alpha_2(\vec{r}), \dots, \alpha_N(\vec{r})\}$, e os coeficientes b_{klm}^\pm são parâmetros variacionais.

Substituindo a função-tentativa ($\xi_{klm}^\pm(\vec{r})$) proposta em (3.64) na equação (3.60), e impondo a condição de extremo do funcional com relação aos coeficientes da expansão,

$$\frac{\delta[T_{fi}(b_{klm}^\pm)]}{\delta b_{klm}^\pm} = 0, \quad (3.65)$$

obté-m-se

$$[T_{fi}(\alpha)] = \sum_{i,j=1}^N \langle \alpha_i | \hat{U} | \Phi_{k_i} \rangle [D^{(\pm)-1}]_{i,j} \langle \Phi_{k_f} | \hat{U} | \alpha_j \rangle, \quad (3.66)$$

com o elemento de matriz

$$[D^{(\pm)-1}]_{i,j} = \langle \alpha_i | \hat{U} - \hat{U} G_0^\pm \hat{U} | \alpha_j \rangle. \quad (3.67)$$

Analisando a equação (3.64) podemos observar que a mesma representa a parte real das funções de onda tentativa. Assim, podemos considerar apenas a parte principal da função de Green [71], G_0^P , e da função de espalhamento, $F^{(P)}$. Segue que se pode definir a matriz de reatância \mathbf{K} (real) como

$$[K_{fi}(\alpha)] = \sum_{i,j=1}^N \langle \alpha_i | \hat{U} | \Phi_{k_i} \rangle [D^{(P)-1}]_{i,j} \langle \Phi_{k_f} | \hat{U} | \alpha_j \rangle, \quad (3.68)$$

onde

$$D_{i,j}^{(P)-1} = \langle \alpha_i | \hat{U} - \hat{U} G^P \hat{U} | \alpha_j \rangle, \quad (3.69)$$

e pode-se relacionar a matriz de reatância \mathbf{K} com a matriz de transição \mathbf{T} , que é complexa, pela relação

$$\mathbf{T} = \frac{-2i\mathbf{K}}{1 - i\mathbf{K}}. \quad (3.70)$$

Uma vez determinadas as matrizes de reatância, \mathbf{K} , e a de transição, \mathbf{T} , a partir do uso do conjunto de funções-base (R_0), obtém-se um conjunto de soluções de ordem zero dadas por:

$$|F_{klm}^{(\pm)S_0}\rangle = |\Phi_{klm}\rangle + G_0^\pm \hat{T}^{R_0} |\Phi_{klm}\rangle, \quad (3.71)$$

com o uso da relação [72]

$$\hat{U} |F_{klm}^{(\pm)}\rangle = \hat{T} |\Phi_{klm}\rangle. \quad (3.72)$$

Nota-se que, para obter bons resultados para \mathbf{K} e \mathbf{T} é importante uma escolha adequada das funções-base, $\alpha_i(\vec{r})$. No entanto, para diminuir a influência da escolha destas funções, podemos utilizar um processo iterativo. Assim, após a primeira iteração, aumentaremos o conjunto de funções-base R_0 adicionando as funções $F_{klm}^{(\pm)S_0}$, surgindo assim um novo conjunto $R_1 = R_0 \cup S_0$, onde S_0 será:

$$S_0 = \{F_{k,l_1,m_1}^{S_0}(\vec{r}), F_{k,l_2,m_2}^{S_0}(\vec{r}), \dots, F_{k,l_{m\acute{a}x},m_{m\acute{a}x}}^{S_0}(\vec{r})\} \quad (3.73)$$

com $l_{m\acute{a}x}$ e $m_{m\acute{a}x}$ sendo os maiores valores de l e m das funções-tentativa, ou seja, representando o truncamento da expansão.

Com o uso do novo conjunto de funções-base, R_1 , daremos continuidade ao processo iterativo obtendo as novas matrizes \mathbf{K} e \mathbf{T} , determinando um conjunto de soluções de ordem 1, S_1 , dadas por:

$$|F_{klm}^{(\pm)S_1}\rangle = |\Phi_{klm}\rangle + G_0^\pm \hat{T}^{R_1} |\Phi_{klm}\rangle \quad (3.74)$$

com

$$S_1 = \{F_{k,l_1,m_1}^{S_1}(\vec{r}), F_{k,l_2,m_2}^{S_1}(\vec{r}), \dots, F_{k,l_{m\acute{a}x},m_{m\acute{a}x}}^{S_1}(\vec{r})\}. \quad (3.75)$$

Podemos então, dar seguimento ao processo iterativo formando um novo conjunto de funções-base, $R_2 = R_0 \cup S_1$, e repetir todo o procedimento para a obtenção das matrizes \mathbf{K} e \mathbf{T} chegando a um novo conjunto soluções, S_2 . Este procedimento é interrompido quando atingirmos o critério de convergência pré-estabelecido para a matriz de reatância, \mathbf{K} .

Descrição da Molécula e Potencial de Interação

Neste capítulo faremos uma exposição dos métodos teóricos Hartree-Fock-Roothaan (HFR) e de Interação de Configurações (CI), que são utilizados para descrever a estrutura eletrônica do alvo molecular no processo de espalhamento de elétrons por moléculas, e apresentaremos o potencial de interação elétron-molécula para cada método empregado.

4.1 Métodos em Estrutura Eletrônica

Para descrever quanticamente um sistema molecular poliatômico torna-se necessário resolver a equação de Schrödinger independente do tempo [50]

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (4.1)$$

onde E representa a energia total do sistema, $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ é a função de estado do sistema que depende das coordenadas eletrônicas (\mathbf{r}) e nucleares (\mathbf{R}), e \hat{H} é o operador Hamiltoniano do sistema composto de N elétrons e M núcleos, dado por:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}, \quad (4.2)$$

em que, em unidades atômicas,

$$\hat{T}_N = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \quad (4.3)$$

é a energia cinética dos núcleos, e

$$\hat{T}_e = - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} \quad (4.4)$$

representa a energia cinética dos elétrons, sendo

$$\hat{V} = - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (4.5)$$

o potencial de interação do sistema. Na expressão anterior temos representado à direita da igualdade, respectivamente, o potencial de atração entre o elétron-núcleo, o potencial de repulsão entre os elétrons (i e j) e o potencial de repulsão entre os núcleos (A e B).

Observando as equações anteriores, percebe-se que a solução da equação (4.1) se torna inviável devido aos acoplamentos dos movimentos eletrônico e nuclear no Hamiltoniano do sistema. Com intuito de desacoplar o movimento eletrônico do movimento nuclear torna-se necessário o uso de aproximações. Sendo assim, iremos utilizar a aproximação de Born-Oppenheimer [50, 64], que se baseia na desigualdade entre as massas do núcleo e dos elétrons, e que nos permite escrever a função de onda total, na forma adiabática, como um produto entre uma função de onda eletrônica, ϕ_i , e uma função de onda nuclear, χ_i :

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \phi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi_i(\mathbf{R}), \quad (4.6)$$

sendo que a parte eletrônica satisfaz:

$$\hat{H}_{ele}\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_{ele}\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (4.7)$$

em que E_{ele} é a energia eletrônica do sistema, e \hat{H}_{ele} representa o hamiltoniano eletrônico dado, em unidades atômicas, por:

$$\hat{H}_{ele} = - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (4.8)$$

onde o termo r_{iA} representa a distância entre o elétron i e o núcleo A , e o termo r_{ij} representa a distância entre os elétrons i e j .

Para determinar a função de onda da molécula em estudo precisamos resolver a equação de Schrödinger eletrônica (4.7); para este propósito podemos utilizar métodos teóricos como Hartree-Fock-Roothaan (HFR), o método de Interação de Configurações (CI), dentre outros. Neste trabalho iremos apresentar o formalismo necessário para incluir a correlação eletrônica do alvo no processo de espalhamento elástico de elétrons por moléculas lineares e não-lineares, utilizando o CI, e realizaremos a comparação com o método Hartree-Fock-Roothaan que já é usualmente utilizado.

4.2 Métodos Hartree-Fock e Hartree-Fock-Roothaan

Para solucionar a equação de Schrödinger eletrônica, equação (4.7), um dos métodos mais utilizados na literatura é o método Hartree-Fock. O método Hartree-Fock se baseia em escrever a função de onda total antissimétrica do sistema multieletrônico como um único determinante de Slater [73], dado por:

$$|\Phi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \psi_a(1) & \psi_b(1) & \cdots & \psi_k(1) \\ \psi_a(2) & \psi_b(2) & \cdots & \psi_k(2) \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ \psi_a(N) & \psi_b(N) & \cdots & \psi_k(N) \end{bmatrix}, \quad (4.9)$$

em que os ψ são os spin-orbitais moleculares definidos como $\psi_i(\mu) = \psi_i(q^\mu) = \varphi_i(x^\mu, y^\mu, z^\mu) \cdot \zeta(S^\mu) = \varphi_i(\mu)\zeta(\mu)$ com $\zeta(S^\mu) = \alpha(\mu)$ ou $\zeta(S^\mu) = \beta(\mu)$ [64]. Como iremos trabalhar com sistemas de camada fechada (spin orbitais duplamente ocupados, número de elétrons de spin α igual ao número de elétrons de spin β), teremos (ver apêndice A):

$$\begin{cases} \psi_{2i-1}(\mu) = \varphi_i(\mu)\alpha \\ \psi_{2i}(\mu) = \varphi_i(\mu)\beta \end{cases} \quad i = 1, 2, \dots, n = N/2. \quad (4.10)$$

A melhor aproximação da função de onda se dará a partir da escolha das melhores funções spin-orbitais moleculares. Sendo assim, pelo método variacional deveremos minimizar o funcional energia:

$$E[\Phi] = \frac{\int \Phi^* \hat{H}_{ele} \Phi d\tau}{\int \Phi^* \Phi d\tau}, \quad (4.11)$$

com $\int \Phi^* \Phi d\tau = 1$ e Φ dada por (4.9). Realizando alguns desenvolvimentos algébricos (ver apêndice A), chega-se à equação canônica de Hartree-Fock (HF) integrada na parte de spin

$$\hat{F}\varphi_i = \epsilon_i\varphi_i \quad i = 1, 2, \dots, n = N/2, \quad (4.12)$$

em que os φ_i são orbitais moleculares, ϵ_i são elementos da matriz diagonal $\bar{\epsilon}$ cujos elementos correspondem às energias orbitais, e \hat{F} é o operador de Fock

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_i (2\hat{J}_i - \hat{K}_i), \quad (4.13)$$

que depende de \hat{h} , \hat{J}_i e \hat{K}_i que são, respectivamente, os operadores hamiltoniano a uma partícula, coulombiano e de troca (*exchange*), definidos da seguinte forma:

$$\hat{h}(\mu) = -\frac{\nabla_\mu^2}{2} - \sum_A \frac{1}{r_{\mu A}}, \quad (4.14)$$

$$\hat{J}_i\varphi(\mu) = \left(\int \frac{\varphi_i^*(\nu)\varphi_i(\nu)}{r_{\mu\nu}} d\tau_\nu \right) \varphi(\mu) \quad (4.15)$$

e

$$\hat{K}_i\varphi(\mu) = \left(\int \frac{\varphi_i^*(\nu)\varphi(\nu)}{r_{\mu\nu}} d\tau_\nu \right) \varphi_i(\mu). \quad (4.16)$$

Uma vez resolvidas as equações (4.12) determinaremos ϵ_i , φ_i e conseqüentemente a função de onda do sistema para o estado fundamental. Estas equações podem ser resolvidas de forma numérica para o caso de átomos e moléculas com poucos elétrons. Porém, para sistemas moleculares com muitos elétrons este procedimento pode se tornar complexo. Assim, Roothaan [74] propôs escrever os orbitais moleculares como uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO) conhecidos:

$$\varphi_i = \sum_p C_{pi}\chi_p, \quad (4.17)$$

onde C_{pi} são coeficientes a determinar e χ_p as funções orbitais atômicos.

Aplicando o princípio variacional aos parâmetros lineares (C_{pi}), chegaremos a um conjunto de equações conhecidas como equações de Hartree-Fock-Roothaan (HFR) que pode ser expresso na forma matricial, como:

$$\bar{F}\bar{C} = \epsilon\bar{S}\bar{C}, \quad (4.18)$$

em que ϵ é a matriz diagonal das energias dos orbitais, \bar{F} representa a matriz de Fock com elementos $F_{ij} = \int \chi_i^* \hat{F} \chi_j d\tau_{\mu\nu}$, \bar{C} é a matriz dos coeficientes da expansão LCAO, e \bar{S} é a matriz de superposição.

Solucionada a equação de Hartree-Fock-Roothaan determinaremos os ϵ_i , os coeficientes da expansão LCAO (C_{pi}) e conseqüentemente o determinante de Slater do estado fundamental.

4.2.1 Potencial Estático-Troca com Hartree-Fock-Roothaan

Para determinar o potencial de interação estático-troca a partir da utilização do método Hartree-Fock-Roothaan, devemos resolver a equação (3.49),

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\langle \psi_m | \left(-\frac{1}{2} \right) \nabla_r^2 | \hat{A} \{ | \psi_n \rangle \otimes | F_n \rangle \} \rangle + \langle \psi_m | \hat{V} | \hat{A} \{ | \psi_n \rangle \otimes | F_n \rangle \} \rangle + \langle \psi_m | \hat{H}_{mol} | \hat{A} \{ | \psi_n \rangle \otimes | F_n \rangle \} \rangle \right] \\ = E \sum_{n=0}^{\infty} \langle \psi_m | \hat{A} \{ | \psi_n \rangle \otimes | F_n \rangle \}, \end{aligned} \quad (4.19)$$

utilizando a função de onda (4.9).

Sendo assim, integrando a expressão anterior e utilizando $E = \epsilon_n + \frac{k_n^2}{2}$, temos:

$$(\nabla_r^2 + k_n^2)|F_n\rangle = \sum_{m=0}^{\infty} \hat{U}_{nm}|F_m\rangle, \quad (4.20)$$

onde

$$\hat{U}_{00} = 2\hat{V}_{HF}^S + 2\hat{V}_{HF}^E, \quad (4.21)$$

em que \hat{V}^S e \hat{V}^E representam respectivamente a parte estática e a parte de troca [66], dadas por:

$$\hat{V}_{HF}^S(\vec{r})F(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n \left(2 \int \frac{\varphi_i^*(\vec{r}')\varphi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} \right) F(\vec{r}) \quad (4.22)$$

e

$$\hat{V}_{HF}^E(\vec{r})F(\vec{r}) = - \sum_{i=1}^n \left(\int \frac{\varphi_i^*(\vec{r}')F(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \right) \varphi_i(\vec{r}), \quad (4.23)$$

com $\varphi_i(\vec{r})$ representando os orbitais moleculares e $F(\vec{r})$ a função de onda do espalhamento.

4.3 Método de Interação de Configurações

Devido às limitações apresentadas pelo método Hartree-Fock-Roothaan que, por utilizar um único determinante de Slater para descrever a função de onda de um sistema molecular, não considera todo o efeito de correlação eletrônica, iremos utilizar na descrição do alvo o método de Interação de Configurações (CI), que se propõe a incluir tal efeito completamente. Este método consiste em construir a função de onda eletrônica como combinação linear de determinantes de Slater. Utilizando como ponto de partida a função de onda do estado fundamental Hartree-Fock $|\phi_0\rangle$, a função de onda CI correspondente será dada por:

$$|\Phi\rangle = C_0|\phi_0\rangle + \sum_{a,r} C_a^r|\phi_a^r\rangle + \sum_{a<b} \sum_{r<s} C_{ab}^{rs}|\phi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{a<b<c} \sum_{r<s<t} C_{abc}^{rst}|\phi_{abc}^{rst}\rangle + \dots, \quad (4.24)$$

em que os índices a, b, c, \dots e r, s, t, \dots representam, respectivamente, os spins orbitais moleculares ocupados e virtuais, os C's são os coeficientes da expansão a serem determinados utilizando o princípio variacional, o $|\phi_0\rangle$ representa o determinante de referência (HF), $|\phi_a^r\rangle$ são os determinantes que correspondem às excitações simples, $|\phi_{ab}^{rs}\rangle$ representa

as excitações duplas, e assim sucessivamente. O número total de determinantes para um sistema de N elétrons e $2K$ spin-orbitais moleculares é dado por [64]:

$$\binom{2K}{N} = \frac{(2K)!}{(N)!(2K - N)!}. \quad (4.25)$$

A expansão (4.24) é conhecida como a função de onda para o CI completo (*Full-CI*). Tendo em vista que para sistemas de muitos elétrons o número de determinantes e de seus respectivos coeficientes cresceria muito, e a solução do problema que exige processos de diagonalização de matrizes se tornaria mais difícil, podemos agrupar os determinantes de acordo com o grupo de simetria do sistema em função dos estados configuracionais (*CSF - Configuration State Functions*) [64, 66]. O número de CSF's para um determinado S (spin total do sistema) é dado pela fórmula de Weyl [75, 76]:

$$n_{CSF} = \frac{2S + 1}{K + 1} \binom{K + 1}{\frac{N}{2} - S} \binom{K + 1}{\frac{N}{2} + S + 1}, \quad (4.26)$$

onde N é o número de elétrons, e K é o número de spin-orbitais do sistema.

Assim, podemos reescrever a expansão (4.24) em termos das CSF's, com simetria eletrônica e de spin corretas, na forma:

$$|\Phi\rangle = C_0|\phi_0\rangle + \sum_S C_S|S\rangle + \sum_D C_D|D\rangle + \sum_T C_T|T\rangle + \dots, \quad (4.27)$$

onde $|S\rangle$ representa um conjunto de CSF's que contém os termos das excitações simples, $|D\rangle$ os termos das excitações duplas, $|T\rangle$ os termos das excitações triplas, etc.

A função de onda para o CI completo (4.24) contendo todas as CSF's representa a solução exata do problema mas, em geral, limitamos o número de CSF's; neste caso, teremos uma função de onda CI truncada.

Para a determinação dos parâmetros $C_{ab\dots}^{rs\dots}$ da função de onda deve-se encontrar os pontos de extremo do funcional energia

$$E[\Phi] = \frac{\langle \Phi | \hat{H}_{ele} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle}, \quad (4.28)$$

com a condição de normalização

$$\langle \Phi | \Phi \rangle = 1. \quad (4.29)$$

Introduzindo os multiplicadores de Lagrange $(-\lambda)$ definiremos um novo funcional [50, 64, 77]:

$$\begin{aligned} E'[\Phi] &= E[\Phi] - \lambda(\langle\Phi|\Phi\rangle - 1) \\ &= \langle\Phi|\hat{H}_{ele}|\Phi\rangle - \lambda(\langle\Phi|\Phi\rangle - 1), \end{aligned} \quad (4.30)$$

em que a condição de extremos é obtida, de maneira usual, fazendo a primeira variação de $E'[\Phi]$, ou seja, $\delta E' = 0$.

Supondo que as funções $|\phi_{a\dots}^{r\dots}\rangle$ sejam normalizadas e não ortogonais, isto é,

$$\langle\phi_{a\dots}^{r\dots}|\phi_{a\dots}^{r\dots}\rangle = 1 \quad (4.31)$$

e

$$\langle\phi_{a\dots}^{r\dots}|\phi_{b\dots}^{s\dots}\rangle = S_{ab\dots}^{rs\dots}, \quad (4.32)$$

utilizando a notação matricial, temos:

$$|\Phi\rangle = \bar{\phi}\bar{C}, \quad (4.33)$$

$$\langle\Phi| = \bar{C}^\dagger\bar{\phi}^\dagger \quad (4.34)$$

onde $\bar{C}^\dagger \equiv [C_0, C_a^r, \dots]$ e $\bar{\phi} \equiv [|\phi_0\rangle, |\phi_a^r\rangle, \dots]$ são matrizes linha. De posse das expressões (4.33) e (4.34) podemos escrever $\langle\Phi|\hat{H}_{ele}|\Phi\rangle$ e $\langle\Phi|\Phi\rangle$ como:

$$\langle\Phi|\hat{H}_{ele}|\Phi\rangle = \bar{C}^\dagger\bar{H}\bar{C} \quad (4.35)$$

$$\langle\Phi|\Phi\rangle = 1 = \bar{C}^\dagger\bar{S}\bar{C}, \quad (4.36)$$

em que \bar{H} é uma matriz de elementos,

$$H_{ab\dots}^{rs\dots} = \langle\phi_{a\dots}^{r\dots}|\hat{H}_{ele}|\phi_{b\dots}^{s\dots}\rangle, \quad (4.37)$$

e \bar{S} é a matriz de superposição com elementos dados pela equação (4.32).

Uma vez adotada a nova notação e observando as equações (4.24) e (4.30) escreveremos $\delta E'$ como:

$$\delta E' = (\delta\bar{C}^\dagger)(\bar{H}\bar{C} - \lambda\bar{S}\bar{C}) + (\bar{C}^\dagger\bar{H} - \lambda\bar{C}^\dagger\bar{S})(\delta\bar{C}), \quad (4.38)$$

sendo \bar{H} uma matriz hermitiana, $\delta\bar{C}^\dagger$ e $\delta\bar{C}$ incrementos arbitrários e linearmente independentes. Fazendo $\delta E' = 0$, teremos:

$$\bar{H}\bar{C} - \lambda\bar{S}\bar{C} = 0 \quad (4.39)$$

e

$$\bar{C}^\dagger \bar{H} - \lambda \bar{C}^\dagger \bar{S} = 0. \quad (4.40)$$

Fazendo a subtração da equação (4.39) pela (4.40), temos que λ é real e as duas expressões anteriores são equivalentes. Sendo assim podemos escrever a equação secular

$$\bar{H}\bar{C} = \lambda\bar{S}\bar{C}. \quad (4.41)$$

Multiplicando à esquerda a equação anterior por \bar{C}^\dagger , e usando as equações (4.35) e (4.36) chega-se a:

$$\begin{aligned} \bar{C}^\dagger \bar{H}\bar{C} &= \lambda \bar{C}^\dagger \bar{S}\bar{C} \\ \lambda &= \langle \Phi | \hat{H}_{ele} | \Phi \rangle, \end{aligned} \quad (4.42)$$

ou seja, λ é o valor médio do Hamiltoniano eletrônico no estado descrito por $|\Phi\rangle$.

A expressão (4.41) é válida para qualquer método CI em que $\langle \phi_a^r | \phi_b^s \rangle \neq 0$, e define um problema de autovalor generalizado. Para o caso de um CI ortogonal, $\bar{S} = 1$, e a equação (4.41) será reescrita como

$$\bar{H}\bar{C} = \lambda\bar{C}, \quad (4.43)$$

onde λ será determinada diagonalizando a matriz Hamiltoniana, ou seja,

$$\det|\bar{H} - \lambda\bar{I}| = 0, \quad (4.44)$$

que nos dará raízes λ_i ($i = 1, 2, \dots, n$). A raiz de menor valor será um limite superior para a energia exata do estado fundamental e as outras $(n-1)$ raízes são os limites superiores para as energias exatas dos estados excitados [78]. Para determinar a autofunção substituiremos os valores das raízes (λ_i) na equação (4.43) obtendo os coeficientes da expansão CI. Na determinação de estrutura eletrônica pelo método CI, quanto mais configurações forem incluídas na função de onda obtém-se solução mais próxima da solução exata do problema eletrônico.

4.3.1 Potencial Estático-Troca com o método de Interação de Configurações

Para a determinação do potencial de interação estático-troca para o processo de espalhamento a ser obtido com o método de Interação de Configurações, utilizaremos a função

de onda obtida a partir deste método, expressão (4.24), na equação (3.49) e resolvendo o termo envolvendo \hat{V} , temos:

$$\begin{aligned}
\langle \Psi | \hat{V} \hat{A} \{ |\Psi \rangle \otimes |F \rangle \} &= \left[C_0^* \langle \phi_0 | + \sum_{a,r} (C_a^r)^* \langle \phi_a^r | + \sum_{a<b,r<s} (C_{ab}^{rs})^* \langle \phi_{ab}^{rs} | + \dots \right] \hat{V} \hat{A} \\
&\cdot \left\{ \left[C_0 |\phi_0 \rangle + \sum_{a,r} C_a^r |\phi_a^r \rangle + \sum_{a<b,r<s} C_{ab}^{rs} |\phi_{ab}^{rs} \rangle + \dots \right] \otimes |F \rangle \right\} \\
&= C_0^* C_0 \langle \phi_0 | \hat{V} \hat{A} \{ |\phi_0 \rangle \otimes |F \rangle \} + C_0^* \sum_{a,r} C_a^r \langle \phi_0 | \hat{V} \hat{A} \{ |\phi_a^r \rangle \otimes |F \rangle \} + \\
&C_0^* \sum_{a<b,r<s} C_{ab}^{rs} \langle \phi_0 | \hat{V} \hat{A} \{ |\phi_{ab}^{rs} \rangle \otimes |F \rangle \} + \sum_{a,r} (C_a^r)^* C_0 \langle \phi_a^r | \hat{V} \hat{A} \{ |\phi_0 \rangle \otimes |F \rangle \} + \\
&\sum_{a,r} (C_a^r)^* C_a^r \langle \phi_a^r | \hat{V} \hat{A} \{ |\phi_a^r \rangle \otimes |F \rangle \} + \sum_{a,r} (C_a^r)^* \sum_{a<b,r<s} C_{ab}^{rs} \langle \phi_a^r | \hat{V} \hat{A} \{ |\phi_{ab}^{rs} \rangle \otimes |F \rangle \} + \\
&\sum_{a<b,r<s} (C_{ab}^{rs})^* C_0 \langle \phi_{ab}^{rs} | \hat{V} \hat{A} \{ |\phi_0 \rangle \otimes |F \rangle \} + \sum_{a<b,r<s} (C_{ab}^{rs})^* \sum_{a,r} C_a^r \langle \phi_{ab}^{rs} | \hat{V} \hat{A} \{ |\phi_a^r \rangle \otimes |F \rangle \} \\
&+ \sum_{a<b,r<s} (C_{ab}^{rs})^* C_{ab}^{rs} \langle \phi_{ab}^{rs} | \hat{V} \hat{A} \{ |\phi_{ab}^{rs} \rangle \otimes |F \rangle \} + \dots, \tag{4.45}
\end{aligned}$$

em que os índices a e b representam os spin-orbitais ocupados, e os r e s representam os spin-orbitais desocupados (virtuais). O número de spin-orbitais ocupados coincide com o número de elétrons da molécula, e o número de spin-orbitais virtuais dependerá da escolha da base atômica. Na expressão anterior, \hat{V} representa a interação entre o elétron incidente e a molécula alvo com N elétrons e M núcleos atômicos:

$$\hat{V} = - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|r - R_A|} + \sum_{\mu=1}^N \frac{1}{|r - r_\mu|}. \tag{4.46}$$

Analisando a função de onda CI, equação (4.24), percebemos que a depender da escolha da base atômica o número de determinantes do sistema torna-se potencialmente grande, o que tornaria mais difícil o cálculo da expressão (4.45), e conseqüentemente, a determinação de \hat{U}_{00} ,

$$\hat{U}_{00} = 2\hat{V}_{CI}^S + 2\hat{V}_{CI}^E, \tag{4.47}$$

em que \hat{V}_{CI}^S e \hat{V}_{CI}^E representam a contribuição estática e de troca do potencial de interação, respectivamente. Este fato ocorre mesmo trabalhando com uma função CI truncada, contendo no máximo até excitações duplas ou triplas, por exemplo. Contudo, utilizando as

regras de Condon-Slater [50], obtivemos uma soma de termos envolvendo integrais a um elétron o que nos conduz a [66]:

$$\hat{V}_{CI}^E(\vec{r})F(\vec{r}) = \sum_{i,j=1}^{2K} g(i,j) \left(\int \frac{\psi_i^*(\vec{r}')F(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' \right) \psi_j(\vec{r}), \quad (4.48)$$

e

$$\hat{V}_{CI}^S(\vec{r})F(\vec{r}) = \left(\sum_{i,j=1}^{2K} f(i,j) \int \frac{\psi_i^*(\vec{r}')\psi_j(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}-\vec{R}_A|} \right) F(\vec{r}), \quad (4.49)$$

em que os ψ representam os spin-orbitais moleculares (MSO), e os fatores $f(i,j)$ e $g(i,j)$ são dados por:

$$f(i,j) = (C_0^*C_0 + C_0^*C_a^r + C_0^*C_{ab}^{rs} + \dots + (C_a^r)^*C_0 + (C_a^r)^*C_a^r + (C_a^r)^*C_{ab}^{rs} + \dots + (C_{ab}^{rs})^*C_0 + (C_{ab}^{rs})^*C_a^r + (C_{ab}^{rs})^*C_{ab}^{rs} + \dots)_{ij}, \quad (4.50)$$

e

$$g(i,j) = -f(i,j), \quad (4.51)$$

em que i e j são os índices que representam os spins-orbitais moleculares.

Para determinar os fatores $f(i,j)$ e $g(i,j)$ desenvolvemos um código computacional na linguagem de programação Fortran, em que calculamos cada fator para um determinado par de funções de spin-orbitais moleculares.

Uma vez determinada a expressão do potencial de interação estático-troca resolvemos o problema do espalhamento elétron-molécula a partir das funções de onda determinadas por este método. Sendo assim, utilizamos o método Variacional Iterativo de Schwinger (SVIM) [46] para resolver a equação de Lippmann-Schwinger, conforme apresentamos no capítulo anterior e escolhemos os sistemas OCS , C_3 , HCN , O_3 , SO_2 e CH_2N_2 cujos resultados serão apresentados no capítulo a seguir.

Resultados e Discussões

Neste capítulo iremos apresentar os procedimentos utilizados para obter os resultados das seções de choque diferenciais (DCS) do espalhamento elástico de elétrons por moléculas lineares e não-lineares, para energia do elétron incidente inferior a 12 eV. As seções de choque diferenciais foram determinadas utilizando os métodos Hartree-Fock-Roothaan (HFR) e Interação de Configurações (CI) na descrição do alvo. As DCS foram calculadas para as moléculas alvo lineares OCS , C_3 e HCN e para as moléculas alvo não-lineares O_3 , SO_2 e CH_2N_2 . Utilizamos para análise e comparação dos nossos resultados dados experimentais e resultados teóricos da literatura.

5.1 Metodologia de Cálculo

Para determinar a seção de choque diferencial do espalhamento de elétrons por moléculas, é preciso inicialmente determinar as funções de onda das moléculas-alvo. Para isso, utilizamos o conjunto de programas GAMESS [79] (*General Atomic and Molecular Electronic Structures e Systems*) para cada método usado na descrição do alvo (HFR e CI).

Uma vez determinadas as funções de onda, para as moléculas lineares usamos o programa STP (*Static Potential*), e para as moléculas não-lineares o programa STATIC. Estes programas expandem em ondas parciais os orbitais moleculares, realizam a sua normalização, geram o potencial estático, também expandido em ondas parciais, e geram a grade.

A próxima etapa é resolver a equação de Lippmann-Schwinger. Para isso, construímos um conjunto inicial R_0 de funções gaussianas, e o utilizamos como funções-base do espalhamento para realizar o processo iterativo descrito no capítulo 3, seção 3.6, até que fosse

atingido o critério de convergência pré-estabelecido. Para realizar esta etapa utilizamos o conjunto de programas SVIM (*Schwinger Variational Iterative Method*) nas suas versões linear e não-linear [46, 80]. Assim, determinamos as funções de onda de espalhamento, o potencial de troca e a matriz de reatância (\mathbf{K}).

Por fim, executados os procedimentos descritos anteriormente calculamos a seção de choque diferencial para o espalhamento de elétrons por moléculas lineares e não-lineares, por meio de programas específicos.

5.2 Determinação dos Fatores do Potencial Direto e de Troca - CI

Para realizar o estudo do espalhamento de elétron por moléculas utilizando o método de Interação de Configurações (CI) na descrição do alvo, mostramos no capítulo anterior a necessidade do cálculo dos fatores $f(i, j)$ do potencial direto, e $g(i, j)$ do potencial de troca:

$$f(i, j) = (C_0^* C_0 + C_0^* C_a^r + C_0^* C_{ab}^{rs} + \dots + (C_a^r)^* C_0 + (C_a^r)^* C_a^r + (C_a^r)^* C_{ab}^{rs} + \dots + (C_{ab}^{rs})^* C_0 + (C_{ab}^{rs})^* C_a^r + (C_{ab}^{rs})^* C_{ab}^{rs} + \dots)_{ij}, \quad (5.1)$$

e

$$g(i, j) = -f(i, j), \quad (5.2)$$

em que i e j são os índices que representam os spins-orbitais moleculares.

Para calcular estes fatores para cada par de spin-orbital molecular, após obtermos suas expressões gerais, desenvolvemos um código computacional na linguagem de programação FORTRAN, que utiliza como dados de entrada os coeficientes da expansão da função de onda CI e os determinantes de Slater de referência e excitados (excitações simples e duplas). Esses dados foram extraídos do arquivo de saída do programa GAMESS [79].

O programa que desenvolvemos utiliza as regras de Condon-Slater [50] e calcula cada parcela das expressões (5.1) e (5.2) determinando, assim, os fatores a serem multiplicados às integrais dos potenciais direto e de troca, equações (4.49) e (4.48), respectivamente.

Uma vez determinados os fatores, modificamos o conjunto de programas SVIM (não-linear) para incluí-los e, assim, realizar a descrição do espalhamento com função de onda obtida via método CI. Na sequência apresentaremos, para moléculas lineares e não-lineares,

os nossos resultados para as DCS usando os métodos HFR e CI, e outros resultados disponíveis na literatura.

5.3 Moléculas Lineares

Dentro de nosso programa de estudo de espalhamento elástico de elétrons por moléculas realizamos cálculos com as moléculas lineares OCS , C_3 e HCN , para quais obtivemos as seções de choque diferenciais; a análise destes resultados encontra-se nas próximas subseções.

5.3.1 Espalhamento Elástico $e^- - OCS$

A molécula de Sulfeto de Carbonila (OCS) apresenta grupo de simetria $C_{\infty v}$, possui 30 elétrons e momento de dipolo 0,715 D [81]. Ela é uma molécula que vem despertando grande interesse científico devido à sua aplicabilidade na astrofísica e nos estudos atmosféricos [53, 54, 82, 83, 84], além de cumprir papel importante no ciclo global do enxofre [85, 86].

Em nossos cálculos utilizamos a base atômica DZV, com a molécula neutra, na geometria de equilíbrio $R_{S-C} = 1,56 \text{ \AA}$ e $R_{C-O} = 1,16 \text{ \AA}$ [87], e com estrutura molecular representada na figura 5.1. A energia total da molécula, calculada com os dois métodos em estrutura eletrônica, encontra-se na tabela 5.1. Nos cálculos com o SVIM utilizamos como conjunto de funções-base inicial, R_0 , os dados apresentados na tabela 5.2, com as funções radiais sendo gaussianas cartesianas.

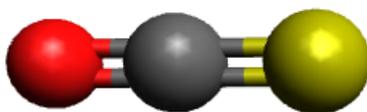


Figura 5.1: Representação da estrutura molecular do OCS (oxigênio em vermelho, carbono em cinza e o enxofre em amarelo).

Base	$E_{HF}(ua)$	$E_{CI}(ua)$
DZV (10s5p)/[3s2p]	-510,174	-510,485

Tabela 5.1 - Energia total para molécula OCS .

Simetria	Tipos de Funções	Expoentes
σ	S	8,0; 4,0; 2,0; 1,0; 0,5; 0,2
	Z	4,0; 2,0; 1,0; 0,3
π	X	8,0; 4,0; 2,0; 1,0; 0,5; 0,2
	XZ	4,0; 2,0; 1,0; 0,3
Outras Simetrias	XY	8,0; 4,0; 2,0; 1,0; 0,5; 0,2

Tabela 5.2 - Conjunto de funções-base inicial, R_0 , de espalhamento para molécula *OCS*.

Na expansão em ondas parciais, para o potencial estático-troca e funções do alvo, utilizamos $l_{máx} = 40$. Para as funções de espalhamento e matrizes K foram usados $l_{máx} = 20$ e $M_{máx} = 10$ (simetrias do contínuo). As normalizações dos orbitais moleculares, em geral, foram da ordem de $\cong 0,999$, e a convergência do processo iterativo realizado com o SVIM foi atingida com nove iterações.

Nas figuras 5.2 a 5.5 encontram-se nossos resultados de seção de choque diferencial usando HFR e CI no espalhamento elástico para energias do elétron incidente de 2, 4, 5 e 8 elétron-volts (eV) no nível estático-troca (sem inclusão de potencial modelo de correlação-polarização e outras aproximações adicionais), dados experimentais de Sohn *et al* [15] e Murai *et al* [88], e resultados teóricos de Michelin *et al* [35] que usaram o SVIM combinado com a aproximação de onda distorcida e um potencial óptico complexo consistindo de contribuições estático-troca, correlação-polarização mais contribuições de absorção (para energias abaixo do limiar de ionização o efeito de absorção não é calculado), e Bettega *et al* [36] que empregaram o método multicanal de Schwinger com pseudopotenciais na aproximação estático-troca mais polarização. Para melhor comparação entre os nossos resultados e os dados da literatura, analisaremos os gráficos das DCS na faixa angular de 20° a 180° . Deve-se notar que, para pequenos ângulos, seria necessário incluir a expansão de Born.

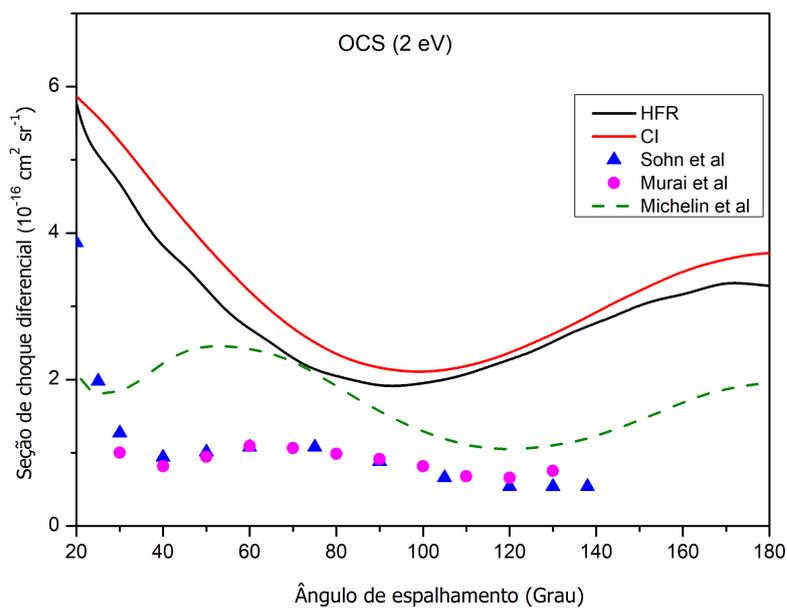


Figura 5.2: DCS do processo $e^- - OCS$ calculada com os métodos HFR e CI. Dados experimentais de W. Sohn *et al* [15] e H. Murai *et al* [88], e teóricos de S. E. Michelin *et al* [35], para energia do elétron incidente de 2 eV.

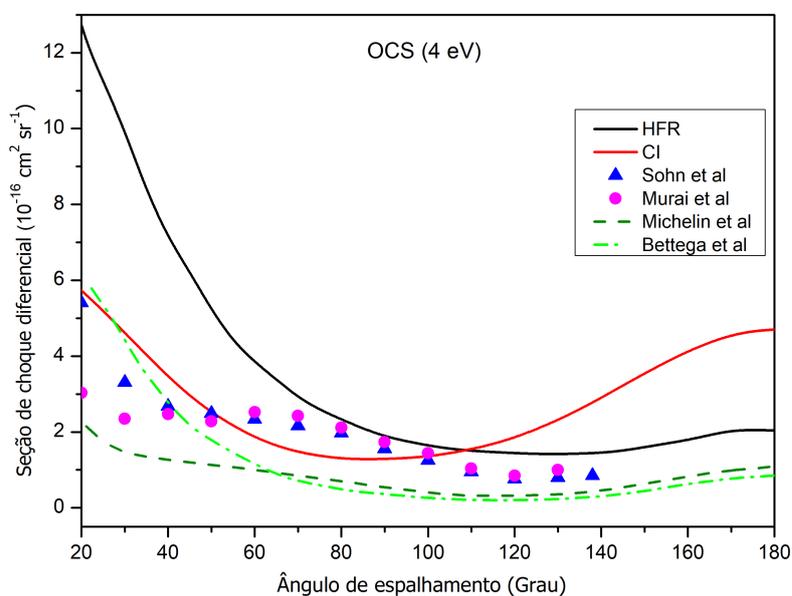


Figura 5.3: DCS do processo $e^- - OCS$ calculada com os métodos HFR e CI. Dados experimentais de W. Sohn *et al* [15] e H. Murai *et al* [88], e teóricos de S. E. Michelin *et al* [35] e Bettega *et al* [36], para energia do elétron incidente de 4 eV.

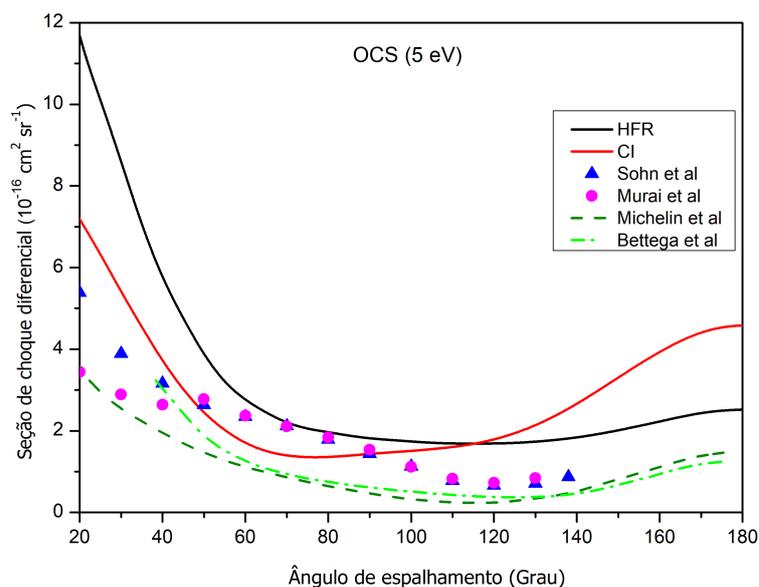


Figura 5.4: DCS do processo $e^- - OCS$ calculada com os métodos HFR e CI. Dados experimentais de W. Sohn *et al* [15] e H. Murai *et al* [88], e teóricos de S. E. Michelin *et al* [35] e Bettega *et al* [36], para energia do elétron incidente de 5 eV.

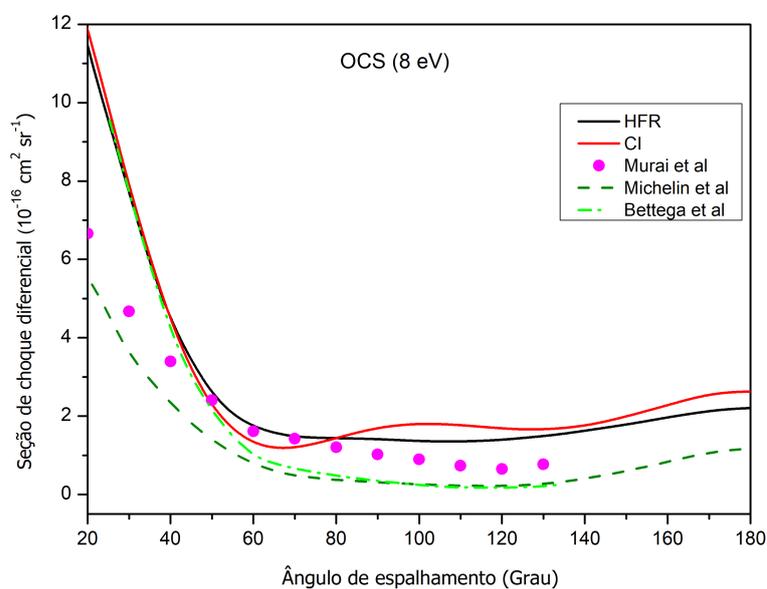


Figura 5.5: DCS do processo $e^- - OCS$ calculada com os métodos HFR e CI. Dados experimentais de H. Murai *et al* [88], e teóricos de S. E. Michelin *et al* [35] e Bettega *et al* [36], para energia do elétron incidente de 8 eV.

Realizando a análise dos nossos resultados de DCS, para a energia do elétron incidente de 2 eV, verificamos que qualitativamente as curvas com HFR e CI estão em concordância entre si para toda a faixa angular, e concordam qualitativamente com os resultados de Michelin *et al* [35] para a faixa angular entre 80° e 180°. É importante mencionar que para essa molécula o comportamento da DCS em energias mais baixas é influenciado por várias ressonâncias que foram reveladas em estudos anteriores [36, 88, 89]. No caso de espalhamento em torno de 1–3 eV, a ressonância de forma contribui para a DCS elástica via aprisionamento do elétron incidente em um orbital π^* , o que pode ter influenciado nos resultados [88].

Nos gráficos de energia do elétron incidente de 4 e 5 eV percebe-se que, para ângulos entre 20° e 110°, diferente do que ocorreu para 2 eV, a curva com o CI apresenta valores de DCS menores quando comparados com os resultados obtidos com HFR e mais próximos dos resultados teóricos de Michelin *et al* [35] e Bettega *et al* [36], que utilizam função de onda HFR, porém, adicionam potencial de correlação-polarização que recupera parte dos efeitos de correlação; isto pode ser devido ao fato de que a função CI descreve melhor a correlação eletrônica que a função HFR. Para ângulos maiores que 110°, a curva com o CI possui valores de DCS mais altos quando comparados com os dados teóricos e experimentais. Nota-se, em geral, que os resultados obtidos com o CI na faixa angular de 50° a 110° apresentam boa concordância com os dados experimentais de Sohn *et al* [15] e Murai *et al* [88].

Considerando a energia do elétron incidente igual a 8 eV nota-se, de forma geral, que há uma boa concordância qualitativa e quantitativa entre os nossos resultados e o resultado experimental, notando que para a curva com o CI há um mínimo mais pronunciado por volta de 60°. Quando comparamos nossos resultados com os obtidos por Michelin *et al* [35] e Bettega *et al* [36], nossos dados possuem valores de DCS maiores. Aqui, é importante mencionar que com o aumento da energia do elétron incidente os diferentes resultados teóricos tendem a se aproximar dos dados experimentais; isso pode estar associado aos detalhes do potencial de interação utilizado e à menor influência da correlação eletrônica, tendo em vista que o alvo fica menos tempo exposto à influência do elétron incidente.

5.3.2 Espalhamento Elástico $e^- - C_3$

O trímero de carbono, C_3 , apresenta grupo de simetria $D_{\infty h}$, possui 18 elétrons e não apresenta momento de dipolo. Esse radical orgânico é quimicamente instável e reativo, ocorrendo geralmente como produto intermediário de reações químicas. Ele está presente em nuvens estelares e caudas de cometas e também possui um papel importante na combustão química tendo em vista que, ao se aquecer o grafite até cerca de 3000 K, 70% do carbono está na forma de C_3 [41, 55].

O caráter altamente reativo do C_3 impede a realização de análises experimentais. Apesar de uma série de investigações teóricas terem sido realizadas para obter mais informações sobre esta molécula, poucos estudos estão disponíveis para espalhamento elástico $e^- - C_3$. Para a DCS elástica na faixa de energia estudada nesse trabalho foram encontrados apenas os resultados teóricos obtidos por Munjal e Baluja [41].

Em nossos cálculos utilizamos a base atômica DZV, com a molécula neutra, na geometria de equilíbrio $R_{C_3-C_1} = 1,277 \text{ \AA}$ e $R_{C_1-C_2} = 1,277 \text{ \AA}$ [87], e com estrutura molecular representada na figura 5.6. A energia total da molécula, calculada com os dois métodos em estrutura eletrônica, encontra-se na tabela 5.3. Nos cálculos com o SVIM utilizamos como conjunto de funções-base inicial, R_0 , os dados apresentados na tabela 5.4, com as funções radiais sendo gaussianas cartesianas.



Figura 5.6: Representação da estrutura molecular do C_3 .

Base	$E_{HF}(ua)$	$E_{CI}(ua)$
DZV (10s5p)/[3s2p]	-113,322	-113,536

Tabela 5.3 - Energia total para molécula C_3 .

Simetria	Tipos de Funções	Expoentes
σ	S	8,0; 4,0; 2,0; 1,0; 0,5; 0,2
	Z	8,0; 4,0; 2,0; 1,0; 0,3
π	X	18,0; 9,0; 5,0; 2,5; 1,2; 0,6; 0,2
	XZ	2,0; 1,0; 0,5
Outras Simetrias	XY	5,0; 2,5; 1,2; 0,6; 0,2 (C1)
		4,0; 2,0; 1,0; 0,5; 0,2 (C2 e C3)

Tabela 5.4 - Conjunto de funções-base inicial, R_0 , de espalhamento para a molécula C_3 .

Na expansão em ondas parciais, para o potencial estático-troca e funções do alvo, utilizamos $l_{máx} = 40$. Para as funções de espalhamento e matrizes K foram usados $l_{máx} = 20$ e $M_{máx} = 10$ (simetrias do contínuo). As normalizações dos orbitais moleculares, em geral, foram da ordem de $\cong 0,999$, e a convergência do processo iterativo realizado com o SVIM foi atingida com cinco iterações.

Nas figuras 5.7 a 5.10 encontram-se nossos resultados de seção de choque diferencial usando HFR e CI no espalhamento elástico para energias do elétron incidente de: 2,5; 5; 7 e 7,5 eV no nível estático-troca (sem inclusão de potencial modelo de correlação-polarização e outras aproximações adicionais), e os resultados teóricos de Munjal e Baluja [41] realizados usando o Método da Matriz R (os cálculos para seção de choque integral elástica na aproximação estático-troca, realizados por esses autores, mostraram a existência de uma estrutura de ressonância ao redor de 7,5 eV).

De forma similar à análise do espalhamento elástico $e^- - OCS$, para melhor comparação entre os nossos resultados e os dados da literatura, analisaremos os gráficos das DCS na faixa angular de 20° a 180° .

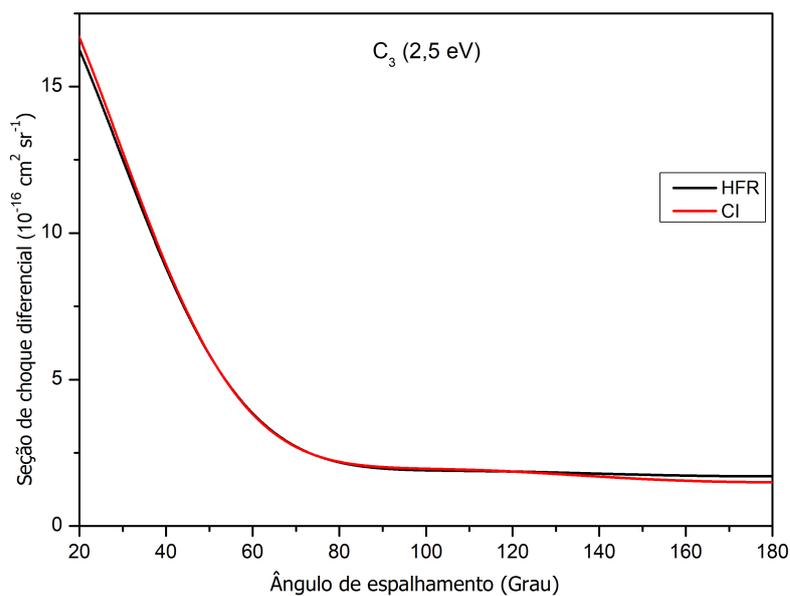


Figura 5.7: DCS do processo $e^- - C_3$ calculada com os métodos HFR e CI, para energia do elétron incidente de 2,5 eV.

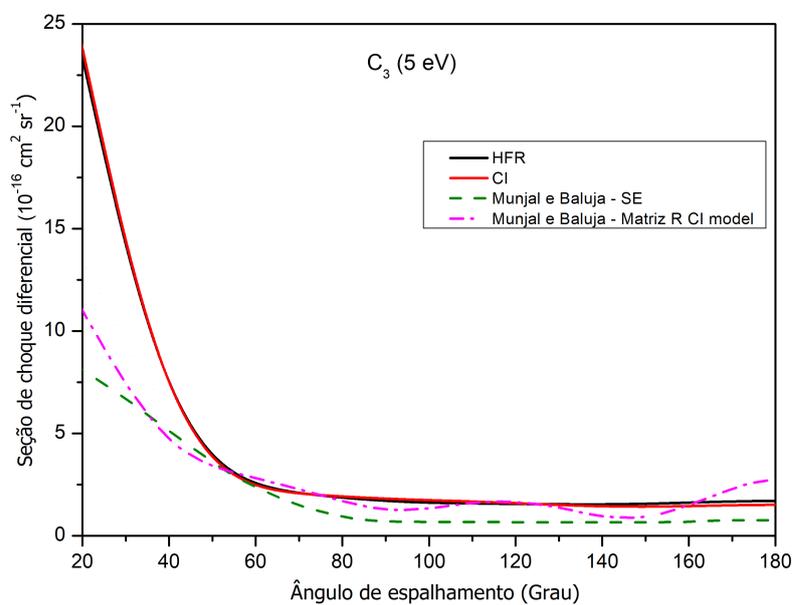


Figura 5.8: DCS do processo $e^- - C_3$ calculada com os métodos HFR e CI. Dados teóricos de H. Munjal e K. L. Baluja [41], para energia do elétron incidente de 5 eV.

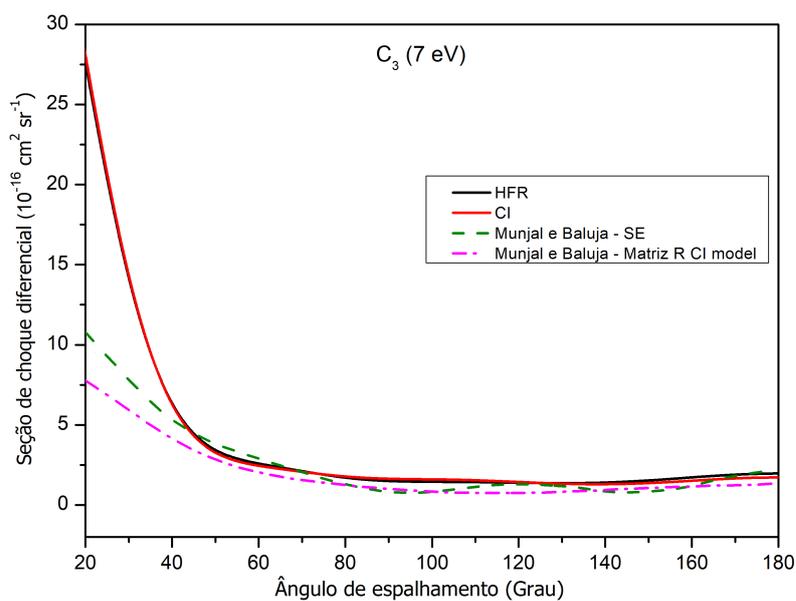


Figura 5.9: DCS do processo $e^- - C_3$ calculada com os métodos HFR e CI. Dados teóricos de H. Munjal e K. L. Baluja [41], para energia do elétron incidente de 7 eV.

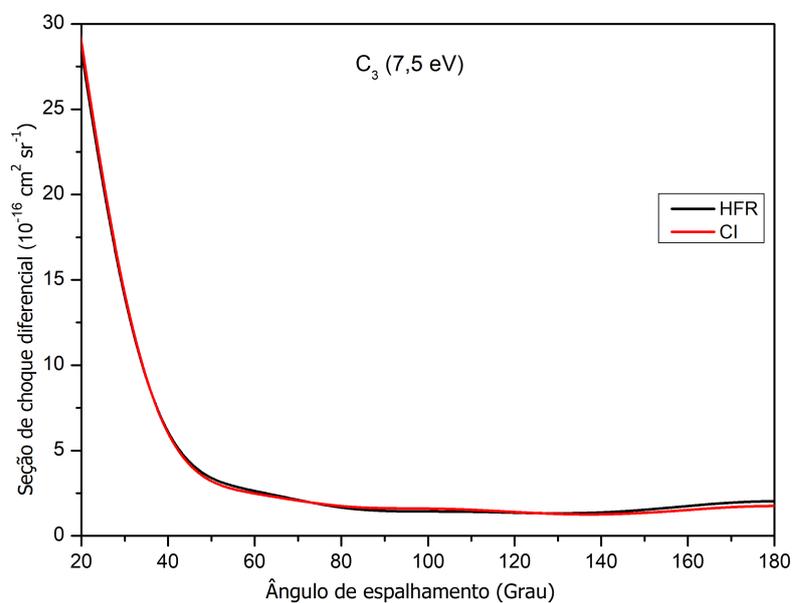


Figura 5.10: DCS do processo $e^- - C_3$ calculada com os métodos HFR e CI, para energia do elétron incidente de 7,5 eV.

Os nossos resultados revelam que as curvas obtidas com os métodos HFR e CI não mudam o seu comportamento qualitativo e quantitativo, mostrando apenas uma discreta diferença quantitativa para ângulos superiores a 150° , exceto para 5 eV. Em geral, nossos resultados possuem uma boa concordância qualitativa com os resultados obtidos por Munjal e Baluja [41].

5.3.3 Espalhamento Elástico $e^- - HCN$

O cianeto de hidrogênio, HCN , apresenta grupo de simetria $C_{\infty v}$, possui 14 elétrons e momento de dipolo 2,98 D [90]. O HCN apresenta um isômero, HNC , e os dois estão entre as moléculas orgânicas mais abundantes no espaço, presentes em regiões interestelares, galáxias e cometas [42, 56].

Em nossos cálculos utilizamos a base atômica DZV, com a molécula neutra, na geometria de equilíbrio $R_{N-C} = 1,156 \text{ \AA}$ e $R_{C-H} = 1,064 \text{ \AA}$ [87], e com estrutura molecular representada na figura 5.11. A energia total da molécula, calculada com os dois métodos em estrutura eletrônica, encontra-se na tabela 5.5. Nos cálculos com o SVIM utilizamos como conjunto de funções-base inicial, R_0 , os mesmos dados utilizados para a molécula C_3 apresentados na tabela 5.4, com as funções radiais sendo gaussianas cartesianas.

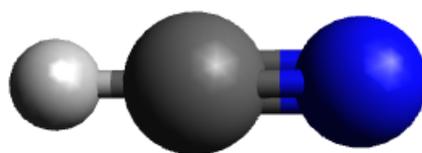


Figura 5.11: Representação da estrutura molecular do HCN (hidrogênio em cinza-claro, carbono em cinza e o nitrogênio em azul).

Base	$E_{HF}(ua)$	$E_{CI}(ua)$
DZV (10s5p)/[3s2p]	-92,837	-93,031

Tabela 5.5 - Energia total para molécula HCN .

Na expansão em ondas parciais, para o potencial estático-troca e funções do alvo, utilizamos $l_{máx} = 40$. Para as funções de espalhamento e matrizes K foram usados $l_{máx} =$

20 e $M_{máx} = 10$ (simetrias do contínuo). As normalizações dos orbitais moleculares, em geral, foram da ordem de $\cong 0,999$, e a convergência do processo iterativo realizado com o SVIM foi atingida com cinco iterações.

Nas figuras 5.12 a 5.15 encontram-se nossos resultados de seção de choque diferencial usando HFR e CI no espalhamento elástico para energias do elétron incidente de 3, 5, 7 e 11,6 elétron-volts (eV) no nível estático-troca (sem inclusão de potencial modelo de correlação-polarização e outras aproximações adicionais), dados experimentais de Srivastava *et al* [16] e resultados teóricos de Sanz *et al* [43] que usaram o método computacional ePOLYSCAT ignorando as excitações rotacionais e vibracionais, e Faure *et al* [42] que empregaram o método da matriz R combinado com a aproximação de rotação adiabática dos núcleos (*adiabatic-nuclei-rotation*, ANR). Para melhor comparação entre os nossos resultados e os dados da literatura, analisaremos os gráficos das DCS na faixa angular de 20° a 180°.

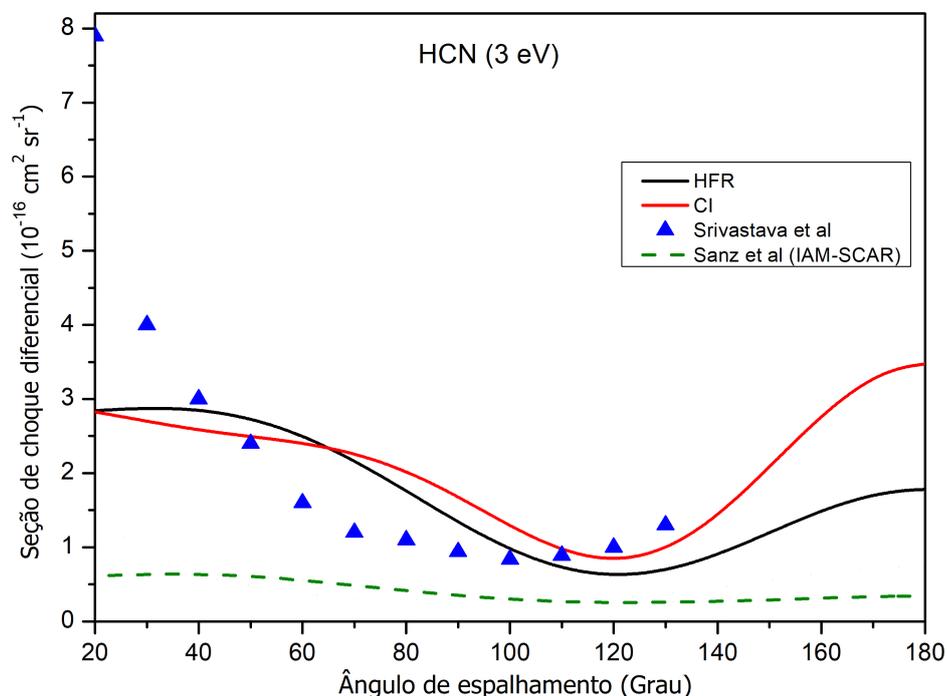


Figura 5.12: DCS do processo $e^- - HCN$ calculada com os métodos HFR e CI. Dados experimentais de Srivastava *et al* [16], e teóricos de Sanz *et al* [43], para energia do elétron incidente de 3 eV.

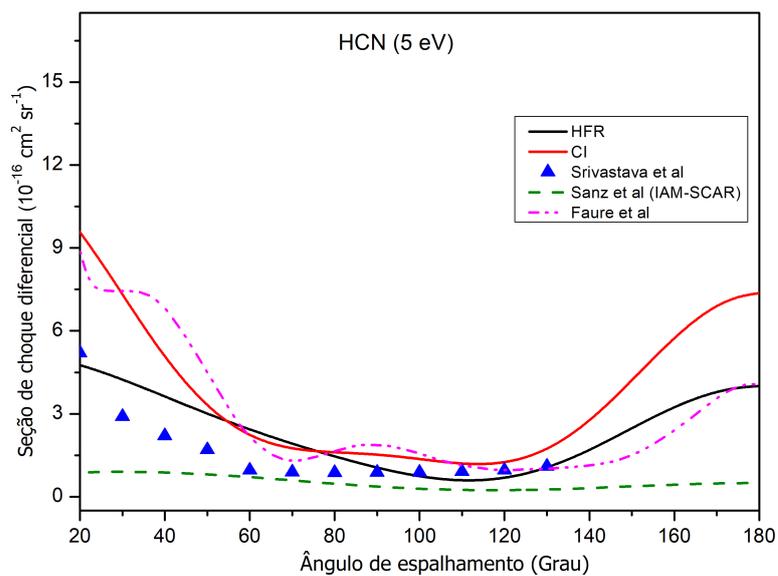


Figura 5.13: DCS do processo $e^- - \text{HCN}$ calculada com os métodos HFR e CI. Dados experimentais de Srivastava *et al* [16], e teóricos de Sanz *et al* [43] e Faure *et al* [42], para energia do elétron incidente de 5 eV.

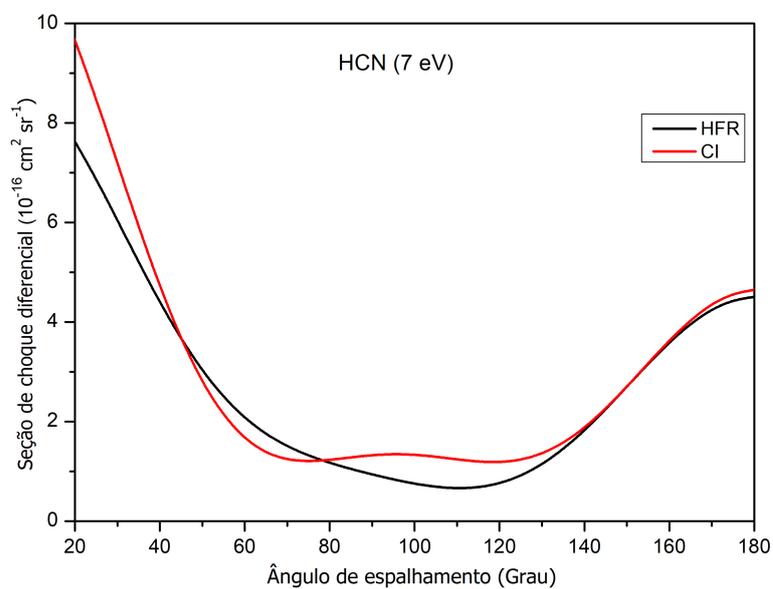


Figura 5.14: DCS do processo $e^- - \text{HCN}$ calculada com os métodos HFR e CI, para energia do elétron incidente de 7 eV.

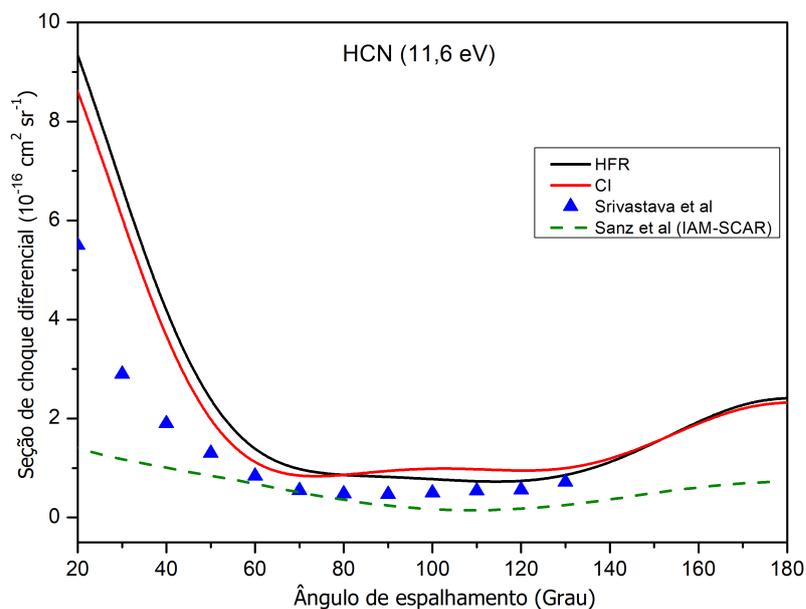


Figura 5.15: DCS do processo $e^- - \text{HCN}$ calculada com os métodos HFR e CI. Dados experimentais de Srivastava *et al* [16], e teóricos de Sanz *et al* [43], para energia do elétron incidente de 11,6 eV.

Como mostrado nas figuras 5.12 a 5.15 nossas curvas com HFR e CI possuem picos acentuados para pequenos ângulos de espalhamento ($\theta < 60^\circ$); isso está de acordo com o exposto por Sanz *et al* [43], que afirma que a distribuição angular dos elétrons espalhados por uma molécula polar, como a *HCN*, possui um forte pico na direção de pequenos ângulos. Além disso, para ângulos superiores a 140° nossas curvas tendem a subir, o que concorda com a tendência dos dados experimentais de Srivastava *et al* [16] e Faure *et al* [42]. De forma geral, a análise dos nossos resultados mostra que as nossas curvas com HFR e CI concordam qualitativamente bem com os dados experimentais fornecidos por Srivastava *et al* [16], exceto para 3 eV.

Quantitativamente, para as mais baixas energias, nossos resultados não possuem uma boa concordância com os dados experimentais. Porém, isso pode estar associado ao fato de que em nossos cálculos não foram levados em consideração o movimento rotacional e a primeira aproximação de Born; isso pode levar a divergências nas DCS em baixas energias, para pequenos ângulos, em moléculas com razoável momento de dipolo como a *HCN* (2,98 D) [42, 43]. Cálculos de espalhamento de elétrons com moléculas polares são mais complexos do que com alvos apolares.

5.4 Moléculas Não-Lineares

Um dos objetivos de nosso trabalho é estender o método que utiliza funções de estado CI para a inclusão da correlação eletrônica no alvo para sistemas não-lineares, o que exige a adaptação dos programas usados para tais sistemas. Nesta seção apresentaremos os resultados obtidos com nossa extensão para as moléculas alvo não-lineares O_3 , SO_2 e CH_2N_2 .

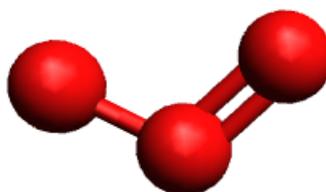
5.4.1 Espalhamento Elástico $e^- - O_3$

A molécula do ozônio, O_3 , apresenta grupo de simetria C_{2v} , possui 24 elétrons e momento de dipolo 0,53 D [91]. O ozônio é um poderoso oxidante utilizado como esterelizante hospitalar e desempenha um papel importante no controle da temperatura da atmosfera terrestre superior [92, 93]; além disso, ele é particularmente essencial para toda a vida no planeta Terra, uma vez que na estratosfera ele filtra a radiação ultravioleta que em excesso é biologicamente nociva [24]. Na troposfera, o ozônio se torna um poluente, pois é tóxico para plantas e animais e também é corrosivo para a maioria dos materiais [37]; desta forma, é importante termos compreensão das propriedades químicas e físicas dessa molécula, assim como das interações dela com outras moléculas, átomos e partículas elementares.

Em nossos cálculos utilizamos a base atômica DZV, com a molécula neutra, na geometria de equilíbrio com coordenadas cartesianas (x, y, z) dos átomos da molécula descritas na tabela 5.6 [87], e com estrutura molecular representada na figura 5.16. A energia total da molécula, calculada com os dois métodos em estrutura eletrônica, encontra-se na tabela 5.7. Nos cálculos com o SVIM utilizamos como conjunto de funções-base inicial, R_0 , os dados apresentados na tabela 5.8, com as funções radiais sendo gaussianas cartesianas.

Átomo	x (Å)	y (Å)	z (Å)
O	0,0000	0,0000	0,0000
O	1,0885	0,0000	0,6697
O	-1,0885	0,0000	0,6697

Tabela 5.6 - Coordenadas cartesianas (x, y, z) dos átomos da molécula O_3 [87].

Figura 5.16: Representação da estrutura molecular do O_3 .

Base	$E_{HF}(ua)$	$E_{CI}(ua)$
DZV (10s5p)/[3s2p]	-224,207	-224,580

Tabela 5.7 - Energia total para molécula O_3 .

Simetria	Tipos de Funções	Expoentes
A_1	S	8,0; 4,0; 2,0; 1,0; 0,5
	Z	8,0; 4,0; 2,0; 1,0; 0,5
	D_x^2, D_y^2 e D_z^2	0,2
A_2	XY	4,0; 2,0; 1,0; 0,5; 0,1
B_1	Y	8,0; 4,0; 2,0; 1,0; 0,5
	YZ	2,0; 1,0; 0,5; 0,1
B_2	X	8,0; 4,0; 2,0; 1,0; 0,5
	XZ	2,0; 1,0; 0,5; 0,1

Tabela 5.8 - Conjunto de funções-base inicial, R_0 , de espalhamento para a molécula O_3 .

Na expansão em ondas parciais, para o potencial estático-troca e funções do alvo, utilizamos $l_{máx} = 30$. Para as funções de espalhamento e matrizes K foram usados $l_{máx} = 20$ e quatro simetrias (A_1 , A_2 , B_1 e B_2). As normalizações dos orbitais moleculares, em geral, foram da ordem de $\cong 0,999$, e a convergência do processo iterativo realizado com o SVIM foi atingida com sete iterações.

Nas figuras 5.17 a 5.21 encontram-se nossos resultados de seção de choque diferencial usando HFR e CI no espalhamento elástico para energias do elétron incidente de 3, 4, 7 e 10 elétron-volts (eV) no nível estático-troca (sem inclusão de potencial modelo de correlação-polarização e outras aproximações adicionais), dados experimentais de Shyn e

Sweeney [17], Ono *et al* [93] e Allan *et al* [18], e resultados teóricos de: Gianturco *et al* [37] que fizeram cálculos que incluem efeitos de correlação-polarização e adicionaram correções para lidar com moléculas polares (aproximação de Born); Gupta e Baluja [24] que usaram o método da matriz R com potencial modelo de correlação-polarização e aproximação de Born; Lee *et al* [94] que empregaram o SVIM dentro da aproximação estático-troca com uso da aproximação de Born; Sarpal *et al* [95] que usaram o método da matriz R no nível estático-troca mais polarização; Okamoto e Itikawa [96] que calcularam as DCS no nível estático-troca mais polarização e aproximação de Born. Inicialmente apresentamos o gráfico da DCS para 3 eV para faixa angular de 0° a 180°, e depois, para melhor comparação entre os nossos resultados e os dados da literatura, analisaremos todos gráficos das DCS na faixa angular de 5° a 180°.

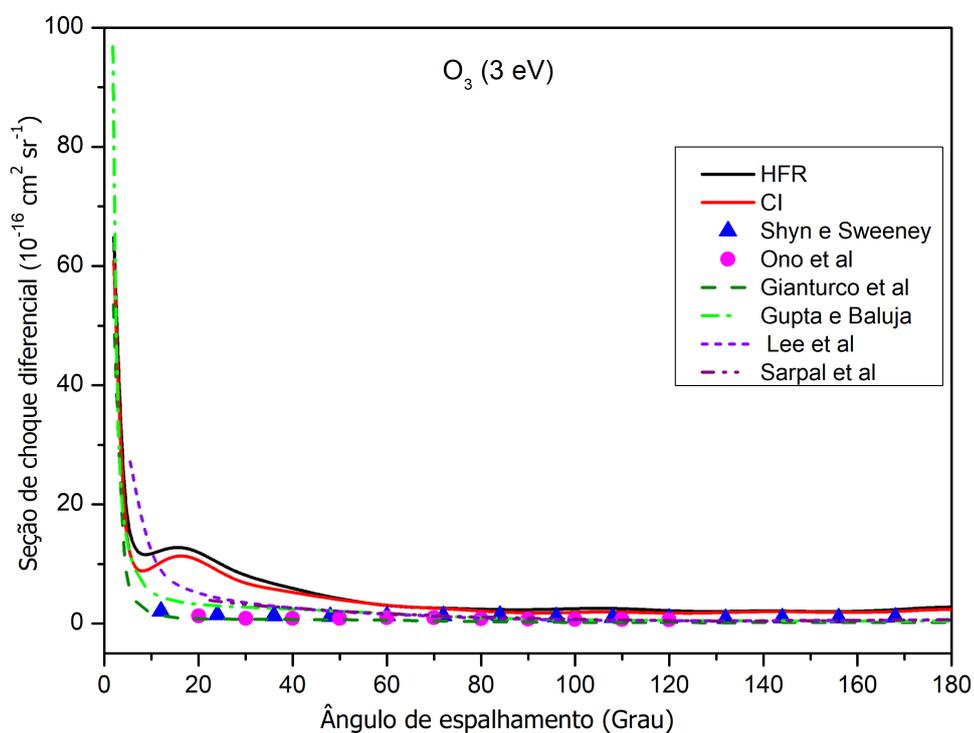


Figura 5.17: DCS do processo $e^- - O_3$ calculada com os métodos HFR e CI. Dados experimentais de Shyn e Sweeney [17] e Ono *et al* [93], e teóricos de Gianturco *et al* [37], Gupta e Baluja [24], Lee *et al* [94] e Sarpal *et al* [95], para energia do elétron incidente de 3 eV (0° a 180°).

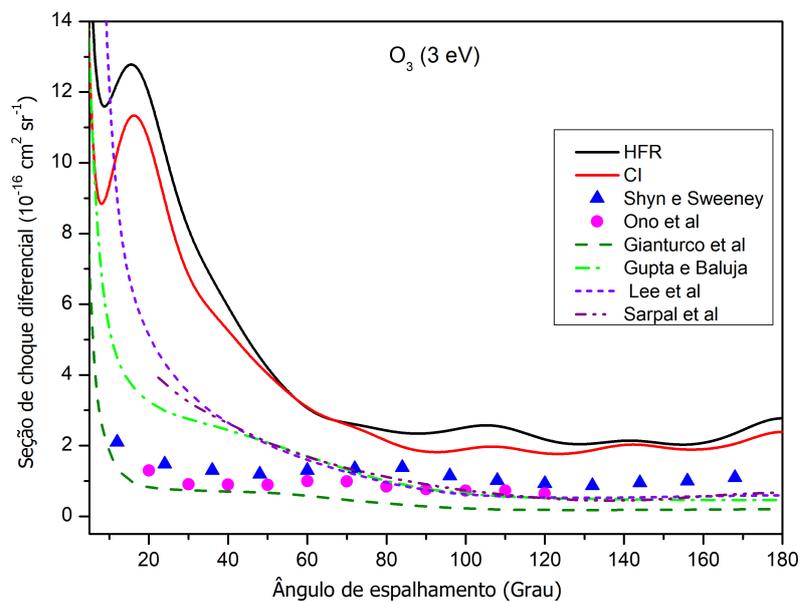


Figura 5.18: DCS do processo $e^- - O_3$ calculada com os métodos HFR e CI. Dados experimentais de Shyn e Sweeney [17] e Ono *et al* [93], e teóricos de Gianturco *et al* [37], Gupta e Baluja [24], Lee *et al* [94] e Sarpal *et al* [95], para energia do elétron incidente de 3 eV.

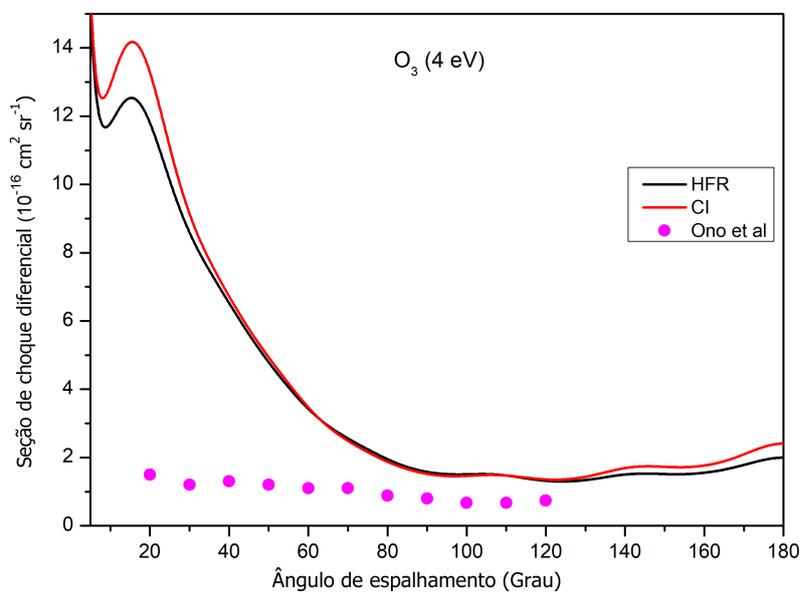


Figura 5.19: DCS do processo $e^- - O_3$ calculada com os métodos HFR e CI. Dados experimentais de Ono *et al* [93], para energia do elétron incidente de 4 eV.

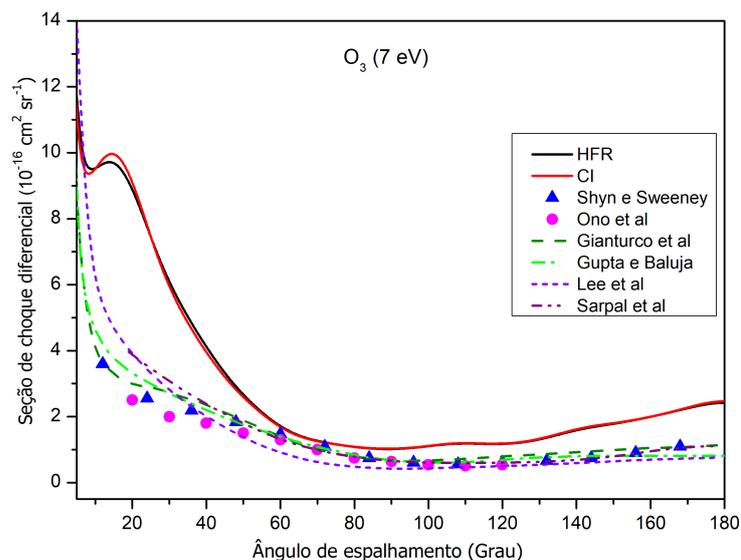


Figura 5.20: DCS do processo $e^- - O_3$ calculada com os métodos HFR e CI. Dados experimentais de Shyn e Sweeney [17] e Ono *et al* [93], e teóricos de Gianturco *et al* [37], Gupta e Baluja [24], Lee *et al* [94] e Sarpal *et al* [95], para energia do elétron incidente de 7 eV.

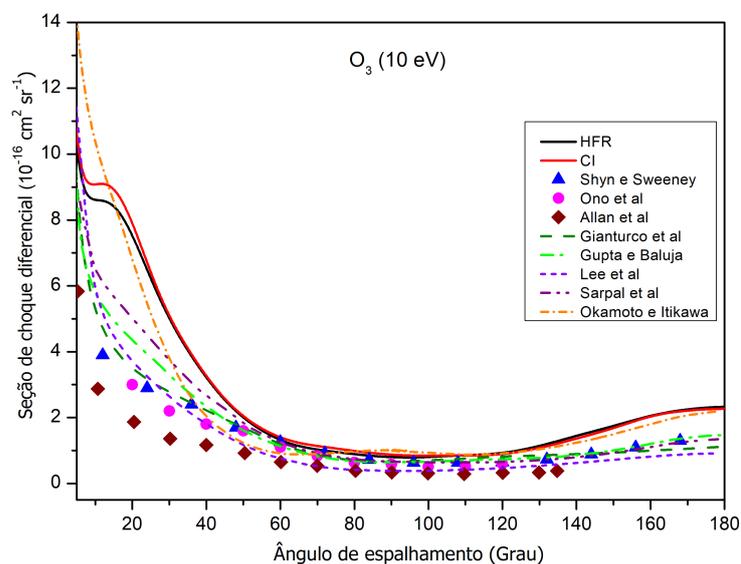


Figura 5.21: DCS do processo $e^- - O_3$ calculada com os métodos HFR e CI. Dados experimentais de Shyn e Sweeney [17], Ono *et al* [93] e Allan *et al* [18], e teóricos de Gianturco *et al* [37], Gupta e Baluja [24], Lee *et al* [94], Sarpal *et al* [95] e Okamoto e Itikawa [96], para energia do elétron incidente de 10 eV.

Pela figura 5.17 percebemos que nossas DCS para energia do elétron incidente de 3 eV obtidas com os métodos HFR e CI divergem na direção de pequenos ângulos, mas esse fato já é esperado para espalhamento de elétrons por moléculas polares na aproximação de núcleos fixos [24, 94, 96]. Essa divergência se repetiu para todas as outras energias do elétron incidente e ficou restrita à região até 5° , assim como nos resultados de Okamoto e Itikawa [96], que concluíram que isso significa que a interação dipolo é relativamente fraca no caso do O_3 .

Nas figuras 5.18 a 5.21 optamos por apresentar os nossos resultados a partir de 5° para facilitar a comparação com os resultados experimentais e teóricos disponíveis na literatura. Da análise gráfica das nossas figuras temos que, qualitativamente, as curvas obtidas com os métodos HFR e CI estão em concordância entre si. De forma geral, excetuando a existência do segundo pico por volta de 20° , devido ao valor de l usado e que pode ser corrigido incluindo a correção de Born, nossas DCS reproduzem bem o comportamento qualitativo dos dados experimentais e se assemelham qualitativamente aos resultados teóricos da literatura sendo a diferença devido a efeitos de polarização.

Os valores das DCS obtidas com o HFR e o CI concordam qualitativamente em toda a extensão angular e diferem quantitativamente para baixos ângulos e para ângulos mais elevados, principalmente para as energias de 3 e 4 eV, sendo que para a energia de 3 eV a curva com o CI se aproxima melhor dos dados experimentais e resultados teóricos; para as demais energias o desempenho dos dois métodos pode ser considerado semelhante, com os valores das nossas DCS superestimados em relação aos dados experimentais e teóricos encontrados na literatura.

5.4.2 Espalhamento Elástico $e^- - SO_2$

A molécula do dióxido de enxofre, SO_2 , apresenta grupo de simetria C_{2v} , possui 32 elétrons e momento de dipolo de 1,63 D [97]. O SO_2 é um poluente com concentrações crescentes na atmosfera terrestre, em grande parte decorrentes da queima de combustíveis fósseis [57] mas, além da atmosfera terrestre, ele está presente na atmosfera de Júpiter e Vênus [38]. Na indústria ele é utilizado como catalisador em diversos processos de polimerização e na otimização das propriedades de baterias de lítio [98, 99, 100].

Em nossos cálculos, HFR e CI, utilizamos a base atômica DZV, com a molécula neutra, na geometria de equilíbrio com coordenadas cartesianas (x, y, z) dos átomos da molécula

descritas na tabela 5.9 [87], e com estrutura molecular representada na figura 5.22. A energia total da molécula, calculada com os dois métodos em estrutura eletrônica, encontra-se na tabela 5.10. Nos cálculos com o SVIM utilizamos como conjunto de funções-base inicial, R_0 , os dados apresentados na tabela 5.11, com as funções radiais sendo gaussianas cartesianas.

Átomo	x (Å)	y (Å)	z (Å)
S	0,0000	0,0000	0,0000
O	1,2371	0,0000	0,7215
O	-1,2371	0,0000	0,7215

Tabela 5.9 - Coordenadas cartesianas (x, y, z) dos átomos da molécula SO_2 [87].

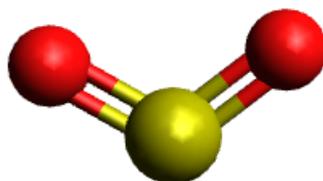


Figura 5.22: Representação da estrutura molecular do SO_2 (enxofre em amarelo e o oxigênio em vermelho).

Base	$E_{HF}(ua)$	$E_{CI}(ua)$
DZV (10s5p)/[3s2p]	-546,955	-547,317

Tabela 5.10 - Energia total para molécula SO_2 .

Na expansão em ondas parciais, para o potencial estático-troca e funções do alvo, utilizamos $l_{máx} = 30$. Para as funções de espalhamento e matrizes K foram usados $l_{máx} = 20$ e quatro simetrias (A_1 , A_2 , B_1 e B_2). As normalizações dos orbitais moleculares, em geral, foram da ordem de $\cong 0,999$, e a convergência do processo iterativo realizado com o SVIM foi atingida com sete iterações.

Simetria	Tipos de Funções	Expoentes
$A_1(S)$	S	32,0; 16,0; 8,0; 4,0; 2,0; 1,0; 0,5; 0,1
	Z	8,0; 4,0; 2,0; 1,0; 0,5; 0,1
	D_z^2	4,0; 2,0; 1,0; 0,5
$A_1(O)$	S	8,0; 4,0; 2,0; 1,0; 0,5
	Z	8,0; 4,0; 2,0; 1,0; 0,5
	D_x^2, D_y^2 e D_z^2	0,2
$A_2(S)$	XY	8,0; 4,0; 2,0; 1,0; 0,5
$A_2(O)$	XY	4,0; 2,0; 1,0; 0,5; 0,1
$B_1(S)$	Y	16,0; 8,0; 4,0; 2,0; 1,0; 0,5; 0,1
	YZ	8,0; 4,0; 2,0; 1,0; 0,5
$B_1(O)$	Y	8,0; 4,0; 2,0; 1,0; 0,5
	YZ	2,0; 1,0; 0,5; 0,1
$B_2(S)$	X	16,0; 8,0; 4,0; 2,0; 1,0; 0,5; 0,1
	XZ	8,0; 4,0; 2,0; 1,0; 0,5
$B_2(O)$	X	8,0; 4,0; 2,0; 1,0; 0,5
	XZ	2,0; 1,0; 0,5; 0,1

Tabela 5.11 - Conjunto de funções-base inicial, R_0 , de espalhamento para a molécula SO_2 .

Nas figuras 5.23 a 5.27 encontram-se nossos resultados de seção de choque diferencial usando HFR e CI no espalhamento elástico para energias do elétron incidente de: 2; 3,4; 5 e 10 elétron-volts (eV) no nível estático-troca (sem inclusão de potencial modelo de correlação-polarização e outras aproximações adicionais), os resultados experimentais de Gulley e Buckman [97] e os de Trajmar e Shyn [101], e os dados teóricos de Natalense *et al* [38] que usaram o método multicanal de Schwinger com pseudopotenciais e incluíram a primeira aproximação de Born para descrever a influência do momento de dipolo molecular permanente nas seções de choque de espalhamento. Similar ao tratamento da molécula O_3 , inicialmente apresentamos o gráfico da DCS para 2 eV para a faixa angular de 0° a 180° , e depois, para melhor comparação entre os nossos resultados e os dados da literatura, analisaremos todos gráficos das DCS na faixa angular de 5° a 180° .

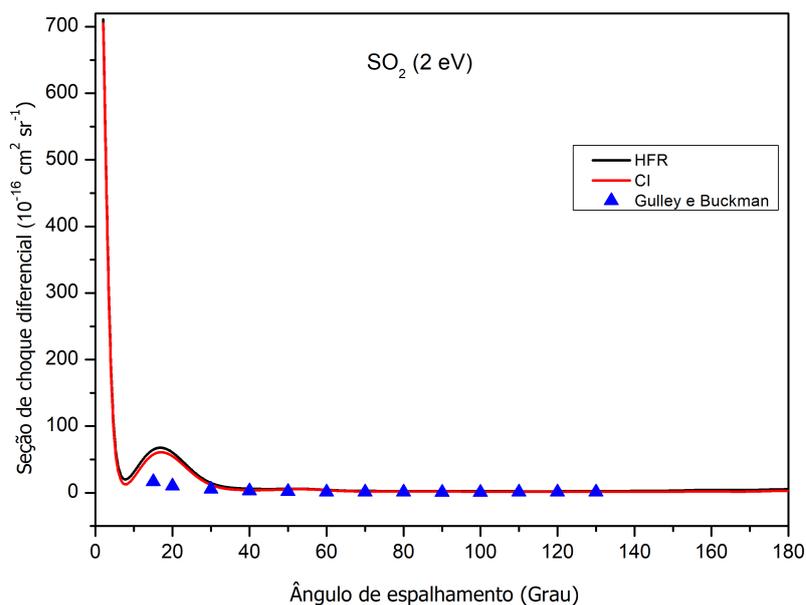


Figura 5.23: DCS do processo $e^- - \text{SO}_2$ calculada com os métodos HFR e CI. Dados experimentais de Gulley e Buckman [97], para energia do elétron incidente de 2 eV (0° a 180°).

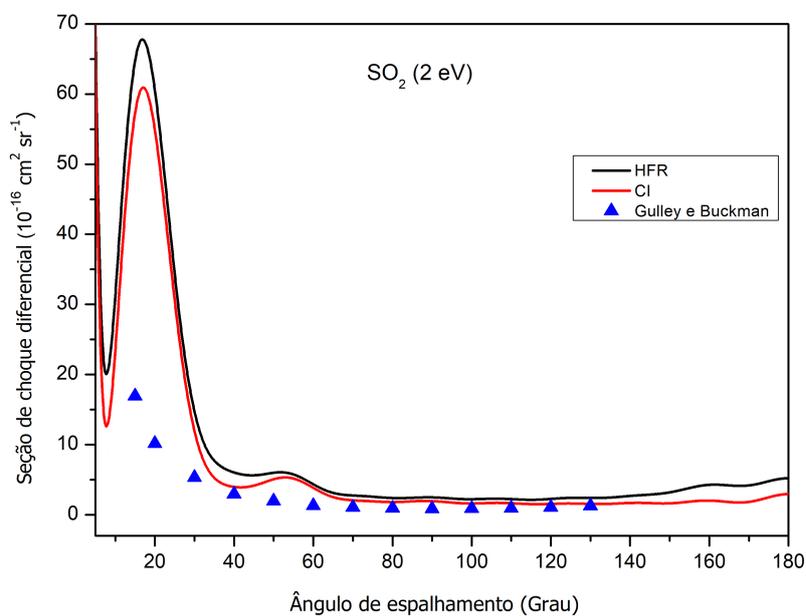


Figura 5.24: DCS do processo $e^- - \text{SO}_2$ calculada com os métodos HFR e CI. Dados experimentais de Gulley e Buckman [97], para energia do elétron incidente de 2 eV.

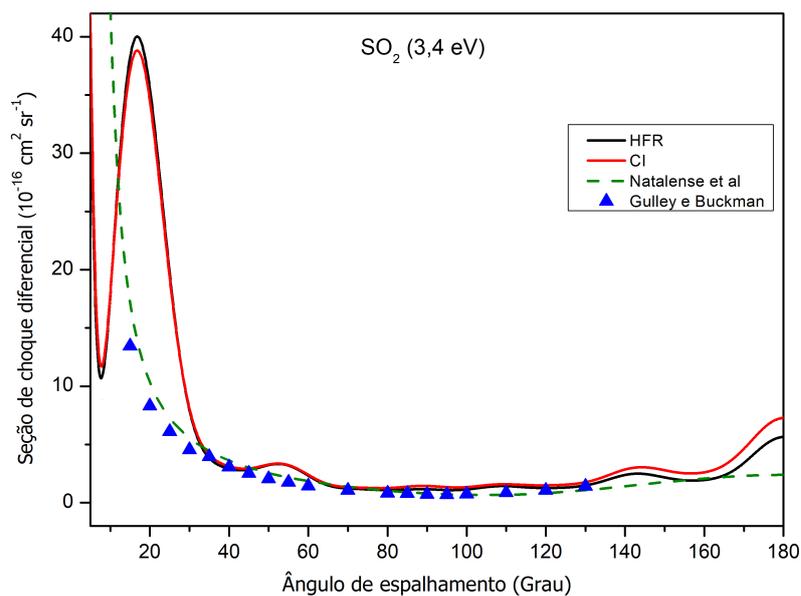


Figura 5.25: DCS do processo $e^- - SO_2$ calculada com os métodos HFR e CI. Dados experimentais de Gulley e Buckman [97], e teóricos de Natalense *et al* [38], para energia do elétron incidente de 3,4 eV.

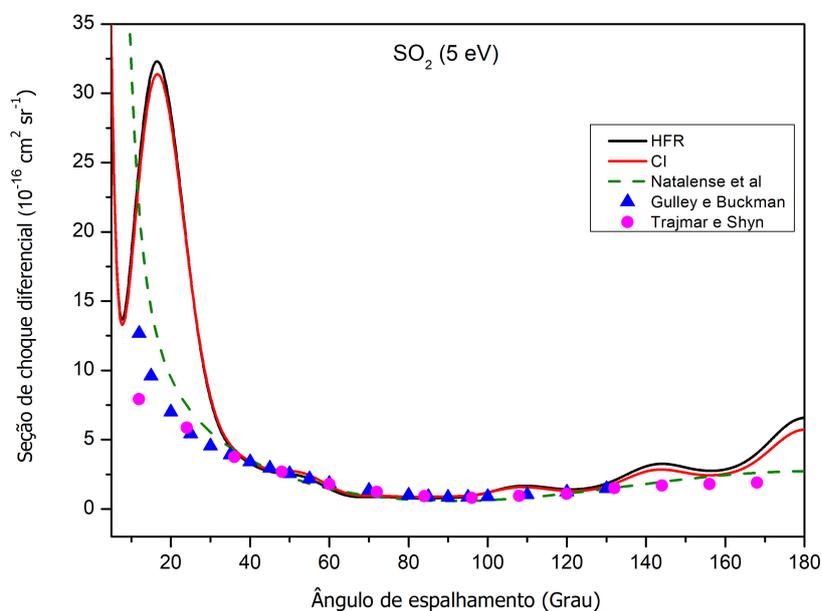


Figura 5.26: DCS do processo $e^- - SO_2$ calculada com os métodos HFR e CI. Dados experimentais de Gulley e Buckman [97] e Trajmar e Shyn [101], e teóricos de Natalense *et al* [38], para energia do elétron incidente de 5 eV.

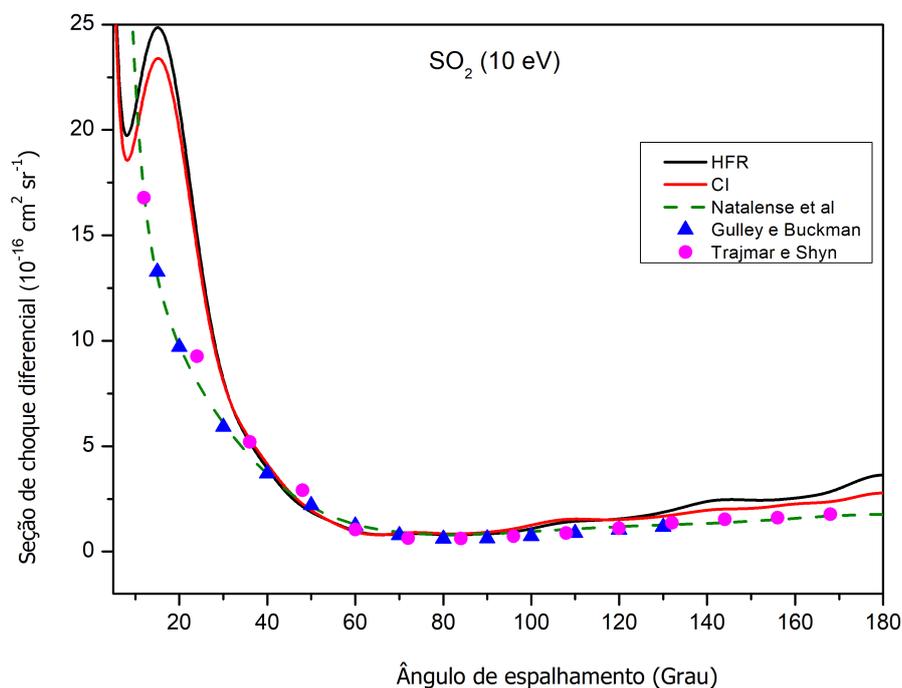


Figura 5.27: DCS do processo $e^- - SO_2$ calculada com os métodos HFR e CI. Dados experimentais de Gulley e Buckman [97] e Trajmar e Shyn [101], e teóricos de Natalense *et al* [38], para energia do elétron incidente de 10 eV.

As figuras 5.23 a 5.27 mostram, em geral, o mesmo comportamento dos nossos resultados de DCS encontrados para outras moléculas polares, como a molécula tratada na seção anterior (O_3): uma divergência na região de até 5° . Nota-se que a existência de um segundo pico por volta de 20° não aparece nos dados experimentais de Gulley e Buckman [97] e de Trajmar e Shyn [101], e nem nos resultados teóricos de Natalense *et al* [38]; isso pode ter ocorrido devido à falta da inclusão da primeira aproximação de Born em nossos resultados. Além disso, nossas curvas seguem com algumas oscilações para todas energias do elétron incidente. Temos ainda, que nossas DCS possuem valores maiores em relação aos dados da literatura (que incluem efeitos de polarização em seus resultados), sendo que os valores da DCS obtidos com o método HFR são em geral ligeiramente maiores que os obtidos com o método CI.

É importante ressaltar que o cálculo teórico [38] usado para comparação utilizou a primeira aproximação de Born para descrever a influência do potencial de dipolo produzido pelo momento de dipolo molecular, e nosso tratamento foi realizado sem essa inclusão.

Diferente do O_3 , que possui momento de dipolo de 0,53 D, essa molécula possui momento de dipolo relativamente alto (1,63 D) e não podemos afirmar que a influência do dipolo seja fraca para esse caso, por mais que a divergência também esteja confinada na região até 5° .

5.4.3 Espalhamento Elástico $e^- - CH_2N_2$

A molécula do diazometano, CH_2N_2 , apresenta grupo de simetria C_{2v} , possui 22 elétrons e momento de dipolo igual a 1,50 D [87]. O diazometano é um gás com uma ampla gama de utilidades em sínteses químicas, especialmente na metilação de ácidos e álcoois [58]. No entanto, é na formação de inibidores da protease do HIV que o diazometano encontrou sua maior utilidade industrial [59]; esse composto é carcinógeno, alérgico, volátil, altamente tóxico e o principal impedimento ao seu uso industrial é sua natureza altamente explosiva.

Não encontramos na literatura dados experimentais ou resultados teóricos envolvendo espalhamento de elétrons pelo diazometano. A ausência de dados experimentais envolvendo essa molécula pode ser atribuída, como já mencionado, ao seu caráter altamente reagente, volátil e explosivo. Nesse sentido, cálculos teóricos, como os que aqui serão apresentados, se tornam uma ferramenta indispensável para a produção de dados confiáveis, revelando-se uma alternativa viável à investigação experimental.

Em nossos cálculos utilizamos a base atômica DZV, com a molécula neutra, na geometria de equilíbrio com coordenadas cartesianas (x, y, z) dos átomos da molécula descritas na tabela 5.12 [87], e com estrutura molecular representada na figura 5.28. A energia total da molécula, calculada com os dois métodos em estrutura eletrônica, encontra-se na tabela 5.13. Nos cálculos com o SVIM utilizamos como conjunto de funções-base inicial, R_0 , os dados apresentados na tabela 5.14, com as funções radiais sendo gaussianas cartesianas.

Átomo	x (Å)	y (Å)	z (Å)
C	0,0000	0,0000	-1,1453
N	0,0000	0,0000	0,1547
N	0,0000	0,0000	1,2937
H	0,9578	0,0000	-1,6334
H	-0,9578	0,0000	-1,6334

Tabela 5.12 - Coordenadas cartesianas (x, y, z) dos átomos da molécula CH_2N_2 [87].

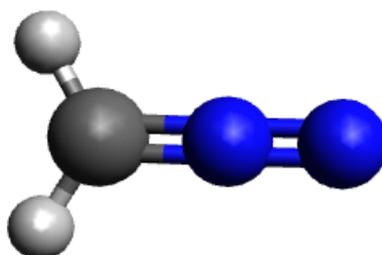


Figura 5.28: Representação da estrutura molecular do CH_2N_2 (hidrogênio em cinza-claro, carbono em cinza e o nitrogênio em azul).

Base	$E_{HF}(ua)$	$E_{CI}(ua)$
DZV (10s5p)/[3s2p]	-147,783	-148,074

Tabela 5.13 - Energia total para molécula CH_2N_2 .

Na expansão em ondas parciais, para o potencial estático-troca e funções do alvo, utilizamos $l_{máx} = 30$. Para as funções de espalhamento e matrizes K foram usados $l_{máx} = 20$ e quatro simetrias (A_1 , A_2 , B_1 e B_2). As normalizações dos orbitais moleculares, em geral, foram da ordem de $\cong 0,999$, e a convergência do processo iterativo realizado com o SVIM foi atingida com sete iterações.

Nas figuras 5.29 a 5.32 encontram-se nossos resultados de seção de choque diferencial usando HFR e CI no espalhamento elástico para energias do elétron incidente de 2, 5, 7 e 10 elétron-volts (eV) no nível estático-troca, sem inclusão de potencial modelo de correlação-polarização e outras aproximações adicionais.

Simetria	Tipos de Funções	Expoentes
$A_1(C)$	S	16,0; 8,0; 4,0; 2,0; 1,0; 0,5; 0,1
	Z	4,0; 2,0; 1,0; 0,5; 0,1
	D_z^2	0,5
$A_1(N)$	S	4,5; 1,5; 0,5; 0,01
	Z	1,5; 0,5
	D_z^2	0,8
$A_1(N)$	S	4,5; 1,5; 0,5
	Z	1,5; 0,5
	D_z^2	1,0
$A_1(H)$	S	2,0; 1,0; 0,5
	Z	1,0; 1,0; 0,5
$A_2(C)$	XY	4,0; 2,0; 1,0; 0,5
$A_2(N)$	XY	3,0; 1,0
$A_2(N)$	XY	3,0; 1,0; 0,3
$A_2(H)$	Y	1,2; 0,4; 0,1
$B_1(C)$	Y	16,0; 8,0; 4,0; 2,0; 1,0; 0,5; 0,01
	YZ	4,0; 2,0; 1,0; 0,5
$B_1(N)$	Y	13,5; 4,5; 1,5; 0,5; 0,01
	YZ	3,0; 1,0
$B_1(N)$	Y	13,5; 4,5; 1,5; 0,5; 0,01
	YZ	3,0; 1,0; 0,3
$B_1(H)$	Y	2,0; 1,0; 0,5
$B_2(C)$	X	16,0; 8,0; 4,0; 2,0; 1,0; 0,5; 0,01
	XZ	4,0; 2,0; 1,0; 0,5
$B_2(N)$	X	13,5; 4,5; 1,5; 0,5; 0,01
	XZ	3,0; 1,0
$B_2(N)$	X	13,5; 4,5; 1,5; 0,5; 0,01
	XZ	3,0; 1,0; 0,3
$B_2(H)$	X	2,0; 1,0; 0,5
	XZ	0,2

Tabela 5.14 - Conjunto de funções-base inicial, R_0 , de espalhamento para a molécula CH_2N_2 .

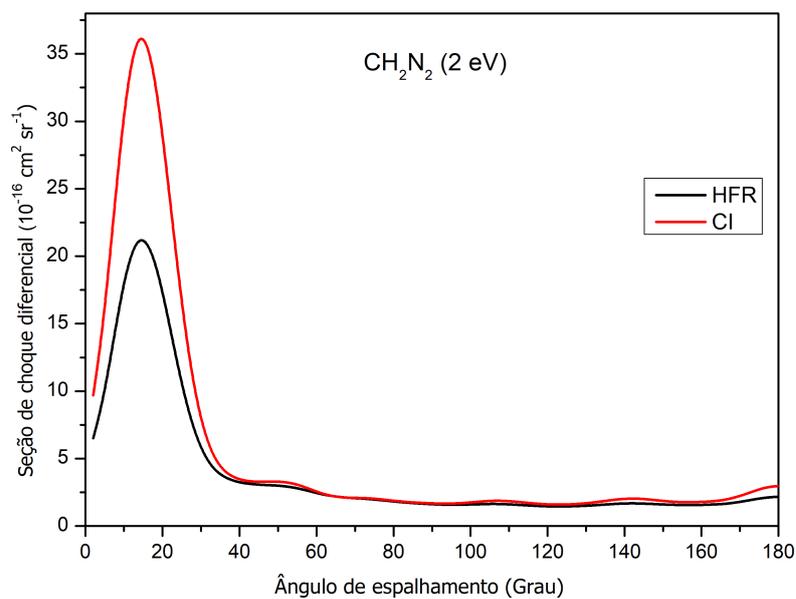


Figura 5.29: DCS do processo $e^- - CH_2N_2$ calculada com os métodos HFR e CI, para energia do elétron incidente de 2 eV.

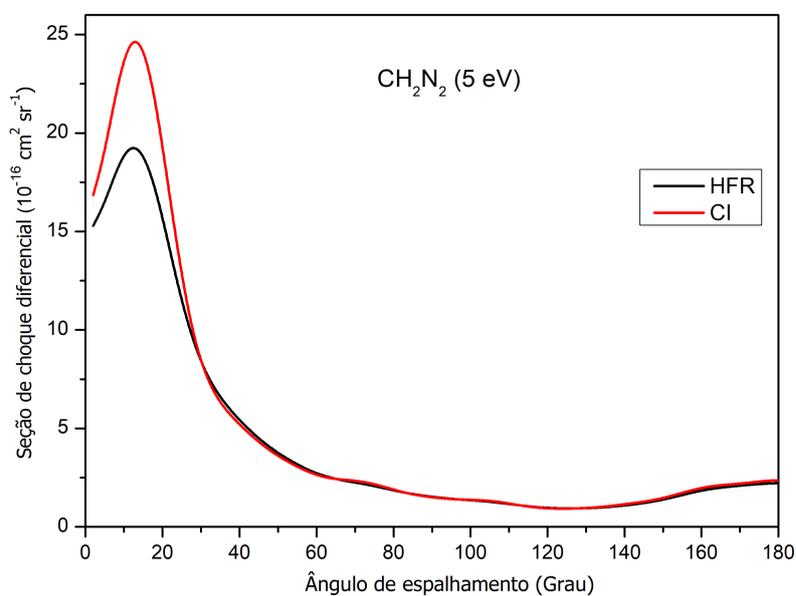


Figura 5.30: DCS do processo $e^- - CH_2N_2$ calculada com os métodos HFR e CI, para energia do elétron incidente de 5 eV.

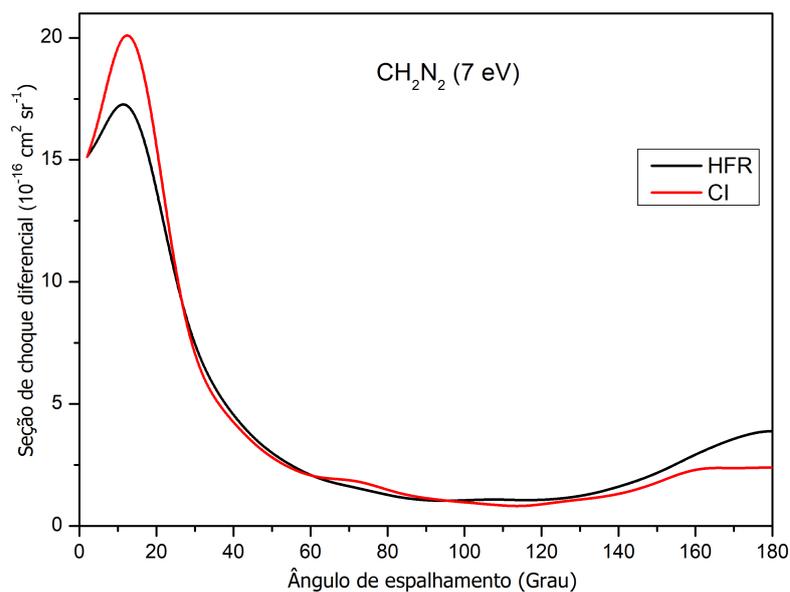


Figura 5.31: DCS do processo $e^- - CH_2N_2$ calculada com os métodos HFR e CI, para energia do elétron incidente de 7 eV.

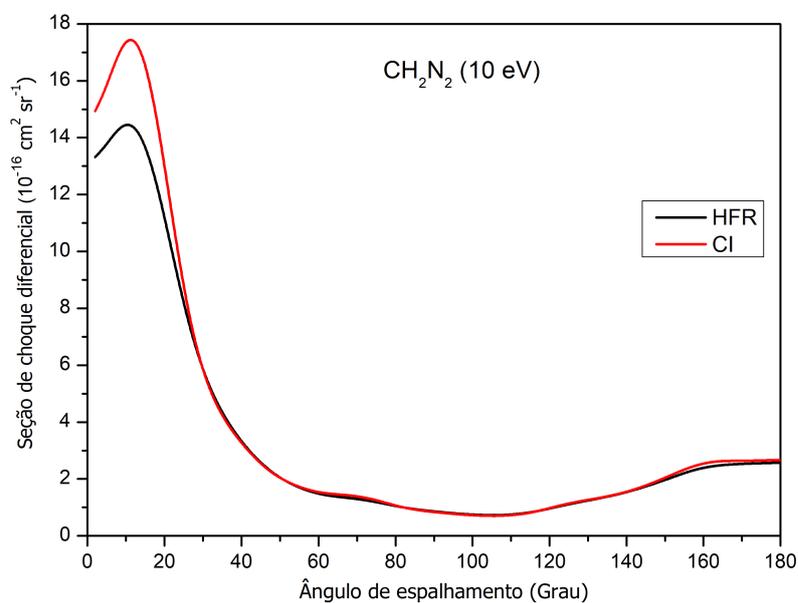


Figura 5.32: DCS do processo $e^- - CH_2N_2$ calculada com os métodos HFR e CI, para energia do elétron incidente de 10 eV.

A partir da observação dos nossos resultados nota-se uma concordância qualitativa entre os resultados da DCS obtidos com a base atômica DZV para os métodos HFR e CI na descrição do alvo. Quanto à análise quantitativa, para ângulos em torno de 30° a curva obtida com o CI tem um maior pico em relação à obtida com o HFR, enquanto para o restante da faixa angular há igualdade entre a DCS obtida com os dois métodos, exceto para 7 eV, em que para ângulos superiores a 140° os valores da DCS diferem mais.

Conclusões e Perspectivas

Tendo em vista que a falta da inclusão da correlação eletrônica da molécula alvo é um fator que pode estar associado às discrepâncias existentes entre resultados teóricos e experimentais da DCS dos processos colisionais envolvendo elétrons de baixas energias e moléculas, um tema de interesse é o estudo do processo de espalhamento elástico de elétrons por moléculas realizando a inclusão da correlação eletrônica no alvo a partir do uso de funções de estado CI. O uso de funções CI para descrever a molécula alvo já havia sido realizado por nosso grupo de pesquisa para tratar moléculas lineares [20, 21, 22, 23, 34, 49, 52]. Na perspectiva de incluir as moléculas não-lineares, propusemos neste trabalho desenvolver a teoria e adaptar os programas usados no estudo de moléculas não-lineares para realizar os cálculos com a inclusão da correlação eletrônica via CI. Neste contexto, foi necessário obter os fatores que dão as contribuições de cada par de estados no cálculo do potencial estático-troca e adaptar os programas para a sua inclusão.

Os cálculos foram realizados dentro da aproximação de núcleos fixos no estado fundamental das moléculas. Usamos o Método Variacional Iterativo de Schwinger (SVIM) para resolver o problema do espalhamento e determinar a Seção de Choque Diferencial no nível Estático-Troca (SE - *Static Exchange*), sem a inclusão de efeitos de polarização ou de aproximações usadas frequentemente para tratar os efeitos decorrentes do potencial de dipolo permanente das moléculas. Como sistemas de estudo escolhemos as moléculas lineares *OCS*, *C₃* e *HCN*, e as moléculas não-lineares *O₃*, *SO₂* e *CH₂N₂*, na faixa de energia do elétron incidente entre 2 e 11,6 eV.

Para os sistemas lineares, nossos resultados utilizando a descrição do alvo com os métodos HFR e CI, em geral, quando comparados com os demais dados presentes na literatura tiveram boa concordância qualitativa, e quantitativamente os valores das nossas

DCS estão superestimados. Tratando-se ainda de uma análise quantitativa, temos que para a molécula *OCS* os valores das DCS obtidas com o método CI foram maiores que as do método HFR, principalmente para ângulos maiores que 120° ; para a molécula C_3 não houve diferença significativa entre os resultados CI e HFR e, quanto à molécula *HCN*, em média, os valores das DCS obtidas com o método CI foram maiores que os do método HFR.

No que diz respeito à análise das moléculas não-lineares, as nossas DCS reproduziram o comportamento geral esperado para moléculas polares na aproximação de núcleos fixos: aumento abrupto na direção de pequenos ângulos. Nossos resultados, quando comparados com dados da literatura, continuaram tendo uma boa concordância qualitativa, embora para as moléculas de O_3 e SO_2 pequenas oscilações tenham surgido nas curvas. Quantitativamente, os valores das nossas DCS obtidas com os métodos HFR e CI estão superestimados em relação aos demais dados experimentais e teóricos. Ainda dentro da análise quantitativa, nota-se que a inclusão da correlação eletrônica afeta a DCS mais para pequenos ângulos e que, para a faixa dos demais valores de ângulos, para as moléculas estudadas, o efeito da correlação eletrônica não se mostra tão significativo.

A análise dos nossos resultados mostra que obtivemos êxito na extensão do método que utiliza funções de estado CI para a inclusão da correlação eletrônica no alvo para sistemas não-lineares. Embora as descrições realizadas com HFR e CI tenham gerado resultados similares para os sistemas moleculares estudados, o método CI se mostrou uma ferramenta bem-sucedida para reproduzir e analisar observações experimentais em energias mais baixas, não apenas para colisões de elétron-moléculas lineares, mas também para os casos elétron-moléculas não lineares.

Para trabalhos futuros, pretendemos ampliar o estudo para moléculas maiores e de camada aberta, fazer a inclusão de potenciais modelos de correlação-polarização, assim como implementar a aproximação de Born, realizar estudo com bases atômicas mais amplas, e incluir excitações de ordem superior às duplas no cálculo CI.

Apêndice

Métodos Hartree-Fock e Hartree-Fock-Roothaan

Um dos métodos aproximados mais utilizados para a determinação das soluções da equação de Schrödinger eletrônica é o método Hartree-Fock. Este método busca uma solução para o estado fundamental de um sistema a partir do determinante de Slater [73].

Neste método escreveremos a função de onda antissimétrica do sistema eletrônico como uma combinação de funções, que apresentam informações tanto de spin quanto espaciais de um único elétron. Sendo assim, podemos escrever a função de onda como:

$$|\Phi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \psi_a(1) & \psi_b(1) & \cdots & \psi_k(1) \\ \psi_a(2) & \psi_b(2) & \cdots & \psi_k(2) \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ \psi_a(N) & \psi_b(N) & \cdots & \psi_k(N) \end{bmatrix} \quad (\text{A.1})$$

ou na forma,

$$|\Phi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\{\psi_a(1)\psi_b(2), \dots, \psi_k(N)\}. \quad (\text{A.2})$$

Em (A.1), $1/\sqrt{N!}$ é a constante de normalização da função Φ , e os ψ , são funções de spin-orbital molecular definidas como $\psi_i(\mu) = \psi_i(q^\mu) = \varphi_i(x^\mu, y^\mu, z^\mu)\zeta(S^\mu) = \varphi_i(\mu)\zeta(\mu)$ com $\zeta(S^\mu) = \alpha(\mu)$ ou $\zeta(S^\mu) = \beta(\mu)$ [64]. Como iremos trabalhar com sistemas de camada fechada (spin orbitais duplamente ocupados, número de elétrons de spin α igual ao número de elétrons de spin β), teremos:

$$\begin{cases} \psi_{2i-1}(\mu) = \varphi_i(\mu)\alpha \\ \psi_{2i}(\mu) = \varphi_i(\mu)\beta \end{cases} \quad i = 1, 2, \dots, n = N/2. \quad (\text{A.3})$$

A melhor aproximação nessa forma monodeterminantal será obtida através da escolha das melhores funções de spin-orbital molecular do determinante de Slater. Utilizaremos o

princípio variacional como método para essa escolha. Pelo método variacional o melhor conjunto de funções de spin-orbitais é aquele que conduz ao mínimo do valor esperado do operador hamiltoniano. Sendo assim, devemos minimizar o funcional energia:

$$E = \frac{\int \Phi^* \hat{H}_{ele} \Phi d\tau}{\int \Phi^* \Phi d\tau} = E[\Phi], \quad (\text{A.4})$$

com $\int \Phi^* \Phi d\tau = 1$, Φ dado por (A.1), e o hamiltoniano eletrônico dado por:

$$\hat{H}_{ele} = - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (\text{A.5})$$

Impondo a restrição de ortonormalidade aos orbitais moleculares, temos:

$$\int \varphi_i^*(\mu) \varphi_j(\mu) d\tau_\mu = \delta_{ij}. \quad (\text{A.6})$$

Fazendo o desenvolvimento da equação (A.4) e utilizando (A.5), para sistemas de camada fechada, chega-se a:

$$E = 2 \sum_i h(i) + \sum_{i,j} (2J_{ij} - K_{ij}), \quad (\text{A.7})$$

em que i e j indicam o estado eletrônico,

$$h_i = \int \varphi_i^*(\mu) \hat{h}(\mu) \varphi_i(\mu) d\tau_\mu \quad (\text{A.8})$$

com

$$\hat{h}(\mu) = -\frac{\nabla_\mu^2}{2} - \sum_A \frac{1}{r_{\mu A}}. \quad (\text{A.9})$$

Na equação anterior o primeiro termo representa a energia cinética do elétron μ , e o segundo termo representa a energia coulombiana entre o elétron μ e o núcleo A. Em (A.7), J_{ij} e K_{ij} representam respectivamente as integrais de Coulomb e de troca (exchange) que envolvem dois elétrons, dadas por:

$$J_{ij} = \int \int \varphi_i^*(\mu) \varphi_j^*(\nu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \varphi_i(\mu) \varphi_j(\nu) d\tau_\mu d\tau_\nu, \quad (\text{A.10})$$

$$K_{ij} = \int \int \varphi_i^*(\mu) \varphi_j^*(\nu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \varphi_j(\mu) \varphi_i(\nu) d\tau_\mu d\tau_\nu. \quad (\text{A.11})$$

Fazendo pequenas variações infinitesimais e arbitrárias nos orbitais moleculares ($\delta\varphi_i$), temos:

$$\delta E = 2 \sum_i \delta h(i) + \sum_{i,j} (2\delta J_{ij} - \delta K_{ij}), \quad (\text{A.12})$$

ou na forma,

$$\begin{aligned} \delta E = & 2 \sum_i \int (\delta\varphi_i^*) \hat{h} \varphi_i d\tau_{\mu\nu} + 2 \sum_i \int \varphi_i^* \hat{h} (\delta\varphi_i) d\tau_{\mu\nu} \\ & + \sum_{i,j} \left\{ \int (\delta\varphi_i^*) (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \varphi_i d\tau_{\mu\nu} + \int (\delta\varphi_j^*) (2\hat{J}_i - \hat{K}_i) \varphi_j d\tau_{\mu\nu} \right\} \\ & + \sum_{i,j} \left\{ \int \varphi_i^* (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) (\delta\varphi_i) d\tau_{\mu\nu} + \int \varphi_j^* (2\hat{J}_i - \hat{K}_i) (\delta\varphi_j) d\tau_{\mu\nu} \right\}. \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

Realizando a soma sobre i e j verifica-se que as duas expressões entre chaves fornecem o mesmo resultado, e com o uso da propriedade de hermiticidade de \hat{h} , \hat{J}_i e \hat{K}_i , podemos escrever:

$$\begin{aligned} \delta E = & 2 \sum_i \int (\delta\varphi_i^*) \left\{ \hat{h} + \sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right\} \varphi_i d\tau_{\mu\nu} \\ & + 2 \sum_i \int (\delta\varphi_i) \left\{ \hat{h}^* + \sum_j (2\hat{J}_j^* - \hat{K}_j^*) \right\} \varphi_i^* d\tau_{\mu\nu}. \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

Pela relação de ortonormalidade dos orbitais moleculares (A.6), teremos uma restrição sobre os $\delta\varphi_i$ que será:

$$\int (\delta\varphi_i^*) \varphi_j d\tau_{\mu\nu} + \int (\delta\varphi_j) \varphi_i^* d\tau_{\mu\nu} = 0. \quad (\text{A.15})$$

De acordo com o método variacional, para que E seja um extremo torna-se necessário que $\delta E = 0$, para uma escolha dos $\delta\varphi_i$ que seja compatível com a restrição anterior (A.15). Para determinar tal condição introduziremos o método dos multiplicadores de Lagrange, multiplicando a equação (A.15) por um fator a ser determinado ($-2\epsilon_{ji}$) e adicionando a δE chega-se a:

$$\begin{aligned} \delta E' = & 2 \sum_i \int (\delta\varphi_i^*) \left[\left\{ \hat{h} + \sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right\} \varphi_i - \sum_j \varphi_j \epsilon_{ji} \right] d\tau_{\mu\nu} \\ & + 2 \sum_i \int (\delta\varphi_i) \left[\left\{ \hat{h}^* + \sum_j (2\hat{J}_j^* - \hat{K}_j^*) \right\} \varphi_i^* - \sum_j \varphi_j^* \epsilon_{ij} \right] d\tau_{\mu\nu}, \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

e fazendo $\delta E' = 0$, obtém-se:

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

e

$$\left\{ \hat{h}^* + \sum_j (2\hat{J}_j^* - \hat{K}_j^*) \right\} \varphi_i^* = \sum_j \varphi_j^* \epsilon_{ij}. \quad (\text{A.18})$$

De posse do complexo conjugado de (A.18) e subtraindo a equação (A.17), teremos [64]:

$$\sum_j \varphi_j (\epsilon_{ji} - \epsilon_{ij}^*) = 0, \quad (\text{A.19})$$

e sendo os φ_j linearmente independentes, segue

$$\epsilon_{ji} = \epsilon_{ij}^*. \quad (\text{A.20})$$

Sendo assim, a matriz dos multiplicadores de lagrange, $\bar{\epsilon} = [\epsilon_{ij}]$, é hermitiana, o que mostra a equivalência entre as expressões (A.17) e (A.18) e nos permite definir o operador de Fock, \hat{F} , como:

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_i (2\hat{J}_i - \hat{K}_i) \quad (\text{A.21})$$

em que,

$$\hat{J}_i \varphi(\mu) = \left(\int \frac{\varphi_i^*(\nu) \varphi_i(\nu)}{r_{\mu\nu}} d\tau_\nu \right) \varphi(\mu) \quad (\text{A.22})$$

e

$$\hat{K}_i \varphi(\mu) = \left(\int \frac{\varphi_i^*(\nu) \varphi(\nu)}{r_{\mu\nu}} d\tau_\nu \right) \varphi_i(\mu). \quad (\text{A.23})$$

Temos então, um conjunto de equações íntegro-diferenciais, que são conhecidas como equação canônica de Hartree-Fock (HF) para o problema de camada fechada, dada por:

$$\hat{F} \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i \quad i = 1, 2, \dots, n = N/2, \quad (\text{A.24})$$

em que ϵ_i são elementos de $\bar{\epsilon}$ diagonalizada.

A equação de Hartree-Fock deve ser resolvida de forma iterativa, uma vez que o operador de Fock (\hat{F}) depende das funções dos orbitais moleculares que precisam ser determinadas. Então, para isso devemos escolher funções orbitais moleculares iniciais para calcular o operador de Fock, e em seguida resolver a equação (A.24) determinando um novo conjunto $\{\epsilon_i\}$ e $\{\varphi_i\}$ que poderá ser utilizado para determinar um novo operador, \hat{F} ; esse processo se repete até que o valor de energia obtido esteja dentro de um critério de convergência predefinido. O procedimento descrito é conhecido como método do campo autoconsistente (SCF- *Self Consistent Field*) [50].

As equações de Hartree-Fock podem ser resolvidas de forma numérica para o caso de átomos, devido à simetria esférica [64]. Contudo, para sistemas moleculares este mesmo

procedimento se torna mais complexo devido a perda dessa simetria. Neste sentido, Roothaan [74] propôs escrever os orbitais moleculares como uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO) conhecidos:

$$\varphi_i = \sum_p C_{pi} \chi_p, \quad (\text{A.25})$$

onde C_{pi} são coeficientes a determinar e as funções orbitais atômicos, χ_p , são normalizadas, ou seja,

$$\int \chi_p^* \chi_p d\tau_{\mu\nu} = 1. \quad (\text{A.26})$$

Com a finalidade de determinar as melhores funções orbitais moleculares, consideraremos um novo problema variacional com funcional energia eletrônica escrito como:

$$E[\bar{C}_1, \bar{C}_2, \dots, \bar{C}_n] = E_{ele} = 2 \sum_i \bar{C}_i^\dagger \bar{h} \bar{C}_i + \sum_{i,j} \bar{C}_i^\dagger (2\bar{J}_j - \bar{K}_j) \bar{C}_i, \quad (\text{A.27})$$

em que os termos desta expressão representam os operadores (\hat{h} , \hat{J}_j e \hat{K}_j) e os coeficientes (C_{pi}) em notação matricial. Seguindo o desenvolvimento similar ao que foi realizado para o método Hartree Fock (HF), realizado pequenas variações em E , temos:

$$\begin{aligned} \delta E = & 2 \sum_i (\delta \bar{C}_i^\dagger) \bar{h} \bar{C}_i + \sum_{i,j} \left\{ (\delta \bar{C}_i^\dagger) (2\bar{J}_j - \bar{K}_j) \bar{C}_i + (\delta \bar{C}_j^\dagger) (2\bar{J}_i - \bar{K}_i) \bar{C}_j \right\} + \\ & 2 \sum_i \bar{C}_i^\dagger \bar{h} (\delta \bar{C}_i) + \sum_{i,j} \left\{ \bar{C}_i^\dagger (2\bar{J}_j - \bar{K}_j) (\delta \bar{C}_i) + \bar{C}_j^\dagger (2\bar{J}_i - \bar{K}_i) (\delta \bar{C}_j) \right\}. \end{aligned} \quad (\text{A.28})$$

Analisando a expressão anterior podemos notar que os somatórios i e j entre chaves são iguais, e como as matrizes relativas a \hat{h} , \hat{J}_j e \hat{K}_j são hermitianas, a equação (A.28) pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned} \delta E = & 2 \sum_i (\delta \bar{C}_i^\dagger) \left\{ \bar{h} + \sum_j (2\bar{J}_j - \bar{K}_j) \right\} \bar{C}_i + \\ & 2 \sum_i (\delta \bar{C}_i^\dagger) \left\{ \bar{h}^* + \sum_j (2\bar{J}_j^* - \bar{K}_j^*) \right\} \bar{C}_i. \end{aligned} \quad (\text{A.29})$$

Segue, então, que podemos definir o operador de Fock na notação matricial dos orbitais moleculares como:

$$\bar{F} = \bar{h} + \sum_j (2\bar{J}_j - \bar{K}_j), \quad (\text{A.30})$$

conhecido como operador de Hartree-Fock-Roothaan (HFR).

Utilizando desenvolvimento semelhante ao realizado no método Hartree-Fock, empregaremos a técnica dos multiplicadores de Lagrange com vínculo dado por:

$$\begin{aligned}
 \int \varphi_i^* \varphi_j d\tau_{\mu\nu} &= \int \left(\sum_p C_{pi}^* \chi_p^* \right) \left(\sum_q C_{qj} \chi_q \right) d\tau_{\mu\nu} \\
 &= \sum_p \sum_q C_{pi}^* C_{qj} \int \chi_p^* \chi_q d\tau_{\mu\nu} \\
 &= \bar{C}_i^\dagger \bar{S} \bar{C}_j = \delta_{ij},
 \end{aligned} \tag{A.31}$$

e obtemos fazendo sua variação,

$$(\delta \bar{C}_i^\dagger) \bar{S} \bar{C}_j + \bar{C}_i^\dagger \bar{S} (\delta \bar{C}_j) = 0, \tag{A.32}$$

ou

$$(\delta \bar{C}_i^\dagger) \bar{S} \bar{C}_j + (\delta \bar{C}_j^t) \bar{S}^* \bar{C}_i^* = 0. \tag{A.33}$$

Multiplicando a equação anterior por $-2\epsilon_{ji}$ e adicionando a expressão δE , obtém-se:

$$\delta E' = 2 \sum_i (\delta \bar{C}_i^\dagger) \left(\bar{F} \bar{C}_i - \sum_j \bar{S} \bar{C}_j \epsilon_{ji} \right) + 2 \sum_i (\delta \bar{C}_i^t) \left(\bar{F}^* \bar{C}_i^* - \sum_j \bar{S}^* \bar{C}_j^* \epsilon_{ij} \right), \tag{A.34}$$

e sendo as variações $\delta \bar{C}_i^\dagger$ e $\delta \bar{C}_i^t$ arbitrárias chega-se a:

$$\bar{F} \bar{C} = \epsilon \bar{S} \bar{C}, \tag{A.35}$$

que é conhecida como equação de Hartree-Fock-Roothaan [50], na qual ϵ é a matriz diagonal das energias dos orbitais, \bar{F} representa a matriz de Fock, \bar{C} é a matriz dos coeficientes da expansão LCAO e \bar{S} é a matriz de superposição, com elementos dados por:

$$S_{ij} = \int \chi_i^* \chi_j d\tau_{\mu\nu}. \tag{A.36}$$

Podemos então, com a solução da equação de Hartree-Fock-Roothaan determinar os coeficientes C e em consequência os orbitais moleculares φ_i , e por fim o determinante de Slater do estado fundamental.

Referências Bibliográficas

- [1] C. J. Joachain, *Quantum Collision Theory*. North-Holland Physics Publishing, Amsterdam (1975).
- [2] J. R. Taylor, *Scattering Theory: the quantum theory of non-relativistic collisions*. John Wiley, New York (1972).
- [3] H. Faxen and J. Holtsmark - Z. Physik 45, 307 (1927).
- [4] M. Born - Z. Physik 38, 803 (1926).
- [5] N. F. Mott e H. S. W. Massey, *The Theory of Atomic Collisions - 3ª Edição*. Oxford University Press, Oxford (1971).
- [6] J. E. G. Farina, *Quantum Theory of Scattering Processes*. Pergamon Press Ltd., Oxford (1973).
- [7] L. G. Christophorou, *Electron-Molecule Interactions and Their Applications*. Academic Press, New York (1984).
- [8] C. Winstead and V. Mckoy - Adv. At. Mol. Opt. Phys. v.43, p.111 (2000).
- [9] A. R. Lopes, M. H. F. Bettega, M. A. P. Lima and L. A. Ferreira - J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys, v. 37, n. 5, p. 997, (2004).
- [10] K. Bartschat and M. J. Kushner - Proc Natl Acad Sci (PNAS) USA (2016).
- [11] B. Boudaiffa, P. Cloutier, D. Hunting, M. A. Huels and L. Sanche - Science 287, 1658 (2000).
- [12] L. Sanche - The European Physical Journal D, 35, 367 (2005).

-
- [13] D. W. Norcross and L. A. Collins - Adv. At. Mol. Phys., 18, 341 (1982).
- [14] R. A. Frosh - Sci. Am. 283, 180 (1985).
- [15] W. Sohn, K.-H. Kochem, K. M. Scheuerlein, K. Jung and H. Erhardt - J. Phys. B 20, 3217 (1987).
- [16] K. Srivastava, H. Tanaka and A. Chutjian - J. Chem. Phys. 69, 1493 (1978).
- [17] T. W. Shyn and C. J. Sweeney - Phys. Rev. A, 47 2919 (1993).
- [18] M. Allan, K. R. Asmis, D. B. Popovic, M. Stepanovic, N. J. Mason and J. A. Davies - J. Phys. B 29, 4727 (1996).
- [19] J. Schwinger - Phys. Rev. 72, 742 (1947).
- [20] J. D. M. Vianna, M. G. R. Martins, A. M. Maniero, E. M. S. Ribeiro and L. E. Machado - J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. v 34, p. L617 (2001).
- [21] M. G. R. Martins, A. M. Maniero, L. E. Machado and J. D. M. Vianna - Brazilian J. Phys. 35, 945 (2005).
- [22] I. L. M. Ferreira, *Estudo do Espalhamento Elástico de Elétrons por Moléculas Triatômicas Utilizando os Métodos HF, CI e DFT*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Física - UFBA, Bahia (2016).
- [23] A. S. Simões, *Espalhamento Elástico Elétron-Molécula: um Estudo usando o Método Interação de Configuração e a Teoria do Funcional da Densidade*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Física - UFBA, Bahia (2013).
- [24] M. Gupta and K. L. Baluja - J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 38, 4057 (2005).
- [25] C. W. Ramsauer. Annalen der Physik, v. 64, p. 513, (1921).
- [26] S. K. Srivastava, A. Chutjian and S. Trajmar - J. Chem. Phys. 64, 1340 (1976).
- [27] T. W. Shyn and G. R. Carignan - Phys. Rev. A 22, 923 (1980).
- [28] J. C. Nickel, C. Mott, I. Kanik and D. C. McCollum - J. Phys. B: Mol. Opt. Phys. 21, 1867 (1988).

-
- [29] M. J. Brennan, D. T. Alle, P. Euripides, S. J. Buckman and M. J. Brunger - J. Phys. B: Mol. Opt. Phys. 25, 2669 (1992).
- [30] M. Zubek, B. Mielewska and G. C. King - J. Phys. B: Mol. Opt. Phys. 33, L527 (2000).
- [31] M. G. P. Homem, *Seções de Choque Diferenciais Absolutas para Espalhamento Elástico de Elétrons de Energia Baixas e Intermediárias por Moléculas Poliatômicas em Fase Gasosa*. Tese de Doutorado, Departamento de Física: UFSCar, São Carlos (2002).
- [32] F. Salvat - Phys. Rev. A 68, 12708 (2003).
- [33] N. T. Padial and D. W. Norcross - Phys. Rev. A 29, 1742 (1984).
- [34] M. C. Lemos, *Espalhamento Elástico de Elétron-Molécula: Um estudo usando o Método Interação de Configurações e Potenciais Modelo*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Física - UFBA, Bahia (2015).
- [35] S. E. Michelin, T. Kroin, I. Iga, M. G. P. Homem, H. S. Miglio and M. T. Lee - J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 33, 3295 (2000).
- [36] M. H. F. Bettega, M. A. P. Lima and L. G. Ferreira - Phys. Rev. A 70, 62711 (2004).
- [37] F. A. Gianturco, P. Paoletti and N. Sanna - Phys. Rev. A 58, 4484 (1998).
- [38] A. P. P. Natalense, M. T. do N. Varella, M. H. F. Bettega, L. G. Ferreira and M. A. P. Lima - J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 32, 5523 (1999).
- [39] F. F. Frighetto and M. H. F. Bettega - J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 55, 45201 (2022).
- [40] J. Horacek and T. Sasakawa - Phys. Rev. A 28, 2151 (1983).
- [41] H. Munjal and K. L. Baluja - J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 39, 3185 (2006).
- [42] A. Faure, H. N. Varambhia, T. Stoecklin and J. Tennyson - Mon. Not. R. Astron. Soc. 382, 840 (2007).
- [43] A. G. Sanz, M.C. Fuss, F. Blanco, Zdenek Masín, Jimena D. Gorfinkiel, F. Carelli, F. Sebastianelli, F.A. Gianturco and G. García - Applied Radiation and Isotopes 83, 57 (2014).

-
- [44] D. Gupta, H. Choi, D.-C. Kwon, H. Su, M.-Y. Song, J.-S. Yoon and J. Tennyson - *Atoms*, 10, 63 (2022).
- [45] B. A. Lippmann and J. Schwinger - *Phys. Rev.* 79, 469 (1950).
- [46] R. R. Lucchese and V. McKoy - *Phys. Rev. A* 21, 112 (1980).
- [47] L. E. Machado, E. M. S. Ribeiro, M. T. Lee, L. M. Brescansin and M. M. Fujimoto - *Phys. Rev. A* v.60, n.2, p. 1199 (1999).
- [48] I. Iga, M. T. Lee, M. G. P. Homem, L. E. Machado and L. M. Brescansin - *Phys. Rev. A*, v. 61, n.2, p. 22708 (2000).
- [49] M. G. R. Martins, A. M. Maniero, L. E. Machado and J. D. M. Vianna - *Chem. Phys.* 320, 239 (2006).
- [50] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*. McGraw-Hill Co, New York (1996).
- [51] I. Shavit - *Mol. Phys.* 94, 3 (1998).
- [52] I. S. Morais, *Um Estudo do Espalhamento de Elétrons por Moléculas usando Diferentes Bases Atômicas e os Métodos Hartree-Fock, Interação de Configurações e Potenciais Modelo*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Física - UFBA, Bahia (2021).
- [53] Y. Ueno, M. S. Johnson, S. O. Danielache, C. Eskebjerg, A. Pandey and N. Yoshida - *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 106, 14784 (2009).
- [54] M. E. Palumbo, T. R. Geballe and A. G. G. M. Tielens - *Astrophys. J.* 479, 839 (1997).
- [55] A. E. Douglas - *Astrophys. J.* 114, 466 (1951).
- [56] M. Guélin, P. Salomé, R. Neri, S. García-Burillo, J. Graciá-Carpio, J. Cernicharo, P. Cox, P. Planesas, P. M. Solomon, L. J. Tacconi and P. Vanden Bout - *AA*, 462, L45 (2007).
- [57] R. A. Ando, *Interação de SO_2 com Espécies Iônicas e Moleculares: Espectroscopia Raman e Cálculos Teóricos*. Tese de Doutorado, Instituto de Química: USP, São Paulo (2009).
- [58] C. Puzzarini and A. Gambi - *Theor Chem Acc* 131: 113 (2012).

- [59] Lee D. Proctor and Antony J. Warr - *Organic Process Research & Development*, 6, 884 (2002).
- [60] A. F. R. Toledo Piza, *Mecânica Quântica*. Edusp, São Paulo (2003).
- [61] J. D. M. Vianna, *Mecânica Quântica – Notas de Curso*. UnB – Instituto de Física, Brasília (1995).
- [62] C. Tannoudji, C. DIU and B. Laloë, *Quantum Mechanics, vol 2*. Wiley-Vch, New York (1977).
- [63] S. Geltmann, *Topics in Atomic Collision Theory*. Academic Press, New York (1969).
- [64] J. D. M. Vianna, A. Fazzio e S. Canuto, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos-Simulação Computacional*. Editora Livraria da Física, São Paulo (2004).
- [65] N. F. Lane - *Rev. Mod. Phys.* 52, 29 (1980).
- [66] M. G. R. Martins, *Estudos sobre a Inclusão da Correlação Eletrônica do Alvo no Espalhamento Elástico Elétron-Molécula e sobre a Ionização Molecular por Impacto de Elétrons*. Tese de Doutorado, Departamento de Física: UFSCar, São Carlos (2003).
- [67] R. R. Lucchese, D. K. Watson and V. McKoy - *Phys. Rev. A* 22, 421 (1980).
- [68] R. R. Lucchese and V. McKoy - *Phys. Rev. A* 25, 1963 (1982).
- [69] R. R. Lucchese, G. Raseev and V. McKoy - *Phys. Rev. A* 25, 2572 (1982).
- [70] L. E. Machado, L. M. Brescansin, M. A. P. Lima, M. Braunstein and V. McKoy - *J. Chem. Phys.* 92, 2362 (1990).
- [71] H. J. Weber and G. B. Arfken, *Essential Mathematical Methods for Physicists*. Elsevier Academic Press, Amsterdam (2004).
- [72] P. Roman, *Advanced Quantum Theory*. Addison-Wesley Publishing Corp., (1965).
- [73] J. C. Slater, *Quantum Theory of Matter – 2ª Edição*. McGraw-Hill, New York (1968).
- [74] C. C. J. Roothaan - *Rev. Mod. Phys.*, 23, 69 (1951).
- [75] J. Paldus - *J. Chem. Phys.* 61, 5321 (1974).

- [76] H. Weyl, *The Classical Groups, Their Invariants and Representations*. Princeton University Press, Princeton (1946).
- [77] L. Elsgoltz, *Equaciones Diferenciales y Cálculo Variacional*. Editora Mir, Moscou (1969).
- [78] L. Pauling and Jr. Wilson, *Introduction to Quantum Mechanics with Applications to Chemistry*. McGraw-Hill Co, New York (1935).
- [79] M. N. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jense, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis and J. A. Montgomery - *J. Comput. Chem.* 14, 1347 (1993).
- [80] M. Braunstein, V. McKoy, L. E. Machado, L. M. Brescansin and M. A. P. Lima - *J. Chem. Phys.* 89, 2998 (1988).
- [81] K. Tanaka, H. Ito, K. Harada and T. Tanaka - *J. Chem. Phys.* 80, 5893 (1984).
- [82] B. Bezard, C. De Bergh, D. Crisp and J. P. Maillard - *Nature (London)* 345, 508 (1990).
- [83] E. Lellouch, G. Paubert, R. Moreno, M. Festou, B. Bezard, D. Bockelee-Morven, P. Colon, J. Crovisier, T. Encrenaz, D. Gautier, A. Marten, D. Despois, D. F. Strobel and A. Sievers - *Nature (London)* 373, 592 (1995).
- [84] M. E. Palumbo, A. G. G. M. Tielens and A. T. Tokunaga - *Astrophys. J.* 449, 674 (1995).
- [85] P. Limão-Vieira, S. Eden, P. A. Kendall, N. J. Mason and S. V. Hoffmann - *Chem. Phys. Lett.* 366, 343 (2002).
- [86] E. A. Drage, P. Cahillane, S. V. Hoffmann, N. J. Mason and P. Limão-Vieira - *Chem. Phys.* 331, 447 (2007).
- [87] R. Johnson. NIST 101, CCCBDB Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database (1999), [online], <http://cccbdb.nist.gov> (Acesso: 06 de Junho de 2022).

- [88] H. Murai, Y. Ishijima, T. Mitsumura, Y. Sakamoto, H. Kato, M. Hoshino, F. Blanco, G. García, P. Limão-Vieira, M. J. Brunger, S. J. Buckman and H. Tanaka - *J. Chem. Phys.* 138, 54302 (2013).
- [89] T. H. Hoffmann, H. Hotop and M. Allan - *J. Phys. B* 41, 195202 (2008).
- [90] R. L. Deleon and J. S. Muentner - *J. Chem. Phys.* 80, 3992 (1984).
- [91] K. M. Mack and J. S. Muentner - *J. Chem. Phys.* 66, 5278 (1977).
- [92] C. S. Sousa, L. M. Torres, M. P. F. Azevedo, T. C. Camargo, K. U. Graziano, R. A. Lacerda e R. N. T. Turrini - *Rev. esc. enferm. USP* 45 (5), 1243-1249 (2011).
- [93] T. Ono, E. Shimaki, Y. Kojima, Y. Kiyama, T. Tosiyaasu, K. Soejima and A. J. Danjo - *J. Phys. Soc. Japan* 73, 892 (2004).
- [94] M. T. Lee, S. E. Michelin, T. Krain and L. E. Machado - *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 31, 1781 (1998).
- [95] B. K. Sarpal, B. M. Nestmann and S. D. Peyerimhoff - *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 31 1333 (1998).
- [96] Y. Okamoto and Y. Itikawa - *Chem. Phys. Lett.* 203, 61 (1993).
- [97] R. J. Gulley and S. J. Buckman - *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 27, 1833 (1994).
- [98] B. V. Ratnakumar, M. C. Smart, R. C. Ewell, L. D. Whitcanack, A. Kindler, S. R. Narayanan and S. Surampudi - *Journal of the Electrochemical Society* 154, (7), A715-A724 (2007).
- [99] Y. EinEli, S. R. Thomas and V. R. Koch - *Journal of the Electrochemical Society* 144, (4), 1159-1165 (1997).
- [100] G. T. K. Fey - *Journal of Power Sources* 35, (2), 153-162 (1991).
- [101] S. Trajmar and T. W. Shyn - *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 22, 2911 (1989).