

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA – UFSC  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS – CFM  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**CÁLCULO DAS SEÇÕES DE CHOQUE PARA O  
ESPALHAMENTO INELÁSTICO DE ELÉTRONS  
POR MOLÉCULAS DE N<sub>2</sub>O**

João José Piacentini

Prof. Dr. Sérgio Eduardo Michelin  
(Orientador)

Dissertação apresentada à Pós-Graduação em  
Física da Universidade Federal de Santa  
Catarina, como parte dos requisitos para  
obtenção do título de Mestre em Física.

Florianópolis  
Outubro de 2007

# CÁLCULO DAS SEÇÕES DE CHOQUE PARA O ESPALHAMENTO INELÁSTICO DE ELÉTRONS POR MOLÉCULAS DE N<sub>2</sub>O

JOÃO JOSÉ PIACENTINI

Esta Tese foi julgada adequada para a obtenção do título de **Mestre em Física**, na área de concentração em **Física Atômica e Molecular** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Física.

---

Prof. Dr. Sérgio Eduardo Michelin  
(FSC/UFSC-Orientador)

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Débora Peres de Menezes  
(FSC/UFSC-Coordenadora do Curso)

---

Prof. Dr. Sérgio Eduardo Michelin  
(FSC/UFSC-Presidente)

---

Prof. Dr. Milton Massumi Fujimoto  
(DF/UFPR)

---

Pós-Doc. Felipe Arretche  
(UFSC)

---

Pós-Doc. Kahio Tibério Mazon  
(UFSC)

# SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS.....	V
RESUMO.....	VIII
ABSTRACT.....	IX
INTRODUÇÃO.....	1

## Capítulo 1 – Teoria Geral do Espalhamento

1.1 - Descrição .....	5
1.2 - Seção de Choque.....	7
1.3 - Potencial de Espalhamento.....	8
1.4 - Equação de Lippmann-Schwinger.....	10
1.5 - Aproximação de Born .....	12
1.6 - Método das Ondas Parciais.....	13

## Capítulo 2 - Descrição do alvo

2.1 - Aproximação de Born-Oppenheimer.....	14
2.2 - Método LCAO-MO-SCF.....	16
2.3 - Método de Hartree-Fock .....	16
2.4 - Funções de Base.....	19
2.5 - Tratamento Computacional do Alvo N <sub>2</sub> O.....	20

## Capítulo 3 – Métodos Utilizados para o Espalhamento Inelástico

3.1 - Método da Onda Distorcida.....	22
3.2 - Método Variacional Interativo de Schwinger (SVIM).....	30
3.3 - Força de Oscilador Generalizado.....	33
3.4 - Autofases.....	34

## Capítulo 4 – Resultados e Conclusões

4.1 - Montagem do Pacote Computacional para o Espalhamento e <sup>-</sup> -N <sub>2</sub> O.....	35
4.2 - Razões entre as Seções de Choque Integrais para os Estados <sup>1,3</sup> Π.....	37
4.3 - Resultados e Discussões .....	41

4.4 - Conclusão e Perspectivas.....	76
Referências .....	79

## **LISTA DE ABREVIATURAS**

**MOD** – MÉTODO DE ONDA DISTORCIDA

**SVIM** – SCHWINGER VARIATIONAL ITERATIVE METHOD (MÉTODO VARIACIONAL ITERATIVO DE SCHWINGER)

**DCS** – DIFFERENTIAL CROSS SECTION (SEÇÃO DE CHOQUE DIFERENCIAL)

**ICS** – INTEGRAL CROSS SECTION (SEÇÃO DE CHOQUE INTEGRAL)

**RA** – RAZÃO ANGULAR

**RD** – RAZÃO DIFERENCIAL

**RI** – RAZÃO INTEGRAL

**PAB** – PRIMEIRA APROXIMAÇÃO DE BORN

**GOS** – GENERALIZED OSCILLATOR STRENGTH (FORÇA DE OSCILADOR GENERALIZADO)

**SCF** – SELF CONSISTENT FIELD (CAMPO AUTO CONSISTENTE)

**LCAO-MOs** – LINEAR COMBINATION OF ATOMIC ORBITALS (COMBINAÇÃO LINEAR DE ORBITAIS ATÔMICOS PARA FORMAR ORBITAIS MOLECULARES)

**LCAO** – LINEAR COMBINATION OF ATOMIC ORBITALS (COMBINAÇÃO LINEAR DE ORBITAIS ATÔMICOS)

**MO** – MOLECULAR ORBITALS (ORBITAIS MOLECULARES)

**IVO** – IMPROVED VIRTUAL ORBITALS (ORBITAIS VIRTUAIS MELHORADOS)

## DEDICATÓRIA

**Aos meus filhos** Ana Carolina e Bruno, por me mostrarem, todos os dias, novos caminhos.

**À minha esposa** Regina Rossa Piacentini, pela presença constante e embelezadora em todos os anos que estamos juntos.

**In memoriam de meus pais** Adélia e Álvaro Piacentini, pelo incentivo e exemplo.

**In memoriam do amigo** Armando Marchesi, que tão prematura e recentemente nos deixou.

## AGRADECIMENTOS

### Agradeço

ao orientador deste trabalho, Prof. Dr. Sérgio Eduardo Michelin, pelo incentivo, paciência e amizade;

aos colegas do grupo de Física Atômica e Molecular, Adriane Pinho, Oséias Pessoa, Humberto Oliveira, Marcos Scopel, Kahio Mazon, Luiz S. S. Silva e Daniel Travessini, que me incentivaram e me ajudaram nos momentos mais difíceis;

à Coordenadora Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Débora Peres de Menezes, ao Colegiado e às funcionárias Telma e Sônia, do Curso de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina;

àqueles professores do Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Catarina que me incentivaram a retornar aos estudos;

à minha irmã Tanira, pelo companheirismo e apoio;

a todos os meus amigos.

## RESUMO

No presente trabalho, aplicamos o método das ondas distorcidas (**MOD**) para calcular as seções de choque inelásticas diferenciais (**DCS**) e integrais (**ICS**), pela promoção de elétrons pertencentes às camadas internas dos átomos de nitrogênio de moléculas de  $N_2O$ , para estados eletrônicos excitados. Mais especificamente, por meio de impacto eletrônico, realizamos a transição de elétrons das camadas internas  $2\sigma$  (elétron do *nitrogênio central*) e  $3\sigma$  (elétron do *nitrogênio terminal*) da molécula de  $N_2O$  para a primeira camada excitada  $3\pi$   $\{X^1\Sigma^+ \rightarrow ^{1,3}\Pi$  (nitrogênio  $1s2\sigma \rightarrow 3\pi$ ,  $1s3\sigma \rightarrow 3\pi$ ) $\}$  na faixa de energia de 415 – 900 eV para o elétron incidente, enfatizando se a transição é tipo singleto ou tripleto. Depois disso, calculamos a razão **RI(1:3)** entre as seções de choque integrais que conduzem o alvo aos estados finais singleto e tripleto. Infelizmente a falta de dados experimentais para as **DCS's**, para as **ICS's** e para as **R(1:3)** para a molécula estudada, impossibilita-nos de fazer uma melhor avaliação de nossos resultados teóricos. Entretanto, a literatura apresenta alguns dados experimentais para a força de oscilador generalizado (**GOS**), que estão diretamente relacionados às **DCS's** e com os quais nossos cálculos concordam razoavelmente bem. No presente formalismo teórico, um potencial na aproximação estático-troca foi utilizado para descrever a dinâmica de interação entre o elétron incidente e os elétrons do alvo. O método variacional de Schwinger iterativo (**SVIM**), combinado com o **MOD**, foi utilizado para resolver as equações de espalhamento.



## ABSTRACT

In the present work, we applied the distorted wave approximation (DWA) to obtain the integral (ICS's) and differential (DCS's) cross sections, promoting the strongly linked K-shell electrons to an unfilled bound or continuum orbital. More specifically we report calculated differential and integral cross sections for the  $2\sigma$  (electron of the central nitrogen) e  $3\sigma$  (electron of the terminal nitrogen)  $3\pi$   $\{X^1\Sigma^+ \rightarrow ^1,^3\Pi$  (nitrogen  $1s2\sigma \rightarrow 3\pi$ ,  $1s3\sigma \rightarrow 3\pi\}$  transitions in  $N_2O$  in the 415 – 900 eV incident energy range. The ratios  $RI(1:3)$ , is obtained dividing the distorted-wave integral cross sections for transitions leading to the singlet core-excited states by those for transitions leading to triplet states, as a function of incident energies are also reported. Unfortunately the lack of experimental and/or the theoretical results for the DCS's, ICS's and  $RI(1:3)$ , for this target, made impossible a better evaluation about our results. However, the literature presents the generalized oscillator-strength profiles for the singlet N1s- transitions and our data, which have also been calculated at the same incident energy of 3400 eV shows good agreement. In the present formalism a static-exchange potential was used in order to describe the dynamics interaction between incident and target electrons. The Schwinger variational iterative method (SVIM) combined with the DWA was used to solve the electron scattering equations.

# INTRODUÇÃO

Processos de excitação de camadas internas envolvendo a remoção ou excitação de elétrons de camadas fortemente ligadas  $\sigma(1s)$  dos átomos de moléculas têm recebido considerável atenção nos últimos anos (Hitchcock, 2000). Seguindo essa tendência, o impacto eletrônico é uma ferramenta útil para o estudo de estados excitados em camadas internas, em associação com os elétrons de alta energia de átomos e moléculas que são formados quando um elétron de uma camada interna é promovido a um estado de valência não preenchida ou orbital de Rydberg. Devido ao alto grau de localização dos orbitais associados a esses elétrons do “caroço”, os estados e as energias associadas à excitação de camadas internas e bandas de ionização não mostram grandes mudanças quando se passa do estado gasoso para o sólido. Outra propriedade importante do impacto eletrônico é a capacidade de induzir transições proibidas por dipolo, como observado primeiro por King e McConkey (1977) e, em trabalhos subsequentes, por Harrison e King (1986 e 1987). Isto poderia explicar porque tais estudos receberam grande atenção mais tarde, gerando informações sobre energias espectroscópicas, parâmetros estruturais, estados vibracionais e estruturas ressonantes (HITCHCOCK, 2000; PIANCASTELLI et al., 1999; BLOUNT e DICKINSON, 1993; KING, READ e CRASEMANN, 1985; e BRION, 1982).

Quando a energia do elétron incidente está próxima da energia de excitação do estado alvo, o elétron ligado e o incidente podem “trocar” de lugar, criando um mecanismo onde o spin do estado eletrônico pode mudar. Isto foi, nos últimos anos, estudado em transições de camadas internas ( $N_2$  por CAMILLONI et al., 1987; AVALDI et al., 1990; MICHELIN et al., 2003; RESCIGNO e OREL, 1979;  $N_2O$  por SHAW et al., 1986; KING et al., 1980; CAMILLONI et al., 1987;  $CS_2$ ,  $COS$ ,  $CO$  e  $CO_2$  por HARRISON e KING, 1987; DAWBER e KING, 1994; EUSTATIU et al., 1999; BLOUNT e

DICKINSON, 1993; MIRANDA et al., 1993), onde transições proibidas por spin foram observadas em algumas dessas referências. Mais recentemente, estudos do estado de vacância 1s do carbono foram feitos por Carroll et al. (2000), e estimativas das geometrias da separação (split) de Reuner-Teller de estados internos excitados foram obtidos da comparação de cálculos com o espectro ressonante de Auger (KUKK et al., 2000).

Apesar dos inúmeros estudos experimentais de excitação de camadas internas que têm sido reportados na literatura (HITCHCOCK et al., 2000), a única teoria de que se tem conhecimento é o tratamento de Bethe-Born (HITCHCOCK et al., 2000). Entretanto, quando o elétron espalhado tem baixa energia, ela deixa de ser ideal. Assim, tratamos a excitação de elétrons de camadas internas usando o Método das Ondas Distorcidas – **MOD** (ou DWA – Distorted Wave Approximation), que tem mostrado boa concordância com resultados experimentais (KROIN et al., 2003), para obter as Seções de Choque Diferenciais (**DCS's**), Seções de Choque Integrais (**ICS's**) e a Força de Oscilador Generalizada (**GOS**). O uso de uma teoria multicanal, uma sólida formulação ab initio, é sempre uma tarefa difícil devido à complexidade e dinâmica do acoplamento entre o elétron incidente de alta energia e o elétron ejetado de baixa energia. Por esta razão, **MOD** é ainda o método teórico mais prático para tais estudos. Trabalhos anteriores de nosso grupo têm feito uso do **MOD** para estudar processos de excitação de camadas internas por impacto eletrônico para algumas moléculas como CO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>, OCS (KROIN et al., 1999; MICHELIN et al., 2003<sup>a</sup>; KROIN et al., 2003), (KROIN et al., 2001; ALMEIDA et al., 1999), C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (MICHELIN et al., 2005) e N<sub>2</sub> (ALMEIDA et al., 2001; MICHELIN et al., 2003<sup>b</sup>).

Como parte de um estudo sistemático das razões **RI** (1:3), que dão uma outra descrição do comportamento da promoção de elétrons de camadas internas por impacto eletrônico, aplicamos o método **MOD** para calcular as seções de choque diferencial

(DCS) e integral (ICS), partindo da promoção de elétrons pertencentes às camadas internas de átomos da molécula de N<sub>2</sub>O. Mais especificamente, por meio de impacto eletrônico, fazemos a promoção de elétrons da camada interna 2sσ (elétron do nitrogênio central (N<sub>C</sub>1s)) e 3sσ (elétron do nitrogênio terminal (N<sub>T</sub>1s)) da molécula de N<sub>2</sub>O para a primeira camada de valência desocupada 3pπ:  $\mathbf{X}^1\Sigma^+ \rightarrow {}^{1,3}\Pi(2s\sigma \rightarrow 3p\pi)$  e  $\mathbf{X}^1\Sigma^+ \rightarrow {}^{1,3}\Pi(3s\sigma \rightarrow 3p\pi)$  na faixa de energia de 415 – 900 eV para o elétron incidente, com ênfase se a transição é tipo singleto ou tripleto. Depois disso, calculamos as razões **RD** (1:3) e **RI** (1:3), entre as seções de choque diferenciais e integrais para os estados singleto e tripleto.

N<sub>2</sub>O é de especial interesse em astrofísica (ZIURYS et al., 1994) e tem sido considerada como componente do gelo interestelar (ELSILA et al., 1997). É uma molécula linear triatômica com dois átomos de nitrogênio não equivalentes, N<sub>C</sub> e N<sub>T</sub> (central e terminal), que podem ser excitados seletivamente (BARBATTI et al., 2004). Em vista disso, podemos explorar a influência do ambiente químico nas propriedades das camadas internas dessa inequivalência entre os orbitais 1s. Isso pode ser visto nas **RI** (1:3) obtidas, que mostram comportamentos completamente diferentes próximo ao limiar de excitação. Existem vários estudos de excitação eletrônica da molécula do óxido nitroso baseados no uso de fótons (TANAKA et al., 1960; RABALAIS et al., 1971; LEBRUN et al., 1993) ou elétrons (FOO et al., 1971; KUBO et al., 1981; IGA et al., 1984, MARINKOVIC et al., 1986; MICHELIN et al., 1996; BOECHAT-ROBERTY et al., 2000; BARBATTI et al., 2004). Apesar da existência de muitos estudos sobre impacto eletrônico para este alvo, os processos sobre os elétrons das camadas internas têm se limitado quase que só à determinação da GOS (BARBATTI et al., 2004). Por outro lado, as seções de choque diferenciais obtidas são escassas (CAMILLONI et al., 1987) e limitadas à excitação de elétrons de valência (MICHELIN et al., 1996). Isso justifica a necessida-

de de novos cálculos envolvendo a excitação eletrônica a partir de níveis internos no  $\text{N}_2\text{O}$ .

# CAPÍTULO 1

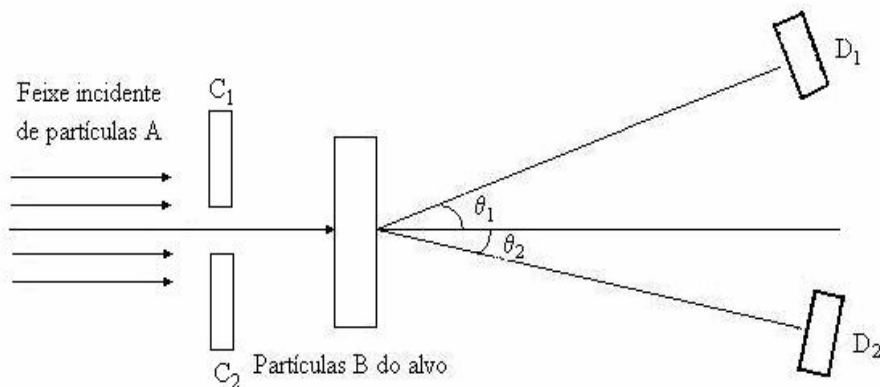
## Teoria Geral do Espalhamento

### Introdução

Nos capítulos em que descrevemos o formalismo matemático, utilizamos como referência o livro texto “Quantum Collision Theory”, de C. J. Joachain, (1975), e também alguns itens da teoria apresentados em trabalhos anteriores desenvolvidos por outros membros do grupo, em especial nas dissertações de O. A. Pessoa (2003), A. S. F. Pinho (2003) e K. T. Mazon (1997).

### 1.1 – Descrição

Um processo de espalhamento pode ser resumido, como mostrado na figura 1.1, no qual as partículas A de um feixe incidente colidem com um alvo formado por partículas B.



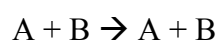
**Figura 1.1** – Diagrama de uma colisão entre as partículas A do feixe incidente e as partículas B do alvo. Os detectores D<sub>1</sub> e D<sub>2</sub> na figura medem o número de partículas espalhadas através dos ângulos  $\theta_1$  e  $\theta_2$  em relação à direção original do feixe incidente. C<sub>1</sub> e C<sub>2</sub> – colimadores do feixe incidente.

Assume-se que o feixe incidente é composto por apenas um tipo de partícula-projétil, colimado e monoenergético, ou seja, que todas as partículas do feixe são idênticas, de mesma energia e direcionadas para um alvo B também composto por partículas alvo (centros espalhadores). As condições experimentais são escolhidas de forma que cada centro espalhador atua como se estivesse sozinho. Após a colisão, entre o feixe incidente A e o alvo B, partículas espalhadas pela região de interação são registradas pelos detectores que estão colocados fora do caminho do feixe incidente, de tal forma que podemos registrar o número de partículas espalhadas em função do ângulo de espalhamento (JOACHAIN, 1975).

As colisões podem ser classificadas, de forma geral, segundo três processos: espalhamento elástico, espalhamento inelástico e reações. No presente trabalho estudaremos apenas o espalhamento resultante da colisão inelástica entre os elétrons do feixe incidente e elétrons de camadas internas dos átomos de nitrogênio da molécula de N<sub>2</sub>O.

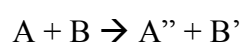
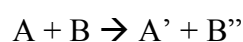
### **Espalhamento Elástico**

Nesse processo, a energia cinética e a energia potencial interna se conservam, e a colisão do feixe incidente A com o alvo B pode ser representada simbolicamente como:



### **Espalhamento Inelástico**

No espalhamento inelástico há perda da energia cinética e um correspondente aumento na energia interna das partículas, com a alteração do estado quântico do alvo. Esta colisão do feixe incidente A com alvo B é representada como:





com  $A'$ ,  $B'$ ,  $A''$  e  $B''$  representando estados excitados de A e B.

## 1.2 – Seção de Choque

A seção de choque de espalhamento é definida como sendo a razão entre o número de eventos observados por unidade de tempo por cada centro espalhador e o fluxo relativo de partículas incidentes com relação ao alvo (JOACHAIN, 1975).

Num experimento em que  $N_A$  é o número médio de partículas A por unidade de tempo que incide sobre o alvo perpendicularmente à área S, o fluxo incidente sobre o alvo será dado pela razão entre essas duas grandezas:

$$\phi_{inc} = \frac{N_A}{S} \quad (1.1)$$

Se  $n_B$  é o número de centros espalhadores na superfície S e  $\hat{N}_B$  é a densidade superficial (média) de partículas no alvo, temos que

$$n_B = S \hat{N}_B \quad (1.2)$$

Se  $N_{tot}$  é o número total de partículas A espalhadas por unidade de tempo pelo alvo espalhador, a quantidade  $N_{tot}$  será diretamente proporcional ao fluxo relativo incidente  $\phi_{inc}$  e ao número de centro espalhadores  $n_B$ , ou seja:

$$N_{tot} = \phi_{inc} \cdot n_B \cdot \sigma_{tot} \quad (1.3)$$

onde a quantidade  $\sigma_{tot}$  é a constante de proporcionalidade, denominada seção de choque total para o espalhamento de partículas A pelas partículas B. A equação (1.3) pode ser reescrita como



$$\sigma_{tot} = \frac{N_{tot}}{\phi_{inc} n_B} \quad (1.4)$$

A seção de choque total definida pela equação (1.4) possui dimensões de área.

### 1.3 – Potencial de Espalhamento

No processo de colisão, precisamos caracterizar o potencial que atua sobre a partícula incidente quando esta se aproxima do alvo. Consideraremos o espalhamento de uma partícula sob a ação de um potencial  $V(\vec{r})$ , no qual desprezamos a interação spin-órbita. Escrevemos, para o sistema, a equação de Schrödinger dependente do tempo (BRANSDEN e JOACHAIN, 1983 e JOACHAIN, 1975) como:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}}^2 + V(\vec{r}) \right) \Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) \quad (1.5)$$

com  $m$  sendo a massa da partícula incidente,  $r$ , a coordenada espacial medida em relação ao centro de massa da molécula e  $\Psi(\vec{r}, t)$ , a função de onda do elétron incidente.

Podemos escrever a parte independente do tempo da equação (1.5) na forma:

$$\left[ \nabla_{\vec{r}}^2 + k^2 - U(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = 0 \quad (1.6)$$

sendo  $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$  e  $U(\vec{r})$  o potencial reduzido dado por

$$U(\vec{r}) = \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right) V(\vec{r}) \quad (1.7)$$

com  $V(\vec{r})$  sendo, a priori, o potencial de curto alcance.

A solução da equação (1.6) tem a seguinte forma para  $r \rightarrow \infty$  (regiões assintóticas),

$$\psi_{k_i}^{(+)}(\vec{r})_{r \rightarrow \infty} \approx \left( A e^{i\vec{k}_i \vec{r}} + f(k, \theta, \phi) \frac{e^{\pm ikr}}{r} \right) \quad (1.8)$$

na qual  $e^{i\vec{k}_i \vec{r}}$  corresponde à função de onda da partícula incidente,  $f(k, \theta, \phi) \frac{e^{\pm ikr}}{r}$  é a parte espalhada da onda incidente e  $f(k, \theta, \phi)$  é a amplitude de espalhamento.

A partir do cálculo do fluxo de partículas, obtemos a amplitude de espalhamento, utilizando a equação da continuidade

$$\vec{\nabla}_{\vec{r}} \cdot \vec{j} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad (1.9)$$

na qual  $\rho = |\psi|^2$  é a densidade de probabilidade e  $\vec{j}$  é a densidade de corrente de probabilidade, dada por:

$$\vec{j}(\vec{r}) = \frac{1}{m} \text{Re} \left[ \Psi^*(\vec{r}) \frac{\hbar}{i} \nabla \Psi(\vec{r}) \right] \quad (1.10)$$

Onde, para o caso estacionário, a equação (1.8) se torna

$$\vec{\nabla}_{\vec{r}} \cdot \vec{j} = 0 \quad (1.11)$$

Substituindo (1.8) em (1.11), obtemos para o fluxo incidente a magnitude  $v|A|^2$  ao longo do eixo polar, e para o fluxo espalhado a magnitude  $\frac{v|A|^2|f(\theta, \phi)|^2}{r^2}$  na direção radial,

onde  $v$  é o módulo da velocidade da partícula dada por  $v = \frac{\hbar k}{m}$ . Da definição da seção

de choque, segue que:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(k, \theta, \phi)|^2 \quad (1.12)$$

Escolhemos  $A$  de modo que a função de onda possa ser normalizada, e esta condição é satisfeita se tomarmos  $A = \frac{1}{v^{\frac{1}{2}}}$ .

## 1.4 – Equação de Lippmann-Schwinger

Escrevendo a equação (1.6) em unidades atômicas, temos (BRANSDEN e JOACHAIN, 1983 e JOACHAIN, 1975):

$$\left[ \nabla^2 + k^2 \right] \Psi_k^{(\pm)}(k, \vec{r}) = U(\vec{r}) \Psi_k^{(\pm)}(k, \vec{r}) \quad (1.13)$$

com o lado direito sendo o termo não homogêneo. A solução geral da equação (1.13) é:

$$\Psi_k^{(\pm)}(\vec{r}) = \Phi_k(\vec{r}) + \int G_0^{(\pm)}(\vec{k}, \vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') \Psi_k^{(\pm)}(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (1.14)$$

onde os sinais (+) e (-) referem-se às condições de contorno sobre a função de onda espalhada e  $\Phi_k(\vec{r})$  é, neste caso, a função de onda da partícula livre, solução da equação homogênea

$$\left[ \nabla^2 + k^2 \right] \Phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = 0 \quad (1.15)$$

com  $G_0^{(\pm)}(\vec{k}, \vec{r}, \vec{r}')$  sendo a função de Green correspondente ao operador  $\nabla_{\vec{r}}^2$  e ao número  $\vec{k}$ , tal que

$$\left[ \nabla^2 + k^2 \right] G_0(\vec{k}, \vec{r}, \vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (1.16)$$

Para simplificar a notação omitiremos a dependência em  $\vec{k}$ , nas funções  $\psi$ ,  $\phi$  e  $G_0$ .

A solução da função de Green para a partícula livre é:

$$G_0^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{\exp(ik|\vec{r} - \vec{r}'|)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (1.17)$$

A equação integral (1.14), somente para a onda espalhada, pode ser escrita como

$$\Psi_{k_i}^{(+)}(\vec{r}) = (2\pi)^{-3/2} e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + \int G_0^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (1.18)$$

onde  $G_0^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}')$  é dada pela equação (1.17). A equação (1.18) é a equação integral de Lippmann-Schwinger que, na região de interesse (no detector), longe do ponto onde ocorre à colisão, pode ser escrita como:

$$\Psi_{k_i}^{(+)}(\vec{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} (2\pi)^{-3/2} \exp(i\vec{k}_i \cdot \vec{r}) + \frac{\exp(ikr)}{r} \times \left[ -\frac{1}{4\pi} \int \exp(-i\vec{k}_f \cdot \vec{r}') U(\vec{r}') \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}') d\vec{r}' \right] \quad (1.19)$$

onde definimos o vetor de onda final como  $\vec{k}_f = k\vec{r}$ .

A representação integral da amplitude de espalhamento pode ser obtida da comparação da equação (1.19) com a equação (1.8), e é dada por:

$$f = -\frac{\pi}{\sqrt{2}} \int e^{-i\vec{k}_f \cdot \vec{r}'} U(\vec{r}') \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (1.20)$$

Na notação de Dirac, a equação (1.20) é escrita:

$$f = -2\pi^2 \left\langle \Phi_{\vec{k}_f} \left| U \right| \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \right\rangle \quad (1.21)$$

Sendo a seção de choque diferencial, definida como  $\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f|^2$ , temos, em termos da

equação (1.21), que

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = 4\pi^4 \left| \left\langle \Phi_{\vec{k}_f} \left| U \right| \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \right\rangle \right|^2 \quad (1.22)$$

## 1.5 – Aproximação de Born

Ao estudarmos processos envolvendo partículas com estruturas internas, em que soluções exatas não são disponíveis ou não são possíveis, necessitamos utilizar métodos de aproximação. Um desses métodos de aproximação, a série de Born, é uma expansão perturbativa da função de onda de espalhamento ou da amplitude de espalhamento para potenciais de interação fracos. A equação integral (1.18) não pode ser resolvida diretamente, uma vez que nela aparece a função indeterminada  $\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}')$ . Porém, em certos casos, como quando tratamos de energias relativamente altas, o processo de colisão afeta muito pouco a função de onda espalhada. Isso nos permite usar uma aproximação em que a função de onda espalhada seja igual à função de onda incidente. A aproximação de Born é uma expansão perturbativa da amplitude de espalhamento em termos do potencial de interação, em que a idéia central consiste em expandirmos a função de onda na forma (JOACHAIN, 1975):

$$\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}) = \sum_{m=0}^{\infty} \Phi_m(\vec{r}) \quad (1.23)$$

onde  $\Phi_m$  é dado por

$$\Phi_m = \int K_m(\vec{r}, \vec{r}') \Phi_{\vec{k}_i}(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (1.24)$$

com  $K_0 = 1$ ,  $K_1 = G_0^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}')U(\vec{r}')$ ,  $K_2 = G_0^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}')U(\vec{r}')G_0^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}')U(\vec{r}')$ , e

$K_m = \int K_1(\vec{r}, \vec{r}'')K_{m-1}(\vec{r}'', \vec{r}')d\vec{r}''$  para  $m \geq 2$ . De maneira análoga, a amplitude de espalhamento fica:

$$f = -\frac{1}{4\pi} \left\langle \Phi_{\vec{k}_f} \left| U + U G_0^{(+)} U + U G_0^{(+)} U G_0^{(+)} U + \dots \right| \Phi_{\vec{k}_i} \right\rangle \quad (1.25)$$

O primeiro termo da série definida na equação (1.25) é chamado primeira aproximação de Born (PAB) para a amplitude de espalhamento, e é dada pela expressão:

$$f_B^1 = -\frac{1}{4\pi} \left\langle \Phi_{\vec{k}_i} \left| U \right| \Phi_{\vec{k}_f} \right\rangle \quad (1.26)$$

## 1.6 – Método das ondas parciais

Assumindo que  $V(\vec{r})$  é um potencial central, há conservação do momento angular (JOACHAIN, 1975) quando:

$$[H, \vec{L}^2] = [H, L_z] = 0 \quad (1.27)$$

A função de onda espalhada  $\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}$  pode ser expandida em ondas parciais, em termos de  $l$  e  $m$ , na seguinte forma:

$$\Psi_k^+(k, \vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} c_{lm}(k) R_{lm}^{(+)}(k, r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (1.28)$$

onde  $l$  e  $m$  são os números quânticos angular e azimutal,  $R_{lm}$  representa a função radial e

$C_{lm}$  são coeficientes de expansão para o número de onda  $k = \frac{(2mE)^{1/2}}{\hbar}$ . A equação de

Schrödinger (1.6) pode ser numericamente resolvida, tanto para o caso do potencial

$V(\vec{r})$  possuir simetria esférica, ou para o caso de potenciais que não apresentam tal si-

metria. Em todas as expressões matemáticas do presente formalismo, que seguem dire-

tamente para os cálculos computacionais, utilizamos unidades atômicas e  $k = (2E)^{1/2}$ .

## CAPÍTULO 2

### Descrição do alvo

#### 2.1 – Aproximação de Born – Oppenheimer

Na aproximação de Born-Oppenheimer o movimento nuclear é desprezado, devido ao fato de o núcleo possuir uma massa muito maior que a dos elétrons, ou seja, o movimento do núcleo é relativamente lento em comparação com o movimento dos elétrons. Nessas condições, consideramos que os núcleos estejam fixos, separados por um conjunto de distâncias internucleares  $\{R_{\alpha\beta}\}$ , e resolvemos a equação de Schrödinger para obter as funções de onda para os elétrons (LEVINE,1991).

No tratamento matemático para a aproximação de Born-Oppenheimer separamos o movimento eletrônico do nuclear, assumindo que a função de onda molecular seja expressa como um produto das funções de onda eletrônica e nuclear, ou seja,

$$\Psi(q_i, q_\alpha) = \Psi_{el}(q_i; q_\alpha) \Psi_N(q_\alpha) \quad (2.1)$$

onde  $\Psi$  é a função de onda molecular,  $\Psi_{el}$  a função de onda eletrônica e  $\Psi_N$  a função de onda nuclear, os  $\{q_i\}$  correspondem às coordenadas coletivas espaciais e de spin dos elétrons e os  $\{q_\alpha\}$  às coordenadas espaciais do núcleo.

Considerando o elétron e o núcleo como objetos pontuais e negligenciando a interação spin-órbita e outras interações relativísticas, o Hamiltoniano molecular tem a forma:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e'^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e'^2}{r_{i\alpha}} + \sum_{j > i} \sum_j \frac{e'^2}{r_{ij}} \quad (2.2)$$

onde  $e' = \frac{e}{(4\pi\epsilon_0)^{1/2}}$ ,  $\alpha$  e  $\beta$  referem-se aos núcleos e  $i$  e  $j$  referem-se aos elétrons, respec-

tivamente. O primeiro termo da equação (2.2) é o operador da energia cinética referente ao núcleo. O segundo termo é o operador para a energia cinética dos elétrons. O terceiro termo é o potencial de repulsão nuclear, sendo  $r_{\alpha\beta}$  a distância entre os núcleos  $\alpha$  e  $\beta$  com números atômicos  $Z_\alpha$  e  $Z_\beta$ . O quarto termo é o potencial de atração entre os elétrons e o núcleo e  $r_{i\alpha}$  é a distância entre o elétron  $i$  e o núcleo  $\alpha$ . O quinto e último termo é o potencial de repulsão entre os elétrons, no qual  $r_{ij}$  é a distância entre os elétrons  $i$  e  $j$ .

Como a massa de um núcleo é muito maior que a massa de um elétron ( $m_\alpha \gg m_e$ ), ele pode ser considerado fixo, e o termo referente à energia cinética do núcleo, na equação (2.2) pode ser omitido, e obtemos a equação de Schrödinger para o movimento eletrônico.

$$\left( \hat{H}_{el} + V_{NN} \right) \Psi_{el} = U \Psi_{el} \quad (2.3)$$

na qual  $\hat{H}_{el}$  é o Hamiltoniano puramente eletrônico, dado por

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha e'^2}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i>j} \frac{e'^2}{r_{ij}} \quad (2.4)$$

e  $V_{NN}$  corresponde ao termo de repulsão nuclear,

$$V_{NN} = \sum_\alpha \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e'^2}{r_{\alpha\beta}} \quad (2.5)$$

sendo  $U$  correspondente aos autovalores das energias eletrônicas, incluindo a repulsão nuclear.



## 2.2 – Método LCAO-MO-SCF (Combinação Linear de Orbitais Atômicos – Orbitais Moleculares – Campo Auto-Consistente)

Uma vez que as moléculas são formadas por ligações entre átomos, podemos propor uma aproximação da função de onda molecular a partir das funções de onda atômicas. Uma aproximação muito usada na Física Molecular e na Química é a teoria de orbitais moleculares (**MO**), em que o **MO** é aproximado por uma combinação linear de orbitais atômicos (**LCAO**).

A **LCAO-MO** tem por base a idéia de que se um elétron puder ser encontrado num orbital atômico de um átomo genérico A, e também num outro orbital atômico de um átomo genérico B, a função de onda geral é a superposição dos dois orbitais atômicos,

$$\Psi_i = \sum_j c_{ij} \phi_j \quad (2.6)$$

onde os  $\phi_j$  são orbitais atômicos e  $\{c_{ij}\}$  são os coeficientes da expansão.

A combinação dada pela equação (2.6) é denominada combinação linear de orbitais atômicos para formar orbitais moleculares (**LCAO-MOs**).

## 2.3 – Método de Hartree-Fock

O método de Hartree-Fock ou campo autoconsistente (**SCF**), desenvolvido inicialmente por D. R. Hartree e modificado por V. Fock, é um processo de aproximação que, em linhas gerais, surgiu da dificuldade de separar a equação de Schrödinger devido ao termo de repulsão eletrônica. Para simplificar o problema, procuramos encontrar uma função de onda aproximada que corresponda ao produto de 'n' orbitais hidrogenóides, isto é, uma aproximação de ordem-zero, uma vez que o termo de repulsão eletrônica é

desprezado. Detalhes dessas aproximações podem ser encontrados em Levine (1991) e Bunge (1977).

Para o caso atômico, o procedimento **SCF** inicia supondo uma função de onda, neste caso, definida pela aproximação **LCAO-MO**,

$$\phi_0 = S_1(r_1, \theta_1, \phi_1) S_2(r_2, \theta_2, \phi_2) \cdots S_n(r_n, \theta_n, \phi_n) \quad (2.7)$$

onde os  $S_n$  são as funções de onda dos orbitais. A densidade de probabilidade do elétron  $i$  é  $|S_i|^2$ . No momento, nossa atenção está voltada para o elétron 1 e os elétrons restantes são considerados uma nuvem de distribuição de carga elétrica. O potencial de interação, então, toma a forma:

$$V_{12} + V_{13} + \cdots + V_{1n} = \sum_{j=2}^n e'^2 \int \frac{|S_i|^2}{r_{ij}} dv_j \quad (2.8)$$

Reescrevendo a energia potencial de interação entre o elétron 1 e os outros elétrons, obtemos:

$$V_1(r_1, \theta_1, \phi_1) = \sum_{j=2}^n e'^2 \int \frac{|S_i|^2}{r_{ij}} dv_j - \frac{Z e'^2}{r_1} \quad (2.9)$$

Usando a aproximação de campo central, isto é, integrando sobre todos os ângulos, resulta:

$$V_1(r_1) = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} V_1(r_1, \theta_1, \phi_1) \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1}{\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \sin \theta d\theta d\phi} \quad (2.10)$$

Escrevemos, portanto, a equação de Schrödinger para um elétron como:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 + V_1(r_1) \right] t_1(1) = \varepsilon_1 t_1(1) \quad (2.11)$$

sendo  $t_1(1)$  o orbital atômico melhorado para o elétron 1.

Para o elétron 2, usamos o orbital melhorado na equação (2.11), escrevendo a densidade de carga como:

$$\rho = -e \left[ |t_1(1)|^2 + |S_3(3)|^2 + |S_4(4)|^2 + \dots + |S_n(n)|^2 \right] \quad (2.12)$$

Calculamos, portanto, a energia potencial  $V_2(r_2)$ , e resolvemos a equação de Schrödinger para o elétron 2, melhorando o orbital atômico  $t_2(2)$ . Continuamos o processo iterativo até obter os orbitais atômicos para os  $n$  elétrons. Os conjuntos finais desses orbitais são as funções de onda de **SCF**.

A energia de **SCF** é obtida através da expressão:

$$E = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \sum_i \sum_{j>i} J_{ij} \quad (2.13)$$

onde  $\varepsilon_i$  é a energia de cada orbital e  $J_{ij}$  é dado por:

$$J_{ij} = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \iint \frac{e'^2 |g_i(i)|^2 |g_j(j)|^2}{r_{ij}} dv_i dv_j \quad (2.14)$$

com  $g_i$  e  $g_j$  sendo funções que minimizam as integrais variacionais, podendo ser assumidas como:

$$g_i = h_i(r_i) Y_{l_i m_i}(\theta_i, \varphi_i) \quad (2.15)$$

em unidades atômicas, e separadas em duas partes,  $h(r)$  a parte radial, e  $Y_{lm}$  a parte angular, que são os harmônicos esféricos.

A equação (2.14) é a integral de Coulomb, e o segundo termo na equação (2.13) é introduzido para não levarmos em consideração a soma dupla das energias.

Até este ponto o tratamento é exclusivo para átomos. Estendendo o formalismo para o caso molecular e incluindo os efeitos de spin, e considerando a interação entre núcleos,  $V_{NN}$ , a expressão de Hartree-Fock (SCF) para a energia é dada por:

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^{n/2} \hat{H}_{ii}^{caroço} + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN} \quad (2.16)$$

onde  $\hat{H}^{caroço}$  é o operador hamiltoniano do caroço para um elétron, desprezando interações com outros elétrons. A soma em  $i$  e  $j$  é sobre os  $n/2$  orbitais espaciais ocupados  $\phi_i$ ,  $J_{ij}$  é a integral de Coulomb dado pela equação (2.14) e  $K_{ij}$  é o termo de troca, que é dado por:

$$K_{ij} = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^n \iint g_i(i) g_j(j) \frac{e'^2}{r_{ij}} g_j(j) g_i(i) dv_i dv_j \quad (2.17)$$

## 2.4 – Funções de base

Para sistema com muitos elétrons, as equações de Hartree-Fock podem ser resolvidas, de maneira aproximada, utilizando o método de Roothaan–Hartree–Fock. Nesse método, descrevemos os orbitais moleculares  $\{\phi_i\}$  como aproximações dadas por combinações lineares de orbitais atômicos representados por funções de base.. Os orbitais moleculares expandidos resultantes são escritos na forma:

$$\phi_i = \sum_j b_j^i \chi_j \quad (2.18)$$

onde  $\{b_j^i\}$  são os coeficientes da expansão e  $\{\chi_j\}$  são as funções de base.

As funções de base utilizadas no presente trabalho são funções do tipo Gaussiana-Cartesiana, com a seguinte forma geral:

$$\chi_{lmn} = N_{lmn} (X - X_A)^l (Y - Y_A)^m (Z - Z_A)^n e^{-\alpha|\vec{r}-\vec{r}_A|^2} \quad (2.19)$$

onde  $N_{lmn}$  é a constante de normalização,  $\{l, m, n\}$  são os números quânticos principais,  $\alpha$  é um expoente positivo e a posição do centro da gaussiana ( $\vec{r}_A$ ) é dada pelas coordenadas  $X_A, Y_A$  e  $Z_A$ .

## 2.5 – Tratamento computacional do alvo N<sub>2</sub>O

O Óxido Nitroso é uma molécula linear e assimétrica heteronuclear, pertencente ao grupo de simetria  $C_{\infty v}$ . Para esse grupo, estão definidas as operações de simetria de reflexão nos planos XZ e YZ.

Os cálculos utilizados no espalhamento de elétrons por moléculas devem ser realizados iniciando com uma boa descrição do alvo. Para a obtenção dos coeficientes das funções de onda que descrevem o estado fundamental do alvo estudado, utilizamos a aproximação SCF (Aproximação de Campo Auto-Consistente). Para essa descrição usamos um conjunto de bases tipo Gaussianas-Cartesianas padrão [11s6p]/[5s4p] (DUNNING et al., 1971). Para obter as funções de onda que descrevem os estados excitados do alvo, utilizamos a aproximação dos orbitais virtuais melhorados (IVO) (GODDARD e HUNT 1974), utilizando a mesma base acima descrita. Para melhorar a descrição do alvo, aumentamos a base padrão incluindo alguns expoentes mais difusos, os quais são: três funções tipo **s** ( $\alpha = 0,08310, 0,02370$  e  $0,00771$ ), três funções tipo **p** ( $\alpha = 0,05371, 0,01337$  e  $0,00331$ ) e uma tipo **d** ( $\alpha=0,42100$ ) centradas no átomo de oxigênio; três funções não contraídas tipo **s** ( $\alpha = 0,06253, 0,02130$  e  $0,00631$ ), três tipo **p** ( $\alpha = 0,04490, 0,01230$  e  $0,00431$ ) e uma tipo **d** ( $\alpha = 0,35300$ ) centradas nos átomos de nitrogênio. Para as distâncias de equilíbrio do estado fundamental ( $R_{N-N} = 2,173914$  u.a. e  $R_{N-O} = 2,62571$  u.a.), esse conjunto de base fornece uma energia para o estado fundamental de  $E_F = -183,68995$  u.a. na aproximação SCF e um momento de dipolo de  $D = 0,68$  Debye. Esses valores são comparáveis com dados obtidos por Allen et al., (1990), energia do estado fundamental de  $E_F = -183,7567$  u.a. e com os dados obtidos

por Bruns e Person (1970) para o momento de dipolo  $D = 0,64$  Debye, ambos no nível de aproximação Hartree-Fock. O mesmo conjunto de base é também utilizado para calcular as funções de onda do primeiro estado excitado (assinalado como  $3\pi$  para a molécula de  $N_2O$ ) na aproximação **IVO**. A partir do estado fundamental, as energias de excitação que conduzem aos estados finais tipo singlete  $^1\Pi$  e tripleto  $^3\Pi$ , partindo do orbital  $2\sigma(N_C1s) \rightarrow 3\pi$ , são 416,187 e 413,889 eV, respectivamente, e partindo do orbital  $3\sigma(N_T1s) \rightarrow 3\pi$ , as energias são de 413,599 e 411,539 eV, respectivamente. Esses valores são cerca de 10 eV maiores que os respectivos valores experimentais de 404,6 e 401,0 eV para transições que conduzem aos estados finais tipo singlete  $(N_C1s)^{-1} 3\pi$  e  $(N_T1s)^{-1} 3\pi$ , de acordo com LeBrun et al. (1993). Essa discordância é perfeitamente previsível, pois utilizamos a aproximação de núcleo fixo e caroço congelado e nessa aproximação obtemos sempre diferenças de valores em torno de 2 até 3%.

Para as mesmas transições e também usando um método **SCF**, mas que permite relaxação do alvo na otimização da geometria, Meehan e Larkins (1995) obtiveram valores de 405,2 e 401,3 eV para as energias de transição ao estado final tipo singlete. Barbatti et al. (2004) obtiveram valores de 405,6 e 401,79 eV para as mesmas transições, porém usando um cálculo mais elaborado tipo configuração de interações (**CI**) com excitações simples e duplas. Nossa separação em energia entre as excitações singlete-triplete são de 2,298 e 2,060 eV para as transições  $2\sigma(N_C1s) \rightarrow 3\pi$  e  $3\sigma(N_T1s) \rightarrow 3\pi$ , respectivamente que pode ser comparada com os valores de 0,98(4) eV e 0,65(8) eV previstos por Harrison e King (1987). Contudo, a separação em energia entre as excitações singlete-singlete é de 2,588 eV, cujo valor está em bom acordo com o valor experimental de 3,60 eV estimado por LeBrun et al. (1993), e com o valor calculado de 3,85 eV por Barbatti et al. (2004).

## CAPÍTULO 3

### Métodos utilizados para o Espalhamento inelástico

#### 3.1 – Método da Onda Distorcida

O Método das Ondas Distorcidas (**MOD**) foi inicialmente desenvolvido por Mott e Massey (1949) como um aperfeiçoamento para a Primeira Aproximação de Born (PAB). Esse método considera o acoplamento fraco entre os outros canais envolvidos num processo de excitação, ou seja, consideramos somente os estados inicial e final da molécula.

Combinado com vários métodos teóricos, a aproximação das ondas distorcidas (**MOD**) (FLIFLET e MCKOY, 1980) tem recebido considerável atenção nos últimos anos. O **MOD** (BARTSCHAT e MADISON, 1987) e a teoria de muitos corpos em primeira aproximação (MENESES et al., 1990), que é essencialmente similar ao **MOD**, tem obtido êxito no cálculo das seções de choque de excitação eletrônica e dos parâmetros de coerência e correlação, quando aplicados a alvos atômicos na região de médias a altas energias do elétron incidente. Tem sido demonstrado, em trabalhos mais recentes (LEE et al., 1990, 1995a, 1995b e 1996), que o **MOD**, em geral, produz resultados similares aos obtidos usando o método de Schwinger multicanal (**SMC**) com poucos canais acoplados (LIMA et al., 1986 e SUN et al., 1992). Para uma discussão detalhada, consultar o trabalho de Flifet e Mckoy (1980).

Para determinarmos a seção de choque diferencial no espalhamento eletrônico, somamos sobre todas as orientações da molécula, utilizando a equação:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = SM_f \frac{k'_f}{k'_i} \frac{1}{8\pi^2} \int d\alpha \sin\beta d\beta d\gamma \left| f(\hat{k}'_f) \right|^2 \quad (3.1)$$

onde o fator  $S$  é o termo de spin que vale meio para moléculas de camada fechada,  $M_f$  é a projeção do momento angular orbital do estado final da molécula,  $f(\hat{k}'_f)$  é a amplitude de espalhamento medida no sistema de laboratório (LF),  $\hat{k}'_f$  ( $\hat{k}'_i$ ) são os momentos do elétron espalhado e incidente no (LF). A direção de incidência do momento linear do elétron é o eixo  $z$  no LF e  $(\alpha, \beta, \gamma)$  são os ângulos de Euler nos quais definimos a direção ao longo do eixo principal de simetria da molécula.

Conforme já definido anteriormente, no sistema do corpo a amplitude de espalhamento  $f(\hat{k}'_f)$  está relacionada com os elementos da matriz  $T$  de transição, pela equação:

$$f(\hat{k}'_f, \hat{k}'_i) = -2\pi^2 T_{f_i}^{MOD} \quad (3.2)$$

onde neste caso o **MOD** é usado para obter os elementos da matriz de transição  $T_{fi}$ .

Como o **MOD** considera o acoplamento fraco entre os dois canais, a descrição quantitativa do processo de colisão elétron molécula pode ser obtida resolvendo-se diretamente a equação de Schrödinger:

$$(H_0 + U)\Psi = E\Psi \quad (3.3)$$

onde  $H_0$  é dado por:

$$H_0 = \nabla^2 + k^2 \quad (3.4)$$



para cada canal envolvido na colisão. Isso equivale a resolver duas equações desacopladas do tipo:

$$\left(\nabla_0^2 + k_0^2\right)F_0 = \left(U_{00} + W_{00}\right)F_0 \quad (3.5)$$

e

$$\left(\nabla_0^2 + k_1^2\right)F_1 = \left(U_{11} + W_{11}\right)F_1 \quad (3.6)$$

com  $U_{nn}$  e  $W_{nn}$  representando os potenciais direto e de troca, respectivamente, onde foi feita a hipótese de que  $\Psi$  pode ser escrito como uma combinação linear de funções de onda do tipo:

$$\Psi = \sum_{n=0}^{\infty} A \left[ \varphi_n(\vec{r}_i) F_n(\vec{r}) \right] \quad (3.7)$$

sendo  $A$  o operador de anti-simetrização e  $\varphi_n$  as funções de onda dos estados moleculares ligados, e  $F_n$  as funções de onda do elétron do contínuo.

Retornando à equação (3.3), podemos obter a solução da parte homogênea:

$$\phi = \varphi_n \exp\left(i\vec{k} \cdot \vec{r}\right) \quad (3.8)$$

onde  $\varphi_n$  é a função de onda da molécula que corresponde ao estado quântico “ $n$ ” com energia  $\varepsilon_n$  relacionada a:

$$\varepsilon_n + \frac{k_n^2}{2} = E \quad (3.9)$$

e para a parte não homogênea:

$$\psi = \left( \frac{1}{E - H_0} \right) U \psi \quad (3.10)$$

A solução geral para a função de onda é

$$\psi = \phi + G_0 U \psi \quad (3.11)$$

onde  $G_0$ , também já anteriormente definido, é dado por:

$$G_0 = \frac{1}{E - H_0} \quad (3.12)$$

e é a função de Green para a partícula livre.

Introduzindo o formalismo de potencial duplo:

$$U = U_1 + U_2 \quad (3.13)$$

temos:

$$U_2 = U - U_1$$

Podemos então reescrever a equação de Schrödinger como:

$$(H_0 + U_1 + U_2) \psi = E \psi \quad (3.14)$$

ou

$$(H_n + U_2) \psi = E \psi \quad (3.15)$$

onde, na parte homogênea da equação

$$(H_n) \chi = E \chi \quad (3.16)$$

a função de onda  $\chi$  não representa mais a função de onda da partícula livre, mas sim uma função de onda já distorcida pelo alvo.

Para a parte não-homogênea temos:

$$\Psi = \left( \frac{1}{E - H_n} \right) U_2 \Psi \quad (3.17)$$

a qual fornece uma solução mais geral na forma:

$$\Psi = \chi + G_1 U_2 \Psi \quad (3.18)$$

onde  $G_1$  é a função de Green para o sistema com potencial  $U_2$ ,

$$G_1 = \frac{1}{E - H_n} \quad (3.19)$$

Podemos então agora escrever a matriz  $T_{if}$  de transição numa forma final para o formalismo do potencial duplo:

$$T = \langle \Phi_f^{(-)} | U_1 | \chi_i^{(+)} \rangle + \langle \chi_f^{(-)} | U_2 | \Psi_i^{(+)} \rangle \quad (3.20)$$

Como as funções de onda soluções para as equações de espalhamento no campo do potencial  $U_1$  são da forma das equações (3.7) e (3.8) ou mais especificamente:

$$\Phi_f^{(-)} = \phi_f \exp(i\vec{k}_f \cdot \vec{r}) \quad (3.21)$$

e

$$\chi_i^{(+)} = \phi_i F_n \quad (3.22)$$

e podemos escolher o potencial  $U_I$  adequadamente, de forma que o primeiro elemento na equação (3.20) seja nulo. Isso é possível se  $U_I$  depender exclusivamente da coordenada do elétron espalhado, o que é feito no método do **SVIM**. Como  $\varphi_i$  e  $\varphi_f$  são ortogonais, o primeiro elemento da equação (3.20) será nulo.

Assim restará somente o segundo termo:

$$T_{fi} = \langle \chi_f^{(-)} | U_2 | \Psi_i^{(+)} \rangle \quad (3.23)$$

Na aproximação em primeira ordem, considerando somente o primeiro termo da equação (3.18):

$$\Psi_i^{(+)} \cong \chi_i^{(+)} \quad (3.24)$$

a matriz T será da forma:

$$T_{fi} = \langle \chi_f^{(-)} | U_2 | \chi_i^{(+)} \rangle \quad (3.25)$$

Escrevendo melhor a equação acima, já levando em conta a definição do potencial estático-troca,  $U_2$ , a matriz  $T_{fi}$  de transição na aproximação de onda distorcida pode ser escrita como

$$T_{fi} = \langle A(\varphi_1 \chi_{k_f}^-) | U_2 | A(\varphi_0 \chi_{k_i}^+) \rangle \quad (3.26)$$

onde  $A$  é o operador anti-simetrizador,  $\varphi_0$  e  $\varphi_1$  são as autofunções da molécula no estado inicial e final, respectivamente, e  $\chi_{k_i}^+$  e  $\chi_{k_f}^-$  são as autofunções do contínuo do elétron incidente e espalhado, respectivamente. Obtemos  $\varphi_0$  por cálculos **SCF** Hartree-

Fock e as autofunções  $\varphi_1$  do alvo no estado excitado são construídas na aproximação dos orbitais virtuais melhorados (IVO) (GODDARD e HUNT, 1974).

Como os presentes cálculos são feitos no sistema de referência centrado no corpo da molécula (BF), utilizamos as matrizes de rotação  $D_{m_i m'_i}^{j_i}$ , (SAKURAI, 1994), para transformar a amplitude de espalhamento do sistema do corpo (BF) para o sistema do laboratório (LF). A amplitude de espalhamento no sistema de laboratório, expandida numa nova base  $j_t$ , é escrita como:

$$f(\hat{k}'_f) = \sum_{j_i m_i m'_i} B_{m_i m'_i}^{j_i}(\hat{k}'_f) D_{m_i m'_i}^{j_i}(\alpha, \beta, \gamma) \quad (3.27)$$

onde  $\vec{j}_t = \vec{l}' - \vec{l}$  é o momento angular transferido durante colisão.

O coeficiente  $B_{m_i m'_i}^{j_i}$  pode ser escrito como:

$$B_{m_i m'_i}^{j_i} = \sum_{l' m m'} (-1)^m a_{l' m m'}(l' 0 m_t | j_t m_t)(l' m m' | j_t m'_t) Y_{l m}(\hat{k}'_f) \quad (3.28)$$

onde os  $a_{l' m m'}$  são os coeficientes dinâmicos para a transição do estado inicial  $|i\rangle$  para o estado final  $|j\rangle$  e são escritos como:

$$a_{l' m m'}(f \leftarrow i) = -\left(\frac{\pi}{2}\right) [4\pi(2l'+1)]^{(1/2)} i^{l'-l} T_{l m l' m'}^{MOD} \quad (3.29)$$

Substituindo agora a equação (3.27) na equação (3.1) e fazendo as integrações angulares, a seção de choque no referencial de laboratório na base  $j_t$  é escrita como:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(f \leftarrow i) = SM_f \frac{k_f}{k_i} \sum_{j_i m_i m'_i} \frac{1}{(2j_t+1)} \left| B_{m_i m'_i}^{j_i}(f \leftarrow i, k_i, k_f, \hat{r}') \right|^2 \quad (3.30)$$

Para transições cujo estado excitado final é um tripleto, apenas a parte de troca da matriz  $T_{fi}$  é necessária e nesse caso as seções de choque são calculadas somando-se a equação (3.29) até um determinado valor de corte  $(l_c, m_c)$  previamente escolhido segundo a equação (3.42) da seção seguinte, de modo a garantir a convergência.

Para excitações que conduzem ao estado final singleto, a convergência da expansão de ondas parciais da matriz de transição é mais lenta devido ao longo alcance do potencial direto (FLIFLET e MCKOY, 1980). Nesse caso, apesar da expansão de ondas parciais da matriz de transição  $T_{fi}$  ser também truncada em algum valor de corte  $(l_c, m_c)$ , as contribuições para ordens maiores das ondas parciais são adicionadas através da utilização da aproximação de Born. Nesse procedimento, os coeficientes de expansão,

$B_{m_t m'_t}^{j_t}$ , são dados por:

$$B_{m_t m'_t}^{j_t}(\hat{k}'_f) = B_{m_t m'_t}^{Born, j_t}(\hat{k}'_f) + \sum_{l' m' m} (-1)^m (i)^{l-l'} (2l+1)^{-1} (T_{ll'mm'} - T_{ll'mm'}^{Born}) \times (l-m, l'm' | j'_t m'_t) (l, l'm | j_t m_t) Y_{l'm}(\hat{k}'_f) \quad (3.31)$$

onde  $B_{m_t m'_t}^{Born, j_t}(\hat{k}'_f)$  são os coeficientes, calculados analiticamente, da expansão na representação da base  $j_t$  da amplitude de espalhamento de Born e  $T_{ll'mm'}^{Born}$  é a matriz de transição calculada na aproximação de Born, cujos elementos são:

$$T_{ll'mm'}^{Born} = \langle S_{klm} | U_{st} | S_{kl'm'} \rangle \quad (3.32)$$

em que  $U_{st}$  é o potencial estático-troca (em unidades atômicas) e  $S_{klm}$  são componentes das ondas parciais da função de onda da partícula livre.

As soluções das autofunções dos elétrons incidente e espalhado, definidas na equação (3.18), são obtidas pelo método variacional de Schwinger iterativo. Este método, o **SVIM**, é descrito na seção a seguir.

### 3.2 – Método Variacional Iterativo de Schwinger (SVIM)

O processo de espalhamento inelástico basicamente inicia pelo cálculo das funções de onda dos elétrons incidente e espalhado, usando o método variacional iterativo de Schwinger dentro da aproximação de Hartree-Fock do caroço congelado (FCHF – Frozen Core Hartree-Fock). Nessa aproximação, podemos assumir que o estado inicial é descrito por uma configuração eletrônica na qual a molécula é mantida no estado fundamental, e o estado excitado final é obtido na aproximação dos orbitais virtuais melhorados (GODDARD e HUNT, 1974). A equação de Schrödinger para a função de onda de espalhamento é (em unidades atômicas):

$$\left[ \nabla^2 + k^2 - U(\vec{r}) \right] \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = 0 \quad (3.33)$$

onde:

$$U(\vec{r}) = 2V(\vec{r})$$

com  $V(\vec{r})$  descrevendo o potencial de interação estático-troca,  $\vec{k}$  o momentum do elétron do contínuo,  $\vec{r}$  a coordenada do projétil e  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  as soluções para o elétron incidente e espalhado. Usando a aproximação FCHF o problema é então reduzido à resolução de uma partícula sob a influência de um potencial espalhador.

Devido à simplificação na resolução do problema, prefere-se resolver a equação de Lippmann-Schwinger (L.S.), dada na equação abaixo, que é equivalente à equação de Schrödinger mostrada na equação (3.33).

$$\Psi_k^\pm = \Phi_k + G_0^\pm U \Psi_k^\pm \quad (3.34)$$

onde  $G_0^\pm = (\nabla^2 + k^2)^{-1}$  é a função de Green da partícula livre, os índices + e - indicam condições de contorno para ondas espalhadas e ondas incidentes, respectivamente e  $\Phi_k$  é a função de onda plana com momentum linear  $\vec{k}$ .

Nesse caso, podemos escrever a equação de L.S. de uma forma mais prática:

$$\psi_k^\pm = \Phi_k + G_0^\pm U \frac{1}{U - U G_0^\pm U} U \psi_k^\pm \quad (3.35)$$

Nesta forma, a equação de Lippmann-Schwinger já pode, com vantagem, ser resolvida (por exemplo) na representação de coordenadas, onde as funções de onda  $\psi_k^\pm(\vec{r})$  e  $\Phi_k(\vec{r})$  poderão ser calculadas numericamente. Há, todavia, o problema da separabilidade dos vários operadores da segunda parcela no membro direito da equação (3.35). Esse problema é contornado pelo uso de um conjunto de funções de base  $L^2$ -integráveis, suficientemente grande para se obter a convergência. Então podemos escrever:

$$\psi_k^\pm(\vec{r}) = \Phi_k(\vec{r}) + \sum_{\alpha\beta} \langle \vec{r} | G_0^\pm U | \alpha \rangle [D^{-1}]_{\alpha\beta} \langle \beta | U | \Phi_k \rangle \quad (3.36)$$

onde  $D^{-1}$  representa a matriz inversa cujos elementos são:

$$D_{\alpha\beta} = \langle \alpha' | U - U G_0^\pm U | \beta' \rangle \quad (3.37)$$

sendo  $\{\alpha\}$  e  $\{\beta\}$  expandidos num conjunto de funções de base, que neste trabalho são do tipo gaussianas cartesianas.

No presente cálculo, usando o **SVIM**, as autofunções do contínuo são expandidas em centro único como:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \sum_{lm} (i)^l \psi_{klm}(\vec{r}) Y_{lm}^*(\hat{k}) \quad (3.38)$$



onde  $Y_{lm}(\hat{k})$  são os harmônicos esféricos usuais. O cálculo de  $\psi_k(\vec{r})$  inicia com a expansão das funções tentativas num conjunto inicial  $R_0$  de funções de base  $L^2$ -integráveis do tipo  $\alpha_i(\vec{r})$ , como segue:

$$\psi_{klm}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N a_{ilm}(k) \alpha_i(\vec{r}) \quad (3.39)$$

onde  $a_{ilm}$  são os parâmetros variacionais e  $\alpha_i(\vec{r})$  é um conjunto de bases do tipo gaussianas cartesianas. Como essa expansão é somente a parte real das funções de onda tentativas, os elementos da matriz de reatância  $K$  podem ser escritos como:

$$K_{ll'm}^{(R_0)} = \sum_{i,j=1}^N \langle \Phi_{kl'm} | U | \alpha_i \rangle [D^{-1}]_{ij} \langle \alpha_j | U | \Phi_{klm} \rangle \quad (3.40)$$

com

$$D_{ij} = \langle \alpha_i | U - UG_0^P U | \alpha_j \rangle \quad (3.41)$$

onde  $G_0^P$  é a parte principal do operador de Green da partícula livre e a solução da iteração de ordem zero da equação (3.34) –  $\psi_{kl'm}^{(R_0)}$  – é obtida usando a equação (3.39) com os coeficientes  $a_{i,lm}$  calculados apropriadamente. Iniciamos o procedimento iterativo aumentando a base  $R_0$  com um conjunto

$$S_0 = \left\{ \psi_{k,l_1 m_1}^{(R_0)}(\vec{r}), \psi_{k,l_2 m_2}^{(R_0)}(\vec{r}), \dots, \psi_{k,l_c m_c}^{(R_0)}(\vec{r}) \right\} \quad (3.42)$$

onde  $l_c$  é o valor máximo de  $l$  e  $m_c$  é o valor máximo de  $m$  para o qual a expansão da solução do espalhamento (3.38) é truncada,  $m_c = 7$  e  $l_c = 69$ . Um novo conjunto de soluções na expansão em ondas parciais é dado por:

$$\psi_{klm}^{P(R_1)}(\vec{r}) = \Phi_{klm}(\vec{r}) + \sum_{i,j=1}^M \langle \vec{r} | G_0^P U | \eta_i^{(R_1)} \rangle [D^{-1}]_{ij} \langle \eta_j^{(R_1)} | U | \Phi_{klm} \rangle \quad (3.43)$$

onde  $\eta_i^{(R_1)}$  é uma função qualquer no conjunto  $R_1 = R_0 \cup S_0$  e  $M$  é o número de funções no  $R_1$ . Esse procedimento iterativo continua até que a convergência da solução de  $\Psi_{klm}^{p(R_n)}(\vec{r})$  seja obtida.

### 3.3 – Força de Oscilador Generalizado (GOS)

Para a molécula de  $N_2O$ , não encontramos, até onde pudemos verificar, resultados experimentais e/ou teóricos que forneçam dados para comparação com os resultados obtidos por nós para as **ICS's**, **DCS's** e razões **RI(1:3)** e **RD (1:3)**. Na literatura, encontramos apenas um trabalho (BARBATTI et al., 2004) que apresenta um cálculo para a força de oscilador generalizado (**GOS**), para a energia de 3400 eV para o elétron incidente. Assim, calculamos os valores para o **GOS** nessa energia, e os comparamos também com o único dado experimental (CAMILLONI et al., 1987).

A força de oscilador generalizado (**GOS**) foi introduzida por Bethe nos anos 30, tendo sido revista por Inokuti (1971). A seção de choque diferencial se relaciona com a força de oscilador generalizado (**GOS**) através da equação

$$f_{0n}^G(K) = \frac{E_{0n}}{2} \left( \frac{k_0}{k_n} \right) K^2 \left( \frac{d\sigma_{0n}}{d\Omega} \right) \quad (3.44)$$

na qual  $f_{0n}^G$  é a força de oscilador generalizado,  $k_0$  e  $k_n$  são os módulos dos momento associados com os elétrons incidente e espalhado, respectivamente,  $E_{0n}$  é a energia de excitação,  $K$  é o módulo do momento transferido ( $\vec{K} = \vec{k}_0 - \vec{k}_n$ ) e  $(d\sigma_{0n}/d\Omega)$  é a seção de choque diferencial.

### 3.4 – Soma das autofases (eigenphase sum)

Sabemos que para o espalhamento de partículas utilizando a aproximação de um único canal, como é o caso do espalhamento elástico de elétrons por moléculas de qualquer natureza, para uma ressonância isolada, ou seja, num ponto onde a seção de choque integral aumenta bruscamente, a dependência das autofases com a energia –  $\delta(E)$  – pode ser bem descrita pela fórmula (HAZI, 1979):

$$\tan[\delta(E) - \delta^0] = \frac{\Gamma}{2(E_0 - E)} \quad (3.45)$$

onde  $E_0$  e  $\Gamma$  denotam a energia e a largura da ressonância, respectivamente. Na região fora da ressonância, ou background, a autofase  $\delta^0$ , é tomada como linearmente dependente da energia incidente  $E$ , variando lentamente em função da própria energia nas vizinhanças da região onde ocorre a ressonância, isto é, próximo do  $E_0$ . Quando o elétron incidente passa por essa região, ele pode ser momentaneamente capturado pelo potencial de forma, e a seção de choque integral aumenta consideravelmente. Nessa região, as autofases, para cada momento angular, podem ou não mudar drasticamente seu comportamento, sofrendo uma inversão acentuada em suas fases. Isso caracteriza uma possível ressonância de forma. Assim, no presente trabalho, utilizamos esta definição para identificar as possíveis regiões onde ocorre tal ressonância.

## CAPÍTULO 4

### Resultados e conclusões

#### Introdução

Neste capítulo, apresentaremos e discutiremos alguns resultados, tais como seção de choque diferencial inelástica (**DCS's**), seção de choque integral inelástica (**ICS's**), a razão entre elas, denominada (**RI**), e a força de Oscilador generalizado (**GOS**), obtidos para o espalhamento de elétrons por moléculas de  $N_2O$ . Os presentes resultados, na medida do possível, foram comparados com alguns dados encontrados na literatura. Estudamos as transições  $(N(1s))^{-1} X\Sigma^1 \rightarrow (2p\pi)^{1,3} \Pi$  para o presente alvo, dióxido nitroso  $N_2O$ , referente às transições eletrônicas classificadas como:  $(N_T)(2\sigma \rightarrow 3\pi)$  e  $(N_C)(3\sigma \rightarrow 3\pi)$ . Escolhemos este alvo devido ao fato de que ele possui dois átomos de mesma espécie, denominados como nitrogênio terminal ( $N_T$ ) e nitrogênio central ( $N_C$ ), por se localizarem em posições não equivalentes na molécula.

#### 4.1 – Montagem do Pacote Computacional para o espalhamento $e^- - N_2O$

Todos os programas utilizados neste trabalho foram desenvolvidos e adaptados para as diferentes simetrias moleculares no decorrer dos últimos anos por outros pesquisadores, e os resultados apresentados na literatura para alguns alvos moleculares confirmam a viabilidade dos métodos utilizados no presente trabalho (LEE et al., 1999 e 1995a; MICHELIN et al., 1996).

Os cálculos utilizados no espalhamento de elétrons por moléculas alvos devem ser realizados iniciando com uma boa descrição do alvo, procedimento este já descrito nos capítulos anteriores.

Os passos descritos até aqui foram obtidos usando o programa **ALCHEMY**, que é um código computacional desenvolvido para fornecer as funções de onda dos orbitais moleculares na aproximação **SCF**. Após a obtenção dessas funções de onda, usamos o programa **STPGEM**, que também é um código computacional em que as funções são expandidas em ondas parciais. Esse programa expande os orbitais moleculares em centro único, faz a normalização dos **MO**'s e gera o termo direto do potencial estático. Em nossos cálculos, a normalização dos orbitais foi sempre melhor que 0.999 para  $l_c \cong 99$ .

O próximo passo no processo computacional consiste em montar o conjunto de funções tentativas de base de espalhamento. As bases tentativas utilizadas estão na tabela 4.1. O procedimento iterativo descrito é realizado por um conjunto de programas denominado **SVIM** (Schwinger Variational Iterative Method), também um código computacional desenvolvido para fornecer o potencial direto e de troca, as funções de onda de espalhamento bem como a matriz de espalhamento  $K$ . As expansões em ondas parciais das funções de espalhamento foram até  $l_c = 69$  para todas as energias, em todas as equações utilizadas e em todas as simetrias das funções do elétron incidente e espalhado.

<b>Simetria de Entrada</b>	<b>Centro</b>	<b>Função Gaussiana-Cartesiana</b>	<b>Expoentes</b>
$k\sigma$	$N_T$ e $N_C$	s	10.5, 5.5, 4.0, 1.0, 0.5, 0.1
		p	5.1, 2.5, 1.0, 0.5, 0.1
		d	1.1
	O	s	10.1, 5.3, 2.2, 1.0, 0.2, 0.1, 0.05
		d	1.1
$k\pi$	$N_C$ e $N_T$	p	16.0, 8.0, 4.0, 2.0, 1.0, 0.3, 0.1, 0.05
		d	8.0, 4.0, 2.0, 1.0, 0.3, 0.1, 0.05
	O	d	16.1, 8.2, 4.1, 2.2, 1.0, 0.5, 0.1
$k\delta$	$N_C$ e $N_T$	d	14.3, 8.2, 3.0, 1.6, 0.5, 0.25, 0.11, 0.05
	O	d	16.1, 8.3, 3.7, 1.5, 0.4, 0.11, 0.05

**Tabela 4.1** - Bases de Espalhamento – Funções tentativas para  $N_2O$ .

Finalmente, para o cálculo da matriz de transição  $T$  e das seções de choque utilizamos os programas **DWMGEM** e **DWCGEM**, também códigos computacionais que utilizam o **MOD** como ferramenta matemática. As expansões em ondas parciais da matriz de transição foram truncadas em  $l_c = 69$  e  $m_c = 2$ , para a transição singlete-singlete (estado final  $^1\Pi$ ) e para a transição singlete-triplete (estado final  $^3\Pi$ ). Na expansão em ondas parciais das funções utilizadas no **SVIM** o índice  $m$  é somado somente até  $m_c=2$ . Esse procedimento não diz respeito a nenhum problema teórico, mas simplesmente ao fato do programa ter sido desenvolvido somente para essas simetrias. A experiência tem mostrado que uma soma até  $m_c=2$  geralmente é suficiente para obter convergência. Porém em alguns raros casos, pode ser necessário efetuar esta soma usando-se  $m_c>2$ ; nessas situações, usamos de um artifício: substituímos as funções de ondas incidentes e espalhadas, dadas pelo **SVIM**, por funções de onda plana usando a primeira aproximação de Born. Tal procedimento foi aqui utilizado empregando uma soma até  $m_c=10$ . Todos os resultados convergiram para no máximo até quatro iterações.

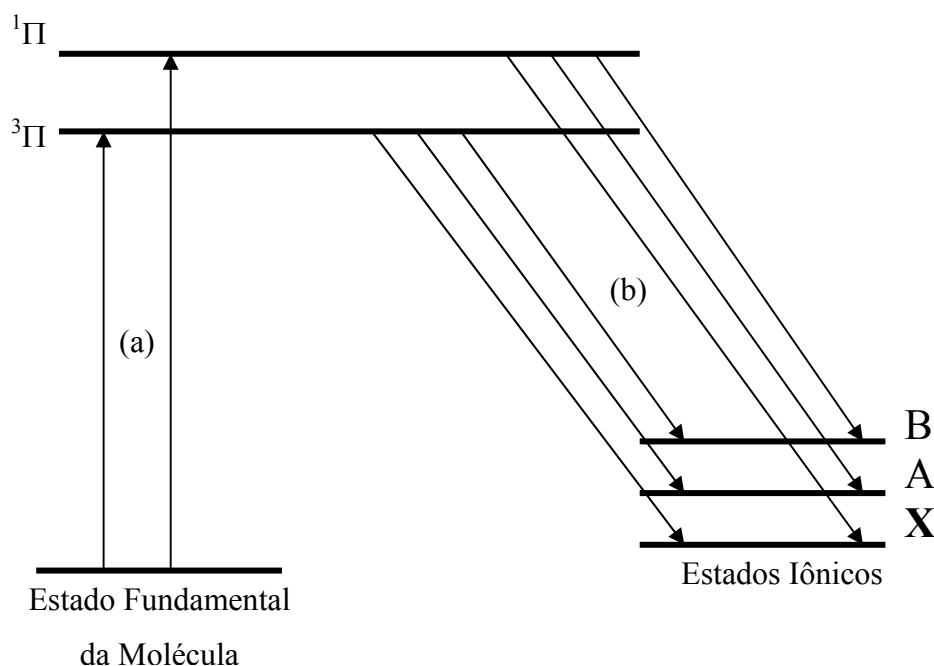
## 4.2 - Razões entre as seções de choque integrais para os estados $^{1,3}\Pi$

Nas últimas décadas, o estudo da excitação e da ionização eletrônica a partir de camadas internas tem experimentado um crescente interesse, que pode ser verificado pelo número de trabalhos apresentados na literatura específica – consultar, por exemplo, as referências Hitchcock (2000) e King, Read e Crasemann (1985). Isto é devido ao desenvolvimento efetivo, tanto teórico como experimental, das técnicas utilizadas nesses estudos, bem como aos recentes avanços na área computacional.

Particularmente, o impacto eletrônico é uma ferramenta muito útil para estudar a excitação eletrônica a partir de camadas de valência ou internas de moléculas. Na literatura, têm sido apresentados alguns resultados envolvendo a promoção ou remoção de

um elétron das camadas mais internas de moléculas (BIELCHOVSKY e NASCIMENTO, 1992; ALMEIDA et al., 1995 e 1999; KROIN et al., 2001 e MICHELIN et al., 2003).

Alguns desses estudos mostram a evolução da razão (**RI**) entre as seções de choque de excitação por impacto eletrônico dos estados  $^{1,3}\Pi$  para algumas moléculas lineares [CO, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>] (MICHELIN et al., 2003b e 2005) em função da energia incidente do projétil. Neste trabalho vamos utilizar o mesmo procedimento, isto é, calcular a razão entre as **ICS**'s calculadas na excitação, vamos discutir em detalhes o mecanismo utilizado tanto para excitação quanto para a deexcitação apresentado na literatura (BLOUNT e DICKINSON 1993 e ALMEIDA et al., 1995 e 1999). No diagrama a seguir mostramos o processo completo.



**Diagrama 4.1** – Diagrama esquemático mostrando o processo de excitação a partir do estado fundamental até um estado auto-ionizante e posterior decaimento deste para um estado iônico qualquer.

O processo inicia com a excitação eletrônica a partir da transição de elétrons das camadas internas da molécula para camadas de valência desocupadas. Devido ao buraco

que é formado, elétrons de orbitais ocupados menos energéticos preenchem esse buraco. Devido a um desequilíbrio na energia do sistema, a molécula sofre uma agitação, conhecida como “shake-off”, e um elétron é ejetado para compensar esse desequilíbrio em energia, produzindo um íon num estado excitado (AMUSIA et al., 1992). Quando esse íon decai para o estado fundamental, os elétrons ejetados são direcionados e analisados por perda de energia. Como o estado iônico final é formado via excitação a partir de camadas internas, a auto-ionização produzida depende de duas probabilidades de transição: aquela para a formação do estado excitado, e aquela que provém de seu subsequente decaimento. Entretanto, a contribuição devido ao decaimento é independente da energia do impacto eletrônico. Portanto, a razão (**RI**) entre as **ICS**'s que conduzem aos estados finais singleto e tripleto, devido ao efeito de decaimento tipo “Auger”, é proporcional àquela correspondente razão (**RI**) devido à excitação para os mesmos estados finais. O diagrama (4.1) mostra o processo de excitação e de deexcitação para uma molécula genérica.

No presente trabalho, estamos interessados na promoção de elétrons  $1s$  do nitrogênio, caminho marcado como “a” no diagrama 4.1, para os primeiros orbitais moleculares de valência vazios para a molécula aqui estudada, o que gera os estados  $(1s)^{-1} (2p\Pi)^{1,3}\Pi$ .

Já o caminho marcado como “b” representa o decaimento da molécula excitada por emissão de um elétron, gerando os estados iônicos  $N_2O^+$ . O estado final iônico pode estar localizado em qualquer estado, fundamental ou excitado. Esse decaimento é que foi estudado por alguns autores; dentre eles destacamos os trabalhos de Dickinson et al. (1990) e Almeida et al. (2001), os quais serão utilizados para a comparação com os nossos dados.



Para cada ramo do diagrama mostrado anteriormente, a taxa de formação de um dado estado iônico final depende de duas probabilidades de transição. Uma delas é a probabilidade de excitação para um determinado estado final (que é proporcional à seção de choque  $\sigma_{exc}^{trip,sing}$ ), e a outra taxa de decaimento para o estado iônico final  $\sigma_{dec...}^{trip,sing \rightarrow X,A,B,...}$  onde X é o estado fundamental e A e B são estados iônicos excitados mais baixos. Desse modo a razão entre as intensidades de decaimento dos estados excitados tripleto e singleto, medidas, para qualquer estado final iônico, é dada na forma:

$$R(3:1) = \frac{\sigma_{dec}^{trip \rightarrow X,A,B}}{\sigma_{dec}^{sing \rightarrow X,A,B}} \quad (4.1)$$

Em um dos trabalhos experimentais publicado por Almeida et al. (2001), não foram medidas as seções de choque de formação dos estados  $^{1,3}\Pi$ , mas sim as razões **RI** de decaimento, visto que os elétrons coletados foram ejetados via uma autoionização. Considerando as taxas de decaimento  $\sigma_{dec}^{trip,sing \rightarrow A}$ , neste caso, particularmente para o estado iônico final A, independentes da energia do elétron incidente, (o que significa dizer que os estados  $^{1,3}\Pi$  não guardam informação sobre a forma como foram gerados), a razão dada na equação (4.1) pode ser escrita como:

$$R(3:1) \propto \frac{\sigma_{exc}^{trip}}{\sigma_{exc}^{sing}} \quad (4.2a)$$

ou

$$R(1:3) \propto \frac{\sigma_{exc}^{sing}}{\sigma_{exc}^{trip}} \quad (4.2b)$$

Isto nos permite comparar os dados experimentais com os teóricos calculados no nosso trabalho.

### 4.3 – Resultados e Discussões

Passaremos em seguida à apresentação e discussão de alguns resultados mais relevantes em nosso trabalho. Serão apresentados resultados para as **DCS's**, **ICS's**, **RI(1:3)**, bem como o **GOS**. Devido à lacuna de dados experimentais, tanto para as **ICS's** quanto para as **RI's**, utilizaremos os dados apresentados na literatura para a molécula de  $N_2$  (DICKINSON et al., 1990). Também como único dado disponível, utilizaremos o **GOS** calculado e medido por Barbatti et al., (2004), para a molécula de  $N_2O$ .

Na Figura 4.1 mostramos o **GOS** para as transições  $(N_T)(2\sigma \rightarrow 3\pi)$  e  $(N_C)(3\sigma \rightarrow 3\pi)$ , calculado utilizando o **MOD** e comparado com os dados experimentais obtidos por Camilloni et al. (1987), e calculados obtidos por Barbatti et al. (2004). Para as duas transições, o **GOS** calculado usando o **MOD** ou o calculado pela **PAB**, usando funções de onda tipo Hartree-Fock na aproximação de caroço congelado, concordam qualitativamente com os resultados de Barbatti et al. (2004), obtidos usando configurações de interações multi-estruturais generalizadas (**GMS-CI**) e com os dados experimentais. Quantitativamente, nossos resultados com **PAB** são perto de 10% maiores que os de Barbatti et al. (2004), o que pode ser atribuído ao fato de não terem sido considerados efeitos de correlação em nossos cálculos. Já nossos cálculos do **GOS-MOD** para ambas as transições mostram melhor concordância com o **GOS-PAB** de Barbatti et al. (2004). A razão entre nossos **GOS-MOD** para a transição  $N_C1s$  e para a transição  $N_T1s$  para  $K^2 = 1,0$  u.a. é 1,22, em boa concordância com o valor de 1,25 para  $K^2 = 0,0$  u.a. obtido por Camilloni et al.(1987).

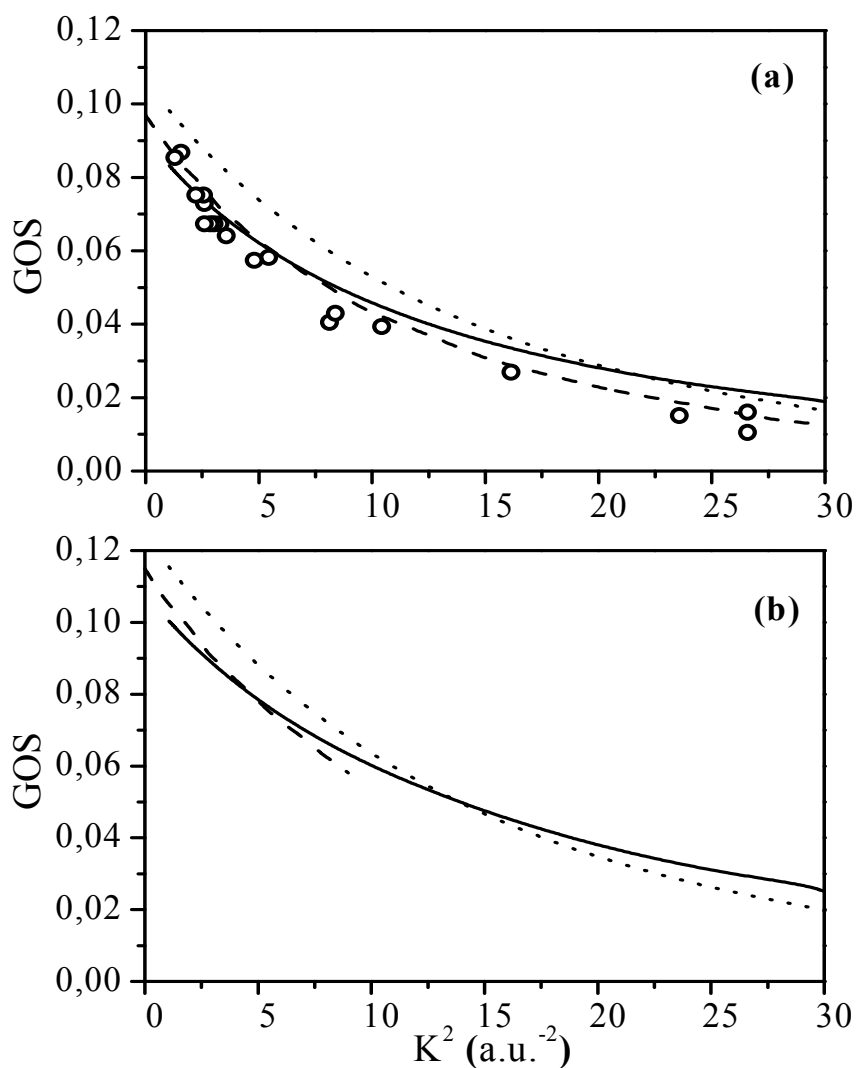


Fig. 4.1 – Força de Oscilador Generalizado (GOS) calculada utilizando o MOD em função de  $K^2$  por impacto eletrônico: (a) para a transição ( $3\sigma \rightarrow 3\pi$ ) ( $N_T 1s-\pi^*$ ) e (b) ( $2\sigma \rightarrow 3\pi$ ) ( $N_C 1s-\pi^*$ ) para o estado final tipo singleto, com energia de 3400 eV para o elétron incidente. Linha sólida, resultados presentes usando MOD; linha tracejada, resultados usando primeira aproximação de Born de Barbatti et al. (2004); linha pontilhada, resultados presentes usando a primeira aproximação de Born; círculos, resultados experimentais de Camilloni et al. (1987).

As Figuras 4.2 e 4.3 mostram as **ICS's** calculadas para as mesmas transições e apresentadas numa faixa de energias imediatamente acima da energia mínima para ocorrer a excitação, na faixa de 415 até 900 eV e de 415 até 470 eV para o elétron incidente, respectivamente. Conforme pode ser verificado no comportamento das curvas, as **ICS's** das transições para os estados excitados tripleto são, nos dois casos, maiores que as **ICS's** das transições para os estados finais tipo singleto, para baixas energias. Esse comportamento se inverte com o aumento da energia incidente devido ao rápido decréscimo das **ICS's** da transição singleto-triplete, devido à sua natureza de troca com o aumento da energia, enquanto há um acréscimo das **ICS's** com o aumento da energia para as transições permitidas por dipolo singleto-singleto.

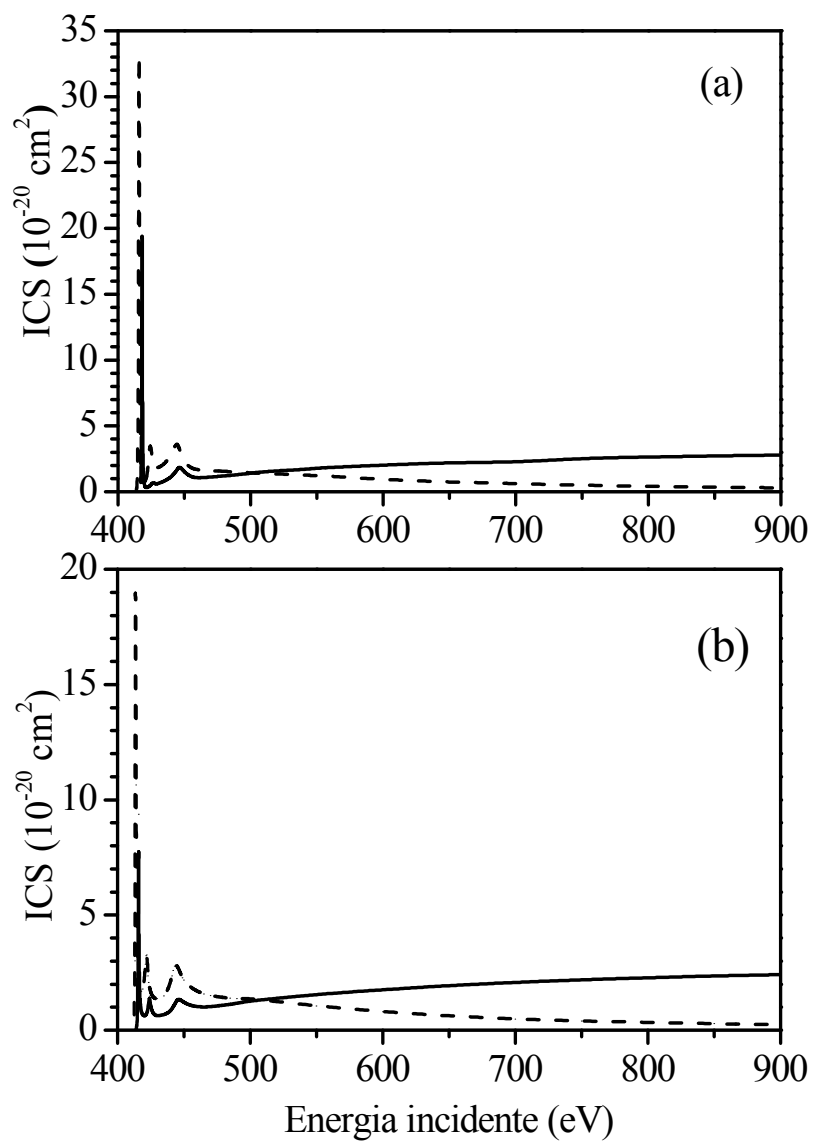


Fig.4.2 – ICS's calculadas pelo MOD por impacto eletrônico (a) excitações ( $2\sigma \rightarrow 3\pi$ ) ( $N_C 1s-\pi^*$ ) e (b) transição eletrônica ( $3\sigma \rightarrow 3\pi$ ) ( $N_T 1s-\pi^*$ ) (singlete e tripleto), entre 415 e 900 eV. Linha sólida, transição singlete-singlete (estado  $^1\Pi$ ). Linha tracejada, transição singlete-triplete (estado  $^3\Pi$ ).

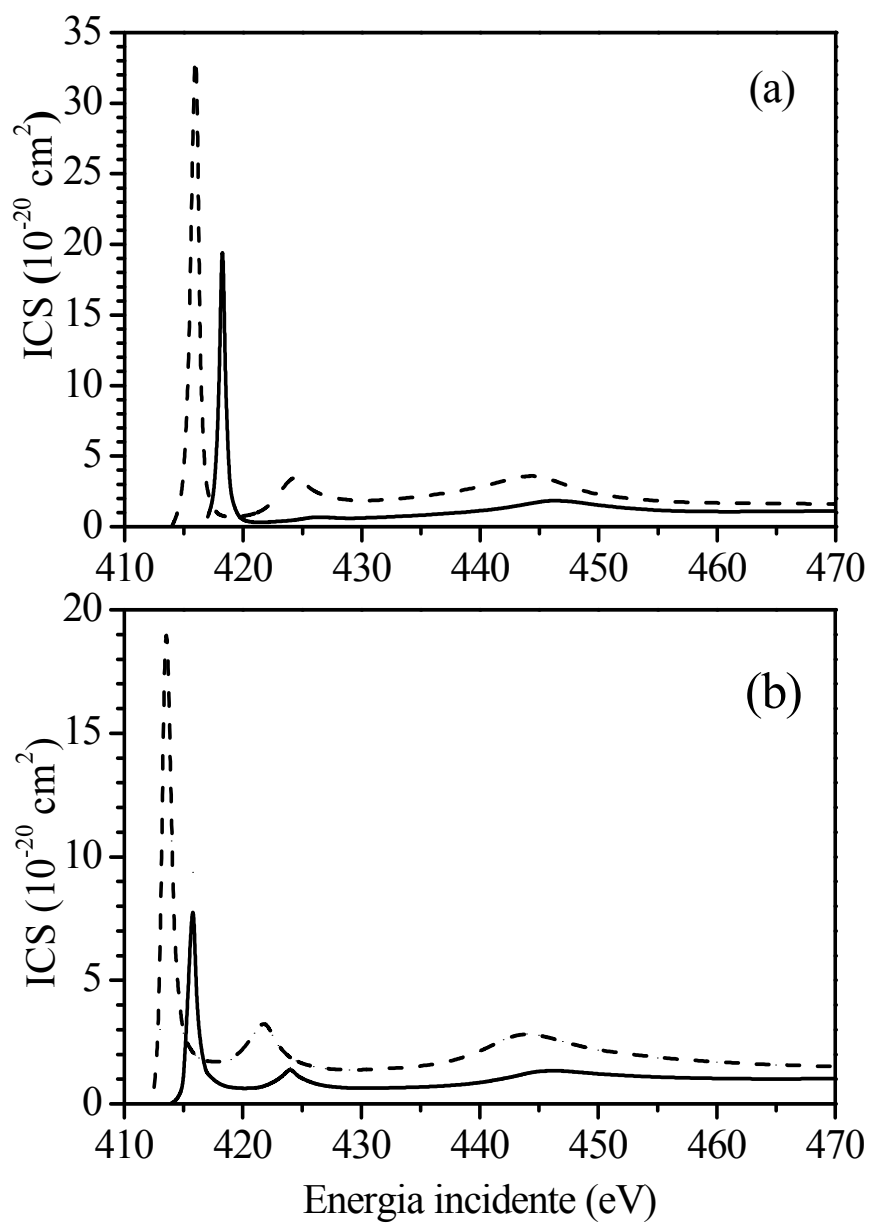


Fig. 4.3 – Idem à figura anterior, entre 415 e 470 eV de energia para o elétron incidente.

Na Figura 4.4 (a) e (b), comparamos as **ICS**'s calculadas para as transições  $(2\sigma \rightarrow 3\pi)$  ( $N_C 1s-\pi^*$ ) e para a transição  $(3\sigma \rightarrow 3\pi)$  ( $N_T 1s-\pi^*$ ), em função da energia cinética residual do elétron espalhado, para o estado final tipo singlete (Fig. 4.4 (a)) e para o estado final tripleto (Fig. 4.4 (b)). Nas duas figuras, pode-se observar que as ressonâncias estão deslocadas uma da outra, o que pode ser melhor visualizado na Figura 4.5 (a) e (b). O pico localizado próximo de 2 eV para a excitação do  $N_C 1s$  é muito mais intenso que aquele para o elétron  $N_T 1s$ . A diferença nas **ICS**'s também diminui com o aumento da energia, embora as **ICS**'s da transição  $N_C 1s$  permaneça sistematicamente acima das calculadas para a transição  $N_T 1s$ .

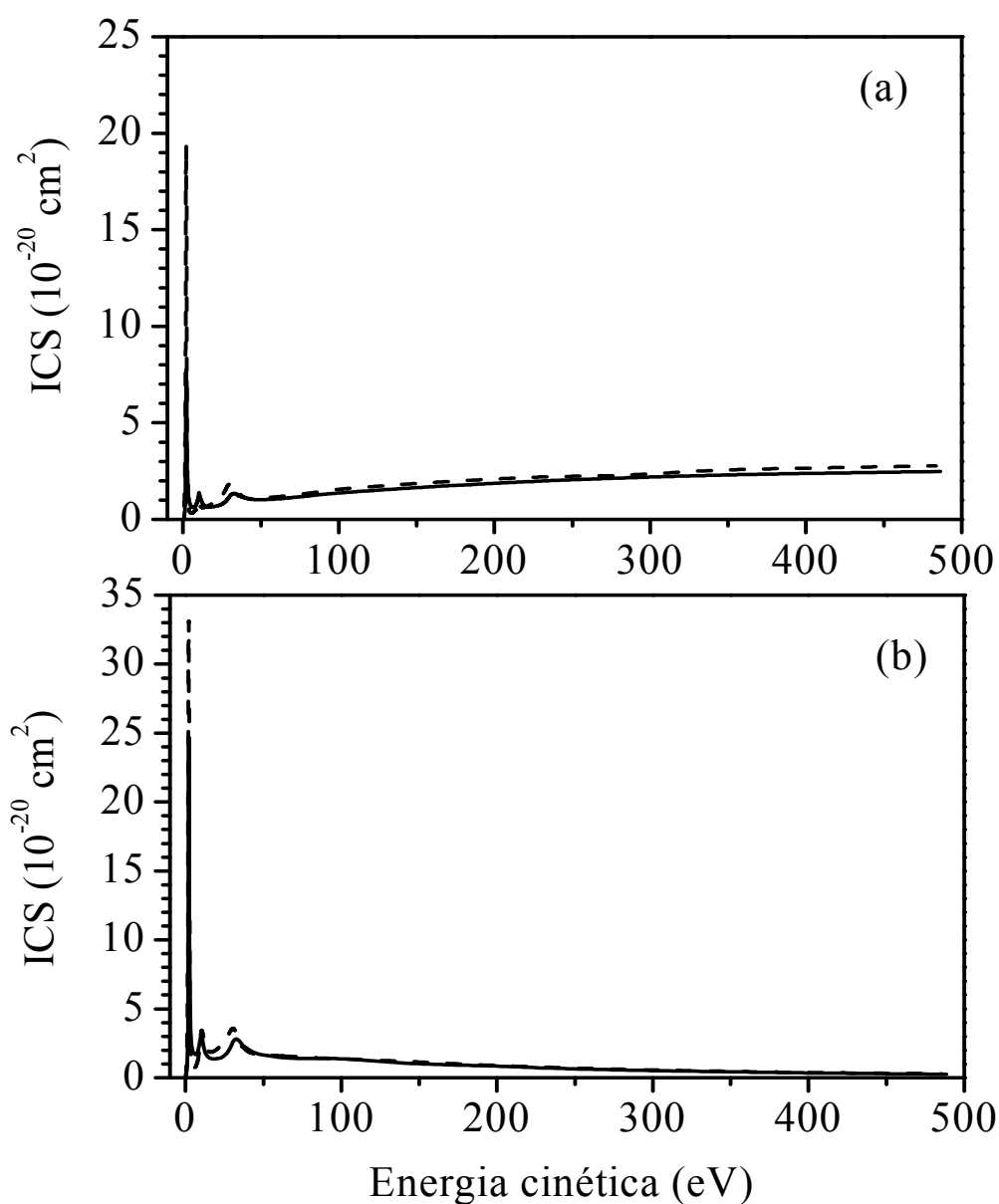


Fig. 4.4 – ICS's calculadas pelo MOD por impacto eletrônico, na faixa de 0 a 500 eV para a energia cinética residual do elétron espalhado. (a) Excitações para o estado final tipo singleto, linha tracejada para a transição  $(2\sigma \rightarrow 3\pi)$  ( $N_C 1s-\pi^*$ ), e linha sólida para a transição  $(3\sigma \rightarrow 3\pi)$  ( $N_T 1s-\pi^*$ ). (b) Idem ao item (a), para as excitações ao estado final tipo tripleto.



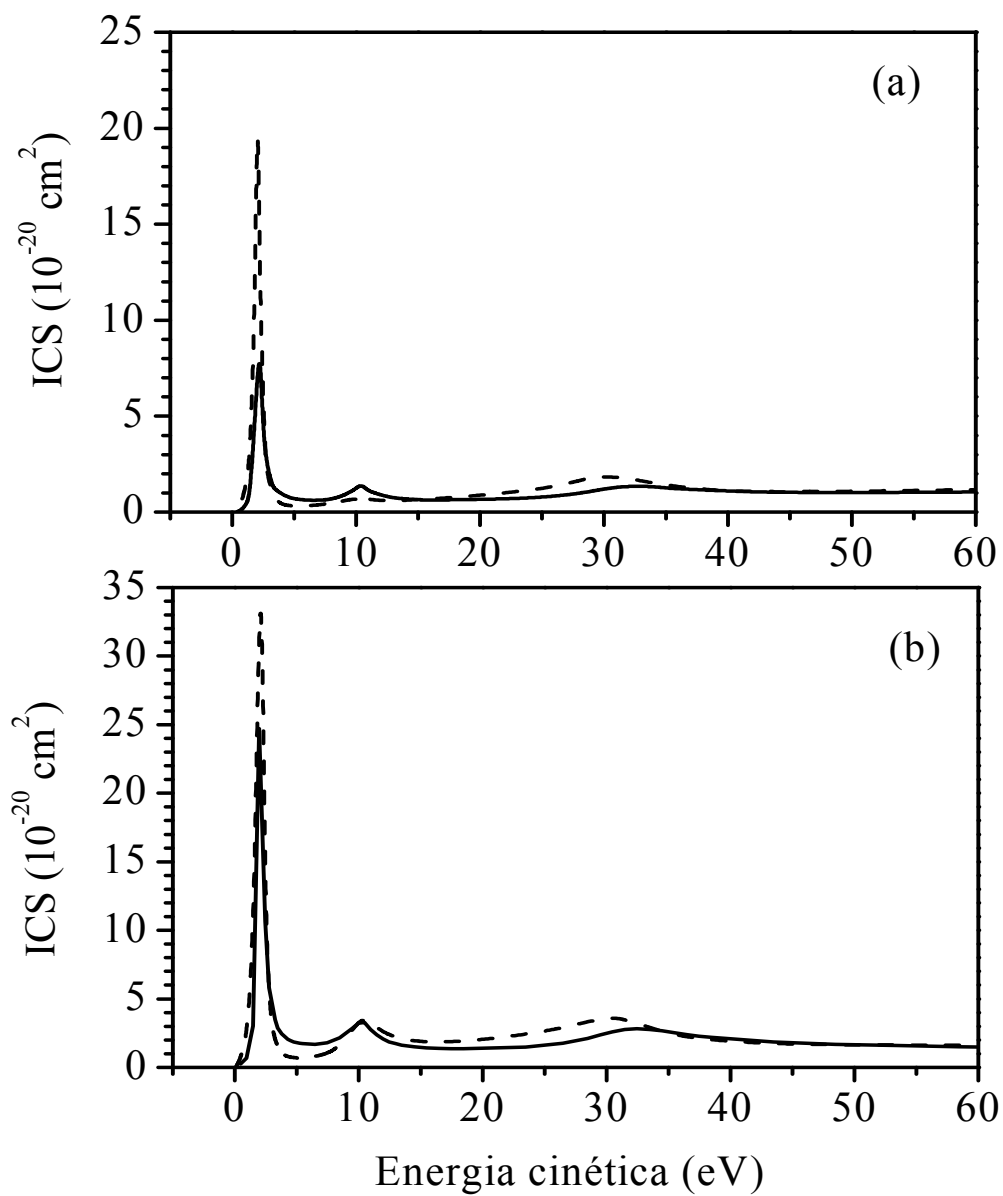


Fig. 4.5 – Idem à figura anterior, na faixa de 0 a 60 eV para a energia cinética residual do elétron espalhado.

As Figuras 4.6 e 4.7 mostram as razões **RI (1:3)** entre as **ICS's**, calculadas para as transições  $3\sigma \rightarrow 3\pi$ , nitrogênio terminal ( $N_T$ ), e para as transições  $2\sigma \rightarrow 3\pi$ , nitrogênio central ( $N_C$ ), na faixa de 415 – 900 eV e 415 – 460 eV para o elétron incidente, respectivamente. Tais razões são obtidas dividindo as **ICS's** calculadas para as transições que alcançam o estado final tipo singlete pelas **ICS's** das transições ao estado final tipo tripleto correspondente. Infelizmente, não há dados experimentais ou resultados teóricos de tais razões na literatura, e mostramos, na Figura 4.8, os resultados calculados por Michelin et al. (2003), e medidos por Dickinson et al. (1990), para o estado excitado  $N1s-\pi^+$  do  $N_2$  para comparação. O forte pico, característico de uma ressonância, e o mínimo subsequente visto próximo de 420 eV nas curvas **RI (1:3)** para o  $N_2O$  são consequência dos deslocamentos vistos nas ressonâncias de forma nas **ICS's** calculadas para as transições singlete-triplete, discutidas por Kroin et al. (2003). Estruturas similares são vistas também nas razões calculadas e experimentais para o  $N_2$ . Para energias acima de 430 eV, as razões calculadas concordam muito bem entre si. Entretanto, para baixas energias, há forte discrepância entre elas, o que já era esperado. Em particular, o pico localizado em 419 eV nas **RI (1:3)** calculadas nas transições envolvendo o elétron  $N_C1s$  é cinco vezes mais intensa que aquela envolvendo o elétron  $N_T1s$ . É interessante observar que, embora as razões **RI (1:3)** do  $N_2$  sejam comparáveis em magnitude aos resultados apresentados por nós para o elétron  $N_T1s$  para baixas energias, elas são duas vezes maiores a altas energias. Na Figura 4.9, mostramos a concordância de nossos resultados, para o  $N_T$ , com a ressonância para o  $N_2$ , calculada por Michelin et al. (2003b).

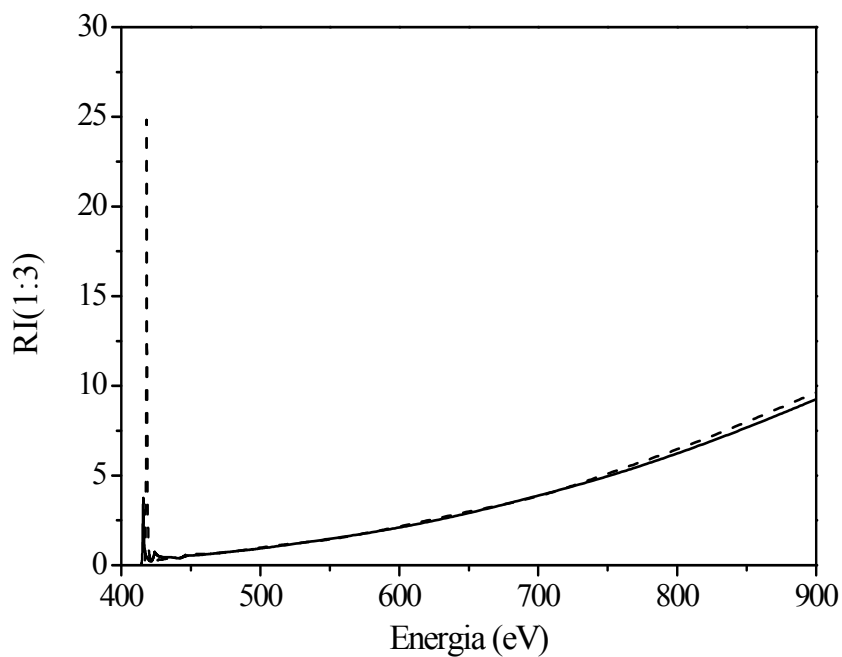


Fig. 4.6 – Razão (1:3) entre as ICS's, calculadas para a transição  $3\sigma \rightarrow 3\pi$ , nitrogênio terminal ( $N_T$ ) – linha sólida, e para a transição  $2\sigma \rightarrow 3\pi$ , nitrogênio central ( $N_C$ ) – linha tracejada, na faixa de 415 a 900 eV para o elétron incidente.

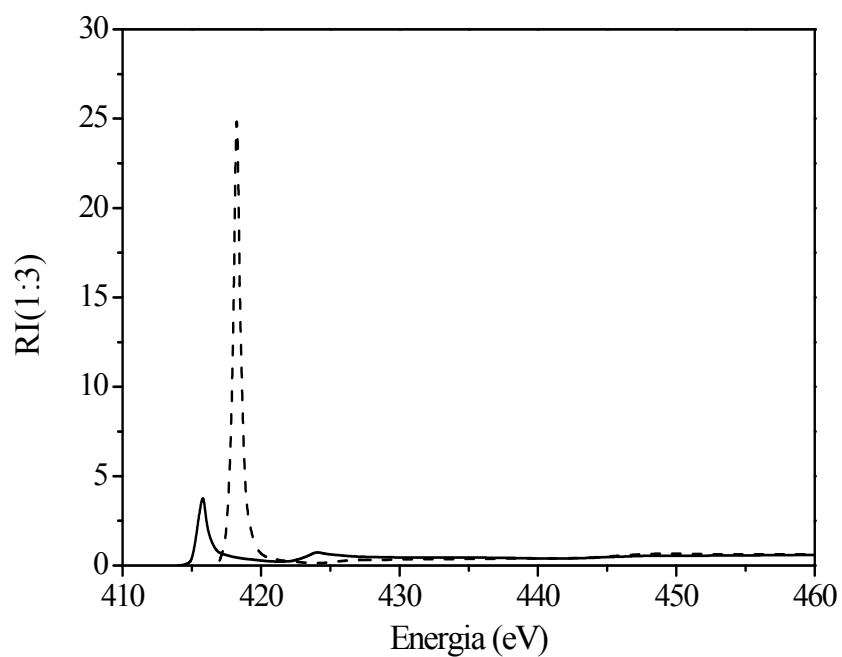


Fig. 4.7 – Idem à figura anterior, na faixa de 415 a 460 eV para o elétron incidente.

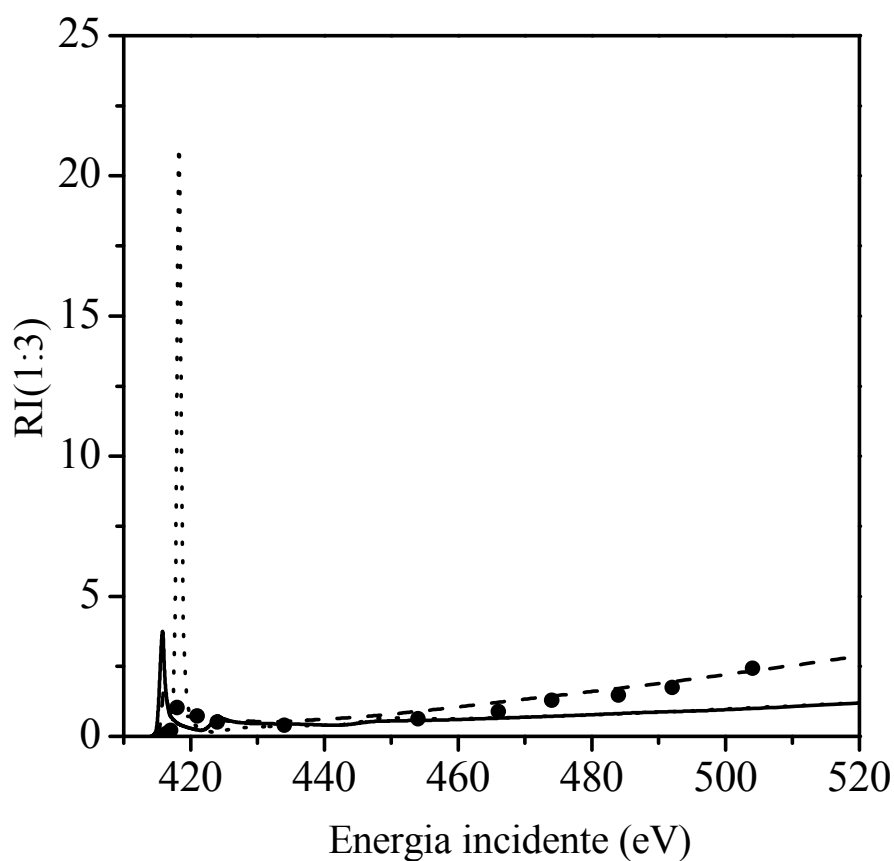


Fig. 4.8 – Razões singleto-triplete calculadas, RI (1:3), na faixa de 415 a 520 eV. Linhas sólida, ( $3\sigma \rightarrow 3\pi$ ) ( $N_T 1s-\pi^*$ ), e pontilhada, ( $2\sigma \rightarrow 3\pi$ ) ( $N_C 1s-\pi^*$ ), resultados presentes para a molécula de  $N_2O$ ; círculos cheios, razões medidas obtidas por Dickinson et al. (1990); linha tracejada, razões calculadas por Michelin et al. (2003b) para a molécula de  $N_2$ .

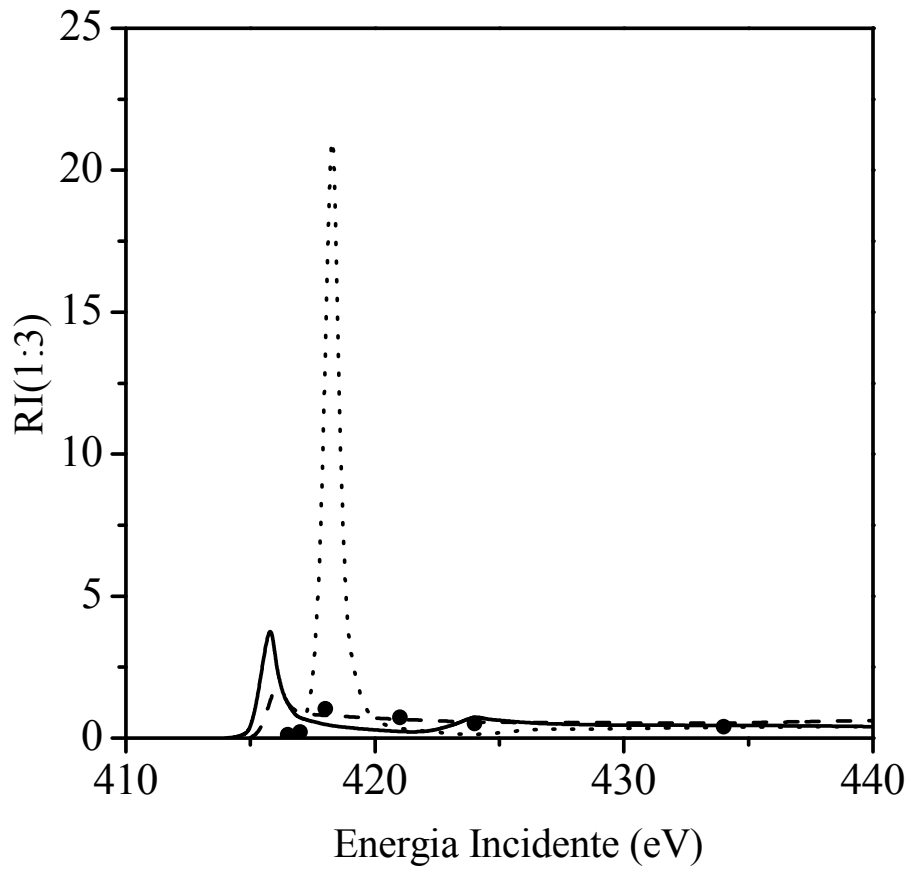


Fig. 4.9 – Idem à figura 8, na faixa de 415 a 440 eV de energia para o elétron incidente.

A Figura 4.10 (a) apresenta as **ICS's** obtidas para a transição  $3\sigma \rightarrow 3\pi$ ,  $(N_T), {}^1\Sigma^+ \rightarrow {}^1\Pi$ , na faixa de 415 eV a 480 eV. A Figura 4.10 (b) mostra as **ICS's** obtidas por canais separados, pelas simetrias  $k\sigma$ ,  $k\pi$ ,  $k\delta$  e  $k\phi$ . A Figura 4.11 (a) e (b) apresenta os resultados correspondentes aos da Figura 4.10 (a) e (b), para a excitação  $3\sigma \rightarrow 3\pi$   $(N_T), {}^1\Sigma^+ \rightarrow {}^3\Pi$ , na mesma faixa de energia. Nota-se, na Figura 4.11 (b), que os canais  $k\phi$  e  $k\delta$  não possuem valores significativos nessa transição. Verifica-se, nesses dois casos, que os picos apresentados pela figura (a) são obtidos pelas somas das curvas separadas por simetria, na figura (b).

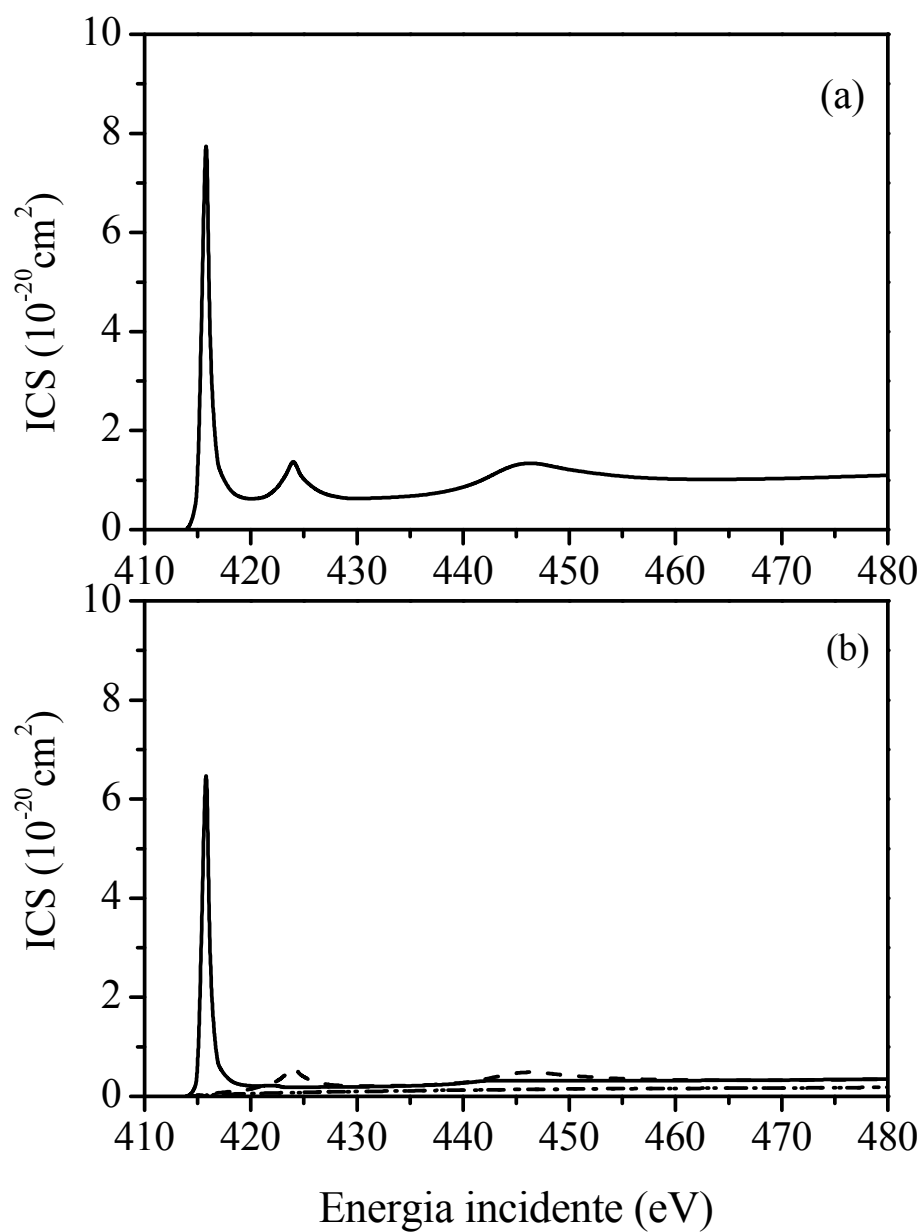


Fig. 4.10 – (a) ICS para excitação  $3\sigma \rightarrow 3\pi$ ,  $^1\Sigma^+ \rightarrow ^1\Pi$  ( $N_T$ ), na faixa de 415 a 480 eV. (b) Idem ao item (a) com ICS por simetrias. Linha tracejada, simetria  $k\sigma$ . Linha sólida, simetria  $k\pi$ . Linha pontilhada, canal  $k\delta$  e linha tracejada-pontilhada, canal  $k\phi$ .

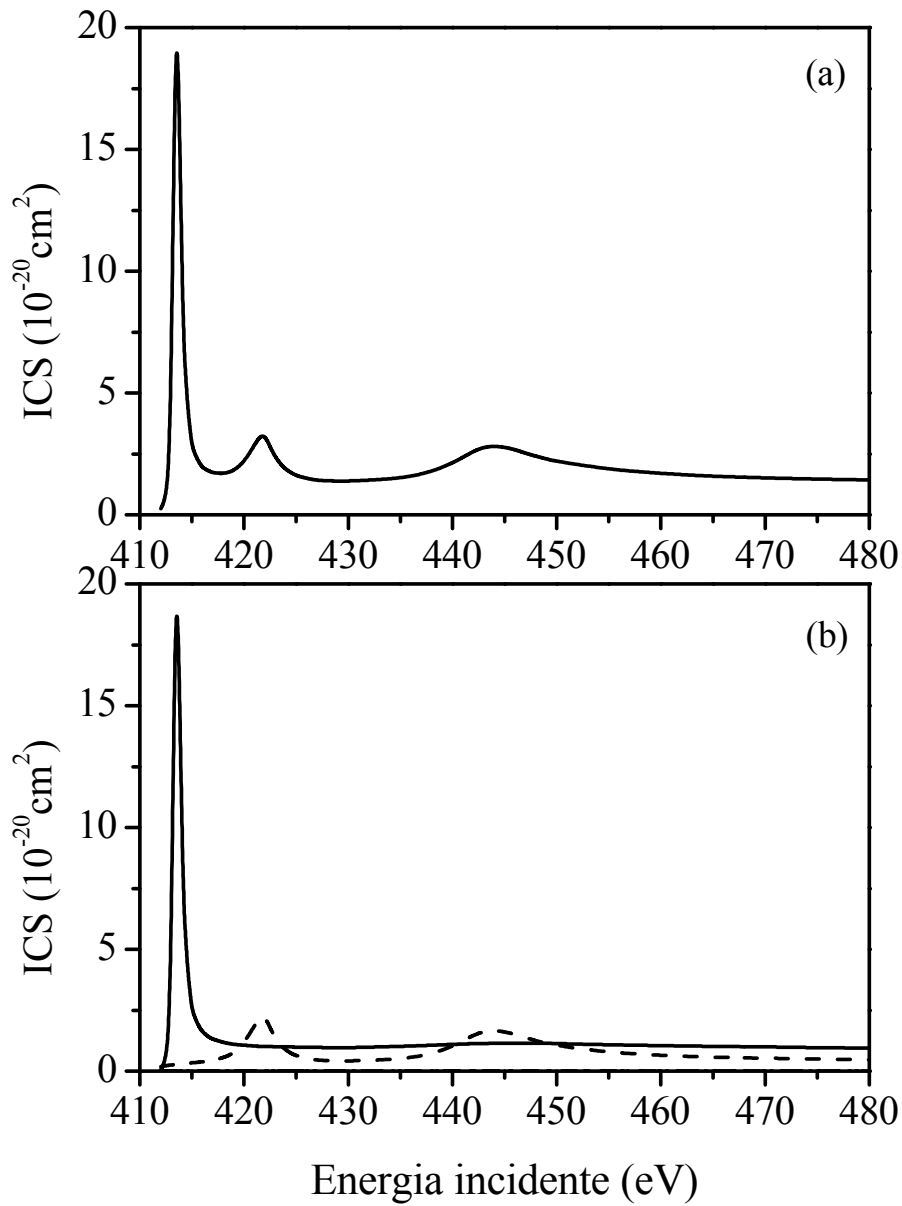


Fig. 4.11 – (a) ICS para excitação  $3\sigma \rightarrow 3\pi$ ,  ${}^1\Sigma^+ \rightarrow {}^3\Pi$  ( $N_T$ ), na faixa de 415 a 480 eV. (b) Idem ao item (a) com ICS por simetrias. Linha tracejada, simetria  $k\sigma$ . Linha cheia, simetria  $k\pi$ . Canais  $k\delta$  e  $k\phi$  não possuem valores significativos.



As Figuras 4.12 e 4.13 são as correspondentes às Figuras 4.10 e 4.11 para as excitações  $2\sigma \rightarrow 3\pi$ , ( $N_C$ ),  $^1\Sigma^+ \rightarrow ^1\Pi$ , e  $2\sigma \rightarrow 3\pi$ , ( $N_C$ ),  $^1\Sigma^+ \rightarrow ^3\Pi$ . Aqui, no caso da transição singlete–triplete,  $N_C$ , os canais  $k\phi$  e  $k\delta$  não possuem valores significativos e as curvas na figura (a) podem ser obtidas a partir da composição das curvas na figura (b).

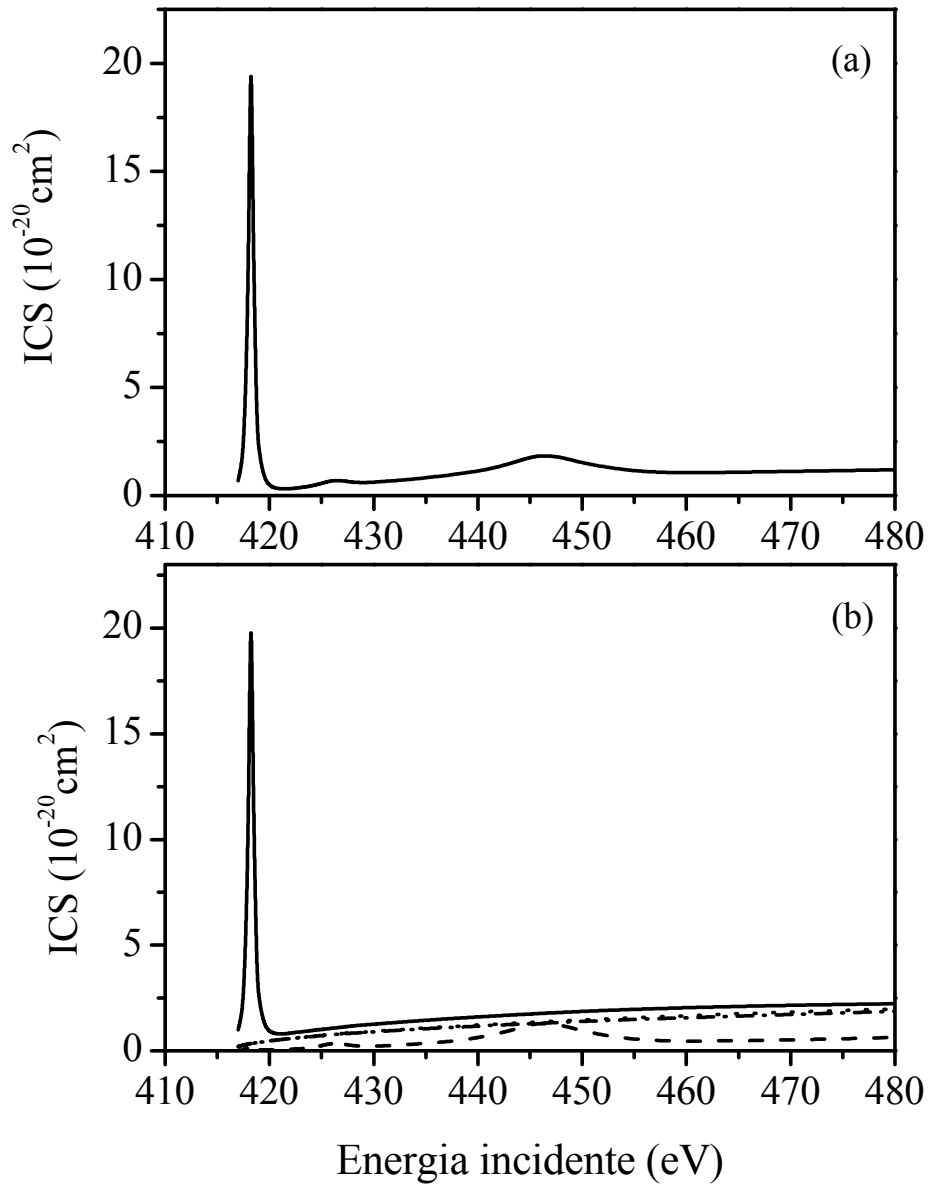


Fig. 4.12 – (a) ICS's para a excitação  $2\sigma \rightarrow 3\pi$ ,  $^1\Sigma^+ \rightarrow ^1\Pi$  ( $N_C$ ), na faixa de 415 a 480eV. (b) Idem ao item (a) com ICS por simetrias. Linha tracejada, simetria  $k\sigma$ .Linha cheia, simetria  $k\pi$ . Linha pontilhada canal  $k\delta$  e linha tracejada-pontilhada, canal  $k\phi$ .

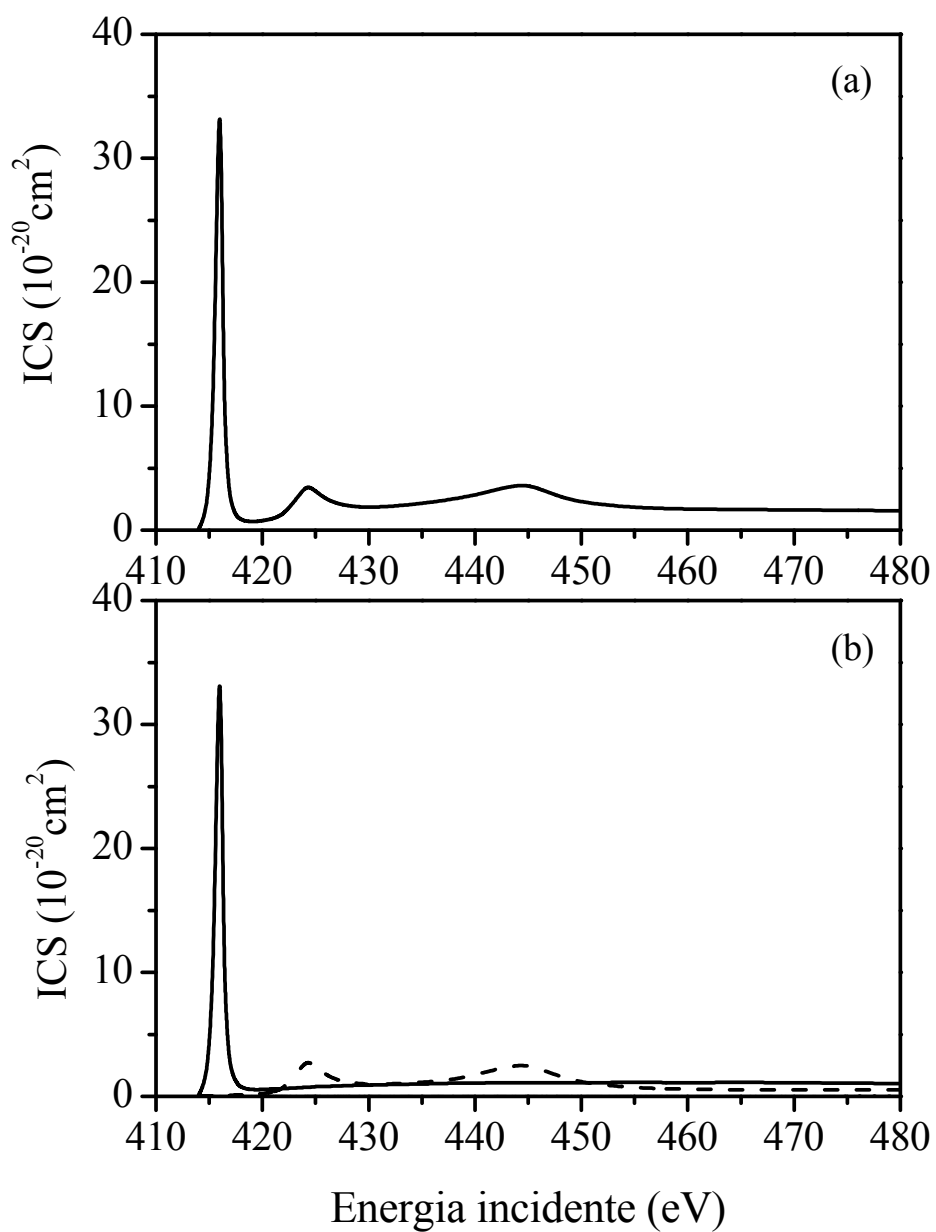


Fig. 4.13 – (a) ICS's para a excitação  $2\sigma \rightarrow 3\pi$ ,  $^1\Sigma^+ \rightarrow ^3\Pi$  ( $N_C$ ), na faixa de 415 a 480eV. (b) Idem ao item (a) com ICS por simetrias. Linha tracejada, simetria  $k\sigma$ . Linha cheia, simetria  $k\pi$ . Canais  $k\delta$  e  $k\phi$  não possuem valores significativos.

Nas Figuras 4.10, 4.11, 4.12 e 4.13, três picos ressonantes são observados, todos nas faixas de 2eV, 10eV e 30eV de energia cinética residual do elétron incidente, com pequenos desvios nos picos, correspondentes às diferentes transições observadas. A análise das autofases – Figura 4.14 – somente para a transição ao estado excitado ( $^1\Pi$  ( $N_C1s$ )  $^13\pi$ ), mostra que os picos, muito intensos, localizados a uma energia cinética residual de 2eV são devidos à ressonância de forma no canal de espalhamento  $k\pi$ . Essas ressonâncias provavelmente correspondem àquelas observadas por King et al. (1980), em seu trabalho de ionização do caroço do  $N_2O$ .

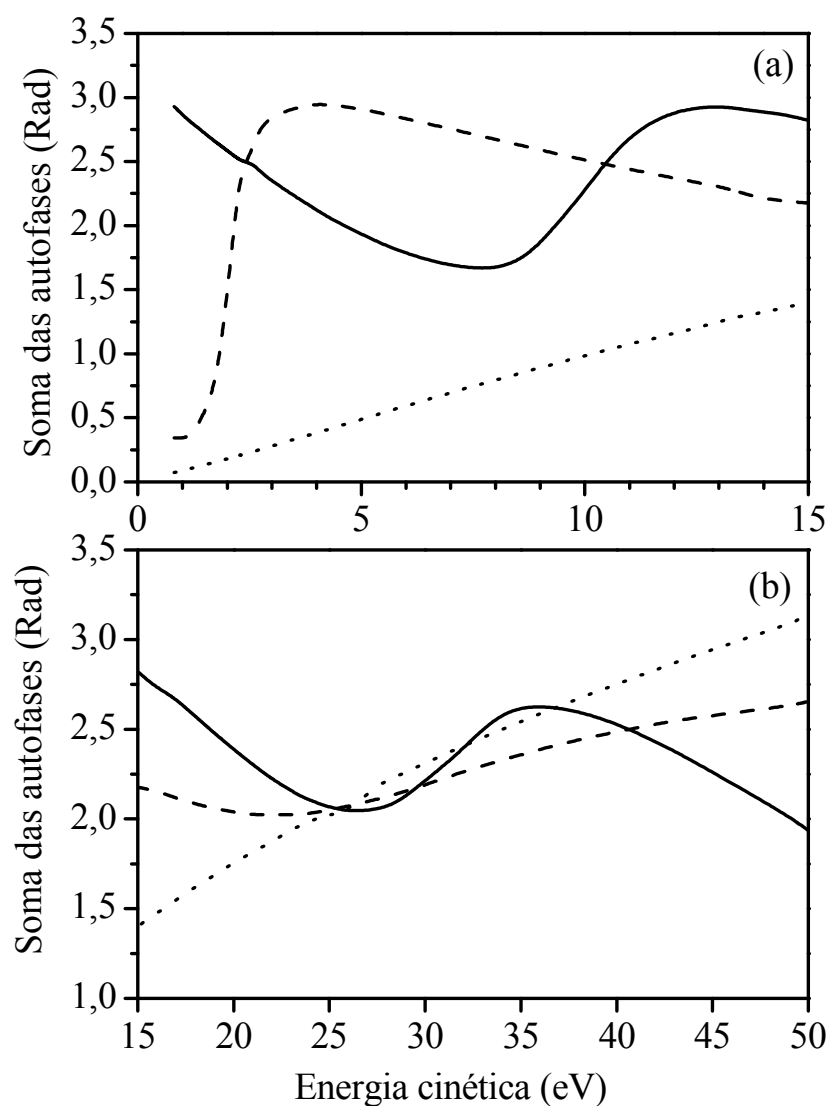


Fig. 4.14 – Soma das autofases em função da energia cinética residual do elétron espalhado para o estado excitado  $(2\sigma \rightarrow 3\pi)(^1\Sigma^+ \rightarrow ^1\Pi)$  ( $N_C$ ) da molécula de  $N_2O$ . Linha sólida, resultados para o canal de espalhamento  $k\sigma$ ; linha tracejada, resultados para o canal de espalhamento  $k\pi$ ; linha pontilhada, resultados para o canal de espalhamento  $k\delta$ . (a) Energias na faixa de 0 a 15 eV; (b) Energias na faixa de 15 a 50 eV.

A Figura 4.15 mostra a razão **RD** (1:3) entre as **DCS**'s calculadas para a transição  $3\sigma \rightarrow 3\pi$  (Singleto-Singleto), ( $N_T$ ), e para a transição  $2\sigma \rightarrow 3\pi$  (Singleto-Singleto), ( $N_C$ ), para 2, 6, 10 e 30, e a Figura 4.16, para 60, 90, 120 e 150 graus de espalhamento dos elétrons. Observa-se, nessas figuras, o mesmo comportamento anteriormente citado das curvas, sendo que há uma grande diferença na intensidade das **DCS**'s para baixas energias e uma boa aproximação dos valores entre elas, tanto para o  $N_C$  quanto para o  $N_T$ , para energias mais altas. Entretanto, em todas elas, as razões entre as **DCS**'s para nitrogênio central são maiores que aquelas para o nitrogênio terminal.

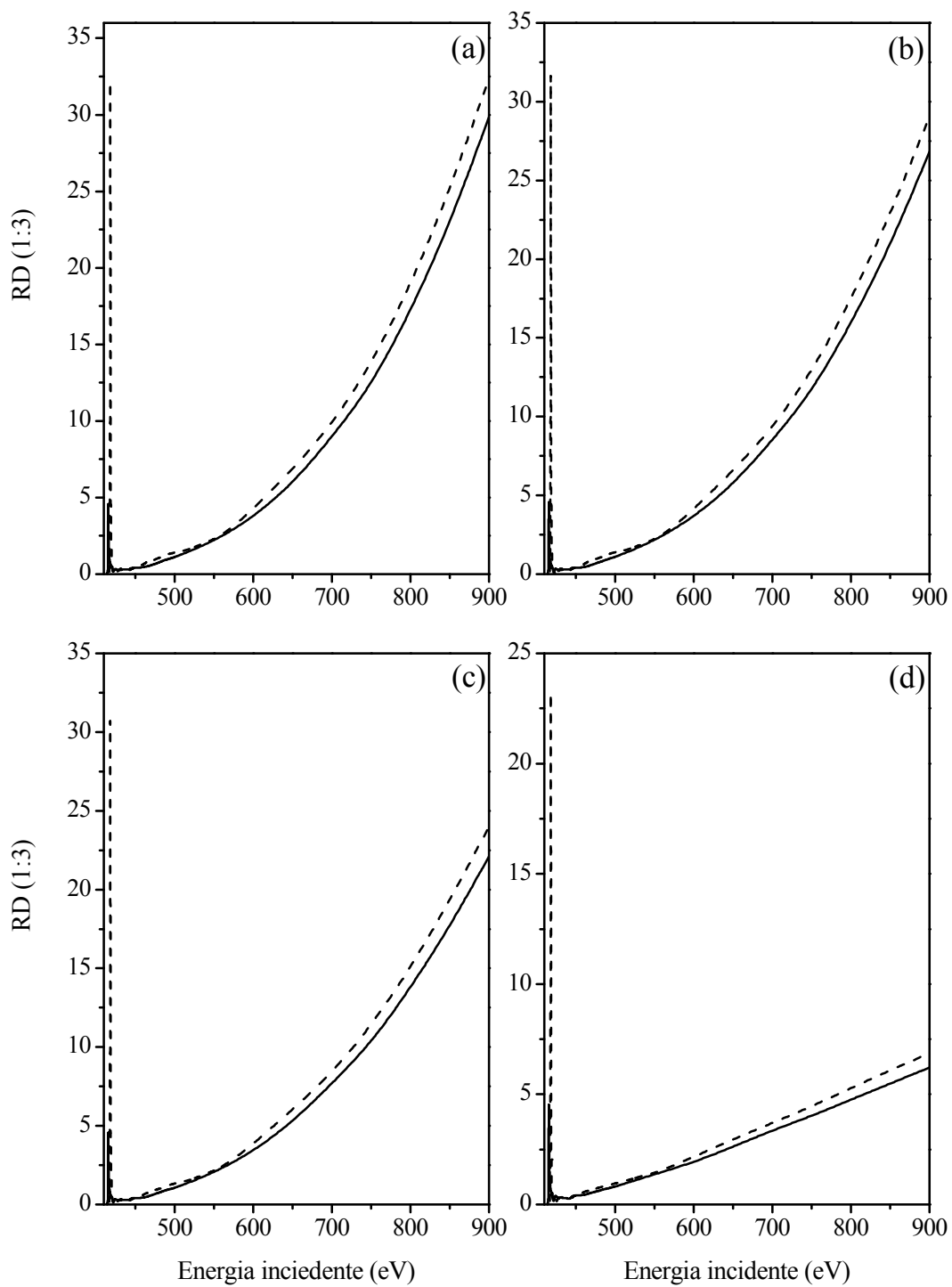


Fig. 4.15 – Razão entre as DCS's, RD (1:3), calculadas para a transição  $3\sigma \rightarrow 3\pi$ , nitrogênio terminal ( $N_T$ ), linha sólida, e para a transição  $2\sigma \rightarrow 3\pi$ , nitrogênio central ( $N_C$ ), linha tracejada, para (a) 2, (b) 6, (c) 10 e (d) 30 graus de espalhamento.

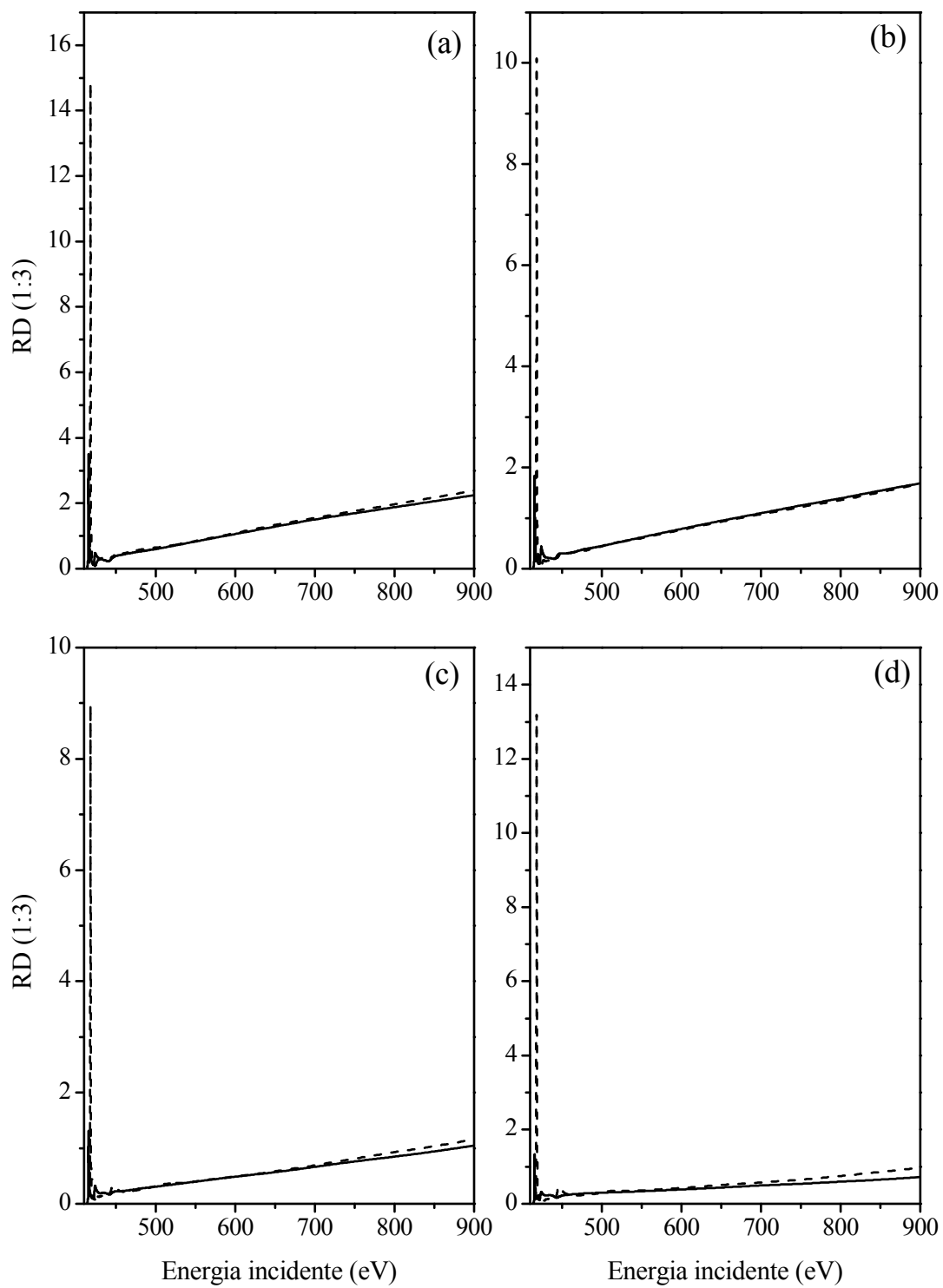


Fig. 4.16 – Idem à Fig. 15, para (a) 60, (b) 90, (c) 120 e (d) 150 graus de espalhamento.

As Figuras 4.17 a 4.21 comparam as **DCS's** calculadas para as transições ao estado final singleto  $2\sigma \rightarrow 3\pi$  ( $N_C$ ) e  $3\sigma \rightarrow 3\pi$  ( $N_T$ ), para energias incidentes entre 415 e 900 eV. Nas Figuras 4.22 a 4.27, uma comparação similar é apresentada para as transições ao estado final tripleto, com energias entre 415 e 900 eV. Vê-se, nessas figuras, que há uma diferença significativa entre as **DCS's** calculadas para as transições  $N_T1s-\pi^+$  e  $N_C1s-\pi^+$ , novamente para baixas energias (até 450eV), o que não acontece para altas energias. À primeira vista, tal discrepância é surpreendente, já que nossos cálculos **SCF** mostram que as contribuições dos orbitais atômicos do  $N_C1s$  e do  $N_T1s$  são fortemente dominantes nos orbitais moleculares  $2\sigma$  e  $3\sigma$ , respectivamente, e que são quase idênticos. Portanto, espera-se que as **DCS's** para essas transições sejam também similares entre si, uma vez que a parte direta (Coulombiana) e de troca dos elementos da matriz  $T$  dependem das funções de onda na vacância e da partícula. Para tentar entender essas discrepâncias investigamos, mais à frente, o comportamento da densidade dos orbitais envolvidos nos cálculos. O gráfico dos perfis de densidade eletrônica dos orbitais  $2\sigma$  e  $3\sigma$  e dos dois orbitais  $3\pi$  do caroço, com a vacância em  $2\sigma$  e  $3\sigma$ , respectivamente, é mostrado na Figura 4.28. Para as transições ao estado final singleto, vemos que o orbital de valência antiligante  $3\pi$ , calculado com a vacância no orbital  $N_T1s$ , é muito diferente do que quando a vacância está no orbital  $N_C1s$ . A expansão em ondas parciais da densidade de carga, sobre a origem das coordenadas (colocada no átomo  $N_C$ ), dos primeiros orbitais  $3\pi$  dão 0,571, 0,044, 0,256, 0,057 e 0,081 para as componentes  $\ell = 1, 2, 3, 4$  e  $5$ , respectivamente. Por outro lado, para os últimos, as contribuições correspondentes dessas componentes são 0,295, 0,017, 0,365, 0,042 e 0,164, respectivamente. A diferença entre os orbitais  $3\pi$  pode ser verificada na população Mulliken para cada centro atômico, reportada por Barbatti et al. (2004).



Embora os orbitais  $2\sigma$  e  $3\sigma$  sejam quase iguais, como pode ser visto nas Figuras 4.24(a) e 4.24(b), eles são centrados em diferentes sítios atômicos. Enquanto a expansão em ondas parciais da densidade de carga do orbital  $N_C1s$  dá 0,999 para a componente  $\ell = 0$  e é desprezível para as outras componentes, a expansão do orbital  $N_T1s$  dá valores 0,013, 0,038, 0,059, 0,074 e 0,082 para as componentes  $\ell = 0, 1, 2, 3$  e 4, respectivamente. Portanto, o comportamento diferente da vacância e dos orbitais da partícula determina a discordância observada entre as **DCS's** calculadas. Além disso, é interessante verificar que essa discordância entre as **DCS's** calculadas para as transições singleto e tripleto  $N_T1s-\pi^+$  e  $N_C1s-\pi^+$  diminui com o aumento da energia. Para altas energias, as **DCS's** calculadas para as transições singleto-singleto e singleto-tripletto concordam muito bem, como mostram as Figuras 4.21 e 4.27, respectivamente. Tal similaridade foi também observada na força de oscilador generalizada (**GOS**) para essas transições calculadas por Barbatti et al. (2004), e pelos resultados experimentais de Camilloni et al. (1987).

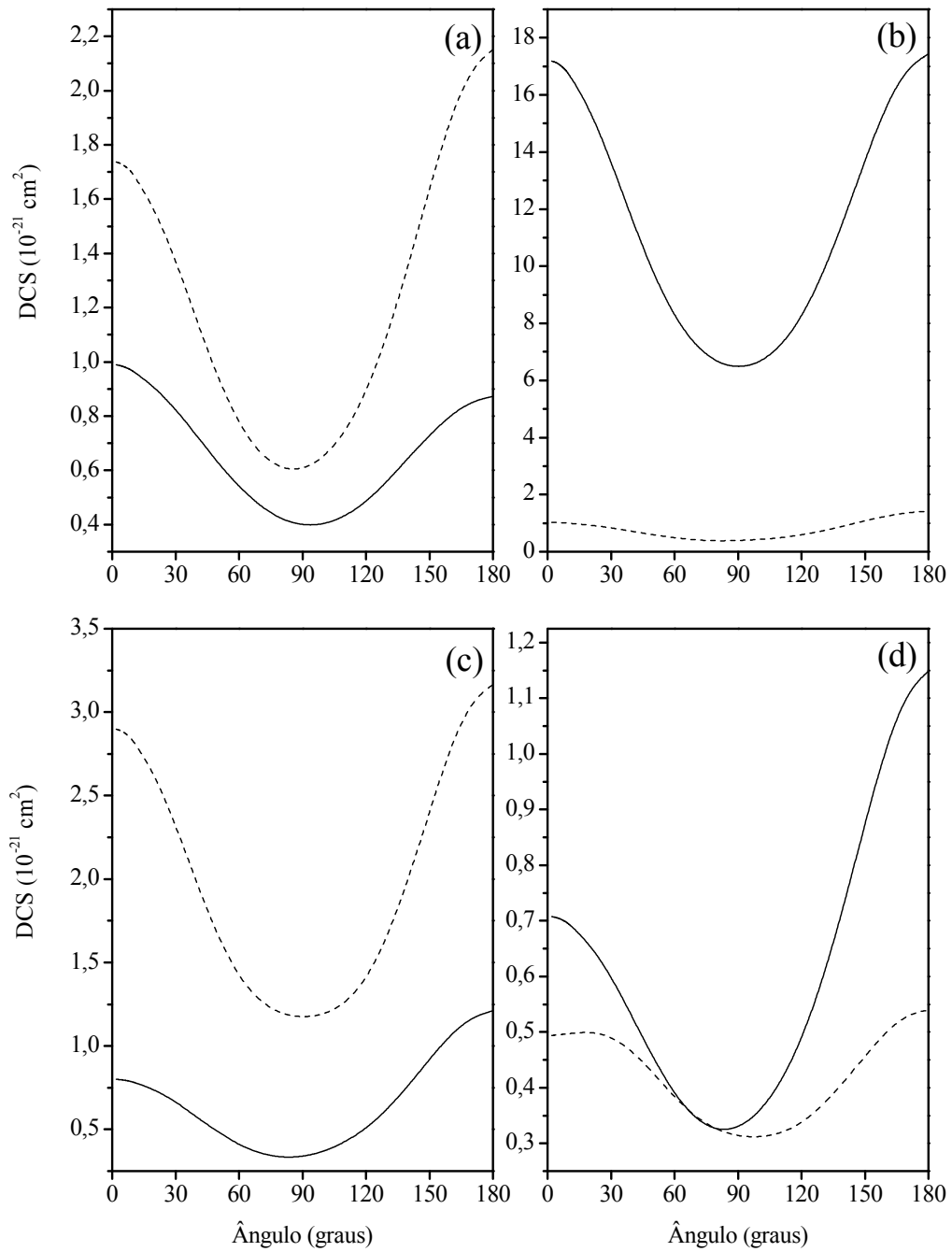


Fig. 4.17 – DCS's calculadas para a transição singleto-singleto, para energias de (a) 417, (b) 418, (c) 419 e (d) 420 eV. Nitrogênio terminal ( $N_T$ ), linha sólida. Nitrogênio central ( $N_C$ ), linha tracejada.

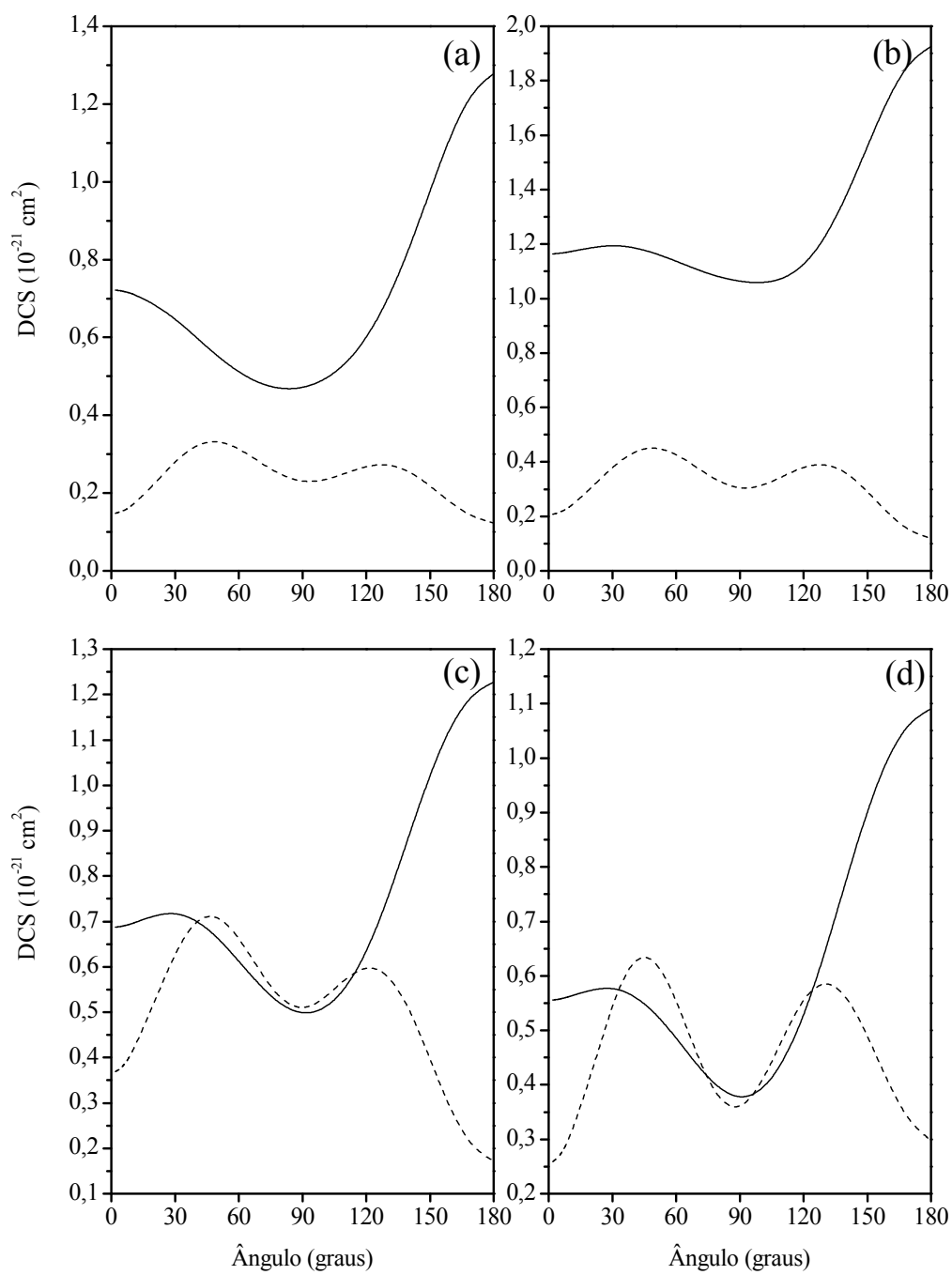


Fig. 4.18 – Idem à figura 17, para (a) 422, (b) 424, (c) 426 e (d) 428 eV.

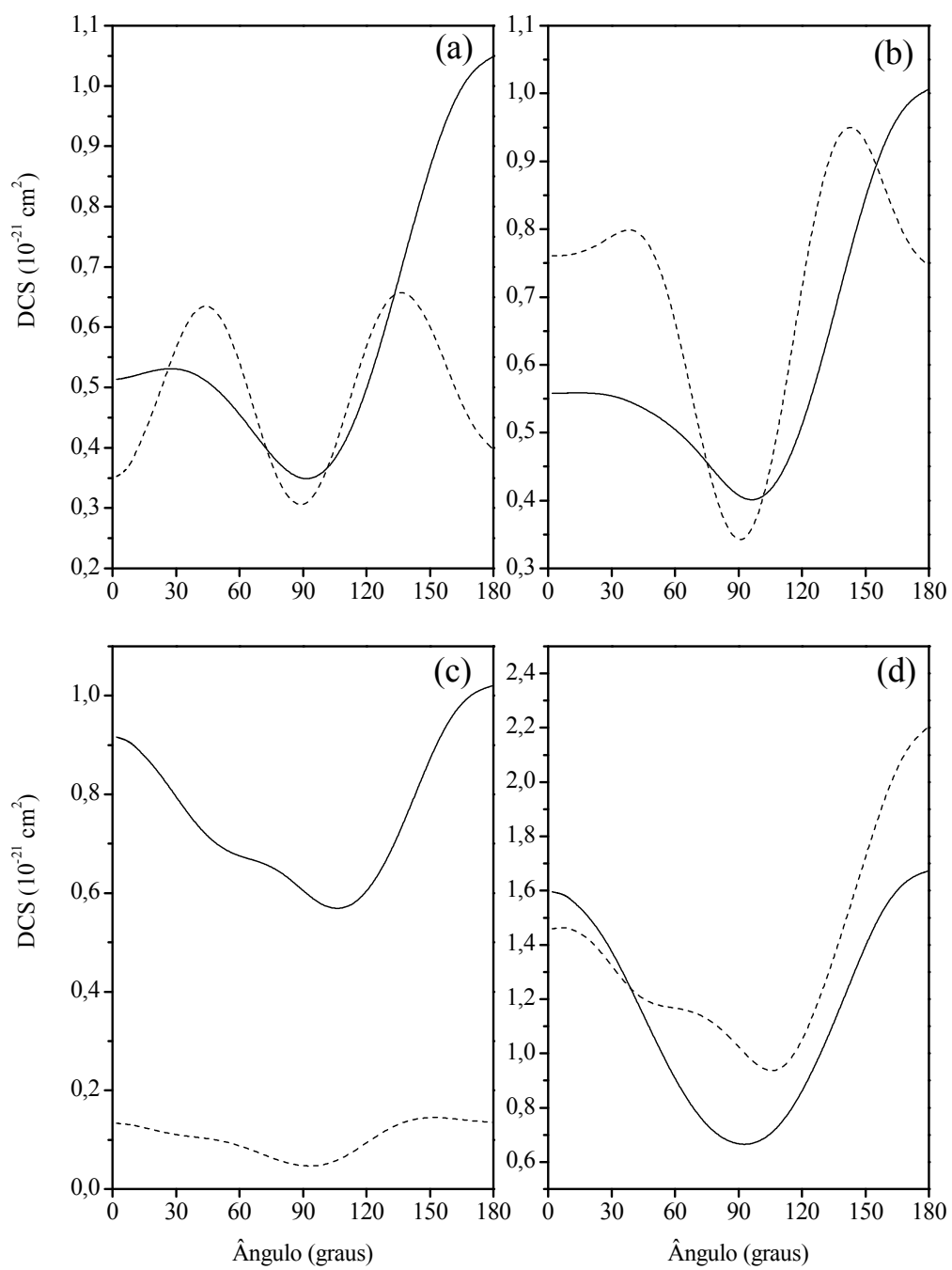


Fig. 4.19 – Idem à figura 17, para (a) 430, (b) 435, (c) 440 e (d) 450 eV.

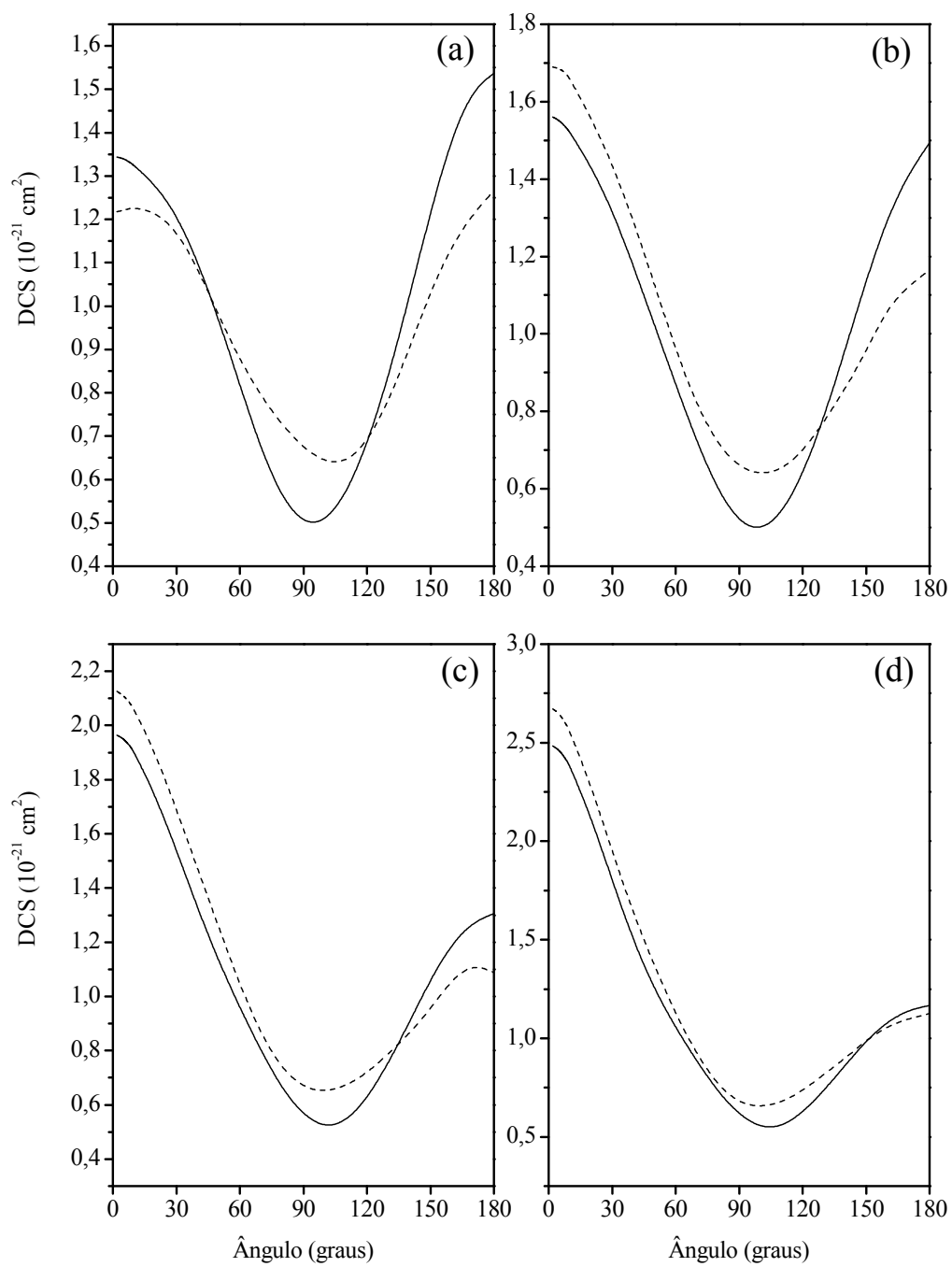


Fig. 4.20 – Idem à figura 17, para (a) 460, (b) 470, (c) 480 e (d) 490 eV.

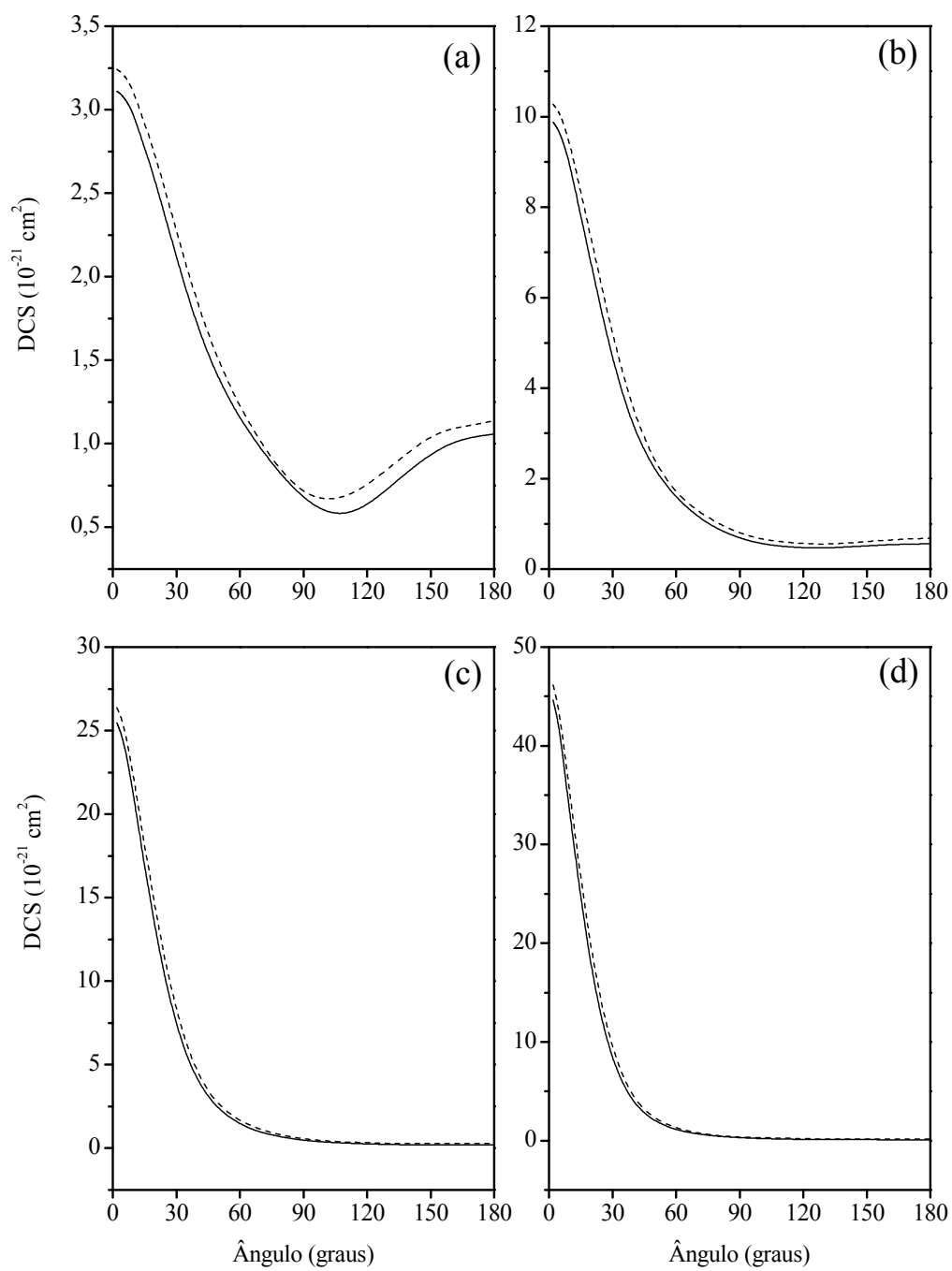


Fig. 4.21 – Idem à figura 17, para (a) 500, (b) 600, (c) 750 e (d) 900 eV.

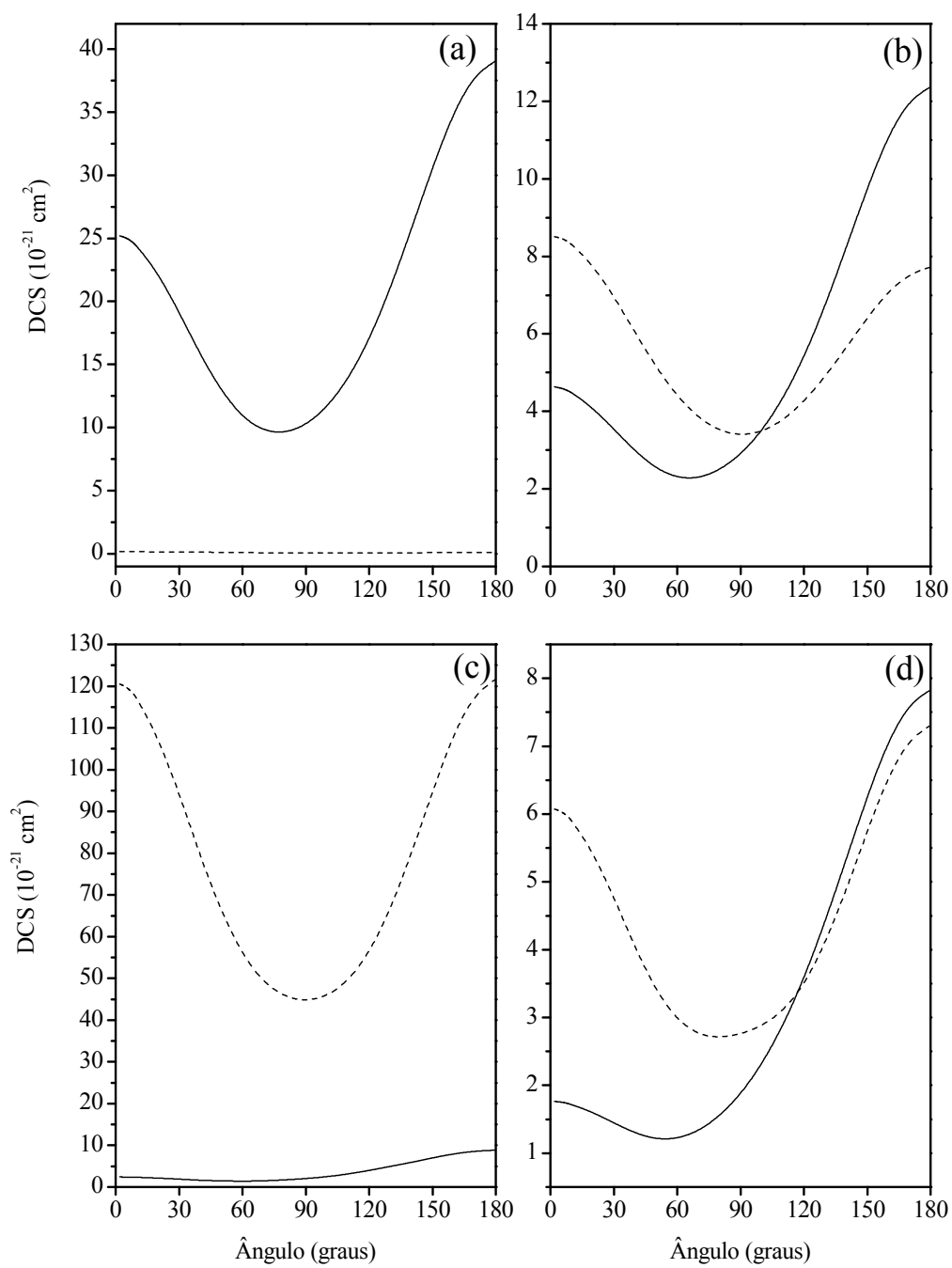


Fig. 4.22 – DCS's calculadas para a transição singleto-triplete para energias de (a) 414, (b) 415, (c) 416 e (d) 417 eV. Nitrogênio terminal ( $N_T$ ), linha sólida. Nitrogênio central ( $N_C$ ), linha tracejada.

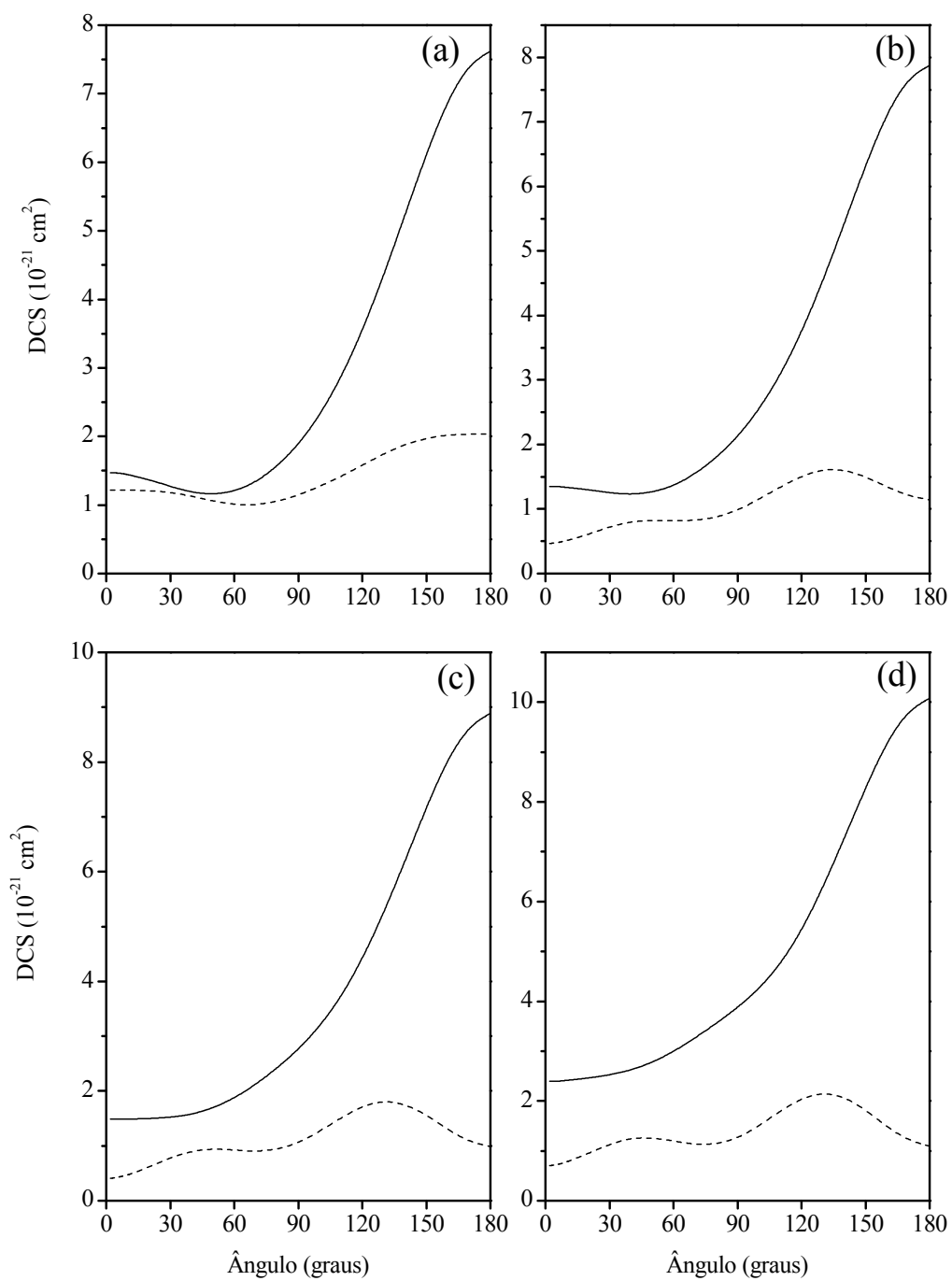


Fig. 4.23 – Idem à figura 22, para (a) 418, (b) 419, (c) 420 e (d) 421 eV.



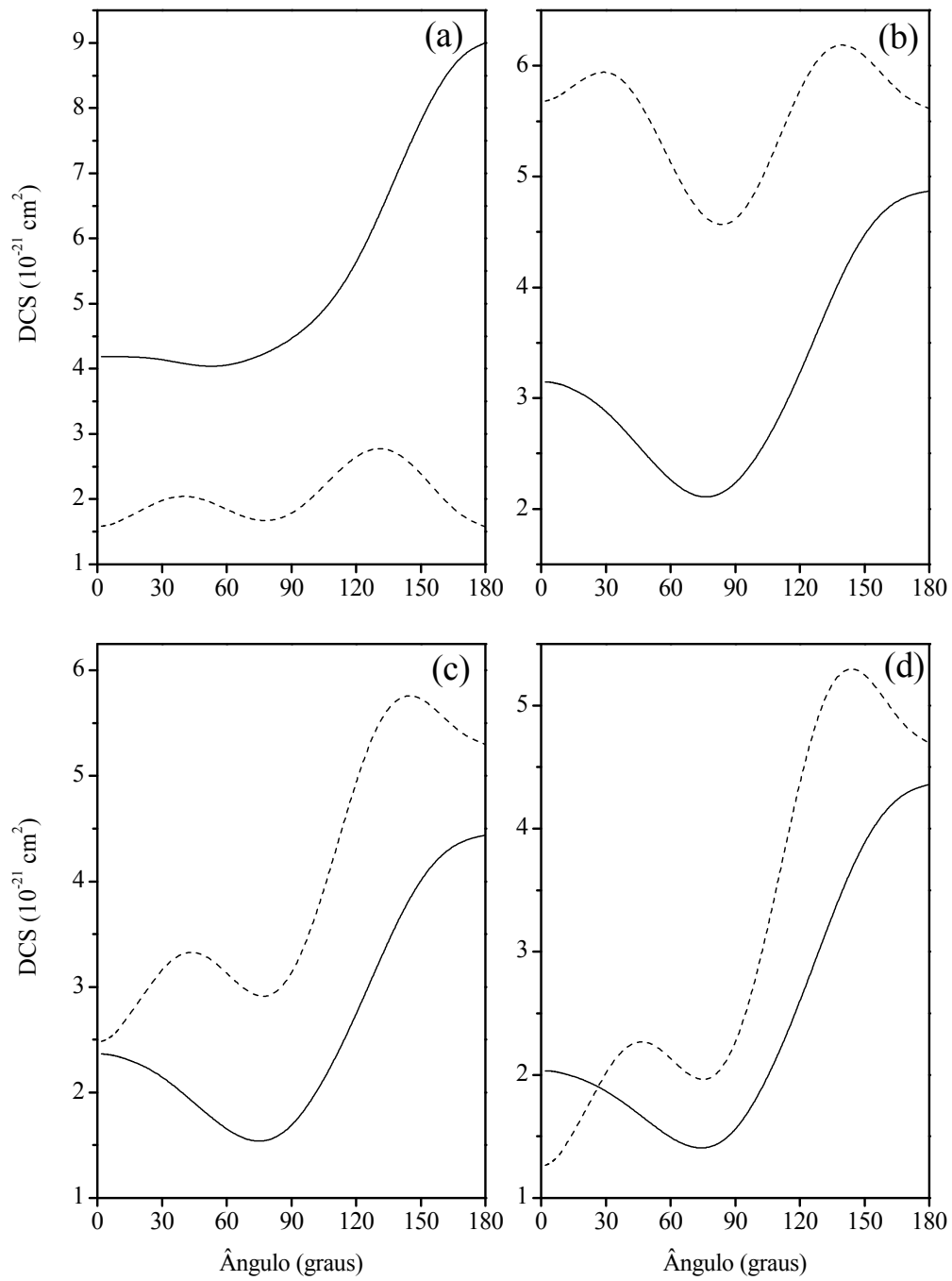


Fig. 4.24 – Idem à figura 22, para (a) 422, (b) 424, (c) 426 e (d) 428 eV.

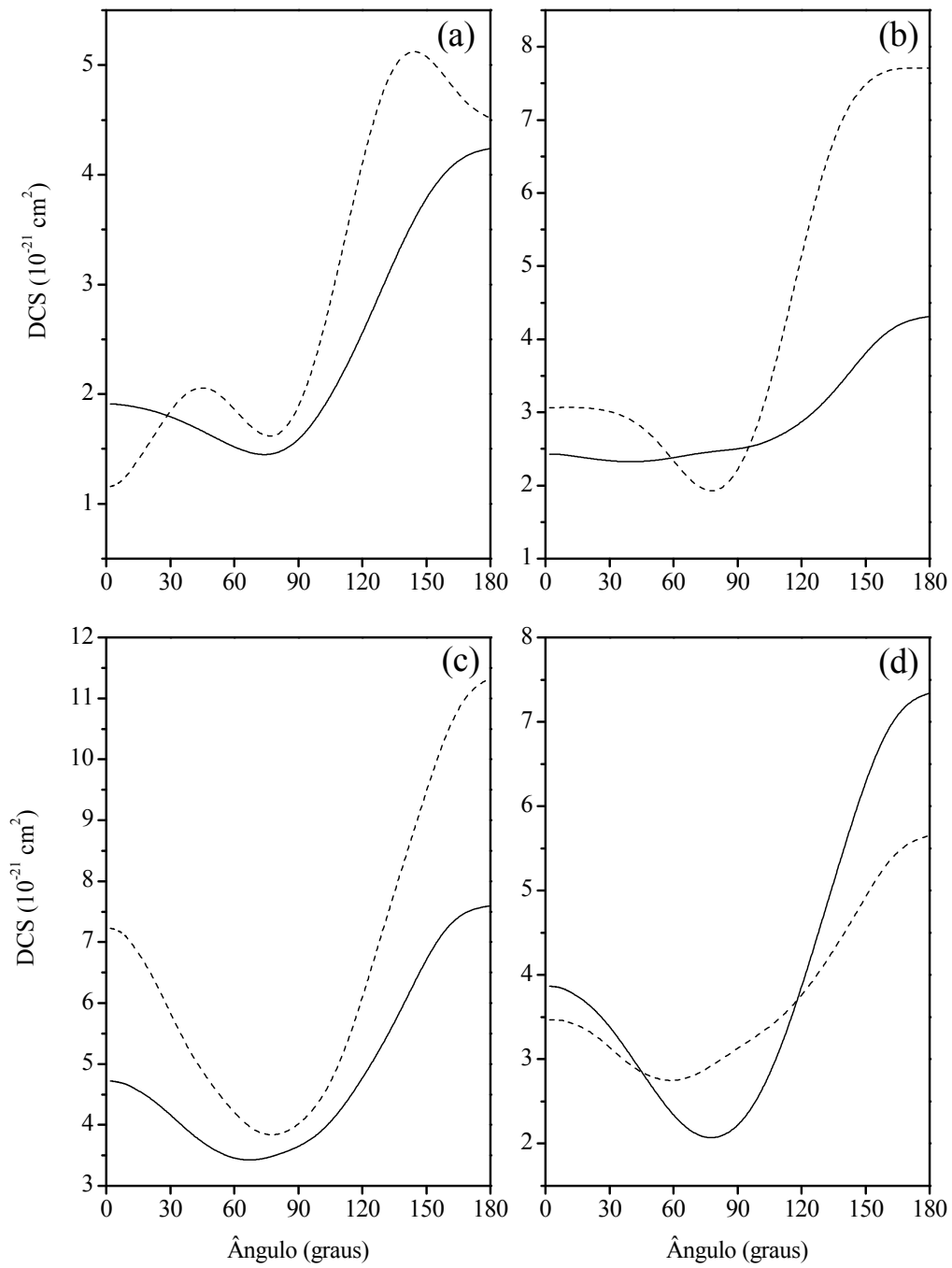


Fig. 4.25 – Idem à figura 22, para (a) 430, (b) 438, (c) 444 e (d) 450 eV.

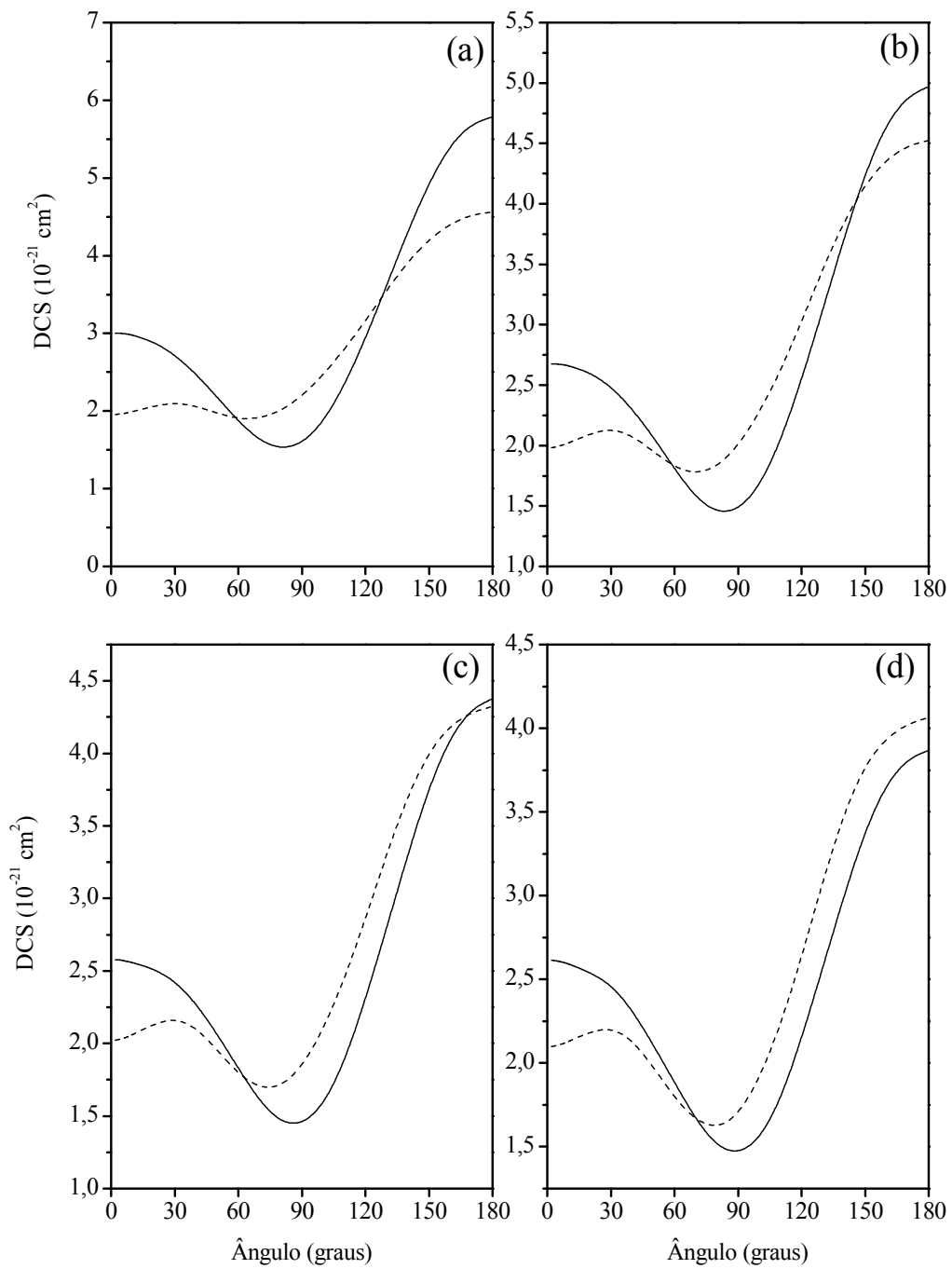


Fig. 4.26 – Idem à figura 22, para (a) 460, (b) 470, (c) 480 e (d) 490 eV.

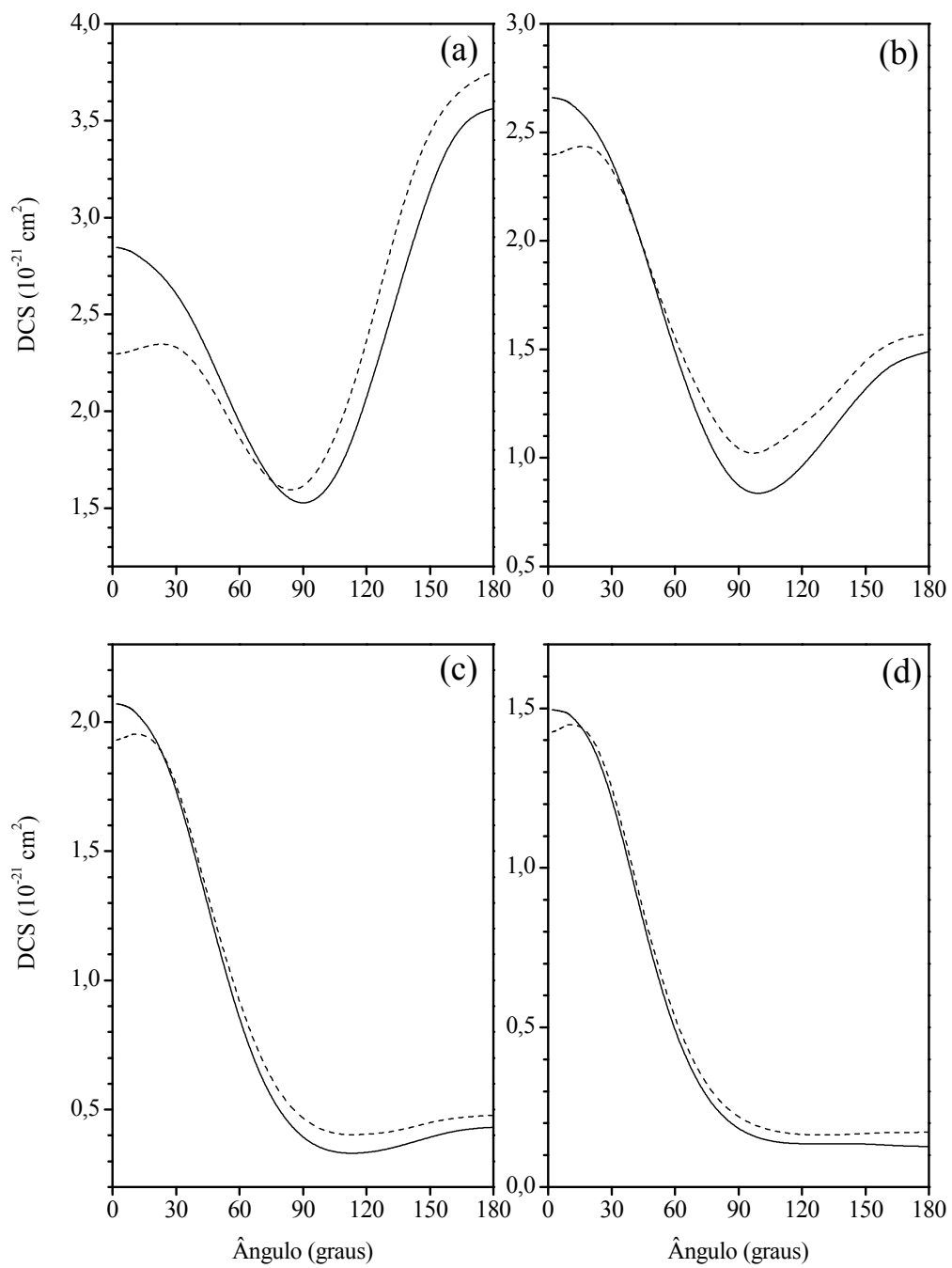


Fig. 4.27 – Idem à figura 22, para (a) 500, (b) 600, (c) 750 e (d) 900 eV.

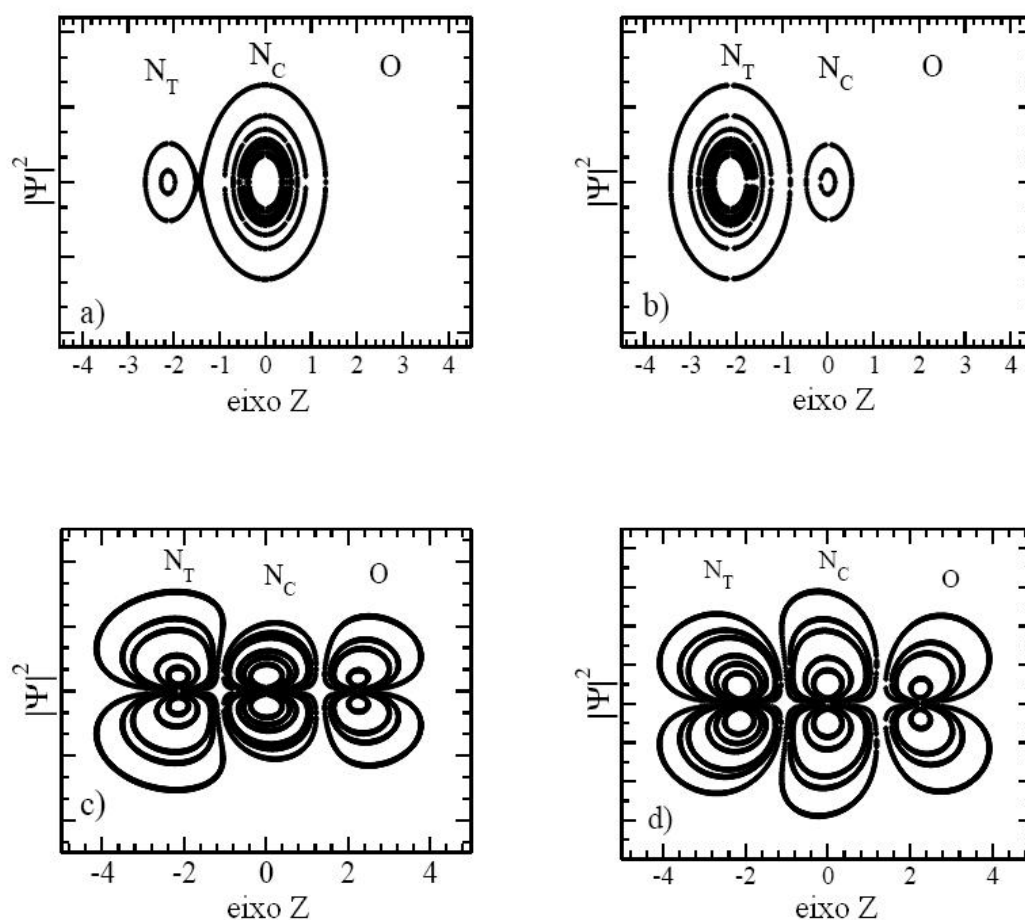


Fig. 4.28 – Perfil de densidade eletrônica dos orbitais (a)  $2\sigma$  ( $N_C1s$ ), (b)  $3\sigma$  ( $N_T1s$ ), (c)  $3\pi$  (com vacância em  $N_C1s$ ) e (d)  $3\pi$  (com vacância em  $N_T1s$ )

#### 4.4 – Conclusão e Perspectivas

No presente trabalho, aplicamos o método das ondas distorcidas (**MOD**) combinado com o método variacional iterativo de Schwinger (**SVIM**) visando estudar as seções de choque para as transições que conduzem aos estados finais singlete e tripleto para a molécula alvo  $N_2O$ , através de impacto eletrônico para energias variando de aproximadamente 415 até 900 eV. Trabalhamos com essa molécula devido ao fato de que

a mesma possui dois átomos de mesma natureza, porém colocados em diferentes posições, o que caracteriza uma certa distinção entre elas, já que o grupo de Física Atômica e Molecular tem utilizado como alvo algumas moléculas que possuem átomos idênticos em seus constituintes, tais como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  e  $\text{C}_2\text{H}_2$ , o que caracterizaria uma indistinguibilidade entre átomos equivalentes. O átomo de nitrogênio localizado na extremidade da molécula alvo  $\text{N}_2\text{O}$ , classificado como ( $\text{N}_T$ ), forma ligação química somente com o nitrogênio central, enquanto que o outro nitrogênio, na posição central ( $\text{N}_C$ ), forma ligação com o oxigênio (O) e próprio  $\text{N}_T$ . Essa localização confere distintos comportamentos para as **DCS's**, **ICS's** e **RI's**, conforme pôde ser verificado nos resultados aqui obtidos, nas regiões onde a energia do elétron espalhado é baixa, pois fica evidente a sua dependência com os elementos presentes nas vizinhanças. Quando a energia do elétron espalhado aumenta, nota-se que os resultados para as **DCS's**, **ICS's** e **RI's** convergem para um mesmo valor, ou seja, esse comportamento similar demonstra, mais uma vez, que os resultados independem da posição dos constituintes moleculares (MICHELIN et al., 2003).

Como a literatura apresenta somente um cálculo para a força de oscilador generalizado (**GOS**), na energia de 3400 eV para o elétron incidente, calculamos os valores para o **GOS** nessa mesma energia e comparamos com os resultados de Barbatti et al. (2004). Conforme podemos ver, na Figura 4.1, a concordância obtida é razoável e dentro dos limites do nosso método.

Foram ainda calculadas as seções de choque integrais (**ICS's**) e também as seções de choque diferenciais (**DCS's**), em seguida obtivemos as razões **RI (1:3)** entre as **ICS's** que conduzem aos estados singlete e tripleto. O mesmo procedimento foi feito para as **DCS's** que conduzem aos mesmos estados finais singlete e tripleto, obtendo assim as **RI (1:3)**.

Em seguida comparamos as **RI (1:3)** com os únicos dados experimentais disponíveis obtidos por Dickinson et al. (1990), para a molécula de  $N_2$ , pois a literatura não apresenta, até onde pudemos verificar, resultados para **DCS's**, **ICS's** ou **RI's** para o espalhamento de elétrons por moléculas de  $N_2O$  a partir de camadas internas. A comparação entre as **RI's** obtidas para as duas moléculas é similar somente para o espalhamento de elétrons pelo átomo  $N_T$ , pois a molécula de  $N_2$  possui também dois átomos de nitrogênio localizados nas extremidades da mesma. Conforme pode ser verificado nos resultados, o comportamento das **RI's** é similar para os dois alvos quando a comparação é feita usando o  $N_T$ . Para o  $N_C$ , podemos observar que o comportamento é distinto, pois mudaram os constituintes da vizinhança. As **ICS's** calculadas para ambos os átomos presos ao  $N_2O$  mostram ressonâncias nas energias um pouco acima do primeiro limiar de excitação, em pontos distintos, para cada átomo. Isso caracteriza mais uma vez, a dependência dos valores obtidos em relação à vizinhança dos constituintes do alvo.

Quanto às perspectivas futuras, a idéia é aplicar o **MOD** para estudar excitações eletrônicas a partir de camadas internas, presas a outros átomos, que não o nitrogênio ou carbono, pertencentes às moléculas, além de se realizar o mesmo tipo de estudo em moléculas que possuam simetrias arbitrárias e não só com simetria linear. Esse tipo de estudo está sendo realizado por outros componentes do nosso grupo, que estão adaptando o **MOD** para utilizar os dados fornecidos por teorias que não levam em conta as simetrias do alvo envolvido. Há ainda a perspectiva da aplicação da mesma metodologia ao cálculo das seções de choque para o espalhamento de pósitrons por moléculas de  $N_2O$ .

## Referências

ALLEN W. D., YAMAGUCHI Y., CSASZAR A. G., CLABO D. A., REMINGTON R. B. e SCHAEFER H. F. *Chem. Phys.* **145**, 427, 1990.

ALMEIDA D. P., DAWBER G., e KING G. C. *Chem. Phys. Letter*, **233** 1-4, 1995.

ALMEIDA D. P., DAWBER G., KING G. C. e PALASTHY B. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **32** 3157, 1999.

ALMEIDA D. P., SCOPEL M. A., SILVA R. R. e FONTES A. C. *Chem. Phys. Letter* **341** (5-6) 490, 2001.

AMUSIA M. Y., LEE I. S. e KILIN V. A. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys* **25** 657, 1992.

AVALDI L., CAMILLONI R. e STEFANI G. *Phys. Rev. A* **41** 134, 1990.

BARBATTI M., ROCHA A. B. e BIELSCHOWSKY C. E. *Chem. Phys.* **299** 83, 2004.

BARTSCHAT K. e MADISON D.H. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **20** 5839, 1987.

BETHE, H., *Annalen der Physik* **5** 325, 1930.

BIELSCHOWSKY C. E. e NASCIMENTO M. A. C. *Phys. Rev. A* **45** 7942, 1992.

BLOUNT C. E. e DICKINSON D. M. *J. Electron Spectr.* **61** 367, 1993.

BOECHAT-ROBERTY H. M., BIELSCHOWSKY C. E. e SOUZA G. G. B. *Phys. Rev. A*, **44** 1694. 1991.

BOECHAT-ROBERTY H. M., ROCCO M. L. M., LUCAS C. A. e SOUZA G. G. B. *J. Phys. B* **33** 4525, 2000.

BRANDSEN B. H. AND JOACHAIN C. J. *Physics of Atoms and Molecules*, Londres: Longman, 1983.

BRION C. *Physics of Electronic and Atomic Collisions*, Amsterdam: North-Holland, 1982.



- BRUNS R. E. e PERSON W. B. *J. Chem. Phys.* **53** 1413, 1970.
- BUNGE A. V. *Introdução à Química Quântica*, São Paulo: Edgard Blücher, 1977.
- CAMILLONI R., FAINELLI E., PETROCELLI G. e STEFANI G. *J. Phys. B* **20** 1839, 1987.
- CARROL, T. X., HAHNNE, J., THOMAS, T. D., SAETHRE, J. L., BERRAH, N., BOZEK, J. e KUKK, E. *Phys. Rev. A* **61**, 042503, 2000.
- DAWBER G. e KING G. C. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **27** (20) L685, 1994.
- DICKINSON D. M., QUARLES C. A. e BLOUNT C. E. *J. Electron Spectrosc.* **53** 193, 1990.
- DUNNING T. H. *J. Chem. Phys.*, **55** 716, 1971.
- EUSTATIU I.G., TYLISZCZAK T. e HITCHCOCK A. P. *Chem. Phys. Lett.* **300** 676, 1999.
- ELSIJA J., ALLAMANDOLA L.J. e SANDFORD S. A. *Astrophys. J.* **479** 818, 1997.
- FLIFLET A. W. e MCKOY V. *J. Phys. Rev. A*, **21** 1863-75, 1980.
- FOO V. Y., BRION C. E. e HASTED J. B. *Proc. R. Soc. A* **322** 535, 1971.
- GODDARD W. A. e HUNT W. J. *Chem. Phys. Letters*, **24** 464, 1974.
- HARRISON I. e KING G. C. *J. Phys. B* **19** L447, 1986.
- HARRISON I. e KING G. C. *J. Electron Spectrosc. and Related Phenomena* **43** 155, 1987.
- HAZI A. U. *Phys. Rev. A* **19** 920, 1979.
- HITCHCOCK A. P. *J. Elect. Spectrosc.* **112** 9-29, 2000.
- IGA I., NOGUEIRA J. C. e MUTAO L. *J. Phys. B* **17** L185, 1984.

- INOKUTI M. *Rev. Mod. Phys.* **43** 297, 1971
- JOACHAIN C. J. *Quantum Collision Theory*. Amsterdam: North-Holland, 1975.
- KING G. C., READ F.H. e CRASEMANN B. *Atomic Inner Shell Physics*. New York: Ed. Plenum, 1985
- KING G. C, MCCONKEY J. W., READ F. H. e DOBSON B. *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **13** 4315, 1980.
- KING G. C., MCCONKEY J. W. e READ F. H. *J. Phys. B* **10** L541, 1977.
- KROIN T., MICHELIN S. E., MAZON K. T., ALMEIDA D. P. e LEE M.-T. *J. of. Mol. Struct. (TEOCHEM)*, **464** 49, 1999.
- KROIN T., MICHELIN S. E. e LEE M.-T. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **34** 1829, 2001.
- KROIN T., MICHELIN S. E., FALCK A. S., ARRETCHE F., LEE M.-T. e IGA I. *Phys. Rev. A*, **68** 012701, 2003.
- KUBO M., MATSUNAGA D., KOSHIO K., SUZUKI T. e TANAKA H. *Atomic Collision Research in Japan vol.7 (Progress Report 4)* ed. Y Hatano et al., Tokio: Society for Atomic Collision Research, 1981.
- KUKK E., BOZEK J. D. e BERRAH. *Phys. Rev. A* **62** 032708-1, 2000.
- LEBRUN T., LAVOLLÉE M., SIMON M. e MORIN P. *J. Chem. Phys.* **98** 2534, 1993.
- LEE M.-T., BRESCANSIN L. M., e LIMA M. A. P. *J. Phys. B*, **23** 3859, 1990.
- LEE M.-T., MACHADO A. M., FUJIMOTO M. M., MACHADO L. E. e BRESCANSIN, L. M. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **29** 4285, 1996.
- LEE M.-T., IGA I., FUJIMOTO M. M., e OLARA O. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **28** 1299, 1995b.

- LEE M.-T, MICHELIN S. E., KROIN T., MACHADO L. E., e BRESCANSIN L. M. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **28** 1859, 1995a.
- LEVINE I. N. *Quantum Chemistry*. New Jersey: Prentice-Hall, 1991.
- LIMA M. A. P., GIBSON T. L., MCKOY V. e HUO W. M. *Phys. Rev. A* **38** 4527, 1986.
- MARINKOVIC B., SZMYTKOWSKI C., PEJCEV V., FILIPOVIC D. e VUSKOVIC L. *J. Phys. B* **19** 2365, 1986.
- MAZON, K. T. *Cálculo das Seções de Choque Diferenciais de Excitação de Camada Interna da Molécula de CO<sub>2</sub>*. Florianópolis, Programa de Pós-Graduação em Física-UFSC. Dissertação de Mestrado, 1997.
- MEEHAN T. E. e LARKINS F.P. *J. Phys. B* **28** 1673, 1995.
- MENESES G. D., PAGAN C. B. e MACHADO L. E. *Phys. Rev. A* **41** 4740, 1990.
- MICHELIN S. E., KROIN T., FALCK A. S., CASTRO E. A., PESSOA O. A, OLIVEIRA H. L. e LEE M.-T. *J. Phys B: At. Mol. Opt. Phys*, **36** 1525, 2003b.
- MICHELIN S. E., CAMPOS A., SILVA L. S. S., FALCK A. S., CASTRO E.A., PESSOA O., OLIVEIRA H. L. e LEE M.-T. *Chem. Phys.* **293** 365, 2003a.
- MICHELIN S. E., PESSOA O., OLIVEIRA H.L., VEITEINHEIMER E., SANTOS A.M.S., FUJIMOTO M. M., IGA I. e LEE M.-T. *Phys. Rev. A* **72** 022730, 2005.
- MICHELIN S. E., KROIN T. e LEE M.-T. *J. Phys. B* **29** 2115, 1996.
- MIRANDA M. P., BIELSCHOWSKY C. E. e NASCIMENTO M. A. C. *J. Mol. Struct.* **282** 71, 1993.
- MOTT N. F. e MASSEY H. S. W. *The Theory of Atomic Collisions*, 2<sup>a</sup> Ed., Oxford: Clarendon Press, 1949.

PESSOA, O. A. *Cálculo das Seções de Choque Diferenciais e Integrais para a Excitação Eletrônica de Camadas Internas da Molécula C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>*. Florianópolis, Programa de Pós-Graduação em Física-UFSC. Dissertação de Mestrado, 2003.

PIANCASTELLI M. N., KIVIMAKI A., KEMPGENS B., NEEB M., MAIER K., HERGENHAHN U., RUDEL A. e BRADSHAW A. M. *J. Electron Spectrosc.* **99** 111, 1999.

PINHO, A. F. S *Cálculo das Seções de Choque para o Espalhamento Inelástico de Elétrons por Moléculas de CO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub> e OCS*. Florianópolis, Programa de Pós-Graduação em Física-UFSC. Dissertação de Mestrado, 2003.

RABALAIS J. W., MCDONALD J. M., SCHEER V. e MCGLYNN S. P. *Chem. Rev.* **71** 73, 1971.

RESCIGNO, T. N. e OREL, A. E. *J. Chem. Phys.* **70** 3390, 1979.

SAKURAI, J. J. *Modern Quantum Mechanics*. Reading: Addison-Wesley, 1994.

SHAW D. A., KING G. C. e READ F. H. *Chem. Phys. Lett.* **129** 17, 1986.

SHAW D. A., KING G. C., READ F. H. e CVEJANOVIC D. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **15** L785, 1982.

SUN Q., WINSTEAD C., MCKOY V. e LIMA M. A. P. *J. Chem. Phys.* **96** 3531, 1992.

TANAKA Y., JURSA A. S. e LEBLANC F. J. *J. Chem. Phys.* **32** 1205, 1960.

ZIURYYS L. M., APPONI A. J., HOLLIS J. M. e SNYDER L.E. *Astrophys. J.* **436** 1181, 1994.