

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

CÁLCULO DAS SEÇÕES DE CHOQUE DIFERENCIAIS E INTEGRAIS  
PARA EXCITAÇÃO DE ELÉTRONS DE CAMADAS INTERNAS DA  
MOLÉCULA DE  $C_2H_2$

OSÉIAS A. PESSOA

Florianópolis – SC

2003

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

CÁLCULO DAS SEÇÕES DE CHOQUE DIFERENCIAIS E INTEGRAIS PARA  
EXCITAÇÃO DE ELÉTRONS DE CAMADAS INTERNAS DA MOLÉCULA DE  $C_2H_2$

OSEIAS A. PESSOA

SÉRGIO EDUARDO MICHELIN

(Orientador)

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em física como parte do requisito á obtenção do título de Mestre em Física, área de concentração: Física Atômica e Molecular.

Florianópolis – SC

2003

**Cálculo das Seções de Choque Diferenciais e Integrais para Excitação de Elétrons de  
Camadas Interna da Molécula de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>**

Oséias A. Pessoa

Essa dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de

**MESTRE EM FÍSICA**

Especialidade em física atômica e molecular e aprovada em sua forma final pelo curso de  
Pós-Graduação em física da UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA.

---

Prof. Dr. Sérgio Eduardo Michelin  
(ORIENTADOR)

---

Prof. Dr. Sidney dos Santos Avancini  
(COORDENADOR)

**Banca Examinadora**

---

Prof. Dr. Luiz Eugênio Machado

---

Prof. Dr. Teodósio Kroin

---

Prof. Dr.<sup>a</sup> Marilena Matiko Watanabe de Moraes

# SUMÁRIO

<b>LISTA DE ABREVIATURAS</b> .....	vi
<b>RESUMO</b> .....	ix
<b>ABSTRACT</b> .....	x
<b>INTRODUÇÃO</b> .....	xi
<b>1 . CAPÍTULO      TEORIA DO ESPALHAMENTO</b> .....	1
1.1 - CONCEITUAÇÃO DO ESPALHAMENTO .....	1
1.2 – SEÇÃO DE CHOQUE .....	3
1.3 – DESCRIÇÃO ANALÍTICA DO ESPALHAMENTO .....	6
1.4 – MÉTODOS DAS ONDAS PARCIAIS .....	10
1.5 – DIFERENÇA DE FASE .....	13
1.6 – EQUAÇÃO INTEGRAL DE ESPALHAMENTO .....	16
1.7 – APROXIMAÇÃO DE BORN .....	20
<b>2 . CAPÍTULO      ESTUDO DO ALVO</b> .....	22
2.1 – DESCRIÇÃO DO ALVO .....	22
2.2 – A APROXIMAÇÃO BORN-OPPENHEIMER .....	23
2.3 – APROXIMAÇÃO SCF (CAMPO AUTO CONSISTENTE) .....	26
2.4 – MÉTODO HARTREE-FOCK PARA MOLÉCULAS POLIATÔMICAS .....	28
2.5 – EQUAÇÕES DE ROOTHAAN .....	31
2.6 – FUNÇÕES DE BASE .....	32
2.7 – SIMETRIA MOLECULAR .....	35
2.8 – A MOLÉCULA DE $C_2H_2$ .....	36
<b>3 . CAPÍTULO      TEORIA GERAL DO ESPALHAMENTO</b> .....	41
3.1 – COLISÕES ENVOLVENDO FÉRMIONS .....	41
3.2 – POTENCIAL ESTÁTICO DE TROCA .....	45
3.3 – ESPALHAMENTO DEVIDO A DOIS POTENCIAIS .....	51
3.4 – MÉTODO DAS ONDAS DISTORCIDAS .....	52

3.5 – MATRIZ DE REAÇÃO K .....	54
3.6 – MÉTODO VARIACIONAL ITERATIVO DE SCHWINGER (SVIM) .....	57
3.7 – FORMALISMO PARA ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS POR MOLÉCULAS LINEARES .....	61
3.8 – CONTRIBUIÇÃO DE BORN PARA OS COEFICIENTES DE EXPANSÃO .....	65
<b>4 . CAPÍTULO      RESULTADOS E CONCLUSÕES</b> .....	<b>67</b>
4.1 – DETALHES COMPUTACIONAIS .....	67
4.2 – FORÇA DE OSCILADOR GENERALIZADO .....	71
4.3 – RESULTADOS DAS SEÇÕES DE CHOQUE .....	81
4.4 – RAZÃO ENTRE AS SEÇÕES DE CHOQUE INTEGRAIS .....	97
<b>CONCLUSÃO E PERSPECTIVA</b> .....	<b>102</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>103</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS

MOD	MÉTODO DE ONDA DISTORCIDA
SVIM	MÉTODO VARIACIONAL ITERATIVO DE SCHWINGER
DWM	DISTORDED WAVE METHOD
ICS	SEÇÃO DE CHOQUE INTEGRAL
DCS	SEÇÃO DE CHOQUE DIFERENCIAL
IVO	ORBITAIS VIRTUAIS OTIMIZADOS
SCF	CAMPO AUTO CONSISTENTE
MO	ORBITAL MOLECULAR
AO	ORBITAL ATÔMICO
BF	SISTEMA DE CORPO
LF	SISTEMA DE LABORATÓRIO
GOS	FORÇA DE OSCILADOR GENERALIZADO
RI	RAZÃO INTEGRAL
RD	RAZÃO DIFERENCIAL
GMS-CI	MÉTODO MULTIESTRUTURAL COM CONFIGURAÇÃO DE INTERAÇÃO
PAB	PRIMEIRA APROXIMAÇÃO DE BORN
HF-FC	HARTREE-FOCK COM CAROÇO FIXO

Agradeço ao meu orientador Michelin, pela orientação afiançada e estável e pelo agradável entendimento, e aos amigos do curso pelo alento na realização deste trabalho.

## RESUMO

Neste trabalho, aplicamos o método da onda distorcida (MOD) combinado com o Método Variacional Iterativo de Schwinger (SVIM), para o cálculo das seções de choque integrais (ICS) e diferenciais (DCS) no processo de excitação de elétrons presos a camadas internas da molécula de acetileno,  $C_2H_2$ . Usamos a aproximação estático troca para o potencial de interação, mantidos os núcleos fixos durante o espalhamento de elétrons com energias de incidência variando de 300 a 800 eV. As transições estudadas foram para as excitações  $^1\Sigma_g^+(1\sigma_g) \rightarrow (1\pi_g)^{1,3}\Pi_g$  e  $^1\Sigma_g^+(1\sigma_u) \rightarrow (1\pi_g)^{1,3}\Pi_u$ , da referida molécula, que podem conduzir aos estados finais singlete e tripleto. Em seguida, correspondentemente, calculamos as razões RI(3:1) entre as ICS's para as transições que conduzem aos estados finais tripleto e singlete para cada excitação. A título de comprovação calculamos a **Força de Oscilador Generalizado** (GOS) para a energia de 1290 eV do elétron incidente e comparamos com os dados de *Miranda e col. 1993* [9] e verificamos que nossos dados concordam tanto com os dados experimentais como com os dados teóricos por eles publicados.



## ABSTRACT

In this work, we applied the distorted-wave method (DWM) combined with the Schwinger variational iterative method (SVIM) for the calculation of the integral cross section (DCS) and the differential cross section (ICS) in the process of study for core-excitation by electron in the acetylene molecule,  $C_2H_2$ . We used the static-exchange approach for the interaction potential, keeping fixed the nuclei during the electron scattering with incident energy range of 300 to 800 eV. The studied transitions were performed for excitations  $^1\Sigma_g^+(1\sigma_g) \rightarrow (1\pi_g)^{1,3}\Pi_g$  and  $^1\Sigma_g^+(1\sigma_u) \rightarrow (1\pi_g)^{1,3}\Pi_u$ , for the above quoted molecule, which lead to the singlet and triplet states. The ratios RI(3:1) for the ICS's for the transitions leading to the triplet and singlet states for each excitation were calculated. As a test, the frozen-core generalized oscillator strength (GOS) for the transition leading to singlet excited states using the DWA at 1290 eV was also reported. Our calculated DWA GOS are in good agreement with the experimental and theoretical value reported by *Miranda et al (1993)* [9].

## INTRODUÇÃO

Excitações de elétrons, presos às camadas mais internas de moléculas, por impacto de elétrons ou fótons, tem importante papel em vários processos na física e na química. Nos últimos anos este assunto tem voltado a ser objeto de estudo por parte de vários pesquisadores. O interesse neste tipo de estudo tem sido sustentado por acreditar-se que, a natureza localizada do buraco que fica após a excitação do elétron, possa fornecer informações a respeito da vizinhança de um átomo molécula ou mesmo um sólido *A. P. Hitchcock e col 1981* [32]. Dentre muitos outros autores, podemos destacar os trabalhos de: *A. P. Hitchcock e col 2000* [17], *Miranda e col. 1993* [9], (*Harrison e col. 1986, 1987, 1988*) [30][35][36], *Almeida e col. 1999* [31], *Choi e col. 1979* [19], *Bhattacharyya e Syamal 1985* [20] e muitos outros autores que podem ser consultados nas coletâneas de *A. P. Hitchcock 1981* [33]. Como exemplos de aplicações, podemos citar as colisões elétron-molécula e elétron-átomo na fase gasosa, esse tipo de colisões tem aplicações diretas na astrofísica *Czysak e col 1969* [23], física e química da atmosfera *Biondi 1979* [24], Física dos lasers *Corney 1977* [25] e física dos plasmas *Manos e col. 1989* [26].

Particularmente, o nosso grupo vem realizando alguns estudos abordando este tema sobre a excitação de elétrons a partir de camadas internas. Estes estudos envolvem alvos moleculares leves diatômicos ou triatômicos tais como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{OCS}$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{N}_2$  (*Kroin e col. 1999, 2001, 2003*) [33][37][38], *Michelin e col. 2003* [34]. Os resultados obtidos são animadores e estão em boa concordância com os poucos dados experimentais apresentados na literatura, assim uma extensão natural destas aplicações seria para alvos moleculares lineares um pouco maiores tais como o  $\text{C}_2\text{H}_2$  e o  $\text{C}_2\text{N}_2$ .

Particularmente a utilização da molécula de acetileno,  $C_2H_2$ , como próximo alvo para o espalhamento de elétrons, encontra um interesse especial, pois apesar de ser uma molécula linear poliatômica, possui um número relativamente menor de elétrons em seus constituintes. Além disso, esta molécula é um hidrocarboneto etino e tem uma simples ligação tripla, onde os átomos centrais são carbonos. Assim se fizermos a excitação dos elétrons presos aos átomos de carbono, podemos comparar os resultados aqui obtidos com dados obtidos anteriormente, para outras moléculas, que possuam ao menos um átomo de carbono em sua fórmula. Além disso, detalhes sobre a estrutura eletrônica e em particular a distribuição dos elétrons de valência e de camadas internas têm importantes aplicações na reatividade química não usual para a simples formação de metais acetilênicos. Nestes casos o conhecimento da distribuição dos elétrons de valência e de camadas internas, o conhecimento das seções de choque, particularmente para a excitação de camadas internas, podem contribuir para a compreensão dos fenômenos químicos e físicos *Patrick e col. 1992* [27].

Neste trabalho, usamos o método da onda distorcida (MOD) para calcular as seções de choque diferenciais (DCS's) e integrais (ICS's) das excitações aqui em estudo. Utilizamos elétrons incidentes com energias intermediárias variando de aproximadamente 300 a 800 eV. Nossa atenção foi especificamente na excitação das camadas internas  $^1\Sigma_g^+(1\sigma_g) \rightarrow (1\pi_g)^{1,3}\Pi_g$  e  $^1\Sigma_g^+(1\sigma_u) \rightarrow (1\pi_g)^{1,3}\Pi_u$  da molécula de  $C_2H_2$ , que conduzam aos estados finais tipo singleto e tipo tripleto. O MOD foi desenvolvido por *Rescigno e col. 1974* [10] e implementado por *Fliflet e col 1980* [15], *Lee e McKoy 1982* [11], *Lee e col. 1990a e 1991b* [12][28] e tem sido largamente aplicado no cálculo das excitação eletrônica por impacto eletrônico para a seções de choque.

Especificamente até onde pudemos averiguar na literatura, não encontramos dados experimentais para as seções de choque de excitação eletrônica de camadas internas para a presente molécula, fizemos então, a título de comparação, cálculos para o GOS (força de oscilador generalizado) para as excitações hora em estudo, utilizando elétrons incidentes com energia de impacto de 1290 eV e comparamos os presentes cálculos com os dados experimentais de *Miranda e col. 1993* [9].

Calculamos então as ICS's para as referidas transições que conduzem aos estados finais singlete e tripleto  $^{1,3}\Pi$  e em seguida calculamos as razões RI(3:1) entre estas ICS's que conduzem à estes estados finais, como não achamos na literatura dados disponíveis para a molécula do  $C_2H_2$ , comparamos as razões aqui obtidas, com as razões medidas e calculadas pelo nosso grupo para outras moléculas. Estas outras moléculas são especificamente: OCS,  $CS_2$ ,  $CO_2$  e CO, isto foi feito, pois como já mencionado, a excitação eletrônica é feita a partir de elétrons presos às camadas mais internas pertencentes ao átomo de carbono, e espera-se que as ICS's e conseqüentemente as razões RI(3:1) entre elas apresentam algum comportamento similar.

Para obter-se os dados experimentais da razão R(3:1), bombardeia-se o alvo escolhido com elétrons monoenergéticos de modo a popular os estados  $^{1,3}\Pi$ , em seguida captura-se os elétrons que são emitido pela molécula para se estabilizar energeticamente, tal processo é denominado Auger A. *Kivimäki e col. 1997* [29]. O processo Auger ocorre quando um feixe de elétrons monoenergéticos excita os elétrons das camadas internas para camadas de valência, isto faz com que se formem buracos (lacunas) nas camadas internas, conseqüentemente um elétron pertencente a qualquer outra camada preenche este buraco e

para se estabilizar energeticamente a molécula expelle um elétron qualquer formando uma molécula ionizada.

Quanto à organização deste trabalho, dividimo-los em 4 (quatro) capítulos, sendo que cada capítulo foi organizado da respectiva forma:

- Capítulo 1: Neste capítulo expomos a teoria do espalhamento. De maneira geral mostramos a teoria quântica do espalhamento sem preocuparmo-nos detalhadamente com o alvo, e explicitamos as principais aproximações usadas e o âmbito de aplicabilidade.
- Capítulo 2: Num processo de espalhamento precisamos conhecer o alvo, portanto descrevemos e caracterizamos o alvo neste capítulo, que em nosso caso é uma molécula poliatômica. Assim neste capítulo especificamos detalhadamente o alvo, isto é, obtemos as funções de onda moleculares para nosso alvo. Porém encontramos algumas dificuldades, como, por exemplo, o fato de o potencial não ser esférico, então usamos um método iterativo denominado Hartree-Fock que será bem explicitado no texto.
- Capítulo 3: Este capítulo especificamente inclui o processo de colisão de um elétron com o alvo (molécula). Explicitamos o potencial de interação que o elétron incidente experimenta, no processo da colisão usando a aproximação do potencial estático-troca levando em consideração os termos de spin. As integrais que são obtidas no processo são resolvidas computacionalmente. Na obtenção das funções de onda de espalhamento e do potencial estático-troca usamos o método variacional iterativo de Schwinger (SVIM). Em seguida a aproximação das ondas distorcidas (MOD) é utilizada no cálculo das seções de choque.

Contudo, para conhecer tanto as funções de onda de espalhamento do elétron incidente e do espalhado, caímos em um problema que para determinarmos precisamos do potencial ao qual o elétron está sujeito, gerando assim um problema autoconsistente.

- Capítulo 4: Explanamos neste capítulo os programas usados e o grau de aproximação usada e discutimos os resultados.

# CAPÍTULO 1

## Teoria do Espalhamento

### 1.1 Conceituação do Espalhamento

Quando duas partículas se aproximam uma da outra, sua interação mútua altera os seus movimentos, produzindo uma troca de momento e de energia. Dizemos que houve uma colisão.

Grande parte do conhecimento das forças de interações em átomos ou moléculas se deve aos experimentos de espalhamentos. O processo de espalhamento consiste em bombardearmos um alvo (átomo, molécula,..) por partículas usadas como projéteis (elétrons, prótons,..) as partículas espalhadas pelo alvo são subseqüentemente detectadas por um dispositivo e analisadas em função do ângulo de espalhamento ou em termos da diferença de energia das partículas espalhadas.

*Espalhamentos Elásticos e Inelásticos* são colisões onde as partículas participantes permanecem as mesmas depois da colisão, a diferença eles consiste que no elástico há conservação da energia cinética e no inelástico não. Em algumas colisões isto não ocorre, as partículas iniciais são diferentes das partículas finais e chamamos estas colisões de *reações*.

Em muitos experimentos físicos o procedimento adotado, consiste em direcionar um feixe de partículas (1) em um alvo (2), e estudar o resultado da colisão (fig.1.1).

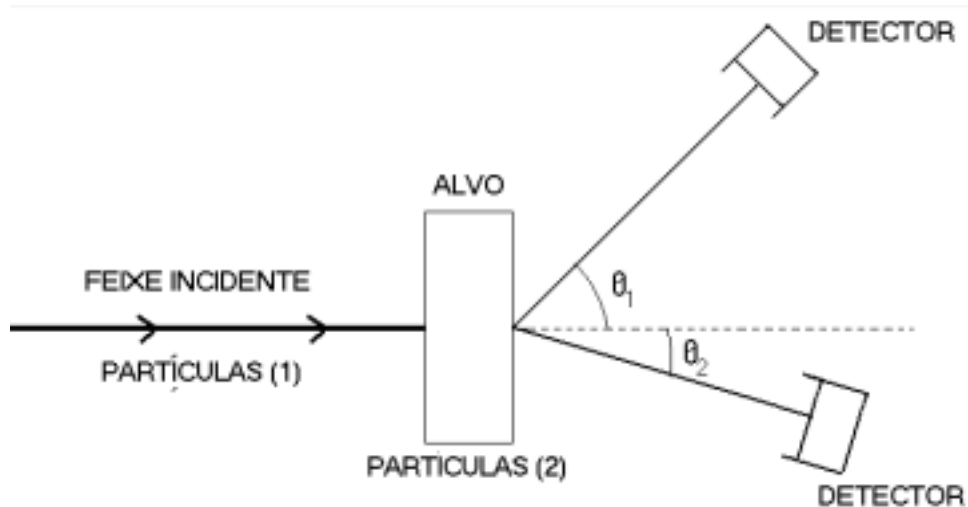
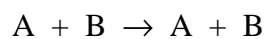


Figura 1.1. Experimento de colisão envolvendo partículas incidentes e o alvo. Os dois detectores medem as partículas espalhadas sobre o ângulo  $\theta_1$  e  $\theta_2$ .

Embora, o alvo seja formado por várias partículas espalhadoras, a título de simplificação matemática vamos considerar que a distância entre as partículas seja grande o suficiente de modo que possamos reduzir o problema a uma colisão de dois corpos; um alvo e um projétil.

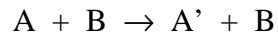
Num processo de colisão, alguns processos podem ocorrer, vejamos,

- 1) Espalhamento elástico: As partículas A e B não alteram suas estruturas internas,

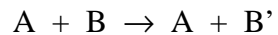


- 2) Espalhamento inelástico: As partículas A e B sofrem uma alteração no estado quântico interno, chamando A' e B' os novos estados internos, podemos ter,

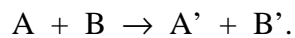




ou



ou



Não mencionamos reação, pois não é enfoque deste trabalho.

## 1.2 Seção de Choque

Num processo de espalhamento a distribuição angular das partículas espalhadas pelo alvo pode ser convenientemente descrita em termos da seção de choque [1].

Define-se seção de choque como a relação do número de partículas espalhadas por unidade espalhada, para um fluxo de partículas incidentes no alvo [2].

Para estudarmos qualquer tipo de espalhamento usamos alguns artifícios para simplificarmos os cálculos, pois num processo de colisão real, envolvem-se muitos corpos, ficando matematicamente muito complexo qualquer tipo de análise, portanto estudamos

matematicamente uma colisão hipotética de duas partículas. Para aproximarmos uma situação real da hipotética, precisamos que;

- 1) O feixe incidente seja aproximadamente monoenergético;
- 2) O fluxo do feixe incidente seja suficientemente pequeno para que não haja interferência entre as partículas constituintes;
- 3) As partículas que compõem o alvo estão de maneira satisfatória afastadas, de tal forma, que a colisão ocorre apenas em uma delas;
- 4) O recuo do alvo é desprezível em comparação com as partículas incidentes;

Suponhamos que  $n_B$  seja o número de ‘centros espalhadores’ ou ‘alvos’ por unidade de volume; e  $\Phi_A$  seja o fluxo paralelo de partículas incidentes por unidade de área e por unidade de tempo (fig. 1.2). O número de partículas incidentes que emerge por unidade de tempo em um ângulo  $d\Omega$  pode ser escrito por

$$dN = \Phi_A n_B \sigma(\theta, \phi) d\Omega \quad 1.1$$

onde  $\sigma(\theta, \phi)$  comporta-se como uma constante de proporcionalidade chamada de *seção de choque de espalhamento diferencial*. Sendo  $\sigma_T = \int \sigma(\theta, \phi) d\Omega$ , obtemos [1]

$$N_T = \Phi_A n_B \sigma_T \quad 1.2$$

onde  $\sigma_T$  é a seção de choque de espalhamento total.

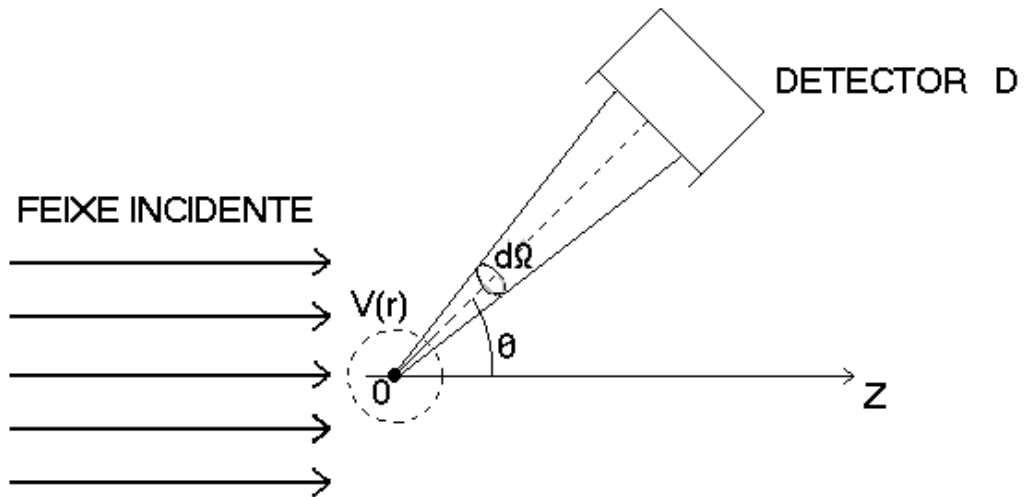


Figura 1.2. Fluxo do feixe incidente  $\phi_A$ , sofrendo uma influência de um potencial. O detector mede o número de partículas espalhadas  $dn$  por unidade de tempo em um ângulo sólido  $d\Omega$ .

Consideramos o centro espalhador fixo, portanto a definição (1.1) é válida para ambos sistema de coordenadas, de *'laboratório'* e o de *'centro de massa'*. Para nosso estudo consideremos o alvo com massa muito maior que do projétil, portanto podemos desprezar qualquer recuo do alvo ou considerar o centro de massa parado.

O conceito de seção de choque (1.1) não é limitado apenas ao caso de espalhamento elástico e inelástico, pois a seção de choque de reação é definida de forma análoga.

### 1.3 Descrição analítica do espalhamento

Para descrever um espalhamento, precisamos saber qual o potencial que o projétil interage, ao se aproximar do alvo. Em nossos estudos o potencial  $V(\vec{r})$  deve ser de curto alcance, isto é, ir rapidamente a zero, quando a distância tende ao infinito  $V(\vec{r})_{r \rightarrow \infty} \rightarrow 0$ .

De posse do potencial, podemos escrever a equação de Schrödinger na seguinte forma,

$$[\nabla_{\vec{r}}^2 + k^2 - U(\vec{r})]\psi(\vec{r}) = 0 \quad 1.3$$

onde

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad 1.4$$

e

$$U(\vec{r}) = \frac{2m}{\hbar^2} V(\vec{r}) \quad 1.5$$

onde  $\psi(\vec{r})$  será a solução independente do tempo de uma partícula de massa  $m$ . Vale ressaltar que consideramos o núcleo com uma massa infinitamente maior que a massa da partícula incidente, portanto separamos a equação de Schrödinger em duas partes, uma referente ao centro de massa e a outra referente ao movimento do projétil com um potencial de interação aproximadamente central.

A forma da solução assintótica da eq.1.3, para grandes distâncias, isto é, no ponto onde presumivelmente, será instalado o detector, é dada por,

$$\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r})_{r \rightarrow \infty} \rightarrow e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} + \left[ \sum (2l+1) \frac{S_l(k)-1}{2ik} P_l(\cos \theta) \right] \frac{e^{ikr}}{r} \quad 1.6$$

onde  $S_l(k)$  é uma função que depende do potencial. Para simplificar a notação, chamaremos o termo entre colchetes de  $f(\theta)$  na qual denominamos *amplitude de espalhamento*. Para efeitos didáticos desprezamos nesta descrição o efeito de spin.

Como não existem forças dissipativas, haverá conservação da densidade de corrente de probabilidade. Vejamos, seja a equação da continuidade, dada por

$$\vec{\nabla}_{\vec{r}} \cdot \vec{j} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad 1.7$$

onde  $\vec{j}(\vec{r})$  é a densidade de corrente de probabilidade, dado por:

$$\vec{j}(\vec{r}) = \text{Re} \left\{ \frac{\hbar}{mi} \psi^*(\vec{r}) \nabla_{\vec{r}} \psi(\vec{r}) \right\} \quad 1.8$$

e  $\rho = |\psi|^2$  é a densidade de probabilidade. Como nosso caso é estacionário  $\partial \rho / \partial t = 0$ , temos

$$\vec{\nabla}_{\vec{r}} \cdot \vec{j} = 0 \quad 1.9$$

Obtemos  $\vec{j}_i$ , que corresponde a corrente de densidade de probabilidade inicial, substituindo a onda plana incidente  $e^{ikz}$  na eq.1.9, dirigida ao longo do eixo z no sentido positivo, cujo módulo é:

$$|\vec{j}_i| = \frac{\hbar k}{m} \quad 1.10$$

Para obter  $\vec{j}_e$ , que corresponde a densidade de corrente de probabilidade final ou espalhada, substituimos a onda espalhada  $f(\theta)e^{ikr}/r$ , e obtemos os seguintes valores para as componentes

$$\begin{aligned} (\vec{j}_e)_r &= \frac{\hbar k}{m} \frac{1}{r^2} |f(\theta)|^2 \\ (\vec{j}_e)_\theta &= \frac{\hbar}{m} \frac{1}{r^3} \operatorname{Re} \left[ \frac{1}{i} f^*(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} f(\theta) \right] \end{aligned} \quad 1.11$$

Para  $r$  grande,  $(\vec{j}_e)_\theta$  é desprezível, comparado com  $(\vec{j}_e)_r$ , e a corrente espalhada é praticamente radial. Caso tivéssemos  $(\vec{j}_e)_\phi$  também seria desprezível e teria a mesma semelhança matemática que  $(\vec{j}_e)_\theta$ .

Visivelmente observamos que existe uma relação entre fluxo incidente  $\Phi_A$  (Número de partículas no feixe incidente que atravessa uma unidade de superfície por unidade de tempo, perpendicular ao eixo z (sistema de laboratório)) com o vetor densidade de corrente de probabilidade  $\vec{j}_i$ , esta relação é proporcional à menos de uma constante, da forma

$$\Phi_A = C |\vec{j}_i| \quad 1.12$$

Similarmente, o número de partículas captadas pelo detector por unidade de tempo é proporcional ao vetor de fluxo  $\vec{j}_e$  pela superfície  $d\vec{S}$ , isto é,

$$\begin{aligned} dN &= C \vec{j}_e \cdot d\vec{S} \\ &= C \frac{\hbar k}{m} |f(\theta)|^2 d\Omega \end{aligned} \quad 1.13$$

Observe que  $dN$  é independente de  $r$ , para  $r$  grande. Da eq.1.12 e 1.13, tiramos que

$$\sigma(\theta) = |f(\theta)|^2 \quad 1.14$$

A *seção de choque parcial* é o módulo quadrado da amplitude de espalhamento.

## 1.4 Método das Ondas Parciais

Quando o potencial  $V(r)$  é central, isto é, depende apenas da distância relativa, o momento angular  $\vec{L}$  é uma constante de movimento, portanto para cada estado estacionário, existe um valor do momento angular bem definido, isto é, os autoestados comuns aos operadores  $H$ ,  $L^2$  e  $L_z$ , são consequência da comutação dos operadores

$$[H, \vec{L}^2] = [H, L_z] = 0 \quad 1.15$$

Para cada estado associamos uma função de onda na qual denominamos *ondas parciais*  $\psi_{k,l,m}(\vec{r})$ . Os autovalores correspondentes a  $H$ ,  $L^2$  e  $L_z$  são respectivamente,  $\hbar^2 k^2 / 2m$ ,  $l(l+1)\hbar^2$  e  $m\hbar$ . A dependência angular é expressa em termos dos harmônicos esféricos  $Y_l^m(\theta, \phi)$  e como o potencial  $V(r)$  depende apenas da coordenada  $r$ , influenciará apenas na parte radial. Em outras palavras, podemos escrever o hamiltoniano, como

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\vec{L}^2}{\hbar^2 r^2} \right] + V(r) \quad 1.16$$

desde que o movimento apresenta simetria esférica o momento angular será conservado e podemos realizar a seguinte expansão,



$$\psi_{k,l,m}(k, \vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l c_{lm}(k) R_{lm}(k, r) Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad 1.17$$

Os harmônicos esféricos são estados do momento angular e os coeficientes  $c_{lm}$  são determinados pelas condições de contorno. Colocamos explicitamente a dependência do número de onda  $k = \frac{(2mE)^{\frac{1}{2}}}{\hbar}$  na função radial  $R_{lm}$  e no coeficiente de expansão.

Substituindo a eq.1.17 na equação de Schrödinger, e admitindo simetria em  $\phi$ , obtemos

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} + k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} - U(r) \right] u_l(k, r) = 0 \quad 1.18$$

onde  $U = \frac{2mV}{\hbar^2}$  é o potencial reduzido e  $u_l(k, r) = rR_l(K, r)$ .

Estudando o caso de uma partícula livre, substituímos  $U(r)=0$  na eq.1.18, obtendo como solução

$$u_l(k, r) = A_l(k) \text{sen} \left[ kr - \frac{1}{2} \pi l \right] \quad 1.19$$

Considerando que o comportamento de um potencial dentro de uma região 'a' é significativo e fora é desprezível, para  $r$  grande podemos desprezar na eq.1.18 o termo  $U(r)$  e  $\frac{l(l+1)}{r^2}$ . Logo, concluímos que a forma será uma onda plana. Mais precisamente

$$u_l(k, r)_{r \rightarrow \infty} \rightarrow A_l(k) \text{sen} \left[ kr - \frac{1}{2} \pi l + \delta_l(k) \right] \quad 1.20$$

Quando a onda incidente interage com o potencial  $V(r)$  a onda emergente terá além da diferença de fase  $\frac{1}{2} \pi l$  mais um termo devido ao potencial  $\delta_l$ . Portanto no  $\delta_l$  esta toda a informação da seção de choque.

Usando a função de onda espalhada assintótica eq.1.6, e a eq.1.17, por comparação, obtemos a seguinte relação para amplitude de espalhamento  $f(k, \theta)$ ,

$$f(k, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) a_l(k) P_l(\cos \theta) \quad 1.21$$

onde  $a_l(k)$  é a *amplitude da onda parcial* dada pela expressão:

$$a_l(k) = \frac{1}{2ik} [e^{2i\delta_l} - 1] = \frac{1}{2ik} [S_l(k) - 1] \quad 1.22$$

retornando a eq.1.14, temos que a seção de choque é

$$\sigma_l(k) = \frac{4\pi}{k^2} (2l+1) \text{sen}^2 \delta_l(k) \quad 1.23$$

O método das ondas parciais é muito importante, mas tem suas limitações. Não podemos ter um número muito grande de ondas parciais  $l < ka$ , pois quanto mais ondas parciais tiverem, maior terá que ser a energia cinética fornecida para o feixe incidente vencer a barreira centrífuga e sondar o núcleo de forma satisfatória. Porém se aumentarmos muito a energia cinética do feixe incidente, perderemos informações do alvo.

## 1.5 Diferença de Fase

Como já foi dito, através da diferença de fase conseguimos medir a seção de choque. Nosso objetivo aqui é expressar a dependência do potencial e analisar o comportamento para regiões assintóticas [1].

Considerando dois potenciais reduzidos de espalhamento  $U(r)$  e  $\overline{U(r)}$ , com a respectiva equação radial [omitiremos a dependência explícita de  $k$  para reduzir a notação]

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} + k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} - U(r) \right] u_l(r) = 0 \quad 1.24$$

e

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} + k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} - \overline{U(r)} \right] \overline{u}_l(r) = 0 \quad 1.25$$

obtemos

$$u_l \underset{r \rightarrow \infty}{\rightarrow} \frac{1}{k} \left[ \text{sen}\left(kr - \frac{1}{2} l\pi\right) + \cos\left(kr - \frac{1}{2} l\pi\right) \tan \delta_l \right] \quad 1.26$$

e

$$\bar{u}_l \underset{r \rightarrow \infty}{\rightarrow} \frac{1}{k} \left[ \text{sen}\left(kr - \frac{1}{2} l\pi\right) + \cos\left(kr - \frac{1}{2} l\pi\right) \tan \bar{\delta}_l \right] \quad 1.27$$

Após alguns cálculos obtemos a seguinte relação,

$$\tan \delta_l - \tan \bar{\delta}_l = -k \int_0^{\infty} \bar{u}_l(k) [U(r) - \bar{U}(r)] u_l(r) dr \quad 1.28$$

Observamos que a diferença  $(\delta_l - \bar{\delta}_l)$  tem sinal oposto ao  $(U - \bar{U})$ .

De acordo com a eq.1.19, temos os seguintes nós para a onda livre

$$r = \frac{1}{k} \left( n\pi + \frac{1}{2} l\pi \right) \quad 1.29$$

enquanto os correspondentes nós para a eq.1.20, são respectivamente

$$r = \frac{1}{k} \left( n\pi + \frac{1}{2} l\pi - \delta_l \right) \quad 1.30$$

Para o potencial repulsivo a função radial  $u_l(k, r)$  é ‘adiantada’ em relação a função radial de onda livre, porém se o potencial é atrativo a função  $u_l(k, r)$  é ‘atrasada’ com relação a função de onda radial livre, vejamos a fig.1.3

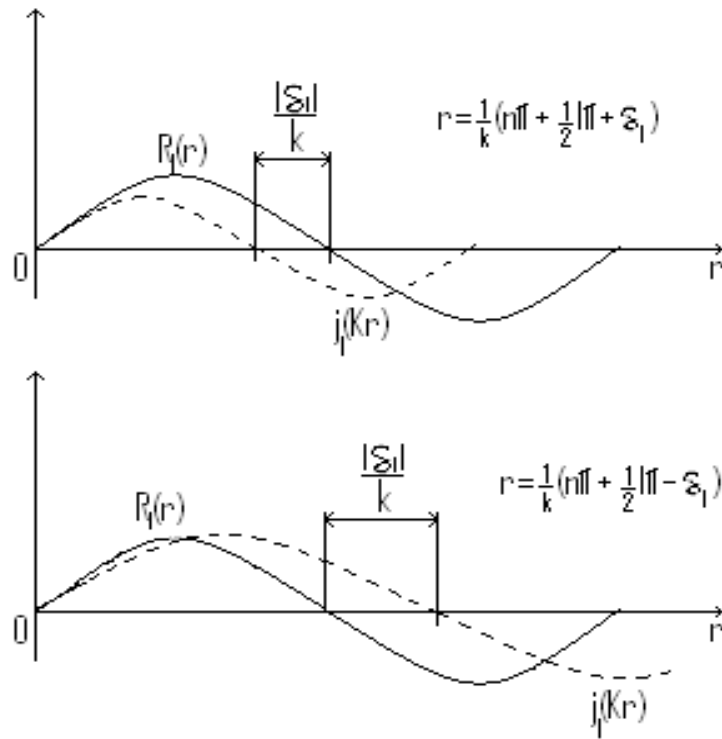


Fig.1.3. Mostra o efeito do potencial na onda livre.

Quando  $\delta_l = n\pi$ , a onda parcial não será espalhada.

Quando ‘ $l$ ’ é muito grande, diminuímos a importância do potencial de curto alcance pois o termo de barreira centrífuga  $l(l+1)/r^2$  aumenta suprimindo o potencial. Esperamos que a diferença de fase  $\delta_l$  vá a zero quando  $l \rightarrow \infty$  (para  $k$  fixo). Para  $l \gg ka$ , a função radial  $R_l$  difere muito pouco da onda livre. Portanto da eq.1.28, obtemos :

$$\tan \delta_l \underset{l > ka}{\cong} - \frac{k^{2l+1}}{[(2l+1)!]^2} \int_0^\infty r^{2l+2} U(r) dr \quad 1.31$$

Para altas energias, isto é, quando 'l' é fixo e  $k \rightarrow \infty$ , esperamos que a diferença de fase  $\delta_l \rightarrow 0$ . Realmente da eq.128, obtemos

$$\tan \delta_l \underset{k \rightarrow \infty}{\rightarrow} - \frac{k^{-1}}{2} \int_0^\infty U(r) dr + O(k^{-2}) \quad 1.32$$

satisfaz o esperado.

## 1.6 Equação integral de espalhamento

Vamos demonstrar que pode existir uma função de onda estacionária espalhada cujo comportamento assintótico tem a forma da eq.(1.6) obtida a partir da equação integral de espalhamento [2].

Da equação de Schrödinger, temos

$$[\nabla_{\vec{r}}^2 + k^2] \psi(k, \vec{r}) = U(\vec{r}) \psi(k, \vec{r}) \quad 1.33$$

o termo do lado direito é a parte homogênea. A solução desta equação é uma combinação linear das soluções homogênea e não homogênea

$$\psi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) = (2\pi)^{-3/2} e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + \int G_0(\vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') \psi_{\vec{k}}(\vec{r}') d\vec{r}' \quad 1.34$$

onde  $G_0(\vec{r}, \vec{r}')$  é a função de Green da partícula livre é dada por

$$G_0^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad 1.35$$

‘Observe que aparece (+), este símbolo representa que a única solução fisicamente aceitável corresponde ao termo de onda que se propaga.’

Retornando a equação integral 1.34, reescrevemos como

$$\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}) = (2\pi)^{-3/2} e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + \int G_0^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') \psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}') d\vec{r}' \quad 1.36$$

está e a equação de **Lippmann-Schwinger** .

A equação de Lippmann-Schwinger satisfaz o comportamento assintótico (1.6), e como o primeiro termo já tem a forma requerida, dedicaremos nossa atenção no segundo termo, dado por:

$$\vec{J} = \int \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} U(\vec{r}') \psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}') d\vec{r}' \quad 1.37$$

comparando com a eq.1.6, tiramos a seguinte relação

$$f = -\frac{(2\pi)^{\frac{3}{2}}}{4\pi} \int e^{-i\vec{k}_f \vec{r}'} U(\vec{r}') \psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}') d\vec{r}' \quad 1.38$$

no qual usando a notação de Dirac, torna-se:

$$f = -2\pi^2 \langle \phi_{\vec{k}_f} | U | \psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \quad 1.39$$

onde o vetor de onda final e dado por  $\vec{k}_f = k\hat{r}$  .

Definindo  $T_{fi}$  a ‘matriz de elementos de transição’, como

$$T_{fi} = \langle \phi_{\vec{k}_f} | U | \psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \quad 1.40$$

temos

$$f = -2\pi^2 T_{fi} \quad 1.41$$

Portanto a seção de choque diferencial  $\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f|^2$  é igual a



$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = 4\pi^4 |T_{fi}|^2 \quad 1.42$$

Podemos reescrever a equação de Lippmann-Schwinger 1.36, como

$$\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}) = \phi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) + \psi_{sc}^{(+)}(\vec{r}) \quad 1.43$$

onde a onda espalhada  $\psi_{sc}^{(+)}$  satisfaz a equação não homogênea

$$[\nabla_{\vec{r}}^2 + k^2 - U(\vec{r})]\psi_{sc}^{(+)}(\vec{r}) = U(\vec{r})\phi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) \quad 1.44$$

Obtemos então a *solução compacta de Lippmann-Schwinger*,

$$\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}) = \phi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) + \int G^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') \phi_{\vec{k}_i}(\vec{r}') dr' \quad 1.45$$

onde a relação de  $G_0^{(+)}$  com  $G^{(+)}$  é dada por

$$G^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}') = G_0^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}') + \int G_0^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}'') U(\vec{r}'') G^{(+)}(\vec{r}'', \vec{r}') dr'' \quad 1.46$$

Podemos reescrever com a ajuda da eq.1.45 a representação integral da *amplitude de espalhamento* (1.39) como

$$f = -2\pi^2 \left\langle \phi_{\vec{k}_f} \left| U + UG^{(+)}U \right| \phi_{\vec{k}_i} \right\rangle \quad 1.47$$

## 1.7 Aproximação de Born

A aproximação de Born consiste numa expansão do tipo perturbacional da função de onda sobre o potencial de interação, denominada *Expansão de Born* [3].

A expansão de Born inicia com a onda plana  $\phi_{\vec{k}} = (2\pi)^{-3/2} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$  como uma aproximação de ordem zero, obtendo a seguinte seqüência das funções

$$\psi_n(\vec{r}) = \phi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) + \int G_0^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') \psi_{n-1}(\vec{r}') d\vec{r}' \quad 1.48$$

onde a função de Green é dada por 1.35 e assumimos um potencial de interação real e local.

Podemos reescrever a função  $\psi_n$  na forma

$$\psi_n(\vec{r}) = \sum_{m=0}^n \phi_m(\vec{r}) \quad 1.49$$

onde  $\phi_m(\vec{r}) = \int K_m(\vec{r}, \vec{r}') \phi_{\vec{k}_i}(\vec{r}') d\vec{r}'$ , sendo  $K_0 = 1$ ,  $K_1 = G_0^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}')$ ,

$$K_2 = G_0^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') G_0^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') \dots$$

Admitindo que a seqüência 1.49 convirja para a solução exata, a solução exata será obtida, fazendo  $n \rightarrow \infty$  na eq.1.49.

Obtemos de maneira análoga a amplitude de espalhamento

$$f = -\frac{1}{4\pi} \left\langle \phi_{\vec{k}_f} \left| U + UG_0^{(+)}U + UG_0^{(+)}UG_0^{(+)}U + \dots \right| \phi_{\vec{k}_f} \right\rangle \quad 1.50$$

Podemos fazer uma analogia com a óptica geométrica, vejamos, considerando uma região de influência do potencial cuja densidade é proporcional a  $U(\vec{r})$ , a função  $G_0^{(+)}$  representa uma amplitude para uma ponto  $\vec{r}$  da onda radiada por um fonte situada em  $\vec{r}'$ . Conseqüentemente, o primeiro termo da 1.49 descreve uma onda total para o ponto  $\vec{r}$  como resultado da superposição da onda incidente  $e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}$  e um número infinito de ondas saindo de fontes secundárias induzidas pelo espalhamento médio da onda incidente. A amplitude de cada fonte é proporcional a onda incidente  $e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}'}$  e a densidade de espalhamento  $[U(\vec{r}')]$ , avaliado no correspondente ponto  $\vec{r}'$ .

Se o terceiro termo for incluído, uma determinada segunda fonte será excitada não apenas pela onda incidente, mas também pelas ondas espalhadas por outras fontes secundárias. Se a densidade de espalhamento for pequeno  $[U(\vec{r})$  pequeno], podemos desprezar a influências das fontes secundárias.

## CAPÍTULO 2

### Estudo do Alvo

#### 2.1 Descrição do Alvo

Como nosso estudo se refere à colisão de um elétron com uma molécula, temos que descrever nossa molécula-alvo com uma aproximação satisfatória. Sabemos que a função de onda fornece todas as informações de um sistema sendo que a função de onda e as energias da molécula são obtidas a partir da equação de Schrödinger. Para isto consideramos o hamiltoniano de uma molécula (desprezando a interação spin-órbita) da seguinte forma [4]

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i > j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad 2.1$$

onde  $\alpha$  e  $\beta$  referem-se aos núcleos;  $i$  e  $j$  aos elétrons e sendo  $e^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$ . O primeiro termo é o operador da energia cinética dos núcleos, o segundo termo é o operador da energia cinética dos elétrons, o terceiro termo é a energia potencial de repulsão entre os núcleos, o quarto termo é a energia potencial de atração entre os elétrons e os núcleos, e o quinto e último termo é a energia de repulsão entre os elétrons.

## 2.2 A aproximação Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer consiste em separar o movimento eletrônico do movimento nuclear. Podemos escrever a função de onda para uma molécula usando a aproximação de Born-Oppenheimer, da seguinte forma

$$\psi(q_i, q_\alpha) = \psi_{el}(q_i; q_\alpha) \psi_N(q_\alpha) \quad 2.2$$

sendo  $q_i$  e  $q_\alpha$  as coordenadas dos elétrons e dos núcleos,  $\psi_{el}(q_i; q_\alpha)$  e  $\psi_N(q_\alpha)$  a função de onda eletrônica e nuclear. Este procedimento é válido sempre que pudermos desprezar o movimento do núcleo em relação ao elétron, pois este apresenta uma massa bem maior que o elétron.

Uma análise mais detalhada da aproximação de Born-Oppenheimer pode ser feita, reescrevendo o Hamiltoniano (2.1), como

$$\hat{H} = H_N(q_\alpha) + H_{el}(q_i) + V(q_\alpha, q_i) \quad 2.3$$

onde o primeiro termo é a energia cinética do núcleo, dado por

$$H_N(q_\alpha) = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \quad 2.4$$

e o segundo termo é a energia do sistema de elétrons, dado pela relação

$$H_{el}(q_i) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_j \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad 2.5$$

e o terceiro e último termo corresponde a energia de interação entre núcleo – núcleos e núcleo – elétrons, dado respectivamente por

$$V(q_\alpha, q_i) = \sum_\alpha \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} \quad 2.6$$

Para obter a função de onda do movimento eletrônico, fixamos a posição dos núcleos, desaparecendo o primeiro termo do Hamiltoniano (2.3) resultando na respectiva equação

$$\{H_{el}(q_i) + V(q_\alpha, q_i)\} \psi_{el}(q_i, q_\alpha) = U_n(q_\alpha) \psi_{el}(q_i, q_\alpha) \quad 2.7$$

onde  $U_n(q_\alpha)$  é a energia dos n – autoestados .

Substituindo 2.2 na equação de Schrödinger com o Hamiltoniano 2.3, obtemos

$$\{H_N(q_\alpha) + U_n(q_\alpha)\} \psi_{el}(q_i, q_\alpha) \psi_N(q_\alpha) = E_n \psi_{el}(q_i, q_\alpha) \psi_N(q_\alpha) \quad 2.8$$

A grande questão desta análise é realçar que podemos desprezar a função de onda eletrônica com relação a  $q_\alpha$  porque a amplitude do movimento relativo entre os núcleos (vibração) é desprezível comparado com a distância de equilíbrio entre eles (fig.2.1).

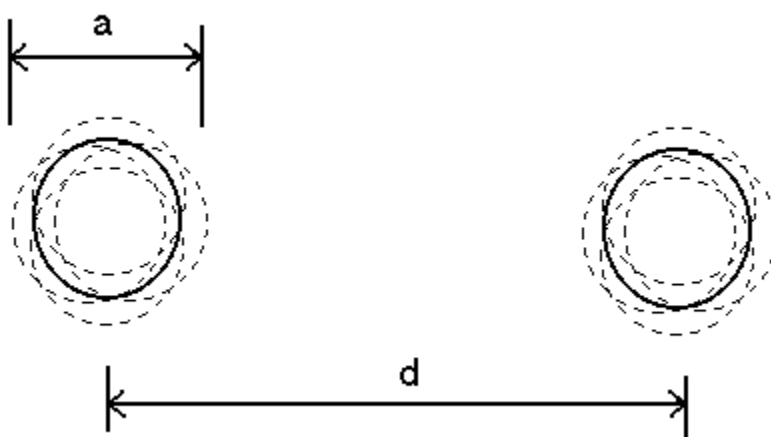


Fig.2.1 Representa uma molécula diatômica, sendo 'd' a distância de equilíbrio e 'a' a amplitude de vibração. Observamos que  $d \gg a$ .

Portanto a eq.2.8 torna-se

$$\{H_N(q_\alpha) + U_n(q_\alpha)\} \psi_N(q_\alpha) = E_n \psi_N(q_\alpha) \quad 2.9$$

A aproximação de Born-Oppenheimer fornece uma boa aproximação para o estado fundamental de moléculas pequenas, já para estados excitados o erro aumenta, mas ainda é pequeno comparado com a aproximação usada para resolver a equação de Schrödinger eletrônica para moléculas com muitos elétrons.

### 2.3 Aproximação SCF (Campo Auto Consistente)

Se desprezarmos a interação eletrônica em uma molécula, podemos obter uma função de onda aproximada como um produto de n-orbitais molecular distinto com números atômicos efetivos. A solução de função de onda obtida é uma aproximação não muito boa, pois de fato, sabemos que a equação de Schrödinger não é separável para uma molécula poliatômica, portanto a solução não poderá ser escrita como um produto de n-funções.

Para melhorar nossa aproximação devemos levar em consideração a repulsão eletrônica. Para isto, usaremos o método SCF (Campo Auto Consistente). O método SCF consiste na idéia que cada elétron interage com um potencial que é a média esférica do potencial devido aos outros elétrons. Vejamos, supomos um produto de função de onda

$$\phi_0 = s_1(\vec{r}_1)s_2(\vec{r}_2)\dots s_n(\vec{r}_n) \quad 2.10$$

onde cada  $s_i$  é uma função normalizada sendo a densidade de probabilidade do elétron  $i$  igual a  $|s_i|^2$ . Uma suposição razoável poderá ser MO's (orbitais moleculares) hidrogenóides com número atômico efetivo, esses orbitais são obtidos fazendo



combinações lineares das funções de onda que descrevem a molécula de Hidrogênio com o número atômico efetivo.

Analisando o elétron 1 consideramos aproximadamente que este move-se em uma distribuição da densidade de carga devido aos elétrons 2,3...n. o potencial de interação entre os outros elétrons e o núcleo é dado por,

$$V_1(\vec{r}_1) = \sum_{j=2}^n e'^2 \int \frac{|s_j|^2}{r_{1j}} dv_j - \frac{Ze'^2}{r_1} \quad 2.11$$

onde  $e'^2 = e^2 / 4\pi\epsilon_0$ .

Faremos uma *aproximação de campo central*, isto é, calculamos a média de  $V_1(\vec{r}_1)$  sobre os ângulos, fazendo com que o potencial dependa apenas de  $r_1$ , de modo que usamos  $V_1(r_1)$  como energia potencial na equação de Schrödinger de um elétron,

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 + V_1(r_1) \right] t_1(1) = \epsilon_1 t_1(1) \quad 2.12$$

onde  $t_1(1)$  será o orbital melhorado para o elétron 1 e  $\epsilon_1$  é a energia neste estágio de aproximação.

Para o elétron 2, reescrevemos a densidade de carga, trocando  $s_1$  pelo orbital melhorado  $t_1$ , e calculamos o potencial efetivo  $V_2(r_2)$  e resolvemos a equação de

Schrödinger para o elétron 2 obtendo o  $t_2$ . Este processo é executado até o enésimo elétron, e retornamos ao elétron 1 onde repetimos todo o processo. Paramos quando a mudança de uma interação para outra for insignificante.

A energia nesta aproximação é dada por

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

onde  $J_{ij}$  é a *integral de Coulomb* e dada por

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

sendo  $g_n(n)$  o orbital molecular obtido na última aproximação.

## 2.4 Método Hartree-Fock para moléculas poliatômicas

Para estudar moléculas poliatômicas precisamos inexoravelmente usar algumas aproximações, pois sabemos que para potenciais não esféricos não é possível obter a solução exata da equação de Schrödinger. Logo existem aproximações boas e aproximações razoáveis, e de acordo com nosso objetivo usamos a que melhor se ajusta ao nosso

problema. Um exemplo de aproximação razoável é LCAO-MO's (Orbitais moleculares de combinação lineares de orbitais atômicos).

A aproximação de Hartree-Fock consiste em obter uma função de onda molecular a partir da obtenção de uma função de onda para cada orbital molecular, para uma molécula no estado fundamental.

A equação Hartree-Fock para orbital molecular de subnível fechado  $\phi_i$  ocupado pelo elétron 1, é

$$\left\{ \hat{H}_{(1)}^{car} + \sum_{j=1}^{n/2} [2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)] \right\} \phi_i(1) = \varepsilon_i \phi_i(1) \quad 2.15$$

onde  $\varepsilon_i$  é a energia do orbital,  $\hat{J}_j$  é o operador de Coulomb expresso por

$$\hat{J}_j \phi_i(1) = \left\{ \int |\phi_j(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} dv_2 \right\} \phi_i \quad 2.16$$

$\hat{K}_j$  é o operador de troca, dado por

$$\hat{K}_j \phi_i(1) = \left\{ \int \phi_j^*(2) \phi_i(2) \frac{1}{r_{12}} dv_2 \right\} \phi_j(1) \quad 2.17$$

e  $\hat{H}_{(1)}^{car}$  é o hamiltoniano do caroço de um elétron, cuja relação é

$$\hat{H}_{(1)}^{car} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} \quad 2.18$$

sendo o primeiro termo a energia cinética do elétron 1 e o segundo o operador da energia potencial de atração entre o núcleo e o elétron 1. O operador de Coulomb  $\hat{J}_j$  é a energia potencial de interação entre o elétron 1 e uma nuvem de densidade eletrônica devido aos outros elétrons  $-\left|\phi_j(2)\right|^2$  e o operador de troca  $\hat{K}_j$  está associado com a anti-simetria da função de onda com a troca dos elétrons.

Podemos reescrever a equação (2.14), numa forma compacta, como

$$\hat{F}(1)\phi_i(1) = \varepsilon_i \phi_i(1) \quad 2.19$$

onde  $\hat{F}(1)$  é o operador Hartree-Fock para o elétron um e é dado por

$$\hat{F}(1) = \hat{H}_{(1)}^{car} + \sum_{j=1}^{n/2} [2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)] \quad 2.20$$

Obtemos a energia Hartree-Fock na forma

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i - \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN} \quad 2.21$$

como cada MO possuem dois elétrons, multiplicamos por dois o termo  $\sum_i \varepsilon_i$  pois corresponde a soma das energias dos orbitais moleculares, e a subtração do duplo somatório é para evitar a contagem dobrada da repulsão intereletrônica.

Observamos que o operador hamiltoniano envolve as coordenadas de todos os enésimos elétrons, entretanto o operador hamiltoniano de Hartree-Fock  $\hat{F}$  envolve apenas as coordenadas de um elétron, tornando o método de aproximação Hartree-Fock um processo de aproximação útil para moléculas poliatômicas, visto que a solução exata para muitas partículas é impossível de ser obtida.

## 2.5 Equações de Roothaan

A equação de Hartree-Fock depende claramente das autofunções que não são conhecidas inicialmente. Roothaan propôs representar os orbitais moleculares através de combinações lineares de um conjunto completo de funções conhecidas, chamadas de **funções de base**:

$$\phi_i = \sum_{s=1}^b c_{si} \chi_s \quad 2.22$$

Deveríamos ter um número infinito de funções de base, porém na prática um número finito  $b$  será suficiente.

Substituindo a equação (2.22) na equação de Hartree-Fock (2.19), obtemos

$$\sum_{s=1}^b c_{si} (F_{rs} - \epsilon_i S_{rs}) = 0, \quad r = 1, 2, \dots, b \quad 2.23$$

onde  $F_{rs} = \langle \chi_r | \hat{F} | \chi_s \rangle$  e  $S_{rs} = \langle \chi_r | \chi_s \rangle$ . Usamos as letras  $r$  e  $s$ , para identificar as funções de bases e a letra  $i$  para os MO's  $\phi$ . Para a solução não trivial, temos

$$\det(F_{rs} - \epsilon_i S_{rs}) = 0 \quad 2.24$$

esta é uma equação secular cujas raízes são as energias dos orbitais.

Após escolhermos a função de base, calculamos  $F_{rs}$  e  $S_{rs}$ , depois substituímos no determinante para achar as energias dos orbitais  $\epsilon_i$  e posteriormente voltamos a equação (2.23) para obter os  $c_{si}$ , repetimos todo o processo até que o resultado do último ciclo tenha pouca diferença do ciclo anterior.

## 2.6 Funções de base

Observamos que as soluções numéricas das equações de Roothaan necessitam das funções de base. Assim sendo, devemos escolher funções de base adequada para nosso problema, pois desta escolha dependerá exclusivamente o sucesso de nossos cálculos.

Para moléculas poliatômicas podemos utilizar Combinações Lineares de Orbitais do Tipo Slater LC – STO, centrado em cada átomo, isto porém causará uma dificuldade na

avaliação das integrais. O método de expansão de centro único (OCE), na qual centramos em um mesmo ponto do espaço todas os STO's dos MO's, apresenta algumas desvantagem em relação a análise de regiões distantes do centro, portanto é útil apenas para moléculas cuja a forma é  $AH_n$ , onde o átomo  $A$  é o centro da expansão. A função que mais se ajusta ao nosso problema são as funções do tipo Gaussianas (GTF's), e, as usaremos ao invés das funções LC - STO. A função Gaussiana cartesiana centrada no átomo  $a$  é definida como

$$g_{ijk} = N x_a^i y_a^j z_a^k e^{-\alpha r_a^2} \quad 2.25$$

onde  $N$  é uma constante de normalização,  $i, j$ , e  $k$  são índices inteiros não negativos, e  $\alpha$  é um expoente orbital positivo. De acordo com os valores de  $i, j$  e  $k$ , formaremos um tipo de Gaussiana, vejamos o quadro para os três primeiros tipos:

$i+j+k$	$i$	$j$	$k$	<i>Fatores</i>	<i>Gaussiana do tipo-</i>
0	0	0	0	1	s
1	1	0	0	$x_a$	p
	0	1	0	$y_a$	
	0	0	1	$z_a$	
2	2	0	0	$x_a^2$	d
	0	2	0	$y_a^2$	
	0	0	2	$z_a^2$	
	1	1	0	$x_a y_a$	
	0	1	1	$y_a z_a$	
	1	0	1	$x_a z_a$	

Podemos formar combinações das funções obtidas, em geral podemos formar combinações lineares de funções Gaussiana cartesianas na respectiva forma

$$N r_a^l e^{-\alpha r_a^2} (Y_l^{m*} \pm Y_l^m) / 2^{1/2} \quad 2.26$$

Note que o número quântico principal  $n$  é omitido. Qualquer AOs ( $1s$  ou  $2s$  ou ...) é representado por uma combinação linear de várias Gaussianas com diferentes expoentes



orbitais, e cada Gaussiana tem a forma  $e^{-\alpha r_a^2}$ ; qualquer orbital atômica  $p_x$  é representado por uma combinação de Gaussiana, cada uma da forma  $x_a e^{-\alpha r_a^2}$  e assim por diante. As funções Gaussianas cartesianas formam um conjunto completo.

## 2.7 Simetria Molecular

Podemos aproveitar a simetria para discutir propriedades da molécula, bem como, simplificar as contas, pois com emprego das simetrias reduzimos muito o tempo computacional dos cálculos.

Uma operação que deixa um corpo inalterado depois de ser efetuada é uma operação de simetria. São típicas a rotação, as reflexões e as inversões. Para cada operação de simetria há um elemento de simetria que é um ponto, ou um eixo, ou plano em relação ao qual se faz à operação de simetria.

Organizaremos as moléculas em grupos de elementos de simetria, isto é, moléculas que apresentarem um mesmo conjunto destes elementos. Enfocaremos apenas as operações que serão pertinentes a nossa discussão posterior.

1° Grupo:  $C_n$ ,  $C_{nv}$  e  $C_{nh}$

Uma molécula que pertence ao grupo  $C_n$  executa uma operação de rotação através de um eixo  $n$ , isto define o elemento de simetria  $C_n$  cuja rotação é  $360^\circ/n$ . Se uma

molécula tiver vários eixos de rotação, o que corresponder ao maior valor de  $n$  será o eixo principal. Uma operação de reflexão em um plano, caso este for paralelo ao eixo principal, simbolizaremos por  $\sigma_v$ , porém se for perpendicular ao eixo principal é simbolizado por  $\sigma_h$ . As moléculas que pertencem ao grupo  $C_n$  apresentam um eixo de rotação, caso estas moléculas, além de apresentarem um eixo de rotação apresentarem  $n$  planos de simetrias verticais  $\sigma_v$ , pertencerão ao grupo  $C_{nv}$ , portanto se no lugar dos planos verticais apresentarem planos horizontais pertencerão ao grupo  $C_{nh}$ .

### 2º Grupo: $D_n$ , $D_{nh}$ e $D_{nd}$

As moléculas que tenham um eixo principal e  $n$  eixo(s) binário(s) perpendiculares a  $C_n$  pertencem ao grupo  $D_n$ , se também possuir um plano de simetria horizontal pertencem ao grupo  $D_{nh}$ . Uma molécula que pertence ao grupo  $D_{nd}$  além dos elementos de simetria  $D_n$  apresenta  $n$  planos de simetria diédricos. Todas as moléculas homonucleares diatômicas pertencem ao grupo  $D_{\infty h}$ , pois apresentam rotações em torno do próprio eixo. Assim como as operações de simetria de rotação e reflexão de ponta-cabeça. A molécula linear  $HCCH$  também pertence a este grupo.

## 2.8 A Molécula de $C_2H_2$

A molécula de acetileno no estado fundamental apresenta para os 14 elétrons a respectiva configuração eletrônica  $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4$ . Na geometria de equilíbrio a

molécula pertence ao grupo  $D_{\infty h}$ , portanto apresenta simetria de reflexão nos planos XZ, YZ e XY, com o comprimento da ligação C – C igual a 2,274 ua e C – H igual a 2,005 ua [5].

A função de onda SCF para a molécula neutra foi construída usando um conjunto completo de bases gaussianas cartesianas contraídas na forma; (14s8p1d / 8s6p1d) para o carbono e (6s3p1d / 4s3p1d) para o átomo de hidrogênio, acrescentando-se funções s, p e d, dadas na tabela 2.1 [7]. As funções que foram acrescentadas são, três do tipo s cujos expoentes são ( $\alpha=0.045300$ ,  $\alpha=0.015700$ ,  $\alpha=0.005370$ ), duas do tipo p ( $\alpha=0.032370$ ,  $\alpha=0.007340$ ) e uma do tipo d ( $\alpha=0.823$ ), estas funções são centradas nos átomos de carbono C. Similarmente as centradas no átomo de hidrogênio são uma do tipo s cujo expoente é ( $\alpha=0.0473$ ), três do tipo p ( $\alpha=1.1233$ ,  $\alpha=0.2711$ ,  $\alpha=0.0697$ ) e uma do tipo d ( $\alpha=0.5371$ ).

Com estas bases e geometria encontramos a respectiva energia SCF  $-76.848$  ua para o estado fundamental, que pode ser comparada com o resultado encontrado por *Lee e colaboradores* [6],  $-76.831406$  ua, auferimos um desvio aproximadamente de 0,2% de seu resultado.

Funções s			Funções p		Funções d	
Átomo	Expoente ( $\alpha$ )	Coefficiente (N)	Expoente ( $\alpha$ )	Coefficiente (N)	Expoente ( $\alpha$ )	Coefficiente (N)
H	33.64	0.025374	1.1233	1.000000	0.5371	1.000000
	5.058	0.189684	0.2711	1.000000		
	1.147	0.852933	0.0697	1.000000		
	0.3211	1.000000				
	0.1013	1.000000				
	0.0473	1.000000				
C	9471.	0.000776	25.37	0.038802	0.8230	1.000000
	1398.	0.006218	5.776	0.243118		
	307.5	0.033575	1.787	0.810162		
	84.54	0.134278	0.6577	1.000000		
	26.91	0.393668	0.2480	1.000000		
	9.409	0.544169	0.09106	1.000000		
	9.409	0.248075	0.032370	1.000000		
	3.500	0.782844	0.0077340	1.000000		
	1.068	1.000000				
	0.4002	1.000000				
	0.1351	1.000000				
	0.045300	1.000000				
	0.015700	1.000000				
	0.005370	1.000000				

Tabela 2.1. Bases originais de Dunning 1971 [7] usadas no estado fundamental do  $C_2H_2$ , junto com as adicionadas.

Para calcularmos a função de onda para os estados excitados  $(1\pi_g)^{1,3}\Pi_u$  e  $(1\pi_g)^{1,3}\Pi_g$  estudados neste trabalho, utilizamos um método que consiste no cálculo de orbitais moleculares excitados a partir dos orbitais moleculares ocupados na molécula, tais orbitais moleculares são denominados orbitais virtuais otimizados (IVO), portando este orbitais são autofunção do potencial  $V_{N_0-1}$  [8]. A energia de excitação será

$$E_{n \rightarrow v} = \varepsilon_v - \varepsilon_n \quad 2.27$$

onde  $\varepsilon_n$  e  $\varepsilon_v$  são as energias de ionização de um elétron do orbital  $\phi_n$  e  $\phi_v$  respectivamente.

Dentro da aproximação de Hartree-Fock, obtivemos para a transição  $^1\Sigma_g^+(1\sigma_u) \rightarrow (1\pi_g)^{1,3}\Pi_u$  da molécula de  $C_2H_2$ , as energias de  $E=297,25$  eV e  $E=296,40$  eV, que conduzem aos estados finais tipo singleto e tripleto. Estas energias são comparáveis aos valores calculados, obtidos por Miranda e col. 1993 [9] de  $E=297,29$  eV, para a referida transição que conduz ao estado final singleto.

Para a transição  $^1\Sigma_g^+(1\sigma_g) \rightarrow (1\pi_g)^{1,3}\Pi_g$ , obtivemos as energias de  $E=297,33$  eV e  $E=296,50$  eV, que conduzem aos estados finais singleto e tripleto. Estas energias são comparáveis aos valores calculados obtidos por Miranda e col. 1993 [9] de  $E=297,37$  eV, para a referida transição que conduz ao estado final singleto.

Os valores experimentais para a configuração  $(1s_c)^{-1} \rightarrow (2p\pi)$  da mesma molécula, obtidas por Harrison e King 1987 [37], que conduz ao estado final tipo singleto é

$E=285,81$  eV contudo *Hitchcock e col. 2002* [39], obtiveram o valor experimental de  $E=285,7$  eV para a mesma transição.

A diferença entre as excitações para o estado final singleto e tripleto, de acordo com *Harrison e King 1987* [37] deve ser da ordem de 0,5 eV. Encontramos para nossos resultados uma diferença da ordem de 0,8 eV para ambas as transições, o que está de bom acordo com o valor citado por *Harrison e King 1987* [37], ainda como referência, *Miranda e col. 1993* [9], citam que num cálculo usando Hartree-Fock com relaxação do alvo, obtiveram energias de  $E=294,37$  eV e  $E=294,09$  eV para as transições  ${}^1\Sigma_g^+(1\sigma_g) \rightarrow (1\pi_g)^{1,3}\Pi_g$  e  ${}^1\Sigma_g^+(1\sigma_u) \rightarrow (1\pi_g)^{1,3}\Pi_u$  respectivamente, que conduzem ao estado final tipo singleto.

# CAPÍTULO 3

## Teoria Geral do Espalhamento

### Introdução

Para estudarmos teoricamente excitações eletrônicas em moléculas, pelo impacto de elétrons de médias e baixas energias, usamos o método de funções de onda distorcida na aproximação do potencial estático troca.

### 3.1 Colisões Envolvendo Férmions

Processos de espalhamento de um elétron com uma molécula cujo elétron incidente choca-se com um alvo composto de vários elétrons idênticos deve ser tratado com cuidado [10].

Considerando o processo de colisão  $i \rightarrow f$ , a equação de Lippmann-Schwinger (não simetrizada) para o canal inicial é dada por:

$$\Psi_i^{(+)} = \Phi_i^{(+)} + G^{(+)}V_i\Phi_i^{(+)} \quad 3.1$$

onde  $G^{(+)}$  é a função de Green dada por  $G^{(+)} = (E - H + i\varepsilon)^{-1}$ ,  $H = H_i + V_i$  e  $H_i \Phi_i = E_i \Phi_i$ . Para o canal final a expressão é semelhante à eq. 3.1, mudando apenas os índices.

Consideramos  $\Phi_i$  como um sistema composto de  $N = N_0 + 1$  elétrons idênticos, na qual  $N$  é o número de elétrons do alvo mais o elétron incidente, conseqüentemente temos

$$\Phi_i(q_0, q_1, \dots, q_{N_0}) = \psi_\alpha(q_0) \psi_\beta(q_1, \dots, q_{N_0}) \quad 3.2$$

onde  $q_0, q_1, \dots, q_{N_0}$  são variáveis dinâmicas das partículas, e  $\psi_\alpha(q_0)$ ,  $\psi_\beta(q_1, \dots, q_{N_0})$  descreve respectivamente o elétron incidente e os elétrons do alvo.

Devemos agora levar em consideração que o elétron incidente e os elétrons do alvo são idênticos, para isto, consideramos o operador de simetrização dado por:

$$\vartheta = \frac{1}{N!} \sum_P \varepsilon_P P \quad 3.3$$

onde  $P$  é uma permutação,  $\varepsilon_P = 1$  para permutação par e  $\varepsilon_P = -1$  para permutação ímpar.

Para simplificar, lembramos que as permutações das variáveis  $(q_1, \dots, q_{N_0})$  não mudam  $\Phi_i$

desde que a função de onda do alvo já esteja simetrizada com relação as suas variáveis.

Permanecendo apenas as  $N_0$  permutações, na qual  $P_{0j}$  corresponde a troca de  $q_0$  com os

$q_j$ 's (com  $j = 1, 2, \dots, N_0$ ), portanto ficamos



$$\bar{\Phi}_i = -\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=0}^{N_0} P_{oj} \Phi_i \quad 3.4$$

Aplicando o operador P em  $\Psi_i^{(+)}$ , obtemos

$$\Psi_{P_i}^{(+)} = \Phi_{P_i} + G^{(+)} V_P \Phi_{P_i} \quad 3.5$$

onde  $P\Psi_i^{(+)} = \Psi_{P_i}^{(+)}$ ,  $P\Phi_i = \Phi_{P_i}$  e  $V_P$  é o potencial de interação permutado.

Definimos o vetor de estado simetrizado  $\bar{\Psi}_i^{(+)}$  por

$$\bar{\Psi}_i^{(+)} = C \vartheta \Psi_i^{(+)} \quad 3.6$$

onde  $\vartheta$  é o operador de simetrização dado pela eq.(3.3) e  $C$  é uma constante que determinamos pela condição de normalização. Portanto da eq (3.5) e (3.6), obtemos

$$\bar{\Psi}_i^{(+)} = \bar{\Phi}_i + \frac{C}{N!} \sum_P \varepsilon_P G^{(+)} V_P \Phi_{P_i} \quad 3.7$$

Por analogia, obtemos para o canal final a respectiva equação,

$$\bar{\Psi}_f^{(-)} = \bar{\Phi}_f + \frac{C'}{N'!} \sum_{P'} \varepsilon_{P'} G^{(-)} V_{P'} \Phi_{P'f} \quad 3.8$$

para simplificar usaremos a respectiva notação,

$$\begin{aligned}
|\Phi_{P_i}\rangle &= |P_i\rangle & |\Phi_{P'_f}\rangle &= |P'_f\rangle \\
|\bar{\Phi}_i\rangle &= |\bar{i}\rangle & |\bar{\Phi}_f\rangle &= |\bar{f}\rangle
\end{aligned}
\tag{3.9}$$

Os elementos da matriz S são definidos pela respectiva relação

$$\langle \bar{f} | S | \bar{i} \rangle = \langle \bar{\Psi}_f^{(-)} | \bar{\Psi}_i^{(+)} \rangle
\tag{3.10}$$

usando as eq.(3.7), (3.8), (3.10) na relação anterior, temos: [1]

$$\langle \bar{f} | S | \bar{i} \rangle = \delta_{\bar{f}\bar{i}} - 2\pi i \delta(E_f - E_i) \langle \bar{f} | T | \bar{i} \rangle
\tag{3.11}$$

onde

$$\langle \bar{f} | T | \bar{i} \rangle = \langle f | T | i \rangle - \sum_{j=1}^{N_0} \langle P_{0j} f | T | i \rangle
\tag{3.12}$$

a matriz  $\langle f | T | i \rangle$  é chamada de matriz de transição direta, cuja relação explicita é

$$\langle f | T | i \rangle = \langle \Phi_f | V_d + V_d \frac{1}{E - H + i\epsilon} V_d | \Phi_i \rangle
\tag{3.13}$$

onde  $V_d$  é a interação do elétron “0” (com coordenadas  $q_0$ ) com as coordenadas dos elétrons do sistema. A outra quantidade  $\langle P_{0j} f | T | i \rangle$  é a matriz de transição de troca, e é dada explicitamente por

$$\langle P_{0j} f | T | i \rangle = \langle \Phi_{P_{0j}f} | V_d (\text{ou } V_{P_{0j}}) + V_{P_{0j}} \frac{1}{E - H + i\varepsilon} V_d | \Phi_i \rangle \quad 3.14$$

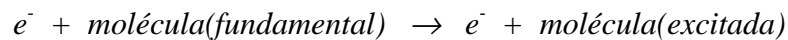
onde  $V_{P_{0j}}$  é obtido pela troca em potencial de interação  $V_d$  das coordenadas dos elétrons “0” pelo “j”. Em termos da matriz de transição, podemos escrever a eq.(3.12), como

$$\bar{T}_{fi} = T_{fi}^d - N_0 T_{fi}^{ex} \quad 3.15$$

onde  $T_{fi}^d$  é a matriz de transição direta e  $T_{fi}^{ex}$  é a matriz de transição de troca.

### 3.2 Potencial estático troca

No processo de colisão inelástico de um elétron com uma molécula,



considera-se que a molécula seja infinitamente pesada de maneira que possamos desprezar seu movimento de recuo. Nesse caso a energia cinética inicial é maior que a energia cinética final, cuja diferença da energia cinética inicial e final foi para a excitação. Neste estágio faremos uma média nas possíveis rotações e vibrações da molécula e consideraremos apenas excitações eletrônicas.

Para entendermos o comportamento do sistema *elétron-molécula* deve-se obter a função de onda total do sistema. Então consideramos como aproximação o elétron incidente pertencente à molécula e descrevemos o hamiltoniano para o sistema.

Consideramos respectivamente por  $q_0, q_1, q_2, \dots, q_{N_0}$  as coordenadas do elétron incidente e dos elétrons pertencentes a molécula. Assumimos que o núcleo molecular é muito grande de forma que podemos desprezar completamente seu movimento de recuo e a colisão ocorre no estado fundamental da molécula. A solução da função de onda molecular eletrônica é

$$\Phi(q_1, q_2, \dots, q_{N_0}; s_1, s_2, \dots, s_{N_0}) = \phi(q_1, q_2, \dots, q_{N_0}) \chi(s_1, s_2, \dots, s_{N_0}) \quad 3.16$$

onde  $\phi(q_i)$  é a parte espacial e  $\chi(s_i)$  é a parte de spin, a distância internuclear entre os núcleos é uma variável paramétrica, portanto omitimos na notação.

O elétron incidente é descrito pela respectiva função de onda

$$\varphi_{k_i, \nu_0}(q_0, s_0) = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_0} \chi(s_0) \quad 3.17$$

onde  $k_i$  é o vetor de onda e  $\nu_0$  é a orientação do spin.

A função de onda do sistema é

$$\Psi_P = \varphi_{k_i, \nu_0}(q_0, s_0) \Phi(q_1, q_2, \dots, q_{N_0}; s_1, s_2, \dots, s_{N_0}) \quad 3.18$$

O hamiltoniano completo do sistema elétron-molécula é dado por

$$H_{N_0+1} = H_{N_0} + \frac{1}{2} \nabla_{N_0+1}^2 - \sum_{k=1}^{N_0} \frac{Z_k}{|\vec{r}_{N_0+1} - \vec{R}_k|} + \sum_{i=1}^{N_0} \frac{1}{|\vec{r}_{N_0+1} - \vec{r}_i|} \quad 3.19$$

onde

$$\left\{ \begin{array}{l} H_{N_0} = \text{Hamiltoniano da molécula com } N_0 \text{ elétrons} \\ \frac{1}{2} \nabla_{N_0+1}^2 = \text{Energia cinética do elétron incidente} \\ \sum_{k=1}^{N_0} \frac{Z_k}{|\vec{r}_{N_0+1} - \vec{R}_k|} = \text{Termo de interação do elétron incidente com os núcleos que formam a molécula} \\ \sum_{i=1}^{N_0} \frac{1}{|\vec{r}_{N_0+1} - \vec{r}_i|} = \text{Termo de interação do elétron incidente com os elétrons constituintes da molécula.} \end{array} \right.$$

todos os termos estão em coordenadas atômicas. O potencial de interação no processo inicial é

$$H_{\text{int}} = - \sum_{k=1}^{N_0} \frac{Z_k}{|\vec{r}_{N_0+1} - \vec{R}_k|} + \sum_{i=1}^{N_0} \frac{1}{|\vec{r}_{N_0+1} - \vec{r}_i|} \quad 3.20$$

onde devemos considerar ambos efeitos de troca e direto, pois estamos tratando de colisões de elétrons com moléculas, como a colisão ocorre entre elétrons nos quais são partículas idênticas com spin  $\frac{1}{2}$  (férmions) teremos um termo direto e outro de troca. Para o espalhamento direto  $H_{\text{int}}^{\text{inicial}} = H_{\text{int}}^{\text{final}}$ . Para o espalhamento de troca a interação final temos  $N_0$  permutações pois trocamos as coordenadas  $q_0$  dos elétrons incidente com os  $q'_j$  dos elétrons que formam a molécula, portanto ficamos com

$$\bar{H}_{\text{int}}^{\text{final}} = \sum_{j=1}^{N_0} P_{oj} H_{\text{int}} \quad 3.21$$

onde  $\bar{H}_{\text{int}}^{\text{final}}$  é o hamiltoniano de interação com as permutações requeridas.

Sendo  $\Phi_q$  a função de onda eletrônica da molécula, o potencial estático é dado por:

$$U_{st}(\vec{r}_{N_0+1}) = \langle \Phi_q | H_{\text{int}} | \Phi_q \rangle \quad 3.22$$

e como as coordenadas nucleares são mantidas fixas ( dependência paramétrica ) nos preocuparemos neste instante com a parte eletrônica. Podemos então escrever a equação anterior

$$\langle \Phi_q | \sum_{i=1}^{N_0} \frac{1}{r_{i,N_0+1}} | \Phi_q \rangle = \sum_{\alpha=1}^{N_B} N_A \langle \phi_\alpha(N_0) | \frac{1}{r_{N_0,N_0+1}} | \phi_\alpha(N_0) \rangle \quad 3.23$$

na qual denotamos  $N_B$  e  $N_A$ , o número de camadas na configuração e o número de elétrons em cada camada. Os  $\phi_\alpha$  são orbitais moleculares obtidos pelo método Hartree-Fock SCF cuja funções de base usadas são funções do tipo Gaussiana Cartesiana centrada nos núcleos constituintes da molécula.

Fazendo uma expansão de centro único , podemos escrever  $\phi_\alpha$  como [13]

$$\phi_\alpha = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{1}{r_{N_0}} U_s^\alpha(\vec{r}_{N_0}) Y_s^{m_\alpha}(\hat{r}_{N_0}) X_{\frac{1}{2}}^{m_s} \quad 3.24$$

onde  $U_s^\alpha(\vec{r}_{N_0})$  são as funções radiais,  $Y_s^{m_\alpha}(\hat{r}_{N_0})$  são os harmônicos esféricos e  $X_{\frac{1}{2}}^{m_s}$  é a função de spin. Expandindo o termo de interação eletrônica do elétron incidente com o elétron da molécula, ficamos

$$\frac{1}{r_{N_0, N_0+1}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{r_{<}^n}{r_{>}^{n+1}} P_n(\cos \omega_{N_0+1}) \quad 3.25$$

sendo  $r_{<}$  e  $r_{>}$  o menor e o maior entre  $r_{N_0}$  e  $r_{N_0+1}$ .

Substituindo a eq.(3.25), (3.24) na eq.(3.23), e levando em consideração a parte nuclear, chegamos ao seguinte resultado

$$U_{st}(\vec{r}_{N_0+1}, \omega_{N_0+1}) = \sum_n V_n(\vec{r}_{N_0+1}) P_n(\cos \omega_{N_0+1}) \quad 3.26$$

onde  $V_n(\vec{r}_{N_0+1})$  corresponde ao termo eletrônico e nuclear dado pela eq.(3.22) expandido para a direção do eixo do elétron incidente, vejamos a figura abaixo

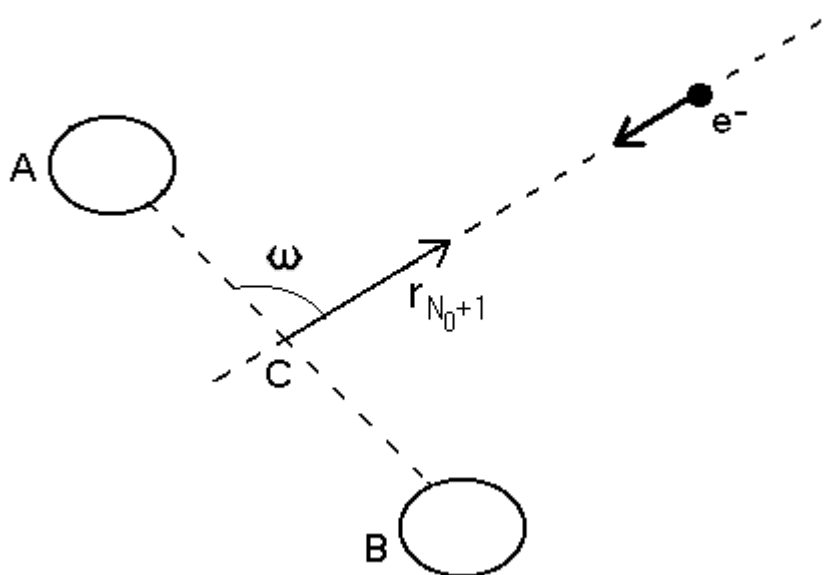


Figura (3.1). Representação de um elétron incidente em uma molécula diatômica. C é o centro único, A e B representam os átomos que constituem a molécula,  $e^-$  é o elétron incidente,  $\omega$  é o ângulo do eixo do corpo com o eixo do laboratório e  $r_{N_0+1}$  é a coordenada do elétron incidente. (o desenho é apenas uma representação gráfica, sem muitos detalhes)

Este potencial é denominado potencial estático. Para aplicações práticas, o somatório na eq.(3.26), se estende até um número finito [14].



### 3.3 Espalhamento na aproximação do potencial duplo

O problema de dois potenciais significa que podemos separar nosso problema em duas partes: um tratado de forma exata e a outro de forma aproximada [1].

Consideramos o hamiltoniano numa colisão como

$$H = H_0 + V \quad 3.27$$

onde  $H_0 = H_M - \frac{1}{2}\nabla^2$  é o operador hamiltoniano não perturbado para o sistema e  $H_M$  é o hamiltoniano da molécula isolada. Assumindo que o potencial de interação possa ser dividido em duas partes

$$V = V_1 + V_2 \quad 3.28$$

obtemos

$$(H_0 + V - E)\Psi = 0 \quad 3.29$$

$$(H_0 + V_1 - E)\chi = 0 \quad 3.30$$

$$(H_0 - E)\Phi = 0 \quad 3.31$$

na qual  $\Psi$  é a solução exata para o sistema ( e<sup>-</sup> + molécula ),  $\chi$  é a solução da onda distorcida pela presença da interação  $V_1$  e  $\Phi$  é a solução da onda livre não perturbada.

Obtendo as equações de Lippmann-Schwinger para a onda distorcida temos,

$$\chi_k^\pm = \Phi_k + G_0^\pm V_1 \chi_k^\pm \quad 3.32$$

onde  $G_0^\pm$  é o operador de Green para a partícula livre nas condições limites de entrada e saída,  $\Phi_k$  é a onda plana e  $\chi_k^\pm$  é a função de onda distorcida devido o potencial  $V_1$ .

Aplicando algumas relações das funções de Green podemos obter a respectiva solução formal

$$\Psi_k^{(\pm)} = \chi_k^{(\pm)} + G^{(\pm)} V_2 \chi_k^{(\pm)} \quad 3.33$$

### 3.4 Método das ondas distorcidas (MOD)

Na seção anterior introduzimos superficialmente o método da onda distorcida, agora explicitaremos mais amplamente [15].

O método de onda distorcida é um aprimoramento da aproximação de Born para a aproximação de dois canais quando o acoplamento entre eles for fraco, portanto enfocamos o estado fundamental e o estado que excitaremos como se fossem dois canais desacoplados.

Na seção precedente vimos que podemos expressar a solução formal eq.(3.33) em termos da onda distorcida pelo potencial  $V_2$ . Podemos assim escrever a matriz T de transição usando o formalismo de dois potenciais da respectiva forma

$$T_{if} = \langle \Phi_f^{(-)} | V_1 | \chi_i^+ \rangle + \langle \chi_f^- | V_2 | \Psi_i^+ \rangle \quad 3.34$$

onde  $\Phi_f^-$  é a onda da partícula livre de saída (final),  $\chi_i^+$  e  $\chi_f^-$  são as ondas distorcida de entrada e de saída e  $\Psi_i^+$  é a função de onda incidente total.

Podemos escolher um potencial  $V_1$  de maneira que seja nulo a primeira parte da eq.(3.34). Isto é possível se  $V_1$  escolhido é um potencial que depende exclusivamente do elétron espalhado  $\vec{r}$ . Como  $\Phi_f^{(-)}$  e  $\chi_i^{(+)}$  são dados por

$$\begin{aligned}\Phi_f^{(-)} &= \varphi_f e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}} \\ \chi_i^{(+)} &= \varphi_i\end{aligned}\tag{3.35}$$

e como  $\varphi_i$  e  $\varphi_f$  são ortogonais entre si, o primeiro termo da eq. 3.34 será nulo. Isto equivale a dizer que, quando o primeiro termo é nulo, e estamos levando para o segundo membro todos os efeitos de acoplamento e interações que possam ocorrer na transição estudada.

Conseqüentemente nos resta analisar a matriz de transição T usando apenas a segunda parcela na eq.(3.34), portanto

$$T_{if} = \langle \chi_f^- | V_2 | \Psi_i^+ \rangle\tag{3.36}$$

podemos usar uma primeira aproximação utilizando a eq. 3.33, fazendo

$$\Psi_i^{(+)} = \chi_i^{(+)}\tag{3.37}$$

de forma que a eq.(3.36), toma a seguinte forma

$$T_{if} = \langle \chi_f^- | V_2 | \Psi_i^+ \rangle = \langle \chi_f^- | V_2 | \chi_i^+ \rangle \quad 3.38$$

observamos que nesta aproximação as funções de ondas distorcidas  $\chi_f^-$  e  $\chi_i^+$  são soluções da eq. 3.32. Um detalhe não mencionado acima é que todas as funções de ondas citadas estão simetrizadas em relação ao spin, isto não foi incluído no texto para não ficar pleonástico.

### 3.5 Matriz de reação K

Estudamos as equações de Lippmann-Schwinger com as condições limites (+) para onda de saída e (-) para onda incidente, ou seja

$$\Psi_i^{(\pm)} = \Phi_i + \frac{1}{E_i - H_i \pm i\epsilon} V_i \Psi_i^{(\pm)} \quad 3.39$$

e

$$\Psi_f^{(\pm)} = \Phi_f + \frac{1}{E_f - H_f \pm i\epsilon} V_f \Psi_f^{(\pm)} \quad 3.40$$

agora nos interessaremos por outras soluções  $\Psi_i^{(P)}$  e  $\Psi_f^{(P)}$  correspondentes a diferentes condições limites. Definimos

$$\Psi_i^{(P)} = \Phi_i + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{E_i - H_0 + i\epsilon} + \frac{1}{E_i - H_0 - i\epsilon} \right) V \Psi_i^{(P)} \quad 3.41$$

e

$$\Psi_f^{(P)} = \Phi_f + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{E_f - H_0 + i\varepsilon} + \frac{1}{E_f - H_0 - i\varepsilon} \right) V \Psi_f^{(P)} \quad 3.42$$

onde admitimos que  $H = H_0 + V$ . Após alguns cálculos, achamos

$$\Psi_i^{(P)} = \Phi_i + P \frac{1}{E_i - H_0} V \Psi_i^{(P)} \quad 3.43$$

e

$$\Psi_f^{(P)} = \Phi_f + P \frac{1}{E_f - H_0} V \Psi_f^{(P)} \quad 3.44$$

na qual

$$P \frac{1}{E - H_0} = \frac{1}{2} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \left( \frac{1}{E_f - H_0 + i\varepsilon} + \frac{1}{E_f - H_0 - i\varepsilon} \right) \quad 3.45$$

Estabelecendo uma relação entre  $\Psi_i^{(+)}$  e  $\Psi_i^{(P)}$ , obtemos

$$\Psi_i^{(+)} = \Psi_i^{(P)} - i\pi \sum_n \delta(E_i - E_n) \langle n | T | i \rangle \Psi_n^{(P)} \quad 3.46$$

similarmente

$$\Psi_f^{(-)} = \Psi_f^{(P)} + i\pi \sum_n \delta(E_f - E_n) \langle f | T | n \rangle^* \Psi_n^{(P)} \quad 3.47$$

Definindo os elementos da matriz K como

$$\langle f | K | i \rangle = \langle \Phi_f | V | \Psi_i^{(P)} \rangle \quad 3.48$$

usando a eq.(3.46) e (3.47) chegamos após alguns cálculos que

$$\langle f | K | i \rangle = \langle \Phi_f | V | \Psi_i^{(P)} \rangle = \langle \Psi_f^{(P)} | V | \Phi_i \rangle \quad 3.49$$

Portanto podemos concluir que a matriz  $K$  é Hermitiana, isto é

$$\langle f | K | i \rangle^* = \langle i | K | f \rangle \quad 3.50$$

$$K^t = K \quad 3.51$$

Usando a eq.(3.46),(3.47) e algumas propriedades algébricas obtemos uma relação entre o operador  $K$  com a matriz  $T$ , da seguinte forma

$$T + \frac{1}{2} iKT = -iK \quad 3.52$$

Calcular a matriz  $K$  real é computacionalmente mais prático que a matriz  $T$  complexa.

Verificamos que usando algumas propriedades matemáticas, a matriz  $K$  satisfaz a equação

$$K = V + VG_0^P K \quad 3.53$$

ou

$$K = V + KG_0^P V \quad 3.54$$

onde  $G_0^P$  é a parte real da função de Green para a partícula livre, dado por

$$G_0^P = P \left( \frac{1}{E - H_0} \right) \quad 3.55$$

### 3.6 Método Variacional Iterativo de Schwinger (SVIM)

A amplitude de espalhamento no sistema de corpo  $f(\hat{k}_f, \hat{k}_i)$  é relacionada com a matriz T dada pela fórmula

$$f(\hat{k}_f, \hat{k}_i) = -2\pi^2 T_{if} \quad 3.56$$

Portanto, obtendo a matriz T, conseqüentemente descobriremos a amplitude de espalhamento.

A solução da equação de Schrödinger para o sistema pode ser obtida pela equação integral de Lippmann-Schwinger

$$\Psi_{\vec{k}}^{\pm} = \Phi_{\vec{k}} + G_0^{\pm} V K_{\vec{k}}^{\pm} \quad 3.57$$

onde  $\Phi_{\vec{k}}$  é uma onda plana convenientemente normalizada e  $G_0^{\pm}$  é o operador de Green para a partícula livre para as condições de contorno das ondas esféricas divergentes e convergentes, cuja representação espacial é

$$G_0^\pm = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{\pm ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad 3.58$$

A representação da matriz T dada pela eq.(1.40), é

$$T = \langle \Phi_{\vec{k}_f}^- | V | \Psi_{\vec{k}_i}^+ \rangle \quad 3.59$$

ou

$$T = \langle \Psi_{\vec{k}_f}^- | V | \Phi_{\vec{k}_i}^+ \rangle \quad 3.60$$

Da eq. de Lippmann-Schwinger, temos

$$| \Phi_{\vec{k}_i}^- \rangle = | \Psi_{\vec{k}_i}^+ \rangle - G_0^+ V | \Psi_{\vec{k}_i}^+ \rangle \quad 3.61$$

substituindo a eq.(3.61) na eq.(3.60), ficamos

$$T = \langle \Phi_{\vec{k}_f}^- | V | \Psi_{\vec{k}_i}^+ \rangle + \langle \Psi_{\vec{k}_f}^- | V | \Phi_{\vec{k}_i}^+ \rangle - \langle \Psi_{\vec{k}_f}^- | V - VG_0^+ V | \Psi_{\vec{k}_i}^+ \rangle \quad 3.62$$

Observe que, se  $\Psi_{\vec{k}_i}^+$  e  $\Psi_{\vec{k}_f}^-$  forem exatas a amplitude de espalhamento também será exata. Usando o princípio variacional na eq.(3.62) escolhemos os kets e os bras tentativa tal que

$$| \Psi_{\vec{k}_i}^+ \rangle \rightarrow A | \alpha \rangle \quad 3.63$$

$$| \Psi_{\vec{k}_f}^- \rangle \rightarrow B | \beta \rangle \quad 3.64$$



onde A e B são parâmetros variacionais, substituindo eq.(3.63) e a eq.(3.64) na eq.(3.62) e variando T em relação a A e B, de tal forma a minimizar a variação, isto é:

$$\frac{\partial T}{\partial A} = 0 \quad \text{e} \quad \frac{\partial T}{\partial B} = 0 \quad 3.65$$

obtemos

$$T = \frac{\langle \beta | V | \Phi_{\vec{k}_i}^+ \rangle \langle \Phi_{\vec{k}_f}^- | V | \alpha \rangle}{\langle \beta | V - VG_0^+ V | \alpha \rangle} \quad 3.66$$

As funções de base não necessitam satisfazer as condições limites, e usamos apenas funções tentativas onde a interação é significativa, além de que as funções tentativas adotadas na eq.(3.66) não necessitam serem normalizadas.

Para funções de base  $|\alpha\rangle$  e  $|\beta\rangle$  adotaremos funções do tipo gaussianas cartesianas já discutida na seção (2.6). Podemos simplificar a notação da eq.(3.66), chamando

$$\langle \beta | V - VG_0^+ V | \alpha \rangle = D_{\alpha\beta} \quad 3.67$$

portanto

$$T = \langle \beta | V | \Phi_{\vec{k}_i}^+ \rangle [D^{-1}]_{\alpha\beta} \langle \Phi_{\vec{k}_f}^- | V | \alpha \rangle \quad 3.68$$

No cálculo SVIM, as funções de onda do contínuo para moléculas lineares, são expandidas em centro único, como:

$$\chi_k(\vec{r}) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \sum_{l,m} \frac{(i)^l}{k} \chi_{klm}(\vec{r}) Y_{lm}(\hat{k}) \quad 3.69$$

onde  $Y_{lm}(\hat{k})$  são os harmônicos esféricos usuais.

Podemos expandir  $\chi_{klm}$  nas funções de base  $\alpha_i(\vec{r})$ , tal como

$$\chi_{klm}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N a_{i,lm}(k) \alpha_i(\vec{r}) \quad 3.70$$

Como o SVIM não impõe restrições sobre as funções de onda tentativa de espalhamento, substituímos  $D$  por  $D^P$  na eq.(3.68), isto é, trabalharemos apenas com a parte real da função de onda tentativa, portanto,

$$D_{\alpha\beta}^P = \langle \beta | V - VG_0^P V | \alpha \rangle \quad 3.71$$

onde  $G_0^P$  é o valor principal da função de Green eq.(3.55) para a partícula livre.

Da eq.(3.70) e (3.71), podemos expressar a matriz  $K$  como

$$K_{kl'l'm}^{R_0} = \sum_{i,j=1}^N \langle \Phi_{k,l'm} | V_2 | \alpha_i \rangle [D^{P^{-1}}]_{ij} \langle \alpha_j | V_2 | \Phi_{klm} \rangle \quad 3.72$$

onde

$$D_{ij}^P = \langle \alpha_i | V_2 - V_2 G_0^P V_2 | \alpha_j \rangle \quad 3.73$$

obtida a solução da matriz  $K$ , temos correspondentemente uma solução para a equação de Lippmann-Schwinger da função de onda, isto é

$$\Psi_{klm} = \Phi_{klm} + G_0^P K \Psi_{klm} \quad 3.74$$

onde

$$\Phi_{klm} = j_l(kr)Y_{lm}(\hat{r}) \quad 3.75$$

O método iterativo é a união do conjunto inicial  $R_0$  com um novo conjunto  $S_0$ , na qual contém um novo conjunto de funções de onda de espalhamento, sendo  $R_1 = S_0 \cup R_0$ , onde  $S_0$  é

$$S_0 = \{ \Psi_{k,l_1m_1}^{R_0}, \Psi_{k,l_2m_2}^{R_0}, \dots, \Psi_{k,l_cm_c}^{R_0} \} \quad 3.76$$

onde  $l_c$  é o máximo valor de  $l$  para a expansão no centro único. Este processo é repetido até ocorrer à convergência. Logo um novo conjunto de ondas parcial espalhadas é dada por

$$\chi_{k,lm}^{p(R_1)}(r) = \Phi_{k,lm}(r) + \sum_{i,j=1}^M \langle r | G_0^P V_2 | \eta_i^{(R_1)} \rangle [D^{-1}]_{ij} \langle \eta_j^{(R_1)} | V_2 | \Phi_{k,lm} \rangle \quad 3.77$$

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  $R_1$ . Este procedimento iterativo continua até que a convergência de  $\chi_{k,lm}^{p(R_1)}(r)$  seja obtida.

### 3.7 Formalismo para espalhamento de elétrons por moléculas lineares

O procedimento adotado é o mesmo utilizado por *McKoy e col. 1982* [11] para o espalhamento inelástico por moléculas lineares e como já mostramos detalhes nas seções 3.3 e 3.4, apresentaremos apenas alguns passos intermediários.

Nas aproximações de Born-Oppenheimer a seção de choque para o cálculo médio das excitações eletrônicas para o espalhamento elétron molécula sobre as orientações moleculares é

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = SM_f \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{8\pi^2} \int d\alpha \sin \beta d\beta d\gamma \left| f(\hat{k}'_f) \right|^2 \quad 3.78$$

onde o fator S resulta da soma sobre a média dos spin dos sub-níveis inicial e final,  $M_f$  é o fator degenerado da projeção do momento angular orbital do estado final do alvo,  $f(\hat{k}'_f)$  é a amplitude de espalhamento no de sistema de laboratório (LF),  $k'_f$  ( $k_i$ ) é o momento do elétron espalhado e incidente no sistema de laboratório (LF).

Após calcularmos a onda distorcida convergida eq.(3.77) expandimos a matriz T em funções de ondas parciais como

$$T_{fi} = \left( \frac{2}{\pi} \right) \sum_{lm} \sum_{l'm'} \frac{i^{l-l'}}{k_i k_j} T_{lm'l'm'} Y_{lm}^*(\hat{k}_i) Y_{l'm'}(\hat{k}_f) \quad 3.79$$

onde os elementos da matriz  $T_{lm'l'm'}$  de transição eletrônica expandida em ondas parciais são dados por

$$T_{lm'l'm'} = \left\langle \varphi_1 \chi_{k_f, l'm'}^- \left| U \right| \varphi_0 \chi_{k_i, lm}^+ \right\rangle \quad 3.80$$

Aqui a função de onda solução é um produto envolvendo a função de onda do elétron incidente e espalhado  $\chi_{k_i, lm}^+$ ,  $\chi_{k_f, l'm'}^-$  e dos estados do alvo envolvidos no processo,  $\varphi_0$  e  $\varphi_1$ .

Porém, encontramos um grande problema, pois os dados experimentais são feitos no sistema de laboratório, e para compará-los com os dados obtidos teoricamente, precisamos transformar a amplitude de espalhamento no sistema do corpo (BF) para o sistema de laboratório (LF). Veja a representação na figura (3.2),

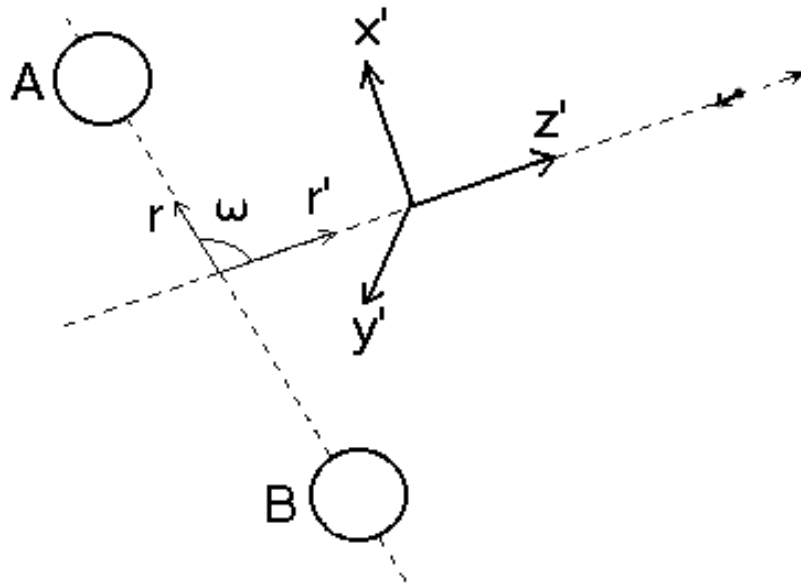


Figura 3.2. A rotação do sistema de coordenadas do sistema do corpo (BF) para o sistema de laboratório (LF).

Para tal transformação, aplicamos a matriz de rotação para o novo sistema de coordenadas juntamente com a expansão na base  $j_t$ , ficando

$$f(\hat{k}'_f) = \sum_{j_t, m_t, m'_t} B_{m_t, m'_t}^{j_t}(\hat{k}'_f) D_{m_t, m'_t}^{j_t}(\alpha, \beta, \gamma) \quad 3.81$$

onde  $D_{m_t, m'_t}^{j_t}(\alpha, \beta, \gamma)$  são matrizes de rotação [16],  $j_t = l' - l$  é a transformação do momento angular durante a colisão, e  $m'_t; m_t$  são projeções de  $j_t$  ao longo do eixo do laboratório e molecular. O coeficiente de expansão  $B_{m_t, m'_t}^{j_t}(\hat{k}'_f)$  pode ser expresso como

$$B_{m_t, m'_t}^{j_t}(\hat{k}'_f) = \sum_{l' m' m} (-1)^m a_{l' m' m} (l' 0 m_t | j_t m_t) (l' m_t | j_t m'_t) Y_{l m_t}(\hat{k}'_f) \quad 3.82$$

onde  $a_{l' m' m}$  é denominado o coeficiente dinâmico devido a transição inicial  $|i\rangle$  para a final  $|f\rangle$  do alvo, cuja relação é dada por

$$a_{l' m' m}(f \leftarrow i) = - \left( \frac{\pi}{2} \right) [4\pi(2l'+1)]^{1/2} i^{l'-l} T_{l m' m} \quad 3.83$$

substituindo a eq.(3.81) na eq.(3.78) e integrando, obtemos a seção de choque diferencial (DCS) no sistema de laboratório (LF) representado na base  $j_t$ , cuja expressão é dada por:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(f \leftarrow i) = SM_f \frac{k_f}{k_i} \sum_{j_t, m_t, m'_t} \frac{1}{(2j_t + 1)} |B_{m_t, m'_t}^{j_t}(f \leftarrow i, k_i, k_f, \hat{r}')|^2 \quad 3.84$$

A seção de choque calculada na eq.(3.84) foi executado um somatório na eq.(3.82), onde truncamos num valor máximo  $(l_c, m_c)$ , valor na qual deve garantir a convergência. Para achar a seção de choque integral basta integrar sobre todos os ângulos, portando a ICS é dada por,

$$\sigma = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega \quad 3.85$$

### 3.8 Contribuição de Born para os coeficientes de expansão

Encontramos uma dificuldade quando estudamos uma excitação do tipo singleto-singleto, dificuldade esta não encontrada na excitação singleto-triplete.

Isto se deve ao fato de que a matriz T de troca tem uma convergência mais rápida, enquanto a parte direta que é de longo alcance, possui uma convergência mais lenta, sendo necessário incluímos contribuições superiores para ondas parciais, neste caso completaremos com a primeira aproximação de Born. Neste procedimento os coeficientes de expansão  $B_{m_i, m'_i}^{j_i}(\hat{k}'_f)$ , incluindo a correção de Born, são dados por

$$B_{m_i, m'_i}^{j_i}(\hat{k}'_f) = B_{m_i, m'_i}^{Born, j_i}(\hat{k}'_f) + \Delta B_{m_i, m'_i}^{j_i}(\hat{k}'_f) \quad 3.86$$

onde

$$\Delta B_{m_i, m'_i}^{j_i}(\hat{k}'_f) = B_{m_i, m'_i}^{MOD, j_i}(\hat{k}'_f) - B_{m_i, m'_i}^{Born, j_i}(\hat{k}'_f) \quad 3.87$$

sendo  $B_{m_i, m'_i}^{Born, j_i}(\hat{k}'_f)$  a amplitude de espalhamento na primeira aproximação de Born, expandida até " $j_i$  max".

Para excitação singleto-triplete o termo  $B_{m_i, m'_i}^{MOD, j_i}(\hat{k}'_f)$  é suficiente. A eq.(3.86) de forma explícita é dada por

$$B_{m_i, m'_i}^{j_i}(\hat{k}'_f) = B_{m_i, m'_i}^{Born, j_i}(\hat{k}'_f) + \sum_{l' m' m} (-1)^m (i)^{l-l'} (2l+1)^{-1} (T_{ll' mm'} - T_{ll' mm'}^{Born}) \quad 3.88$$

$$(l-m, l' m' | j_i m'_i) (l 0, l' m_t | j_i m_t) Y_{l' m_t}(\hat{k}'_f)$$

onde

$$B_{m,m'_l}^{MOD,j_l}(\hat{k}'_f) = \sum_{l'm'm} (-1)^m (i)^{l-l'} (2l+1)^{-1} T_{l'm'm} \quad 3.89$$

e

$$B_{m,m'_l}^{Born,j_l}(\hat{k}'_f) = - \sum_{l'm'm} (-1)^m (i)^{l-l'} (2l+1)^{-1} T_{l'm'm}^{Born} \quad 3.90$$

sendo  $T_{l'm'm}^{Born}$  os elementos da matriz T de Born cujos elementos são

$$T_{l'm'm}^{Born} = \langle S_{klm} | U_{st} | S_{kl'm'} \rangle \quad 3.91$$

onde  $U_{st}$  é o potencial estático e  $S_{klm}$  são as componentes das ondas parciais da função de onda da partícula livre.

E onde  $B_{m,m'_l}^{Born,j_l}(\hat{k}'_f)$  é a amplitude de espalhamento na aproximação de Born na base

$j_l$ , definida como:

$$B_{m,m'_l}^{Born,j_l}(\hat{k}'_f) = \frac{(2j_l+1)}{8\pi^2} \frac{k}{(i\pi)^{1/2}} \int d\hat{R} f^{Born}(\hat{R}', \hat{k}') D_{m,m'_l}^{j_l}(\hat{R}) \quad 3.92$$



# CAPÍTULO 4

## Resultados e Conclusões

### 4.1 Detalhes Computacionais

Os pacotes computacionais usados neste trabalho possuem uma base sólida e são constantemente aplicados em vários trabalhos, e, em todos os cálculos, tem apresentado resultados comparáveis aos métodos multi-canais quando são levados em conta apenas dois canais.

Os cálculos realizados foram executados por computadores Pentium 900 MHz, com memórias de 524 Mbitz e HD de 20 Gbitz, levando um tempo aproximado efetivo de aproximadamente 1000 horas. Usamos basicamente três programas, sendo que cada um tem suas peculiaridades, abaixo mencionadas,

#### 1° ALCHEMI

- \* SCF (Funções de Onda auto Consistente)

- \* IVO (Orbitais Virtuais Melhorados)

#### 2° MVIS (Método Variacional Iterativo de Schwinger)

- STPGEM (Potencial estático-troca)

- Funções de onda de espalhamento

#### 3° MOD (Método da Onda Distorcida) DWMGEM e DWCGEM

## 1° ALCHEMI

Este programa é responsável pela obtenção das funções de onda moleculares para o estado fundamental e os estados excitados.

- SCF

As funções de onda da molécula foram calculadas usando a aproximação SCF-Hartree-Fock. Partimos inicialmente das funções atômica dos átomos constituintes da molécula, cujos coeficientes destas funções atômicos já foram obtidos usando um procedimento análogo ao nosso[7].

- IVO

Este programa de aproximação de orbitais virtuais melhorados (IVO) utiliza a mesma base do ALCHEMI – SCF, porém obtemos estados excitados ao invés do fundamental [8].

## 2° SVIM

Aqui inicia-se o processo todo, o STPGEM utiliza os MO (Orbitais moleculares) obtidos no ALCHEMI – SCF e expande os MO em centro único, normaliza tais MO e gera o termo do potencial estático no processo de colisão.

O corpo do SVIM por sua vez é responsável pela obtenção das funções de onda de espalhamento a partir de um conjunto de funções de onda tentativa conforme a equação 3.70, tais expansões foram feitas até  $l_c = 59$  e  $m_c = 7$ , para energias do elétron incidente menores que 800 eV. Ao final do processo, o SVIM fornece a matriz-K de transição e as funções de onda do espalhamento. As bases utilizadas para as funções radiais são Gaussianas Cartesianas na forma da equação 2.20 e são listadas na tabela 4.1,

### 3° MOD (Onda Distorcida)

Neste pacote são feitos os produtos entre as funções de onda de espalhamento e do alvo já expandidas numa base gaussiana cartesiana com o potencial a nível de dois canais. Para a transição SINGLETO-SINGLETO, apesar da convergência mais lenta, a expansão nos  $l$ 's é como na transição SINGLETO-TRIPLETO, porém completamos os cálculos com a primeira aproximação de Born (PAB). Especificamente calculamos a matriz de transição usando o programa DWMGEM e a matriz da seção de choque usando o DWCGEM, sendo que os dois fazem parte do pacote que denominamos de onda distorcida. Verificamos que o processo todo converge já para  $m=5$  e  $l = 59$  porém testamos a convergência considerando-se  $m_c = 7$  e  $m_c=9$  observamos pouca mudança nos respectivos valores, aproximadamente 1% para as DCS.

Simetria de entrada	Centro	Funções gaussianas cartesianas	Expoentes
$\sigma_g, \sigma_u$	C	S	16.0 8.0 4.0 2.0 1.0 0.5 0.1
	C	P	8.0 4.0 2.0 1.0 0.5 0.25
	H	S	8.0 4.0 2.0 0.5 0.1
	H	P	4.0 2.0 1.0 0.3
$\pi_g$	C	P	16.0 8.0 3.1 1.3 0.7 0.21 0.04
	C	D	7.4 3.5 1.7 0.4 0.1
	H	P	6.7 2.1 1.1 0.3
	H	D	3.4 1.5 0.7 0.2
$\pi_u$	C	P	17.0 7.9 4.2 2.3 0.87 0.2 0.03
	C	D	8.1 3.1 1.4 0.2 0.06
	H	P	6.9 3.2 2.1 0.8 0.17
	H	D	3.5 1.4 0.5 0.1
$\delta_g, \delta_u$	C	D	14.5 8.5 3.5 1.5 0.5 0.25 0.10
	H	D	12.5 6.5 2.5 1.0 0.2 0.1

Tabela 4.1. Base de Espalhamento

## 4.2 Força de Oscilador Generalizado

Para o caso específico da molécula aqui estudada  $C_2H_2$ , existem trabalhos teóricos e experimentais que fornecem as energias de excitação para os respectivos estados excitados que estudamos. Também existem trabalhos na literatura que mostram resultados, tanto teóricos como experimentais para a grandeza conhecida como força de oscilador generalizado (GOS), para as transições aqui estudadas *Miranda e col. 1993* [9] e *Hitchcock e col. 2002* [17]. No entanto neste trabalho estamos interessados em calcular os ICS's e DCS's e em seguida calcular as razões entre estas grandezas que denominamos RI(3:1) ou RD(3:1). As RI(3:1) são obtidas do cálculo da razão entre as ICS's que conduzem ao estado final tripleto pelas ICS's que conduzem ao estado final singlete. Porém na literatura, neste caso específico, não encontramos dados teóricos ou experimentais para as razões que possam ser comparados com os nossos. Então, como um teste para nossa aproximação, calculamos o GOS e o comparamos com os resultados fornecidos por *Miranda e col. 1993* [9] e *Hitchcock e col. 2002* [17]. Observamos que para a energia de 1290 eV nossos dados se ajustam suficientemente bem com os dados experimentais.

De acordo com *Bianconi e col 1978* [18] podemos expressar a seção de choque como

$$\sigma(k', \theta) = \frac{1}{(2\pi\hbar^2)^2} \frac{k'}{k} \left| \int d\vec{r}' \varphi_n^*(\vec{r}') \mathcal{U}(\vec{r}') \Psi_0(\vec{r}') \right|^2 \quad 4.1$$

onde  $\varphi_n^*$  é a combinação da função de onda do elétron espalhado com a função de onda da molécula no estado excitado e  $\Psi_0$  inclui a função de onda do elétron incidente com a função de onda da molécula no estado fundamental. Explicitando melhor a eq.(4.1), podemos reescreve-la como:

$$\sigma(k', \theta) = \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{k'}{k} \left| \langle \phi_f \psi_n | U | \phi_i \psi_0 \rangle \right|^2 \quad 4.2$$

onde escrevemos  $\phi_i$  e  $\phi_f$  como a função de onda para os elétrons de incidência e espalhado e  $\psi_0$  e  $\psi_n$  para a função de onda da molécula antes e depois do espalhamento sendo esta solução obtida através do SVIM (método variacional iterativo de Schwinger). Precisamos ressaltar aqui que escrevemos  $\phi_i$  e  $\phi_f$  como onda plana devido questões puramente didáticos e matemáticas, porém em nosso trabalho usamos as funções de onda distorcidas para o cálculo real, respectivamente ficamos

$$\sigma(k', \theta) = \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{k'}{k} \left| \int d\vec{r}' (2\pi)^{-3/2} e^{-i\vec{k}_f \cdot \vec{r}'_{N_0+1}} \psi_n^*(\vec{r}') U(\vec{r}') (2\pi)^{-3/2} e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}'_{N_0+1}} \psi_0(\vec{r}') \right|^2 \quad 4.3$$

ou

$$\sigma(k', \theta) = \frac{1}{(2\pi)^5} \frac{k'}{k} \left| \int d\vec{r}' e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}'_{N_0+1}} \psi_n^*(\vec{r}') U(\vec{r}') \psi_0(\vec{r}') \right|^2 \quad 4.4$$

onde

$$e^{i\vec{K}\vec{r}_{N_0+1}} = e^{i(\vec{k}_i - \vec{k}_f)\vec{r}_{N_0+1}} \quad 4.5$$

como  $U$  é o potencial de interação do elétron com o alvo (molécula), dado na eq.(3.20), isto é

$$H_{\text{int}} = -\sum_{k=1}^{N_0} \frac{Z_k}{|\vec{r}_{N_0+1} - \vec{R}_k|} + \sum_{i=1}^{N_0} \frac{1}{|\vec{r}_{N_0+1} - \vec{r}_i|} \quad 4.6$$

substituindo (4.6) em (4.2), e considerando a ortogonalidade entre  $\psi_n^*$  e  $\psi_0$  o primeiro termo na eq.(4.4) que corresponde à interação nuclear não contribui para a seção de choque, desde que consideramos a aproximação de Born-Oppenheimer, portanto

$$\sigma = \frac{1}{(2\pi)^5} \frac{k'}{k} \left| \langle \psi_n | \sum_{i=1}^{N_0} \frac{e^{i\vec{K}\vec{r}_{N_0+1}}}{|\vec{r}_{N_0+1} - \vec{r}_i|} | \psi_0 \rangle \right|^2 \quad 4.7$$

uma vez que

$$\int \frac{e^{i\vec{K}\vec{r}_{N_0+1}}}{|\vec{r}_{N_0+1} - \vec{r}_i|} = \frac{4\pi}{K^2} e^{i\vec{K}\vec{r}_i} \quad 4.8$$

ficamos

$$\sigma = \frac{1}{8\pi^4 K^2} \frac{k'}{k} \left| \langle \psi_n \left| \sum_{i=1}^{N_0} e^{i\vec{k}\vec{r}_i} \right| \psi_0 \rangle \right|^2 \quad 4.9$$

chamando

$$\varepsilon(K) = \langle \psi_n \left| \sum_{i=1}^{N_0} e^{i\vec{k}\vec{r}_i} \right| \psi_0 \rangle \quad 4.10$$

e levando em consideração que a interação do elétron incidente pode realizar-se com os  $N_0$  elétrons pertencente a molécula, temos

$$\varepsilon(K) = \prod_{j=1}^{N_0} \langle \psi_n \left| \sum_{i=1}^{N_0} e^{i\vec{k}\vec{r}_i} \right| \psi_0 \rangle_j \quad 4.11$$

Na física atômica e molecular para descrever processos inelásticos, dentro da primeira aproximação de Born, a probabilidade de ocorrer uma transição de  $0 \rightarrow n$ , é expressa pela relação

$$f_{0 \rightarrow n}(K) = \left( \frac{E_n - E_0}{2\pi K^2} \right) \varepsilon(K)^2 \quad 4.12$$

sendo  $f_{0 \rightarrow n}$  denominado **Força de Oscilador Generalizado** (GOS). Nele está contida toda a informação do alvo: o fator de forma inelástico, a energia de excitação  $E_n$  e o momento transferido.



Nas figuras 4.1 e 4.2 apresentamos os resultados para o GOS e comparamos com os dados de *Miranda e col.1993* [9] para as transições  ${}^1\Sigma_g^+(1\sigma_g) \rightarrow (1\pi_g)^{1,3}\Pi_g$  e  ${}^1\Sigma_g^+(1\sigma_u) \rightarrow (1\pi_g)^{1,3}\Pi_u$  para elétrons com energia de incidência de 1290 eV .

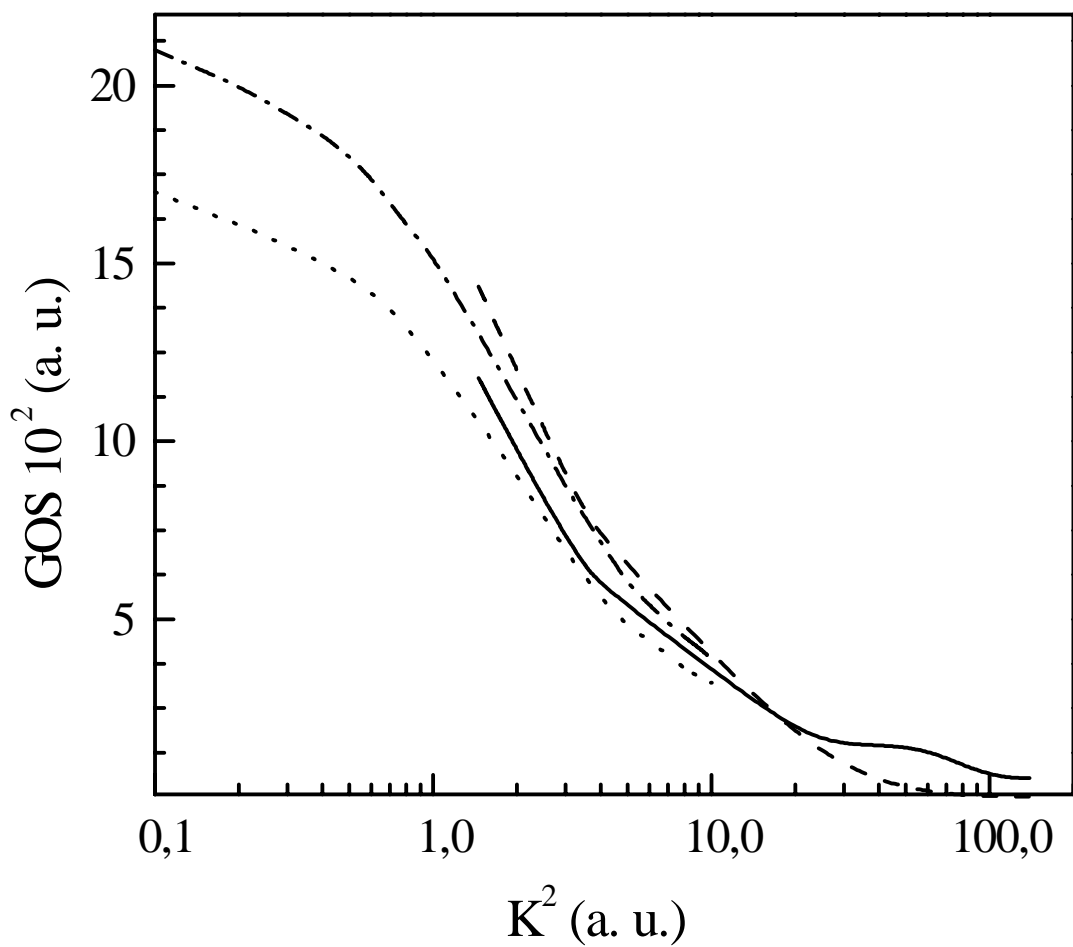


Figura 4.1. GOS para a transição  $1\sigma_u \rightarrow 1\pi_g$ . Linha sólida: Presentes resultados com MOD. Linha tracejada: Presentes resultados com PAB. Linha pontilhada: Resultado de Miranda e col. 1993 [9] com GMS-CI. Traço ponto: Resultado de Miranda e col. 1993 [9] com HF-FC.

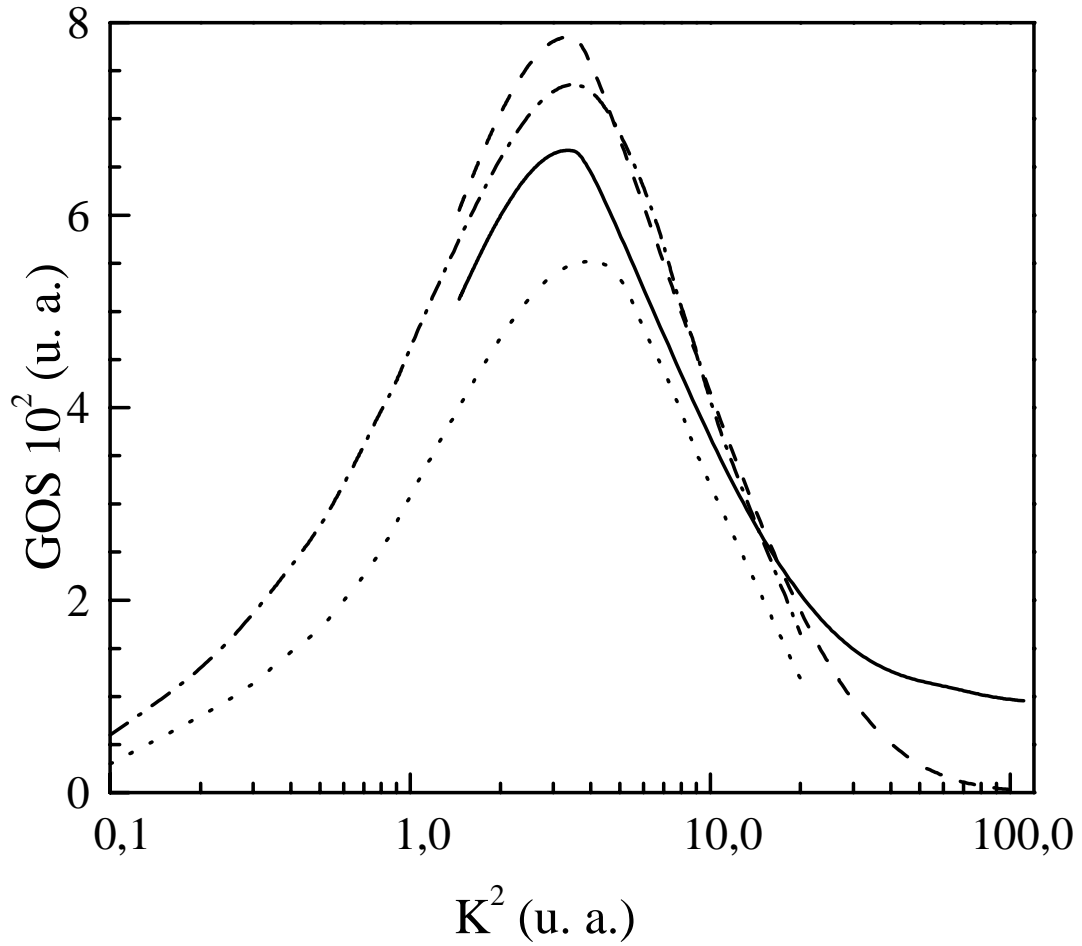


Figura 4.2. GOS para a transição  $1\sigma_g \rightarrow 1\pi_g$ . Linha s3lida: Presentes resultados com MOD. Linha tracejada: Presentes resultados com PAB. Linha pontilhada: Resultado de *Miranda e col. 1993* [9] com GMS-CI. Traço ponto: Resultado de *Miranda e col. 1993* [9] com HF-FC.

De acordo com as figuras 4.1 e 4.2, notamos que para os dados experimentais e teóricos contidos na literatura, para a energia de 1290 eV a grandeza  $K^2$  varia de 0,1 a 100 u.a. Contudo utilizamos  $K^2$  varia de 1,5 a 100 u.a., devido dificuldades que aparecem na convergência do GOS para  $K$  pequeno.

Notamos que os gráficos apresentam 4 (quatro) curvas distintas, sendo que cada uma descreve o alvo diferentemente quando um elétron do caroço é excitado. A **linha traço-ponto** utiliza aproximação de Hartree-Fock com caroço fixo (HF-FC) para o tratamento do alvo e onda plana para o espalhamento; A **linha pontilhada** utiliza funções de onda para o alvo na aproximação Multiestrutural Generalizada com Configuração de Interação GMS-CI e para funções de espalhamento utiliza onda plana; A **linha tracejada** utiliza aproximação de Hartree-Fock com caroço fixo (HF-FC) para o tratamento do alvo e primeira aproximação de Born (PAB) para as funções de onda de espalhamento e a **linha sólida** corresponde ao presente cálculo, e utiliza funções de onda para o alvo na aproximação de Hartree-Fock de caroço fixo (HF-FC) e onda distorcida (MOD) para as funções de onda de espalhamento.

\* HF-FC → Usa-se Orbitais Moleculares MO's otimizados do estado fundamental obtidos a partir de combinações lineares de Orbitais Atômicos para descrever os estados excitados e fundamental da molécula mantendo-se o caroço fixo. Os estados excitados são obtidos na aproximação do IVO, já mencionada.

\* GMS – CI → Neste método obtém-se a função de onda para o alvo fazendo expansões em um conjunto de bases não ortogonais, de orbitais moleculares para o estado fundamental e os estados excitados *Miranda e col. 1993 [9] e Hitchcock e col. 2002 [17]*.

\* PAB → Usa-se neste caso, uma combinação de ondas planas para descrever as funções de espalhamento tratando o alvo na aproximação HF-FC.

\* MOD  $\rightarrow$  No MOD o estado fundamental é descrito usando funções de Hartree-Fock, e os estados excitados são descritos pelos orbitais melhorados virtuais (IVO) e o MOD para as funções de espalhamento.

Observando o comportamento das curvas notamos que a descrição do alvo pelo método HF-FC, PAB e MOD apresentam praticamente a mesma performance, entretanto a descrição do alvo GMS-CI apresenta um deslocamento significativo da demais. Na figura 4.1 e 4.2 que corresponde a transição  ${}^1\Sigma_g^+(1\sigma_g) \rightarrow (1\pi_g)^{l,3}\Pi_g$  e  ${}^1\Sigma_g^+(1\sigma_u) \rightarrow (1\pi_g)^{l,3}\Pi_u$  observamos que a HF-FC, PAB e MOD são estritamente parecidas quando  $K^2$  varia de 2 a 10 (u.a), entretanto a GMS-CI apresenta um deslocamento apresentando as mesmas características quanto ao formato. Como o GOS relaciona-se com a seção de choque e a mesma associa-se com a probabilidade de transição observamos na figura 4.1 a diminuição desta probabilidade para ocorrer a transição  ${}^1\Sigma_g^+(1\sigma_u) \rightarrow (1\pi_g)^{l,3}\Pi_u$  quando aumentamos  $K^2$ , entretanto na figura 4.2 que representa a transição  ${}^1\Sigma_g^+(1\sigma_g) \rightarrow (1\pi_g)^{l,3}\Pi_g$  o GOS apresenta um máximo aproximadamente em 3,5 u.a tendendo a zero quando diminuimos e aumentamos  $K^2$ .

Como na figura 4.1 e 4.2 obtemos o GOS para os casos particulares das transições  ${}^1\Sigma_g^+(1\sigma_g) \rightarrow (1\pi_g)^{l,3}\Pi_g$  e  ${}^1\Sigma_g^+(1\sigma_u) \rightarrow (1\pi_g)^{l,3}\Pi_u$ , entretanto na figura 4.3 calculamos o GOS somado para as duas transições

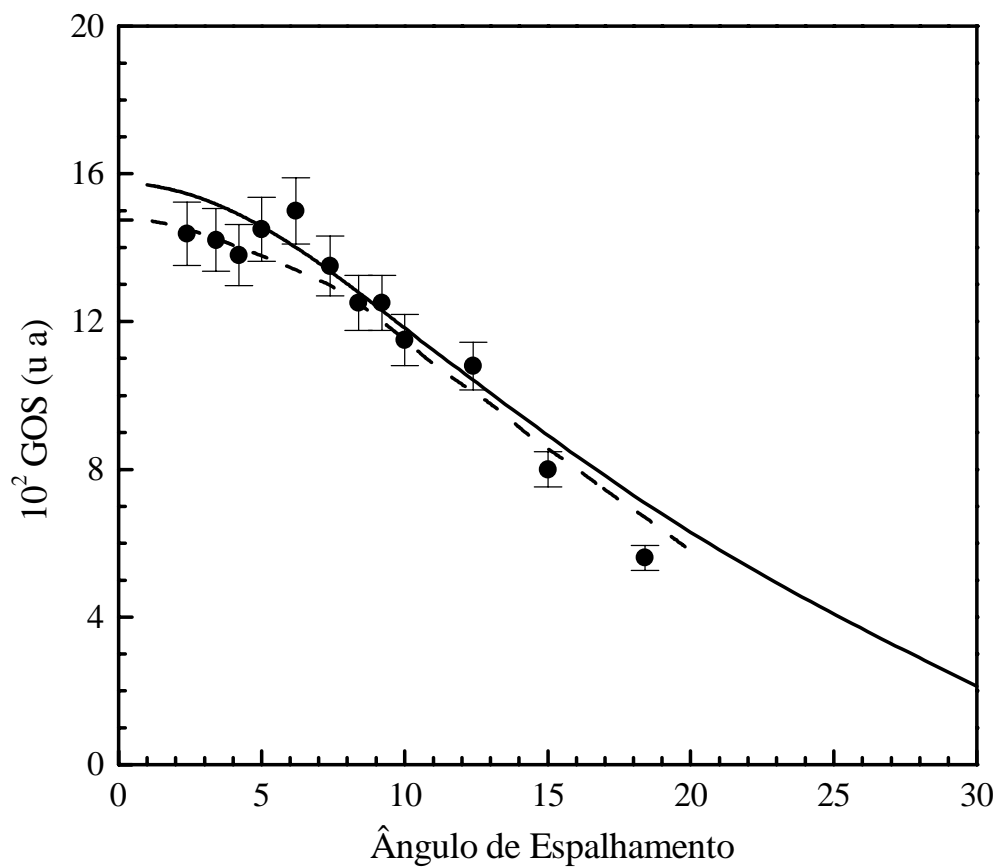


Figura 4.3. GOS para  $C_2H_2$ . Linha cheias: presentes resultados somados  $1\sigma_g \rightarrow 1\pi_g$  e  $1\sigma_u \rightarrow 1\pi_g$ . Linha tracejada: resultados de *Miranda e col. 1993* [9] usando GMS-CI. Círculos sólidos: dados experimentais de *Miranda e col. 1993* [9].

Observando a figura 4.3, notamos que nossos dados calculados usando o MOD esta dentro do esperado quando comparado com os dados experimentais. Mostrando com isto que embora *Miranda e col. 1993* [9] usem uma descrição mais completa como a GMS-CI, pois, envolve efeitos de relaxação, correlação e efeitos de localização de buracos nossos dados, a nível de HF-FC, apresentam uma boa concordância tanto com os dados experimentais como com os dados calculados. Apesar da descrição do alvo no trabalho de *Miranda e col. 1993* [9] ser melhor que a nossa, eles utilizam funções de onda plana para o espalhamento, isto faz com que seus resultados seja adequado apenas para energia altas. No nosso caso, apesar de usarmos somente Hartree-Fock para descrever o alvo, nossas funções de onda de espalhamento, na aproximação do MOD, parecem compensar nossa descrição mais pobre do alvo. Isto faz com que o GOS, calculado neste nosso trabalho, se encontre em bom acordo tanto com os dados experimentais quanto com os dados teóricos.

### 4.3 Resultados das Seções de Choque

Mostramos agora os resultados das Seções de Choque Diferencial DCS e Seções de Choque Integral ICS para as excitações que conduzem aos estados final singleto e tripleto para a molécula de acetileno  $C_2H_2$ . Até onde pudemos averiguar não encontramos dados experimentais tanto para as ICS como para as DCS.

Nas figuras 4.4 à 4.11, mostramos os resultados para seções de choque diferencias (DCS) para várias energias incidentes como função do ângulo de espalhamento e nas

figuras 4.12 a 4.15 expomos os resultados da seção de choque integral (ICS) dos estados singleto e tripleto na faixa de energia de 300 a 800 eV e 300 a 400 eV.

Nas figuras 4.4, 4.5, 4.6, e 4.7 temos o canal  ${}^1\Sigma_g^+(1\sigma_g) \rightarrow (1\pi_g)^{1,3}\Pi_g$  na qual a figura 4.4 e 4.5 corresponde aos estados finais Singletos e 4.6 e 4.7 aos estados finais Tripletos, correspondentemente na figura 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11 temos o canal  ${}^1\Sigma_g^+(1\sigma_u) \rightarrow (1\pi_g)^{1,3}\Pi_u$  sendo a figura 4.8 e 4.9 os estados finais Singletos e 4.10 e 4.11 os estados finais Tripletos.

Notamos no geral que as seções de choque diferenciais oscilam quando estamos numa faixa de energias um pouco acima da energia necessária para a excitação, aproximadamente 286 eV *Miranda e col.* 1993 [9], e para energias mais altas da ordem de 400 eV para o Tripleto e 320 eV para o Singleto o comportamento é suavemente decrescente. Uma análise das ICS's apresentadas nas figuras abaixo, nas regiões próximas da energia de excitação, mostra para a excitação  ${}^1\Sigma_g^+(1\sigma_g) \rightarrow (1\pi_g)^{1,3}\Pi_g$  o estado final singleto não apresenta ponto de ressonância pronunciado. Então as DCS's seguem o comportamento esperado, decaindo monotonicamente. Ao passo que para a transição que conduz ao estado final tripleto, as ICS's mostram uma pequena ressonância por volta de 330 eV e neste caso as DCS's, próximas desta energia, mostram um comportamento mais oscilante. Isto, provavelmente sugere, uma forte dependência das DCS's, nas energias mais próximas de pontos de ressonâncias, com a própria ressonância de forma.

Na figura 4.12, mostramos as ICS's para a transição  ${}^1\Sigma_g^+(1\sigma_g) \rightarrow (1\pi_g)^{1,3}\Pi_g$ , observamos que acima da energia 350 eV o comportamento se define sem apresentar grandes alterações nas curvas, a linha tracejada que representa a transição Singleto-Tripleto diminuiu significativamente quando aumentamos a energia de impacto, formando uma curva de decaimento uniforme e regular, já a linha cheia que representa a excitação



Singleto-Singleto segue o comportamento padrão aumentando suavemente. Na figura 4.13 abrimos o gráfico na faixa de energias de 300 a 350 eV para facilitar a visualização das prováveis ressonâncias, enxergamos portanto que a transição Singleto-Tripleto mostra claramente um ponto de máximo em 336 eV, o que pode ser devido a ressonância de forma, porém, nada podemos dizer da transição Singleto-Singleto pois a curva apresenta algumas saliências, mas nenhuma de forma clara e pronunciada.

A figura 4.14, mostra as ICS's para a uma transição  $^1\Sigma_g^+(1\sigma_u) \rightarrow (1\pi_g)^{l,3}\Pi_u$ , e para energia acima de 350 eV observamos que tendências das curvas tornam-se estáveis, isto é, para a pontilhada (Singleto-Tripleto) decai suavemente e para a linha cheia (Singleto-Singleto) sobe lentamente seguido o comportamento padrão. Para facilitar a leitura na região de 290 a 400 eV abrimos o gráfico nesta faixa de energias como mostra a figura 4.15 e notamos que as curvas apresentam pontos de máximos e algumas oscilações por volta de 304 a 305 eV para ambas as curvas, já para aproximadamente 315 eV e 335 eV somente a excitação Singleto-Tripleto mostra pequenas oscilações em suas ICS. Provavelmente a oscilação por volta de 303 eV, 304 eV esteja associada à uma ressonância.

Para verificarmos se realmente as oscilações nas ICS's estão relacionadas à ressonâncias nas figuras 4.14 e 4.15, mostramos na figura 4.16 as ICS's por simetrias (canais) e podemos notar que o primeiro máximo, por volta de 301 eV é devido ao canal de espalhamento  $^2\Pi_u$  e o segundo e terceiro, menos pronunciados, são devidos ao canal de espalhamento  $^2\Sigma_u$ . Para a outra transição surge uma pequena oscilação por volta de 302 eV porém julgamos não ser necessário uma análise mais detalha para as ICS's por simetrias.

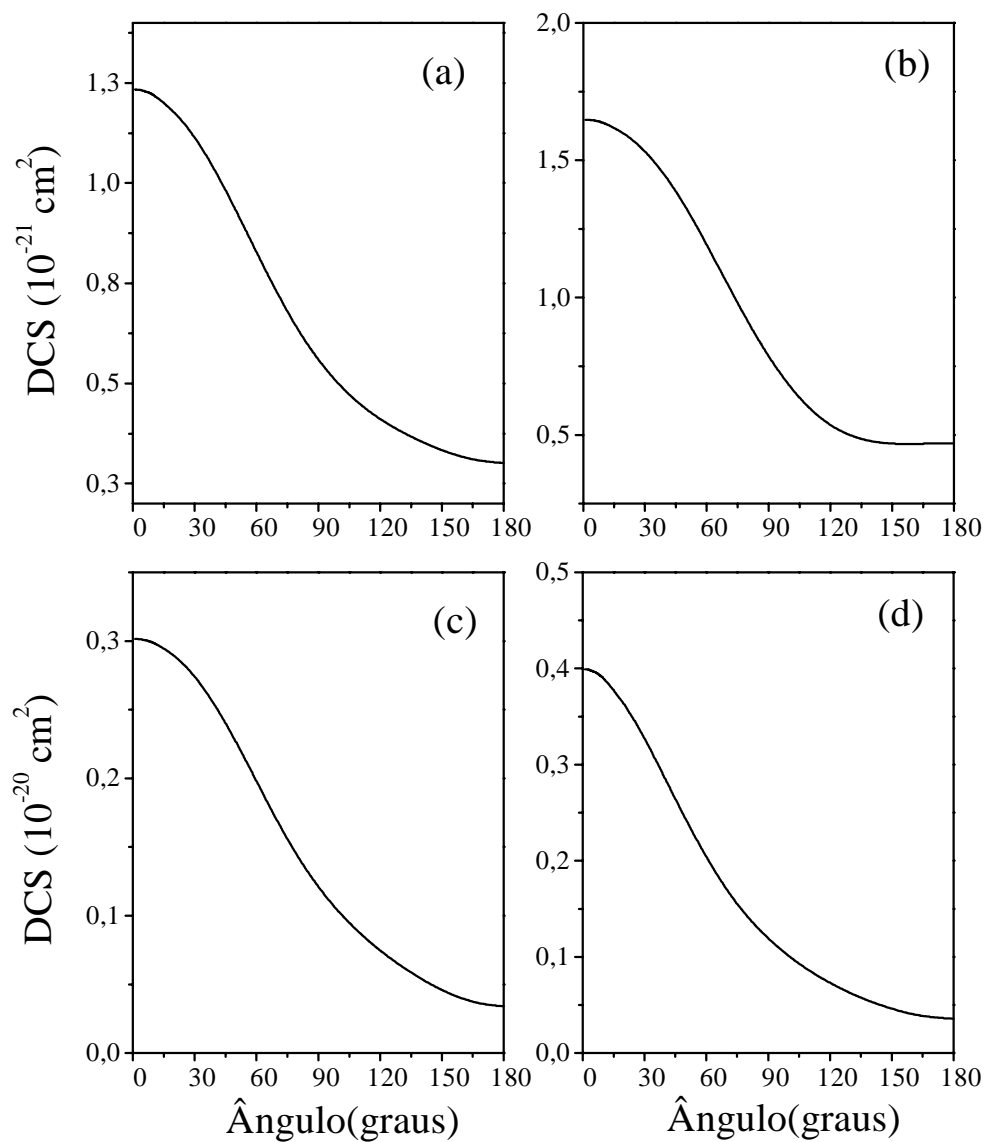


Figura 4.4. DCS para o canal  $1\sigma_g \rightarrow 1\pi_g$  transição Singlete-Singlete, para as energias (a) 302 eV; (b) 310 eV; (c) 315 eV; (d) 320 eV.

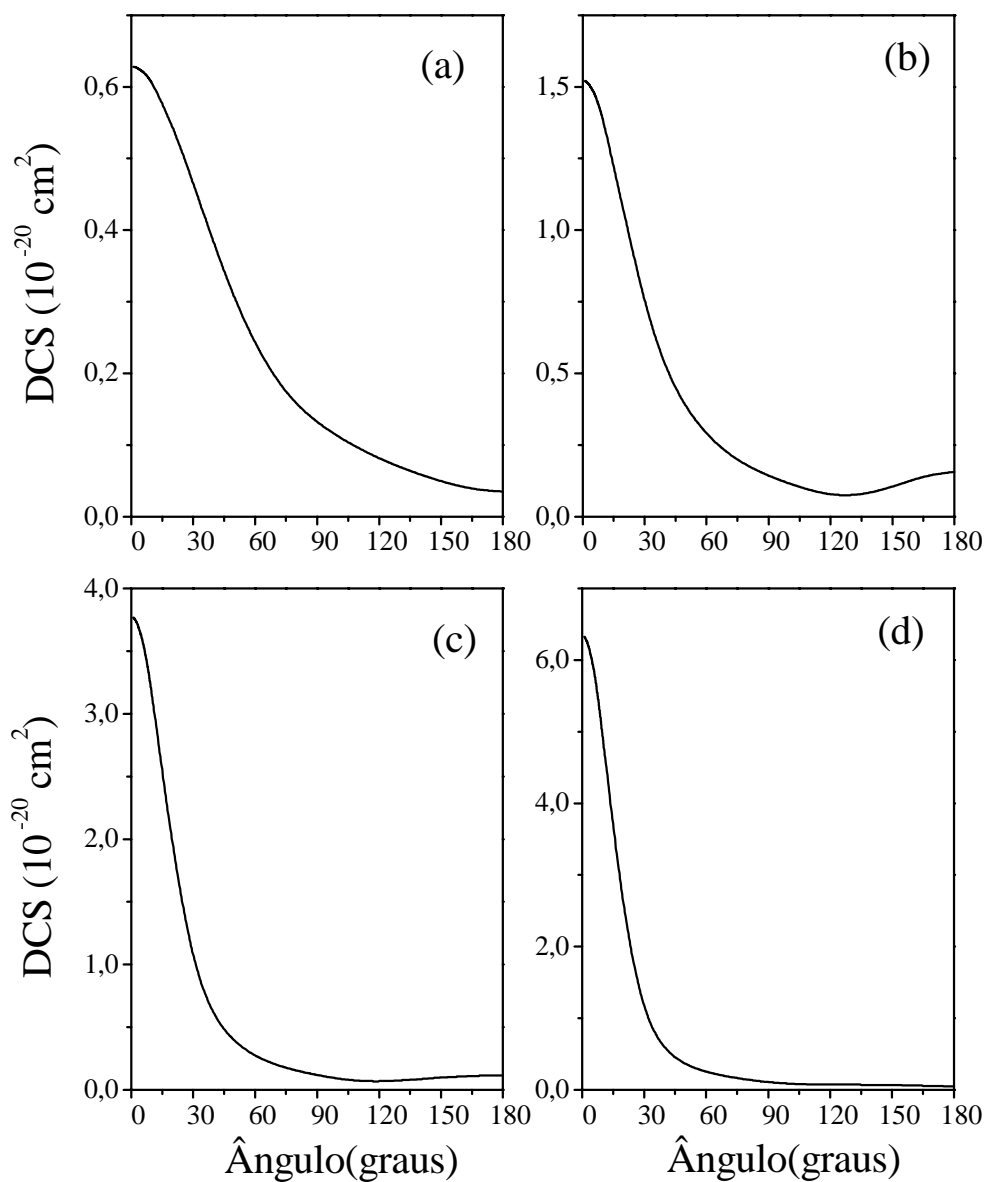


Figura 4.5. DCS para o canal  $1\sigma_g \rightarrow 1\pi_g$  transição Singlete-Singlete, para as energias (a) 350 eV; (b) 400 eV; (c) 500 eV; (d) 600 eV.

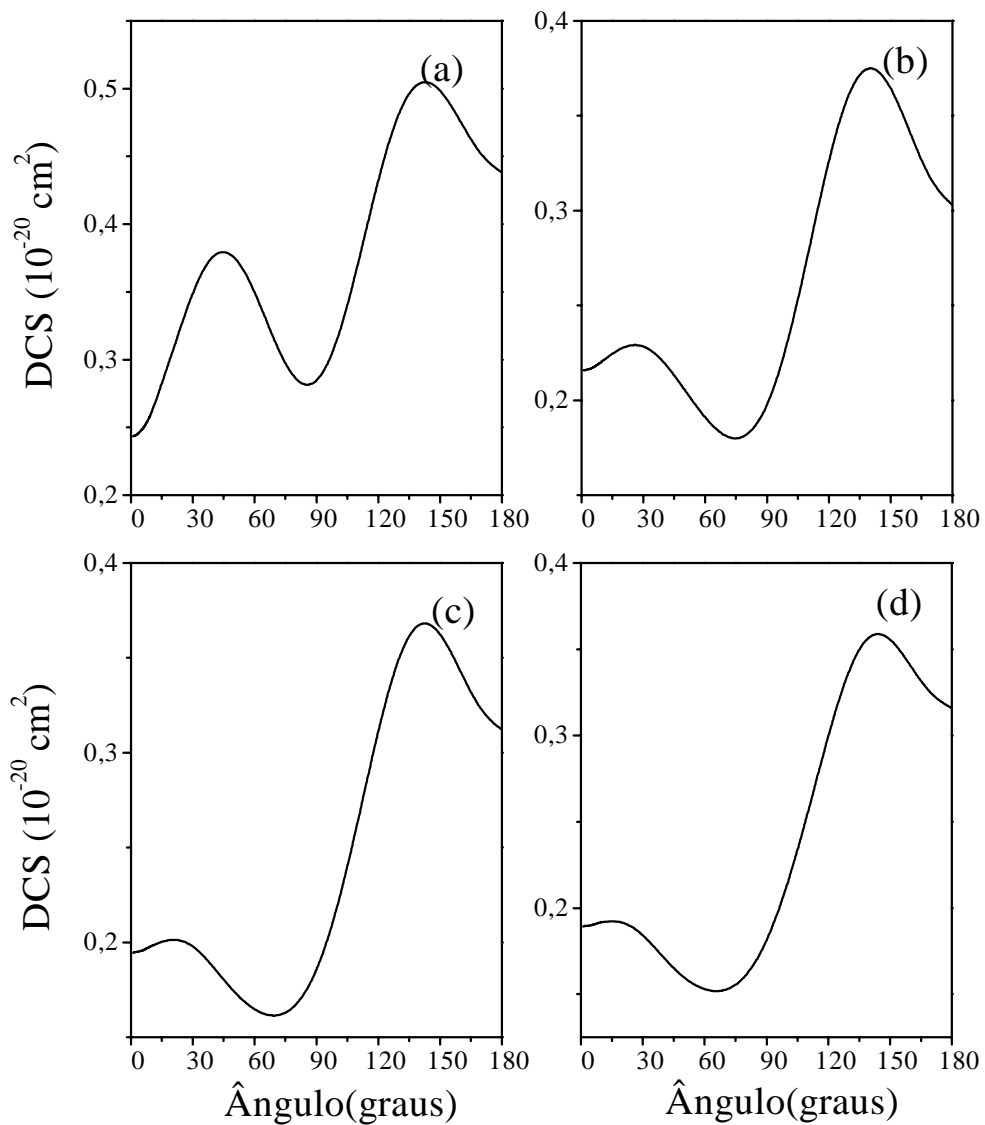


Figura 4.6. DCS para o canal  $1\sigma_g \rightarrow 1\pi_g$  transição Singlete-Tripleto, para as energias (a) 302 eV; (b) 310 eV; (c) 315 eV; (d) 320 eV.

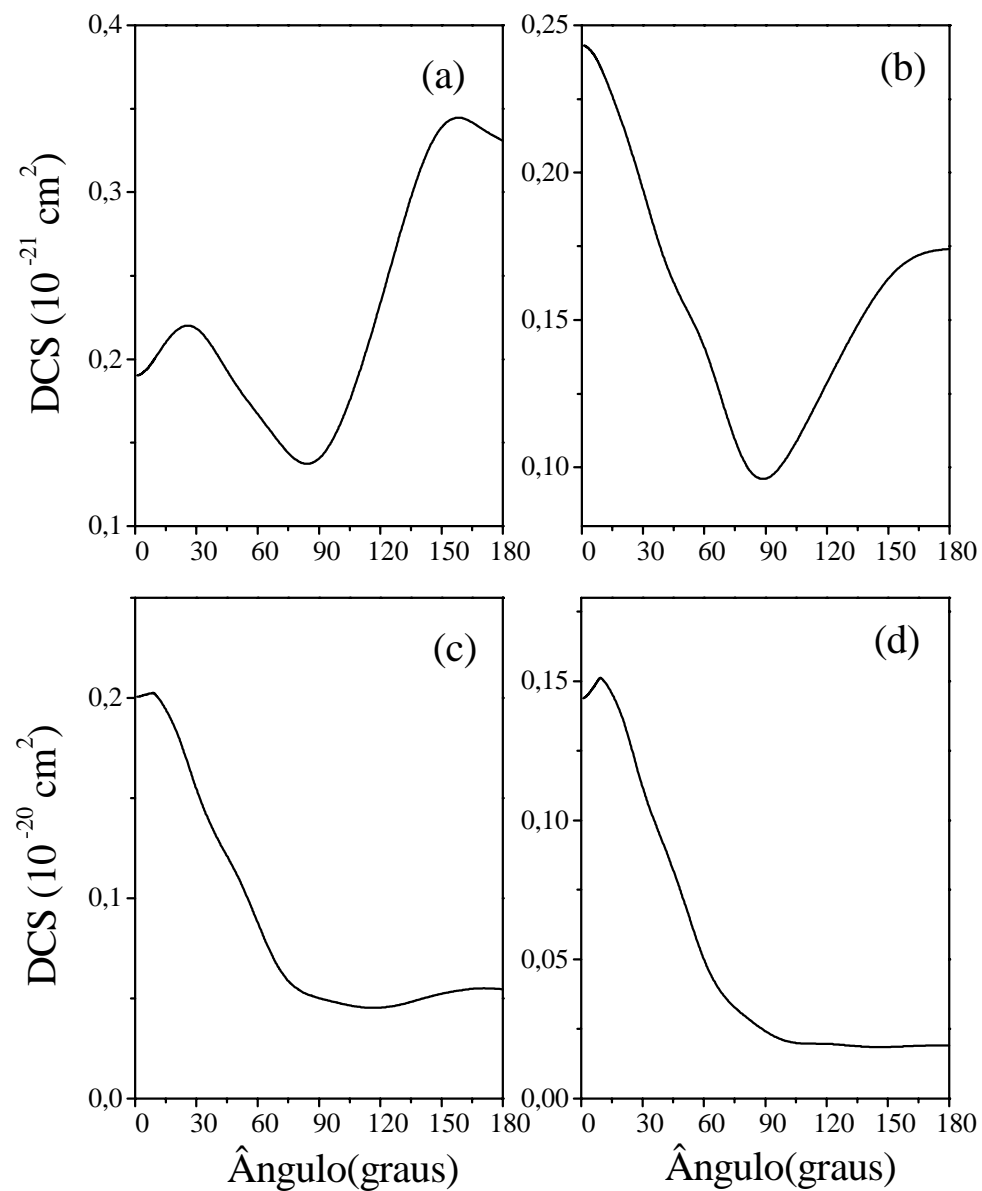


Figura 4.7. DCS para o canal  $1\sigma_g \rightarrow 1\pi_g$  transição Singlete-Tripleto, para as energias (a) 350 eV; (b) 400 eV; (c) 500 eV; (d) 600 eV.

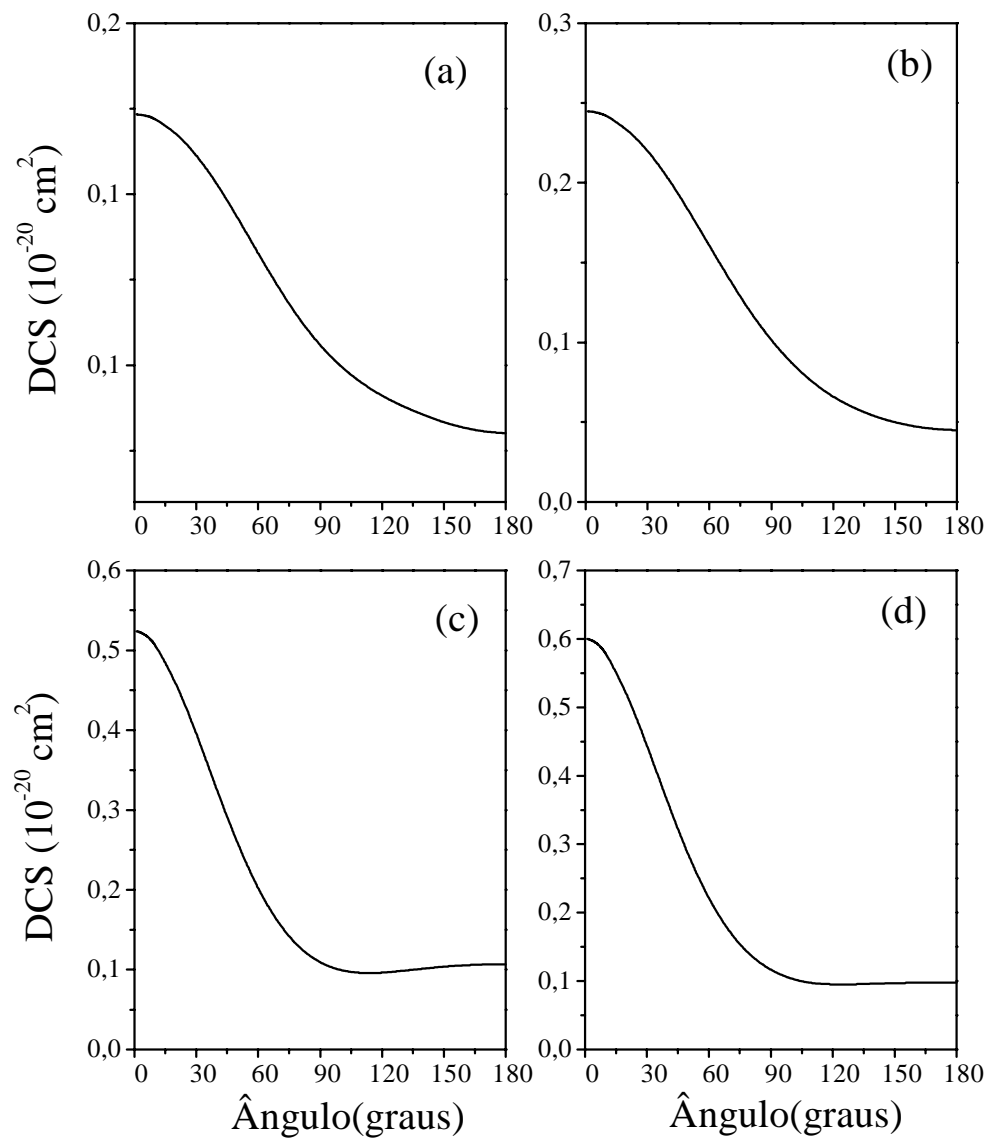


Figura 4.8. DCS para o canal  $1\sigma_u \rightarrow 1\pi_g$  transição Singlete-Singlete, para as energias (a) 302 eV; (b) 310 eV; (c) 315 eV; (d) 320 eV.

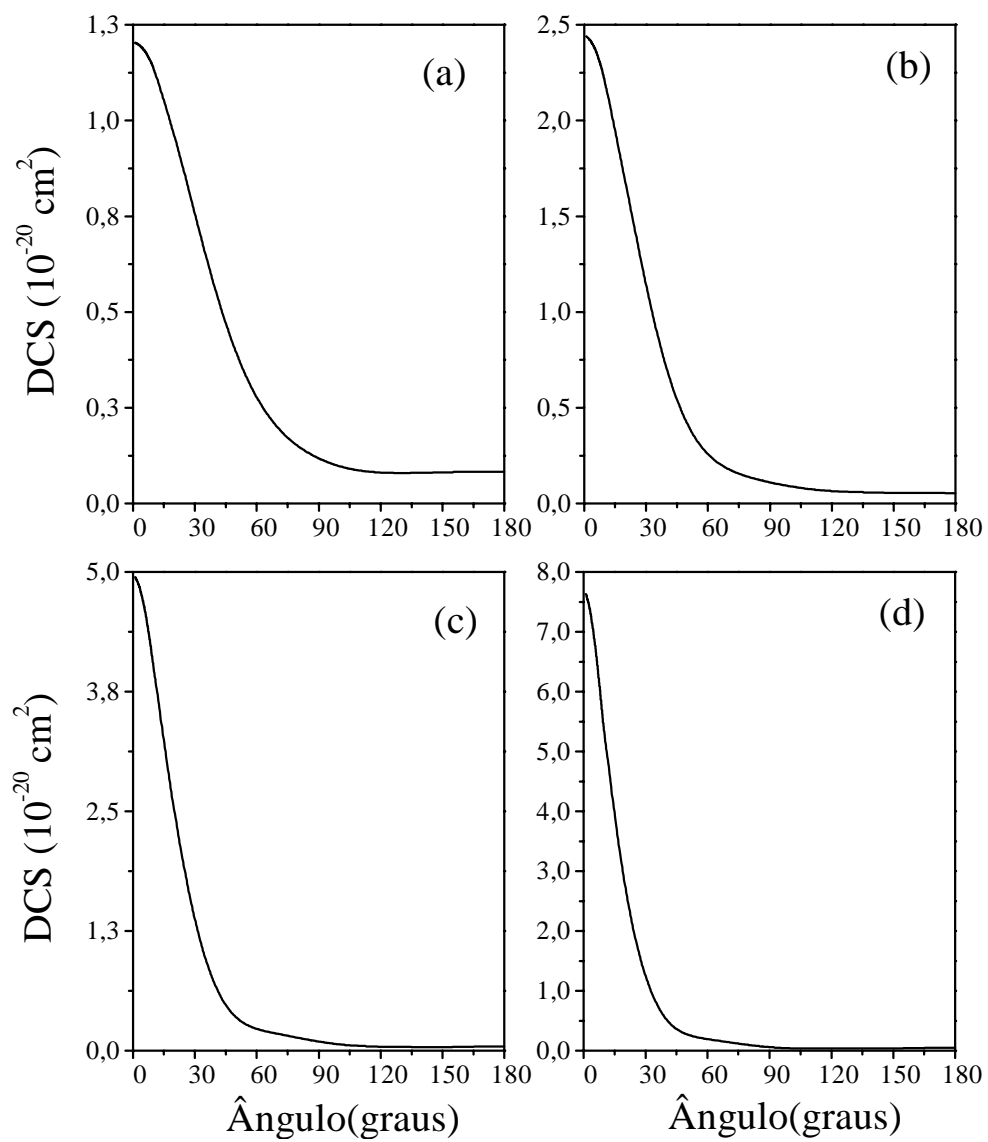


Figura 4.9. DCS para o canal  $1\sigma_u \rightarrow 1\pi_g$  transição Singlete-Singlete, para as energias (a) 350 eV; (b) 400 eV; (c) 500 eV; (d) 600 eV.

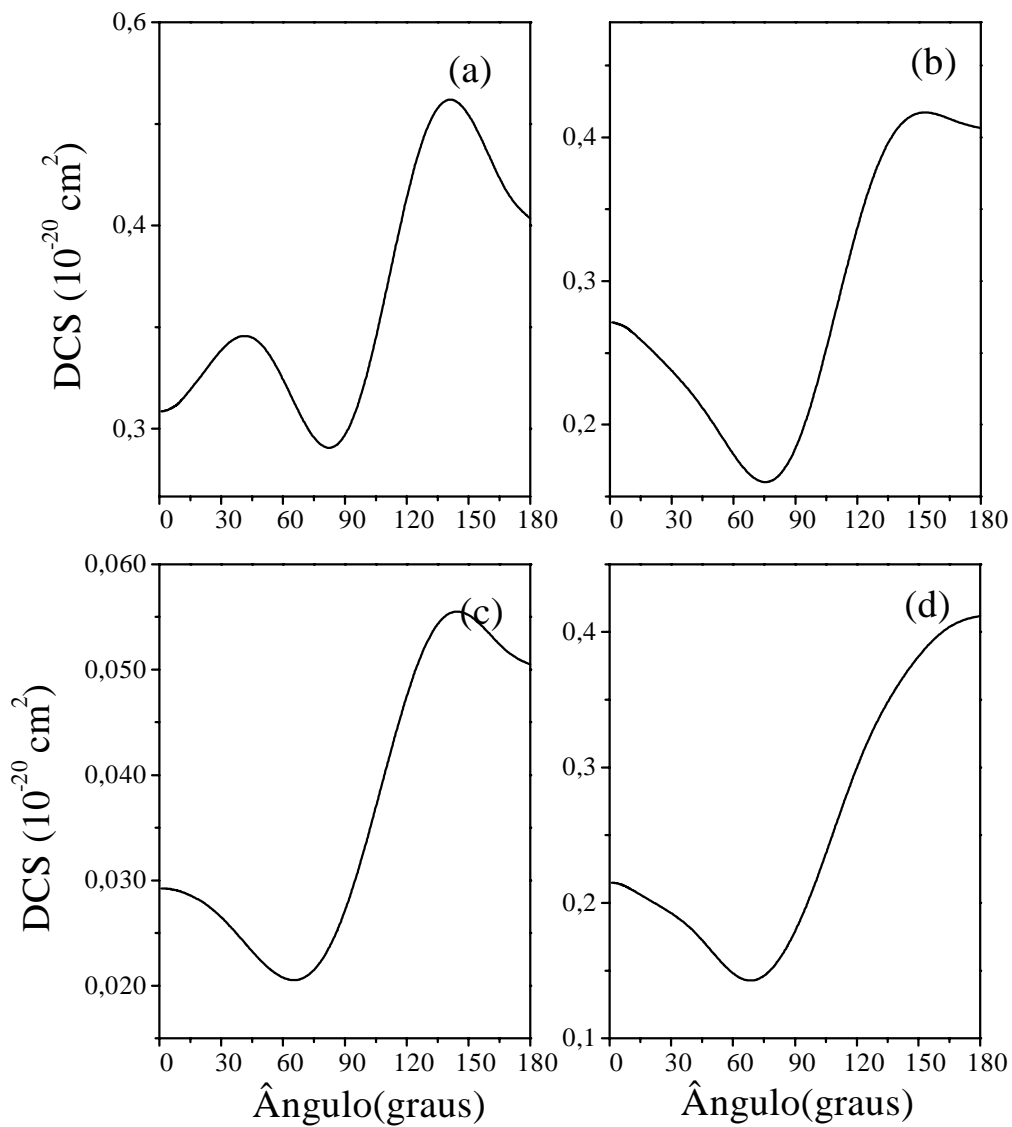


Figura 4.10. DCS para o canal  $1\sigma_u \rightarrow 1\pi_g$  transição Singlete-Tripleto, para as energias (a) 302 eV; (b) 310 eV; (c) 315 eV; (d) 320 eV.



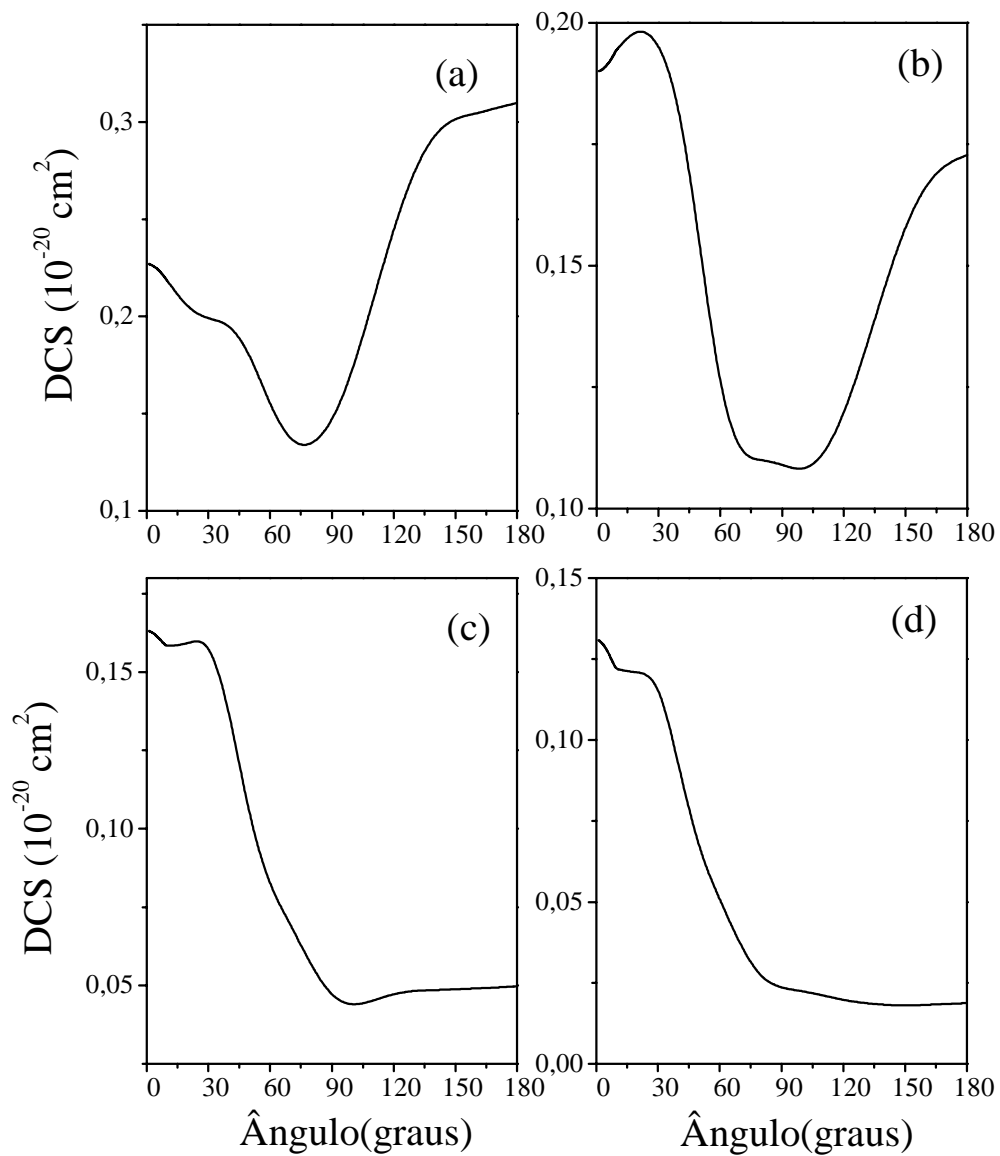


Figura 4.11. DCS para o canal  $1\sigma_u \rightarrow 1\pi_g$  transição Singlete-Tripleto, para as energias (a) 350 eV; (b) 400 eV; (c) 500 eV; (d) 600 eV.

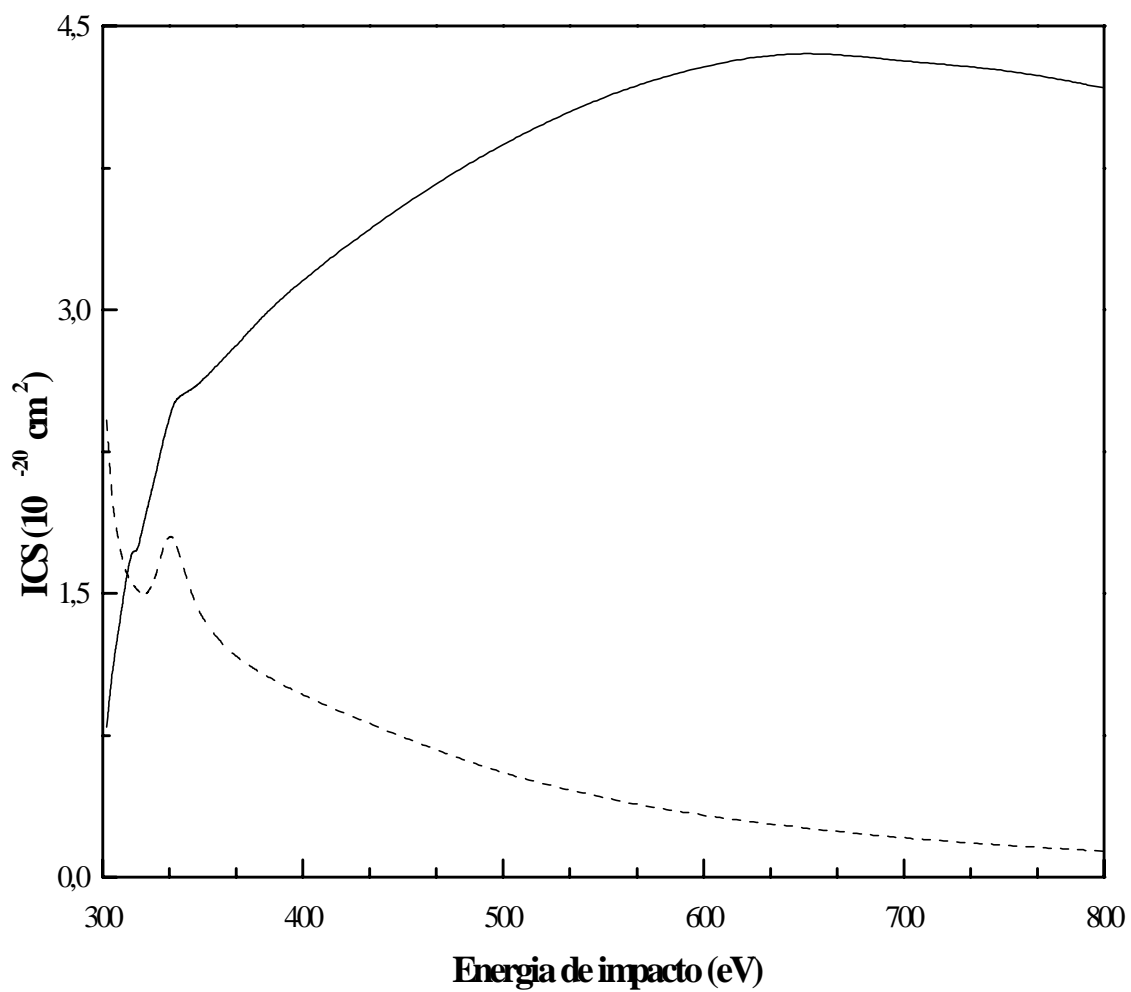


Figura 4.12. Linha cheia: ICS's para excitação Singleto-Singleto para a molécula de  $C_2 H_2$ . Linha tracejada: ICS's para excitação Singleto-Tripleto para a molécula de  $C_2 H_2$   $1\sigma_g \rightarrow 1\pi_g$ .

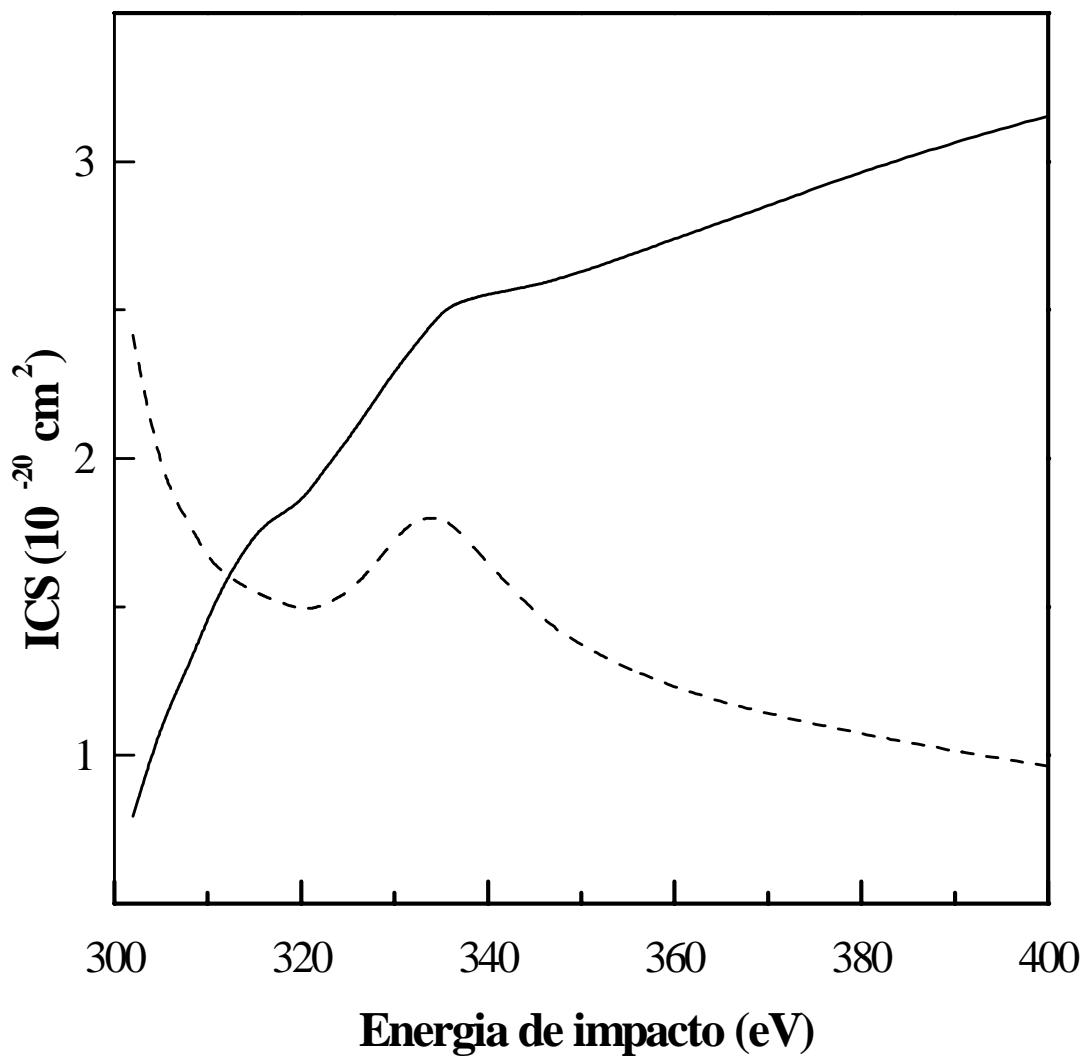


Figura 4.13. Linha cheia: ICS's para excitação Singlete-Singlete para a molécula de  $C_2 H_2$ . Linha tracejada: ICS's para excitação Singlete-Tripleto para a molécula de  $C_2 H_2$   $1\sigma_g \rightarrow 1\pi_g$ .

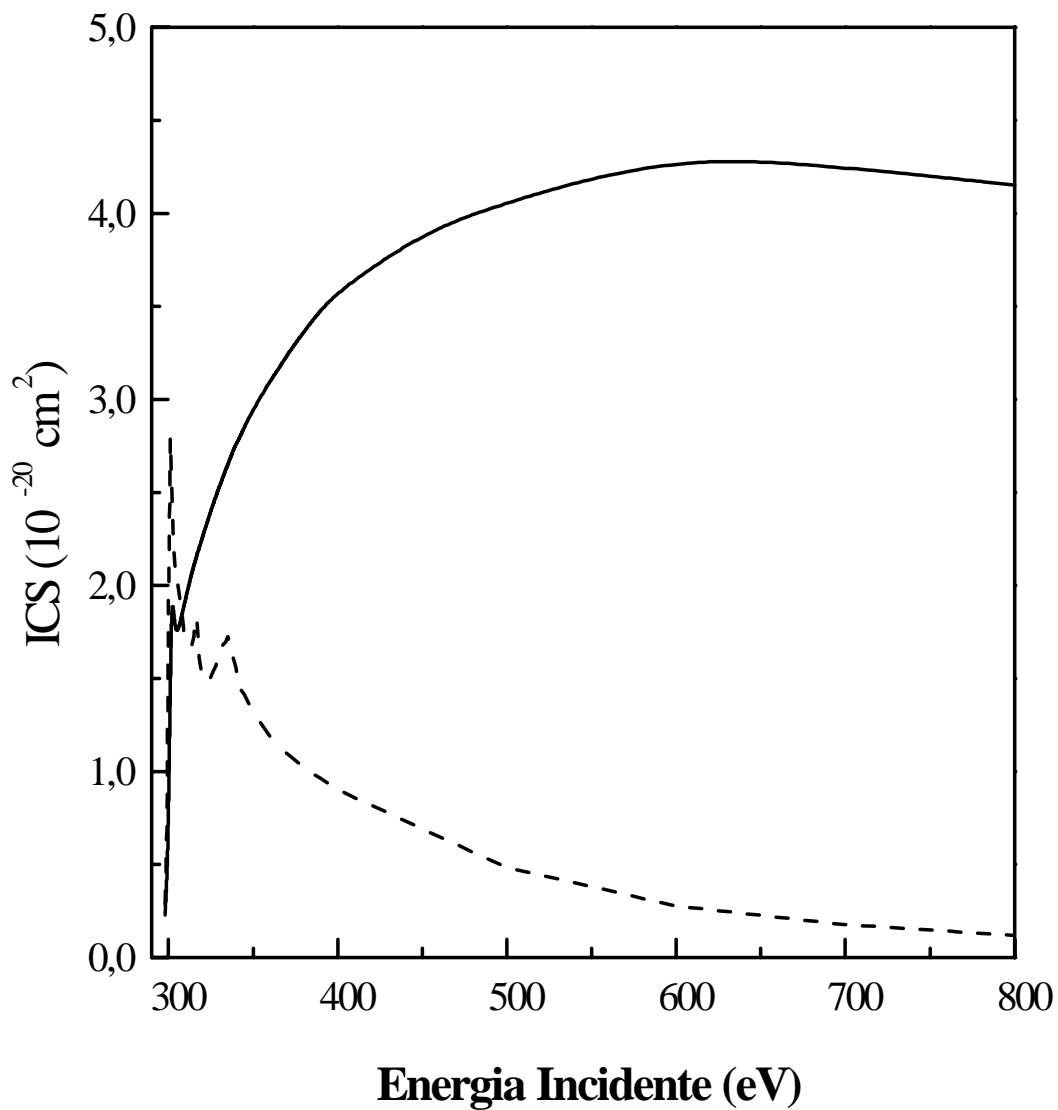


Figura 4.14. ICS para excitação  $1\sigma_u \rightarrow 1\pi_g$  por impacto eletrônico para a molécula de  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Linha cheia: ICS's para excitação Singlet-Singlet. Linha tracejada: ICS's para excitação Singlet-Tripleto.

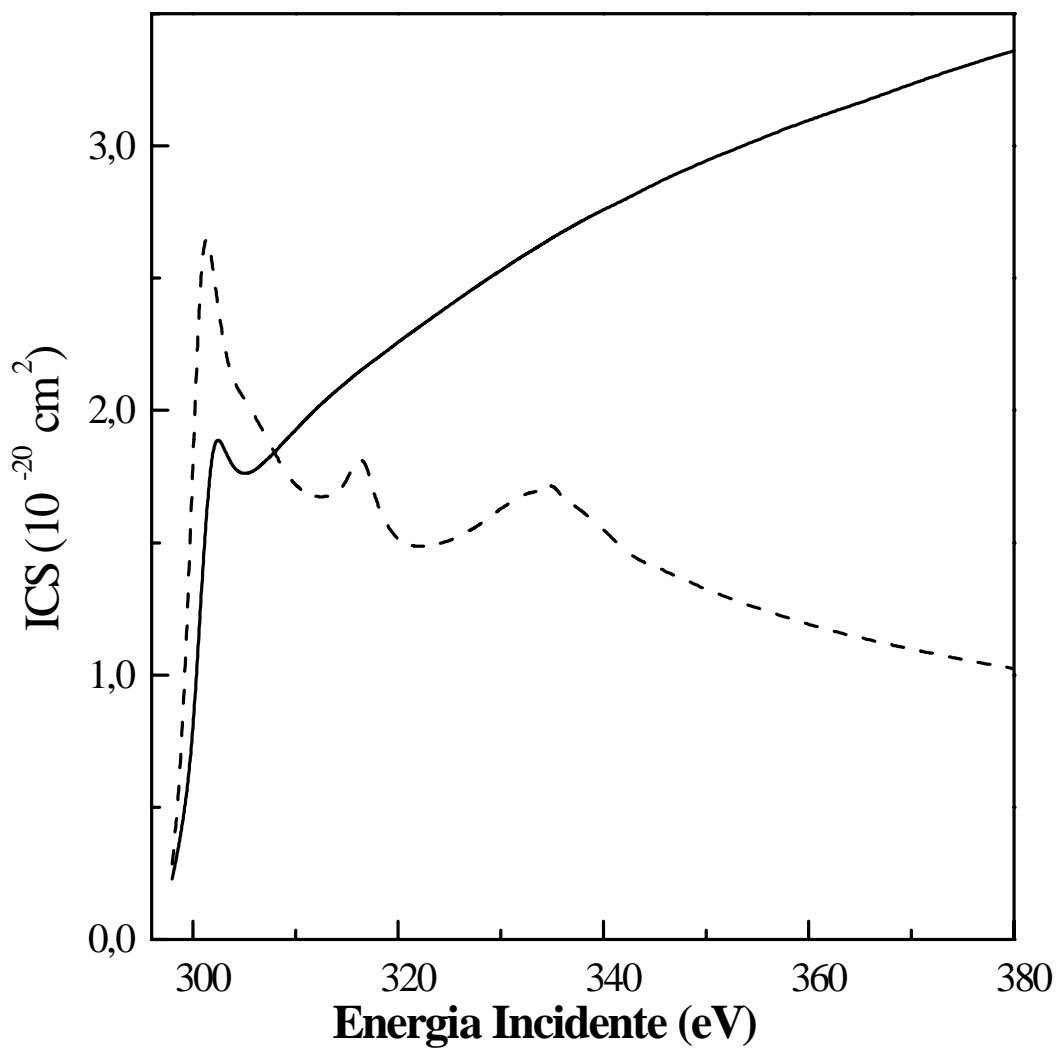


Figura 4.15. ICS para a excitação  $1\sigma_u \rightarrow 1\pi_g$  por impacto eletrônico para a molécula de  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Linha cheia: ICS's para excitação Singlet-Singlet. Linha tracejada: ICS's para excitação Singlet-Tripleto.

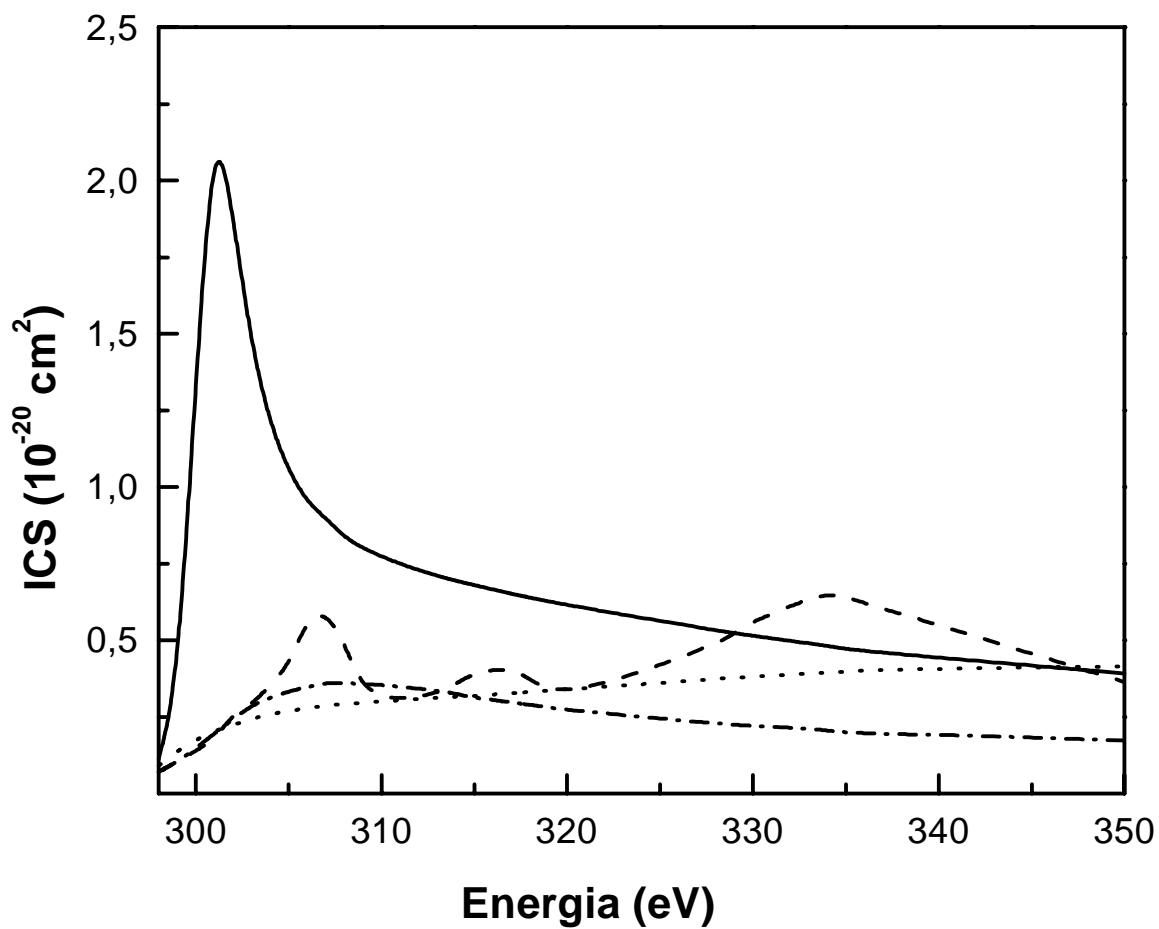


Figura 4.16. Cálculos das ICS's parciais para a transição  $1\sigma_u \rightarrow 1\pi_g$  singleto tripleto. Linha cheia canal  ${}^2\Pi_g$ , Linha tracejada canal  ${}^2\Sigma_u$ , Linha traço-ponto canal  ${}^2\Sigma_g$  e Linha pontilhada canal  ${}^2\Pi_u$ .

## 4.4 Razão entre as seções de choque integrais

Os valores nos quais estamos interessados são as razões, denominadas RI(3:1). Estas razões foram obtidas dividindo-se diretamente as seções de choque integradas sob todos os ângulos de espalhamento, ICS's, que conduzem ao estado final tipo tripleto pelas ICS's que conduzem ao estado final tipo singleto.

Nosso estudo refere-se a excitação  $^1\Sigma_g^+(1\sigma_g) \rightarrow (1\pi_g)^{1,3}\Pi_g$  e  $^1\Sigma_g^+(1\sigma_u) \rightarrow (1\pi_g)^{1,3}\Pi_u$ , e observamos que o comportamento deste processo é comparável ao comportamento de excitações de elétrons presos aos átomos de carbono de algumas moléculas já estudadas pelo grupo *Michelin e col. 2003* [34]. Analisando as razões RI(3:1), para as excitações de elétrons presos à camadas atômicas internas de moléculas que possuam ao menos um átomo de carbono em seus constituintes, pudemos constatar que, longe do limiar de excitação o comportamento das RI (3:1) são bastante similares entre si.

Quando temos uma excitação de um elétron da camada mais interna para uma camada externa, como é o caso da molécula de acetileno  $C_2H_2$  estudada por *Miranda e col. 1993* [9], *A. P. Hitchcock e col 2002* [17], como função da energia incidente, o elétron incidente excita o elétron preso no carbono na camada *1s* para o primeiro orbital vazio, gerando um estado excitado molecular. Dependendo da paridade do spin do elétron removido temos o estado final singleto ou tripleto. Temos que tomar cuidado na análise, pois quando o sistema tenta retornar à configuração inicial, poderá formar uma molécula ionizada.

Para cada estado final Singlete ou Tripleto corresponde uma probabilidade de ocorrer tal excitação e sabemos que tal probabilidade é proporcional a seção de choque. No caso da excitação para um estado final a probabilidade é proporcional a seção de choque de excitação  $\sigma_{exc}^{trip,sing}$  e para o decaimento para um estado iônico final é proporcional a seção de choque de decaimento  $\sigma_{dec}^{trip,sing}$ . A razão entre as intensidades medidas dos decaimentos dos estados excitados tripleto e singlete, para um estado iônico qualquer, é dada por:

$$R(3:1) = \frac{\sigma_{dec}^{trip}}{\sigma_{dec}^{sing}} \quad 4.14$$

visto que as medidas experimentais não são feitas para as seções de choque de excitação, mas sim para as seções de choque de decaimento, de modo que os elétrons coletados foram os ejetados na autoionização, consideramos as taxas de decaimento  $\sigma_{dec}^{trip,sing}$  independente da energia incidente, o que significa dizer que os estados finais não guardam informação sobre a forma com que foram gerados, portanto podemos escrever a razão como:

$$R(3:1) = \frac{\sigma_{exc}^{trip}}{\sigma_{exc}^{sing}} \quad 4.15$$

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

Na figura 4.17 mostramos as RI (3:1) para a molécula de  $C_2H_2$ , observamos que as duas transições apresentam praticamente a mesma forma para energias acima de 350 eV



diferenciando bem pouco para energias menores que 350 eV, onde ocorre algumas oscilações na qual atribuímos possíveis efeitos de ressonância de forma, esta possível ressonância é melhor identificada nos gráficos ICS's, da sessão anterior. Observamos no geral que as razões para as excitações  $^1\Sigma_g^+(1\sigma_g) \rightarrow (1\pi_g)^{1,3}\Pi_g$  e  $^1\Sigma_g^+(1\sigma_u) \rightarrow (1\pi_g)^{1,3}\Pi_u$  seguem um mesmo comportamento para energias longe do limiar de excitação. Próximo do limiar temos poucas oscilações na transição  $^1\Sigma_g^+(1\sigma_u) \rightarrow (1\pi_g)^{1,3}\Pi_u$  e mais oscilações na transição  $^1\Sigma_g^+(1\sigma_g) \rightarrow (1\pi_g)^{1,3}\Pi_g$  o que não caracterizamos como uma ressonância pronunciada.

Na figura 4.18, mostramos as RI (3:1) para as moléculas de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, OCS, CS<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>. Observamos claramente que para energias acima de 350 eV o comportamento das curvas são semelhantes, já para energias menores que 350 eV notamos que existem oscilações na qual atribuímos a possíveis efeitos de ressonância . Em virtude da não existências de dados experimentais do C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, comparamos com as curvas de algumas razões para outras moléculas como OCS, CO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>, CO. E observamos que se formam grupos conforme o número de átomos que constituem a molécula, por exemplo, para moléculas poliatômicas as curvas se agrupam numa região mais abaixo que as triatômicas e estas estão abaixo das diatômicas. Ainda estamos realizando alguns cálculos para concluir claramente qualquer afirmação sobre este comportamento, estamos realizando cálculo para o C<sub>2</sub> e observamos, até este ponto, que a razão obtida RI(3:1) esta também na faixa das poliatômicas com dois átomos de carbono, portanto a relação a princípio deve estar ligada com o número de átomos de carbono. Devem ser feitos mais alguns testes para verificar estas suspeitas, já em andamento pelo grupo.

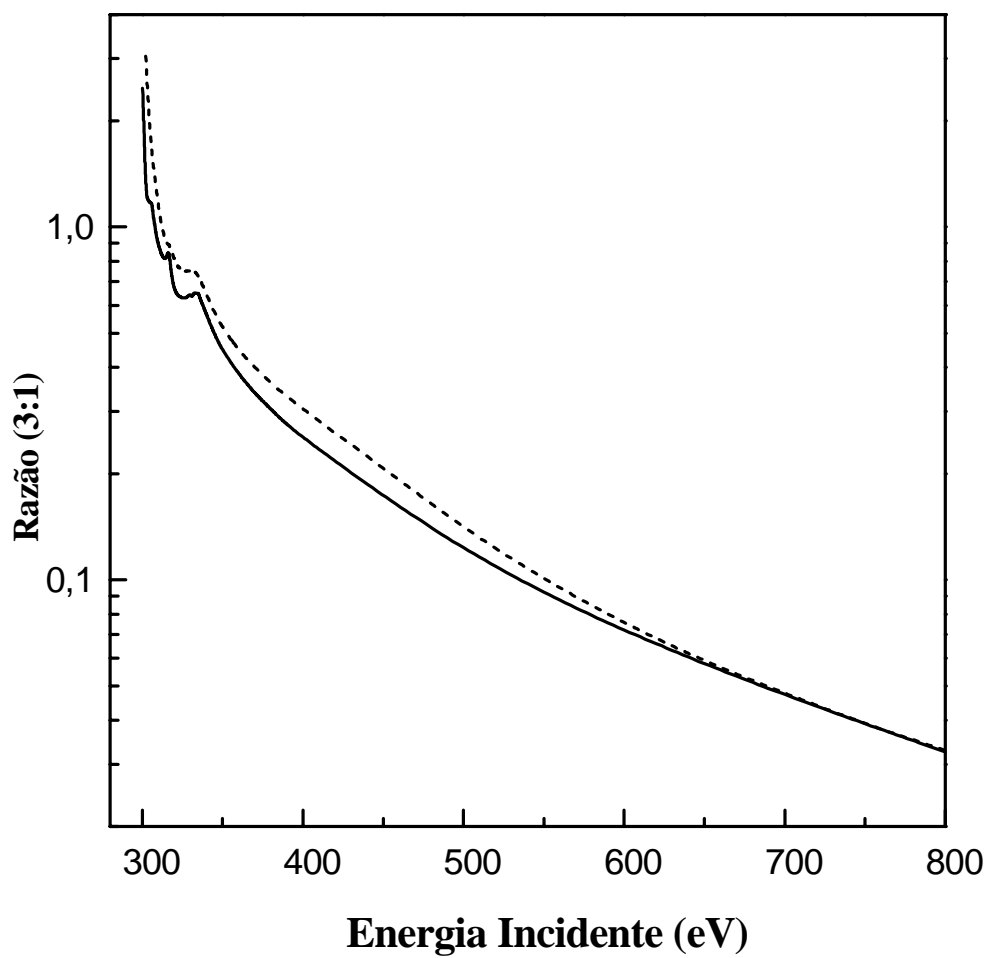


Figura 4.17. Linha sólida, resultado calculado do  $C_2H_2$  para  $1\sigma_g \rightarrow 1\pi_g$ ; Linha Pontilhada, resultado calculado do  $C_2H_2$  para  $1\sigma_u \rightarrow 1\pi_g$ ;

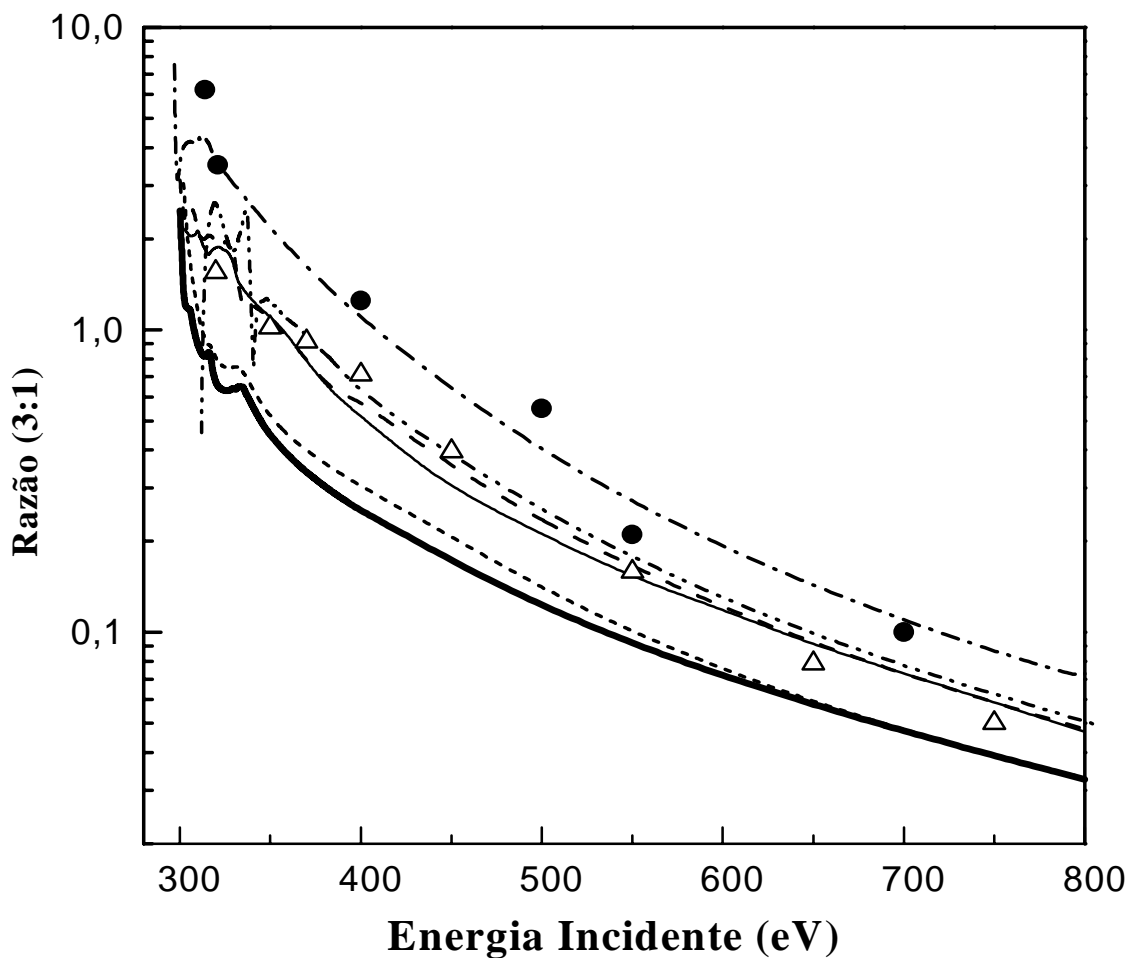


Figura 4.18. Linha sólida espessa, resultado calculado do  $C_2H_2$  para  $1\sigma_g \rightarrow 1\pi_g$ ; Linha sólida delgada, resultado calculado do  $C_2H_2$  para  $1\sigma_u \rightarrow 1\pi_g$ ; Linha traço-ponto, resultado do CO para  $2\sigma \rightarrow 2\pi$ ; Linha traço-dois-pontos, resultado do OCS para  $3\sigma \rightarrow 4\pi$ ; Linha tracejada, resultado do  $CS_2$  para  $2\sigma_g \rightarrow 3\pi_u$ . Linha cheia Pontilhada, resultado do  $CO_2$  para  $2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$ ; Triângulos abertos medidas do  $CO_2$ ; Círculos pretos medidas do CO.

## CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

No presente trabalho, o método da onda distorcida (MOD) foi aplicado para o estudo das seções de choque para a molécula de acetileno  $C_2H_2$ , através de impacto eletrônico para energias variando de 300 eV a 800 eV, isto é, numa faixa de energias intermediárias.

Mais especificamente, calculamos as ICS's e DCS's para as transições eletrônicas  $^1\Sigma_g^+(1\sigma_g) \rightarrow (1\pi_g)^{1,3}\Pi_g$  e  $^1\Sigma_g^+(1\sigma_u) \rightarrow (1\pi_g)^{1,3}\Pi_u$  da molécula de  $C_2H_2$ , por impacto de elétrons na faixa de energias de 300 à 800 eV e calculamos as razões RI(3:1) entre as ICS's que conduzem aos estados finais tripleto e singleto respectivamente.

Até onde pudemos investigar na literatura, não encontramos dados experimentais ou teóricos para as ICS's ou para as RI(3:1) para a molécula de  $C_2H_2$ . Comparamos então as RI (3:1) aqui obtidas, com as RI (3:1) obtidas para outras moléculas *Michelin e col 2003* [34]. Verificamos que o comportamento das RI (3:1) segue um padrão bem definido, próximo do limiar de excitação, surgem oscilações nas ICS's e por consequência nas RI (3:1) para todas moléculas analisadas. Porém à medida que nos deslocamos para energias maiores as curvas obtidas decaem monotonicamente sem oscilações.

De acordo com os gráficos obtidos para as RI (3:1), observamos que as curvas se agrupam conforme o número de átomos presentes na molécula, e não conforme as espécies atômicas presentes, isto para a excitação a partir de camadas eletrônicas presas aos átomos de carbono. Como já mencionamos não encontramos dados para ICS' ou RI(3:1) para a molécula de  $C_2H_2$ , calculamos então o GOS para 1290 eV e comparamos nossos resultados com os dados de *Miranda e col. 1993* [9] e verificamos uma boa concordância entre os dados aqui calculados e os de *Miranda e col. 1993* [9], o que confirma a validade do nosso método. Embora tenhamos usado o método de Hartree-Fock para obter-se as funções de onda do estado fundamental e para as funções de onda dos estados excitados a aproximação dos orbitais virtuais melhorados (IVO), em geral, as seções de choque diferenciais e integrais calculadas pelo MOD concordam qualitativamente bem com os poucos dados experimentais e teóricos disponíveis na literatura. Mesmo usando em nossos cálculos para o GOS uma descrição mais pobre para o alvo, do tipo de Hartree-Fock, corroboram bem com os dados de *Miranda e col. 1993* [9] na qual usa uma descrição mais completa.

Suspeitamos que apesar da nossa descrição ser mais pobre, a utilização das funções de ondas distorcidas para os elétrons espalhados compensa esta deficiência, já que estes autores utilizam funções de onda plana para descrever os elétrons do contínuo.

As perspectivas para futuros trabalhos nesta linha de estudos, envolvendo a excitação eletrônica das moléculas é incluir efeitos de relaxação, correlação e efeitos de localização de buracos. Aplicar este mesmo modelo para estudos excitações a partir de elétrons presos a outros tipos de átomos das moléculas, bem como estender os pacotes computacionais para outras moléculas de simetria não linear.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] C.J. Joachain, “Quantum Collision Theory”, (1975) Amsterdam, North-Holland.
- [2] B.H. Bransden and C. J. Joachain, “Physics of Atoms and Molecules”, (1983) Longman, Londres.
- [3] C.T Claude, D. Bernard and L. Franck, “Quantum Mechanics” , (1973) French
- [4] I.N. Levine, “Quantum Chemistry”, (1970) Allyn and Bocon, Boston
- [5] Ross M. Dichson and Axel D. Becke 1993, *J. Chem. Phys.* **99** 3898
- [6] M. T. Lee, L.M. Brescansin, M. A. Lima , L. E . Machado and E.P. Leal, 1990 *J. Phys. B*, **23** L233.
- [7] T.H. Dunning, *J. Chem. Phys.* (1971) **55** 716
- [8] W. A. Goddard and W. J. Hunt, (1974) *Chem. Phys. Letters* **24** 464.
- [9] M. P. de Miranda, C. E. Bielschowsky, H. M. Boechat Roberty, and G. G. B. de Souza, 1993 *Phys. Rev. A* **49** 2399
- [10] N. T. Rescigno, C. W. McCurdy, V. Mckoy, 1974, *J. Phys. B:* **7** 2396.
- [11] M. T. Lee and V. McKoy, 1982, *J. Phys. B*, **15** 3971.
- [12] M. T. Lee, L. E. Machado, L. M. Brescansin, and G. D. Menezes, 1991 *J. Phys. B* **24** 509.
- [13] F. H. M. Faisal 1970, *J. Phys. B* **3** 635
- [14] M. S. Child, “Molecular Collision Theory” (1974) Dover Publications, Inc. Mineola, New York
- [15] A. W. Fliflet and V. McKoy, 1982, *J Phys. B*, **15** 3971.
- [16] A. R. Edmunds in “ Angular Momentum in Quantum Mechanics”, second edition (New York, 1960).

- [17] A.P. Hitchcock, 2000 *J. of Electron Spectrosc.*, **112** 3039
- [18] Bianconi A, Peterson H, Brown F C and Bachrach R Z 1978 *Phys. Rev. A* **17** 1907
- [19] Choi B H , Poe R T and Sun J C 1979 *Phys. Rev. A* **19** 116
- [20] Bhattacharyya P K and Syamal D K 1985 *Phys. Rev. A* **32** 854
- [21] Lee M-T, Botelho L F C and Freitas L C G 1985 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **18** L638
- [22] Jain A, Tayal S S, Freitas L C G and Lee M-T 1983 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **16** L99
- [23] Czyzak S. L. in “Nebulae and Interstellar Matter”, Eds. Middlehurst B. M. and Allen L.H. (University of Chicago Press, 1969), p.403.
- [24] Biondi M.A. in “Atomic Processes in Planetary Atmospheres” (N.Y. John & Sons, 1979)
- [25] Corney A. in “Atomic and Laser Spectroscopy” (Clarendon Press, Oxford 1977).
- [26] Manos DM and Flamm DL Plasma etching. An Introduction, Eds. Academic Press, (1989).
- [27] Patrick Duffy, S. A. C. Clark, C. E. Brion, Mark E. Casida, D. P. Chong 1992, *Chem. Phys.* **165** 183
- [28] M. T. Lee, L. M. Brescansin, and M. A. P. Lima, 1990, *J. Phys. B* **23** 3859.
- [29] A Kivimäki, M Neeb, B Kempgens, H M Köppe, K Maier and A M Bradshaw 1997, *J. Phys. B*, **30** 4279
- [30] Harrison I and King G C 1986 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **19** L447
- [31] Almeida D P, Dawber G, King G C and Palasthy B 1999 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **32** 3157

- [32] Hitchcock A P 1981 *J. Electron Spectrosc.* **25** 245
- [33] Kroin T, Michelin S E and Lee M-T 2001 *J. Phys. B: At. Mol. Opt Phys.* **34** 1829
- [34] S.E Michelin, T Kroin, A S Falck, E A y Castro, O Pessoa, H L Oliveira and M –T Lee 2003, *J. Phys. B* **36** 1525.
- [35] Harrison I and King G C 1987 *J. Electron Spectrosc.* **43** 155
- [36] Harrison I, King G C and Avaldi L 1988 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **21** 4015
- [37] Kroin T, Michelin S E, Mazon K T, Almeida D P and Lee M-T 1999 *J. Mol. Struct.* **464** 49 (THEOCHEM)
- [38] Kroin T, Michelin S E, Falck A S, Arretche and Lee M-T 2003 *Phys Rev. A* **68** 012701
- [39] Hitchcock A.P, Johnston S., Tyliczszak T., Turci C. C., Barbatti M., Rocha A.B., Bielschowsky C.E. 2002 *J. of electron Spectrosc.* **123** 303