

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Estudo do Efeito da Correlação do Alvo no  
Espalhamento de Elétrons por Moléculas  
Pequenas na Faixa de Energias Baixa  
e Intermediária

Antonio Moreira de Cerqueira Sobrinho

Orientador: Prof. Dr. Lee Mu-Tao

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos, como um dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Física na área de concentração de Física Atômica e Molecular.

São Carlos – SP

Março de 2004

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

S677ee

Cerqueira Sobrinho, Antonio Moreira de.

Estudo do efeito da correlação do alvo no espalhamento de elétrons por moléculas pequenas na faixa de energias baixa e intermediária / Antonio Moreira de Cerqueira Sobrinho. -- São Carlos : UFSCar, 2004.

119 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2004.

1. Espalhamento de elétrons. 2. Seção de choque. 3. Correlação eletrônica. I. Título.

CDD: 539.758 (20<sup>a</sup>)

*Curvas do Rio (Elomar)*

*Vô corrê trecho, vô percurá u'a terra preu pudê trabaiaá  
Prá vê se dêxo essa minha pobre terra vêia discansá  
Foi na Monarca a primeira dirrubada  
Dêrna d'intão é sol é fogo é táí d'inxada*

⋮

*Tá um apêrto, mais qui tempão de Deus no sertão catinguêro  
Vô dá um fora, só dano um pulo agora in Son Palo Triang'Minêro  
É duro môço êsse mosquêro na cozinha  
A corda pura e a cuia sem um grão de farinha*

⋮

*Me ispera, assunta viu  
Sô imbuzêro das bêra do rio  
Conforma num chora mulé  
Eu volto se assim Deus quisé  
Num dêxa o rancho vazio  
Eu volto prá curva do rio.*

*Tocando em Frente (A. Sater e R. Teixeira)*

⋮

*Ando devagar porque já tive pressa e levo esse sorriso  
Porque já chorei demais  
Hoje me sinto mais forte, mais feliz, quem sabe  
Eu só levo a certeza de que muito pouco sei, ou nada sei.*

⋮

<i>Ao meu pai (in memorian) ...</i>	<i>Eterna saudade</i>
<i>A minha mãe, com carinho ...</i>	<i>Eterna presença</i>
<i>A Isaura, com paixão ...</i>	<i>Eterna paciência</i>
<i>A filhona Maisa, com amor ...</i>	<i>Eterna sabedoria</i>
<i>E a gatinha Marta, com amor ...</i>	<i>Eterna ternura</i>

# Agradecimentos

Ao Prof. Lee pela orientação e pela confiança que transmitiu, principalmente nos momentos mais difíceis (que não foram poucos);

Ao Prof. Luiz Eugenio e a Regina pela atenção. Ao Prof. Milton Fujimoto pelas discussões e ao Prof. José David pelas sugestões na monografia da qualificação;

A todos os colegas da pós e do DF-UFSCar, em particular ao grande companheiro e roqueiro Carlos. A Pablo, pelo apoio inicial;

Aos colegas do laboratório de espalhamento, Profa. Ione, Ivana, Prashant, Gustavo, Kahio e Marcelo. Em especial a Paulo pela presença amiga e sincera;

Aos baianos: Edmar, pelo verdadeiro espírito de coleguismo, Rosália, Vitor (o pescador) e Felipe (o compositor), por me fazerem sentir em casa, Ricardo e Silvana pelos momentos de descontração e ao grande Rabelo;

Ao Departamento de Física do Estado Sólido/IFUFBa no grande esforço pela minha qualificação. A Luiz Malbouisson e a Ademir Santana pelo contínuo encorajamento;

A UFBA e a CAPES/PICDT pelo apoio financeiro.

Em especial:

A todos os nossos familiares (são muitos para enumerar), que sempre estiveram presentes, mesmo à distância. Em especial a “Lili de Ogum”, pela fé;

Aos nossos vizinhos da Madureira de Pinho pela força, em particular a César, Mirinha, Carlos, Gracinha, Célia, Graça, Paulo, Sandra, Pedro, Ivana, Zé, Cremilda, Tonhão, Alíria, Luciano, Tina, Uziel, Izabela, Nilton, Socorro, Déu, D. Teresa e aos demais, que nesses quatro anos de afastamento, ampararam minha família nos momentos mais necessitados;

Aos novos e significativos amigos e amigas São Carlenses, de muitas horas de discussões filosóficas, literárias, musicais, pesqueiras, culinárias, esportivas e “outras”;

E por fim, agradeço aos “Orixás”, aos “Espíritos Iluminados” e a todos os “Santos” que me deram força para resistir e sobreviver às muitas correntes contrárias e ocultas surgidas pelas curvas do rio e esperança para sair tocando em frente.

*“Nada é tão perigoso que a certeza de ter razão. É preciso idolatrar a dúvida”. (A. Abujamra)*

# Índice

<b>Resumo</b> . . . . .	<b>v</b>
<b>Abstract</b> . . . . .	<b>vi</b>
<b>1 Introdução</b> . . . . .	<b>1</b>
<b>2 Espalhamento Elétron-Molécula</b> . . . . .	<b>4</b>
2.1 Introdução . . . . .	4
2.2 Formulação Teórica . . . . .	5
2.2.1 Problema geral . . . . .	5
2.2.2 Sistemas de referência e unidades . . . . .	8
2.3 Espalhamento por Potencial . . . . .	9
2.3.1 Equações de Lippmann-Schwinger . . . . .	11
2.3.2 Método variacional iterativo de Schwinger . . . . .	13
2.3.3 Expansão em ondas parciais . . . . .	14
2.4 Problema de Canais Acoplados . . . . .	17
2.4.1 Expansão em estados acoplados . . . . .	18
2.4.2 O potencial ótico . . . . .	20
2.4.3 Aproximação em ondas distorcidas . . . . .	24
2.4.4 Seção de choque diferencial . . . . .	25
2.5 Descrição da Molécula . . . . .	27
2.5.1 Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	27
2.5.2 O método variacional . . . . .	27
2.5.3 Método Hartree-Fock . . . . .	28
2.5.4 Método de interação de configurações . . . . .	31
2.5.5 Orbitais naturais . . . . .	33
<b>3 Resultados e Discussão</b> . . . . .	<b>36</b>
3.1 A Molécula Óxido Nitroso ( $N_2O$ ) . . . . .	36
3.1.1 A função de onda molecular . . . . .	37
3.1.2 A colisão $e^-N_2O$ . . . . .	38
3.1.3 Seção de choque integral e de transferência de momento . . . . .	39
3.1.4 Discussão da seção de choque integral e de transferência de momento . . . . .	41
3.1.5 Seção de choque diferencial elástica . . . . .	44
3.1.6 Discussão sobre a seção de choque diferencial elástica . . . . .	55

3.2	A Molécula Dióxido de Carbono (CO <sub>2</sub> )	55
3.2.1	A função de onda molecular	56
3.2.2	A colisão e <sup>-</sup> -CO <sub>2</sub>	57
3.2.3	Seção de choque integral e de transferência de momento	58
3.2.4	Discussão da seção de choque integral e de transferência de momento	60
3.2.5	Seção de choque diferencial elástica	63
3.2.6	Discussão sobre a seção de choque diferencial elástica	73
3.3	A Molécula Monossulfeto de Carbono (CS)	73
3.3.1	A função de onda molecular	74
3.3.2	A colisão e <sup>-</sup> -CS	75
3.3.3	Seção de choque integral e de transferência de momento	76
3.3.4	Discussão da seção de choque integral e de transferência de momento	78
3.3.5	Seção de choque diferencial elástica	80
3.3.6	Discussão sobre a seção de choque diferencial elástica	91
3.4	A Molécula Monossulfeto de Silício (SiS)	92
3.4.1	A função de onda molecular	92
3.4.2	A colisão e <sup>-</sup> -SiS	94
3.4.3	Seção de choque integral e de transferência de momento	95
3.4.4	Discussão da seção de choque integral e de transferência de momento	98
3.4.5	Seção de choque diferencial elástica	100
3.4.6	Discussão sobre a seção de choque diferencial elástica	108
<b>4</b>	<b>Conclusões e Perspectivas</b>	<b>109</b>
<b>Apêndice A</b>	<b>O Potencial de Troca</b>	<b>111</b>
<b>Referências</b>		<b>113</b>

# Resumo

Neste trabalho, efetuamos uma investigação teórica sobre a influência da correlação eletrônica do alvo no espalhamento elástico de elétrons por moléculas. Determinamos as seções de choque diferenciais, integrais e de transferência de momento no espalhamento elástico de elétrons pelas moléculas óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), na faixa de energia baixa (0,1-20 eV), e monossulfeto de enxofre (CS) e monossulfeto de silício (SiS), na faixa de energia baixa e intermediária (0,1-500 eV). Para isso, as moléculas alvo são tratadas ao nível de Hartree-Fock-Roothaan (HFR) e interação de configurações com excitações simples e dupla (SDCI) utilizando os orbitais naturais. A dinâmica da interação elétron-molécula é descrita por um potencial ótico complexo composto por contribuições de estático, de troca e de correlação-polarização e, no caso das colisões  $e^-$ -CS e  $e^-$ -SiS, acrescentamos a contribuição de absorção, como a parte imaginária do potencial ótico, para descrever a influência de canais inelásticos nas energias mais altas. O método variacional iterativo de Schwinger (SVIM) combinado com a aproximação em ondas distorcidas (DWA) é aplicado para calcular as amplitudes de espalhamentos. Os resultados para as seções de choque, com funções HFR e SDCI são apresentados para comparação, para todas as moléculas estudadas, juntamente com outros resultados teóricos e/ou experimentais disponíveis na literatura.

# Abstract

In this present work, we have carried out a theoretical investigation on the influence of the target electronic correlation on electron elastic scattering by molecules. Calculated differential, integral and momentum-transfer cross sections on electron elastic scattering by nitrous oxide ( $\text{N}_2\text{O}$ ) and carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ), in low energy range (0.1-20 eV), and carbon monosulfide (CS) and silicon monosulfide (SiS), in low and intermediate energy range (0.1-500 eV) are reported. In this study target wave functions at the Hartree-Fock-Roothaan (HFR) and with single-double excitation configuration interaction (SDCI) levels were calculated. The dynamics of electron-molecule interaction is described by a complex optical potential formed by static, of exchange and correlation-polarization contributions, and for  $e^-$ -CS and  $e^-$ -SiS collisions, we include also the absorption contribution, as the imaginary part of optical potential, to account for the influence of inelastic channels at higher energies. The Schwinger variational iterative method (SVIM) combined with distorted-wave approximation is applied to calculate the scattering amplitudes. The results of cross sections, calculated for both HFR and SDCI functions are presented and compared, along with experimental and/or other theoretical results available in the literature.

## Capítulo I

# Introdução

A interação de elétrons com átomos e moléculas é um tema de investigação dos mais antigos na área de física atômica e molecular. Apesar disso, houve recentemente um grande aumento no interesse em estudos de espalhamento de elétrons por moléculas. Este interesse é devido principalmente a importância de seções de choque que resultam dessas colisões em várias aplicações práticas tais como modelamento de plasmas [1,2] utilizado em indústrias microeletrônicas de semicondutores, estudos de química ambiental [3], astrofísica [4], lasers [5], etc. O conhecimento de diversas seções de choque resultante de colisões entre elétrons com moléculas é importante para otimização de reatores e também no balanceamento de matéria e energia em diversos ambientes atmosféricos e planetários.

Valores experimentais de seções de choque de interação de elétrons com moléculas relevantes nesses processos são em geral escassos. Por exemplo, entre moléculas aplicadas atualmente nas indústrias microeletrônicas apenas  $\text{SiH}_4$  [6] e  $\text{CF}_4$  [7] apresentam uma literatura razoável sobre as seções de choque elástica, total e de ionização por impacto de elétrons em faixa limitada de energia. A situação é muito melhor com relação às moléculas de interesse nos estudos atmosféricos [8,9]. Existe uma literatura extensa de medidas de seções de choque para uma variedade de moléculas como  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , etc, como pode ser observada nas referências [10,11]. Recentemente, as seções de choque elásticas das moléculas  $\text{N}_2\text{O}$  [12] e  $\text{OCS}$  [13] também foram medidas.

Em relação aos estudos teóricos de interações de elétrons com moléculas poliatômicas, a situação atual é certamente muito melhor em comparação com a década passada. Este avanço nos estudos teóricos foi impulsionado principalmente pelo barateamento de computadores que ocorreu nos últimos anos. Por exemplo, vários formalismos teóricos de natureza multicanal [14-20], que foram desenvolvidos desde 1985, já mostram capacidades de calcular seções de choque de espalhamento elástico de

elétrons por moléculas como  $\text{CCl}_4$  [21] e benzeno [22]. Por outro lado, vários métodos que utilizam um potencial efetivo de interação, o potencial ótico para descrever a dinâmica de interação elétron-molécula, foram aplicados para espalhamento elástico de elétrons por moléculas na faixa de energia acima de 10 eV. Por exemplo, o nosso grupo aplicou recentemente com sucesso a versão iterativo do método variacional de Schwinger combinado com o método de ondas-distorcidas para cálculos de seções de choque de espalhamento de elétrons por  $\text{N}_2$  [23],  $\text{O}_2$  [24],  $\text{CO}_2$  [25],  $\text{CS}_2$  [26] e  $\text{CH}_4$  [27] na faixa de energia até 500 eV. Nos últimos dois anos iniciamos a aplicação deste modelo no estudo de radicais livres CH [28], SiH e SiF [29], na faixa de energia de 1 a 500 eV, com o intuito de suprir a falta de dados experimentais na literatura, uma vez que estes radicais são altamente reagentes dificultando a produção de feixes estáveis para realização dos experimentos. Entretanto, nas energias abaixo de 10 eV, são observadas discrepâncias quantitativas e às vezes até qualitativas entre as seções de choque calculadas e as medidas. Acreditamos que estas discrepâncias podem ser atribuídas ao efeito de correlação eletrônica do alvo, não levado em consideração nos estudos teóricos, pois o potencial de interação elétron-molécula formado por contribuições de estático, de troca, de correlação-polarização e de absorção são em geral derivados diretamente da função de onda do tipo Hartree-Fock do alvo. Embora este efeito não afeta significativamente o espalhamento de elétrons nas energias acima de 10 eV, ele pode ser muito importante nas menores energias.

Neste trabalho, efetuamos uma investigação teórica sobre a influência da correlação eletrônica do alvo no estudo do espalhamento elástico de elétron por moléculas. Os espalhamentos dos elétrons pelas moléculas óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) foram estudados numa faixa de baixa energia do elétron incidente (0,1 a 20 eV) e os espalhamentos dos elétrons pelas moléculas monossulfeto de carbono (CS) e monossulfeto de silício (SiS) foram estudados numa faixa de energia baixa e intermediária (0,1 a 500 eV).

Para isso, calculamos as diversas seções de choque diferenciais (SCDE), as seções de choque integral (SCI) e de transferência de momento (SCTM) das colisões elásticas  $e^- - \text{N}_2\text{O}$ ,  $e^- - \text{CO}_2$ ,  $e^- - \text{CS}$  e  $e^- - \text{SiS}$ . Realizamos estes cálculos com o uso de duas funções de onda para descrever as moléculas alvo, obtidas pelo pacote de programas computacionais GAMESS<sup>1</sup> [30]. A função de onda Hartree-Fock-Roothaan (HFR) e a função de onda interação de configurações com excitações simples e duplas (SDCI)<sup>2</sup> foram utilizadas para descrever a dinâmica da interação elétron-molécula derivando um

---

<sup>1</sup> General Atomic and Molecular Electronic Structure System

<sup>2</sup> do inglês: singly and doubly excited configuration interaction

potencial ótico complexo [23,31], composto por contribuições de estático, de troca e de correlação-polarização, compondo a parte real do potencial. A contribuição de estático foi obtida exatamente usando ambas as funções de onda HF e SDCI. A contribuição de troca, para a função HF foi calculada exatamente e para a função SDCI foi aproximado para o nível HF. Para as contribuições da correlação-polarização foi utilizado um potencial modelo de parâmetro livre introduzido por Padial & Norcross [32].

Nas colisões  $e^-$ -CS e  $e^-$ -SiS, como calculamos as seções de choque para energias acima de 20 eV, foi introduzido o efeito de absorção, através da parte imaginária do potencial ótico, utilizando um potencial modelo de absorção, uma versão modificada do modelo de espalhamento quase livre, versão 3 de Staszewska *et al.* [33].

O método variacional iterativo de Schwinger (SVIM)<sup>1</sup> [34-37] combinado com a aproximação de onda distorcida (DWA)<sup>2</sup> [38-40] é aplicado para calcular as amplitudes de espalhamento e conseqüentemente as seções de choque.

---

<sup>1</sup> do inglês: Schwinger variational iterative method

<sup>2</sup> do inglês: distorted-wave approximation

# Espalhamento Elétron-Molécula

## 2.1 Introdução

Um experimento típico de colisão entre duas partículas, é ilustrado na Fig. 2.1. Um feixe de projéteis (A), bem colimado e (quase) monoenergético, é dirigido ao alvo. O feixe incidente não deve ser muito intenso – de modo que a interação entre as partículas projéteis possa ser desprezada – nem muito fraca, para que um número razoável de eventos durante o experimento possa ser observado.

Um feixe formado por grande número de espalhadores B, dirigido perpendicularmente ao feixe de projéteis A, se encontram na região da colisão. No estudo, considera-se apenas uma colisão entre uma partícula incidente A e um espalhador B do alvo de cada vez. Na referência do laboratório, a direção do feixe do projétil é paralelo ao eixo  $z$  do sistema de coordenadas.

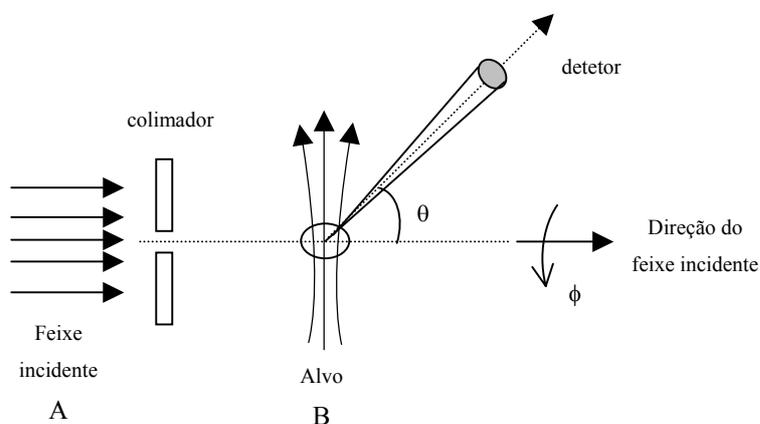
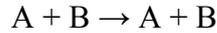


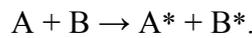
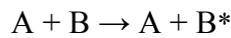
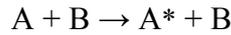
Figura 2.1: Esquema de um processo de colisão

Após a colisão, o detetor localizado num determinado ângulo  $(\theta, \phi)$  registra as partículas (A) espalhadas, que são resultantes dos vários processos de espalhamento que podem ocorrer [41]:

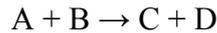
1) *Espalhamento elástico* – as duas partículas A e B são simplesmente espalhadas sem alterar as suas estruturas internas:



2) *Espalhamento inelástico* – há alteração no estado quântico interno de pelo menos uma das partículas:



3) *Reacional* – quando os produtos de colisão são quimicamente diferentes das partículas antes da colisão. Por exemplo:



Cada modo possível de fragmentação do sistema composto (A+B) durante a colisão, define um canal de espalhamento [41]. Um *canal é aberto* se a colisão correspondente satisfaz as leis de conservação (conservação de energia, conservação da carga, etc). Não satisfizer as leis de conservação, o canal de espalhamento é chamado de *canal fechado*.

## 2.2 Formulação Teórica

### 2.2.1 Problema geral

A evolução temporal da função de onda de um sistema de muitas partículas, com spin, num instante  $t$ , na mecânica quântica não-relativística, é representada pela equação de Schrödinger dependente do tempo

$$H \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (1)$$

onde  $\Psi \equiv \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N; t)$  é a função de onda que descreve o estado dinâmico do sistema com  $\mathbf{x}_i \equiv (\mathbf{r}_i, \sigma)$  indicando as coordenadas espaciais mais a de spin das partículas envolvidas, e  $t$  o tempo. O operador  $H$  é o hamiltoniano total do sistema.

O estudo teórico sobre os processos de colisão elétron-molécula é geralmente realizado em regime estacionário, isto porque, assumimos que o feixe de partículas incidentes com energia fixa, está atuando por um longo tempo, de modo que todo o sistema tenha atingido um *estado estacionário* [41]. Isto se baseia no fato de que o tempo que leva para ocorrer uma transição na molécula é muito maior do que o tempo de interação entre o elétron e a molécula. Este estudo pode ser feito utilizando o método *independente do tempo*, no qual a Eq. (1) admite soluções de estados estacionários da forma

$$\Psi(\mathbf{x}_i, t) = \Psi(\mathbf{x}_i) e^{\frac{-iE}{\hbar}t}. \quad (2)$$

Portanto, o nosso objetivo é calcular as autofunções da hamiltoniana elétron-molécula, para um sistema de  $N+1$  elétrons e  $M$  núcleos, utilizando a equação de Schrödinger independente do tempo,

$$H \Psi(\mathbf{x}_i) = E \Psi(\mathbf{x}_i), \quad (3)$$

com 
$$H = H_0 + H_{mol} + H_{int} \quad (4)$$

$$H_0(\vec{r}) = -\frac{1}{2} \nabla_r^2$$

$$H_{mol}(\vec{r}_m, \vec{R}_m) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \sum_{\substack{i,j=1 \\ (j>i)}}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\ - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + \sum_{\substack{\alpha,\beta=1 \\ (\beta>\alpha)}}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}$$

$$H_{int}(\vec{r}, \vec{r}_m, \vec{R}_m) = - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\vec{r} - \vec{R}_\alpha|} + \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_i|}$$

Na Eq. (3),  $\Psi(\mathbf{x}_i) \equiv \Psi(\vec{r}, \vec{r}_m, \vec{R}_m)$  é a função de onda estacionária do sistema elétron-alvo e  $E$  é a energia total do sistema. Na Eq.(4), unidades atômicas,  $H_0$  é o operador de energia cinética do elétron incidente de coordenada  $\vec{r}$ ,  $H_{mol}$  é a hamiltoniana da molécula isolada (sendo  $\vec{r}_m \equiv (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N)$  as coordenadas dos  $N$  elétrons da molécula e  $\vec{R}_m \equiv (\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_\alpha, \dots, \vec{R}_M)$  as coordenadas dos  $M$  núcleos),  $H_{int}$  é a hamiltoniana de interação entre o elétron incidente e a molécula alvo.

A função de onda de espalhamento satisfaz as condições assintóticas [42]

$$\Psi \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \Psi_{inc} + \Psi_{esp}. \quad (5)$$

O primeiro termo da Eq. (5) representa uma onda plana incidente sobre o estado molecular inicial,

$$\Psi_{inc}(\vec{r}, \vec{r}_m, \vec{R}_m) = e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}} \Psi_m^0(\vec{r}_m, \vec{R}_m), \quad (6)$$

e o segundo termo consiste de uma superposição de ondas esféricas espalhadas, associadas com todos os  $n$  estados moleculares energeticamente possíveis,

$$\Psi_{esp}(\vec{r}, \vec{r}_m, \vec{R}_m) = \sum_n \frac{e^{ik_n r}}{r} f_{n0}(\vec{k}_n, \vec{k}_0) \Psi_m^n(\vec{r}_m, \vec{R}_m). \quad (7)$$

A amplitude de espalhamento  $f_{n0}(\vec{k}_n, \vec{k}_0)$  descreve um espalhamento quântico ( $0 \rightarrow n$ ) no qual um elétron incidente com momento  $\vec{k}_0$  colide com uma molécula no estado  $\Psi_m^0$  e é espalhado com momento  $\vec{k}_n$  passando a molécula para o estado  $\Psi_m^n$ . De acordo com a lei de conservação de energia, onde  $E_m^0$  e  $E_m^n$  são as energias inicial e final da molécula,

$$k_n^2 = k_0^2 - 2(E_m^n - E_m^0). \quad (8)$$

A grandeza dinâmica a calcular no estudo teórico sobre os processos de colisão (A+B) é a *seção de choque* ( $\sigma$ ) [41]. Define-se seção de choque de um dado evento (em um canal de espalhamento) de uma colisão como a *razão entre o número de eventos observados pelo fluxo de partículas incidentes, por unidade de tempo e pelo número de centros espalhadores*. Ou seja, por exemplo para o caso do espalhamento elástico, nós temos

$$\sigma_{tot}^{elás} = \frac{N_{tot}^{elás}}{\phi_A \eta_B}, \quad (9)$$

onde  $\sigma_{tot}^{elás}$  é a seção de choque elástica total,  $N_{tot}^{elás}$  é o número total de partículas incidentes A que foram espalhadas elasticamente por unidade de tempo,  $\phi_A$  é o fluxo de partículas

incidentes A sobre o alvo B, e  $\eta_B$  é o número de espalhadores B presentes na região de interação.

A seção de choque pode ser considerada como uma *probabilidade de ocorrência* para um determinado canal de interação [41].

Se as partículas observadas estiverem em um elemento de ângulo sólido  $d\Omega$ , numa direção  $\Omega(\theta, \phi)$ , a *seção de choque diferencial* de um evento pode ser definida como

$$\frac{d\sigma(\theta, \phi)}{d\Omega} = \frac{dN}{\phi_A \eta_B d\Omega}. \quad (10)$$

Quando desejamos obter as seções de choque diferenciais, estamos interessados na direção do espalhamento das partículas e para isso precisamos definir o sistema de coordenadas mais adequado.

### 2.2.2 Sistemas de referência e unidades

O sistema de referência adequado para estudos teóricos de espalhamento é o *sistema do centro de massa* (CM) [41]. Nesta referência, a origem das coordenadas é o centro de massa do sistema elétron-molécula. Uma boa aproximação no estudo de espalhamento de elétron por molécula é *considerar a origem dos eixos como o centro de massa dos núcleos da molécula*, isto devido a grande diferença entre a massa do elétron e a massa da molécula. O eixo-z é escolhido de modo a coincidir com o eixo principal de simetria da molécula. Para moléculas lineares o eixo-z é o próprio eixo internuclear.

Para os estudos experimentais, o sistema mais adequado para a realização das medidas, é o sistema de referência chamado de *sistema de laboratório* (L). Neste sistema, a origem de coordenadas é escolhida sobre o centro da região de colisão formada pela interseção dos feixes projéteis e alvos [41].

Para que possamos comparar os resultados teóricos com os experimentais, na seção de choque diferencial, é preciso realizar uma transformação de coordenadas [41], executando uma rotação dos eixos de coordenadas, utilizando as matrizes de rotação finita com os ângulos de Euler [43].

Utilizamos neste estudo, para as formulações teóricas, a unidade atômica (ua), onde a massa do elétron, a carga do elétron e a constante de Planck dividido por  $2\pi$ , são iguais a um ( $m_e = e = \hbar = 1$ ). Entretanto, os resultados da seção de choque são apresentados em  $\text{\AA}^2 = 10^{-20} m^2$ .

## 2.3 Espalhamento por Potencial

Como uma primeira abordagem, vamos considerar que o problema do espalhamento elétron-molécula pode ser reduzido ao problema do espalhamento de um elétron por um potencial  $V(\vec{r})$ , sendo  $r$  a coordenada espacial medida com respeito a origem das coordenadas. Este problema é equivalente a uma colisão entre duas partículas sem estruturas [44]. A equação não relativística de Schrödinger independente do tempo que descreve o movimento de um elétron por um potencial local  $V(\vec{r})$ , de curto alcance, esfericamente simétrico, centrado na origem das coordenadas, é dada, em unidades atômicas, por

$$[H_0 + V(\vec{r})]F(\vec{r}) = E F(\vec{r}) , \quad (11)$$

sendo  $H_0 = -\frac{1}{2}\nabla_r^2$  a hamiltoniana do elétron incidente e a função de onda estacionária  $F(\vec{r})$  descreve o movimento da partícula no potencial  $V(\vec{r})$ . Assumindo que o potencial é real, e denotando por  $\vec{k}_i$  e  $\vec{k}_f$  os momentos inicial e final, respectivamente, da partícula, com  $k = |\vec{k}_i| = |\vec{k}_f|$  e  $E = k^2\hbar^2/2m$ , reescrevemos a Eq. (11) como

$$[\nabla_r^2 + k^2 - U(\vec{r})] F(\vec{r}) = 0 , \quad (12)$$

onde  $U(\vec{r}) = 2V(\vec{r})$  é o potencial reduzido.

A partícula incidente é representada por uma onda plana que se propaga na direção do vetor de onda  $\vec{k}_i$

$$\Phi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} . \quad (13)$$

Se  $V=0$ , a onda plana (13) é uma solução da Eq. (11). Devido a presença de  $V$ , a função de onda  $F(\vec{r})$  se desvia da função não perturbada  $\Phi_{\vec{k}_i}(\vec{r})$ . Esta situação é explicitamente mostrada pela equação integral [45]

$$F(\vec{r}) = \Phi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) - \frac{1}{4\pi} \int \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} U(\vec{r}')F(\vec{r}')d(\vec{r}') , \quad (14)$$

que é uma solução formal da Eq. (12).

Se o potencial decresce suficientemente rápido quando  $r \rightarrow \infty$ , a Eq. (14) sugere que a forma assintótica da função de onda seja

$$F(\vec{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} A \left( e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + \frac{1}{r} e^{ikr} f(\theta, \phi) \right), \quad (15)$$

sendo  $f(\theta, \phi)$  a amplitude de espalhamento correspondendo ao espalhamento na direção definida pelos ângulos polares  $\theta$  e  $\phi$  e  $A$  é uma constante de normalização independente de  $r$ .

Aplicando a definição geral da seção de choque diferencial, Eq. (10), ao caso simples do espalhamento por potencial, quando o fluxo emergente de partículas espalhadas atravessa uma superfície esférica  $r^2 d\Omega$  (com  $r \rightarrow \infty$ ), encontramos que a seção de choque diferencial de um certo tipo de evento é definida como [46],

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\text{fluxo espalhado} / \text{unidade de ângulo sólido}}{\text{fluxo incidente} / \text{unidade de área}}. \quad (16)$$

Utilizando a densidade de probabilidade de corrente [41] associada à equação de Schrödinger, Eq. (11), em unidades atômicas, dada por:

$$\vec{j} = \frac{1}{2i} (F^* \nabla F - F \nabla F^*), \quad (17)$$

e da Eq. (15), podemos obter o fluxo de partículas incidente ( $\vec{j}_{inc} \cdot d\vec{S}$ ) e espalhada ( $\vec{j}_{esp} \cdot d\vec{S}$ ) que atravessam uma área  $d\vec{S}$  em uma direção especificada por  $\theta$  e  $\phi$ , e substituí-los na Eq. (16). Assim, a Eq. (16), a seção de choque diferencial, em termos da amplitude de espalhamento, é dada por:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta, \phi)|^2. \quad (18)$$

A seção de choque integral é obtida integrando a Eq. (18) sobre todos os ângulos de espalhamento:

$$\sigma = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin \theta |f(\theta, \phi)|^2. \quad (19)$$

### 2.3.1 Equações de Lippmann-Schwinger

A equação de Schrödinger para o espalhamento elástico, Eq. (12), equação que descreve o movimento do elétron em um potencial, pode ser reescrita como:

$$\left[ \nabla_r^2 + k^2 \right] F(\vec{r}) = U(\vec{r})F(\vec{r}). \quad (20)$$

Esta equação pode ser escrita também numa forma integral [41,47], conhecida como *equação de Lippmann-Schwinger*, da forma:

$$F_{\vec{k}_i}(\vec{r}) = \Phi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) + \int G_0(\vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') F_{\vec{k}_i}(\vec{r}') d(\vec{r}'), \quad (21)$$

onde  $\Phi_{\vec{k}_i}(\vec{r})$  é uma onda plana incidente, dada pela Eq. (13) com vetor de onda  $\vec{k}_i$ , solução da equação homogênea do espalhamento, a equação de onda da partícula livre

$$\left[ \nabla_r^2 + k^2 \right] \Phi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) = 0, \quad (22)$$

e  $G_0(\vec{r}, \vec{r}')$  é a função de Green da partícula livre, tal que

$$\left[ \nabla_r^2 + k_n^2 \right] G_0(\vec{r}, \vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}'), \quad (23)$$

sendo  $\delta(\vec{r} - \vec{r}')$  a função delta de Dirac. Usando o fato que  $\delta(\vec{r}, \vec{r}') = (2\pi)^{-3} \int e^{i\vec{k}' \cdot (\vec{r} - \vec{r}')} d\vec{k}'$ , nós obtemos para a função de Green a representação integral,

$$G_0(\vec{r}, \vec{r}') = -(2\pi)^{-3} \int \frac{e^{i\vec{k}' \cdot (\vec{r} - \vec{r}')}}{k'^2 - k^2} d\vec{k}'. \quad (24)$$

A definição de  $G_0(\vec{r}, \vec{r}')$  contém uma divergência quando a integração sobre  $d\vec{k}' = k'^2 dk' d\hat{k}'$  passa através de um dos pólos  $k' = \pm k$ . Ao remover esta singularidade, garantimos que a função de Green satisfaz a condição assintótica sobre a função  $F_{\vec{k}_i}(\vec{r}')$ , Eq. (15), e encontram-se duas funções de Green satisfazendo o problema [41,48]

$$G_0^\pm(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{\pm ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|}. \quad (25)$$

A equação de Lippmann-Schwinger, obtida com as funções de Green acima,

$$F_{\vec{k}_i}^\pm(\vec{r}) = \Phi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) + \int G_0^\pm(\vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') F_{\vec{k}_i}^\pm(\vec{r}') d(\vec{r}'), \quad (26)$$

já incorporam as condições assintóticas sobre  $F_{\vec{k}_i}^\pm(\vec{r})$ , Eq. (15), onde o sinal (+) refere-se a uma onda esférica emergente<sup>1</sup> e o sinal (-) a uma onda esférica convergente<sup>2</sup>.

Da comparação entre as Eqs. (26) e (15), a representação integral da *amplitude de espalhamento* pode ser obtida como [41,48]

$$f = -\frac{1}{4\pi} \int e^{-i\vec{k}_f \cdot \vec{r}'} U(\vec{r}') F_{\vec{k}_i}^+(\vec{r}') d(\vec{r}'), \quad (27)$$

ou na notação de Dirac, com o uso da Eq. (13),

$$f = -2\pi^2 \langle \Phi_{\vec{k}_f} | U | F_{\vec{k}_i}^+ \rangle = -2\pi^2 T_{fi}, \quad (28)$$

sendo o *elemento de matriz de transição*  $T_{fi}$  definido da forma

$$T_{fi} = \langle \Phi_{\vec{k}_f} | U | F_{\vec{k}_i}^+ \rangle, \quad (29)$$

ou da forma [41]:

$$T_{fi} = \langle F_{\vec{k}_f}^- | U | \Phi_{\vec{k}_i} \rangle. \quad (30)$$

A seção de choque diferencial elástica, Eq. (18), fica

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{i \rightarrow f} = 4\pi^4 |T_{fi}|^2. \quad (31)$$

Assim, podemos dizer que determinar o elemento de matriz de transição constitui a essência do problema do espalhamento.

---

<sup>1</sup> do inglês: outgoing

<sup>2</sup> do inglês: incoming

### 2.3.2 Método variacional iterativo de Schwinger

Devido à complexidade da interação elétron-molécula, vários métodos têm sido desenvolvidos para resolver a equação do espalhamento na forma diferencial, Eq. (12), ou na forma integral, Eq. (26), [44,49]. Utilizamos neste trabalho o método baseado no princípio variacional, o *método variacional iterativo de Schwinger* (SVIM), aplicado sobre a equação integral do espalhamento, a equação de Lippmann-Schwinger. O SVIM foi derivado por McKoy e colaboradores [35-37], e inicialmente idealizado para determinar as funções de onda de um elétron do contínuo sob a influência de um campo de potencial estático-troca de uma molécula linear neutra ou íon molecular positivo. Este método foi aplicado com sucesso para determinar seções de choque de fotoionização [37] e também espalhamento elástico de elétron por moléculas lineares na aproximação de estático-troca [35,36]. Mais tarde o SVIM foi estendido para o espalhamento elástico de elétrons e a fotoionização de moléculas que apresentam simetria  $C_{2v}$  [50].

Com a amplitude de espalhamento na forma integral, Eqs. (28)-(30),

$$f = -2\pi^2 \langle F_{\vec{k}_f}^- | U | \Phi_{\vec{k}_i} \rangle, \quad (32)$$

e da equação de Lippmann-Schwinger, Eq. (26), na notação de Dirac

$$| \Phi_{\vec{k}_i} \rangle = | F_{\vec{k}_i}^\pm \rangle - G_0^\pm U | F_{\vec{k}_i}^\pm \rangle, \quad (33)$$

nós podemos encontrar uma outra forma para a matriz de transição [41]

$$T_{fi} = \langle F_{\vec{k}_f}^- | U - U G_0^+ U | F_{\vec{k}_i}^+ \rangle. \quad (34)$$

Usando as Eqs (29),(30) e (34), podemos definir o funcional para o elemento de matriz de transição na forma

$$[T_{fi}] = \langle \Phi_{\vec{k}_f} | U | F_{\vec{k}_i}^+ \rangle + \langle F_{\vec{k}_f}^- | U | \Phi_{\vec{k}_i} \rangle - \langle F_{\vec{k}_f}^- | U - U G_0^+ U | F_{\vec{k}_i}^+ \rangle, \quad (35)$$

ou o funcional para a amplitude de espalhamento

$$[f] = -2\pi^2 [T_{fi}]. \quad (36)$$

As condições assintóticas já estão incorporadas automaticamente e portanto as funções tentativas não precisam satisfazer as condições de contorno dadas pela Eq. (15).

A Eq. (35) é conhecida como a *forma bilinear do princípio variacional de Schwinger*, e estável para variações em primeira ordem do funcional,  $\delta [T_{fi}] = 0$ .

É comum escolhermos as funções tentativas  $\tilde{F}_{\vec{k}_i}^{\pm}$ , expandidas em um conjunto de funções base  $\{\alpha_i\}$ , na forma

$$\tilde{F}_{\vec{k}_i}^{\pm}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N a_i^{\pm} \alpha_i(\vec{r}), \quad (37)$$

onde os coeficientes  $a_i^{\pm}$  são os parâmetros variacionais. Substituindo a Eq. (37) na Eq. (35) e fazendo uma variação com respeito aos parâmetros,

$$\frac{\partial [T_{fi}]}{\partial a_i^{\pm}} = 0, \quad (38)$$

obtemos a chamada *forma fracional do princípio variacional de Schwinger* [41]

$$[T_{fi}] = \sum_{ij}^N \langle \alpha_i | U | \Phi_{\vec{k}_i} \rangle [D^{(\pm)^{-1}}]_{ij} \langle \Phi_{\vec{k}_j} | U | \alpha_j \rangle. \quad (39)$$

com o elemento de matriz  $D_{ij}^{\pm} = \langle \alpha_i | U - U G_0^{\pm} U | \alpha_j \rangle$ .

### 2.3.3 Expansão em ondas parciais

O método de ondas parciais (também chamado de expansão em único centro) foi primeiro aplicado ao problema do espalhamento quântico por Faxén e Holtzmark em 1927 [44,48]. O objetivo deste método é converter a equação diferencial parcial, Eq. (12), em um conjunto de equações diferenciais ordinárias, cujas técnicas de solução são bem conhecidas. Na prática, para qualquer potencial central  $V(r)$  (como no espalhamento elétron-átomo) é muito mais simples resolver o problema do espalhamento obtendo as soluções das equações radiais do que resolver a equação integral de Lippmann-Schwinger, Eq. (26). Contudo, quando o potencial não é central, as equações integrais (26) são utilizadas como ponto de partida de soluções iterativa ou variacional [48]. O fato do potencial ser não esférico, com a

utilização da expansão em ondas parciais, causa uma convergência mais lenta na obtenção da função do espalhamento comparado ao caso atômico [42].

A expansão em ondas parciais é de fato uma expansão da função de onda do espalhamento num conjunto completo de funções base. Neste caso, as funções harmônicas generalizadas adaptadas à simetria são utilizadas como base da expansão e as funções radiais servem como coeficiente da expansão [41]. Estas funções são convenientes porque, com a separação da parte radial da parte angular, é mais fácil adaptar à simetria do alvo e melhor tratar a dependência angular da função do espalhamento. Outro motivo é a base física para o truncamento destas expansões,  $(l_{max}, m_{max})$ , pois suas componentes estão indexadas diretamente com o momento angular do sistema. Um terceiro motivo que mostra a conveniência da utilização da expansão em ondas parciais refere-se ao tratamento analítico das transformações de coordenadas entre os sistemas de referências (L) e (CM), uma vez que a relação entre os esféricos harmônicos dos dois sistemas é dada apenas por uma matriz de rotação envolvendo os ângulos de Euler [43,51].

Para levar vantagem da simetria do alvo, funções angulares adaptadas em simetria  $\chi_{lh}^{p\mu}(\hat{r})$ , harmônicos esféricos generalizados, são usadas. Estas funções podem ser expandidas em termos do conjunto completo de harmônicos esféricos usuais  $Y_{lm}(\hat{r})$  [51] como:

$$\chi_{lh}^{p\mu}(\hat{r}) = \sum_m b_{lhm}^{p\mu} Y_{lm}(\hat{r}). \quad (40)$$

Aqui  $p$  é uma representação irredutível (RI) do ponto de grupo da molécula,  $\mu$  é uma componente desta representação e  $h$  distingue as diferentes bases de mesmo RI correspondendo ao mesmo valor de  $l$  [52]. Os coeficientes  $b_{lhm}^{p\mu}$  satisfazem condições de ortogonalidade e são tabuladas para os grupos  $C_{2v}$  e  $O_h$  por Burke *et al.* [51]. Usando estas funções adaptadas em simetria [50,53], a função do espalhamento é expandida na forma

$$F_{\vec{k}}^{\pm}(\vec{r}) = (2/\pi)^{1/2} \sum_{p\mu lh} \frac{i^l}{k} F_{k,lh}^{(\pm)p\mu}(\vec{r}) \chi_{lh}^{p\mu}(\hat{k}), \quad (41)$$

ou para moléculas lineares em função dos momentos orbital angular e magnético  $(l,m)$  [25]

$$F_{\vec{k}}^{\pm}(\vec{r}) = (2/\pi)^{1/2} \sum_{lm} \frac{i^l}{k} F_{k,lm}^{(\pm)}(\vec{r}) Y_{lm}(\hat{k}). \quad (42)$$

Utilizando a forma bilinear da expressão variacional de Schwinger para a matriz-T, dada pela Eq. (35), e usando também a expansão em ondas parciais, uma matriz-T em ondas parciais (diagonal em  $p$  e  $\mu$ ) é obtida

$$\left[ T_{k, lh; l'h'}^{p\mu} \right] = \langle \Phi_{k, l'h'}^{p\mu} | U | \tilde{F}_{k, lh}^{(+)\, p\mu} \rangle + \langle \tilde{F}_{k, l'h'}^{(-)\, p\mu} | U | \Phi_{k, lh}^{p\mu} \rangle - \langle \tilde{F}_{k, l'h'}^{(-)\, p\mu} | U - U G_0^+ U | \tilde{F}_{k, lh}^{(+)\, p\mu} \rangle \quad (43)$$

onde  $k = |\vec{k}_i| = |\vec{k}_f|$  para o espalhamento elástico.

A função de onda do espalhamento inicial, a função tentativa  $\tilde{F}_{k, lh}^{(\pm)\, p\mu}(\vec{r})$ , pode ser expandida em um conjunto de funções bases pertencentes a  $L^2$ ,  $\alpha_i(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \alpha_i \rangle$ ,

$$\tilde{F}_{k, lh}^{(\pm)\, p\mu}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N a_{i, lh}^{(\pm)\, p\mu}(k) \alpha_i(\vec{r}). \quad (44)$$

Substituindo a Eq. (44) na Eq. (43), os elementos de matriz variacional  $T_{k, lh; l'h'}^{p\mu}$ , obtidos pelas condições de estabilidade do funcional, Eq. (38), em termos dos coeficientes  $a_{i, lh}^{(\pm)\, p\mu}(k)$ ,

$$\frac{\partial \left[ T_{k, lh; l'h'}^{(\pm)\, p\mu} \right]}{\partial a_{i, lh}^{(\pm)\, p\mu}} = 0, \quad (45)$$

como na Eq. (39), nos levam à:

$$\left[ T_{k, lh; l'h'}^{(\pm)\, p\mu} \right] = \sum_{i, j=1}^N \langle \Phi_{k, l'h'}^{p\mu} | U | \alpha_i \rangle \left[ D^{(\pm)\, -1} \right]_{ij} \langle \alpha_j | U | \Phi_{k, lh}^{p\mu} \rangle, \quad (46)$$

onde  $D_{i00j}$  são os elementos de matriz

$$D_{ij}^{\pm} = \langle \alpha_i | U - U G_0^{\pm} U | \alpha_j \rangle. \quad (47)$$

A solução aproximada do espalhamento, correspondente com as condições de contorno da onda emergente, torna-se

$$F_{k, lh}^{(+)\, p\mu}(\vec{r}) = \Phi_{k, lh}^{p\mu}(\vec{r}) + \sum_{i, j=1}^M \langle \vec{r} | G_0^+ U | \alpha_i \rangle \left[ D^{(+)\, -1} \right]_{ij} \langle \alpha_j | U | \Phi_{k, lh}^{p\mu} \rangle. \quad (48)$$

Soluções convergidas da Eq. (48) podem ser obtidas por um procedimento iterativo. Considerando uma base inicial  $R_0 = \alpha_i(\vec{r})$  de funções gaussianas<sup>1</sup>, obtemos o conjunto solução de ordem zero,

$$S_0 = \left\{ F_{k,l,h_1}^{(+)\rho\mu^{(R_0)}}(\vec{r}), F_{k,l_2,h_2}^{(+)\rho\mu^{(R_0)}}(\vec{r}), \dots, F_{k,l_{\max},h_{\max}}^{(+)\rho\mu^{(R_0)}}(\vec{r}) \right\}, \quad (49)$$

sendo  $l_{\max}$  o valor máximo de  $l$  para o qual a expansão da solução do espalhamento, Eq. (41), é truncada, e  $h_{\max} \leq l_{\max}$ .

Utilizando uma nova base  $R_1 = R_0 \cup S_0$ , encontramos um novo conjunto  $S_1$

$$S_1 = \left\{ F_{k,l,h_1}^{(+)\rho\mu^{(R_1)}}(\vec{r}), F_{k,l_2,h_2}^{(+)\rho\mu^{(R_1)}}(\vec{r}), \dots, F_{k,l_{\max},h_{\max}}^{(+)\rho\mu^{(R_1)}}(\vec{r}) \right\}. \quad (50)$$

O novo conjunto de soluções do espalhamento em ondas parciais pode agora ser obtidas de

$$F_{k,l,h}^{(+)\rho\mu^{(R_1)}}(\vec{r}) = \Phi_{k,l,h}^{\rho\mu}(\vec{r}) + \sum_{i,j=1}^M \langle \vec{r} | G_0^+ U | \eta_i^{(R_1)} \rangle \left[ D^{(+)-1} \right]_{ij} \langle \eta_j^{(R_1)} | U | \Phi_{k,l,h}^{\rho\mu} \rangle, \quad (51)$$

onde  $\eta_i^{(R_1)}(\vec{r})$  é qualquer função no conjunto  $R_1$  e  $M$  é o número de funções em  $R_1$ . Este procedimento iterativo continua até que uma convergência em  $F_{k,l,h}^{(+)\rho\mu^{(S_n)}}(\vec{r})$  seja estabelecida. Pode-se mostrar que a função de onda do espalhamento convergida, de fato, corresponde a solução exata da equação de Lippmann-Schwinger para o potencial  $U$  [35].

## 2.4 Problema de Canais Acoplados

No estudo da colisão de elétrons por moléculas, para resolver a equação estacionária de Schrödinger para o espalhamento, Eq. (3), surgem três complicações tornando o problema bem mais difícil do que o espalhamento de um elétron por um potencial estático central [48]:

- (1) A equação de movimento do sistema é uma equação de movimento de muitos corpos, e como tal, não existe solução exata;

---

<sup>1</sup>  $\alpha_i$  são funções gaussianas cartesianas do tipo:  $\alpha_i(\vec{r}) = N_{lmn} (x - A_x)^l (y - A_y)^m (z - A_z)^n e^{-\alpha|\vec{r} - \vec{A}|^2}$ , onde  $\vec{A}$  localiza o ponto do espaço em que a gaussiana está centrada e  $N_{lmn}$  é uma constante de normalização (Veja mais informações no Cap. III).

- (2) O elétron incidente é idêntico aos elétrons do alvo, requerendo que a função de onda total satisfaça o princípio de exclusão de Pauli;
- (3) Processos inelásticos tomam lugar se a energia do elétron incidente é alta, pois, nestes casos, provoca transições da molécula para muitos estados excitados.

Assim, para resolvermos a equação do espalhamento e chegarmos a determinação da seção de choque, será necessário fazermos uso de vários métodos aproximativos.

### 2.4.1 Expansão em estados acoplados

Uma alternativa para resolver a equação do espalhamento, Eq. (3), é utilizarmos a *expansão em estados acoplados*<sup>1</sup>, expandindo a função  $\Psi(\vec{r}, \vec{r}_m, \vec{R}_m)$  em termos do conjunto completo de estados não perturbados da molécula isolada  $\Psi_m^n(\vec{r}_m, \vec{R}_m)$ , autofunções da hamiltoniana molecular, Eq. (4), que são obtidas resolvendo separadamente o problema molecular [42,53]

$$H_{mol} \Psi_m^n(\vec{r}_m, \vec{R}_m) = E_m^n \Psi_m^n(\vec{r}_m, \vec{R}_m). \quad (52)$$

Desta forma a expansão fica

$$\Psi(\vec{r}, \vec{r}_m, \vec{R}_m) = \mathcal{A} \sum_n F_n(\vec{r}) \Psi_m^n(\vec{r}_m, \vec{R}_m), \quad (53)$$

sendo  $\mathcal{A}$  o operador de antissimetriação,  $F_n(\vec{r})$  a função de onda do elétron espalhado (elétron do contínuo) e  $n$  representando todos os estados ligados ou contínuos da molécula (eletrônico, vibracional, rotacional).

Substituindo a expansão (53) na Eq. (3), com o uso da Eq. (52) e de  $E = \frac{k_n^2}{2} + E_m^n$ , chegamos a um conjunto de equações acopladas para as funções de um elétron  $F_n(\vec{r})$ ,

$$(\nabla_r^2 + k_n^2) F_n(\vec{r}) = 2 \sum_{n'} V_{nn'}(\vec{r}) F_{n'}(\vec{r}), \quad (54)$$

a equação do espalhamento do elétron por molécula, reduzindo o problema com funções de  $N+1$  elétrons (Eq. (3)) ao problema com funções de um elétron (Eq. (54)).

---

<sup>1</sup> do inglês: coupled-states

A resolução da Eq. (54), para uma expansão finita, é também conhecida como aproximação de *canais-acoplados*<sup>1</sup>. Isto se deve porque o sistema de Eqs. (54) define diferentes estados finais acoplados pelos potenciais  $V_{mn'}$ , sendo cada um desses estados finais chamado de *canal* de espalhamento, e como visto na seção (2.1), um canal de espalhamento é um modo possível de fragmentação do sistema composto na colisão. Quando todos os possíveis canais abertos (permitida pelas leis de conservação) estão representados nesta expansão finita, esta aproximação é muito boa o que ainda pode ser melhorado por adicionar funções de correlação, determinadas variacionalmente, para a função de onda aproximada [54].

O elemento de matriz  $V_{mn'}$ , pode ser separado em dois termos,

$$V_{mn'}(\vec{r}) = V_{mn'}^S(\vec{r}) + V_{mn'}^T(\vec{r}), \quad (55)$$

$$\text{com } V_{mn'}^S(\vec{r}) |F_n(\vec{r})\rangle = \langle \Psi_m^n(\vec{r}_m, \vec{R}_m) | H_{int}(\vec{r}, \vec{r}_m, \vec{R}_m) | \Psi_m^{n'}(\vec{r}_m, \vec{R}_m) \rangle |F_n(\vec{r})\rangle \quad (56)$$

$$V_{mn'}^T(\vec{r}) |F_n(\vec{r})\rangle = \langle \Psi_m^n(\vec{r}_m, \vec{R}_m) | H_{int}(\vec{r}, \vec{r}_m, \vec{R}_m) | F_n(\vec{r}_i) \rangle | \Psi_m^{n'}(\vec{r}_1 \dots \vec{r} \dots \vec{r}_N, \vec{R}_m) \rangle,$$

O elemento de matriz  $V_{mn'}^S(\vec{r})$  é um potencial direto e o elemento de matriz  $V_{mn'}^T(\vec{r})$  é um potencial de troca. A hamiltoniana de interação  $H_{int}$  é dada pela Eq. (4).

Para o *espalhamento elástico*, espalhamento que ocorre sem que a molécula alvo, mude sua estrutura interna [41], as magnitudes do momento do elétron incidente e espalhado são iguais ( $k_n = k_0$ ) e a função de onda que descreve os estados moleculares inicial e final é a mesma ( $\Psi_m^0 = \Psi_m^n$ ). Assim, o somatório da Eq. (54) é truncado apenas para o 1º termo da expansão, o espalhamento elástico, e o potencial  $V_{00}(\vec{r})$ , dado pela Eq. (55) com  $n = n' = 0$ , é o potencial na *aproximação estático-troca*. O elemento de matriz  $V_{00}^S(\vec{r}) \equiv V^{est}(\vec{r})$ , da Eq. (56), é o potencial estático (um potencial local direto) e o elemento de matriz  $V_{00}^T(\vec{r}) \equiv V^{tro}(\vec{r})$  é o potencial de troca não local, que troca os orbitais ligado da molécula com os orbitais do contínuo [42]. A aproximação estático-troca leva em consideração somente às interações estáticas e de troca do elétron espalhado com a molécula, cuja densidade de carga da molécula permanece inalterada durante o processo de colisão, sem levar em conta os efeitos de polarização do alvo e correlações.

---

<sup>1</sup> do inglês: close-coupling

Todos os termos do potencial de troca decaem exponencialmente em uma região assintótica ( $r \rightarrow \infty$ ), da mesma forma que os orbitais ligados. Assim, os efeitos de troca são caracterizados como de curto alcance [42]. De acordo com as Eqs. (5)-(7), as condições assintóticas sobre as soluções da Eq. (54) são:

$$F_{n_0}(\vec{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}} \delta_{n_0} + \frac{e^{ik_n r}}{r} f_{n_0}(\vec{k}_n, \vec{k}_0), \quad (57)$$

onde o segundo subíndice de  $F_{n_0}$  é apenas para indicar o estado inicial do alvo.

A seção de choque diferencial de um determinado evento, em termos da amplitude de espalhamento, é expressa por

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{0 \rightarrow n} = \frac{k_n}{k_0} |f_{n_0}(\vec{k}_n, \vec{k}_0)|^2, \quad (58)$$

o que nos dá a probabilidade de ocorrência de um determinado evento, tal como: espalhamento elástico, transições eletrônica, vibracional, rotacional. Esta equação (58) necessita fazer a transformação do sistema CM para o sistema L.

A *seção de choque integral*, que é calculada integrando em todos os ângulos  $\theta_n$  e  $\phi_n$  que define  $\hat{k}_n$ , tem a forma:

$$\sigma_{0 \rightarrow n} = \frac{k_n}{k_0} \int |f_{n_0}(\vec{k}_n, \vec{k}_0)|^2 d\hat{k}_n. \quad (59)$$

Quando é necessário enfatizar o espalhamento para ângulos grandes [42], é conveniente utilizar a *seção de choque de transferência de momento*, definida como sendo a seção de choque integral multiplicada por todos os momentos transferidos,

$$\sigma_{0 \rightarrow n}^m = \frac{k_n}{k_0} \int |f_{n_0}(\vec{k}_n, \vec{k}_0)|^2 (1 - \cos \theta_n) d\hat{k}_n. \quad (60)$$

## 2.4.2 O potencial ótico

Como visto na seção 2.2.1, a grandeza dinâmica a calcular no estudo teórico sobre os processos de colisão é a seção de choque (ou, equivalentemente, o elemento de matriz de

transição, Eq. (31)). Para calcular estas seções de choque, devemos construir um potencial de interação que descreva adequadamente as dinâmicas da colisão elétron-molécula. Em geral, a complexidade do sistema elétron-molécula não permite uma descrição exata desta interação. Apesar da Eq. (54), equação do espalhamento elétron-molécula, ter sido reduzido a um conjunto de equações para as funções de *um* elétron, a sua resolução é ainda muito difícil. Isto acontece devido à interação entre os vários canais acoplados presentes que interagem entre si representados pelo potencial  $V_{nn'}$ . Pode-se mostrar que a equação (54) de canais acoplados pode ser tratada por um modelo de potencial efetivo [54]. Pesquisas recentes [12,13,23-31] têm mostrado que seções de choque calculadas utilizando potenciais efetivos, conhecidos como potencial ótico, fornecem bons resultados para descrever o espalhamento elástico.

Desta forma a Eq. (54) pode ser reescrita como

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla_r^2 + V_{opt} \right) F(\vec{r}) = E F(\vec{r}), \quad (61)$$

sendo  $V_{opt}$  um potencial ótico complexo da forma [31]

$$V_{opt}(\vec{r}) = V^{SEP}(\vec{r}) + iV_{ab}(\vec{r}), \quad (62)$$

onde  $V^{SEP}$  é a parte real do potencial de interação formado pelas contribuições do estático, de troca e de correlação-polarização, utilizado no espalhamento elástico de elétrons por moléculas na faixa de baixas energias,

$$V^{SEP} = V^{est} + V^{tro} + V^{CP}, \quad (63)$$

e  $V_{ab}$  é o potencial de absorção.

O potencial estático  $V^{est}$ , como definido pela Eq. (56) para o espalhamento elástico ( $n = n' = 0$ ), descreve as interações eletrostáticas entre o elétron do contínuo de coordenada ( $\vec{r}$ ) com os  $N$  elétrons do alvo de coordenadas  $\vec{r}_i$  (sendo  $\vec{r}_m \equiv (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N)$ ) e com os  $M$  núcleos de coordenadas  $\vec{R}_\alpha$  (sendo  $\vec{R}_m \equiv (\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_\alpha, \dots, \vec{R}_M)$ ). Os elementos de matriz deste potencial são dados por

$$V^{est}(\vec{r}) = \langle \Psi_m^0(\vec{r}_m, \vec{R}_m) | \left( -\sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}-\vec{R}_\alpha|} + \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}_i|} \right) | \Psi_m^0(\vec{r}_m, \vec{R}_m) \rangle. \quad (64)$$

O potencial de troca  $V^{tro}$ , também como definido pela Eq. (56) quando  $n = n' = 0$ , leva em consideração a indistinguibilidade dos elétrons do contínuo e do alvo e é uma consequência da antissimetrização da função de onda do sistema elétron-molécula, exigido pelo princípio de exclusão de Pauli. Este potencial não local, atuando na função de onda do elétron do espalhamento, comporta-se da forma

$$V^{tro}(\vec{r} | F(\vec{r})) = \langle \Psi_m^0(\vec{r}_m, \vec{R}_m) | \left( \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}_i|} \right) | F(\vec{r}_i) \rangle | \Psi_m^0(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_m) \rangle. \quad (65)$$

Nos nossos cálculos, o potencial  $V^{est}$  é obtido exatamente a partir da função de onda que descreve o estado fundamental molecular do alvo (função HF ou função CI). Já o potencial de troca  $V^{tro}$  é resolvido exatamente para a função HF mas para a função CI o potencial é calculado com a função HF. Mais detalhes no apêndice A.

Como na aproximação estático-troca a molécula não sofre influência do elétron incidente, um potencial de correlação-polarização  $V^{CP}$  é introduzido para corrigir o efeito causado pelas distorções ocorridas na densidade de carga da molécula, “nuvem eletrônica”, devido à interação eletrostática do elétron do contínuo com os elétrons do alvo. Este potencial pode ser obtido tanto por via *ab initio* como por modelos de distribuição de densidade eletrônica local [31]. Aqui, utilizamos um potencial modelo de parâmetros livres, introduzido por Padial & Norcross [32], obtido num modelo de gás de elétrons livres (FEG)<sup>1</sup> derivado de uma densidade local de parâmetro livre, dependendo somente da densidade de carga molecular e das polarizabilidades. Este potencial é composto de duas partes, uma de curto alcance (*potencial de correlação*  $V^{co}$ ) e outra de longo alcance (*potencial de polarização*  $V^{po}$ ).

O potencial de correlação local  $V^{co}$  é uma função direta da densidade de carga molecular  $\rho(\vec{r})$  e da energia de correlação entre o elétron incidente e a molécula, e é calculado para vários intervalos e expresso em termos da variável de densidade  $r_s$  [32],

$$r_s(\vec{r}) = [3/4\pi \rho(\vec{r})]^{1/3}. \quad (66)$$

---

<sup>1</sup> do inglês: free-electron-gas

Em unidades atômicas o potencial é dado por

$$V^{CO}(\vec{r}) = \begin{cases} 0,0311 \ln r_s - 0,0584 + 0,00133 r_s \ln r_s - 0,0084 r_s, & r_s < 1 \\ \frac{\gamma(1 + \frac{7}{6} \beta_1 r_s^{1/2} + \frac{4}{3} \beta_2 r_s)}{(1 + \beta_1 r_s^{1/2} + \beta_2 r_s)^2}, & r_s \geq 1 \end{cases}, \quad (67)$$

onde  $\gamma = -0,1423$ ,  $\beta_1 = 1,0529$  e  $\beta_2 = 0,3334$ . O potencial de correlação  $V^{CO}$  não tem simetria esférica, mas podemos expandi-lo em ondas parciais através dos Polinômios de Legendre  $P_\lambda$

$$V^{CO}(\vec{r}) = \sum_{\lambda} V_{\lambda}^{CO}(r) P_{\lambda}(\cos \theta). \quad (68)$$

Para moléculas homonucleares, só os momentos pares ( $\lambda=0,2,\dots$ ) aparecem na expansão (68).

Para longo alcance, o potencial de polarização de dipolo  $V^{PO}$  é dado por

$$V^{PO}(\vec{r}) = -\frac{1}{2} \left( \frac{\alpha_0}{r^4} + \frac{\alpha_2}{r^4} P_2(\cos \theta) \right), \quad (69)$$

onde  $\alpha_0$  e  $\alpha_2$  são as componentes esféricas e não esféricas da polarizabilidade do alvo.

Para energias na faixa intermediária e alta, é sabido que a seção de choque diferencial se afasta dos dados experimentais devido à existência dos efeitos de absorção [31]. O tratamento *ab initio* desses efeitos é muito difícil, assim utilizamos um potencial de absorção  $V_{ab}$  semi-empírico, uma versão modificada da versão 3 do modelo de espalhamento quase livre (QFSM)<sup>1</sup>, obtido por Staszewska *et al.* [33]. Neste modelo o potencial é dado por

$$V_{ab}(\vec{r}) = -\rho(\vec{r})(T_L/2)^{1/2} (8\pi/5k^2k_F^3)H(\alpha + \beta - k_F^2)(A + B + C), \quad (70)$$

onde

$$\begin{aligned} T_L &= k^2 - V^{SEP}, \\ A &= 5k_F^3/(\alpha - k_F^2), \\ B &= -k_F^3(5(k^2 - \beta) + 2k_F^2)/(k^2 - \beta)^2, \\ C &= 2H(\alpha + \beta - k^2) \frac{(\alpha + \beta - k^2)^{5/2}}{(k^2 - \beta)^2}. \end{aligned} \quad (71)$$

---

<sup>1</sup> do inglês: quasifree scattering model

Nas Eqs. (70,71),  $k^2$  é a energia do elétron incidente (em Rydberg),  $K_F$  é o momento de Fermi e  $\rho(\vec{r})$  a densidade eletrônica local do alvo.  $H(x)$  é uma função Heaviside definida por  $H(x)=1$  para  $x \geq 0$  e  $H(x)=0$  para  $x < 0$ . Conforme o modelo de Staszewska *et al.* [33]

$$\begin{aligned} \alpha(\vec{r}, E) &= k_F^2 + 2(2\Delta - I) - V^{SEP} \\ &\text{e} \\ \beta(\vec{r}, E) &= k_F^2 + 2(I - \Delta) - V^{SEP}. \end{aligned} \quad (72)$$

Sendo  $\Delta$  a energia de excitação média e  $I$  o potencial de ionização.

A parte relativa à absorção da matriz de transição é calculada usando a aproximação em ondas distorcidas (DWA) [38-40].

### 2.4.3 Aproximação em ondas distorcidas

Como mostra a Eq. (62), o potencial ótico de interação é separado em duas partes

$$V_{opt} = U_1 + U_2, \quad (73)$$

sendo  $U_1$  a parte real do potencial ótico complexo e  $U_2$  o potencial de absorção imaginário.

Usaremos o formalismo chamado de dois-potenciais<sup>1</sup> [41] que separa o potencial em duas partes e o potencial  $U_2$  entra como um termo de perturbação, pois é pequena a sua contribuição em relação a  $U_1$ . A matriz de transição pode ser escrita como [23,24]

$$T_{fi} = \langle \Phi_{\vec{k}_f}^- | U_1 | F_{\vec{k}_i}^+ \rangle + \langle F_{\vec{k}_f}^- | U_2 | \Psi_{\vec{k}_i}^+ \rangle \quad (74)$$

sendo  $\Psi$  a solução exata do sistema elétron-molécula,  $F$  a solução da onda distorcida e  $\Phi$  a solução do sistema não perturbado, soluções das equações de Schrödinger correspondentes

$$(H_0 + U - E)\Psi = 0, \quad (75)$$

$$(H_0 + U_1 - E)F = 0 \quad (76)$$

e

$$(H_0 - E)\Phi = 0, \quad (77)$$

---

<sup>1</sup> do inglês: two-potential

onde  $H_0 (= -\frac{1}{2}\nabla^2)$  é o hamiltoniano não perturbado para o elétron livre como na Eq. (4).

A equação do espalhamento em ondas distorcidas, Eq. (76), é resolvida usando o SVIM como discutido na seção 2.4, onde as funções de ondas distorcidas  $F_{\vec{k}}^{\pm}$  são soluções da equação de Lippmann-Schwinger, a Eq. (33),

$$|F_{\vec{k}_i}^{\pm}\rangle = |\Phi_{\vec{k}_i}^{\pm}\rangle + G_0^{\pm} U_1 |F_{\vec{k}_i}^{\pm}\rangle. \quad (78)$$

Além disso, uma aproximação em ondas distorcidas é usada para calcular a parte da absorção da matriz de transição dada por [31]

$$T_{ab} = i \langle F_{\vec{k}_f}^{-} | V_{ab} | F_{\vec{k}_i}^{+} \rangle. \quad (79)$$

#### 2.4.4 Seção de choque diferencial

Com o intuito de comparar com os resultados experimentais, que obtém a seção de choque de espalhamento de elétrons por moléculas em fase gasosa, o tratamento teórico é geralmente na aproximação dos núcleos fixos seguida dos cálculos das médias orientacionais. Entretanto, para o espalhamento de elétrons por alvos que possuam momentos dipolares [55,56], dois problemas aparecem [28,29,57]: (i) a expansão de ondas parciais da função de onda do contínuo converge muito lentamente (ii) e a interação do elétron com o dipolo fixo no espaço, leva a uma divergência das seções de choque diferenciais (SCD) sob um ângulo zero de espalhamento, conseqüentemente as seções de choques integrais e totais divergem para qualquer energia do elétron incidente [42].

Para contornar o problema da lenta convergência, que exige ordens maiores da expansão em ondas parciais, mas que são truncadas para os valores  $(l_{\max}, m_{\max})$ , utiliza-se o procedimento de complementação de Born. Neste procedimento as contribuições das componentes superiores da onda parcial do dipolo, para a amplitude do espalhamento, são calculadas utilizando a primeira aproximação de Born, que considera tanto a onda incidente como a espalhada uma onda plana [41,42]. Assim, com a intenção de melhorar a convergência na expansão das funções de onda do espalhamento, o método SVIM completado por Born combina o SVIM com a primeira aproximação de Born, e nesta aproximação, a amplitude de espalhamento é dada por:

$$f = f_B + \sum_{l'm}^{l_{\max}, m_{\max}} (f_{l'm} - f_{l'm}^{Born}), \quad (80)$$

onde  $f_B$  é a amplitude de Born completa obtida analiticamente,  $f_{l'm}$  a componente da amplitude na expansão de ondas parciais obtida pelo SVIM e  $f_{l'm}^{Born}$  é a componente correspondente obtido pela primeira aproximação de Born.

Para evitar o comportamento divergente das SCD na direção do elétron incidente, a dinâmica da rotação nuclear é tratada explicitamente. Isto acontece quando o grau de liberdade rotacional do alvo é incluído nos cálculos, pois fisicamente, o potencial de interação entre o elétron e um dipolo rotativo é mais fraco.

A amplitude de espalhamento rotacional para moléculas lineares é expressa como [12,28,57]

$$f_{jm_j \leftarrow j_0 m_{j_0}} = \langle jm_j | f | j_0 m_{j_0} \rangle, \quad (81)$$

sendo  $f$  a amplitude de espalhamento no sistema laboratório (L) e  $|jm_j\rangle$  as funções de onda do rotor rígido dadas por  $|jm_j\rangle = \left[ \frac{(2j+1)}{8\pi^2} \right]^{\frac{1}{2}} D_{m_j 0}^j(\hat{R})$ , onde  $D_{m_j 0}^j$  são os usuais elementos da matriz rotacional finita. Por conseguinte, a SCD para a excitação rotacional de um nível inicial  $j_0$  para um nível final  $j$  é dado por

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right) (j \leftarrow j_0) = \frac{k_f}{k_0} \frac{1}{(2j_0 + 1)} \sum_{m_j m_{j_0}} |f_{jm_j \leftarrow j_0 m_{j_0}}|^2, \quad (82)$$

onde  $k_j$  e  $k_0$  são os momentos lineares inicial e final do elétron do espalhamento, respectivamente.

Portanto, as SCD rotacionalmente não resolvidas para o espalhamento elástico são calculadas via um somatório das SCD rotacionalmente resolvidas, da forma

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right) = \sum_{j=0} \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right) (j \leftarrow j_0). \quad (83)$$

Suficientes estados rotacionais são incluídos para garantir que a convergência da soma na Eq. (83) seja melhor que 0,2%.

## 2.5 Descrição da Molécula

A equação que descreve os estados estacionários da molécula é a equação estacionária de Schrödinger, Eq. (52)  $H_{mol} \Psi_m^n(\vec{r}_m, \vec{R}_m) = E_m^n \Psi_m^n(\vec{r}_m, \vec{R}_m)$ , e que não pode ser resolvida exatamente para um sistema de muitos corpos, sendo necessário o desenvolvimento de métodos aproximados.

### 2.5.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

A função de onda que descreve a molécula alvo no processo de colisão elétron-molécula, obedece a equação estacionária de Schrödinger, Eq. (52), e é obtida na *aproximação de Born-Oppenheimer*, a qual separa o movimento nuclear do eletrônico, reduzindo o movimento eletrônico ao movimento dos elétrons num campo de núcleos fixos. Esta aproximação se baseia na grande diferença entre as massas do núcleo e do elétron. Assim, a equação *eletrônica* de Schrödinger é dada por [58]

$$H_{elet} \Psi_{mol} = E_{elet} \Psi_{mol} \quad (84)$$

com  $\Psi_{mol} \equiv \Psi_m(\vec{r}_m; \vec{R}_m)$  e onde a hamiltoniana eletrônica  $H_{elet}$  é a hamiltoniana  $H_{mol}$ , definida pela Eq. (4), aproximada para

$$H_{elet} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \sum_{\substack{i,j=1 \\ (j>i)}}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (85)$$

### 2.5.2 O método variacional

Pode-se mostrar que a equação estacionária de Schrödinger, Eq. (84), pode ser formulada a partir de um problema variacional [59]. Assim, definimos o funcional energia:

$$\mathbf{E}[\Psi_{mol}] = \langle \Psi_{mol} | H_{ele} | \Psi_{mol} \rangle, \quad (86)$$

com a condição subsidiária de normalização sobre as funções  $\Psi_{mol} \in \mathcal{H}$  (espaço de Hilbert)

$$\mathbf{N}[\Psi_{mol}] = \langle \Psi_{mol} | \Psi_{mol} \rangle - 1 = 0. \quad (87)$$

Este problema variacional nos leva a equação de condição necessária para ocorrência de extremos, que é equivalente à equação estacionária (84), da forma

$$\delta(\mathbf{E}[\Psi_{mol}] + \varepsilon \mathbf{N}[\Psi_{mol}]) = 0, \quad (88)$$

onde  $\varepsilon$  é o multiplicador indeterminado de Lagrange [58].

O problema variacional aproximado se obtém quando restringimos as funções  $\Psi_{mol}$  a pertencerem a um *subespaço* do espaço de Hilbert.

### 2.5.3 Método Hartree-Fock

Para um sistema de  $N$ -elétrons, a função de onda de um estado dinâmico acessível pertence ao subespaço anti-simétrico do espaço de Hilbert. Este subespaço é constituído pelas funções básicas anti-simétricas conhecidas como *determinantes de Slater*, formadas como produtos anti-simetrizados de  $N$  vetores da base do espaço de um elétron. Assim as soluções da Eq. (84) podem ser escritas como combinações lineares destes determinantes:

$$\Psi_{mol} = \sum_k c_k \Psi_k. \quad (89)$$

Como primeira aproximação, podemos considerar apenas *um* determinante na expansão (89),  $\Psi_{mol} = \Psi_0$ , e resolver a equação eletrônica de Schrödinger, Eq. (84), usando o método variacional para uma classe de funções monodeterminantal. Esta aproximação é conhecida como *método Hartree-Fock*. A função molecular deste sistema é

$$\Psi_0 = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \cdots & \psi_N(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \cdots & \psi_N(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_1(N) & \psi_2(N) & \cdots & \psi_N(N) \end{vmatrix} \quad (90)$$

ou na forma simplificada 
$$\Psi_0 = (N!)^{-1/2} \det\{\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N\} \quad (91)$$

onde  $\psi_i(j) \equiv \psi_i(\mathbf{x}_j)$ , com  $\mathbf{x}_j$  indicando as coordenadas espaciais e de spin do  $j$ -elétron, são os spins orbitais moleculares (MSO)<sup>1</sup>, funções de um elétron normalizadas e determinadas no problema variacional.

Para a obtenção da função de onda molecular, o problema variacional HF pode ser resolvido utilizando o método do *campo auto consistente* (SCF)<sup>2</sup>, com o uso da *combinação linear dos orbitais atômicos* (LCAO)<sup>3</sup>. Este método foi primeiro introduzido nos estudos de moléculas por Roothaan [60] na obtenção do estado fundamental camada fechada com spins orbitais restritos, chamado de Hartree-Fock Restrito (RHF)<sup>4</sup>. Os MSO's, no problema RHF, são definidos como

$$\left. \begin{aligned} \psi_{2i-1}(\mathbf{x}_j) &= \varphi_i(\vec{r}_j)\alpha(\omega_j) \\ \psi_{2i}(\mathbf{x}_j) &= \varphi_i(\vec{r}_j)\beta(\omega_j) \end{aligned} \right\} i = 1, \dots, n = N/2, \quad (92)$$

sendo os  $\alpha$  e  $\beta$  as autofunções do operador de spin,  $\varphi_i$  os orbitais moleculares espaciais (MO)<sup>5</sup> e  $n$  é a metade do número de elétrons da molécula. O estado fundamental RHF é representado pelo determinante de Slater, Eq. (91),

$$\Psi_0 = (N!)^{-1/2} \det\{\varphi_1\alpha, \varphi_1\beta, \dots, \varphi_n\alpha, \varphi_n\beta\}. \quad (93)$$

A aproximação LCAO corresponde expandir os MO's  $\varphi_i$  em um conjunto base finito de orbitais atômicos  $\{\zeta_\mu\}$  pré-conhecidos,

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} \zeta_\mu, \quad (94)$$

Nesta aproximação deve-se ter  $K \geq n$  ( $n=N/2$ ) para que os LCAO-MO's sejam linearmente independentes.

---

<sup>1</sup> do inglês: molecular spin orbitals

<sup>2</sup> do inglês: self-consistent field

<sup>3</sup> do inglês: linear combination of atomic orbitals

<sup>4</sup> do inglês: restricted Hartree-Fock

<sup>5</sup> do inglês: molecular orbitals

O problema variacional RHF pode ser definido por usar a equação de ocorrência de extremos, a Eq. (88), considerando a primeira variação do funcional em relação aos coeficientes  $\{c_{\mu}\}$ , com funções  $\Psi_0$  da forma (93), onde os LCAO-MO's  $\varphi_i$  são dados por (94) satisfazendo a condição de ortonormalização  $\langle\varphi_i|\varphi_j\rangle=\delta_{ij}$ . As equações matriciais finais obtidas são chamadas de *equações de Roothaan* [58]:

$$\mathbf{F}\mathbf{C}_i = \varepsilon_i\mathbf{S}\mathbf{C}_i \quad (i = 1, \dots, n = N/2), \quad (95)$$

sendo  $\mathbf{C}_i$  os vetores formados com os coeficientes  $\{c_{\mu}\}$ ,  $\varepsilon_i$  são chamados de energias orbitais,  $\mathbf{S}$  a matriz de superposição (de dimensão  $n \times K$ ) entre os orbitais atômicos,  $S_{\mu\nu} = \langle\zeta_{\mu}|\zeta_{\nu}\rangle$ , e os elementos da matriz HF-Roothaan  $\mathbf{F}$  (de dimensão  $K \times K$ ) são

$$\mathbf{F}_{\mu\nu} = \langle\zeta_{\mu}|\mathbf{h}|\zeta_{\nu}\rangle + \sum_i^n \sum_{\lambda\sigma}^K c_{\lambda i}^* c_{\sigma i} (2\langle\mu\lambda|\nu\sigma\rangle - \langle\mu\lambda|\sigma\nu\rangle) \quad (96)$$

com os elementos

$$\langle\zeta_{\mu}|\mathbf{h}|\zeta_{\nu}\rangle = \langle\zeta_{\mu}^*(\vec{r}_i)|(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|})|\zeta_{\nu}(\vec{r}_i)\rangle$$

$$\langle\mu\lambda|\nu\sigma\rangle = \langle\zeta_{\mu}^*(\vec{r}_i)\zeta_{\lambda}^*(\vec{r}_j)|\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j}||\zeta_{\nu}(\vec{r}_i)\zeta_{\sigma}(\vec{r}_j)\rangle.$$

A essência do método HF é substituir o problema original de resolver a equação estacionária de Schrödinger para  $N$ -elétrons, Eq. (84), pelo problema de resolver  $N$  equações acopladas de  $um$ -elétron. O método HF Roothaan, com o uso da expansão (94), transforma as equações íntegro-diferenciais de HF nas equações matriciais de HFR, as Eqs. (95) [58].

Como a matriz  $\mathbf{F}$  depende dos vetores  $\{\mathbf{C}_i\}$ , as equações de Roothaan são *não*-lineares e cujo procedimento de resolução é iterativo. Assim, atribui-se um valor inicial para o conjunto  $\{\mathbf{C}_i, i = 1, \dots, n\}$  e constrói-se a matriz  $\mathbf{F}$ ; define-se um problema de autovalor na forma da Eq. (95), para a matriz  $\mathbf{F}$ , determina-se os novos  $\{\mathbf{C}_i\}$  e destes, compara-se os  $n$   $\mathbf{C}_i$ 's com energias orbitais mais baixas com os  $n$   $\mathbf{C}_i$ 's iniciais e verifica-se se houve convergência. Se não houver convergência, utiliza-se estes  $n$  últimos  $\mathbf{C}_i$ 's de energias orbitais mais baixas, para construir a nova matriz  $\mathbf{F}$  e reiniciar o processo. Este procedimento de resolução das Eqs. (95) foi denominado por Roothaan [60] de método LCAO do campo autoconsistente (LCAO-SCF).

### 2.5.4 Método de interação de configurações

Uma vez resolvido o problema variacional HF, com o uso do método LCAO-SCF, obtemos um conjunto de  $2K$  ( $2K \geq N$ ) MSO's, sendo os  $N$  orbitais de menor energia (chamados de orbitais ocupados) a solução do problema do estado fundamental HF, e os demais orbitais chamados de virtuais [58,60,61].

Podemos construir outros determinantes de Slater, substituindo, na solução HF, alguns dos MSO's ocupados pelos orbitais virtuais. Se o conjunto de MSO's for *completo*, pode-se formar um conjunto *infinito* de funções monodeterminantais (determinantes de Slater) e expressar a função de onda eletrônica *exata*, expansão (89), da forma [58]:

$$\begin{aligned} \Psi_{mol} &= \sum_k c_k \Psi_k \\ &= c_0 \Psi_0 + \sum_{ar} c_a^r \Psi_a^r + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} \Psi_{ab}^{rs} + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst} \Psi_{abc}^{rst} + \dots \end{aligned} \quad (97)$$

sendo  $\Psi_0$  o determinante HF formado com os orbitais ocupados,  $\Psi_a^r$  os determinantes formados pela troca do  $a$ -ésimo MSO ocupado pelo  $r$ -ésimo virtual,  $\Psi_{ab}^{rs}$  os determinantes formados pela troca de dois MSO's ocupados por dois MSO's virtuais, e assim por diante.

Se o conjunto das funções básicas  $\Psi_k$  for completo, a expansão (97) é infinita, estaremos resolvendo a própria equação de Schrödinger e obtendo o espectro exato do problema eletrônico da Eq. (84).

Considerando uma base *finita* de MSO's, como os obtidos pela aproximação HFR, podemos definir um novo problema variacional, onde as funções  $\Psi_k$  da Eq. (97) são determinantes de Slater ortogonais construídos a partir do estado fundamental HFR  $\Psi_0$  e a função molecular  $\Psi_{mol}$  satisfaz a condição subsidiária de normalização. Este problema variacional é o *método de interação de configurações (ortogonal)* [58,61]. Neste método, consideramos uma expansão finita de (97)

$$\Psi_{mol} = \sum_{k=1}^p c_k \Psi_k, \quad (98)$$

onde as funções monodeterminantais  $\Psi_k$  são ortogonais

$$\langle \Psi_k | \Psi_i \rangle = \delta_{ki}. \quad (99)$$

Este problema variacional é formulado substituindo as Eqs. (98) e (99) no funcional energia eletrônica, Eq. (86), e na condição de normalização sobre  $\Psi_{mol}$ , Eq. (87). Do cálculo da primeira variação do funcional (88) com relação aos parâmetros variacionais  $\{c_k\}$ , da Eq. (98), obtemos um conjunto de equações lineares [61,62]

$$\sum_{k=1}^p (H_{ki} - \varepsilon \delta_{ki}) c_k = 0 \quad (i = 1, \dots, p), \quad (100)$$

onde

$$H_{ki} = \langle \Psi_k | H_{ele} | \Psi_i \rangle.$$

A Eq. (100) pode ser escrita na forma de equação de autovalor

$$\mathbf{H} \mathbf{C} = \varepsilon \mathbf{C}, \quad (101)$$

sendo  $\mathbf{H}$  a matriz hermitiana  $p \times p$  de elemento  $H_{ki}$  e  $\mathbf{C}$  um vetor coluna formado com os  $p$  coeficientes  $c_i$  da expansão dada na Eq. (98). A solução é obtida da equação secular:

$$\det \{H_{ki} - \varepsilon \delta_{ki}\} = 0, \quad (102)$$

o que equivale a diagonalizar a matriz  $\mathbf{H}$ , onde determinamos as  $p$  raízes, os autovalores  $\varepsilon$ , sendo que, o menor deles ( $\varepsilon_0 \leq \varepsilon_1 \leq \dots \leq \varepsilon_{p-1}$ ), corresponde a melhor aproximação da energia do estado fundamental deste problema variacional no  $p$ -espaço. A função de onda CI do estado fundamental é obtida substituindo o valor da raiz  $\varepsilon_0$  na Eq. (101) para obter os coeficientes  $c_i$  que compõem a expansão (97).

Quando a expansão (97) é truncada até o terceiro termo, ou seja, além do determinante de referência HF  $\Psi_0$ , só se considera as excitações simples  $\Psi_a^r$  e duplas  $\Psi_{ab}^{rs}$ , este problema é chamado de CI com excitações simples e dupla (SDCI). Utilizando todos os termos da expansão (98), corresponde ao CI completo<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> do inglês: full CI

### 2.5.5 Orbitais naturais

Dada uma função de onda normalizada  $\Psi$ , então  $\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi^*(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_N$  é a probabilidade de um elétron estar no elemento de volume espaço-spin  $d\mathbf{x}_1$ , outro elétron em  $d\mathbf{x}_2$ , e assim por diante. Se estamos interessados somente na probabilidade de encontrar um elétron em  $d\mathbf{x}_1$ , independentemente de onde os outros elétrons estão, então fazemos a média sobre todas as coordenadas espaço-spin dos outros elétrons, isto é, integramos sobre  $\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N$  para obter,

$$\rho(\mathbf{x}_1) = N \int \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi^*(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N, \quad (103)$$

que é chamada de *função densidade reduzida* [58] para um elétron em um sistema de  $N$ -elétron. O fator de normalização  $N$  é introduzido de modo que a integral da densidade é igual ao número total de elétrons,

$$\int \rho(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 = N. \quad (104)$$

Generalizando a função densidade  $\rho(\mathbf{x}_1)$  para a matriz densidade  $\gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1)$  definimos

$$\gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1) = N \int \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N. \quad (105)$$

A matriz  $\gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1)$ , que depende de dois índices contínuos, é chamada de *matriz densidade reduzida de primeira ordem*. Note que o elemento diagonal desta matriz é a densidade de elétrons

$$\gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1) = \rho(\mathbf{x}_1). \quad (106)$$

Visto que  $\gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1)$  é uma função de duas variáveis, ela pode ser expandida em uma base ortonormal de MSO's HF  $\{\psi(i)\}$  como

$$\gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1) = \sum_{ij} \psi_i(\mathbf{x}_1) \gamma_{ij} \psi_j^*(\mathbf{x}'_1), \quad (107)$$

com

$$\gamma_{ij} = \int \psi_i^*(\mathbf{x}_1) \gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1) \psi_j(\mathbf{x}'_1) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}'_1. \quad (108)$$

A matriz  $\gamma$  formada de elementos  $\{\gamma_{ij}\}$  é uma representação discreta da matriz densidade na base ortonormal  $\{\psi(i)\}$ .

No caso especial em que  $\Psi$  é a função de onda do estado fundamental Hartree-Fock  $\Psi_0$ , pode-se mostrar que:

$$\gamma^{HF}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1) = \sum_a \psi_a(\mathbf{x}_1) \psi_a^*(\mathbf{x}'_1), \quad (109)$$

onde a soma é somente sobre os MSO's ocupados contidos em  $\Psi_0$ . Assim a representação discreta da matriz densidade de primeira ordem HF é particularmente simples e  $\gamma^{HF}$  é diagonal.

Em geral, quando  $\Psi$  não é  $\Psi_0$ , a representação discreta da matriz densidade na base de MSO's HF é *não* diagonal. Contudo, visto que  $\gamma$  é hermitiano, é possível definir uma base ortonormal  $\{\chi_i\}$  relacionada a  $\{\psi(i)\}$  por uma transformação unitária, na qual a representação da matriz densidade é diagonal. Os elementos da base ortonormal  $\{\chi_i\}$  no qual  $\gamma$  é diagonal, são chamados de *spins orbitais naturais* [62] do estado fundamental HF. A relação entre duas bases ortonormais  $\{\chi_i\}$  e  $\{\psi(i)\}$  pode ser expressa em termos de uma transformação unitária:

$$\psi_i = \sum_k \chi_k (\mathbf{U}^\dagger)_{ki} = \sum_k \chi_k U_{ik}^* \quad (110)$$

$$\chi_i = \sum_k \psi_k U_{ki} \quad (111)$$

onde  $\mathbf{U}$  é uma matriz unitária. Substituindo (111) em (108) temos,

$$\begin{aligned} \gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1) &= \sum_{ijkl} \chi_k(\mathbf{x}_1) U_{ik}^* \gamma_{ij} U_{jl} \chi_l^*(\mathbf{x}'_1) \\ &= \sum_{kl} \chi_k(\mathbf{x}_1) \left( \sum_{ij} (\mathbf{U}^\dagger)_{ki} \gamma_{ij} U_{jl} \right) \chi_l^*(\mathbf{x}'_1) \\ &= \sum_{kl} \chi_k(\mathbf{x}_1) (\mathbf{U}^\dagger \gamma \mathbf{U})_{kl} \chi_l^*(\mathbf{x}'_1) \\ &= \sum_{kl} \chi_k(\mathbf{x}_1) \lambda_{kl} \chi_l^*(\mathbf{x}'_1) \end{aligned} \quad (112)$$

onde definimos a matriz  $\lambda$  como

$$\lambda = \mathbf{U}^\dagger \gamma \mathbf{U} \quad (113)$$

Como  $\gamma$  é uma matriz hermitiana, é possível encontrar uma matriz unitária  $\mathbf{U}$  que diagonaliza  $\gamma$ , isto é,

$$\lambda_{ij} = \delta_{ij} \lambda_i \quad (114)$$

Assim, os spins orbitais  $\{\chi_i\}$  dados pela Eq. (111) são os orbitais naturais. Em termos dos spins orbitais naturais, a Eq. (112) fica

$$\gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1) = \sum_i \lambda_i \chi_i(\mathbf{x}_1) \chi_i^*(\mathbf{x}'_1) \quad (115)$$

Em análogo ao resultado HF da Eq. (109),  $\lambda_i$  é chamado de o número de ocupação do spin orbital natural  $\chi_i$  na função de onda  $\Psi$ .

Podemos expandir um determinante de uma matriz como um produto de duas matrizes retangulares, obtendo a seguinte transformação para os determinantes da base de Slater  $\Psi_k$  e  $X_l$  [62]:

$$\Psi_k = \sum_l X_l A_{lk} \quad (116)$$

com 
$$X_l = (N!)^{-1/2} \det\{\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_N\}$$

$$A_{lk} = \begin{vmatrix} U^\dagger(l_1 k_1) & \dots & U^\dagger(l_1 k_N) \\ \vdots & \dots & \vdots \\ U^\dagger(l_N k_1) & \dots & U^\dagger(l_N k_N) \end{vmatrix} \quad (117)$$

Colocando esta fórmula na Eq. (97), a função de onda molecular pode ser expandida nos determinantes  $X_l$  sobre todas as configurações  $l$  dos spins orbitais naturais  $\chi_i$ :

$$\Psi_{mol} = \sum_l X_l \sum_k A_{lk} c_k. \quad (118)$$

## Capítulo III

# Resultados e Discussão

Para o estudo da influência da correlação eletrônica do alvo no espalhamento de elétrons por moléculas, foram selecionados quatro alvos, sendo que, três destes formam uma série isoeletrônica, que são as moléculas óxido nitroso ( $N_2O$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ) e monossulfeto de carbono (CS). O outro alvo selecionado é monossulfeto de silício (SiS). Como é esperado que a influência do efeito da correlação seja bem mais pronunciado na faixa de energia baixa, para os alvos  $N_2O$  e  $CO_2$  foram realizados cálculos até a energia de 20 eV. Por outro lado, devido aos escassos estudos de espalhamento de elétrons por CS e SiS, para estes alvos foram efetuados cálculos de seções de choque em até 500 eV.

Para aplicarmos o método SVIM ao estudo do espalhamento  $e^-$ -molécula é preciso antes determinar a função de onda das moléculas alvo, com o uso dos métodos Hartree-Fock (HF) ou Interação de Configurações (CI). Para isso utilizamos o pacote de programas computacionais GAMESS [30].

### 3.1 A Molécula Óxido Nitroso ( $N_2O$ )

Nos últimos anos, vários estudos de espalhamento de elétrons por  $N_2O$  foram realizados. Isto porque, a molécula  $N_2O$  possui papel importante em vários processos químicos e físicos. Por exemplo, como citado em várias referências [11,12,63], ele é importante na química de alta atmosfera por participar no mecanismo de destruição da camada de ozônio, bem como lasers de  $N_2O$  são utilizados em aplicações médicas como gás anestésico.

### 3.1.1 A função de onda molecular

$N_2O$  neutra possui 22 elétrons, é uma molécula linear assimétrica ( $N \equiv N - O$ ) com simetria do grupo de ponto  $C_{\infty v}$ . Em seu estado fundamental  $X^1\Sigma^+$ , a configuração eletrônica é  $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 5\sigma^2 6\sigma^2 1\pi^4 7\sigma^2 2\pi^4$ . As funções de onda RHF e SDCI foram obtidas com o uso do programa GAMESS considerando a simetria  $C_{2v}$ , na geometria de equilíbrio experimental com  $r_{NN} = 1,1284 \text{ \AA}$  e  $r_{NO} = 1,1841 \text{ \AA}$  [64]. Algumas propriedades desta molécula, obtidas nestes cálculos com o GAMESS, estão resumidas na tabela 3.1.1.

Tabela 3.1.1: Resultados obtidos para as funções de onda da molécula  $N_2O$ .

Função	Energia total (ua)	Dipolo <sup>1</sup> (ua)	Polarizabilidade <sup>2</sup> (ua)			
			$\alpha_{xx}$	$\alpha_{zz}$	$\alpha_0$	$\alpha_2$
RHF	-183,734734	0,245374	11,368921	30,591092	17,776311	12,814781
SDCI <sup>3</sup>	-184,290525	0,160679	7,084663	31,115121	15,094815	16,020306
Experimental	-	0,063342	-	-	20,222606	13,316777

A comparação entre os resultados obtidos pelos métodos RHF e SDCI, para o dipolo permanente e a polarizabilidade, é apenas razoável. Sendo que, o cálculo a nível SDCI reproduz o dipolo permanente mais próximo do dado experimental. Por outro lado, os resultados das polarizabilidades  $\alpha_0$  e  $\alpha_2$ , obtidos por RHF, concordam melhor com os experimentais<sup>4</sup>. A energia de ionização da molécula  $N_2O$  é  $I=12,89 \text{ eV}$  [66,67], a constante rotacional<sup>5</sup> foi obtida na referência [68] e tem o valor  $B_j = 0,0000019092 \text{ ua}$ .

As funções de bases atômicas  $\{\zeta_\mu\}$  utilizadas na obtenção das funções de onda, tanto RHF quanto SDCI, como apresentadas na Eq. (94), são dadas na Tab. 3.1.2, e foram obtidas de Dunning [69,70] acrescidas de algumas funções  $s$ ,  $p$  e  $d$ . Estas funções atômicas são funções gaussianas cartesianas do tipo [34]:

<sup>1</sup> O momento de dipolo experimental foi obtido na referência [64].

<sup>2</sup>  $\alpha_0 = \frac{1}{3}(\alpha_{zz} + 2\alpha_{xx})$  e  $\alpha_2 = \frac{2}{3}(\alpha_{zz} - \alpha_{xx})$ . Os valores experimentais foram obtidos na referência [65]

<sup>3</sup> Foi considerado o problema SDCI, CI com as excitações simples e dupla, no total de 208.337 configurações com 120 orbitais naturais.

<sup>4</sup> Acreditamos que estes valores das polarizabilidades SDCI obtidas não são confiáveis pela limitação do pacote computacional com o computador utilizado nos nossos cálculos.

<sup>5</sup> A constante rotacional  $B_j$  é definida da expressão  $E = B_j J(J+1) - \dots$ , onde  $E$  é a energia rotacional e  $J$  é o número quântico rotacional [68].

$$\zeta_{\alpha,l,m,n,\vec{A}}(\vec{r}) = N_{lmn} (x - A_x)^l (y - A_y)^m (z - A_z)^n e^{-\alpha|\vec{r}-\vec{A}|^2}, \quad (3.1)$$

sendo  $l, m, n$  números inteiros não negativos,  $\vec{A}$  localiza o ponto do espaço onde a gaussiana está centrada e  $N_{lmn}$  é uma constante de normalização.

Tabela 3.1.2: Funções gaussianas cartesianas utilizadas (N: 13s8p3d  $\rightarrow$  6s5p3d; O: 13s8p3d  $\rightarrow$  9s5p3d).

Átomo	<i>s</i>		<i>p</i>		<i>d</i>	
	Exp.	Coef.	Exp.	Coef.	Exp.	Coef.
N	5909,000	0,001190	26,79000	0,018254	1,700000	1,000000
	887,5000	0,009099	5,956000	0,116461	0,800000	1,000000
	204,7000	0,044145	1,707000	0,390178	0,350000	1,000000
	59,84000	0,150464	0,531400	0,637102		
	20,00000	0,356741	0,165400	1,000000		
	7,193000	0,446533	0,025000	1,000000		
	2,686000	0,145603	0,012000	1,000000		
	7,193000	-0,160405	0,006000	1,000000		
	0,700000	1,058215				
	0,213300	1,000000				
	0,090000	1,000000				
	0,045000	1,000000				
	0,003000	1,000000				
O	7816,540	0,006436	35,18320	0,040023	1,700000	1,000000
	1175,820	0,048924	7,904000	0,253849	0,850000	1,000000
	273,1880	0,233819	2,305100	0,806842	0,340000	1,000000
	81,16960	0,784798	0,717100	1,000000		
	27,18360	0,803381	0,213700	1,000000		
	3,413600	0,316720	0,085480	1,000000		
	9,532200	1,000000	0,040000	1,000000		
	0,939800	1,000000				
	0,284600	1,000000				
	0,113840	1,000000				
	0,050000	1,000000				
	0,020000	1,000000				
	0,005000	1,000000				

### 3.1.2 A colisão $e^-$ -N<sub>2</sub>O

A utilização das funções de onda (RHF e SDCI) para a molécula N<sub>2</sub>O, no método SVIM, é feita expandindo-as em ondas parciais. O truncamento da expansão ocorreu para  $l_{\max} = 40$  e  $m_{\max} = 17$ . As polarizabilidades utilizadas pelo SVIM nos cálculos das seções de

choque para a colisão  $e^-$ - $N_2O$ , tanto com funções RHF como SDCI, foram os valores experimentais dados pela Tab. 3.1.1. Os dipolos permanentes utilizados foram os obtidos para cada função de onda RHF e SDCI, mostrados também na Tab. 3.1.1.

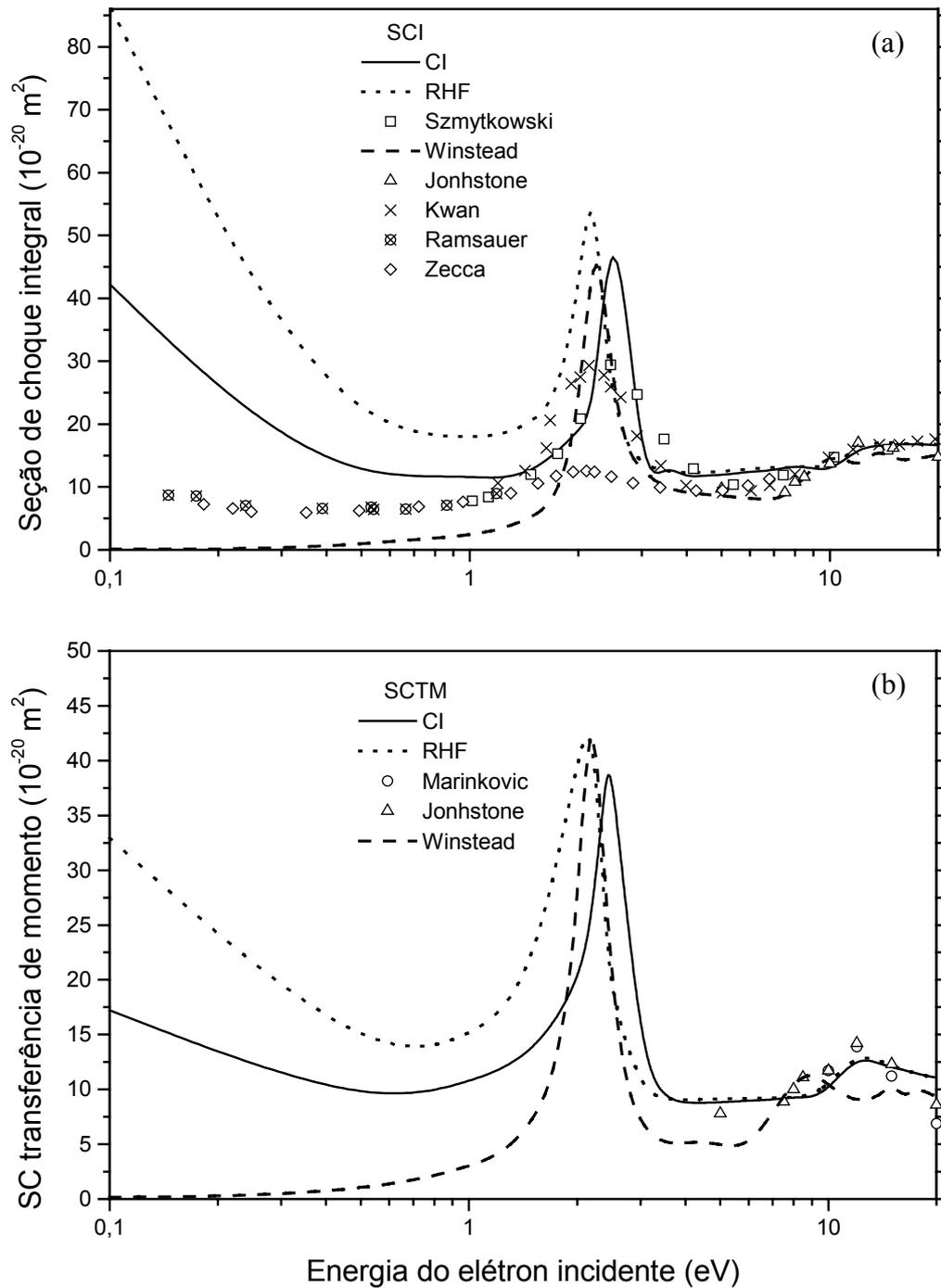
A tabela 3.1.3 mostra o conjunto base inicial  $R_0 = \alpha_i(\vec{r})$  de funções gaussianas cartesianas utilizado para gerar as funções de espalhamento, como a solução de ordem zero pelo método iterativo SVIM, conforme a Eq. (49).

Tabela 3.1.3: Base inicial de funções gaussianas utilizadas para gerar as funções do contínuo.

Simetria	Centro	Tipo de função	Expoentes $\alpha_i(\vec{r})$
$\sigma$	$N_1$	$s$	4,5 1,5 0,5 0,01
		$z$	1,5 0,5
		$z^2$	0,8
	$N_2$	$s$	4,5 1,5 0,5
		$z$	1,5 0,5
		$z^2$	1,0
	$O$	$s$	13,5 4,5 1,5 0,5 0,2 0,01
		$z$	13,5 4,5 1,5 0,5
		$z^2$	3,0 1,0
$\pi$	$N_1$	$z$	13,5 4,5 1,5 0,5 0,01
		$xz$	3,0 1,0
	$N_2$	$z$	13,5 4,5 1,5 0,5 0,01
		$xz$	3,0 1,0 0,3
	$O$	$z$	40,5 13,5 4,5 1,5 0,5 0,01
		$xz$	4,5 1,5 0,5

### 3.1.3 Seção de choque integral e de transferência de momento

Nas figuras 3.1.1 (a) e (b) são mostrados os resultados comparativos das seções de choque integral e de transferência de momento, respectivamente, com funções do alvo tipos RHF e SDCI, da colisão  $e^-$ - $N_2O$ , na faixa de energia de 0,1 a 20 eV. Resultados experimentais de SCI e SCTM de Johnstone & Newell [71] e Marinković *et al.* [72] são apresentados para comparação. Resultados experimentais de seções de choque total (SCT), obtidas por Szmytkowski *et al.* [73]; Kwan *et al.* [74]; Zecca *et al.* [75] e Ramsauer & Kollath [76], são também utilizados para comparações. Esta comparação pode ser feita já que na faixa de energia considerada as contribuições das colisões inelásticas provenientes de excitações eletrônicas do alvo são pequenas. Além disso, um resultado teórico dado pela referência Winstead & McKoy [77], que usa o método Schwinger multicanal com polarização, foi apresentado para comparação com os nossos resultados.



**Fig. 3.1.1:** Comparação entre: (a) as seções de choque integral (b) as seções de choque transferência de momento da colisão  $e^-$ - $\text{N}_2\text{O}$ . Teórico: — nosso resultado para SDCI; ..... nosso resultado para RHF; - - - Winstead & McKoy [77] (Schwinger multicanal com polarização); Experimental: □ Szmytkowski *et al.* [73] (SCT); △ Johnstone & Newell [71] (SCI); ○ Marinković *et al.* [72] (SCI); × Kwan *et al.* [74] (SCT); ⊗ Ramsauer & Kollath [76] (SCT); ◇ Zecca *et al.* [75] (SCT).

### 3.1.4 Discussão da seção de choque integral e de transferência de momento

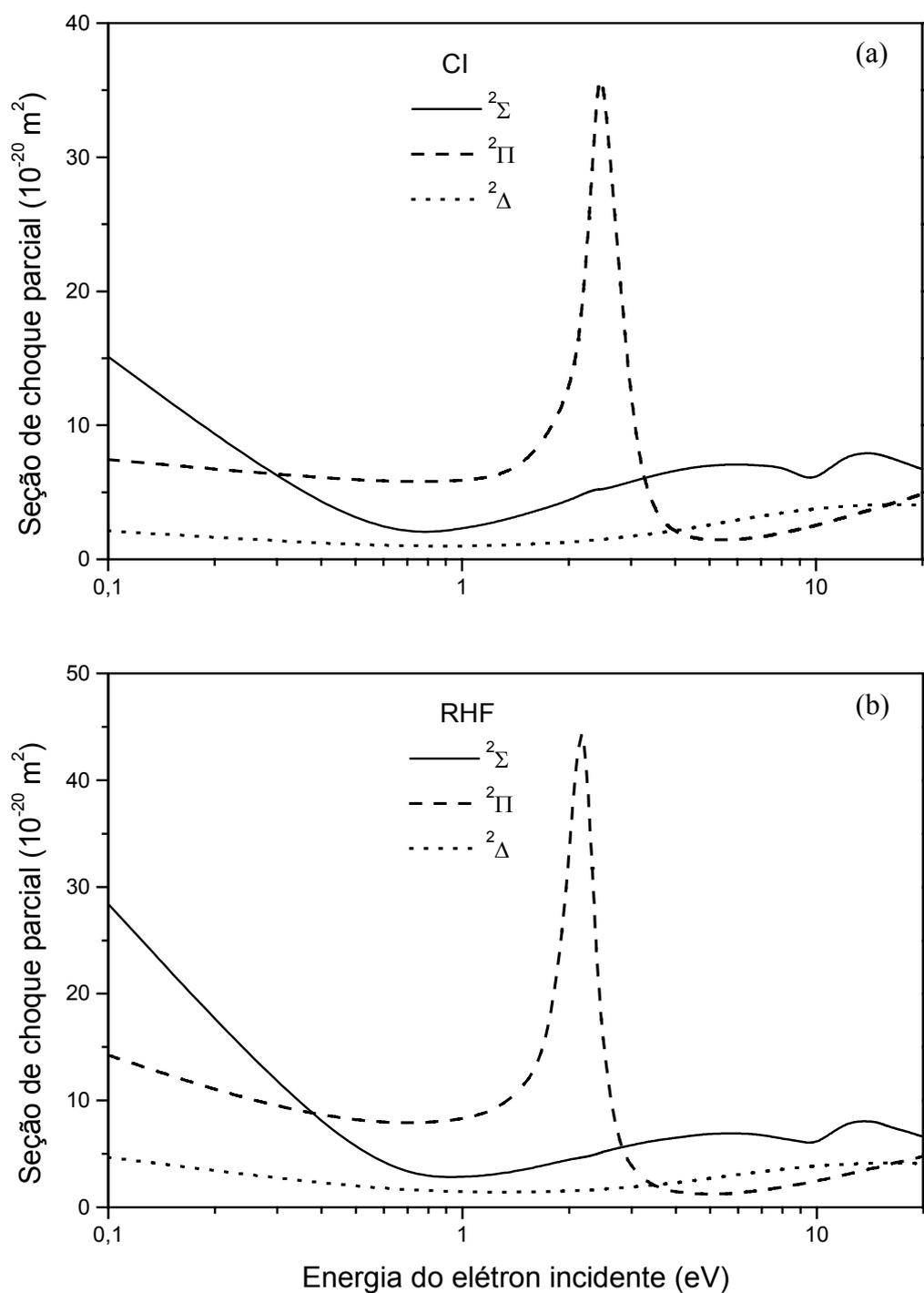
Inicialmente notamos, na Fig. 3.1.1 (a) e (b), que há uma concordância qualitativa entre os nossos resultados de SCI e SCTM, utilizando as funções de onda SDCI quanto RHF, e os resultados experimentais e outros resultados teóricos.

Abaixo de 2 eV, a SCI calculada usando a função de onda do alvo SDCI, se diferencia do calculado com a função de onda RHF e os valores das SCI obtidos com a função SDCI são menores que os calculados com a função RHF. O mesmo acontece com a SCTM. Podemos observar que, em geral, a SCI calculada com a função SDCI se aproxima mais dos resultados experimentais, em relação ao calculado com a função RHF. Como a influência do dipolo na região de baixa energia é muito grande, o que faz com que os valores teóricos sejam maiores que os experimentais, uma vez que o valor experimental do dipolo permanente é bem menor do que os obtidos com as funções SDCI e RHF, como mostra a Tab. 3.1.1.

Observamos também, a presença de picos de ressonância em SCI e SCTM. Em geral os picos ressonantes observados nos vários dados experimentais, são mais largos e baixos em comparação com os nossos da SCI. Este alongamento se deve às estruturas vibracionais não resolvidas, que não foram levados em conta nos nossos cálculos teóricos.

O pico ressonante obtido com SDCI ocorre em torno de 2,4 eV e para a função do alvo RHF ocorre em torno de 2 eV. A origem física da existência dessa ressonância se deve à simetria  $^2\Pi$ , que pode ser visto na figura 3.1.2, onde mostramos a seção de choque integral parcial para os primeiros seis canais de espalhamento. O deslocamento da ressonância entre os resultados de SDCI e RHF produz um cruzamento em SCI e SCTM, assim como nas seções de choque diferenciais elásticas, nesta faixa de energia, apresentadas na próxima seção (seção 3.3.5).

O grande aumento nos valores das seções de choque SCI e SCTM, observado na figura 3.1.1 (a) e (b) nas energias incidentes baixas (abaixo de 0,5 eV), ocorreu devido principalmente à grande contribuição do canal de espalhamento  $^2\Sigma$ , tanto para a função de onda SDCI como para a função RHF. Este crescimento foi influenciado pelo momento de dipolo da molécula.

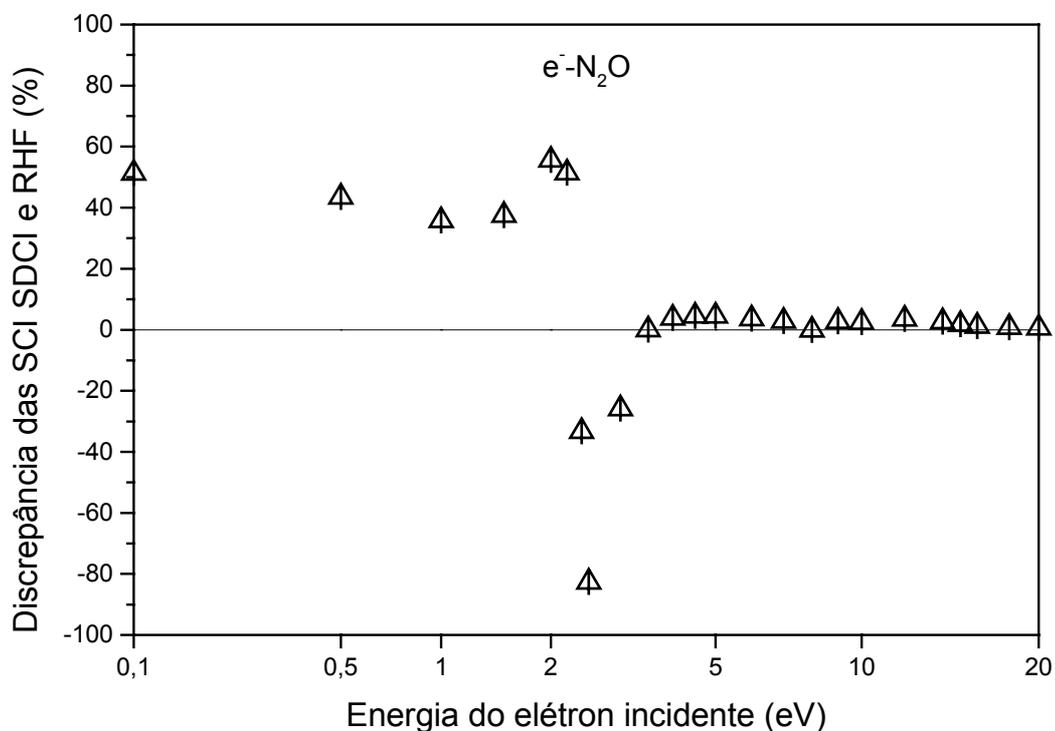


**Fig. 3.1.2:** Colisão  $e^-N_2O$ . Seções de choque integral parcial, das simetrias sigma ( $^2\Sigma$ ), pi ( $^2\Pi$ ) e delta ( $^2\Delta$ ): (a) função de onda do alvo SDCI e (b) função do alvo RHF.

Quantitativamente observamos, ainda na Fig. 3.1.1 (a) e (b) que, a partir de 4 eV, existe uma boa concordância, tanto entre os nossos resultados obtidos com as funções SDCI e RHF, bem como com os resultados experimentais e teórico apresentados por outros autores.

Entretanto, abaixo desta energia, à medida que a energia diminui, vai aumentando a discrepância entre as SCI obtidas com as funções SDCI e RHF. Para melhor observar este efeito, vamos apresentar o gráfico da discrepância entre os valores da SCI, como a diferença relativa entre as SCI das funções SDCI e RHF, para cada energia do elétron incidente, dada pela equação:

$$\frac{SCI_{RHF} - SCI_{SDCI}}{SCI_{RHF}} \times 100. \quad (3.2)$$



**Fig. 3.1.3:** Discrepância relativa entre as SCI com funções SDCI e RHF na colisão  $e^- - N_2O$ .

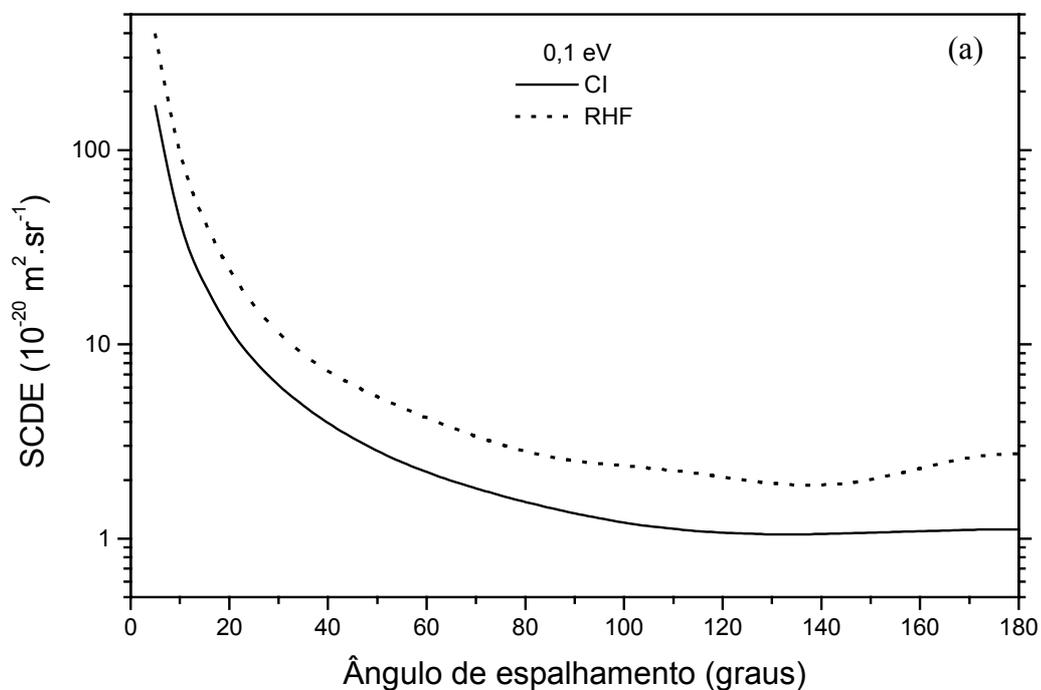
Na Fig. 3.1.3 observamos que para 4 eV a discrepância é em torno de 4 % e diminui a medida que a energia aumenta, logo podemos confirmar que, para energias acima de 4 eV, as SCI com as duas funções de onda do alvo são praticamente equivalentes e, portanto, podemos desprezar o efeito da correlação eletrônica na colisão  $e^- - N_2O$ . Os maiores desvios são observados na faixa de energia de 2 a 2,5 eV, devido ao efeito do deslocamento dos picos de ressonância entre as SCI obtidas com as duas funções do alvo SDCI e RHF.

Para energias abaixo de 2 eV, a Fig. 3.1.3 mostra um aumento na discrepância relativa entre as SCI (com funções SDCI e RHF), chegando a quase 50 % para a energia de 0,1 eV.

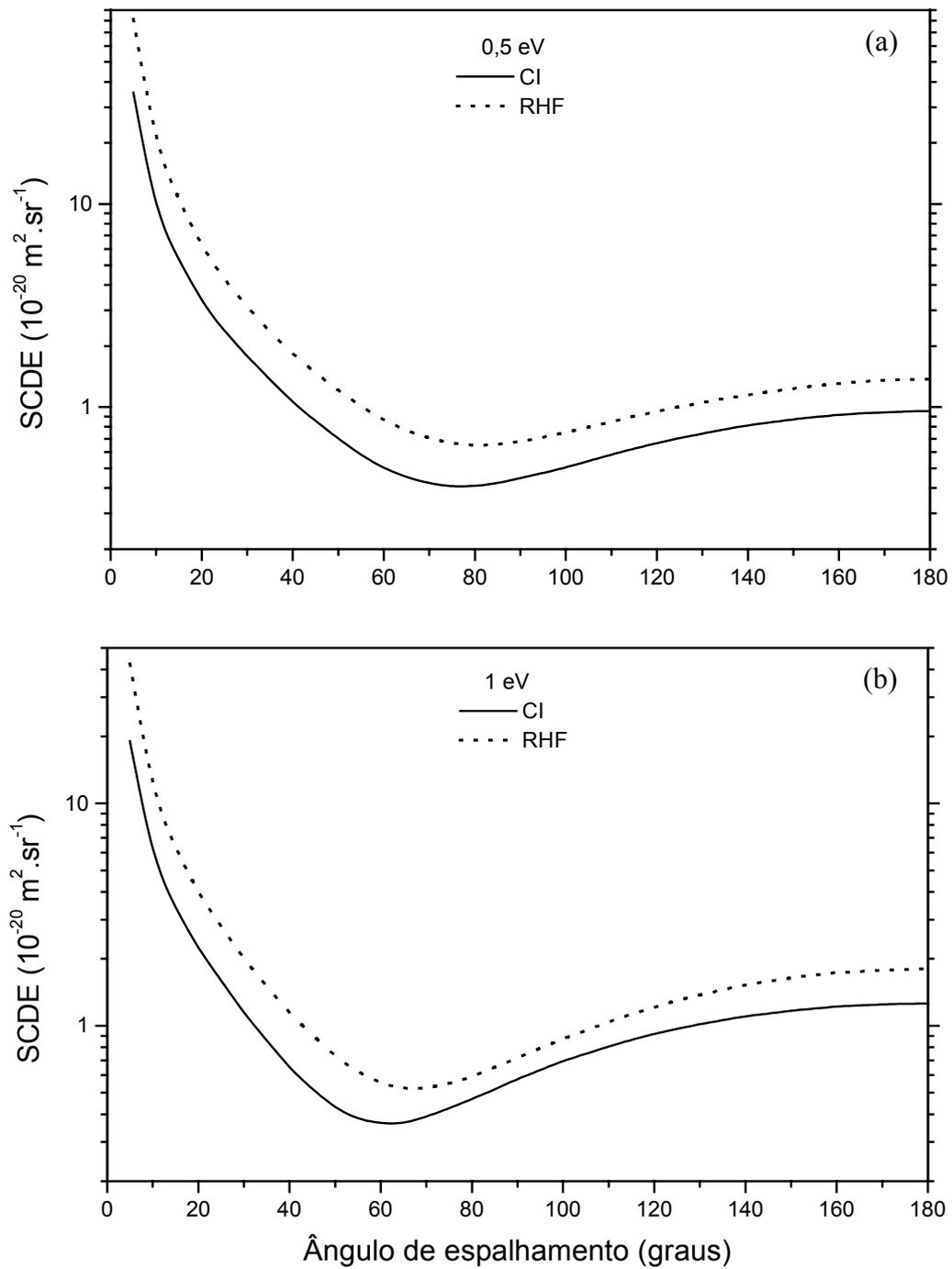
Isto mostra que o efeito da correlação eletrônica do alvo é relevante, para o espalhamento  $e^- - N_2O$ , na faixa de baixa energia. Isto se deve principalmente ao dipolo calculado pelo SDCI que concorda melhor com o valor experimental do que o dipolo calculado pelo RHF.

### 3.1.5 Seção de choque diferencial elástica

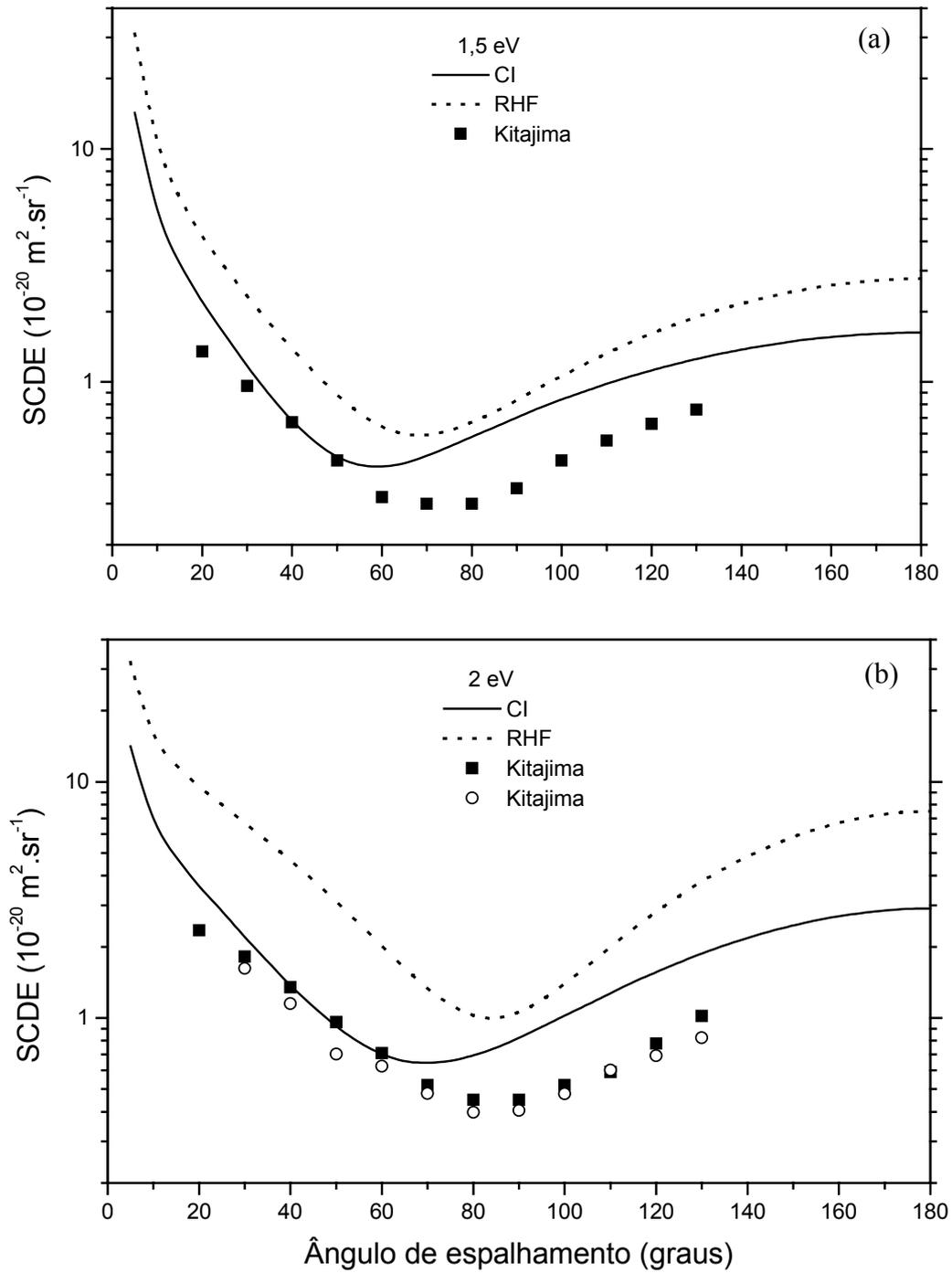
Nas figuras 3.1.4 a 3.1.14 são mostrados os resultados comparativos referentes às seções de choque diferencial elástica (SCDE) com funções de onda do alvo tipo RHF e tipo SDCI, na faixa de energia de 0,1 a 20 eV, para o espalhamento elástico de elétron por  $N_2O$ . Vários resultados experimentais, para a SCDE, são mostrados para as comparações, cujas referência são: Kitajima *et al.* [78] (SU – grupo japonês); Kitajima *et al.* [79] (ANU – grupo australiano); Johnstone & Newell [71]; Marinković *et al.* [72]; Kubo *et al.* [80]. Além disso, resultados teóricos dados por Michelin *et al.* [81], que usa o método variacional de Schwinger completado com Born (BCSVM) na aproximação estático-troca (SE) em núcleos fixos; Morgan *et al.* [63] que usa o método de matriz-R na aproximação estático-troca-polarização (SEP) e por Costa & Bettega [82] que utiliza o método Schwinger multicanal com pseudopotencial em SE.



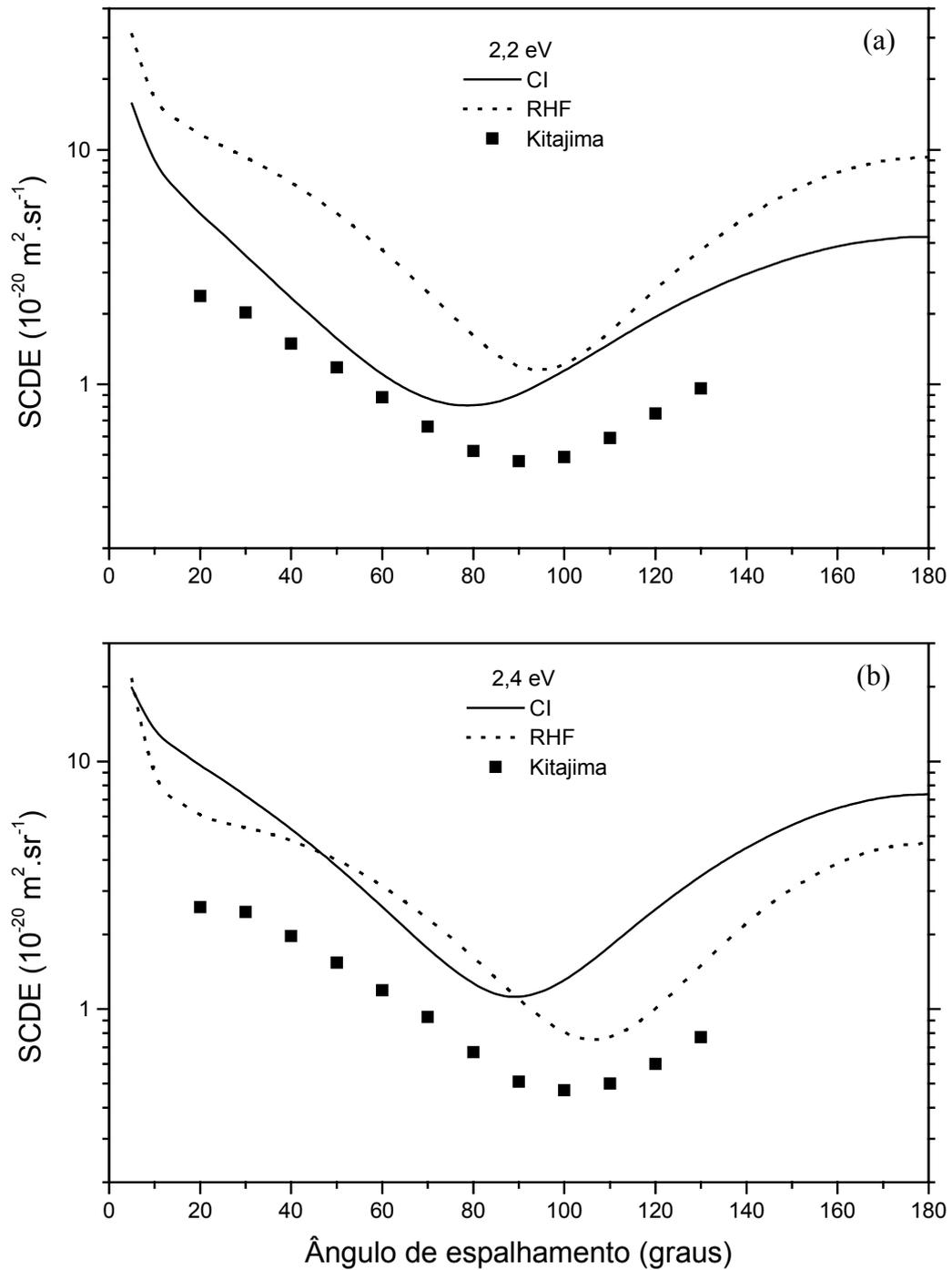
**Fig. 3.1.4:** Comparação entre as seções de choque diferencial elástica da colisão  $e^- - N_2O$ : (a) para 0,1 eV. Teórico: — nosso resultado para SDCI; ••••• nosso resultado para RHF.



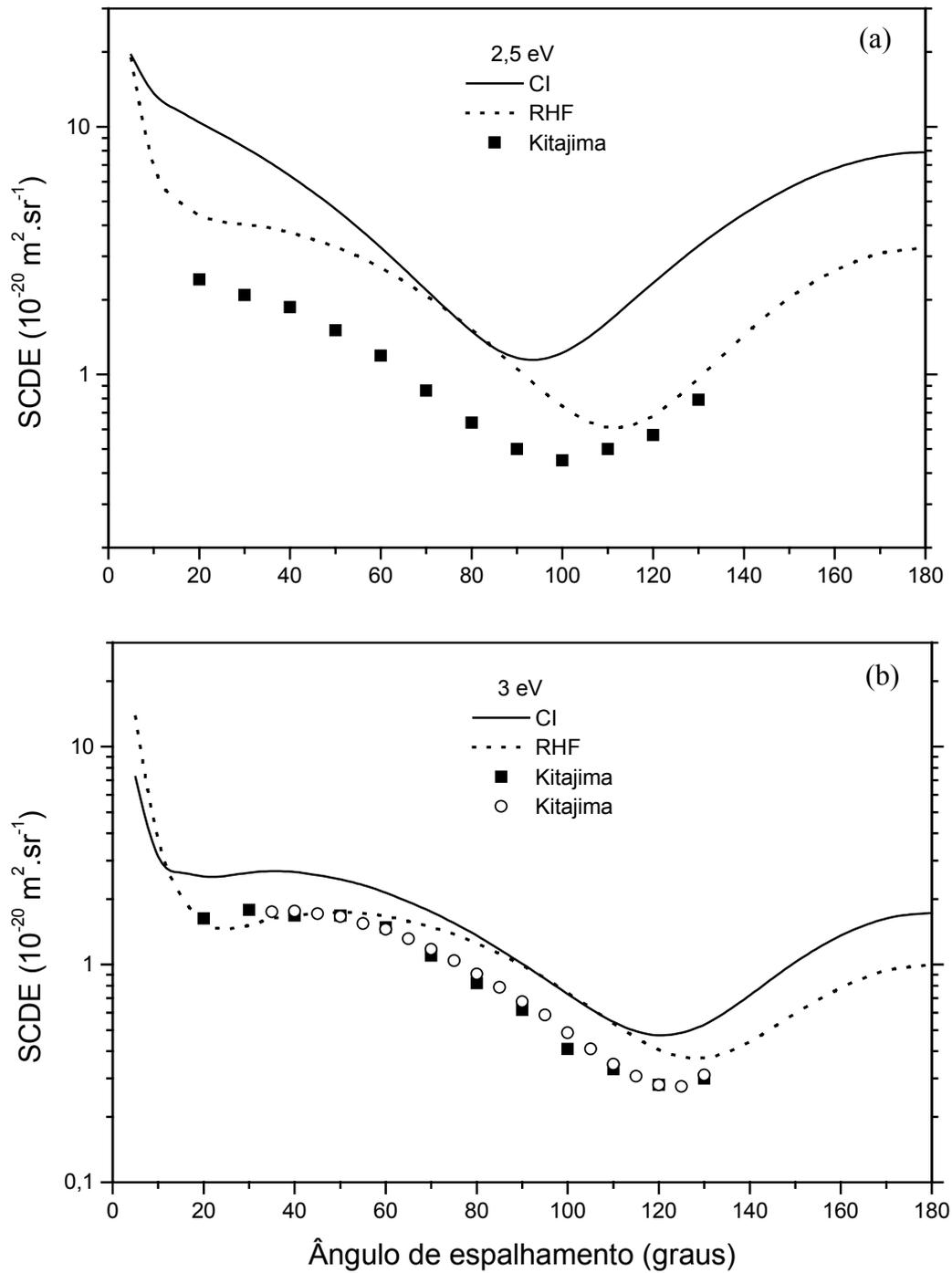
**Fig. 3.1.5:** Comparação entre as seções de choque diferencial elástica da colisão  $e^- - N_2O$ : (a) para 0,5 eV e (b) para 1 eV. Teórico: — nosso resultado para SDCI; ..... nosso resultado para RHF.



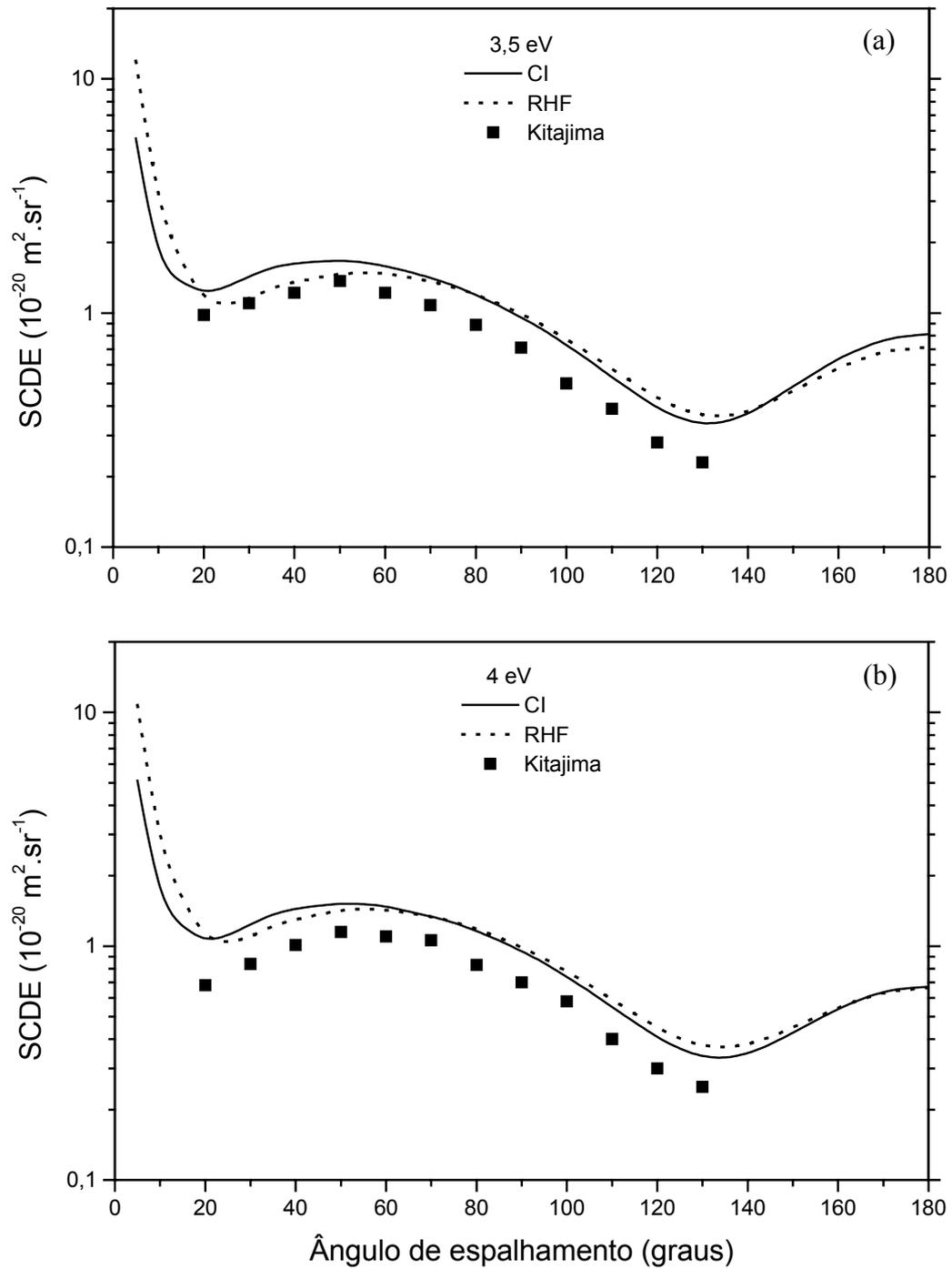
**Fig. 3.1.6:** Comparação entre as seções de choque diferencial elástica da colisão  $e^-N_2O$ : (a) 1,5 eV e (b) 2 eV. Teórico: — nosso resultado para SDCI; ..... nosso resultado para RHF. Experimental: ■ Kitajima *et al.* [78] (SU); ○ Kitajima *et al.* [79] (ANU).



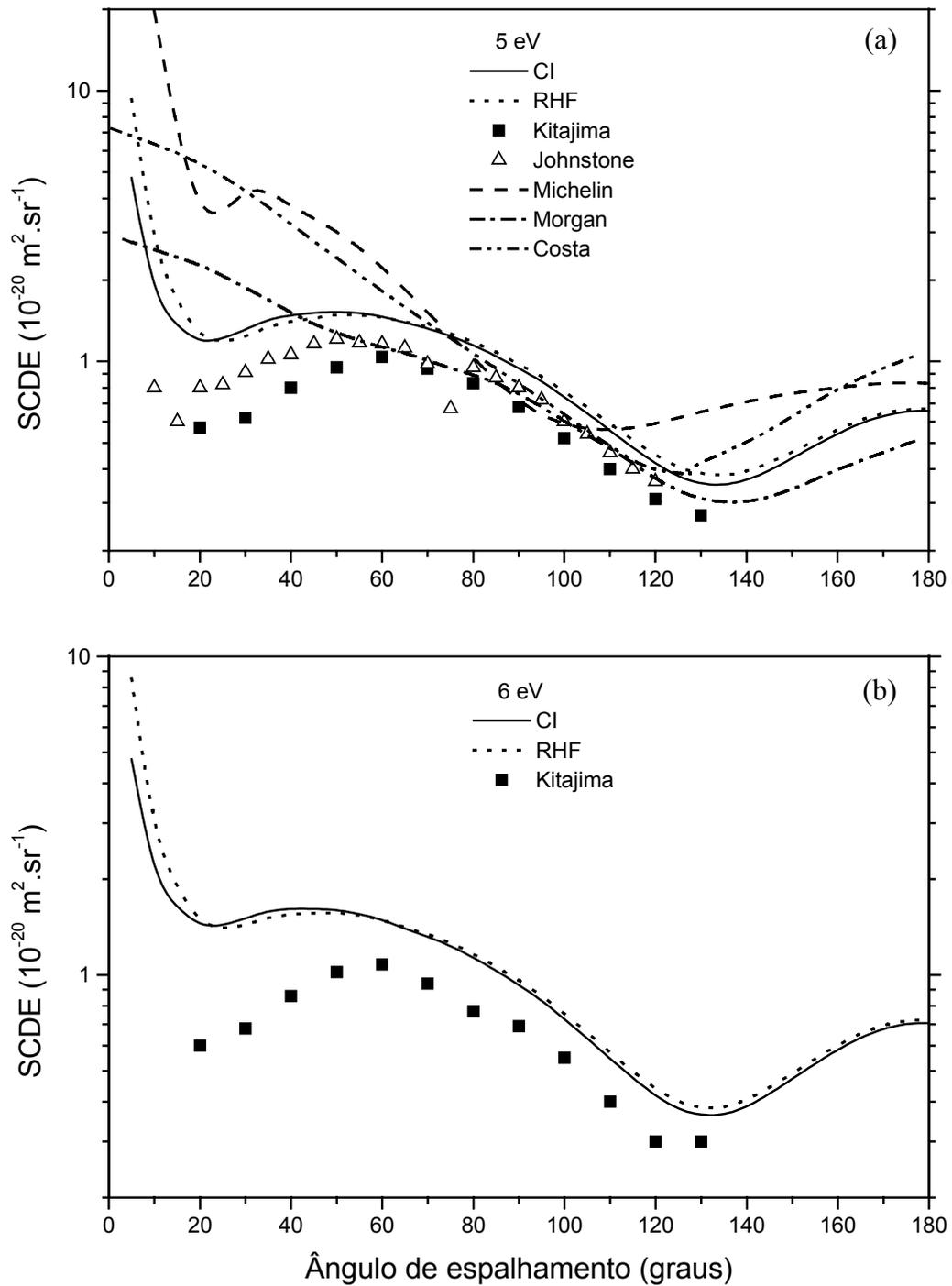
**Fig. 3.1.7** Comparação das seções de choque diferencial elástica da colisão  $e^-$ - $N_2O$  (a) 2,2 eV e (b) 2,4 eV. Teórico: — nosso resultado para SDCI; ..... nosso resultado para RHF. Experimental: ■ Kitajima *et al.* [78] (SU).



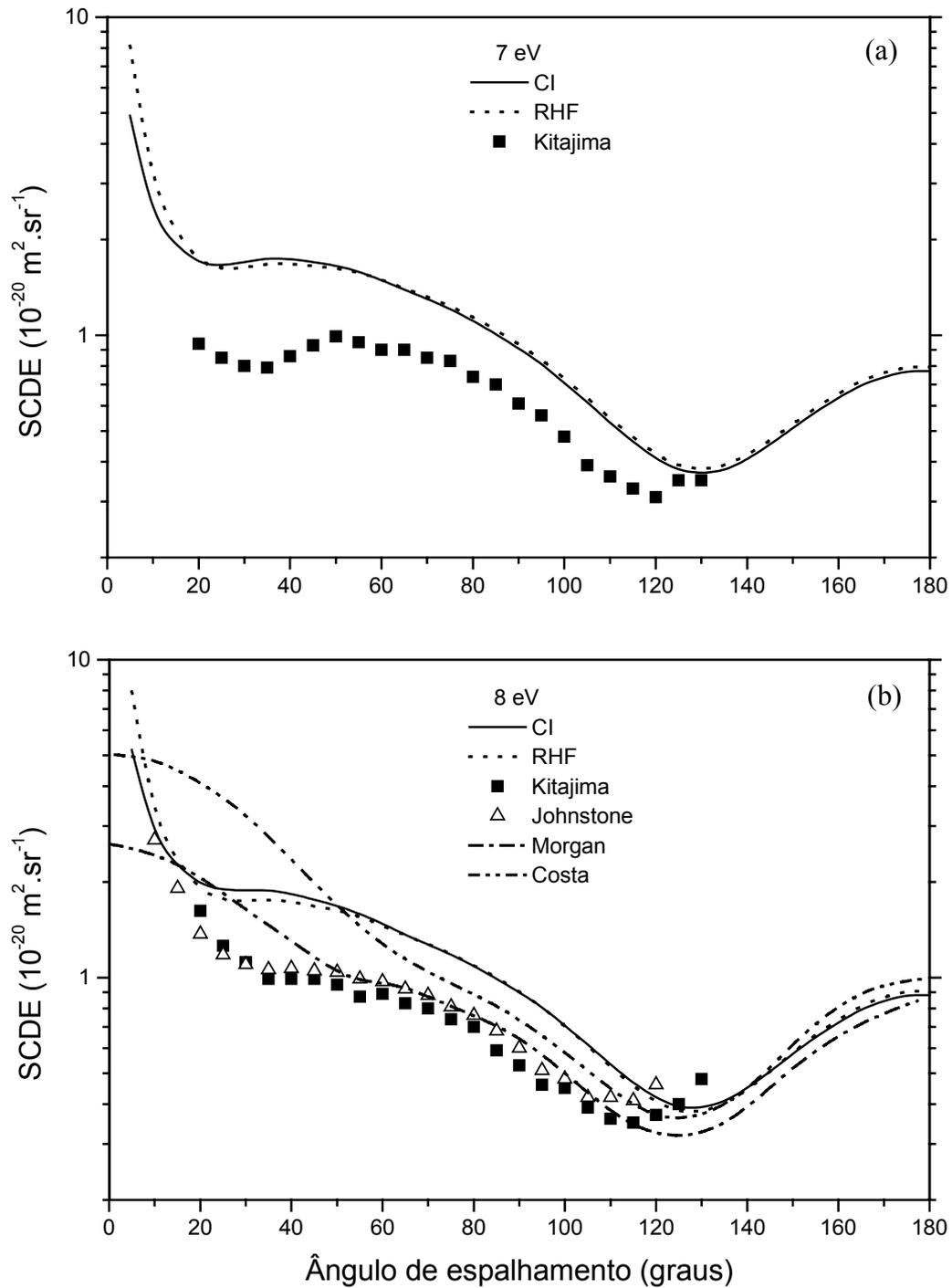
**Fig. 3.1.8:** Comparação das seções de choque diferencial elástica da colisão  $e^- - N_2O$  (a) 2,5eV e (b) 3 V. Teórico: — nosso resultado para SDCI; ..... nosso resultado para RHF. Experimental: ■ Kitajima *et al.* [78] (SU); ○ Kitajima *et al.* [79] (ANU).



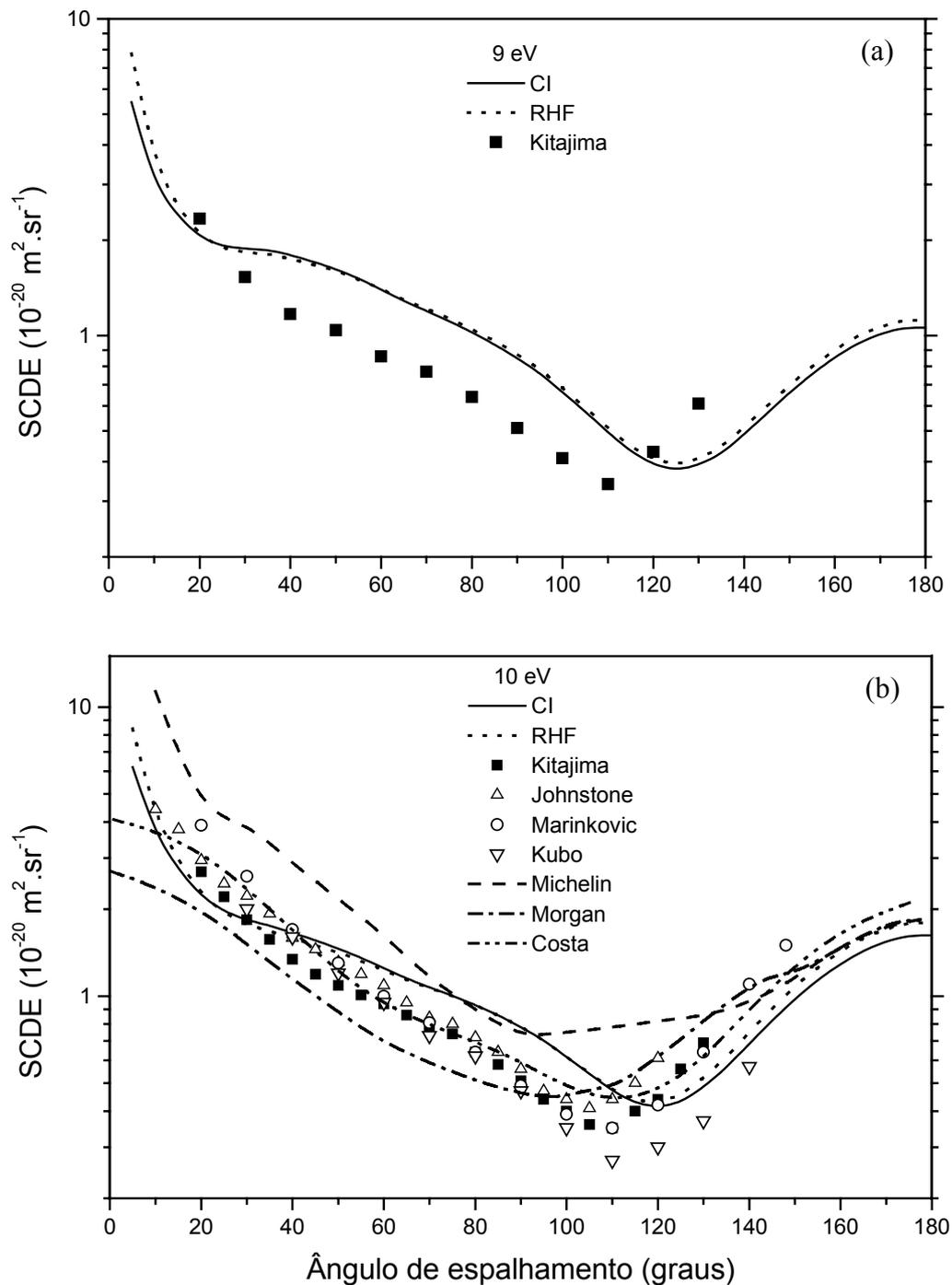
**Fig. 3.1.9:** Comparação das seções de choque diferencial elástica da colisão  $e^-$ - $N_2O$  (a) 3,5 eV e (b) 4 eV. Teórico: — nosso resultado para SDCI; ..... nosso resultado para RHF. Experimental: ■ Kitajima *et al.* [78] (SU).



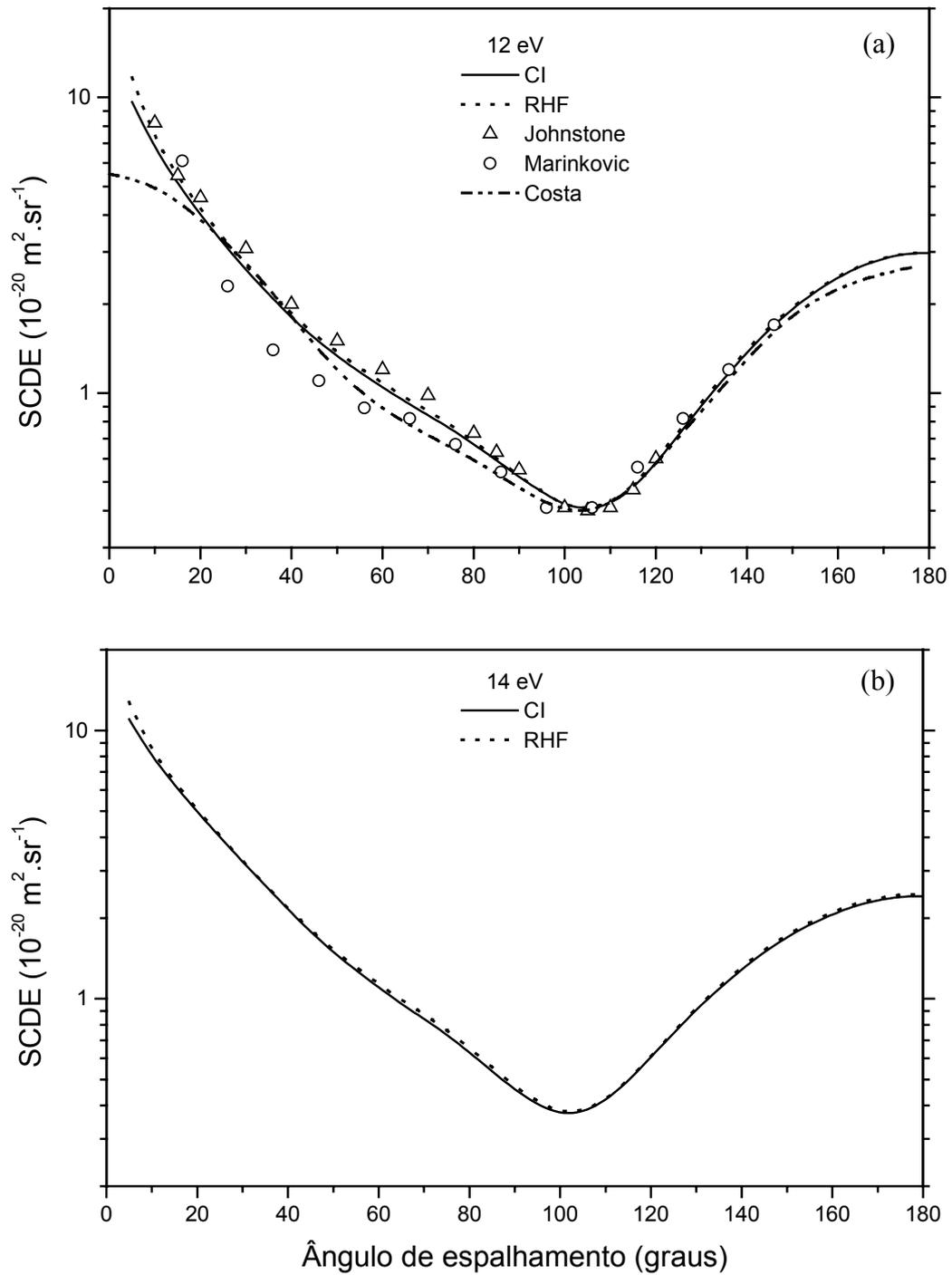
**Fig. 3.1.10:** Comparação das seções de choque diferencial elástica da colisão  $e^- - N_2O$  (a) 5 eV e (b) 6 eV. Teórico: — nosso resultado para SDCl; ..... nosso resultado para RHF; — — Michelin *et al.* [79] (BCSVM, SE); -•-• Morgan *et al.* [63] (Matriz-R, SEP); -•• — Costa & Bettega [82] (Shwinger multicanal, pseudopotencial em SE). Experimental: ■ Kitajima *et al.* [78] (SU);  $\Delta$  Johnstone & Newell [71].



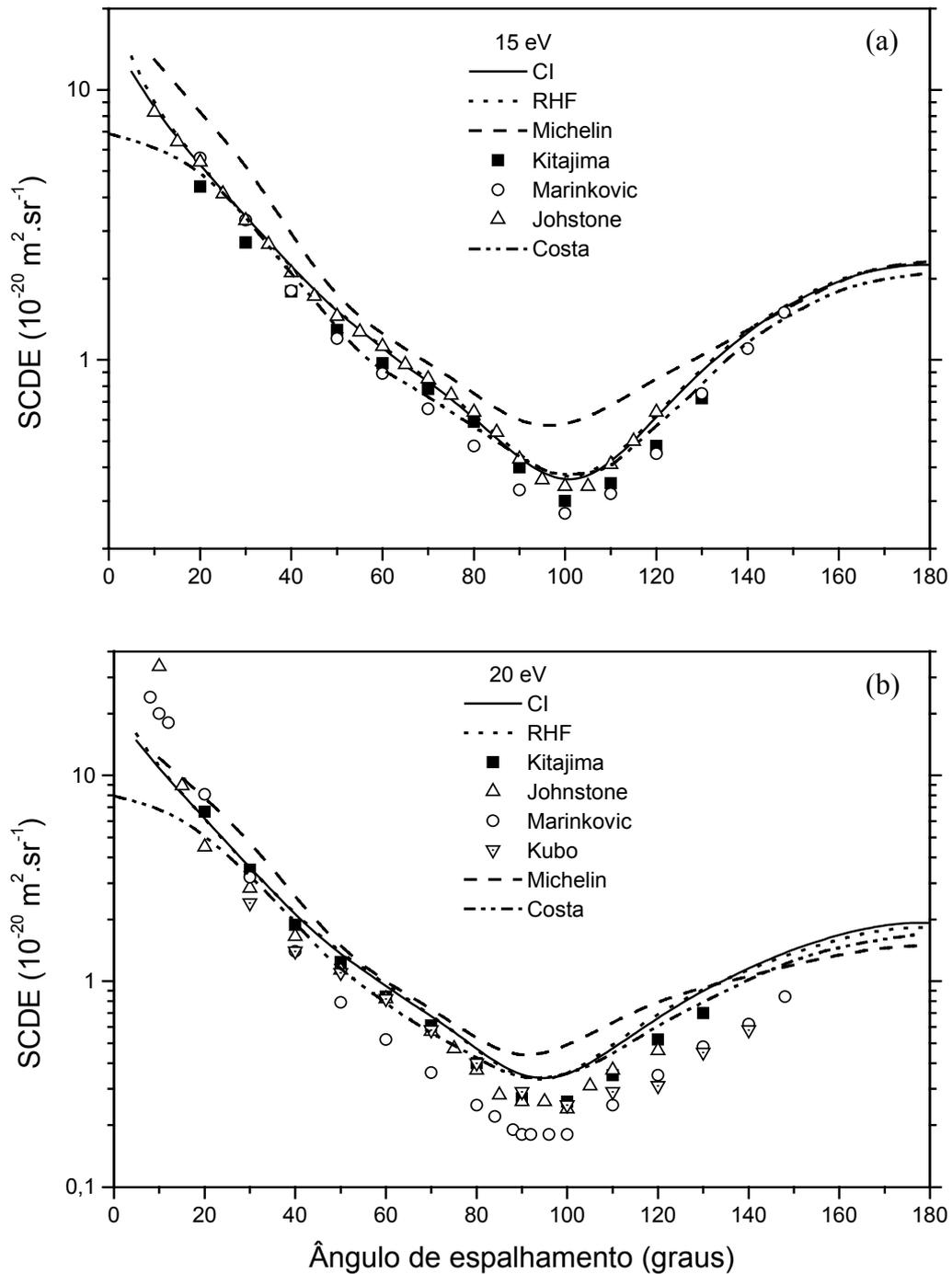
**Fig. 3.1.11:** Comparação das seções de choque diferencial elástica da colisão  $e^-$ - $N_2O$  (a) 7 eV e (b) 8 eV. Teórico: — nosso resultado para SDCI; ..... nosso resultado para RHF; - · - Morgan *et al.* [63] (Matriz-R, SEP); - · - Costa & Bettega [82] (Shwinger multicanal, pseudopotencial em SE). Experimental: ■ Kitajima *et al.* [78] (SU);  $\Delta$  Johnstone & Newell [71].



**Fig. 3.1.12:** Comparação das seções de choque diferencial elástica da colisão  $e^-$ - $N_2O$  (a) 9 eV e (b) 10 eV. Teórico: — nosso resultado para SDCI; ••••• nosso resultado para RHF; — — Michelin *et al.* [79] (BCSVM, SE); -•-• Morgan *et al.* [63] (Matriz-R, SEP); -•• — Costa & Bettega [82] (Schwinger multicanal, pseudopotencial em SE). Experimental: ■ Kitajima *et al.* [78] (SU);  $\Delta$  Johnstone & Newell [71];  $\circ$  Marinković *et al.* [72];  $\nabla$  Kubo *et al.* [80].



**Fig. 3.1.13:** Comparação das seções de choque diferencial elástica da colisão  $e^-$ - $N_2O$  (a) 12 eV e (b) 14 eV. Teórico: — nosso resultado para SDCI; ..... nosso resultado para RHF; -.-.- Costa & Bettega [82] (Schwinger multicanal, pseudopotencial em SE). Experimental:  $\Delta$  Johnstone & Newell [71];  $\circ$  Marinković *et al.* [72].



**Fig. 3.1.14:** Comparação das seções de choque diferencial elástica da colisão  $e^-N_2O$  (a) 15 eV e (b) 20 eV. Teórico: — nosso resultado para SDCl; ..... nosso resultado para RHF; — Michelin *et al.* [81] (BCSVM, SE); - · · - Costa & Bettega [82] (Schwinger multicanal, pseudopotencial em SE). Experimental: ■ Kitajima *et al.* [78] (SU);  $\Delta$  Johnstone & Newell [69];  $\circ$  Marinković *et al.* [72];  $\nabla$  Kubo *et al.* [80].

### 3.1.6 Discussão sobre a seção de choque diferencial elástica

Primeiramente a comparação entre as nossas SCDE obtidas com funções SDCI e RHF mostra que em toda faixa de energia há uma concordância qualitativa. Para energias menores que 2,4 eV, as SCDE calculadas com RHF são maiores que as obtidas com SDCI. Isto é devido à influência do dipolo uma vez que o dipolo obtido com RHF (0,245 ua) é maior que o obtido com SDCI (0,161 ua). Na faixa de 2,4 a 3 eV, houve uma inversão da magnitude de SCDE, isto é, as calculadas com SDCI passam a ser maiores que as obtidas com RHF. Isto é devido ao deslocamento dos picos de ressonâncias. Uma boa concordância quantitativa é observada a partir de 4 eV.

A Comparação das nossas SCDE com os resultados experimentais revela que nas energias baixas (menor que 2,0 eV) existe uma boa concordância qualitativa e também quantitativa para ângulos menores que 60°. Nesta faixa de energia as SCDE obtidas com a SDCI se aproximam mais dos valores experimentais do que as de RHF. Na região de ressonância (2,2-2,5 eV) existe uma boa concordância qualitativa com os dados experimentais, mas os desvios quantitativamente são maiores devidos aos efeitos vibracionais que não levamos em conta. Já fora da ressonância, na faixa de energia de 3,0-5,0 eV, existe uma boa concordância qualitativa e quantitativa. Entretanto, na faixa de 6,0-9,0 eV observamos um ligeiro aumento no desvio. Acima de 10 eV, nossas SCDE concordam bem com os dados experimentais, tanto qualitativamente como quantitativamente.

Comparando as nossas SCDE com outros resultados teóricos, mostra que para 5,0 eV, observamos uma boa concordância qualitativa com o resultado de Michelin *et al.* [81] que utiliza o método SVIM completado com Born na aproximação SE no modelo de núcleos fixos. Os resultados de Morgan *et al.* [63], que utiliza o método de Matriz-R na aproximação SEP, e Costa & Bettega [82], que utiliza o método Schwinger multicanal na aproximação SE, não reproduzem o primeiro mínimo. O mesmo se observa para 8,0 eV. Acima de 10,0 eV existe uma boa concordância entre todos os resultados teóricos.

## 3.2 A Molécula Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>)

Devido a sua importância no campo da astrofísica, atmosfera planetária bem como em laser a gás e fusão de plasma, a molécula dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) é uma das mais estudadas no espalhamento por elétron [11,83].

### 3.2.1 A função de onda molecular

A molécula neutra CO<sub>2</sub> possui 22 elétrons e é uma molécula de camada fechada com configuração eletrônica  $1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 3\sigma_g^2 4\sigma_g^2 5\sigma_u^2 6\sigma_g^2 7\sigma_u^2 1\pi_u^4 2\pi_g^4$  em seu estado fundamental  $X^1\Sigma_g^+$ . É uma molécula linear simétrica ( $O=C=O$ ), que pertence ao grupo de ponto  $D_{\infty h}$ . As funções de onda RHF e SDCI foram obtidas com o uso do programa GAMESS na geometria de equilíbrio experimental  $r_{CO} = 1,1600$  Å [64], utilizando a simetria de ponto  $D_{2h}$ . Algumas propriedades desta molécula, são resumidas na tabela 3.2.1.

Tabela 3.2.1: Resultados obtidos para as funções de onda da molécula CO<sub>2</sub>.

Função	Energia total (ua)	Dipolo (ua)	Polarizabilidade <sup>1</sup> (ua)			
			$\alpha_{xx}$	$\alpha_{zz}$	$\alpha_0$	$\alpha_2$
RHF	-187,698668	0	10,998358	23,739218	15,245311	8,4939067
SDCI <sup>2</sup>	-188,254202		11,322816	25,712452	16,119361	9,593090
Experimental	-	0	-	-	17,748205	9,447714

Os resultados das polarizabilidades  $\alpha_0$  e  $\alpha_2$  para a função de onda SDCI, não conseguimos calcular utilizando o pacote de programa computacional GAMESS, por limitação computacional. A energia de ionização da molécula CO<sub>2</sub> é  $I=13,778$  eV, obtida na referência [67]. A constante rotacional da molécula CO<sub>2</sub> tem o valor  $B_j = 0,0000017790$  ua, e foi obtida da referência [68].

As funções de base atômica, utilizadas na obtenção das funções de onda RHF e SDCI, são funções gaussianas cartesianas, conforme a Eq. (3.1) da seção 3.1.1 deste capítulo, listadas na tabela 3.2.2, obtidas de Dunning [69] acrescidas de algumas funções  $s$ ,  $p$  e  $d$ .

<sup>1</sup> Os valores de  $\alpha_0$  e  $\alpha_2$  experimentais foram obtidos da referência [65] e os valores teóricos, apresentados para a função SDCI, foram fornecidos pelo Prof. Francisco B. C. Machado (ITA) após a defesa desta Tese.

<sup>2</sup> A função de onda SDCI, CI com excitações simples e dupla, para a molécula CO<sub>2</sub> tem 118.570 configurações com 126 orbitais naturais.

Tabela 3.2.2: Funções gaussianas cartesianas utilizadas (C: 13s7p3d  $\rightarrow$  9s5p3d; O: 13s7p3d  $\rightarrow$  9s5p3d).

Átomo	<i>s</i>		<i>p</i>		<i>d</i>	
	Exp.	Coef.	Exp.	Coef.	Exp.	Coef.
C	4232,610	0,006228	18,15570	0,039196	1,500000	1,000000
	634,8820	0,047676	3,986400	0,244144	0,750000	1,000000
	146,0970	0,231439	1,142900	0,816775	0,300000	1,000000
	42,49740	0,789108	0,359400	1,000000		
	14,18920	0,791751	0,114600	1,000000		
	1,966600	0,321870	0,045840	1,000000		
	5,147700	1,000000	0,020000	1,000000		
	0,496200	1,000000				
	0,153300	1,000000				
	0,061320	1,000000				
	0,030000	1,000000				
	0,010000	1,000000				
0,003000	1,000000					
O	7816,540	0,006436	35,18320	0,040023	1,700000	1,000000
	1175,820	0,048924	7,904000	0,253849	0,850000	1,000000
	273,1880	0,233819	2,305100	0,806842	0,340000	1,000000
	81,16960	0,784798	0,717100	1,000000		
	27,18360	0,803381	0,213700	1,000000		
	3,413600	0,316720	0,085480	1,000000		
	9,532200	1,000000	0,040000	1,000000		
	0,939800	1,000000				
	0,284600	1,000000				
	0,113840	1,000000				
	0,050000	1,000000				
	0,020000	1,000000				
0,005000	1,000000					

### 3.2.2 A colisão $e^-$ -CO<sub>2</sub>

No método SVIM, a utilização das funções de onda para a molécula CO<sub>2</sub> é feita expandindo em ondas parciais, cujo truncamento ocorreu para  $l_{\max} = 40$  e  $m_{\max} = 17$ . As polarizabilidades utilizadas pelo SVIM nos cálculos das seções de choque, na colisão  $e^-$ -CO<sub>2</sub>, foram os valores experimentais dados pela Tab. 3.2.1.

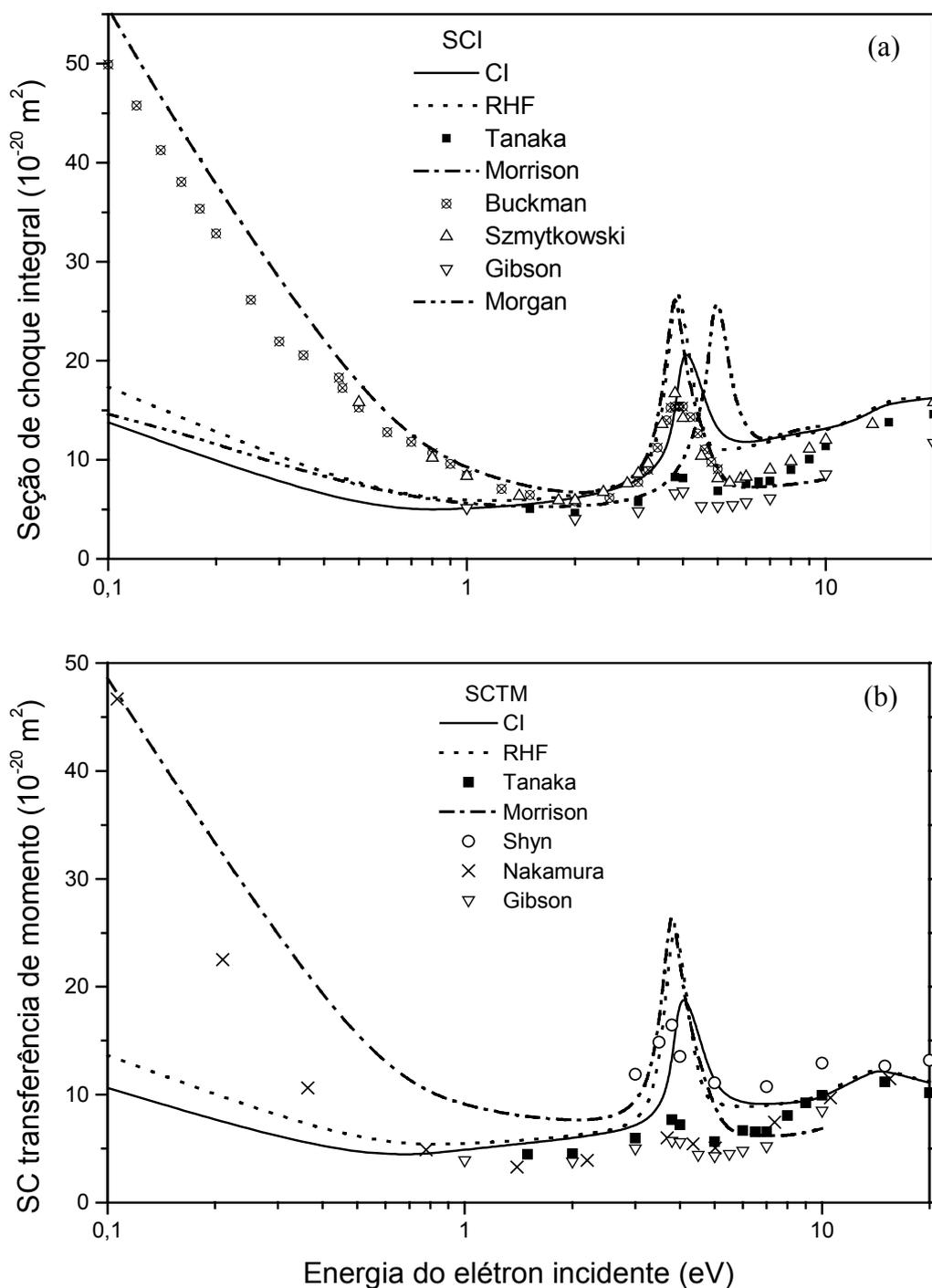
Na tabela 3.2.3 mostra o conjunto base inicial  $R_0 = \alpha_i(\vec{r})$  de funções gaussianas cartesianas utilizado para gerar as funções de espalhamento, funções do contínuo, como a solução de ordem zero obtida pelo método iterativo SVIM, conforme a Eq. (49).

Tabela 3.2.3: Base inicial de funções gaussianas utilizadas para gerar as funções do contínuo.

Simetria	Centro	Tipo de função	Expoentes $\alpha_i(\vec{r})$
$\sigma_g$	C	s	8,0 4,0 2,0 1,0 0,5 0,2 0,01
		z	2,0 1,0 0,5
		$z^2$	2,0 1,0
	O	s	16,0 8,0 4,0 2,0 1,0 0,5 0,01
		z	4,0 2,0 1,0 0,5
		$z^2$	2,0 1,0 0,5
$\sigma_u$	C	s	12,0 4,5 1,5 0,5 0,1
		z	14,5 1,5 0,5
		$z^2$	1,0
	O	s	40,0 13,0 4,5 1,5 0,5 0,1
		z	5,0 2,0 0,8
		$z^2$	3,0 1,0
$\pi_g$	C	x	4,0 2,0 1,0 0,5 0,01
		xz	2,0 1,0 0,5
	O	x	8,0 4,0 2,0 1,0 0,5 0,01
		xz	4,0 2,0 1,0 0,5
$\pi_u$	C	x	8,0 4,0 2,0 1,0 0,5 0,1
		xz	4,0 2,0 1,0 0,5
	O	x	8,0 4,0 2,0 1,0 0,5 0,01
		xz	4,0 2,0 1,0 0,5 0,1

### 3.2.3 Seção de choque integral e de transferência de momento

Nas figuras 3.2.1 (a) e (b) são mostrados os resultados comparativos das SCI e SCTM, obtidas com funções do alvo RHF e SDCl, da colisão  $e^-$ -CO<sub>2</sub>, na faixa de energia de 0,1 a 20 eV. Resultados experimentais de SCI e SCTM elástico de Tanaka *et al.* [83]; Gibson *et al.* [84]; Shyn *et al.* [85] e Nakamura [86] são apresentados para comparações. Os resultados experimentais de SCT de Buckman *et al.* [87] e Szmytkowski *et al.* [88] são também utilizados para comparações, uma vez que, para a faixa de energia utilizada, as contribuições das colisões inelásticas provenientes de excitações eletrônicas do alvo são pequenas. Além disso, os resultados teóricos de Morrison *et al.* [89], que utiliza no modelo de canal acoplado um algoritmo de equações integrais na aproximação SEP, e de Morgan [90], que utiliza o método de matriz-R na aproximação SEP, são utilizados para comparação.



**Fig. 3.2.1:** Comparação entre: (a) as seções de choque integrais elásticas (SCI) e (b) as seções de choque de transferência de momento (SCTM), da colisão  $e^-$ - $\text{CO}_2$ . Teórico: — nosso resultado para SDCI; ..... nosso resultado para RHF; -.- Morrison *et al.* [89] (algoritmo numérico para resolver a equação de canal acoplado com SEP); -.-.- Morgan [90] (Matriz-R com SEP). Experimental: ■ Tanaka *et al.* [83]; ⊗ Buckman *et al.* [87]; Δ Szmytkowski *et al.* [88]; ▽ Gibson *et al.* [84]; ○ Shyn *et al.* [85]; × Nakamura [86].

### 3.2.4 Discussão da seção de choque integral e de transferência de momento

Para a colisão  $e^-$ -CO<sub>2</sub>, observamos na Fig. 3.2.1 uma concordância qualitativa entre os nossos resultados de SCI e SCTM, tanto obtidas com funções de onda SDCI quanto com RHF, e com os resultados experimentais e também com outros resultados teóricos. Entretanto, nas baixas energias (menor que 1 eV) nossos resultados são muito menores que os dados experimentais. Abaixo de 3 eV os valores da SCI-SDCI são menores que os valores da SCI-RHF e acima de 6 eV esta diferença, entre os valores destas SCI, praticamente desaparece e se aproxima do valor experimental. O mesmo acontece com as SCTM.

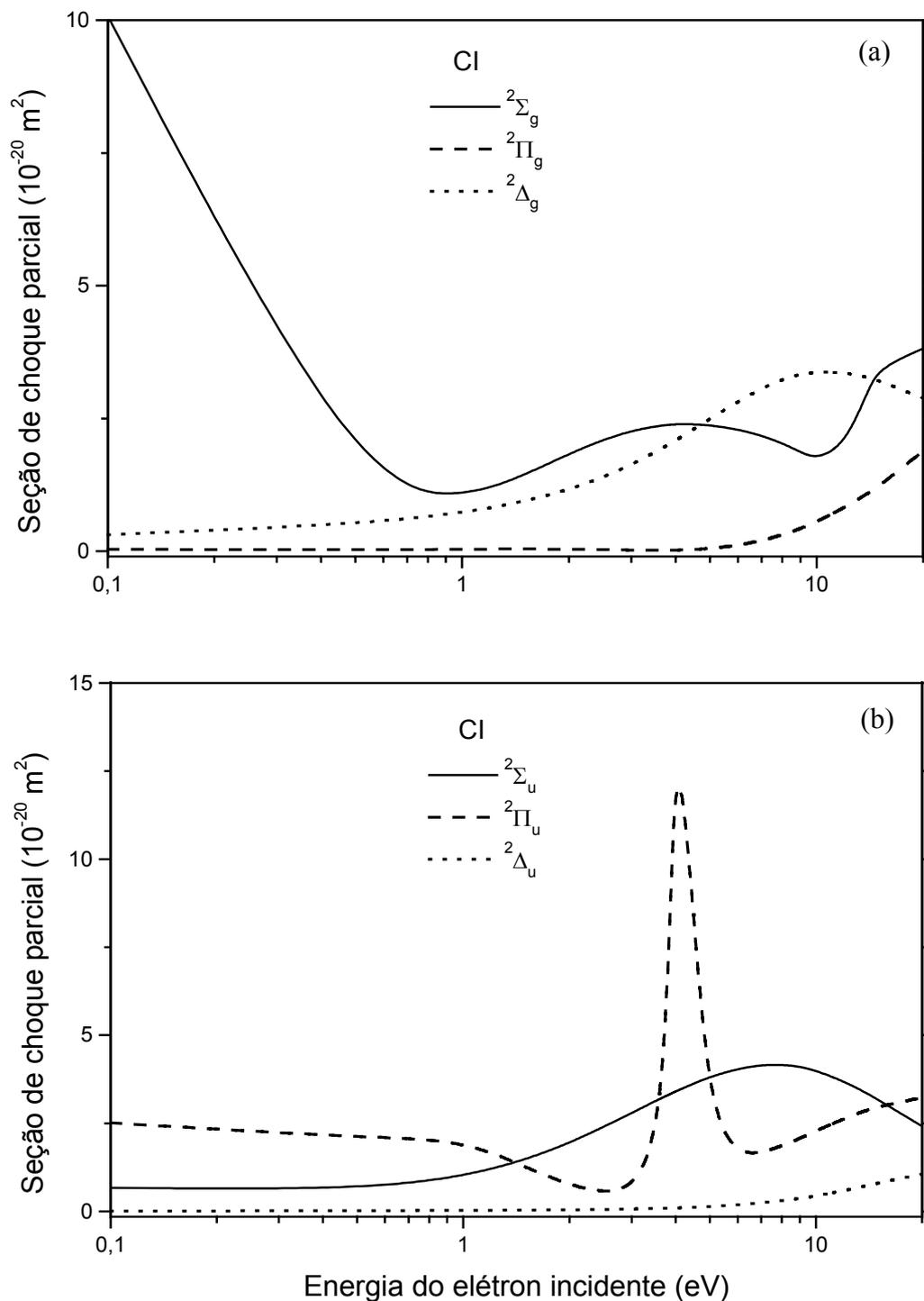
Nossas SCI e SCTM teóricas mostram a ocorrência da ressonância localizada em 3,8 eV e 4,0 eV, utilizando funções de onda do alvo RHF e SDCI, respectivamente. De novo, observamos que os picos de ressonâncias experimentais são mais baixas que os teóricos. Como já discutido na seção 3.1.4, isto é devido ao fato de não levarmos em conta, nos nossos cálculos, os efeitos vibracionais. A existência destes picos, é uma consequência da ocorrência de ressonância na simetria ( $^2\Pi_u$ ), como pode ser visto nas seções de choque parciais, mostradas em Fig 3.2.2 (b) e 3.2.3 (b). Este deslocamento, como já discutido para a colisão  $e^-$ -N<sub>2</sub>O, provoca um cruzamento nas seções de choque diferenciais nesta região de energia, como pode ser observado nas figuras das SCDE na próxima seção.

O crescimento dos valores das SCI e SCTM na Fig. 3.2.1, para energias abaixo de 0,6 eV, é devido a contribuição da simetria ( $^2\Sigma_g$ ), tanto para a função SDCI como RHF, mostrado na figura seguinte. Este aumento não é consequência da presença do momento de dipolo, como aconteceu com a molécula N<sub>2</sub>O, pois a molécula CO<sub>2</sub> não possui dipolo permanente, mas sim devido à existência de um estado virtual [90,91,92], um estado que não é físico, no senso de um estado ligado ou contínuo com uma energia real, e é uma característica do sistema, que ocorre para uma energia não física, influenciando bastante a seção de choque de espalhamento.

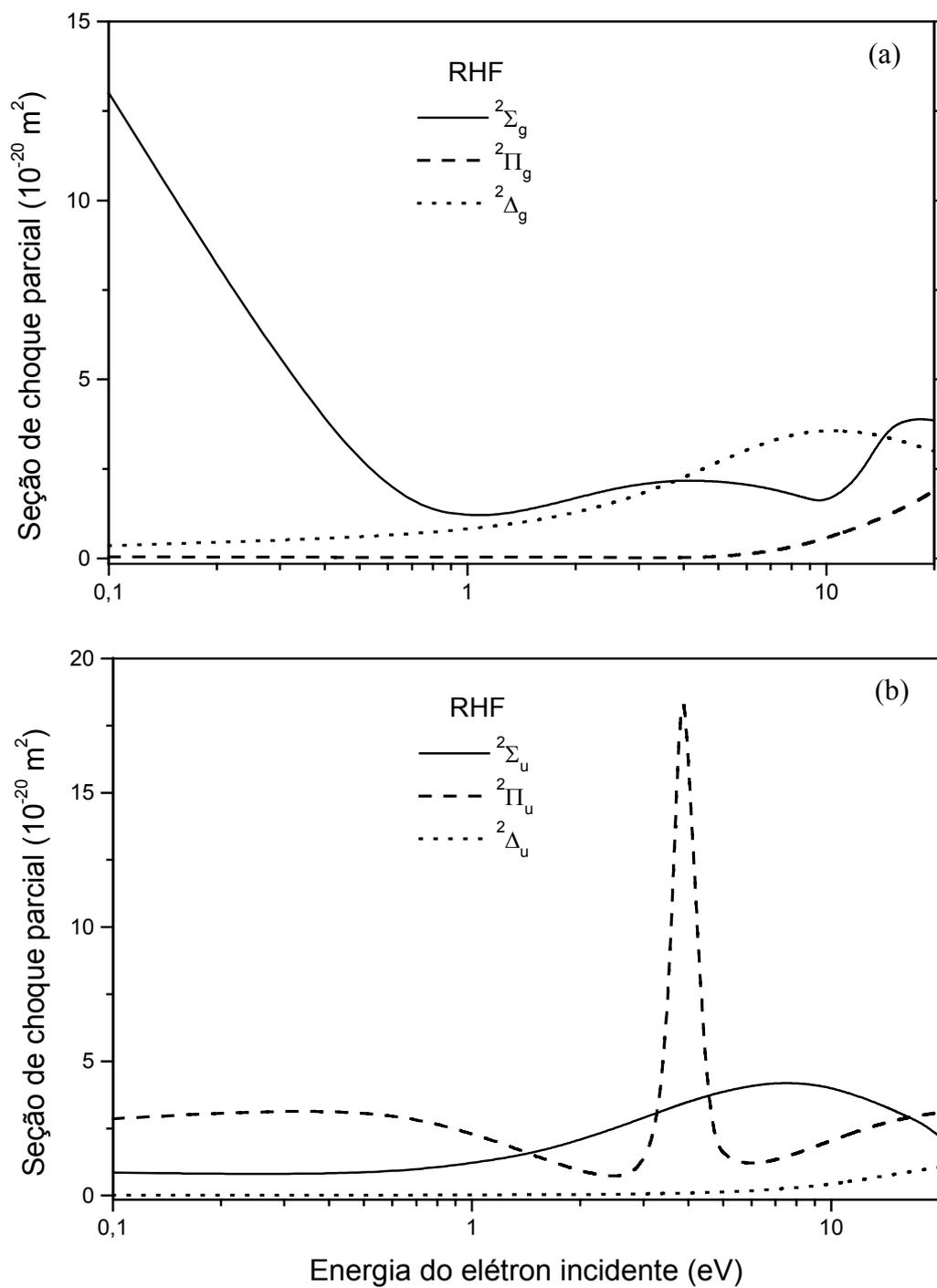
Abaixo de 2 eV, nossos resultados concordam quantitativamente com os valores teóricos de Morgan [90].

Nos gráficos das figuras abaixo estão os resultados da seção de choque parcial das simetrias<sup>1</sup> ( $^2\Sigma_g$  e  $^2\Sigma_u$ ), ( $^2\Pi_g$  e  $^2\Pi_u$ ) e ( $^2\Delta_g$  e  $^2\Delta_u$ ), para funções do alvo tipo RHF e tipo SDCI, da colisão  $e^-$ -CO<sub>2</sub>.

<sup>1</sup> O índice *g* refere-se ao termo “gerade” e o índice *u* refere-se ao termo “ungerade”

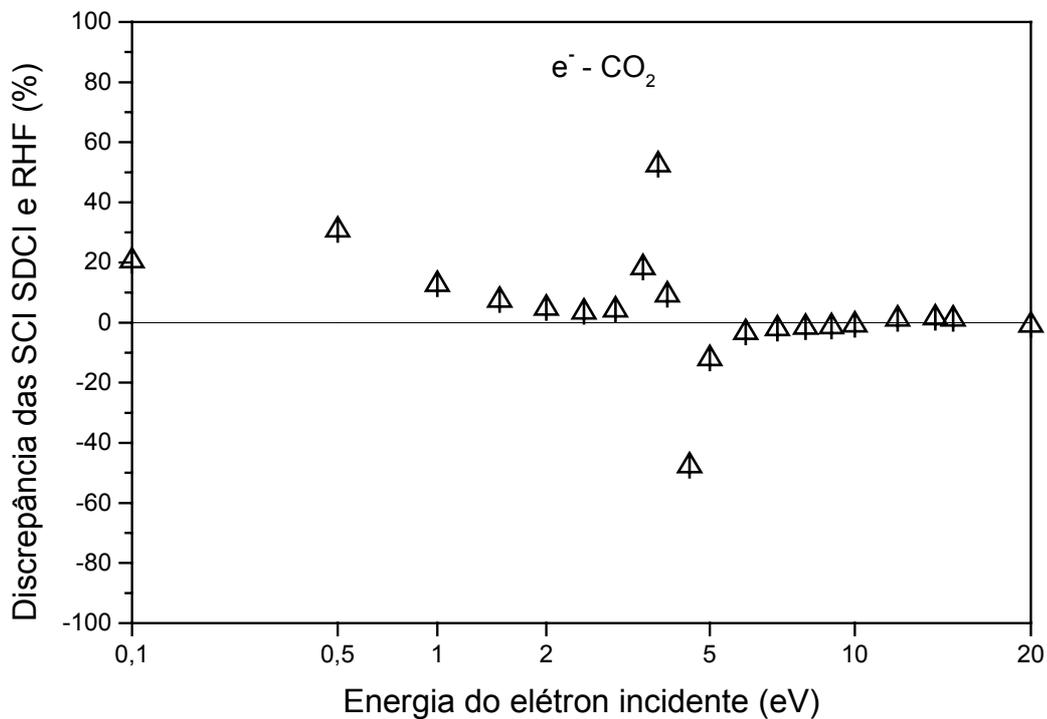


**Fig. 3.2.2:** Nossos resultados para a seção de choque parcial da colisão  $e^-$ -CO<sub>2</sub>, com a função de onda SDCI: (a)  $^2\Sigma_g$ ,  $^2\Pi_g$ ,  $^2\Delta_g$  e (b)  $^2\Sigma_u$ ,  $^2\Pi_u$ ,  $^2\Delta_u$ .



**Fig. 3.2.3:** Nossos resultados para a seção de choque parcial da colisão  $e^-$ - $\text{CO}_2$ , com a função RHF: (a)  $^2\Sigma_g$ ,  $^2\Pi_g$ ,  $^2\Delta_g$  e (b)  $^2\Sigma_u$ ,  $^2\Pi_u$ ,  $^2\Delta_u$ .

A discrepância relativa entre as SCI com funções SDCI e RHF para a colisão  $e^-CO_2$ , observada na Fig. 3.2.1 (a), conforme a Eq. (3.2) da seção 3.1.4, é mostrada na figura abaixo.



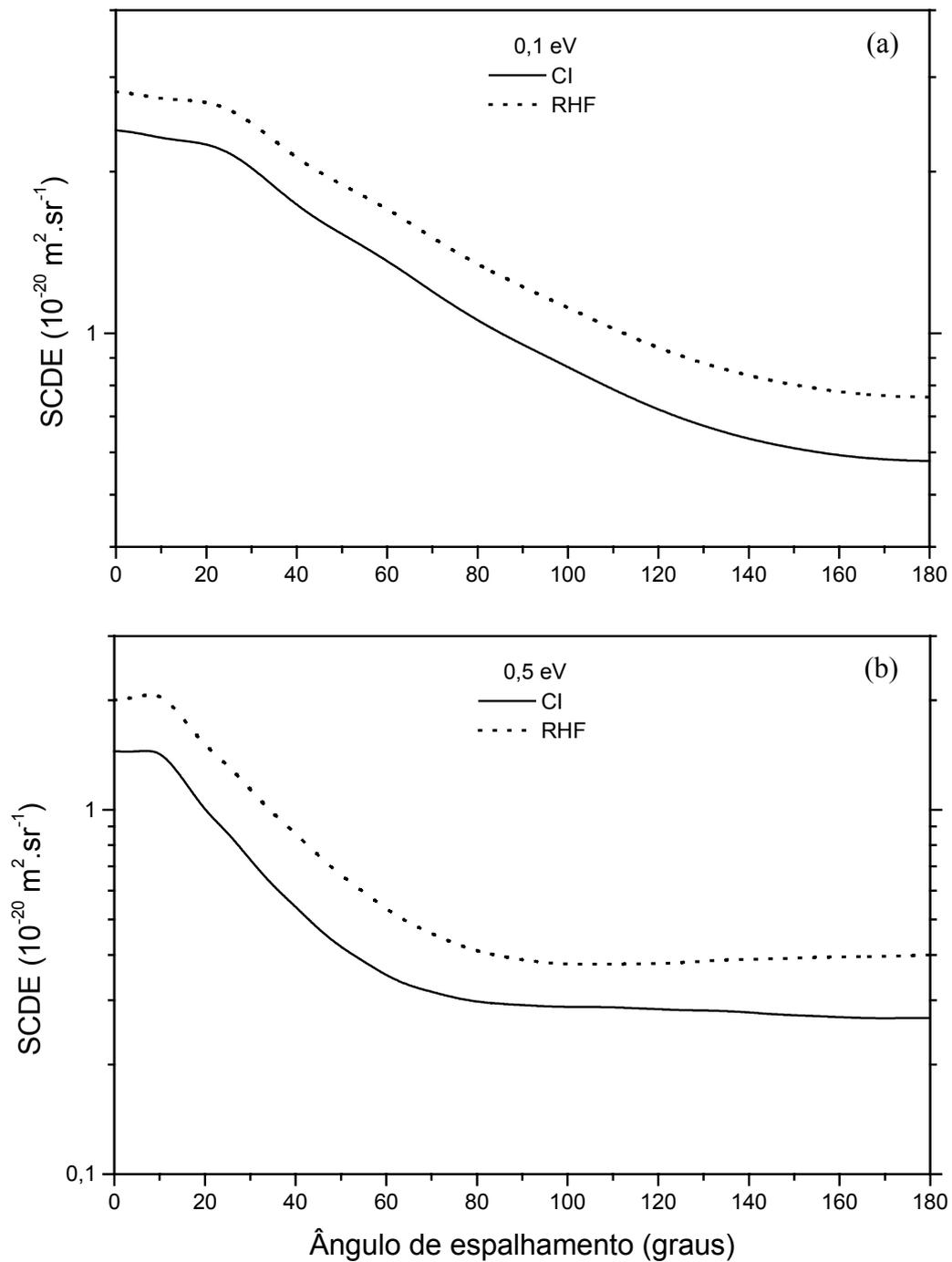
**Fig. 3.2.4:** Discrepância relativa entre as SCI com funções SDCI e RHF.

Da Fig. 3.2.4, quantitativamente confirmamos que a discrepância entre as SCI (SDCI e RHF), a partir de 7 eV tende a zero, e que à medida que vai diminuindo a energia, abaixo de 2 eV, aumenta a discrepância chegando a 30 % para 0,5 eV. Portanto, mais uma vez, podemos dizer que o efeito da correlação eletrônica, para a colisão  $e^-CO_2$ , só é relevante para baixas energias. Na região de 3 a 5 eV, é a região onde ocorre a influência do deslocamento dos picos de ressonâncias.

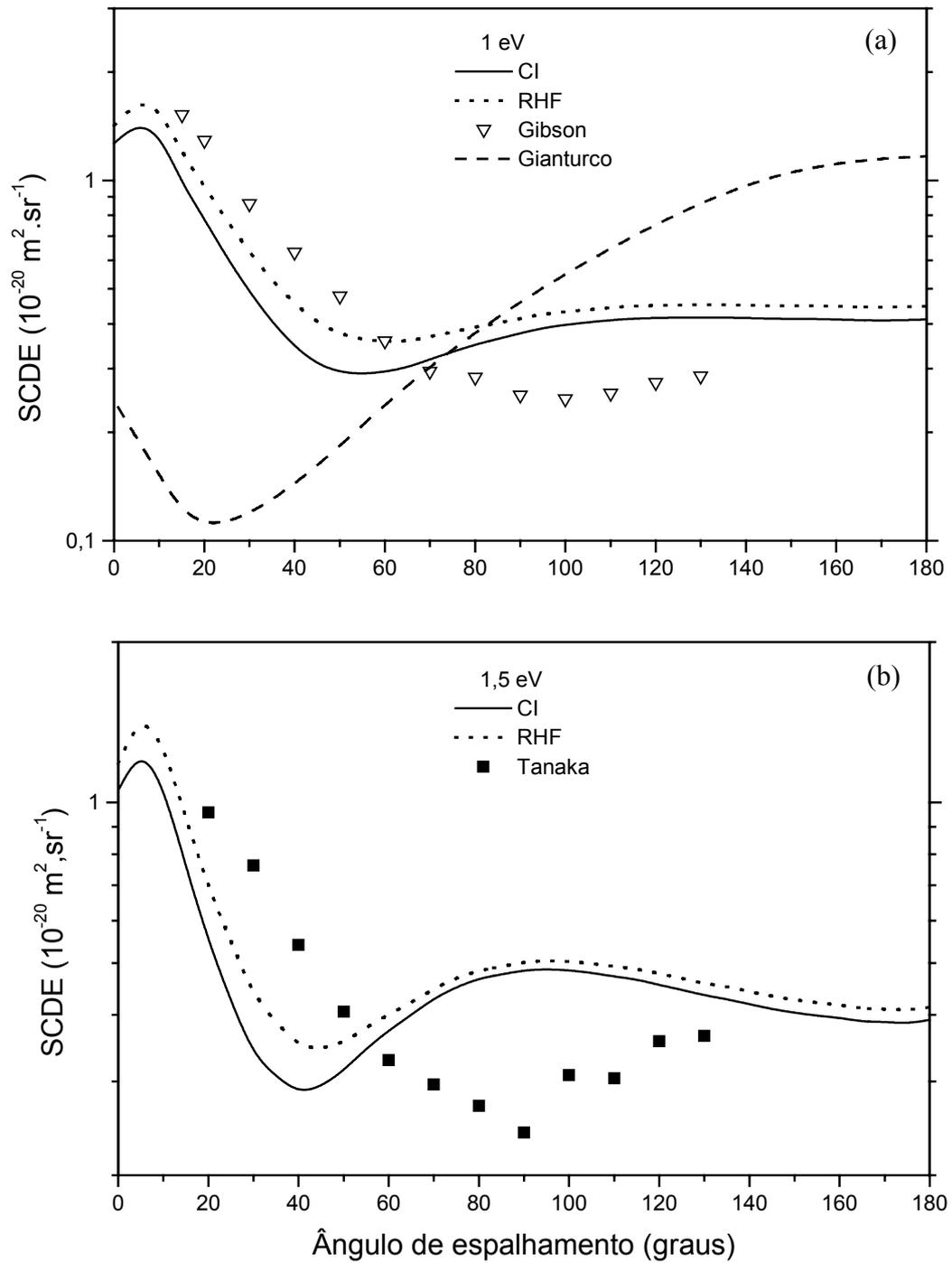
### 3.2.5 Seção de choque diferencial elástica

Nas figuras 3.2.5 a 3.2.13 são mostradas as SCDE com funções de onda do alvo tipo RHF e SDCI, na faixa de energia de 0,1 a 20 eV, do espalhamento elástico  $e^-CO_2$ . Vários resultados experimentais são mostrados para as comparações, cujas referências são: Tanaka *et al.* [83]; Gibson *et al.* [84]; Shyn *et al.* [85] e resultados teóricos dados pelas referências: Gianturco & Stoecklin [93] que utiliza a equação de canal acoplado na expansão de único-centro na aproximação SEP; Morrison *et al.* [89] que utiliza um algoritmo numérico para resolver a equação de canal acoplado em SEP com potencial de troca local; Takekawa &

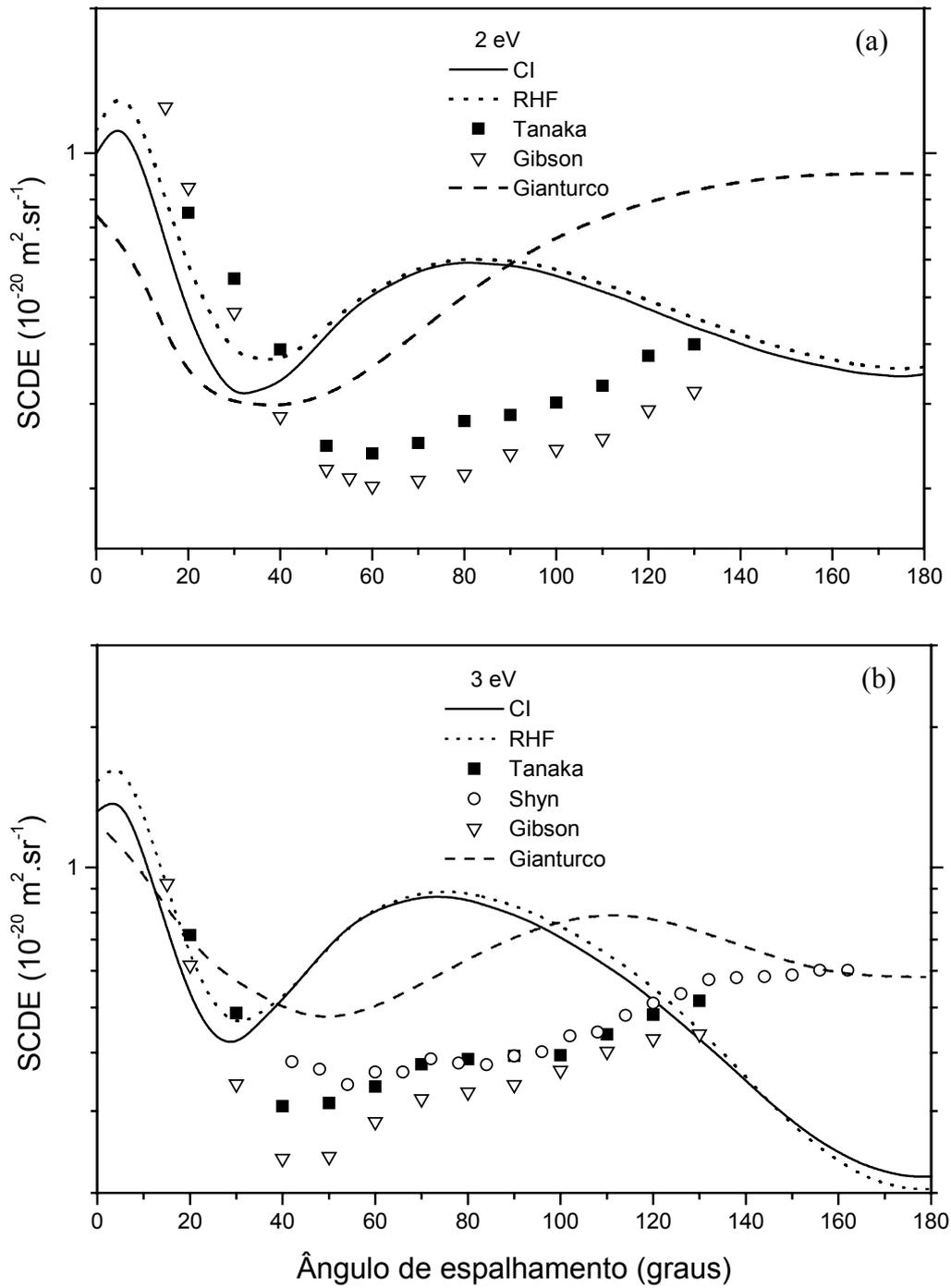
Itikawa [94] que resolve a equação de canal acoplado com núcleos fixos e SEP com o potencial de troca local; Thuhlar [95] que utiliza uma função de onda semi-empírica para descrever o alvo. Os valores experimentais obtidos do Shyn *et al.* [85] foram normalizados com os da referência Tanaka *et al.* [83] fazendo uma equivalência dos valores das SCDE para o ângulo de  $90^\circ$ .



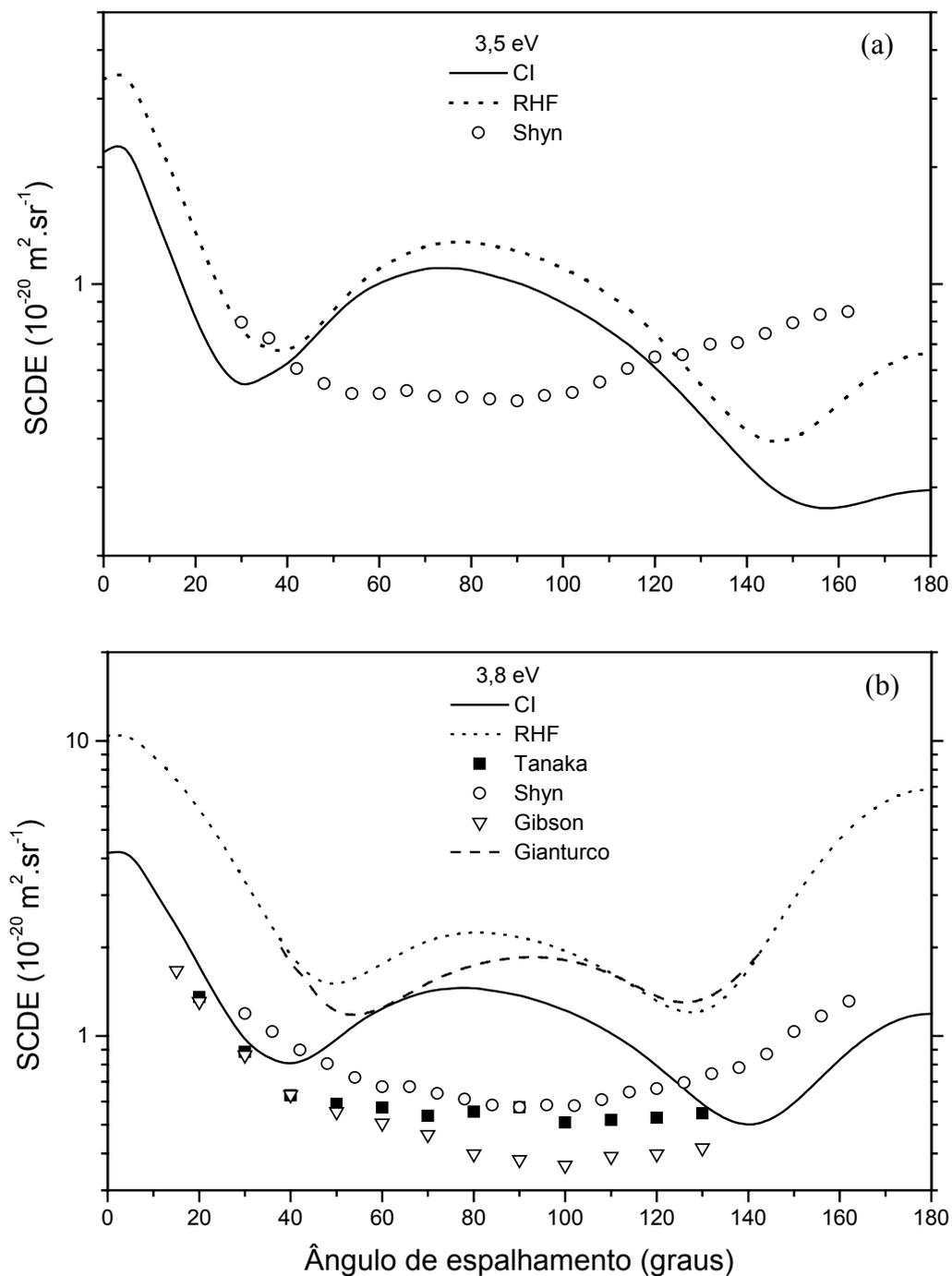
**Fig. 3.2.5:** Comparação entre as seções de choque diferencial elástica da colisão  $e^- - \text{CO}_2$ : (a) 0,1 eV e (b) 0,5 eV. Teórico: — nosso resultado para SDCI; ••••• nosso resultado para RHF.



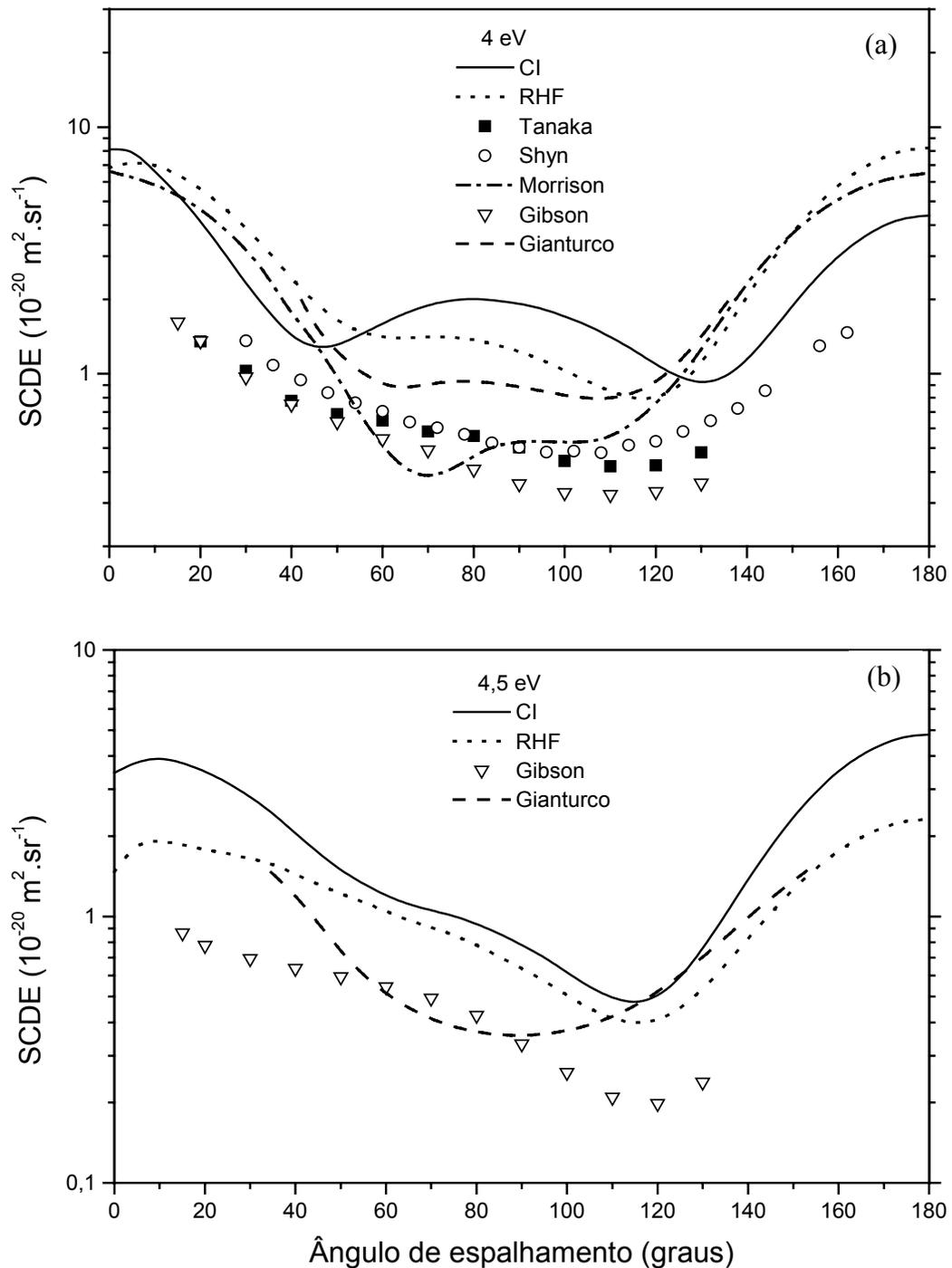
**Fig. 3.2.6:** Comparação das seções de choque diferencial elástica da colisão  $e^-$ - $CO_2$  (a) 1 eV e (b) 1,5 eV. Teórico: — nosso resultado para SDCI; ..... nosso resultado para RHF; — — Gianturco & Stoecklin [93] (canal acoplado na expansão de único-centro em SEP). Experimental: ■ Tanaka *et al.* [83]; ▽ Gibson *et al.* [84].



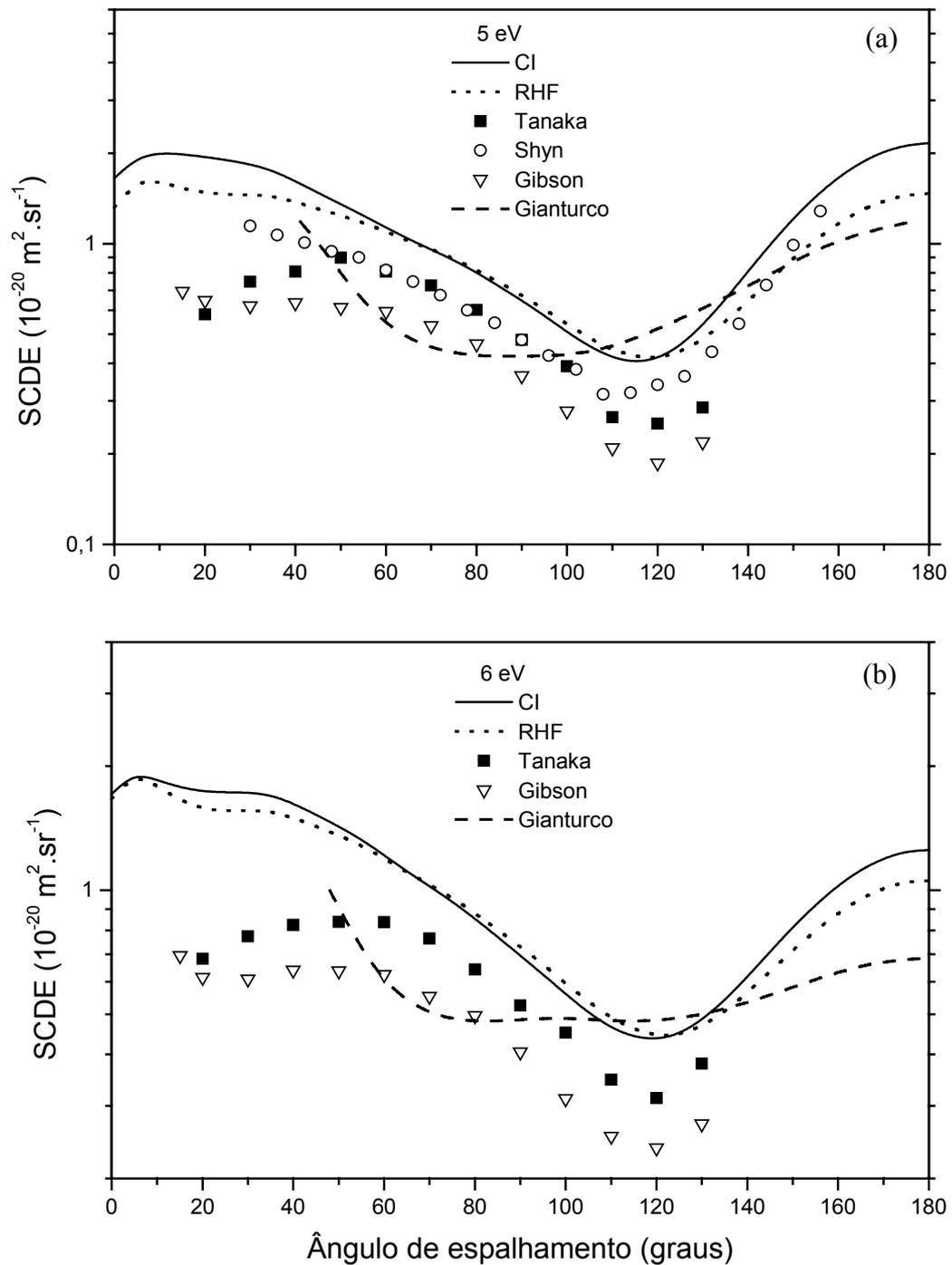
**Fig. 3.2.7:** Comparação das seções de choque diferencial elástica da colisão  $e^-$ - $CO_2$  (a) 2 eV e (b) 3 eV. Teórico: — nosso resultado para SDCl; ..... nosso resultado para RHF; — Gianturco & Stoecklin [93] (canal acoplado na expansão de único-centro em SEP). Experimental: ■ Tanaka *et al.* [83]; ▽ Gibson *et al.* [84]; ○ Shyn *et al.* [85].



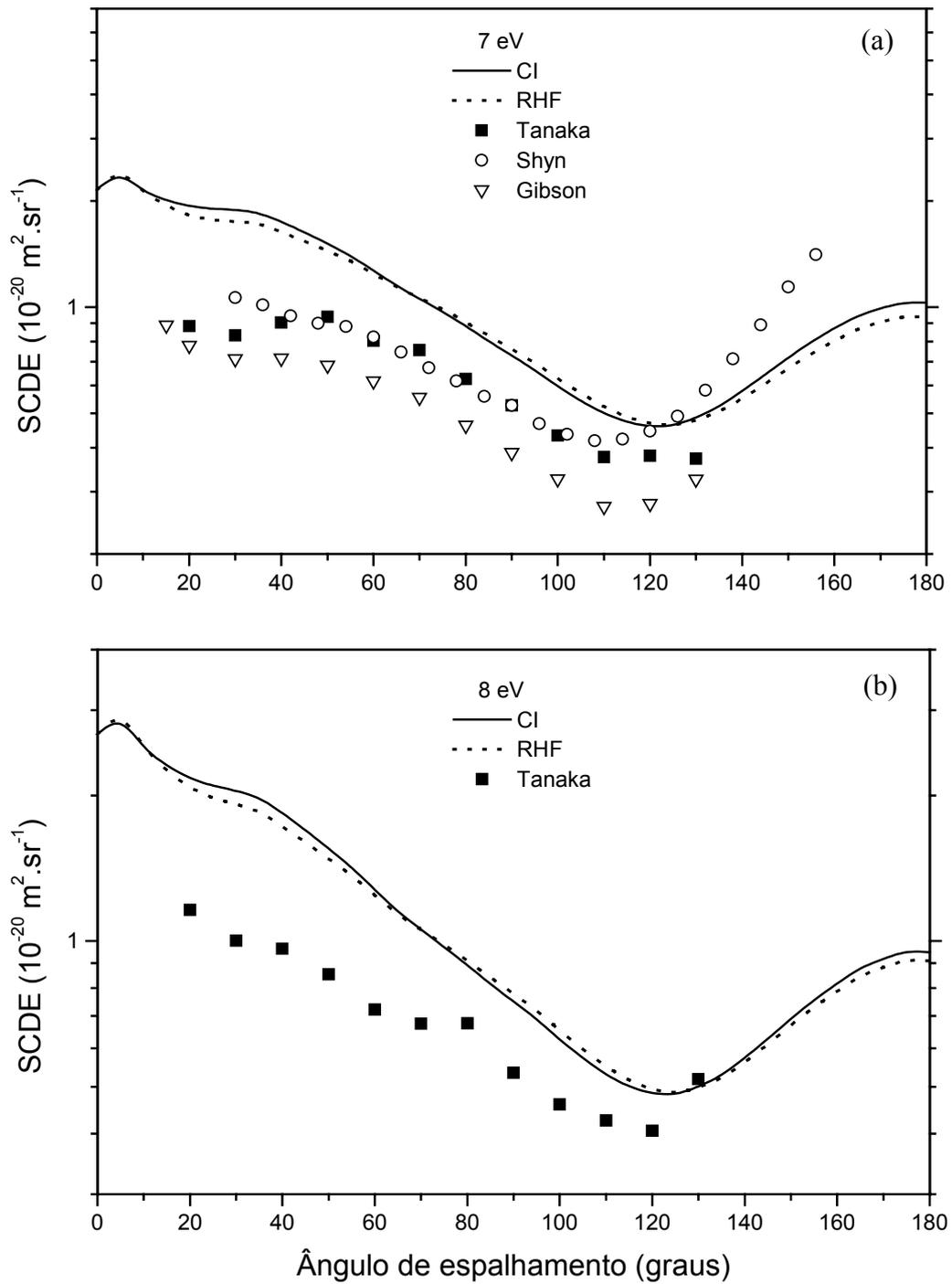
**Fig. 3.2.8:** Comparação das seções de choque diferencial elástica da colisão  $e^-$ - $CO_2$  (a) 3,5 eV e (b) 3,8 eV. Teórico: — nosso resultado para SDCI; ..... nosso resultado para RHF; — Gianturco & Stoecklin [93] (canal acoplado na expansão de único-centro em SEP). Experimental: ■ Tanaka *et al.* [83]; ▽ Gibson *et al.* [84]; ○ Shyn *et al.* [85].



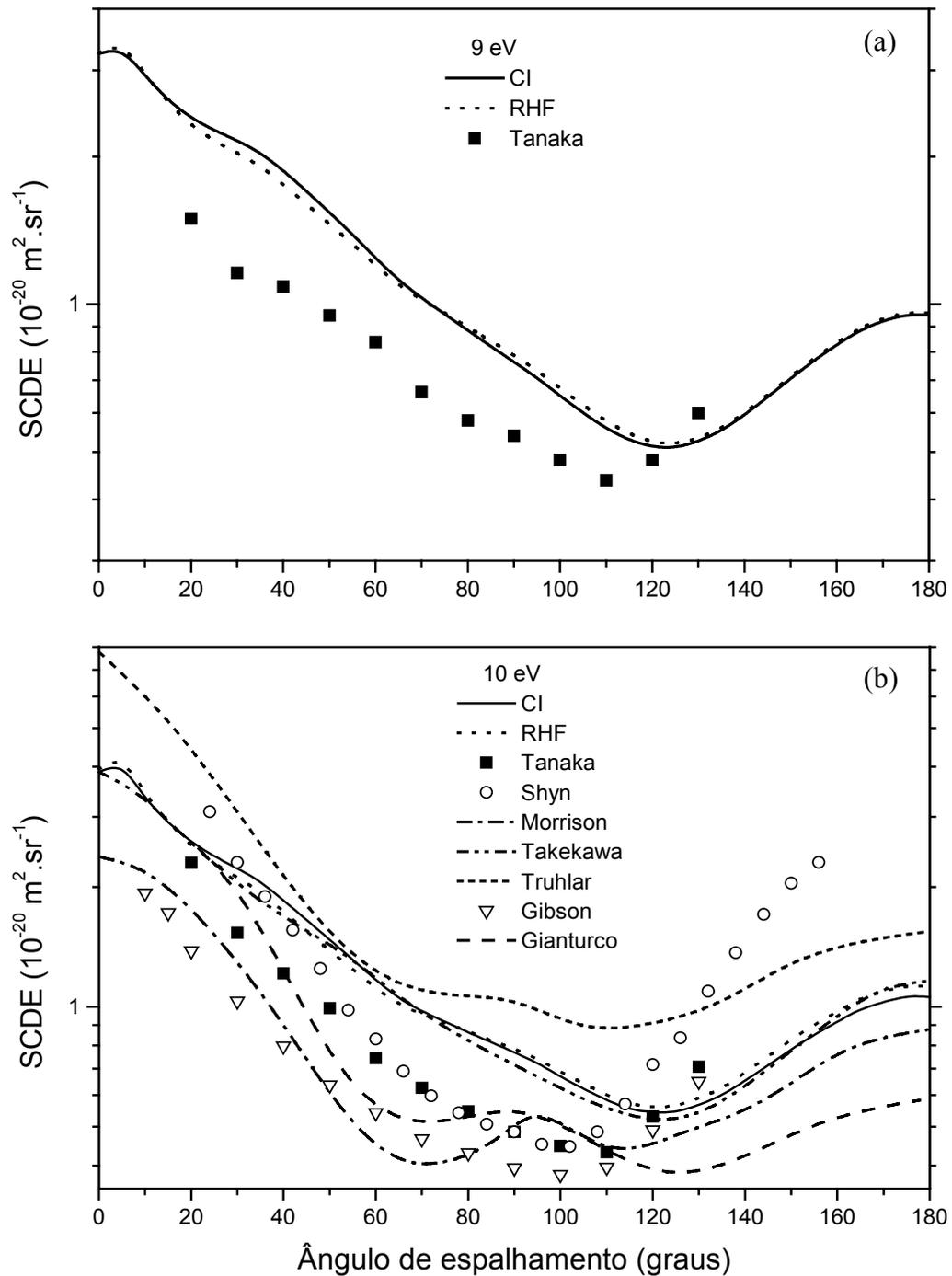
**Fig. 3.2.9:** Comparação das seções de choque diferencial elástica da colisão  $e^-$ - $CO_2$  (a) 4 eV e (b) 4,5 eV. Teórico: — nosso resultado para SDCI; ..... nosso resultado para RHF; — — Gianturco & Stoecklin [93] (canal acoplado na expansão de único-centro em SEP); -•- Morrison *et al.* [89] (algoritmo numérico para resolver a equação de canal acoplado em SEP com potencial de troca local). Experimental: ■ Tanaka *et al.* [83]; ▽ Gibson *et al.* [84]; ○ Shyn *et al.* [85].



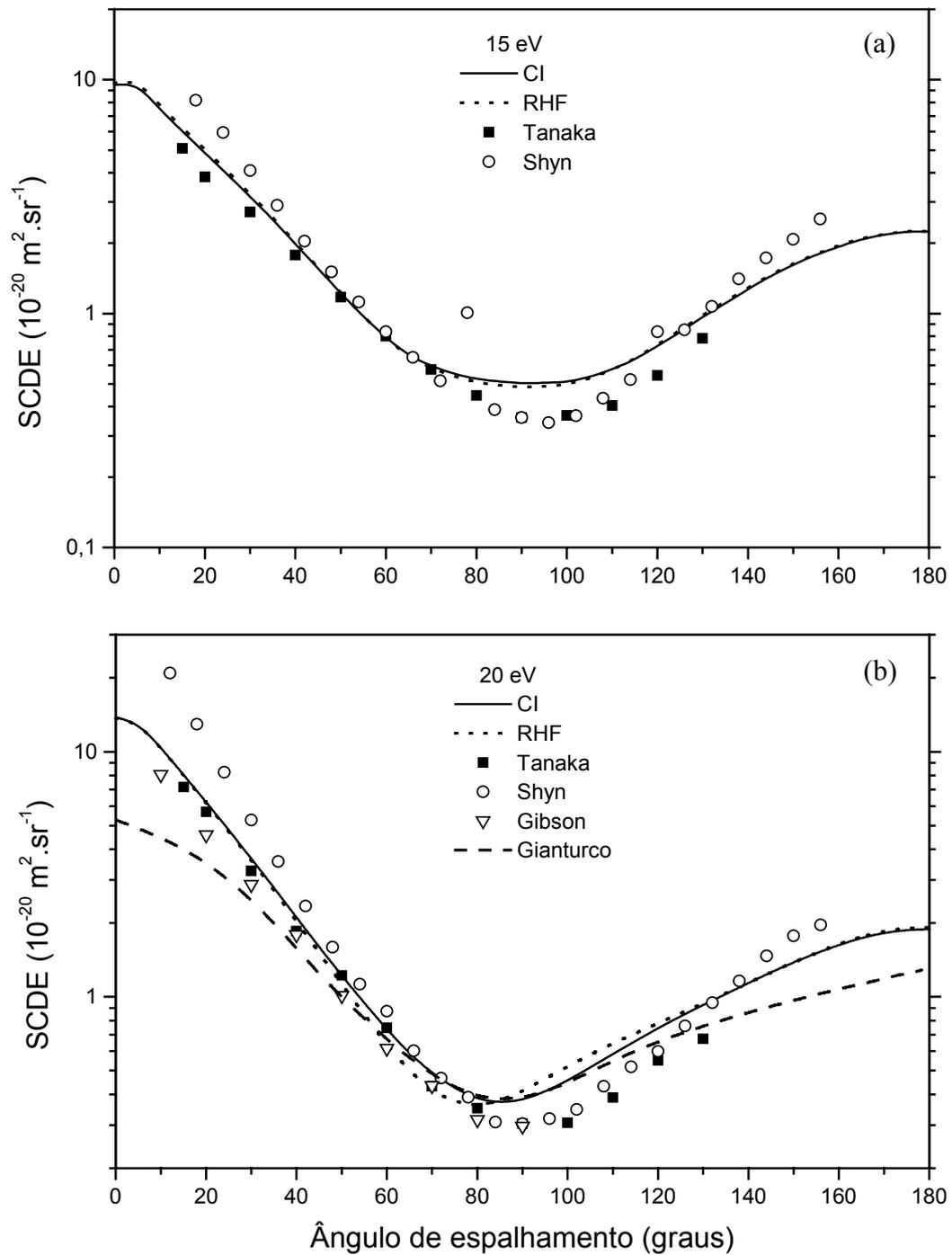
**Fig. 3.2.10:** Comparação das seções de choque diferencial elástica da colisão  $e^-$ - $\text{CO}_2$  (a) 5 eV e (b) 6 eV. Teórico: — nosso resultado para SDCI; ..... nosso resultado para RHF; — Gianturco & Stoecklin [93] (canal acoplado na expansão de único-centro em SEP). Experimental: ■ Tanaka *et al.* [83]; ▽ Gibson *et al.* [84]; ○ Shyn *et al.* [85].



**Fig. 3.2.11:** Comparação das seções de choque diferencial elástica da colisão  $e^-$ - $\text{CO}_2$  (a) 7 eV e (b) 8 eV. Teórico: — nosso resultado para SDCI; ..... nosso resultado para RHF. Experimental: ■ Tanaka *et al.* [83]; ▽ Gibson *et al.* [84]; ○ Shyn *et al.* [85].



**Fig. 3.2.12:** Comparação das seções de choque diferencial elástica da colisão  $e^-$ - $CO_2$  (a) 9 eV e (b) 10 eV. Teórico: — nosso resultado para SDCI; ..... nosso resultado para RHF; — — Gianturco & Stoecklin [93] (canal acoplado na expansão de único-centro em SEP); -•- Morrison *et al.* [89] (algoritmo numérico para resolver a equação de canal acoplado em SEP com potencial de troca local); -••- Takekawa & Itikawa [94] (canal acoplado - núcleos fixos e ondas parciais em SEP com potencial de troca local); - - - Thuhlar [95] (função de onda semi-empírica para o alvo). Experimental: ■ Tanaka *et al.* [83]; ▽ Gibson *et al.* [84]; ○ Shyn *et al.* [85].



**Fig. 3.2.13:** Comparação das seções de choque diferencial elástica da colisão  $e^-$ - $CO_2$  (a) 15 eV e (b) 20 eV. Teórico: — nosso resultado para SDCI; ••••• nosso resultado para RHF; — Gianturco & Stoecklin [93] (canal acoplado na expansão de único-centro em SEP). Experimental: ■ Tanaka *et al.* [83]; ▽ Gibson *et al.* [84]; ○ Shyn *et al.* [85].

### 3.2.6 Discussão sobre a seção de choque diferencial elástica

A comparação entre as SCDE obtidas com funções SDCI e RHF mostra que para todo intervalo de energia, há uma boa concordância qualitativa. Na região de baixas energias (menor que 3,8 eV) os valores com a função SDCI são menores que os da RHF. Em 3,8 eV um afastamento relativo nas magnitudes destas seções de choque aparecem e para 4,0 eV há uma inversão da magnitude da SCDE, isto é, as calculadas com a função SDCI passou a ser maior do que os da RHF. Como já discutido anteriormente, isto é devido ao deslocamento dos picos de ressonâncias. Acima de 5 eV uma boa concordância quantitativa é observada.

As nossas SCDE comparadas com os dados experimentais revela que para 1,0 eV a concordância é bem razoável com o resultado de Gibson *et al.* [84]. Na faixa de energia de 1,5 a 4,0 eV, existe uma discordância qualitativa com os resultados experimentais. Os nossos resultados mostram que a ressonância  $^2\Pi_u$  para funções tipo  $f(l=3)$  parece ser diferente do obtido experimentalmente que aponta para onda  $p$  ( $l=1$ ). Para energias na faixa de 4,5 a 10eV, existe uma concordância qualitativa com os dados experimentais. A partir de 15 eV existe uma boa concordância quantitativa com os dados experimentais.

Comparando com os dados teóricos, nas faixas de 1 a 3 eV e de 4 a 6 eV, observamos um comportamento qualitativamente diferente com os resultados teóricos de Gianturco & Stoecklin [93] e de Morrison *et al.* [89]. Para a energia de 3,8 eV todos os resultados teóricos possuem um mesmo comportamento qualitativo mas apresentam discordâncias com os resultados experimentais. Para 10 eV, nossos resultados só concorda bem, qualitativamente como quantitativamente, com os resultados de Takekawa & Itikawa [94] que resolve a equação de canal acoplado nas aproximações de núcleos fixos e ondas parciais em SEP com potencial de troca local. A partir de 15 eV existe uma boa concordância quantitativa com os dados teóricos.

## 3.3 A Molécula Monossulfeto de Carbono (CS)

O elemento enxofre constitui um dos principais poluentes na atmosfera terrestre. Este elemento é lançado ao ar principalmente pela queima de combustíveis fósseis como petróleo e carvão e na atmosfera pode aparecer em várias formas moleculares e radicais como SO<sub>2</sub>, SO, CS<sub>2</sub>, CS, H<sub>2</sub>O, HS, etc. A molécula monossulfeto de carbono, por exemplo, é um dos produtos da reação química na atmosfera da terra envolvendo CS<sub>2</sub> e OCS, via um processo de fotodissociação ou de foto-oxidação ( $CS_2 + O \rightarrow CS + SO$ ) [96,97]. A presença de CS em

nuvens interestelar é observada desde o início da década de 70 [98]. Entretanto, o CS tem uma vida curta por ser uma espécie gasosa altamente reativa, e feixes moleculares são difíceis de gerar, justificando a não existência de dados experimentais na literatura. Desta forma, cálculos teóricos se tornam o único meio viável para obtenção destas seções de choque.

### 3.3.1 A função de onda molecular

A molécula neutra CS possui 22 elétrons e é uma molécula de camada fechada em seu estado fundamental  $X^1\Sigma^+$ , com configuração eletrônica  $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^2 6\sigma^2 7\sigma^2 2\pi^4$ . É uma molécula linear com simetria do grupo de ponto  $C_{\infty v}$ . As funções de onda RHF e SDCI foram obtidas com o uso do programa GAMESS considerando a simetria  $C_{2v}$ , na geometria de equilíbrio experimental de  $r_{CS} = 1,534941 \text{ \AA}$  [67,97]. Algumas propriedades desta molécula são apresentadas na tabela 3.3.1.

Tabela 3.3.1: Resultados obtidos para as funções de onda da molécula CS.

Função	Energia total (ua)	Dipolo <sup>1</sup> (ua)	Polarizabilidade (ua)			
			$\alpha_{xx}$	$\alpha_{zz}$	$\alpha_0$	$\alpha_2$
RHF	-435,342527	0,625273	18,892956	36,67878	24,821564	11,857216
SDCI <sup>2</sup>	-435,724191	0,759562	18,207101	36,72923	24,381140	12,343080
Experimental	-	0,770331	-	-	-	-

Da comparação entre os resultados para o dipolo permanente, o cálculo do nível SDCI reproduz bem próximo o dipolo experimental. A energia de ionização da molécula CS é  $I=11,33 \text{ eV}$ , obtida nas referências [67,100]. A constante rotacional da molécula foi calculada<sup>3</sup> e é igual a  $B_j = 0,00000373154 \text{ ua}$ .

As funções atômicas bases utilizadas na obtenção das funções de onda, são funções gaussianas cartesianas, como na Eq. (3.1) da seção 3.1.1, listadas na tabela 3.3.2 abaixo.

<sup>1</sup> O momento de dipolo experimental foi obtido na referência [64,99].

<sup>2</sup> Foi considerado o problema SDCI, CI com as excitações simples e dupla, no total de 94.998 configurações com 84 orbitais naturais.

<sup>3</sup> Constante rotacional para moléculas diatômica é dada por [68]:  $B_j = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2}$ , onde  $R$  é a distância de equilíbrio,  $\mu$  a massa reduzida da molécula e  $\hbar$  a constante de Planck sobre  $2\pi$ .

Tabela 3.3.2: Funções gaussianas cartesianas utilizadas (C: 12s7p3d  $\rightarrow$  8s5p3d; S: 16s10p3d  $\rightarrow$  9s5p3d).

Átomo	<i>s</i>		<i>p</i>		<i>d</i>	
	Exp.	Coef.	Exp.	Coef.	Exp.	Coef.
C	4232,610	0,006228	18,15570	0,039196	1,500000	1,000000
	634,8820	0,047676	3,986400	0,244144	0,750000	1,000000
	146,0970	0,231439	1,142900	0,816775	0,300000	1,000000
	42,49740	0,789108	0,359400	1,000000		
	14,18920	0,791751	0,114600	1,000000		
	1,966600	0,321870	0,045840	1,000000		
	5,147700	1,000000	0,020000	1,000000		
	0,496200	1,000000				
	0,153300	1,000000				
	0,061320	1,000000				
	0,030000	1,000000				
	0,010000	1,000000				
	S	94181,10	0,000740	532,0300	0,003018	2,350000
13921,80		0,005813	126,6400	0,023801	1,100000	1,000000
3168,000		0,029940	39,75200	0,111377	0,450000	1,000000
901,8400		0,119125	14,14000	0,325261		
296,9500		0,368448	5,260700	0,666894		
108,6690		0,577178	5,260700	-0,604586		
108,6690		0,143078	2,006400	1,375383		
43,15800		0,624336	0,516000	1,000000		
18,11700		0,283564	0,149500	1,000000		
5,571000		1,000000	0,055000	1,000000		
2,142900		1,000000				
0,434400		1,000000				
0,157100		1,000000				
0,085000	1,000000					
0,032000	1,000000					
0,012000	1,000000					

### 3.3.2 A colisão e<sup>-</sup>-CS

O truncamento da expansão das funções de onda (RHF e SDCI), no método SVIM, é feita expandindo-as em ondas parciais até  $l_{\max} = 40$  e  $m_{\max} = 17$ . As polarizabilidades e os dipolos, para as funções SDCI e RHF; utilizadas pelo SVIM nos cálculos das seções de choque, na colisão e<sup>-</sup>-CS, foram obtidos utilizando o programa GAMESS e apresentados na Tab. 3.3.1. No estudo de energias mais altas, onde há necessidade da utilização do potencial de absorção, a energia de excitação média  $\Delta$  utilizada, Eq. (72), foi igual à energia de ionização 7,5eV.

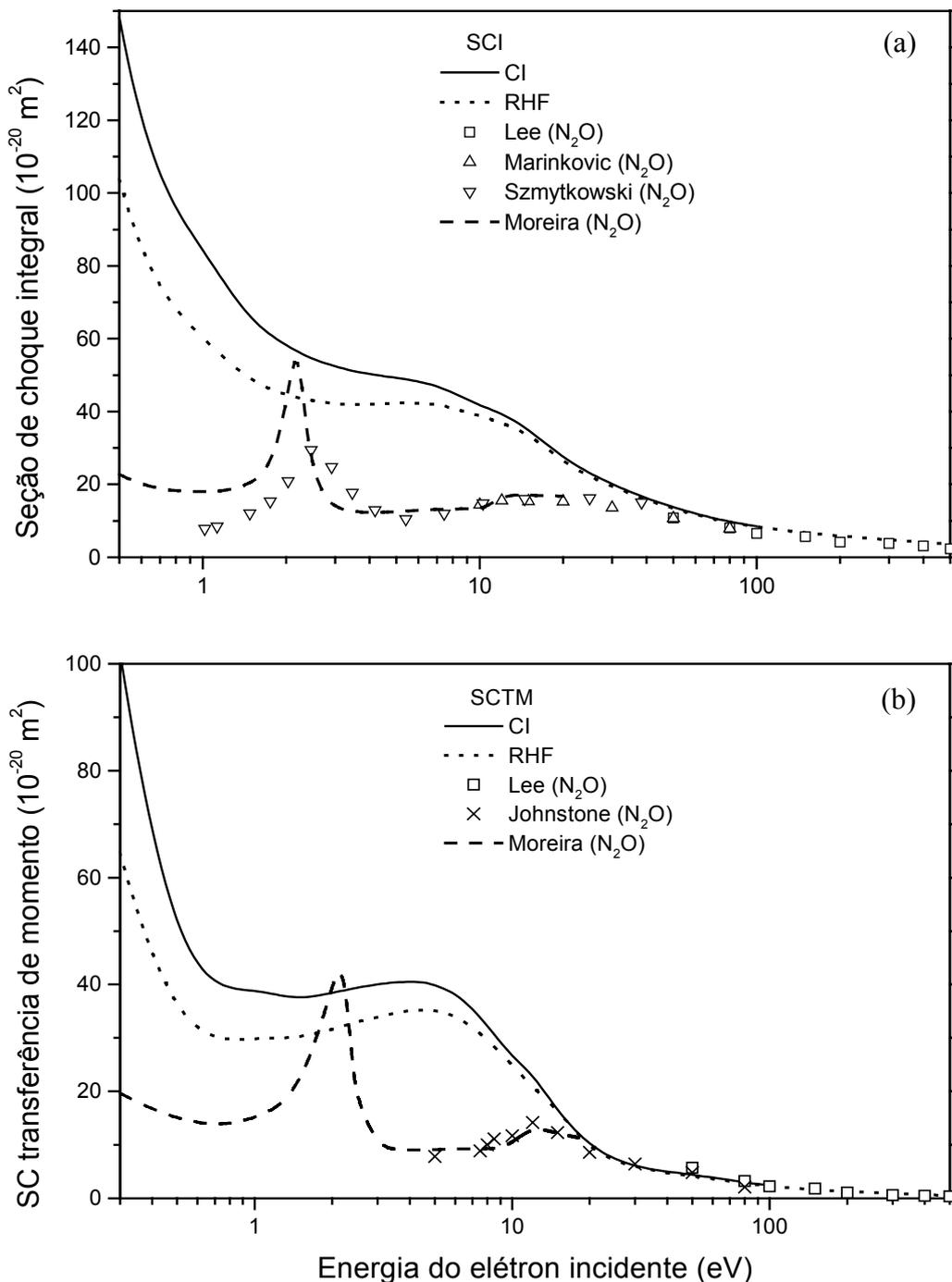
Na tabela 3.2.3 mostra o conjunto base inicial  $R_0 = \alpha_i(\vec{r})$  de funções gaussianas cartesianas utilizado para gerar as funções de espalhamento, conforme a Eq. (49) do Cap. II.

Tabela 3.3.3: Base inicial de funções gaussianas utilizadas para gerar as funções do contínuo.

Simetria	Centro	Tipo de função	Expoentes $\alpha_i(\vec{r})$
$\sigma$	C	s	16,0 8,0 4,0 2,0 1,0 0,5 0,1
		z	4,0 2,0 1,0 0,5 0,1
		$z^2$	0,5
	S	s	32,0 16,0 8,0 4,0 2,0 1,0 0,5 0,1
		z	8,0 4,0 2,0 1,0 0,5 0,1
		$z^2$	4,0 2,0 1,0 0,5
$\pi$	C	x	16,0 8,0 4,0 2,0 1,0 0,5 0,01
		xz	4,0 2,0 1,0 0,5
	S	x	16,0 8,0 4,0 2,0 1,0 0,5 0,1
		xz	8,0 4,0 2,0 1,0 0,5

### 3.3.3 Seção de choque integral e de transferência de momento

Na figura 3.3.1 estão os gráficos comparativos das SCI e SCTM obtidos com as funções do alvo RHF e SDCl, para a colisão  $e^-$ -CS, na faixa de energia de 0,1 a 500 eV. Devido a falta de dados experimentais da seção de choque na literatura para o alvo CS, utilizamos para comparação os resultados experimentais das SCI e SCTM, da colisão  $e^-$ -N<sub>2</sub>O, obtidas por Lee *et al.* [12]; Johnstone & Newell [71] e Marinković *et al.* [72]. Resultados experimentais de SCT obtidas por Szmytkowski *et al.* [73] para a colisão  $e^-$ -N<sub>2</sub>O são também utilizados para comparação. Além disso, utilizamos para comparação, os nossos resultados teóricos da colisão  $e^-$ -N<sub>2</sub>O apresentados na seção 3.1.3 e de Lee *et al.* [12] que também utiliza o método SVIM com potencial ótico (SEP e potencial de absorção). Esta comparação foi feita porque a molécula N<sub>2</sub>O é isoeletrônica a CS. Apesar da molécula CO<sub>2</sub> ser também, isoeletrônica a CS, esta comparação não é realizada pelo fato de CO<sub>2</sub> ser uma molécula simétrica e não possuir um momento de dipolo permanente, ao contrário das moléculas CS e N<sub>2</sub>O. Embora sob vários aspectos CS e N<sub>2</sub>O são moléculas muito diferentes, esperamos com esta comparação das seções de choque melhor compreender a dinâmica da colisão elástica  $e^-$ -CS.



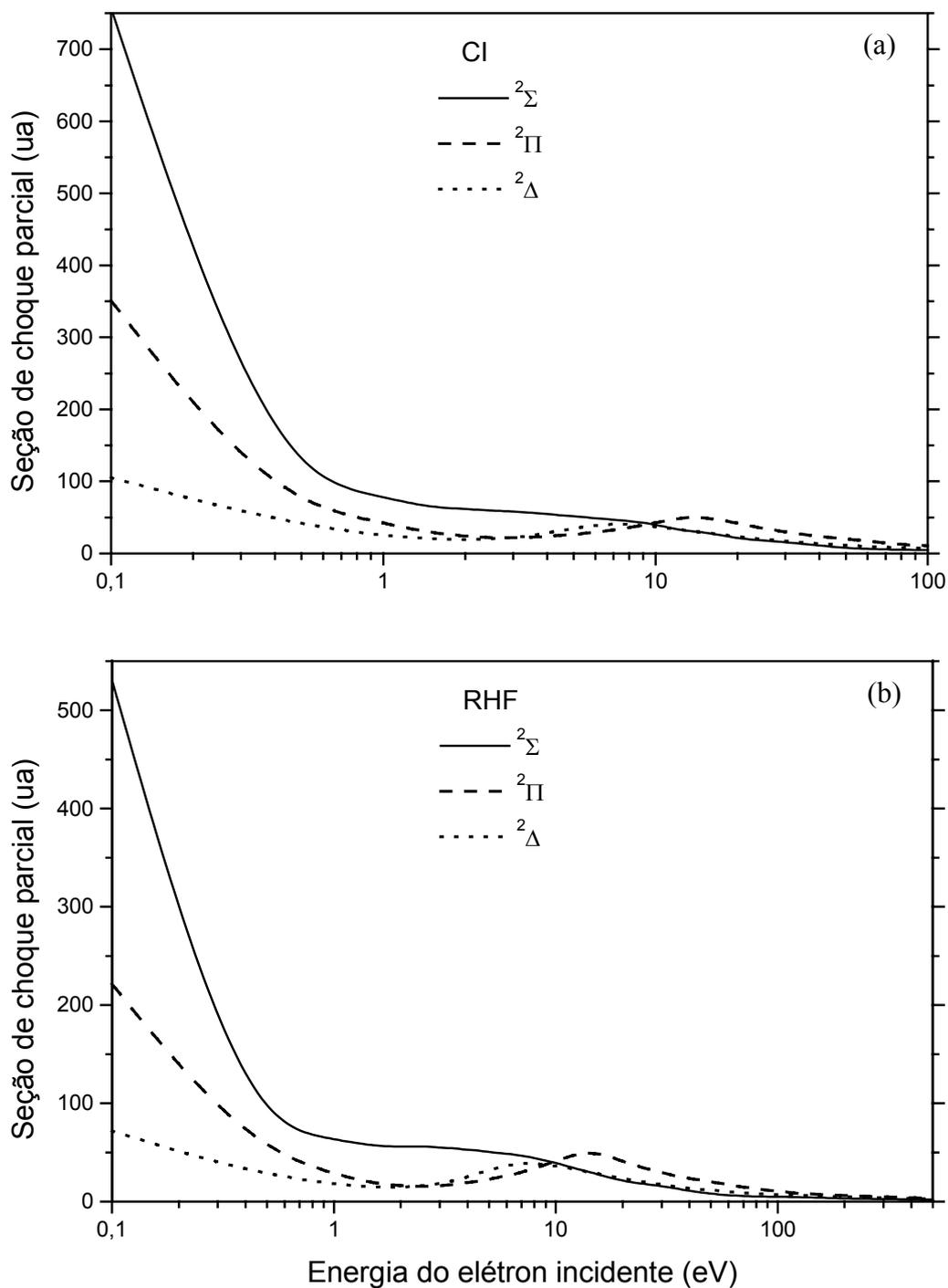
**Fig. 3.3.1:** (a) Seção de choque integral e (b) seção de choque de transferência de momento. Teórico: — nosso resultado para SDCI da colisão  $e^-$ -CS; ..... nosso resultado para RHF da colisão  $e^-$ -CS; — — nosso resultado da colisão  $e^-$ -N<sub>2</sub>O (RHF). Experimental: □ Lee *et al.* [12] (SCI); Δ Marinković *et al.* [72] (SCI); ∇ Szmytkowski *et al.* [73] (SCT); × Johnstone & Newell [71] (SCI).

### 3.3.4 Discussão da seção de choque integral e de transferência de momento

Inicialmente observamos na Fig. 3.3.1 que há uma concordância qualitativa entre os nossos resultados das SCI e SCTM, obtidas com funções SDCI e RHF, em toda faixa de energia. Abaixo de 10 eV a SCI calculada usando a função de onda SDCI se diferencia do calculado com a função RHF e, ao contrário das outras moléculas estudadas, possui valores maiores. Isto acontece devido ao fato do momento de dipolo calculado com a função SDCI (0,760 u.a.) ser maior do que o calculado com a função RHF (0,625 u.a.). Uma boa concordância quantitativa é observada para energias acima de 10 eV. Para energias baixas (menor que 0,6 eV), as seções de choque SCI, para o espalhamento  $e^-$ -CS, são muito grandes. Este grande aumento das seções de choque próximo de 0,1 eV, é devido, principalmente, a grande contribuição da simetria  $^2\Sigma$ , como pode ser visto na Fig. 3.3.2, como uma conseqüência da existência de momento de dipolo. O mesmo acontece com a SCTM.

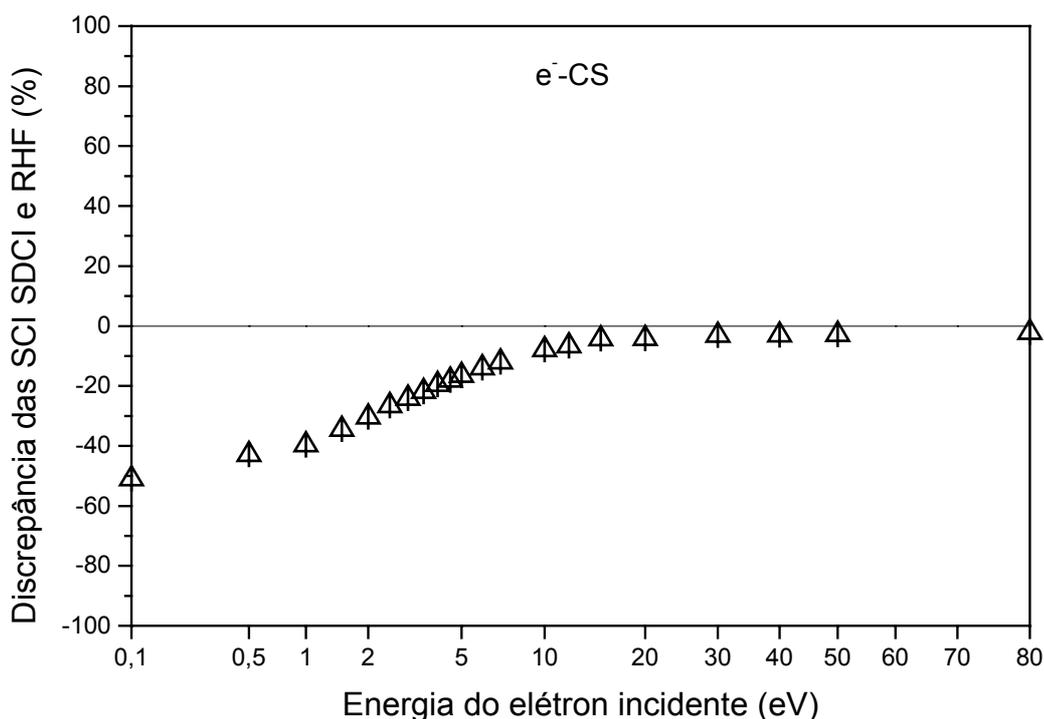
A comparação de nossos SCI com os resultados da colisão  $e^-$ -N<sub>2</sub>O, revela que para energias acima de 30 eV há uma boa concordância qualitativa e também quantitativa com os dados experimentais. Esta boa aproximação parece indicar que o número de elétrons do alvo é um fator dominante na colisão elétron-molécula para elétrons relativamente rápidos. Entretanto, para energias incidentes menores (abaixo de 30 eV), as SCI obtidas para os dois alvos CS e N<sub>2</sub>O são diferentes. Em geral, as SCI obtidas para o espalhamento  $e^-$ -CS são bem maiores do que para a colisão  $e^-$ -N<sub>2</sub>O. Isto deve acontecer pelo fato que, no nosso cálculo, o momento de dipolo de CS (0,6253 u.a. no cálculo RHF) é consideravelmente maior do dipolo de N<sub>2</sub>O (0,2454 u.a. no cálculo RHF). É bem conhecido que a interação de dipolo é dominante no espalhamento elétron-molécula para baixas energias incidentes. O mesmo acontece para as SCTM.

Sob um aspecto qualitativo, é visto uma larga ressonância localizada em torno de 7 eV, para a colisão  $e^-$ -CS, indicada na Fig. 3.3.1. A origem física desta ressonância é mostrada na Fig. 3.3.2 da SCI parcial para os canais de espalhamento  $^2\Sigma$ ,  $^2\Pi$  e  $^2\Delta$ , obtidas tanto para funções de onda do alvo SDCI como RHF. É claramente visto que a ressonância é caracterizada pelas contribuições dos dois canais  $^2\Pi$  e  $^2\Delta$ . Em contraste, no espalhamento  $e^-$ -N<sub>2</sub>O há somente um pico de ressonância centrada em 2 eV devido à simetria  $^2\Pi$  para a SCI parcial, como já mostrado na Fig 3.1.2.



**Fig. 3.3.2:** Seções de choque parcial da colisão  $e^-$ -CS das simetrias  $^2\Sigma$ ,  $^2\Pi$ ,  $^2\Delta$  (a) SDCI e (b) RHF.

A diferença relativa entre as SCI na Fig. 3.3.1, obtidas com as funções SDCI e RHF, para a colisão  $e^-$ -CS, pode ser melhor observada utilizando a discrepância calculada pela Eq. (3.2) da seção 3.1.4, cujos resultados são mostrados na figura 3.3.3 abaixo.

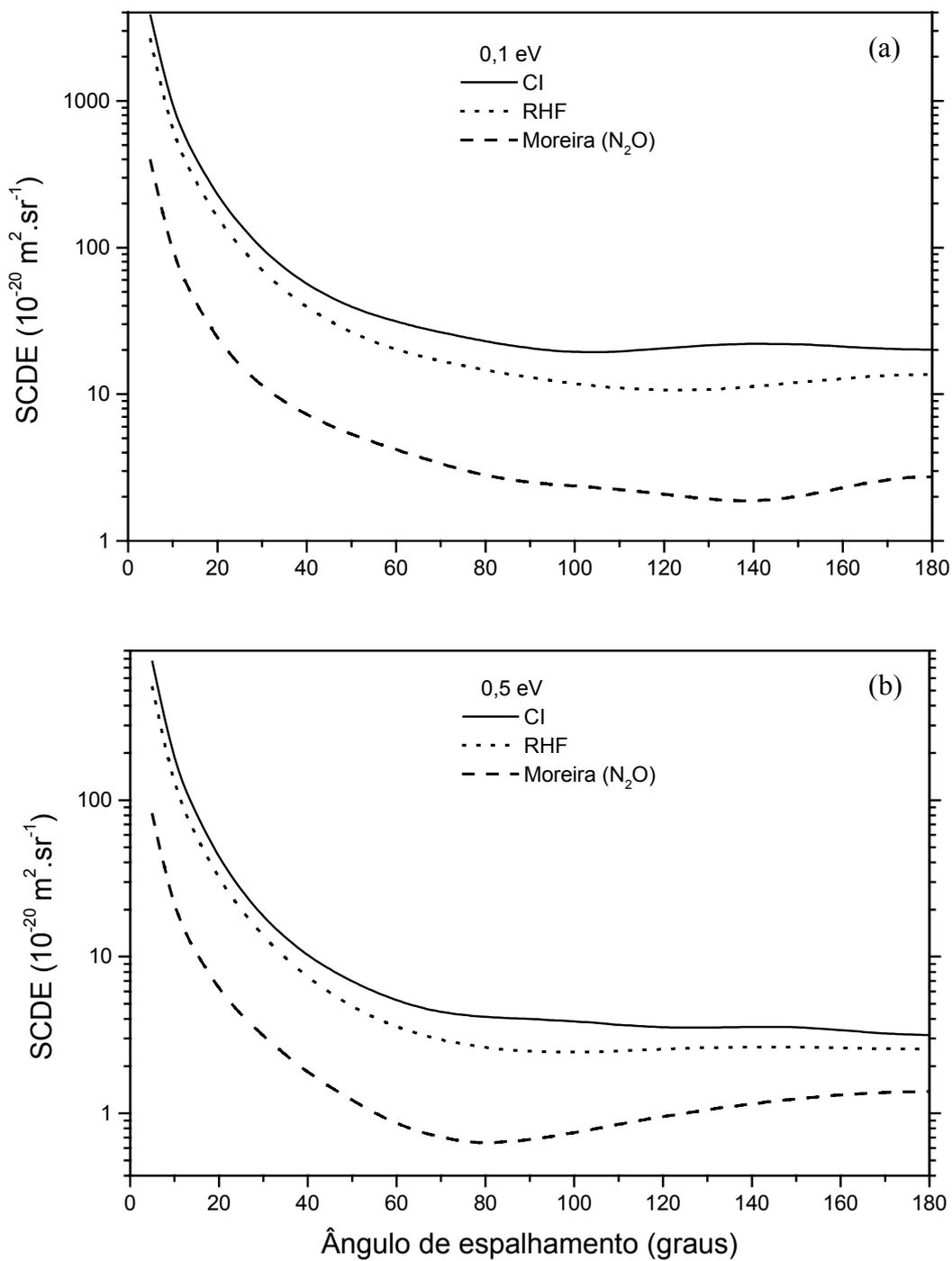


**Fig. 3.3.3:** Discrepância relativa entre as SCI com funções SDCI e RHF na colisão  $e^-$ -CS.

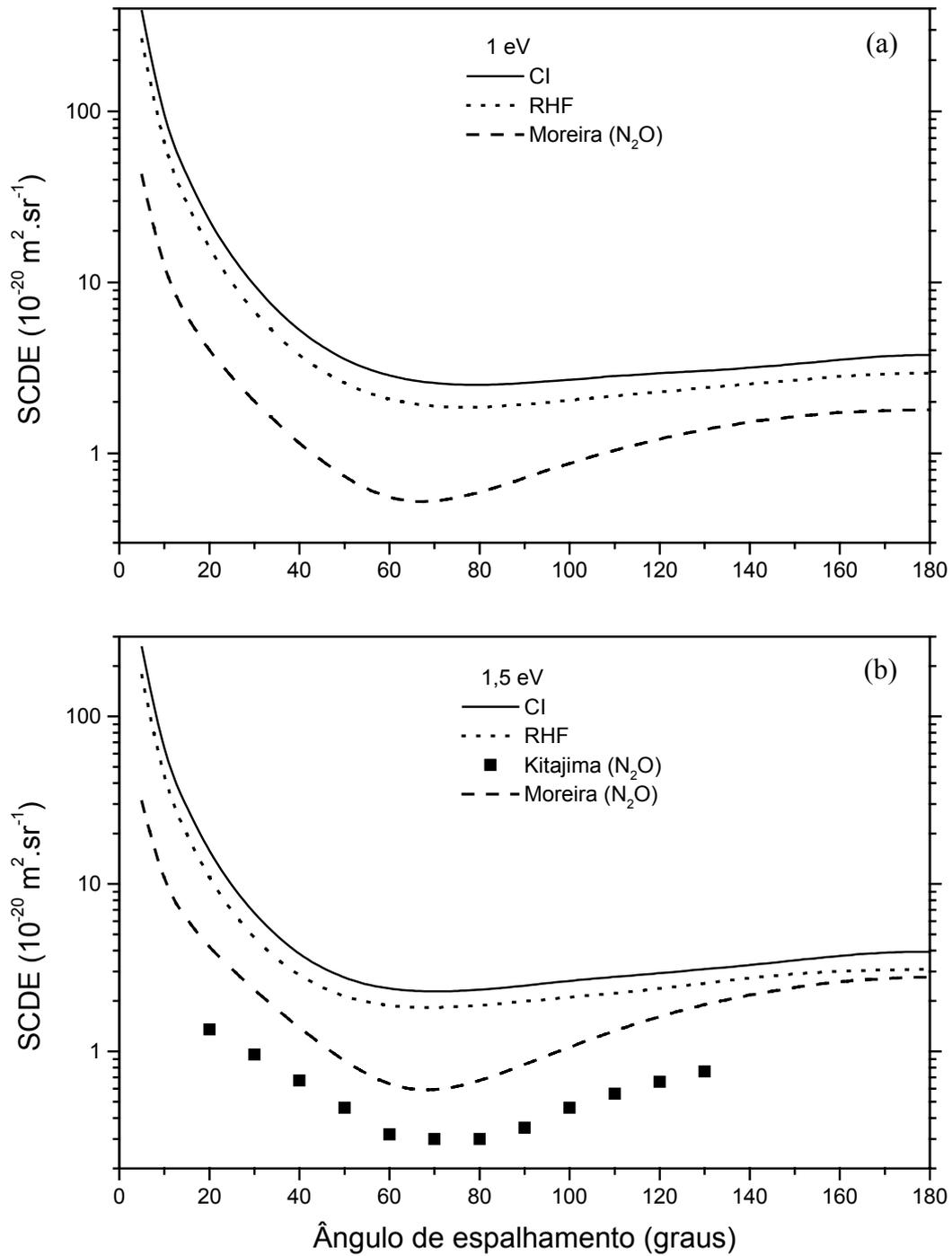
Devido os valores das SCI-SDCI serem maiores do que as SCI-RHF a discrepância calculada é negativa. Para energias baixas esta discrepância é significativa, chegando a 50 % para 0,1 eV. Contudo, à medida que aumentamos a energia esta diferença entre as SCI (obtidas com SDCI e RHF) vai diminuindo rapidamente. Assim, podemos dizer que o efeito da correlação eletrônica no espalhamento  $e^-$ -CS só é relevante na faixa de baixas energias.

### 3.3.5 Seção de choque diferencial elástica

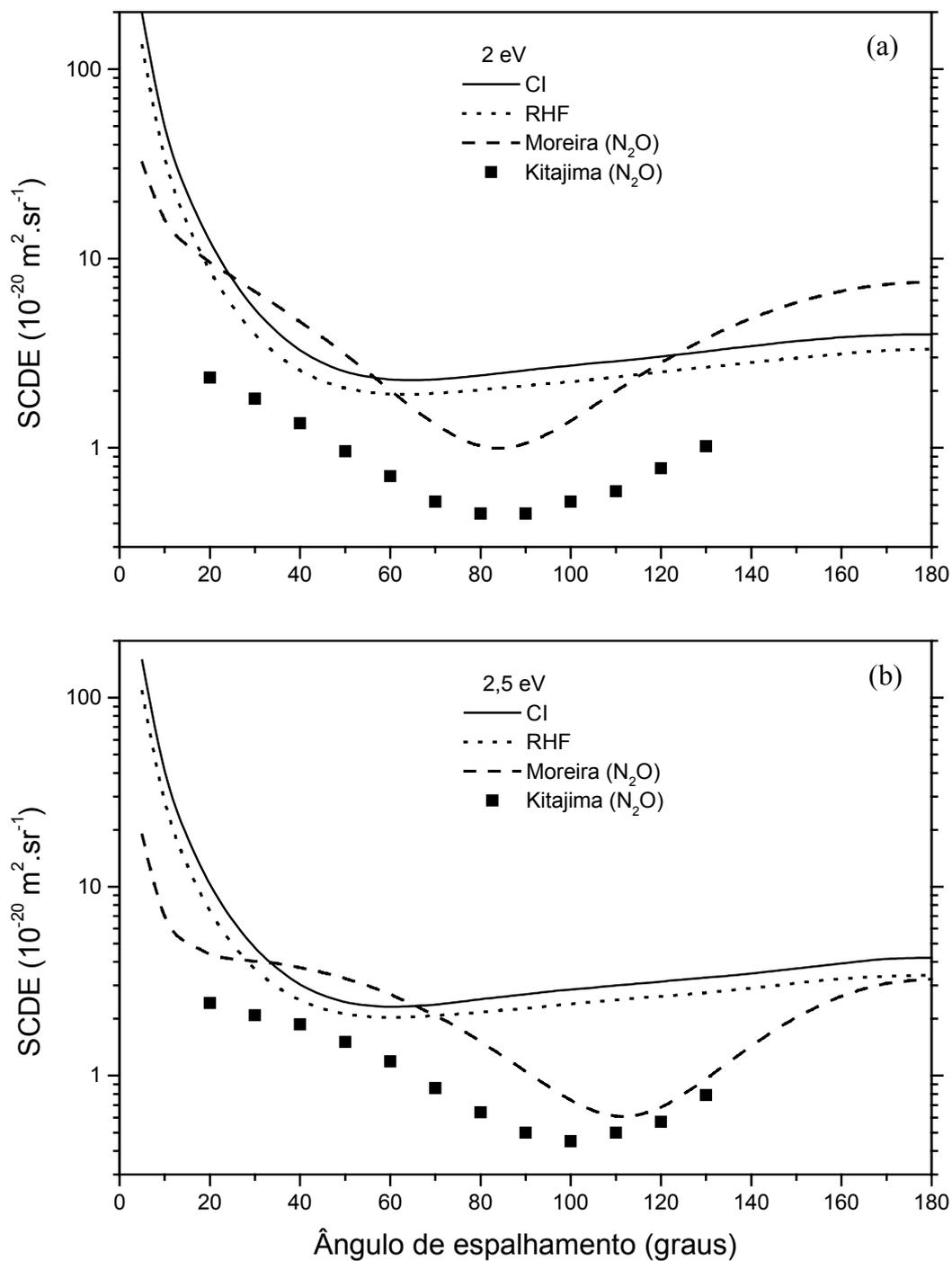
Nas figuras 3.3.4 a 3.3.14 são mostradas os resultados comparativos entre as SCDE para o espalhamento  $e^-$ -CS, obtidas com funções de onda do alvo RHF e SDCI, na faixa de energia de 0,1 a 500 eV. A partir de 10 eV foram calculas as SCDE com a introdução do potencial de absorção. Acima de 200 eV só foram calculadas as seções com a função de onda tipo RHF. Por falta de dados destas seções diferenciais na literatura, realizamos comparações com resultados experimentais para a colisão elástica  $e^-$ -N<sub>2</sub>O de Lee *et al.* [12]; Marinković *et al.* [73] e Kitajima *et al.* [78] e também com os resultados teóricos de Lee *et al.* [12] para a colisão  $e^-$ -N<sub>2</sub>O, com função RHF, que também usa o método SVIM com potencial ótico.



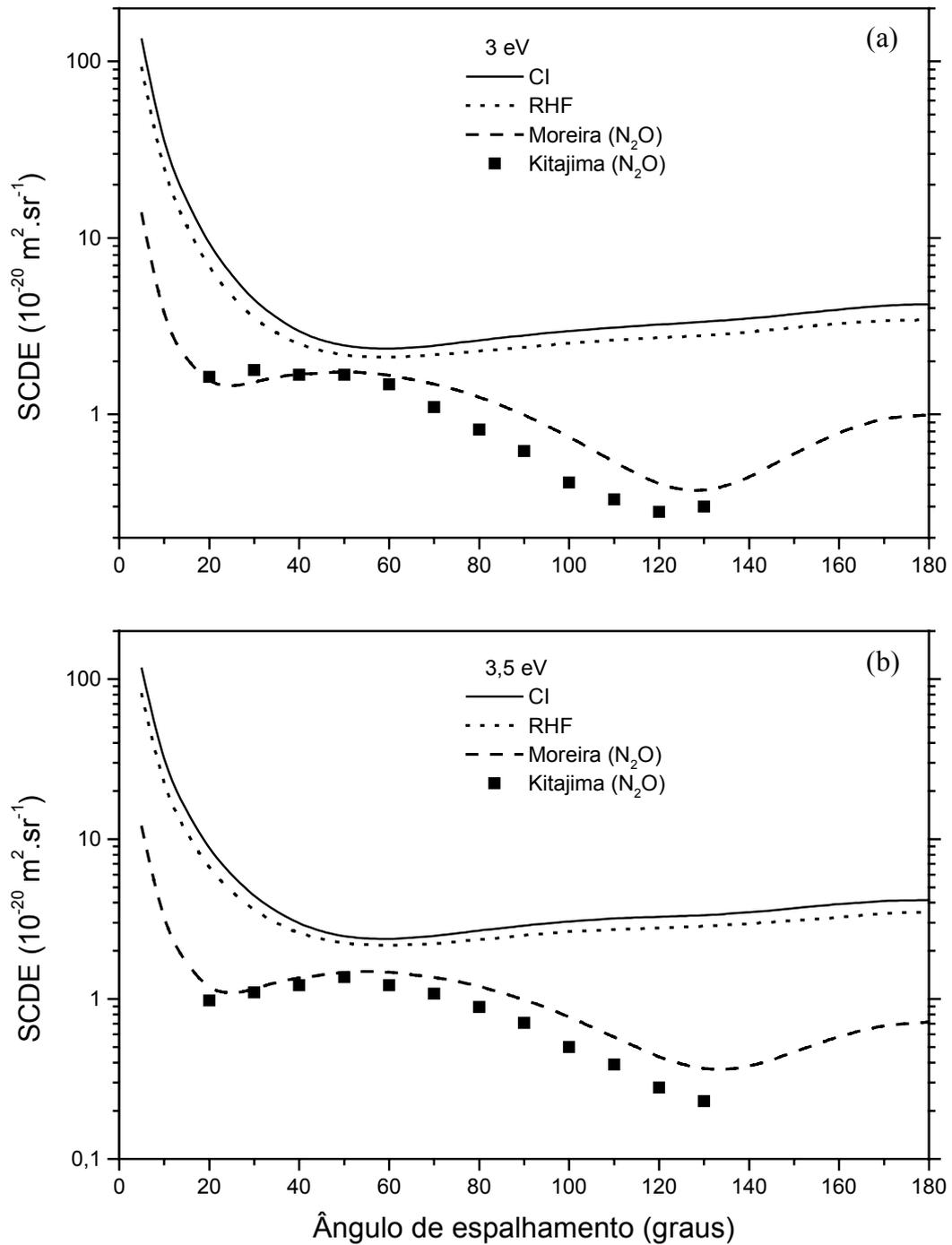
**Fig. 3.3.4:** Comparação das seções de choque diferencial elástica da colisão  $e^-$ -CS (a) 0,1 eV e (b) 0,5 eV. Teórico: — nosso resultado para SDCI; ••••• nosso resultado para RHF; — — — nosso resultado para a colisão  $e^-$ - $\text{N}_2\text{O}$  (RHF).



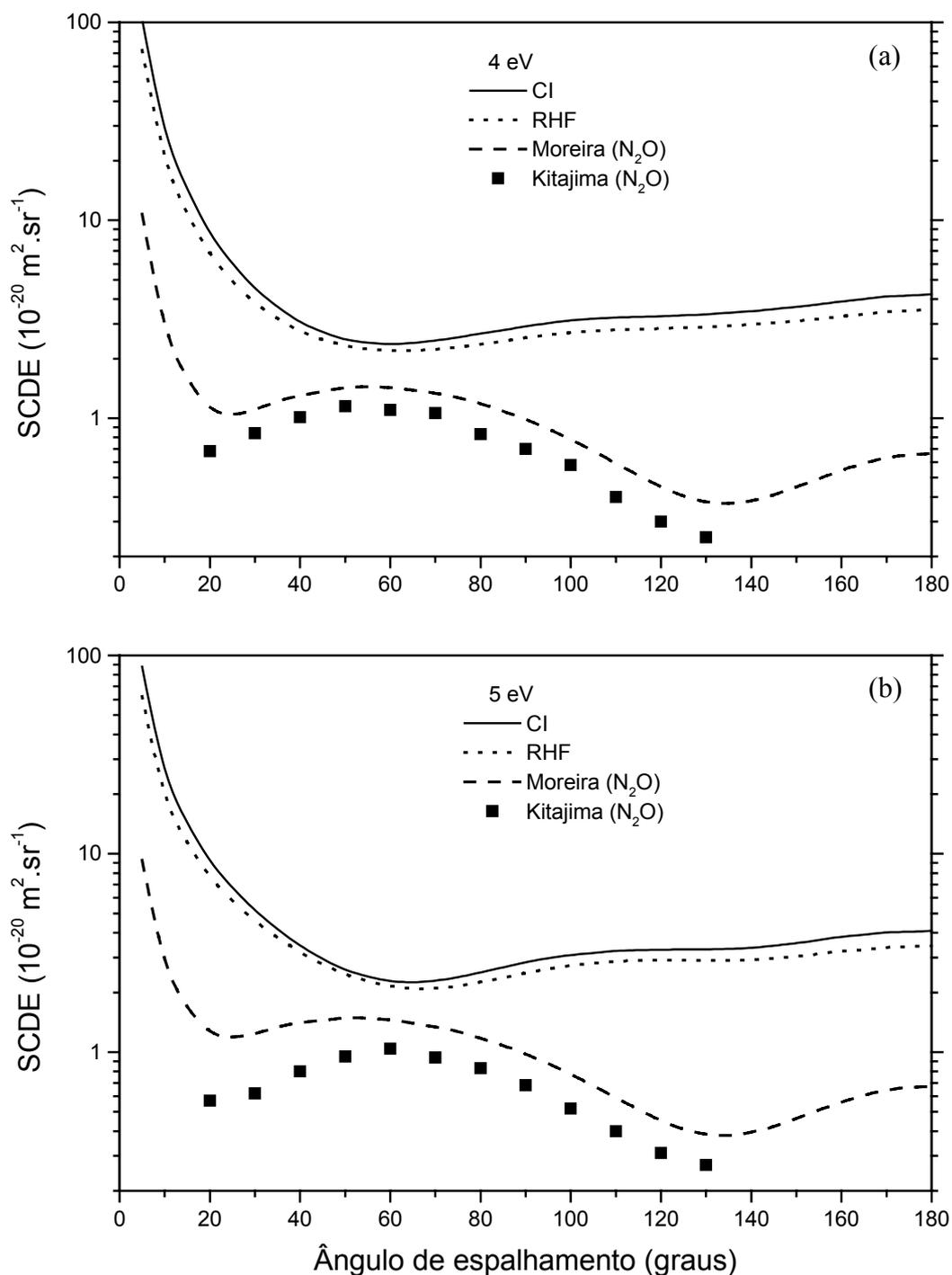
**Fig. 3.3.5:** Comparação das seções de choque diferencial elástica da colisão  $e^-$ -CS (a) 1 eV e (b) 1,5 eV. Teórico: — nosso resultado para SDCI; ..... nosso resultado para RHF; — — — nosso resultado para a colisão  $e^-$ - $\text{N}_2\text{O}$  (RHF). Experimental: ■ Kitajima *et al.* [78] para a colisão  $e^-$ - $\text{N}_2\text{O}$ .



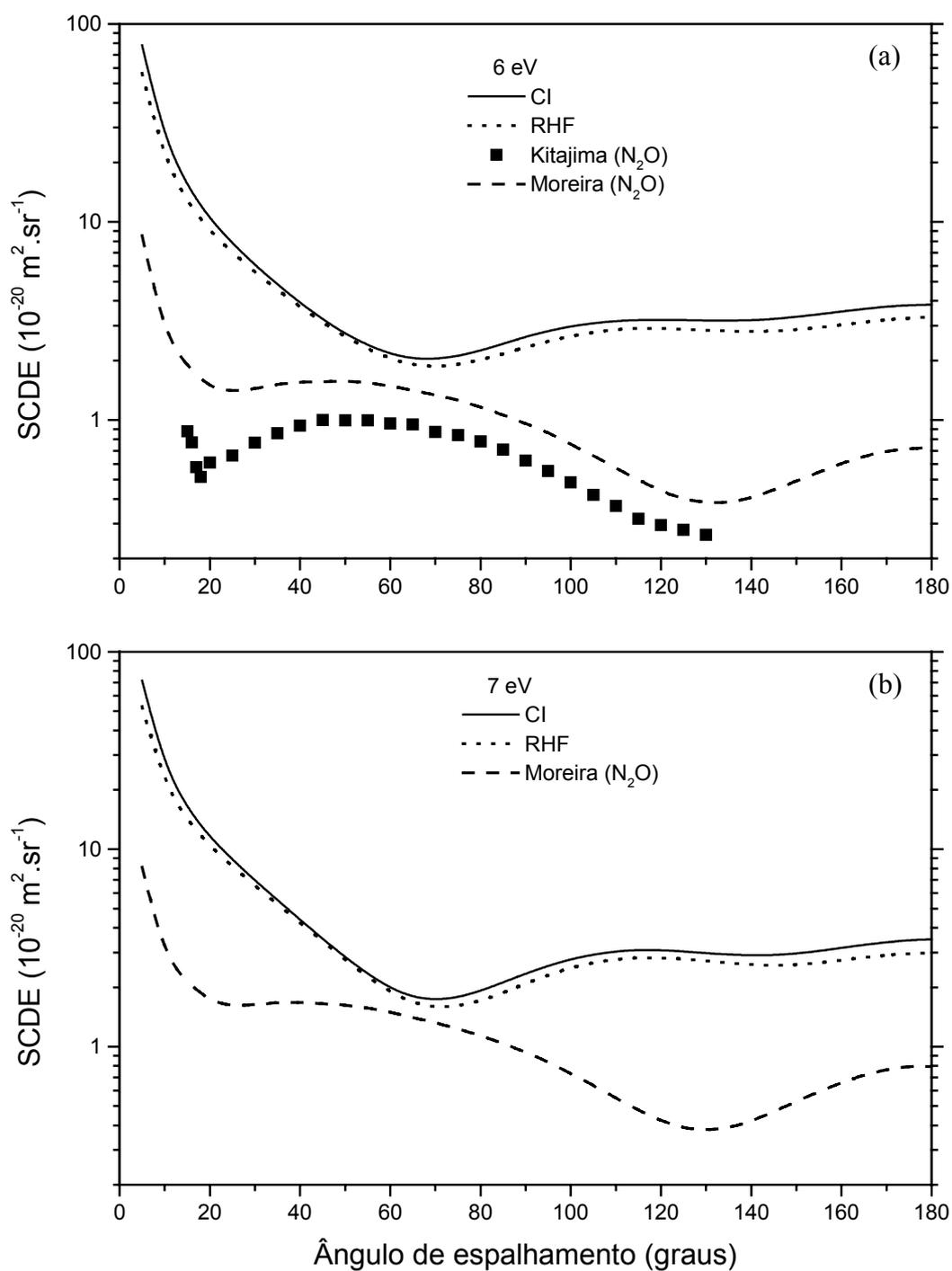
**Fig. 3.3.6:** Comparação das seções de choque diferencial elástica da colisão  $e^-$ -CS (a) 2 eV e (b) 2,5 eV. Teórico: — nosso resultado para SDCI; ••••• nosso resultado para RHF; - - - - - nosso resultado para a colisão  $e^-$ - $\text{N}_2\text{O}$  (RHF). Experimental: ■ Kitajima *et al.* [78] para a colisão  $e^-$ - $\text{N}_2\text{O}$ .



**Fig. 3.3.7:** Comparação das seções de choque diferencial elástica da colisão  $e^-$ -CS (a) 3 eV e (b) 3,5 eV. Teórico: — nosso resultado para SDCI; ••••• nosso resultado para RHF; — — — nosso resultado para a colisão  $e^-$ -N<sub>2</sub>O (RHF). Experimental: ■ Kitajima *et al.* [78] para a colisão  $e^-$ -N<sub>2</sub>O.

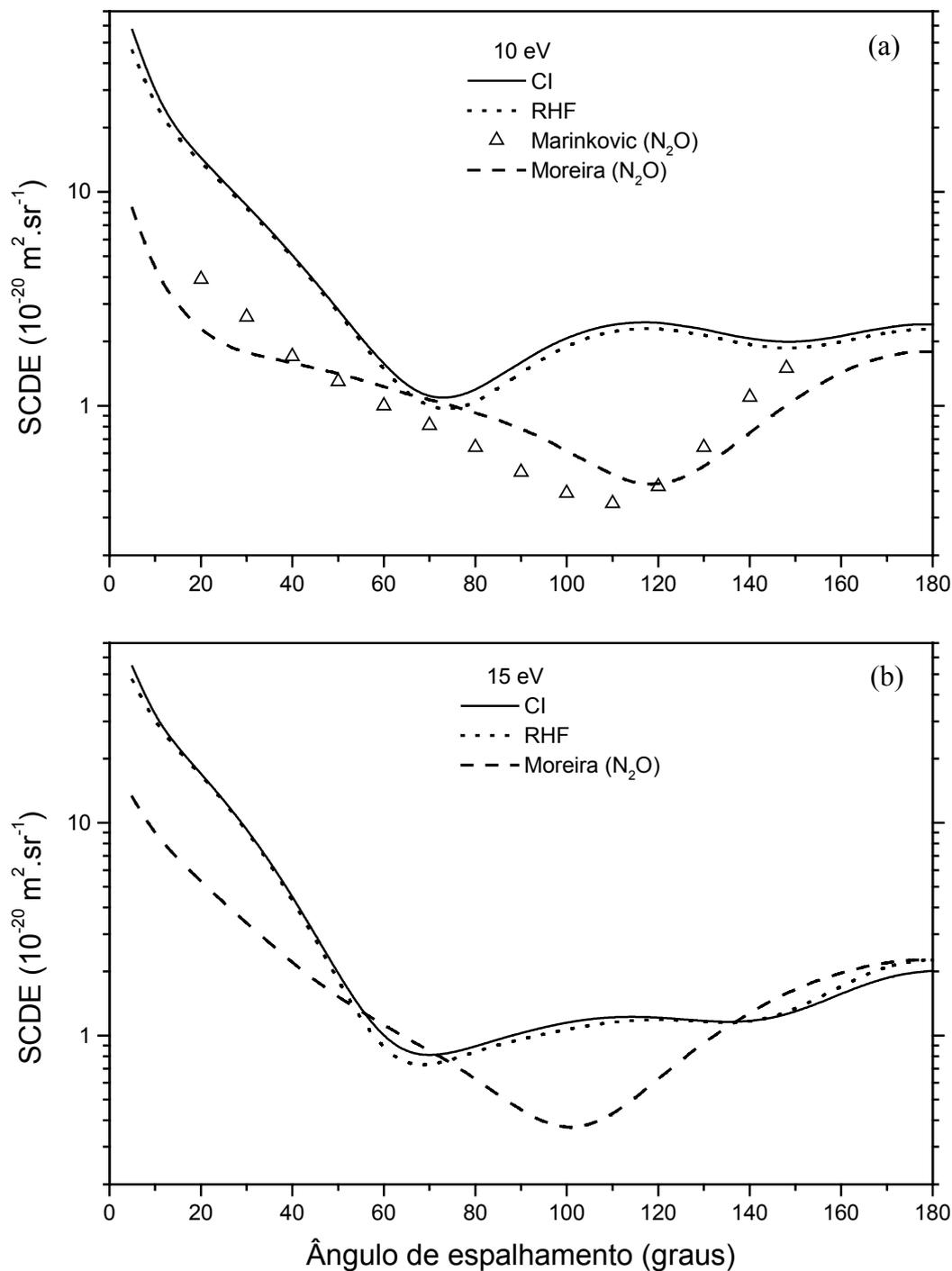


**Fig. 3.3.8:** Comparação das seções de choque diferencial elástica da colisão  $e^-$ -CS (a) 4 eV e (b) 5 eV. Teórico: — nosso resultado para a função SDCI; •••• nosso resultado para RHF; - - - nosso resultado para a colisão  $e^-$ - $\text{N}_2\text{O}$  (RHF). Experimental: ■ Kitajima *et al.* [78] para a colisão  $e^-$ - $\text{N}_2\text{O}$ .

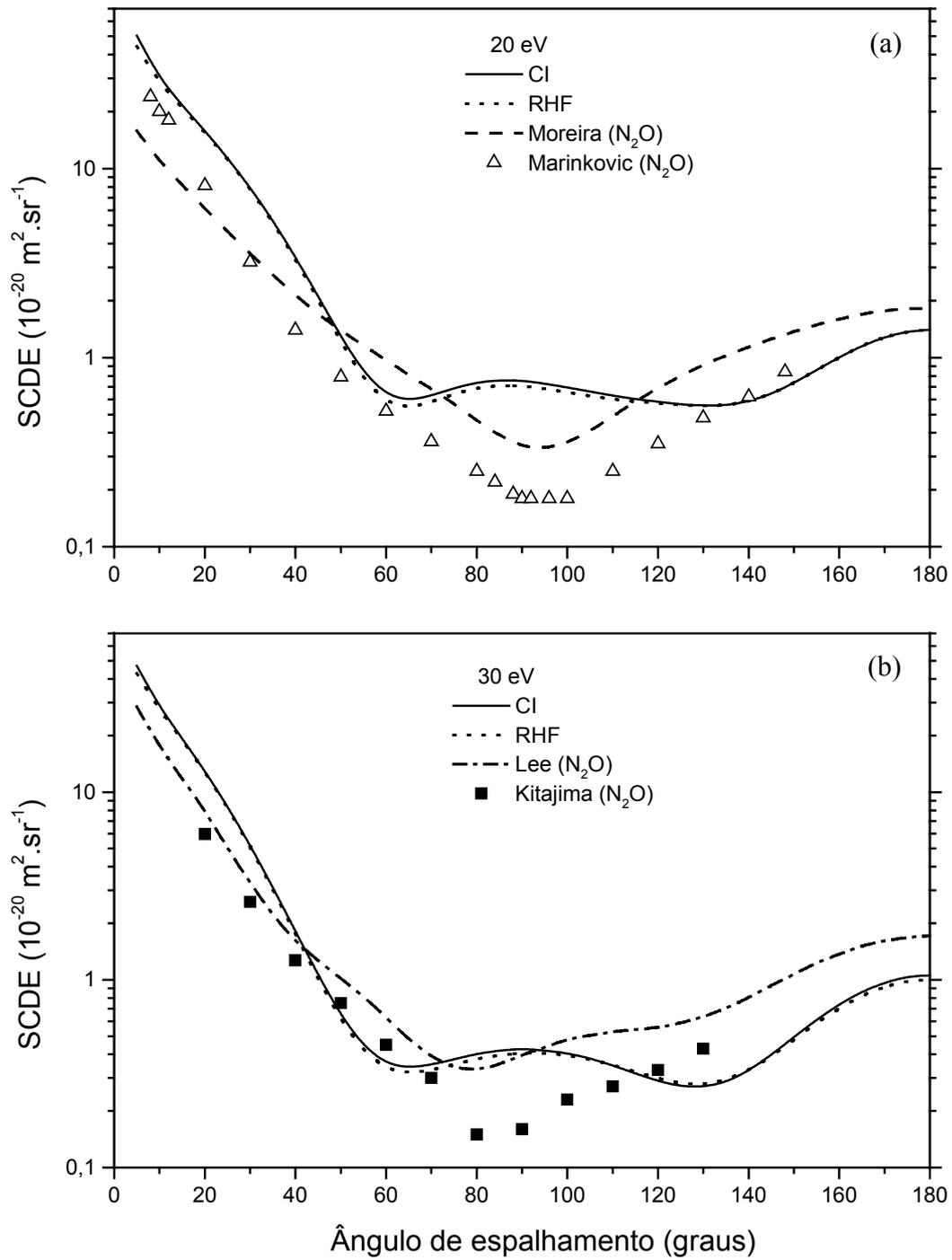


**Fig. 3.3.9:** Comparação das seções de choque diferencial elástica da colisão  $e^-$ -CS (a) 6 eV e (b) 7 eV. Teórico: — nosso resultado para a função SDCI; ••••• nosso resultado para RHF; — — — nosso resultado para a colisão  $e^-$ -N<sub>2</sub>O (RHF). Experimental: ■ Kitajima *et al.* [78] para a colisão  $e^-$ -N<sub>2</sub>O.

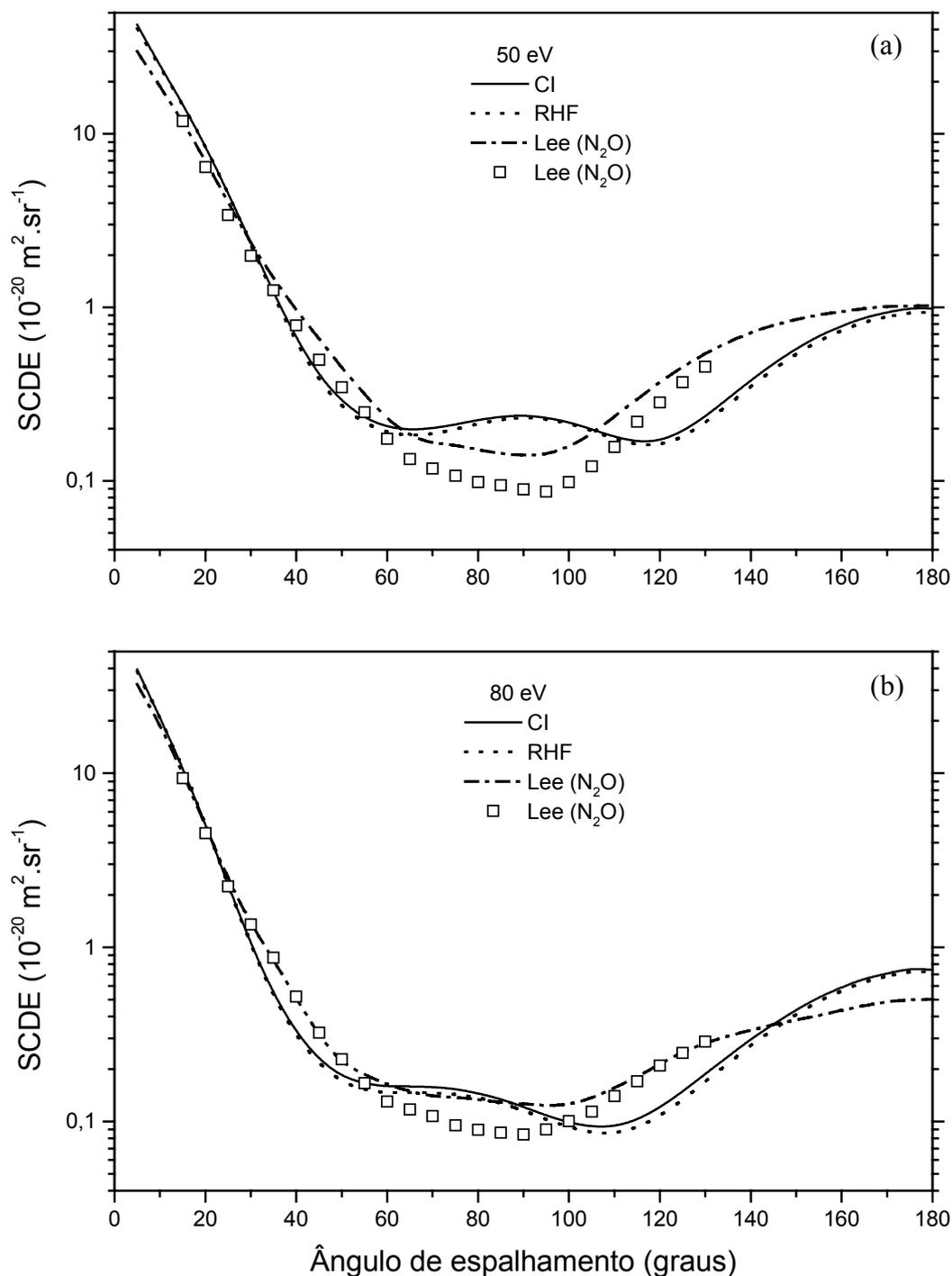
Para as energias a partir de 10 eV, as seções de choque foram calculadas incluindo o potencial de absorção, tanto para as funções do alvo tipo RHF como para funções SDCI.



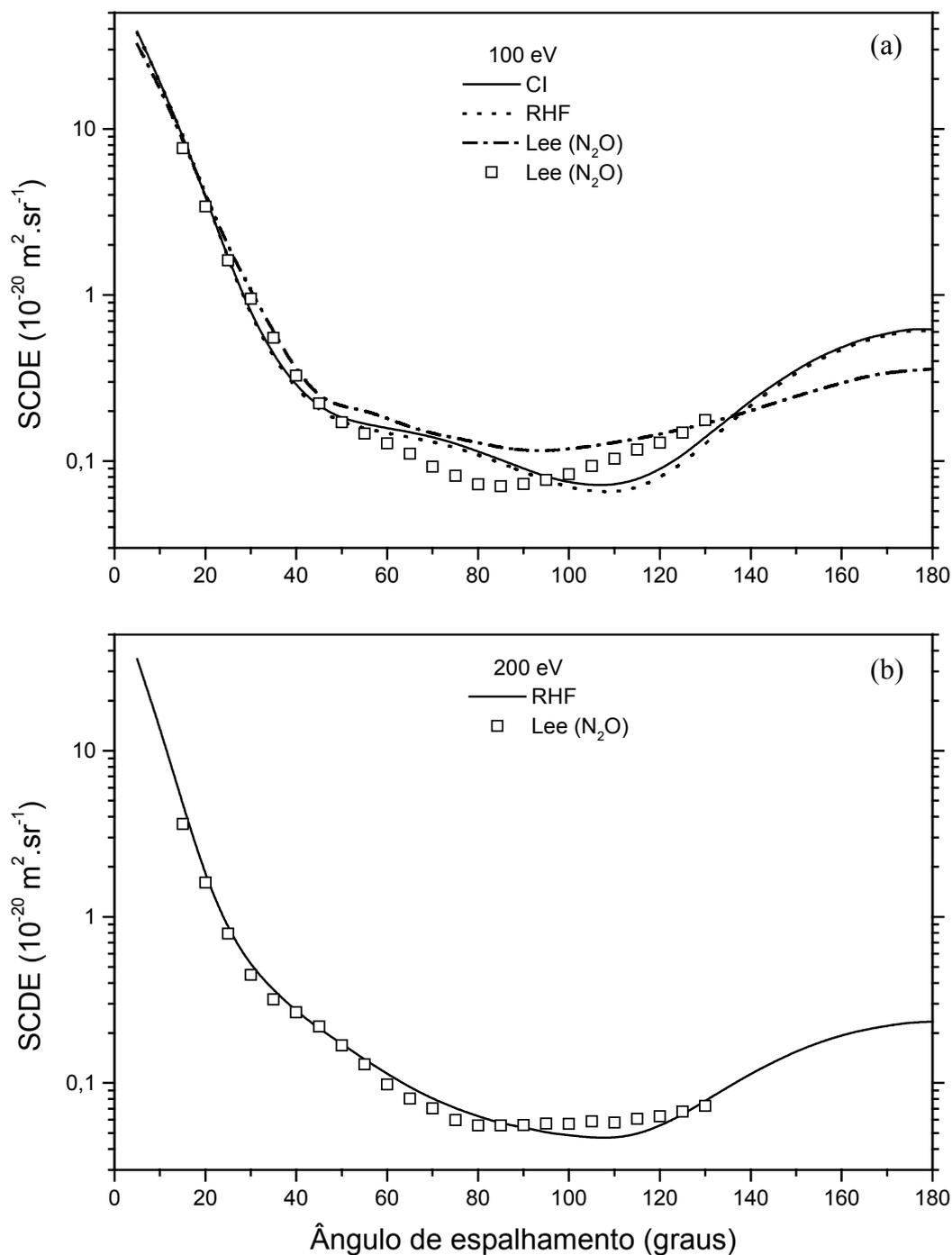
**Fig. 3.3.10:** Comparação das seções de choque diferencial elástica da colisão  $e^-$ -CS (a) 10 eV e (b) 15 eV. Teórico: — nosso resultado para SDCI; ••••• nosso resultado para RHF; — — — nosso resultado para a colisão  $e^-$ -N<sub>2</sub>O (RHF). Experimental: Δ Marinković *et al.* [72] para a colisão  $e^-$ -N<sub>2</sub>O.



**Fig. 3.3.11:** Comparação das seções de choque diferencial elástica da colisão  $e^-$ -CS (a) 20 eV e (b) 30 eV. Teórico: — nosso resultado para SDCl; ..... nosso resultado para RHF; — — — nosso resultado para a colisão  $e^-$ -N<sub>2</sub>O (RHF); -•-• Lee *et al.* [12] para a colisão  $e^-$ -N<sub>2</sub>O (RHF) (método SVIM com potencial ótico). Experimental: ■ Kitajima *et al.* [78] para a colisão  $e^-$ -N<sub>2</sub>O; Δ Marinković *et al.* [72] para a colisão  $e^-$ -N<sub>2</sub>O.

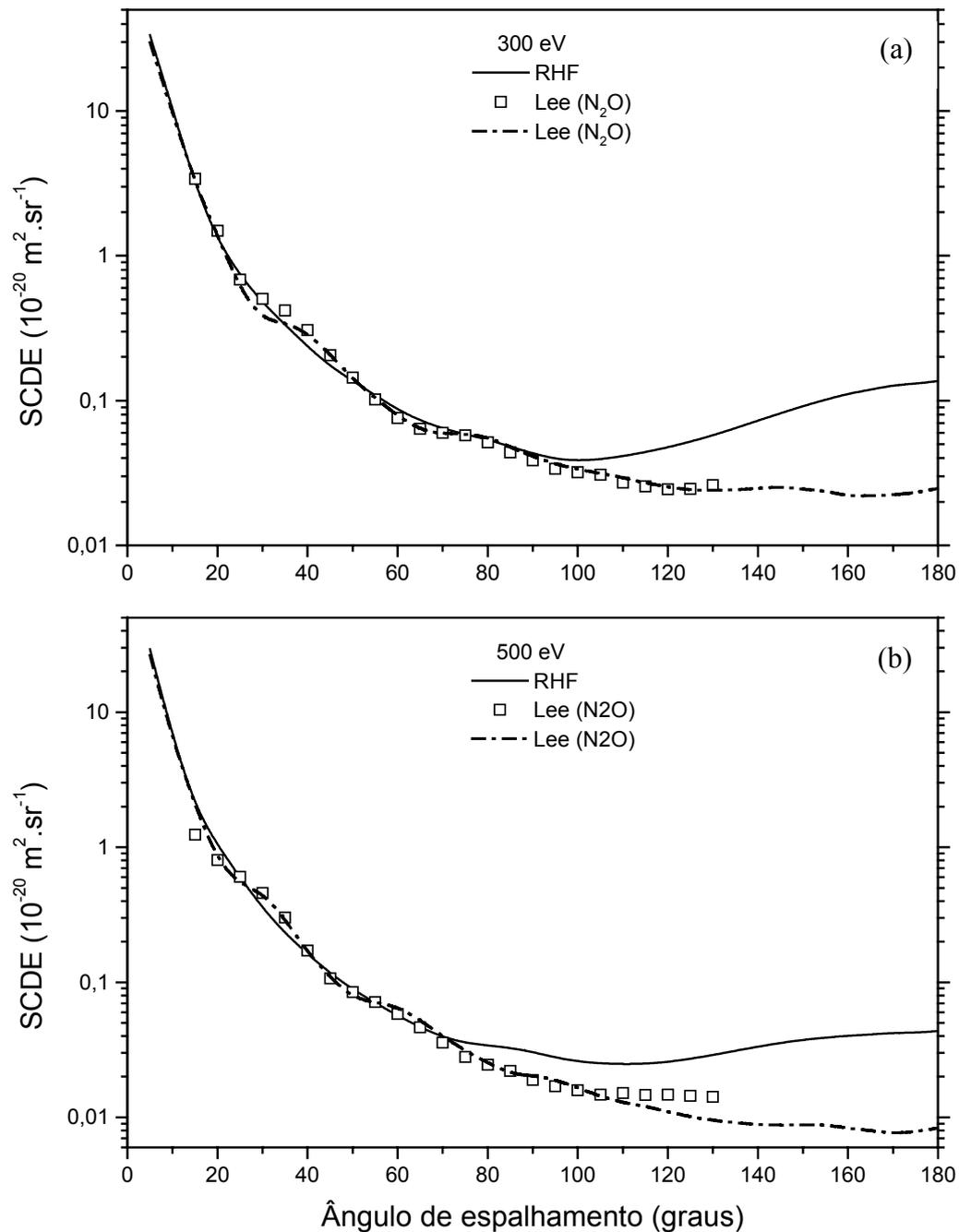


**Fig. 3.3.12:** Comparação das seções de choque diferencial elástica da colisão  $e^-$ -CS (a) 50 eV e (b) 80 eV. Teórico: — nosso resultado para SDCl; ••••• nosso resultado para RHF; — — — — — nosso resultado para a colisão  $e^-$ -N<sub>2</sub>O (RHF); -•-•- Lee *et al.* [12] para a colisão  $e^-$ -N<sub>2</sub>O (RHF; método SVIM com potencial ótico). Experimental: □ Lee *et al.* [12] para a colisão  $e^-$ -N<sub>2</sub>O



**Fig. 3.3.13:** Comparação das seções de choque diferencial elástica da colisão  $e^-$ -CS (a) 100 eV e (b) 200 eV. Teórico: — nosso resultado para SDCI; ..... nosso resultado para RHF; - · - · Lee *et al.* [12] para a colisão  $e^-$ - $\text{N}_2\text{O}$  (RHF; SVIM com potencial ótico). Experimental: □ Lee *et al.* [12] para a colisão  $e^-$ - $\text{N}_2\text{O}$

A partir de 200 eV só foram realizados os cálculos das SDCE com funções de onda do alvo tipo RHF.



**Fig. 3.3.14:** Comparação das seções de choque diferencial elástica da colisão  $e^-$ -CS (a) 300 eV e (b) 500 eV. Teórico:  $\cdots$  nosso resultado para RHF;  $-\cdot-\cdot$  Lee *et al.* [12] para a colisão  $e^-$ -N<sub>2</sub>O (RHF; SVIM). Experimental:  $\square$  Lee *et al.* [12] para a colisão  $e^-$ -N<sub>2</sub>O.

### 3.3.6 Discussão sobre a seção de choque diferencial elástica

As Figs. 3.3.4 a 3.3.14 mostram uma concordância qualitativa entre as nossas SCDE calculadas com funções SDCI e RHF, para a colisão  $e^-$ -CS em toda faixa de energia. Em

geral, os valores obtidos para as SCDE-SDCI são maiores que as SCDE-RHF, como já discutido, isto é devido à influência do momento de dipolo, uma vez que o dipolo SDCI (0,760 ua) é maior que o dipolo RHF (0,624 ua). Uma discrepância quantitativa, entre as SCDE (SDCI e RHF), aparece para baixas energias (menor que 6 eV). O que mostra que o efeito da correlação eletrônica do alvo, também para a colisão  $e^-$ -CS, só é relevante em baixa energia.

A comparação entre as nossas SCDE da colisão  $e^-$ -CS com os resultados para a colisão  $e^-$ -N<sub>2</sub>O, mostra uma concordância qualitativa nas energias abaixo de 1,5 eV. Na região de 2 a 50 eV uma diferença qualitativa é apresentada. Para energias acima de 80 eV nossas SCDE concordam qualitativamente e quantitativamente bem com os dados experimentais e teóricos da colisão  $e^-$ -N<sub>2</sub>O. Esta boa aproximação, como já discutido na seção 3.3.4, parece indicar que o número de elétrons do alvo é um fator dominante na colisão elétron-molécula para elétrons relativamente rápidos. Em geral, as SCDE para o espalhamento  $e^-$ -CS são bem maiores do que para a colisão  $e^-$ -N<sub>2</sub>O. Como também já discutido na seção 3.3.4, isto deve acontecer pelo fato do momento de dipolo de CS (0,624 ua), ser consideravelmente maior do que o momento de dipolo de N<sub>2</sub>O (0,245 ua), ambos calculados com a função de onda RHF.

### 3.4 A Molécula Monossulfeto de Silício (SiS)

Nas últimas décadas, houve um aumento significativo de dados espectroscópicos teóricos e experimentais de moléculas diatômicas de átomos do grupo IV/VI da tabela periódica. É sabido que os compostos formados com silício são bons materiais semicondutores [101]. A grande abundância de silício levou a numerosas observações do espectro de moléculas diatômicas, tal como SiS, no espaço interestelar [102].

#### 3.4.1 A função de onda molecular

A molécula neutra monossulfeto de silício (SiS) possui 30 elétrons e é uma molécula de camada fechada em seu estado fundamental  $X^1\Sigma^+$ , com configuração eletrônica  $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 2\pi^4 5\sigma^2 6\sigma^2 3\pi^4 4\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 5\pi^4 6\pi^4$ . É uma molécula linear com simetria do grupo de ponto  $C_{\infty v}$ . As funções de onda SCF-RHF e SDCI foram obtidas com o uso do programa GAMESS considerando a simetria  $C_{2v}$ , na geometria de equilíbrio

experimental de  $r_{\text{SiS}} = 1,9293 \text{ \AA}$  [64]. Os resultados obtidos utilizando o programa GAMESS, para esta molécula, estão resumidos na Tab. 3.4.1.

Tabela 3.4.1: Resultados obtidos para as funções de onda do alvo SiS.

Função	Energia total (ua)	Dipolo <sup>1</sup> (ua)	Polarizabilidade <sup>2</sup> (ua)			
			$\alpha_{xx}$	$\alpha_{zz}$	$\alpha_0$	$\alpha_2$
RHF	-686,489558	0,918397	35,722608	62,040078	44,495098	17,544980
SDCI <sup>3</sup>	-686,902764	0,795443	-	-	-	-
Experimental	-	0,680629	-	-	-	-

O momento de dipolo obtido pela função SDCI se aproxima mais do valor experimental do que o obtido pela função RHF. Entretanto, não conseguimos obter as polarizabilidades SDCI. Isto aconteceu por uma limitação do pacote de programa computacional GAMESS com o nosso computador. A energia de ionização da molécula SiS considerada foi  $I=10,495 \text{ eV}$ , o valor correspondente à energia orbital da última configuração eletrônica ( $6\pi^4$ ) obtida na referência [67]. A constante rotacional da molécula SiS foi calculada<sup>4</sup> e obtida o valor  $B_j = 0,000001378279 \text{ ua}$ .

As funções atômicas bases utilizadas na obtenção das funções de onda RHF e SDCI, de acordo com a Eq. (3.1) da seção 3.1.1, são apresentadas na tabela 3.4.2 seguinte.

<sup>1</sup> O momento de dipolo experimental foi obtido na referência [64].

<sup>2</sup>  $\alpha_0 = \frac{1}{3}(\alpha_{zz} + 2\alpha_{xx})$  e  $\alpha_2 = \frac{2}{3}(\alpha_{zz} - \alpha_{xx})$ .

<sup>3</sup> Foi considerado o problema SDCI, CI com as excitações simples e dupla, no total de 154.618 configurações com 84 orbitais naturais.

<sup>4</sup> Constante rotacional da molécula foi calculada como [68]:  $B_j = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2}$ , onde  $R$  é a distância de equilíbrio,  $\mu$  a massa reduzida da molécula e  $\hbar$  a constante de Planck sobre  $2\pi$ .

Tabela 3.4.2: Funções gaussianas cartesianas utilizadas (Si: 16s10p3d  $\rightarrow$  9s5p3d; S: 16s10p3d  $\rightarrow$  9s5p3d).

Átomo	<i>s</i>		<i>p</i>		<i>d</i>	
	Exp.	Coef.	Exp.	Coef.	Exp.	Coef.
Si	69989,30	0,000750	401,6050	0,002628	1,800000	1,000000
	10380,20	0,005941	95,35200	0,020400	0,400000	1,000000
	2330,010	0,031099	30,33400	0,091872	0,130000	1,000000
	657,4700	0,124883	10,94400	0,268204		
	214,0000	0,387915	4,041700	0,733099		
	77,60600	0,553878	4,041700	-1,107732		
	77,60600	0,177570	1,461500	1,470012		
	30,64000	0,627947	0,330200	1,000000		
	12,81600	0,247638	0,095200	1,000000		
	3,927100	1,000000	0,014000	1,000000		
	1,452200	1,000000				
	0,257600	1,000000				
	0,094400	1,000000				
	0,068000	1,000000				
	0,017000	1,000000				
0,004250	1,000000					
S	94181,10	0,000740	532,0300	0,003018	2,350000	1,000000
	13921,80	0,005813	126,6400	0,023801	1,100000	1,000000
	3168,000	0,029940	39,75200	0,111377	0,450000	1,000000
	901,8400	0,119125	14,14000	0,325261		
	296,9500	0,368448	5,260700	0,666894		
	108,6690	0,577178	5,260700	-0,604586		
	108,6690	0,143078	2,006400	1,375383		
	43,15800	0,624336	0,516000	1,000000		
	18,11700	0,283564	0,149500	1,000000		
	5,571000	1,000000	0,055000	1,000000		
	2,142900	1,000000				
	0,434400	1,000000				
	0,157100	1,000000				
	0,085000	1,000000				
	0,032000	1,000000				
0,012000	1,000000					

### 3.4.2 A colisão $e^-$ -SiS

O truncamento da expansão em ondas parciais, para as funções de onda RHF e SDCI da molécula SiS, no método SVIM, ocorreu para  $l_{\max} = 40$  e  $m_{\max} = 17$ . As polarizabilidades SDCI utilizadas nos nossos cálculos das seções de choque, são as mesmas obtidas para a

função RHF, mostradas na Tab. 3.4.1, uma vez que não foi possível gerar estes valores para a função SDCl, por limitação computacional. A energia de excitação média considerada foi  $\Delta=10,495$  eV.

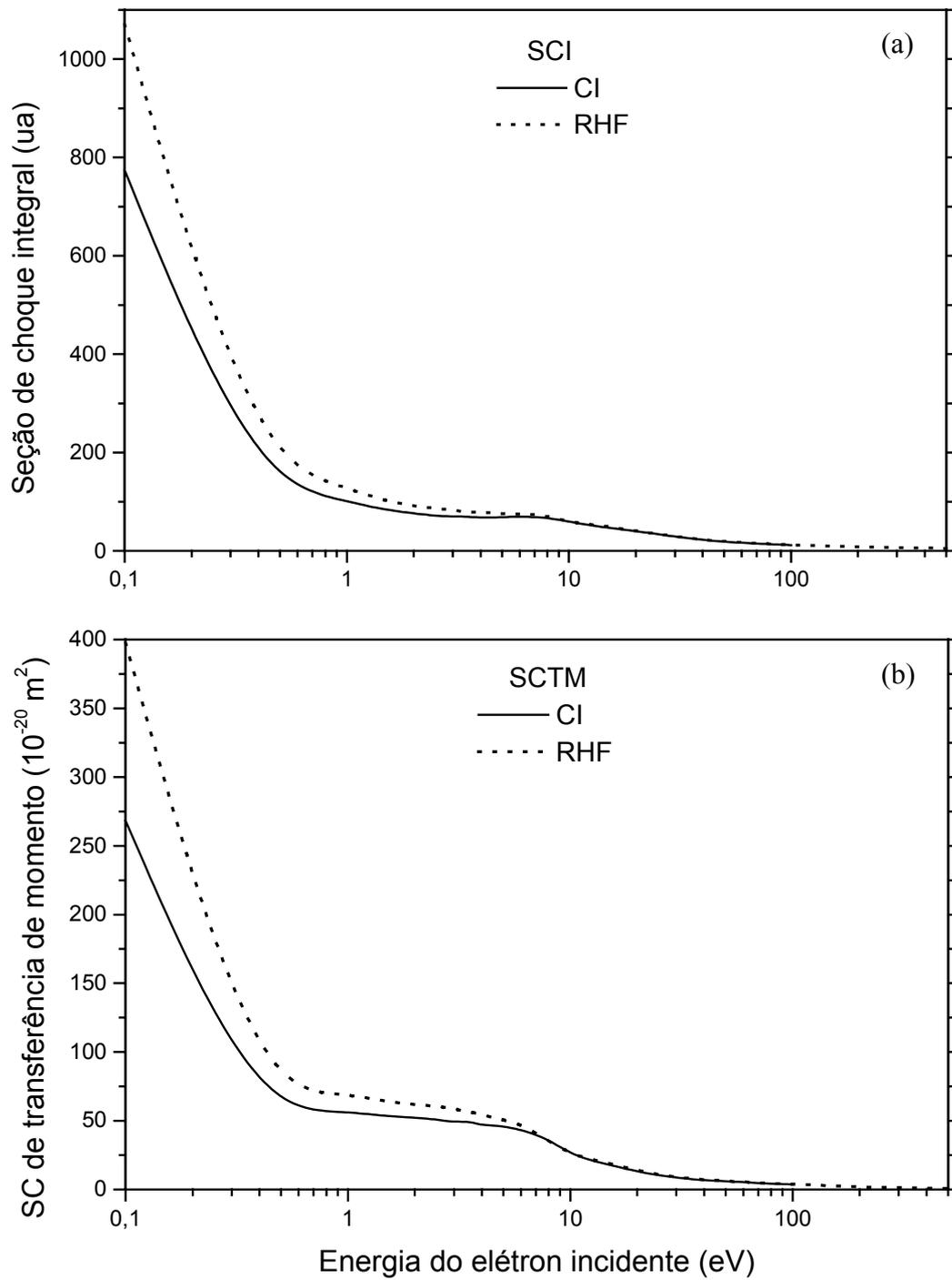
O conjunto base inicial  $R_0 = \alpha_i(\vec{r})$  de funções gaussianas cartesianas utilizado para gerar as funções de espalhamento, como a solução de ordem zero pelo método iterativo SVIM, conforme a Eq. (49), são mostrados na Tab. 3.4.3.

Tabela 3.4.3: Base inicial de funções gaussianas utilizadas para gerar as funções do contínuo.

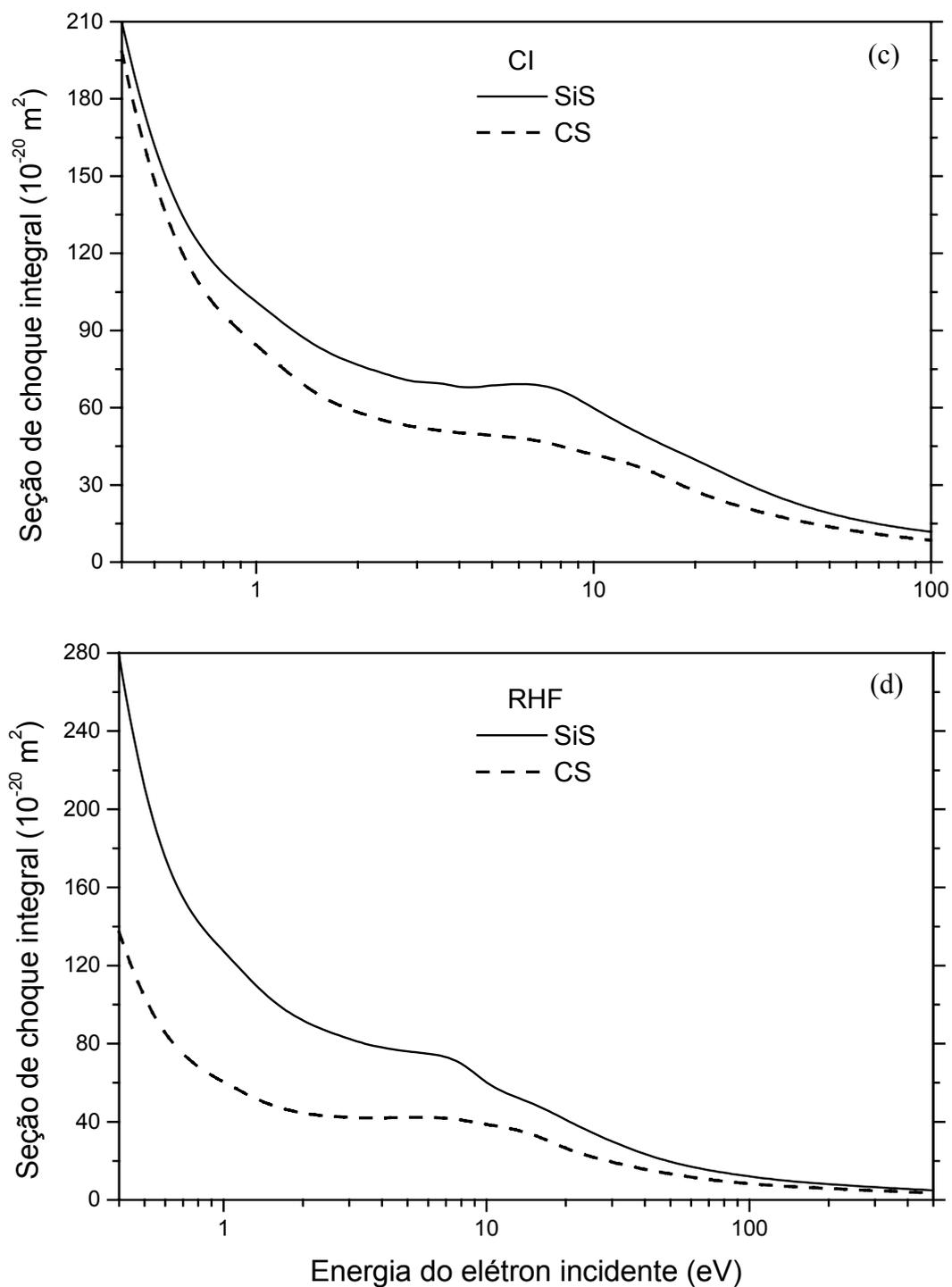
Simetria	Centro	Tipo de função	Expoentes $\alpha_i(\vec{r})$						
$\sigma$	$Si$	$s$	12,0	6,0	2,7	0,9	0,3	0,01	
		$z$	8,0	4,0	1,5	0,5			
		$z^2$	0,8						
	$S$	$s$	28,0	14,0	7,0	3,2	1,5	0,5	0,01
		$z$	13,5	4,5	1,5	0,5			
		$z^2$	3,5	1,5	0,5				
$\pi$	$Si$	$x$	13,5	4,5	1,5	0,5	0,01		
		$xz$	4,5	1,5	0,5	0,1			
	$S$	$x$	60,0	30,0	12,0	4,5	1,5	0,5	0,01
		$xz$	11,0	3,6	1,2	0,4			

### 3.4.3 Seção de choque integral e de transferência de momento

Nas figuras 3.4.1 (a) e (b) são mostrados os resultados comparativos da seção de choque integral (SCI) e de transferência de momento (SCTM), respectivamente, com funções do alvo tipo RHF e SDCl, para a colisão  $e^-$ -SiS, na faixa de energia de 0,1 a 500 eV. Por falta de dados para a seção de choque do espalhamento de elétrons por esta molécula na literatura, nos restringimos à comparação entre os nossos resultados RHF e SDCl. Como o átomo Si está no mesmo grupo da tabela periódica que o átomo C, possuindo, portanto, a mesma configuração eletrônica da camada de valência, então também fizemos a comparação entre os resultados da SCI da molécula SiS com os da molécula CS e são mostrados nas Figs. 3.4.1 (c) e (d).



**Fig. 3.4.1:** Comparação entre: (a) as seções de choque integral e (b) as seções de choque de transferência de momento, da colisão  $e^-$ -SiS. Teórico: — nosso resultado para SDCI; ••• • nosso resultado para RHF.



**Fig. 3.4.1:** Comparação entre as SCI: (c) com a função SDCI, — nosso resultado para a colisão  $e^-$ -SiS; - - - - - nosso resultado para a colisão  $e^-$ -CS (d); com a função RHF, — nosso resultado para a colisão  $e^-$ -SiS; - - - - - nosso resultado para a colisão  $e^-$ -CS.

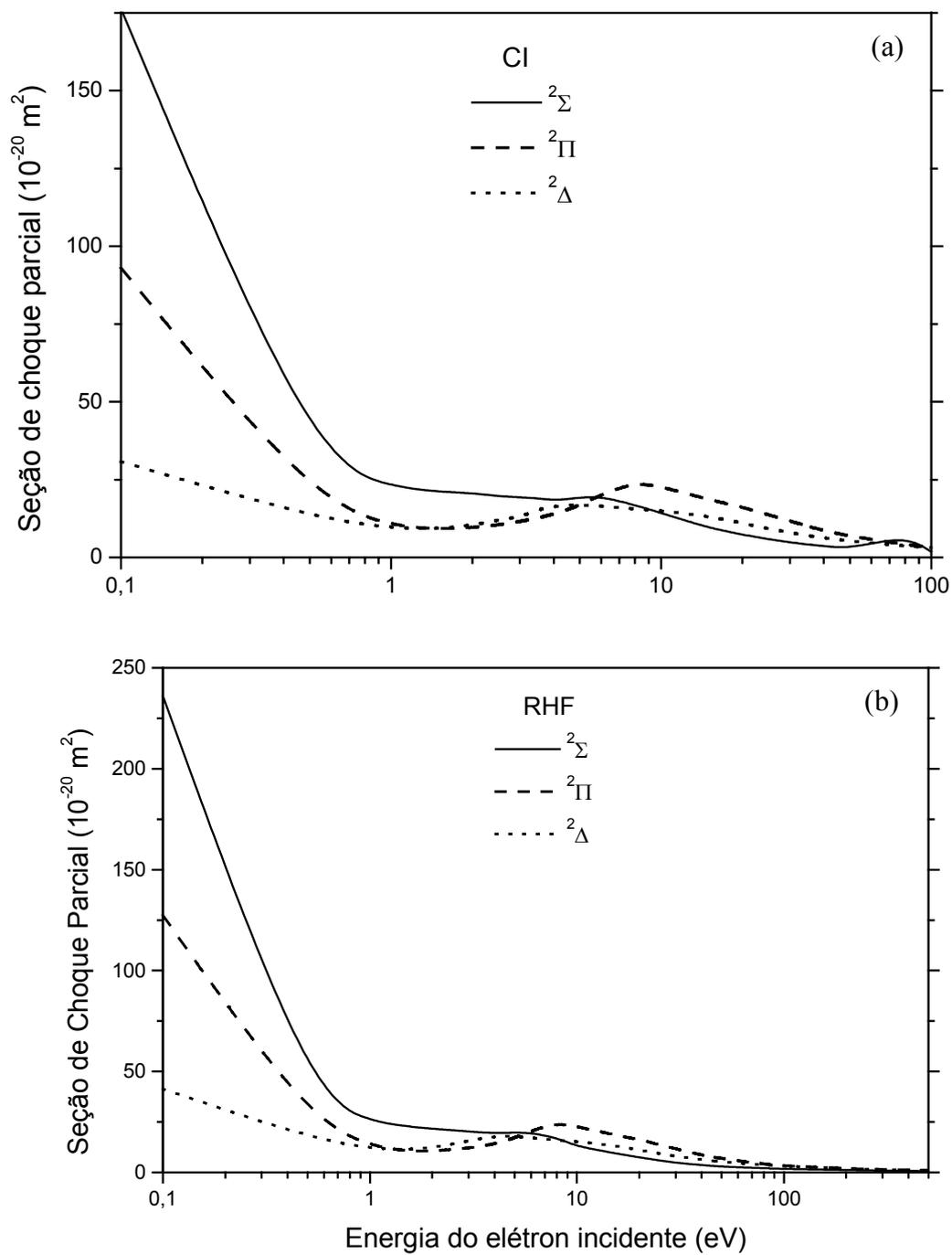
### 3.4.4 Discussão da seção de choque integral e de transferência de momento

A Fig. 3.4.1 (a) mostra que em toda faixa de energia há uma concordância qualitativa entre as SCI obtidas com funções SDCI e RHF para a colisão  $e^-$ -SiS. Os valores das SCI-SDCI são menores que as SCI-RHF. Como já observado para outras moléculas, isto é uma consequência do fato do momento de dipolo SDCI (0,795 ua) ser menor do que o do RHF (0,918 ua). Para energias menores que 6 eV observamos uma diferença quantitativa entre estas SCI. Contudo, acima de 7 eV, uma boa concordância qualitativa e quantitativa é apresentada. O mesmo acontece com a SCTM.

A suave tendência de elevação no comportamento da SCI e da SCTM, na faixa de energia de 5 a 8 eV, tem sua explicação nos pequenos e largos picos de ressonâncias observados nas figuras das seções de choque parcial, Fig. 3.4.2, para as simetrias ( $^2\Pi$ ) e ( $^2\Delta$ ).

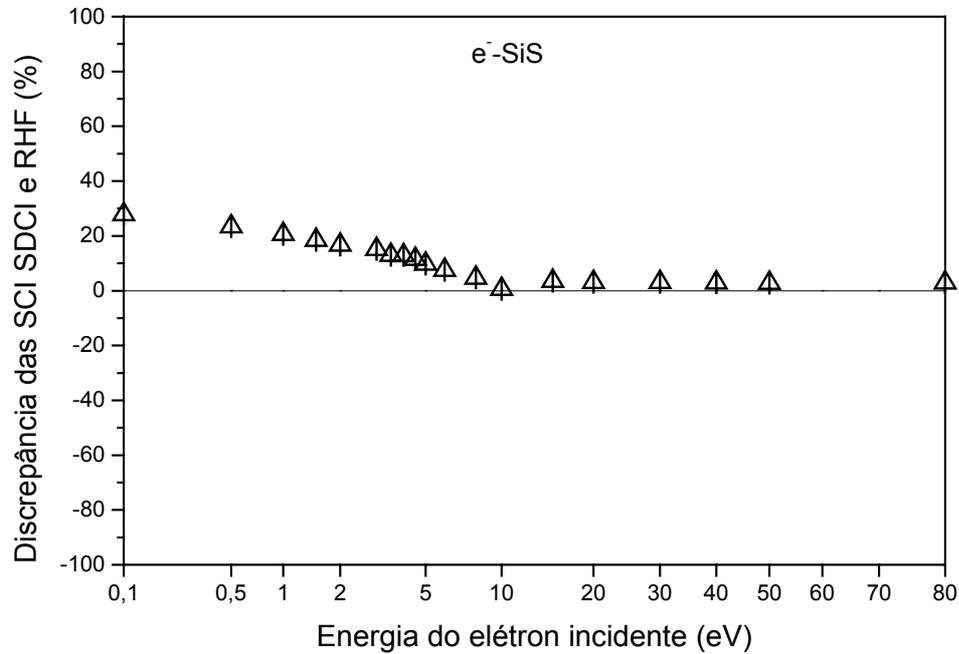
Os altos valores nas SCI e SCTM para energias abaixo de 1 eV, ocorre devido as contribuições dos vários canais de espalhamento, principalmente pelos altos valores da simetria ( $^2\Sigma$ ), como mostra as seções de choque parciais, obtidas tanto para a função RHF como para a função SDCI. Como já citado, isto é uma consequência da interação com o dipolo.

Da comparação entre os resultados das SCI, da colisão  $e^-$ -SiS e da colisão  $e^-$ -CS, por serem moléculas isoeletrônicas na camada de valência, espera-se uma boa aproximação na região de baixa energia. Para os valores obtidos com as funções RHF observamos uma grande discrepância nesta região de energia. Isto aconteceu devido à influência do dipolo (o dipolo da molécula SiS (0,918 ua) é maior que o da molécula CS (0,759)). Entretanto, para os valores obtidos das SCI com as funções de onda SDCI dos alvos, como os momentos de dipolo são bem próximos (SiS: 0,795 ua e CS: 0,759 ua), houve uma melhor aproximação. Para energias acima de 200 eV observamos uma concordância quantitativa. Esta concordância aconteceu para uma energia mais alta, devido à diferença no número de elétrons das moléculas, em comparação com as moléculas isoeletrônicas CS e  $N_2O$  que ocorreu a partir de 30 eV, como discutido na seção 3.3.4.



**Fig. 3.4.2:** Comparação entre as seções parcial da colisão  $e^-$ -SiS das simetrias ( $^2\Sigma$ ), ( $^2\Pi$ ) e ( $^2\Delta$ ) obtidas com (a) a função de onda SDCI e (b) a função de onda RHF.

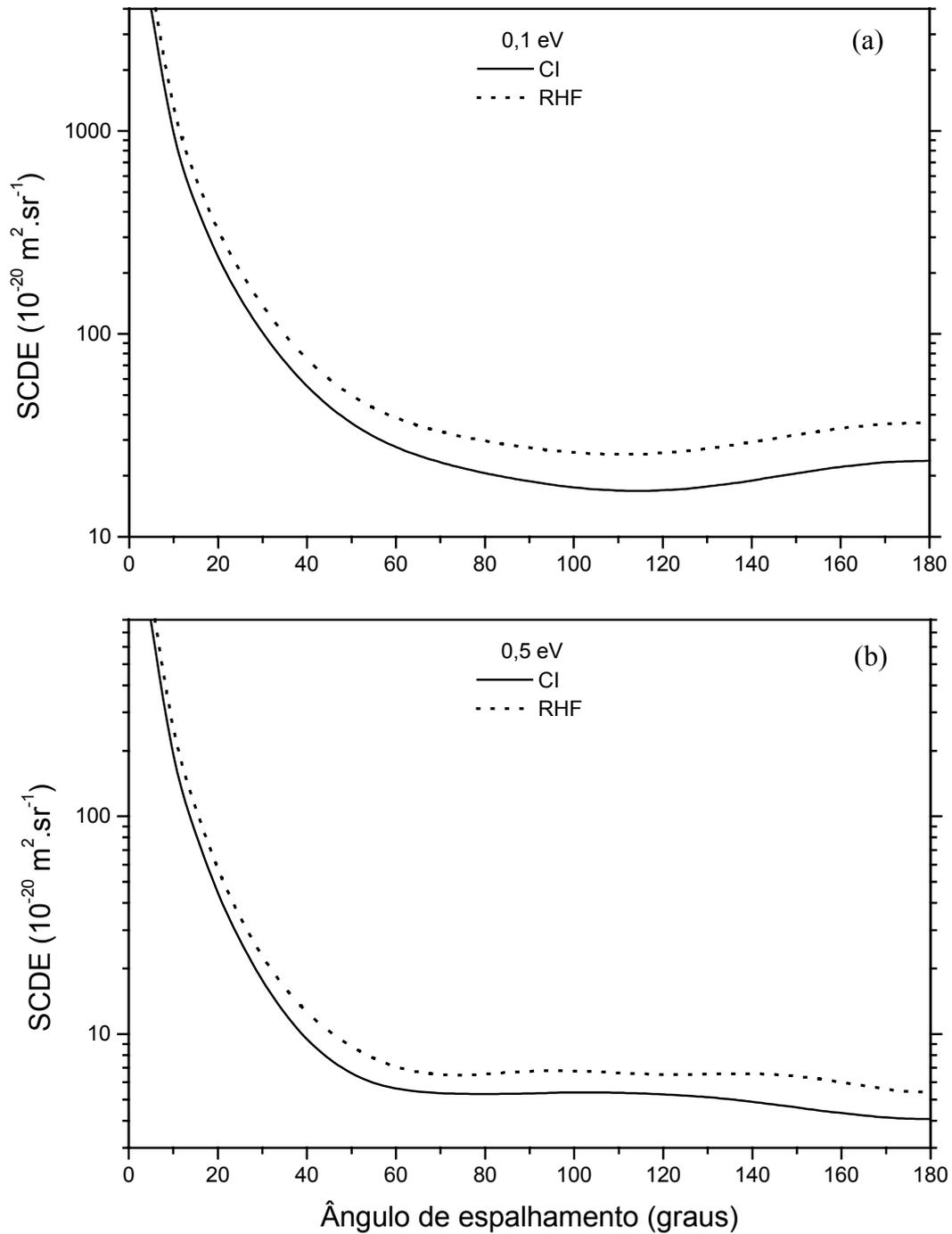
As discrepâncias observadas entre as SCI (obtidas com funções SDCI e RHF), para a colisão  $e^-$ -SiS, são melhores comparadas utilizando a Eq. (3.2). Os resultados são mostrados na figura abaixo.



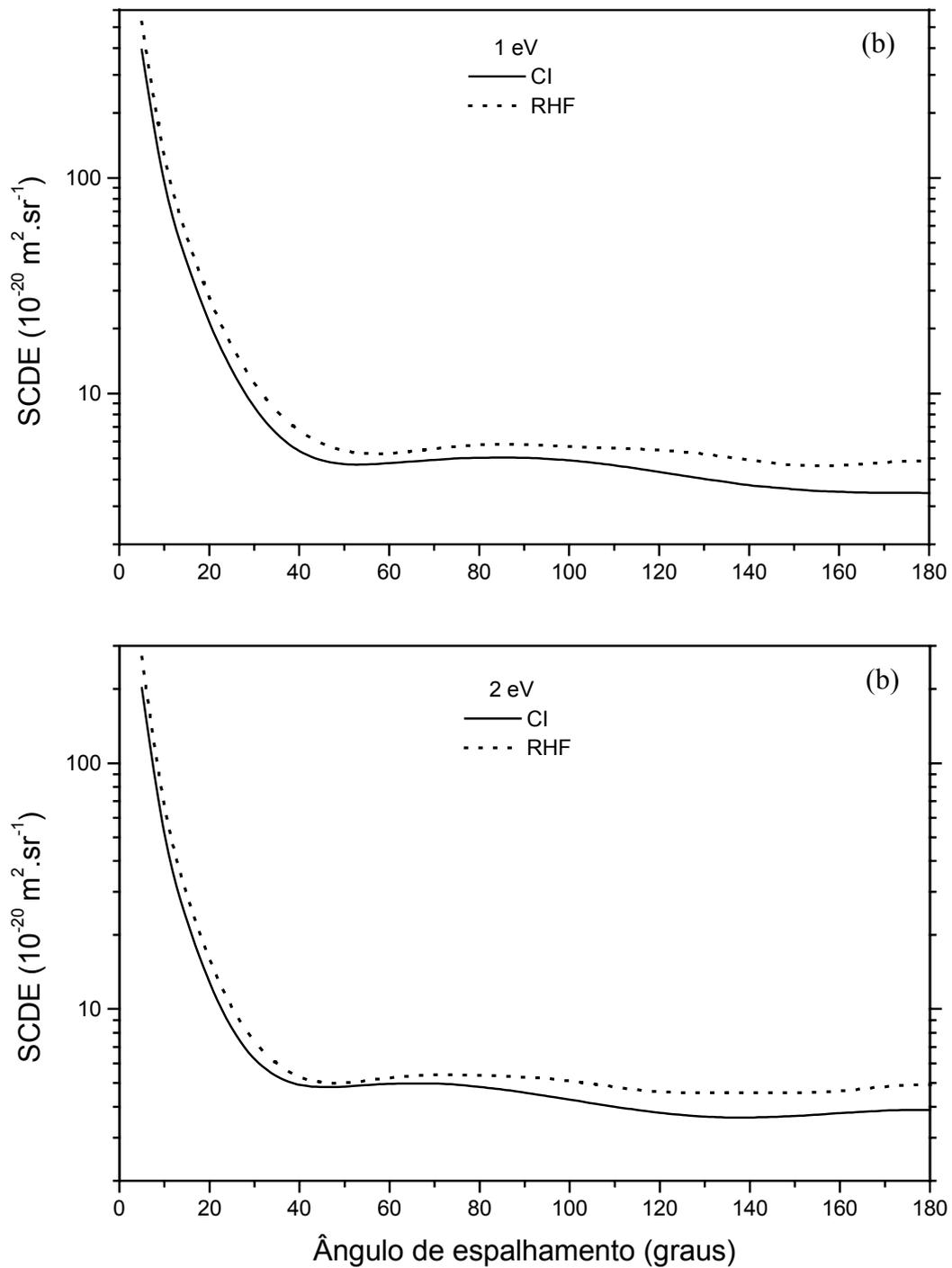
**Fig. 3.4.3:** Discrepância relativa entre as SCI com funções SDCI e RHF na colisão  $e^-$ -SiS.

### 3.4.5 Seção de choque diferencial elástica

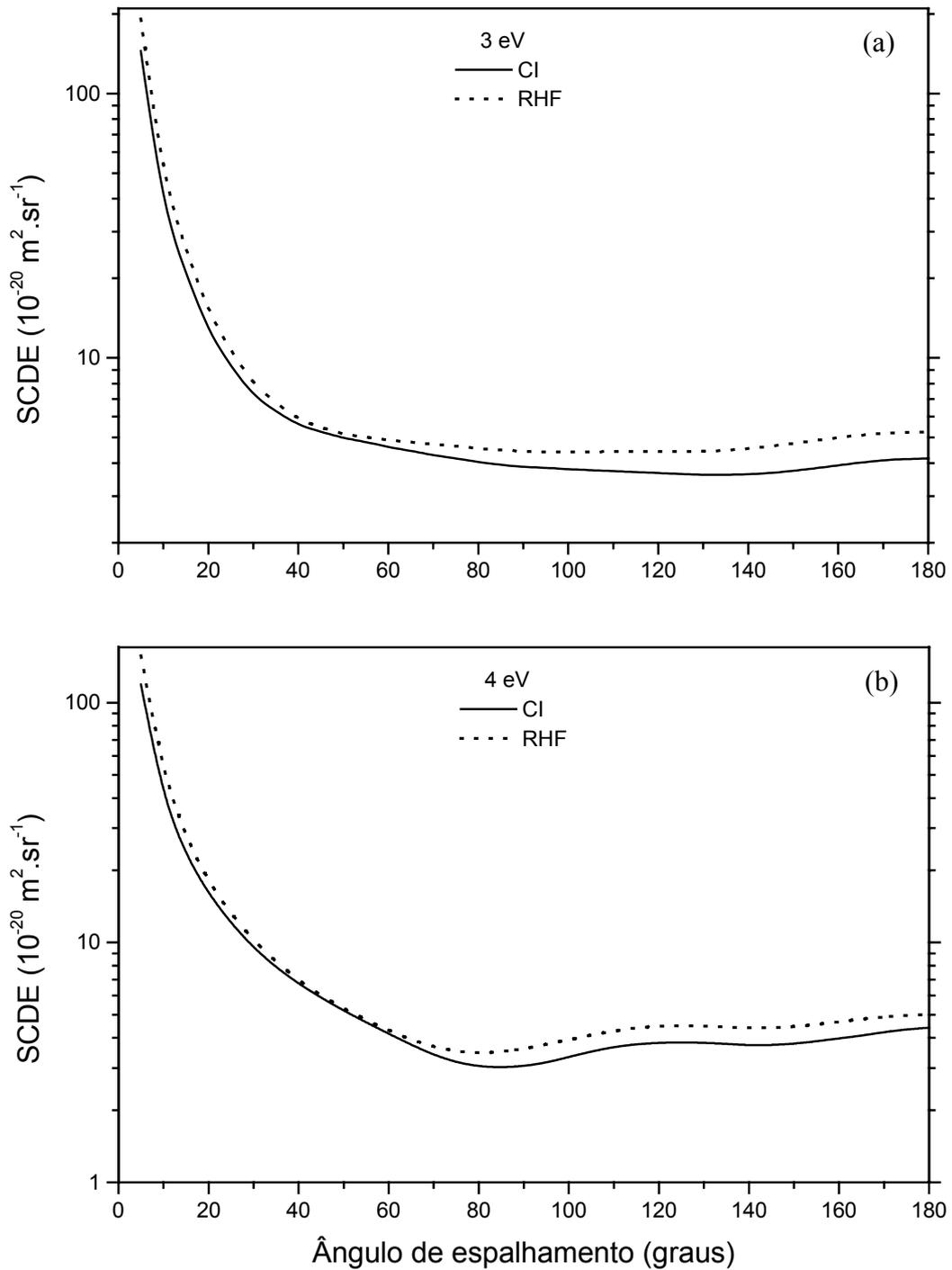
Nas Figs. 3.4.4 a 3.4.11 estão os resultados comparativos das SCDE obtidas com as funções do alvo tipos RHF e SDCI, para a colisão  $e^-$ -SiS. Nenhum dado, teórico ou experimental, para a seção de choque da colisão  $e^-$ -SiS, foi encontrado na literatura.



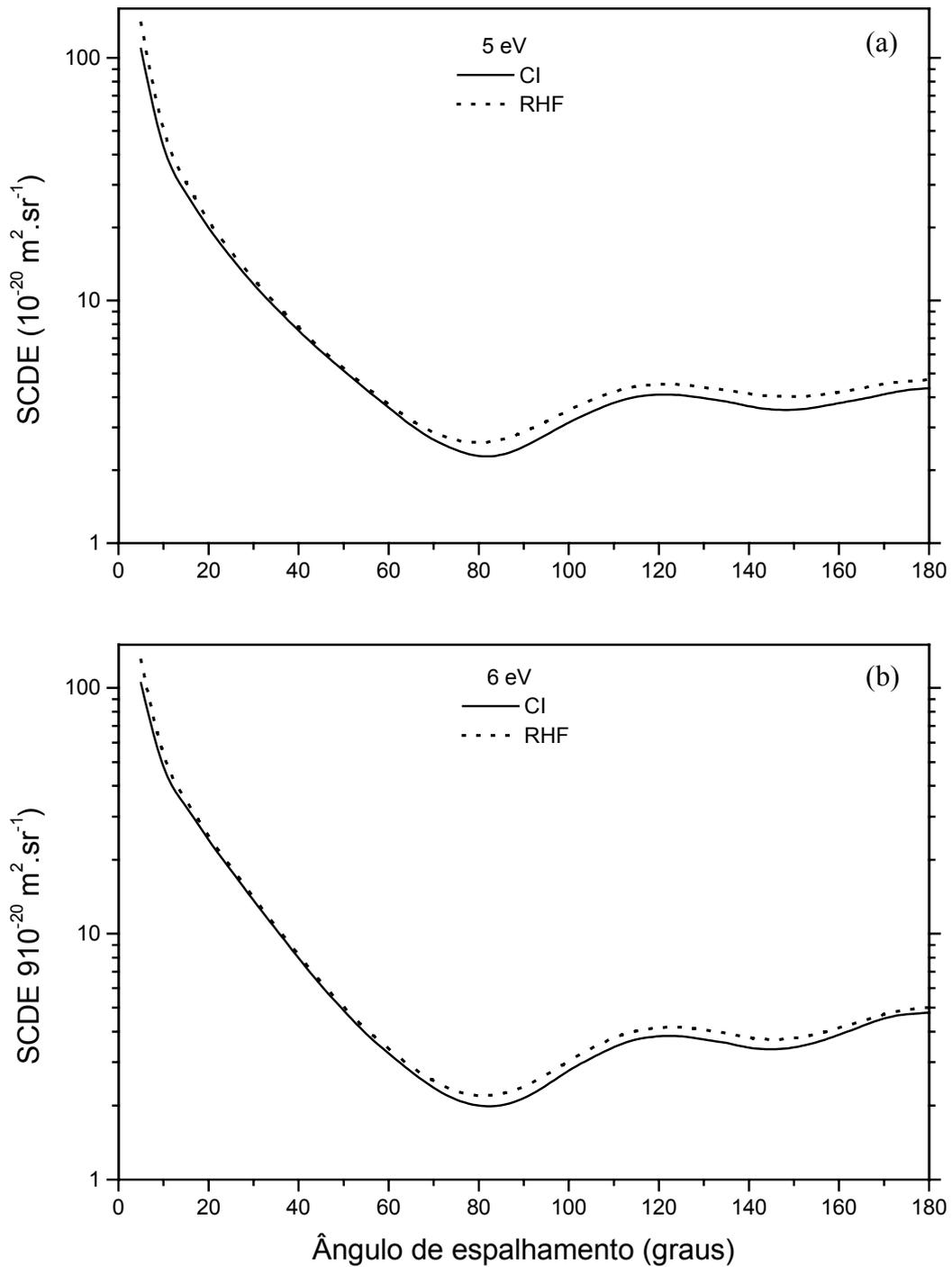
**Fig. 3.4.4:** Comparação entre as seções de choque diferencial elástica da colisão  $e^-$ -SiS: (a) 0,1 eV e (b) 0,5 eV. Teórico: — nosso resultado para SDCI; ..... nosso resultado para RHF.



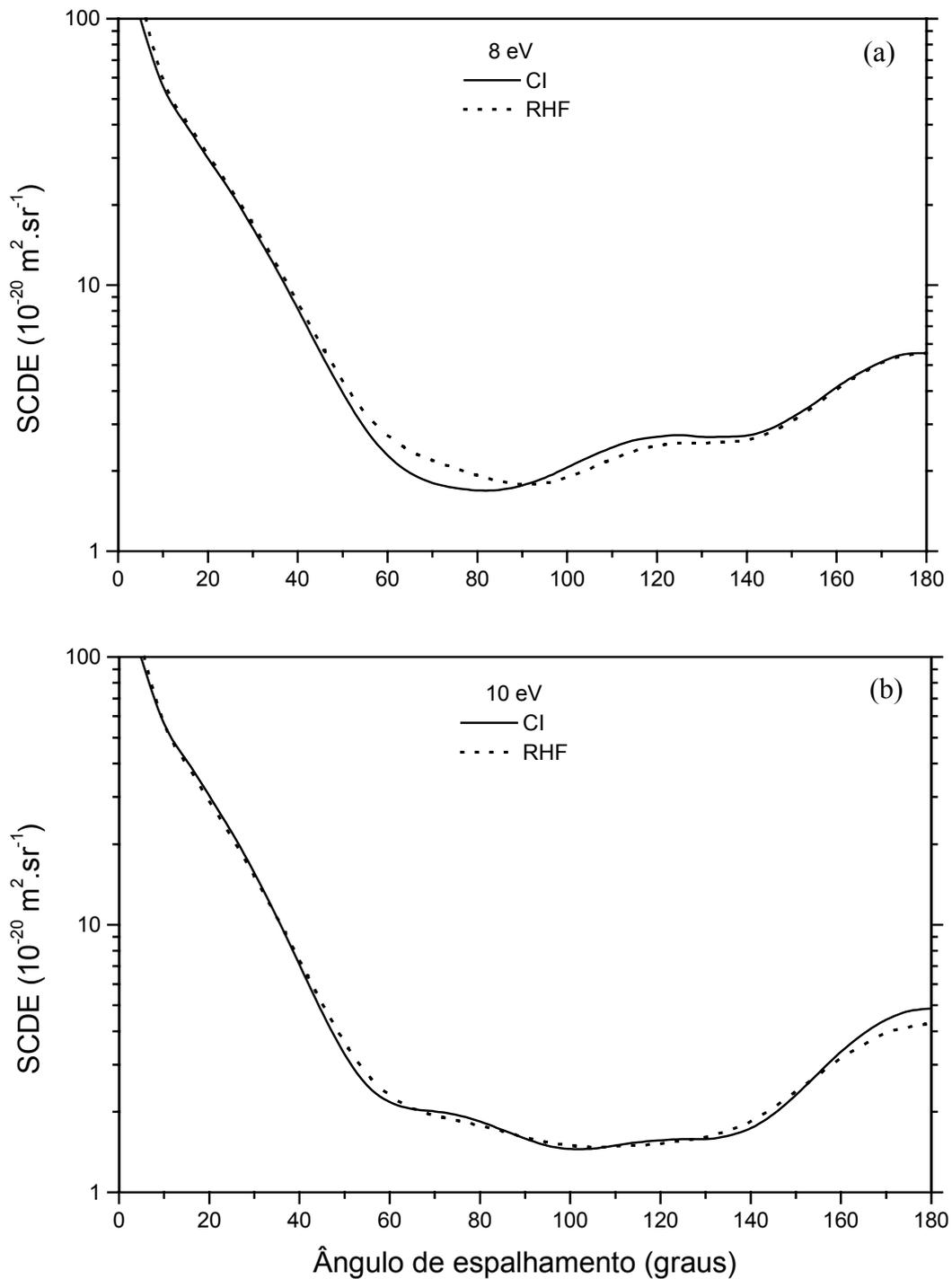
**Fig. 3.4.5:** Comparação entre as seções de choque diferencial elástica da colisão  $e^-$ -SiS: (a) para 1 eV e (b) 2 eV. Teórico: — nosso resultado para SDCI; ••••• nosso resultado para RHF.



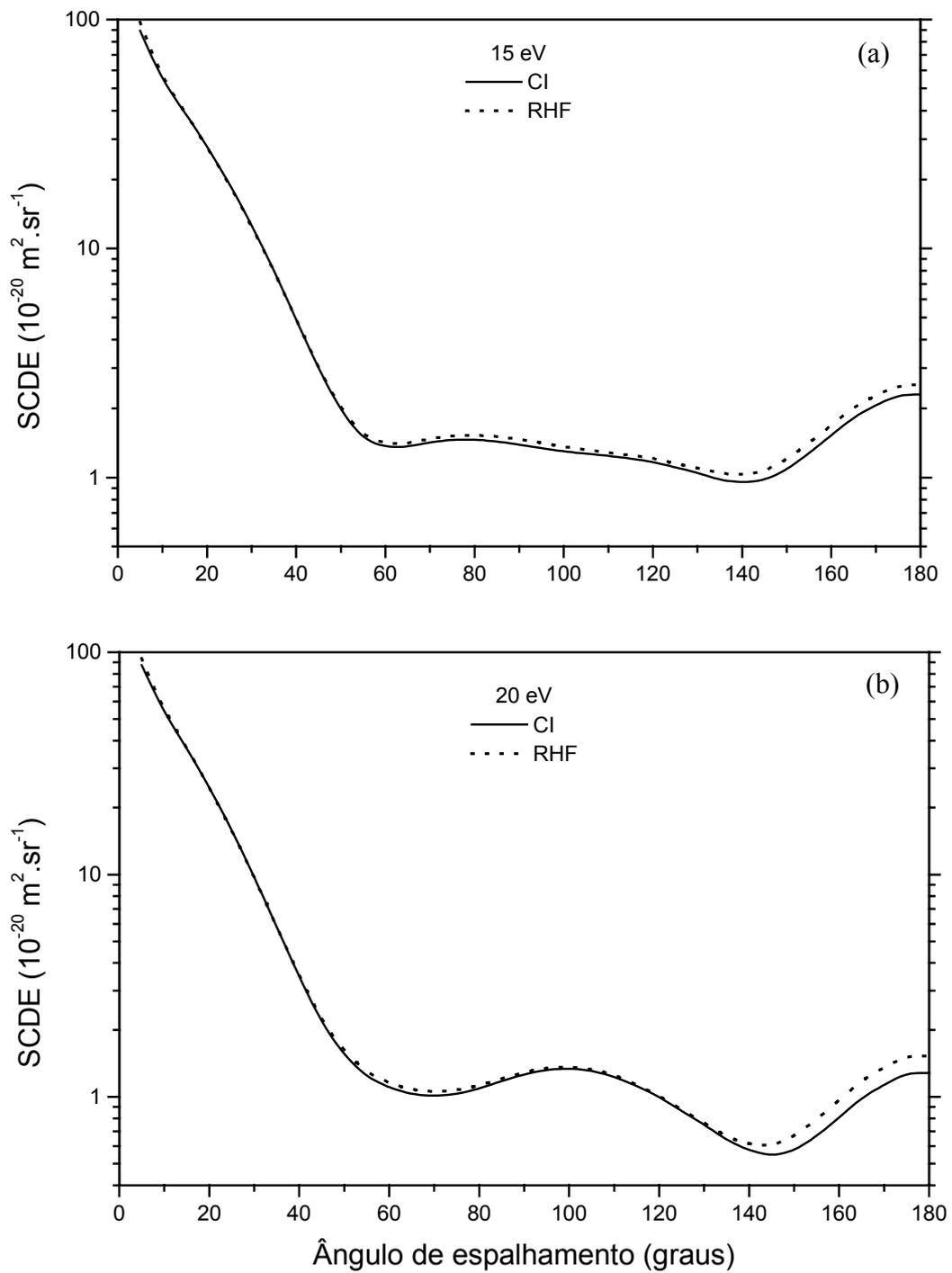
**Fig. 3.4.6:** Comparação entre as seções de choque diferencial elástica da colisão  $e^-$ -SiS: (a) para 3 eV e (b) 4 eV. Teórico: — nosso resultado para SDCI; ..... nosso resultado para RHF.



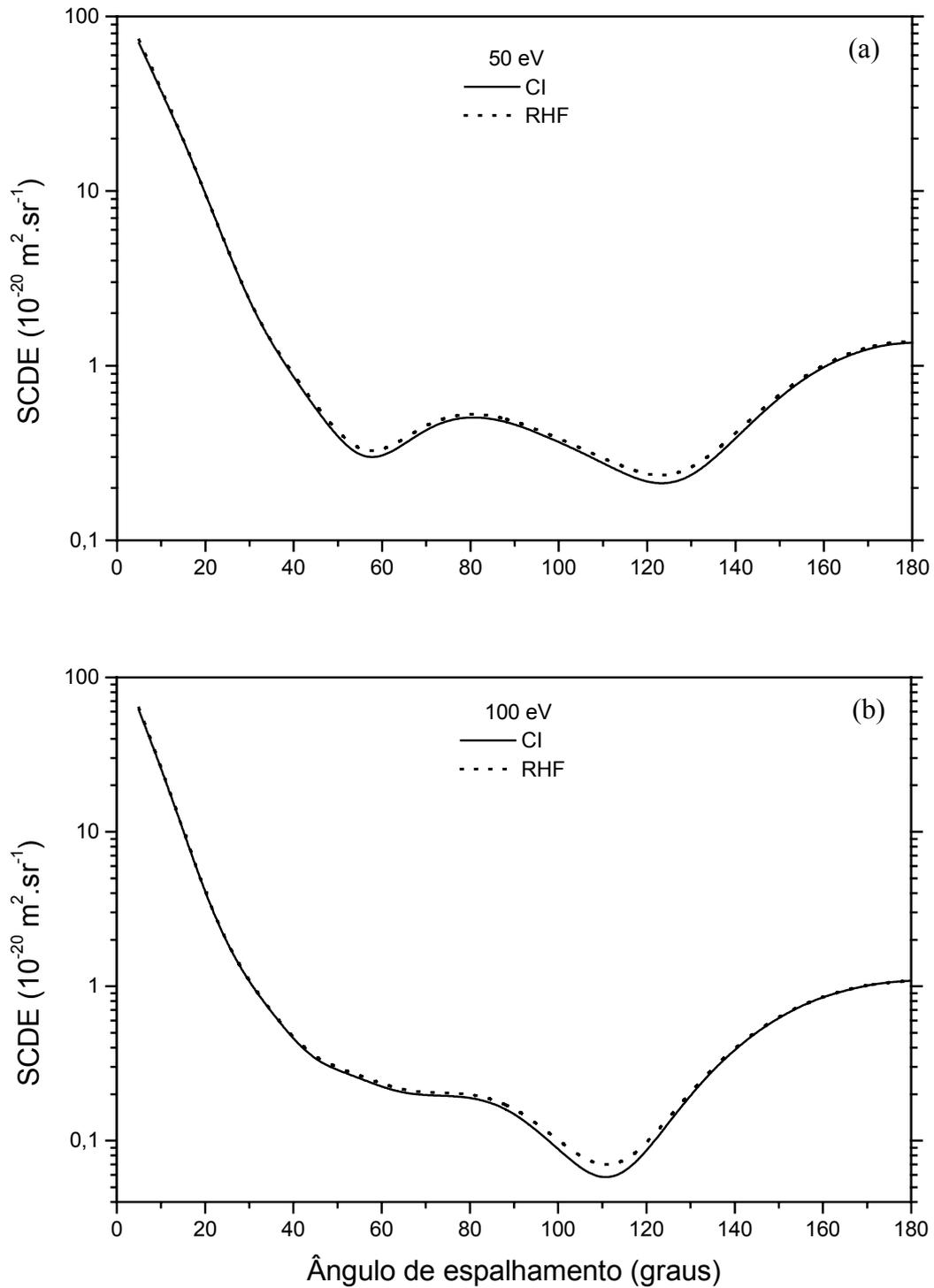
**Fig. 3.4.7:** Comparação entre as seções de choque diferencial elástica da colisão  $e^-$ -SiS: (a) para 5 eV e (b) 6 eV. Teórico: — nosso resultado para SDCI; ••••• nosso resultado para RHF.



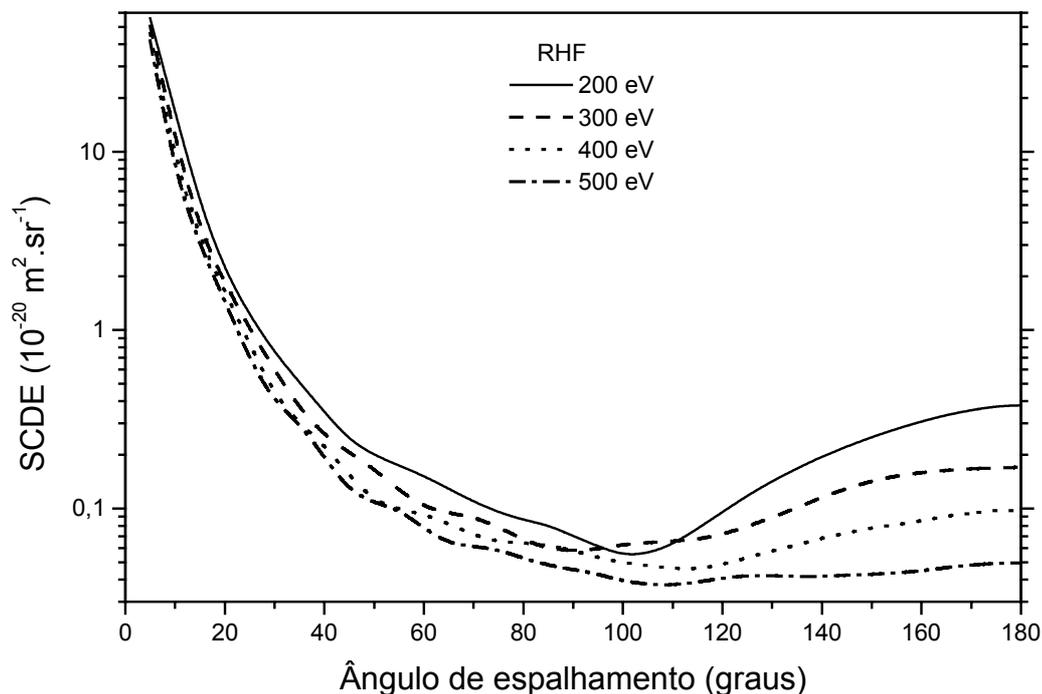
**Fig. 3.4.8:** Comparação entre as seções de choque diferencial elástica da colisão  $e^-$ -SiS: (a) para 8 eV e (b) 10 eV. Teórico: — nosso resultado para SDCI; ••••• nosso resultado para RHF.



**Fig. 3.4.9:** Comparação entre as seções de choque diferencial elástica da colisão  $e^-$ -SiS: (a) para 15 eV e (b) 20 eV. Teórico: — nosso resultado para SDCI; ••••• nosso resultado para RHF.



**Fig. 3.4.10:** Comparação entre as seções de choque diferencial elástica da colisão  $e^-$ -SiS: (a) para 50 eV e (b) 100 eV. Teórico: — nosso resultado para SDCI; ..... nosso resultado para RHF.



**Fig. 3.4.11:** As seções de choque diferenciais elástica da colisão  $e^-$ -SiS, com funções RHF para: — 200 eV; - - - 300 eV; ..... 400 eV; - • - 500 eV.

### 3.4.6 Discussão sobre a seção de choque diferencial elástica

Para a colisão  $e^-$ -SiS, o comportamento das SCDE com funções SDCI e RHF é equivalente ao comportamento das outras SCDE estudadas para as outras moléculas, ou seja, para energias baixas é observado uma grande diferença relativa entre os valores das seções de choque e a medida que a energia vai aumentando esta discrepância vai diminuindo, como pode ser observado nas Figs. 3.4.4 a 3.4.10. A partir de 10 eV, praticamente as SCDE são equivalentes, e portanto, podemos dizer que o efeito da correlação eletrônica do alvo, no espalhamento  $e^-$ -SiS, para energias altas, também pode ser desprezado.

Devido a influência dos momentos de dipolo, os valores das SCDE obtidas com funções SDCI são menores do que as SCDE com funções RHF, para toda a faixa de energia. Vale lembrar que o dipolo permanente calculado para a função SDCI (0,795 ua) é menor do que o dipolo calculado para a função RHF (0,918 ua).

## Capítulo IV

# Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho, efetuamos uma investigação teórica sobre a influência da correlação eletrônica do alvo no estudo do espalhamento elástico de elétrons por moléculas. O espalhamento do elétron pelas moléculas  $N_2O$  e  $CO_2$ , foi estudado numa faixa de energia baixa (0,1-20 eV), e pelas moléculas CS e SiS, numa faixa de energia baixa e intermediária (0,1-500 eV). Para isso, calculamos as diversas seções de choque tais como diferenciais, integrais e de transferência de momento, das colisões elásticas  $e^-N_2O$ ,  $e^-CO_2$ ,  $e^-CS$  e  $e^-SiS$ , com o uso de duas funções de onda para descrever as moléculas alvo. A função de onda Hartree-Fock-Roothaan (HFR) e a função de onda interação de configurações com excitações simples e duplas (SDCI) foram utilizadas para descrever a dinâmica da interação elétron-molécula derivando um potencial ótico complexo composto por contribuições de estático, de troca e de correlação-polarização, na parte real do potencial e o termo de absorção para a parte imaginária. As contribuições do estático foram obtidas exatamente usando as funções de onda HFR e SDCI enquanto que as contribuições de troca, nos dois casos, foi utilizado o nível HFR. O método variacional iterativo de Schwinger (SVIM) combinado com a aproximação de onda distorcida (DWA) foi aplicado para calcular as amplitudes de espalhamentos.

Através dos resultados obtidos com o uso das duas funções de onda, HFR e SDCI, para descrever os alvos, comparamos os resultados que forneceram o seguinte resumo:

1. Para baixas energias, com todas as moléculas estudadas, nas seções de choque diferenciais elásticas foram observadas discrepâncias entre os resultados com as duas funções de onda, discrepância esta que era diminuída à medida que a energia do elétron incidente aumentava;

2. Os resultados para as seções de choque integral e de transferência de momento mostram, também, que a discrepância entre os mesmos só é significativa para baixa energia, e a partir de um certo valor de energia ( $\text{N}_2\text{O}$ : 4 eV,  $\text{CO}_2$ : 6 eV, CS: 15 eV e SiS: 5 eV) os resultados das seções de choque são praticamente equivalentes;
3. Em geral, para  $\text{N}_2\text{O}$ , os resultados obtidos para as seções de choque com a função SDCI se aproximaram mais dos resultados experimentais, do que os resultados obtidos com a função HFR;
4. Para  $\text{CO}_2$ , só o efeito da correlação eletrônica introduzida pela função SDCI não foi suficiente para reproduzir os dados experimentais. Para esta molécula é necessário, também, investigar a presença dos estados virtuais;
5. A introdução do efeito de correlação produziu um deslocamento nos picos de ressonâncias para as moléculas  $\text{N}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$ .

Assim, podemos concluir que:

O efeito da correlação eletrônica do alvo, no estudo do espalhamento elástico de elétrons por moléculas, só é relevante na região de baixa energia, devendo, portanto, para esta faixa de energia, ser levado em conta para uma melhor descrição do problema.

Como perspectiva, pretendemos:

1. Continuar os estudos da correlação eletrônica para outras moléculas, inicialmente as moléculas lineares e as não lineares de simetria  $C_{2v}$ , uma vez que o pacote de programas do método SVIM já estão adaptados a estas simetrias;
2. Investigar as colisões com moléculas que possuam ressonâncias nos vários canais de espalhamento, principalmente na região de baixa energia, para melhor explorar o efeito da correlação eletrônica;
3. Melhorar o modelo do potencial para obtermos resultados melhores em comparação com os resultados experimentais.

## Apêndice A

# O Potencial de Troca

Devido à dificuldade de se calcular o termo exato do potencial de troca, Eq. (65) do Cap. II, usando a função de onda correlata SDCI para descrever o alvo, realizamos este cálculo substituindo a função de onda do alvo SDCI pela função Hartree-Fock. Ou seja, o termo de troca calculado para a função SDCI, neste trabalho, foi obtido na aproximação HF.

Para se ter uma idéia do nível desta aproximação, fizemos um teste utilizando tanto a função de onda RHF como a função de onda SDCI, em um modelo de potencial de troca local, para simular o resultado esperado no caso do problema exato, dado por Salvini & Thompson [103],

$$V_{loc}^T(\vec{r}) = \frac{2}{\pi} K_F(\vec{r}) \left( \frac{1}{2} + \frac{1-\eta^2}{4\eta} \ln \left| \frac{1+\eta}{1-\eta} \right| \right), \quad (\text{A.1})$$

onde

$$K_F = (3\pi^2 \rho(\vec{r}))^{1/3} \quad (\text{A.2})$$
$$\eta(\vec{r}) = (k^2 + 2I + K_F^2)^{1/2} / K_F.$$

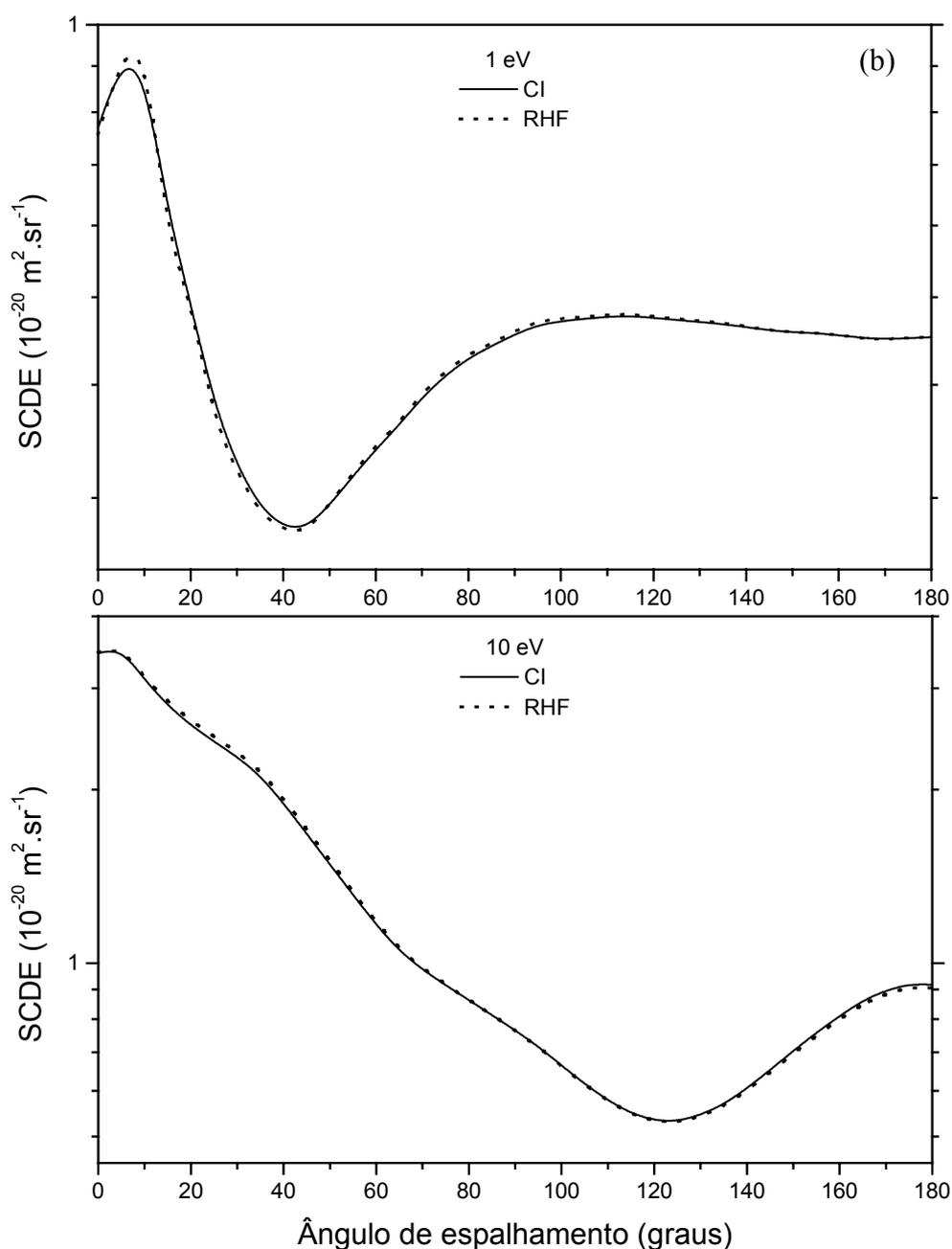
Aqui  $\rho(\vec{r})$  é a densidade eletrônica do alvo,  $I$  é o potencial de ionização (em unidade atômica) do sistema molecular do estado fundamental e  $k$  o vetor de onda do elétron incidente. Esta aproximação é baseada no modelo de troca do gás de elétrons livres (FEGE)<sup>1</sup> introduzida por Hara [104], similar ao potencial de Slater da teoria da estrutura atômica [105] que foi primeiro aplicado na teoria do espalhamento por Hammerling [106].

O teste realizado foi para a colisão  $e^-$ -CO<sub>2</sub>, por não possuir o momento de dipolo permanente, considerando duas energias do elétron incidente, uma energia na região de

---

<sup>1</sup> do inglês: free-electron-gas exchange

grande influência dos efeitos da correlação eletrônica (1 eV) e outra na região de baixa influência da correlação (10 eV). Neste teste, calculamos as seções de choque diferenciais, utilizando o termo do potencial de troca local com as duas funções de onda (SDCI e RHF). Os resultados são mostrados na figura seguinte, onde se pode ver que, considerando as funções de onda corretas, as seções de choque praticamente são idênticas, o que sugere que a aproximação considerada no nosso trabalho, de utilizar a função de onda RHF no lugar da função de onda SDCI, no cálculo do potencial de troca, é uma boa aproximação.



**Fig. A.1:** Comparação entre as seções de choque diferenciais elástica da colisão  $e^-$ - $CO_2$ , utilizando um modelo de potencial de troca local: (a) 1 eV e (b) 10 eV. Teórico: — resultado para a função de onda do alvo SDCI; •••• resultado para a função RHF.

## Referências

- [1] *Plasma Processing of Materials: Scientific Opportunities and Technological Challenges*, Plasma Science Committee, Board on Physics and Astronomy, Committee on Physical Science, Mathematics and Applications, National Research Council, 1991. National Academic Press, Washington D. C., Wiley, New York, (1979).
- [2] “Special Topics”, Volume IV em *Applied Atomic Collision*, Eds. Massey, H. S. W. McDaniell, E. W. e Bederson, B., Academic Press, New York, (1982).
- [3] “Atmospheric Physics and Chemistry”, Volume I em *Applied Atomic Collisions*, Eds. Massey, H. S. W. e Bates, D. R., Academic Press, New York, (1982).
- [4] Czyzack, S. J., “Atomic Process with Special Applications to Gaseous Nebulae”, em *Nebulae and Interstellar Matter*, Eds. Middlehurst, B. M. e Allen, L. H., University of Chicago Press, Chicago, (1969), pag. 403.
- [5] Gas Lasers, Volume III in *Applied Atomic Collision Physics*, Eds. McDaniell, E. W. e Nigham, W. L., Academic Press, New York (1982).
- [6] H. Tanaka, L. Boesten, H. Sato, M. Kimura, M. A. Dillon e D. Spence, “Elastic and vibrational differential cross-sections for collisions of low-energy and intermediate-energy electrons with silane”, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys* **23**(3) 577-588 (1990).
- [7] L. G. Christophorou, J. K. Olthoff e M. V. V. S. Rao, “Electron interactions with CF<sub>4</sub>”, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **25**(5) 1341-1388 (1996).
- [8] R. J. Gulley e S. J. Buckman, *Contributions and Abstracts of the International Symposium on Electron-Molecule Collisions and Swarms*, p.15 18-20 July 1999, Tokyo.
- [9] Y. Sakamoto, M. Hoshiro, S. Watanabe, M. Okamoto, M. Kitajima, H. Tanaka e M. Kimura, *Contributions and Abstracts of the International Symposium on Electron-Molecule Collisions and Swarms*, p.187 18-20 July 1999, Tokyo.
- [10] A. Zecca, G. P. Karwasz e R. S. Brusa “One century of experiments on electron-atom and molecule scattering: a critical review of integral cross-sections. I. – Atoms and diatomic molecules”, *Revista del Nuovo Cimento* **19**(3) 1-146 (1996).
- [11] G. P. Karwasz, R. S. Brusa e A. Zecca, “One century of experiments on electron-atom and molecule scattering: a critical review of integral cross-sections. II. – Polyatomic molecules”, *Revista del Nuovo Cimento* **24**(1) 1-118 (2001).
- [12] M.-T. Lee, I. Iga, M. G. P. Homem, L. E. Machado e L. M. Brescansin, “Elastic and absorption cross sections for electron-nitrous oxide collisions”, *Phys. Rev. A* **65** 62702 (2002).

- [13] S. E. Michelin, T. Kroin, I. Iga, M. G. P. Homem, H. S. Miglio e M. T. Lee, “Elastic and total cross sections for electron-carbonyl sulfide collisions”, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **33** 3293-3305 (2000).
- [14] K. L. Baluja, C. J. Noble e J. Tennyson, “Electronic excitation of the  $b^3\Sigma_u^+$  state of  $H_2$  using the R-matrix method”, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **18** L851-L855 (1985).
- [15] B. I. Schneider e L. A. Collins, “Electronic excitation of the  $b^3\Sigma_u$  state of  $H_2$  by electron impact in the linear algebraic approach”, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **18** L857-L863 (1985).
- [16] M. A. P. Lima, T. L. Gibson, V. McKoy e W. M. Huo, “Cross sections for excitation the  $b^3\Sigma_u^+$ ,  $a^3\Sigma_g^+$  and  $c^3\Pi_u$  states of  $H_2$  by low-energy electrons”, *Phys. Rev. A* **38**(9) 4527-4536 (1988).
- [17] S. E. Branchett, J. Tennyson e L. A. Morgan, “Electronic excitation of molecular hydrogen using the R-matrix method”, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **23** 4625-4639 (1990).
- [18] S. D. Parker, C. W. McCurdy, T. N. Rescigno e B. H. Lengsfeld III, “Electronic excitation of  $H_2$  by electron impact: Close-coupling calculations using the complex Kohn variational method”, *Phys. Rev. A* **43**(7) 3514-3521 (1991).
- [19] D. L. Lynch e B. I. Schneider, “Generalization of the linear algebraic method to three dimensions”, *Phys. Rev. A* **43**(1) 172-176 (1991).
- [20] C. Winstead, Q. Sun e V. McKoy, “Low-energy elastic electron scattering by tetrafluoromethane ( $CF_4$ )”, *J. Chem. Phys.* **98**(2) 1105-1109 (1993).
- [21] A. P. P. Natalense, M. H. F. Bettega, L. G. Ferreira e M. A. P. Lima, “Halogenation effects in electron scattering from  $CHF_3$ ,  $CH_2F_2$ ,  $CH_3F$ ,  $CHCl_3$ ,  $CH_2Cl_2$ ,  $CH_3Cl$ ,  $CFCl_3$ ,  $CF_2Cl_2$ , and  $CF_3Cl$ ”, *Phys. Rev. A* **59**(1) 879-881 (1999).
- [22] F. A. Gianturco e R. R. Lucchese, “One-electron resonances and computed cross sections in electron scattering from the benzene molecule”, *J. Chem Phys.* **108**(15) 6144-6159 (1998).
- [23] M.-T. Lee e I. Iga, “Elastic and total cross sections for electron scattering by nitrogen molecule in the intermediate energy range”, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **32** 453-462 (1999).
- [24] L. E. Machado, E. M. S. Ribeiro, M.-T. Lee, M. M. Fujimoto e L. M. Brescansin, “Cross sections and polarization fractions for elastic  $e^-O_2$  collisions”, *Phys. Rev. A* **60**(2) 1199-1205 (1999).
- [25] I. Iga, M. G. P. Homem, K. T. Mazon e M.-T. Lee, “Elastic and total cross sections for electron-carbon dioxide collisions in the intermediate energy range”, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **32** 4373-4388 (1999).
- [26] M.-T. Lee, S. E. Michelin, T. Kroin e E. Veitenheimer, “Elastic and total cross sections for electron-carbon disulfide collisions”, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **32** 3043-3053 (1999).

- [27] I. Iga, M.-T. Lee, M. G. P. Homem, L. E. Machado e L. M. Bescansin, “Elastic cross sections for  $e^-$ -CH<sub>4</sub> collisions at intermediate energies”, *Phys. Rev. A* **61** 22708 (2000).
- [28] M.-T. Lee, M. F. Lima, **Antonio M. C. Sobrinho** e I. Iga, “A theoretical study on electron-methylidyne collisions in the low and intermediate energy range”, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **35** 2437-2449 (2002).
- [29] M.-T. Lee, M. F. Lima, **Antonio M. C. Sobrinho** e I. Iga, “Theoretical study on electron-free radical collisions: An application to SiH and SiF”, *Phys. Rev. A* **66** 62703 (2002).
- [30] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis e J. A. Montgomery, “General atomic and molecular electronic-structure system”, *J. Comput. Chem.* **14**(11) 1347-1363 (1993).
- [31] M.-T. Lee, I. Iga, L. E. Machado e L. M. Bescansin, “Model absorption potential for electron-molecule scattering in the intermediate-energy range”, *Phys. Rev. A* **62** 62710 (2000).
- [32] N. T. Padial e D. W. Norcross, “Parameter-free model of the correlation-polarization potential for electron-molecule collisions”, *Phys. Rev. A* **29**(4) 1742-1748 (1984).
- [33] G. Staszewska, D. W. Schwenke e D. G. Truhlar, “Investigation of the shape of the imaginary part of the optical-model potential for electron scattering by rare gases”, *Phys. Rev. A* **29**(6) 3078-3091 (1984).
- [34] L. E. Machado, M.-T. Lee e L. M. Bescansin, “Elastic cross sections for low-energy  $e^-$ -CH<sub>4</sub> collisions”, *Braz. J. Phys.* **28**(2) 111-121 (1998).
- [35] R. R. Lucchese, D. K. Watson e V. McKoy, “Iterative approach to the Schwinger variational principle for electron-molecule collisions”, *Phys. Rev. A* **22**(2) 421-426 (1980)
- [36] R. R. Lucchese e V. McKoy, “Study of electron scattering by CO<sub>2</sub> at the static-exchange level”, *Phys. Rev. A* **25**(4) 1963-1968 (1982).
- [37] R. R. Lucchese, G. Raseev e V. McKoy, “Studies of differential and total photoionization cross sections of molecular nitrogen”, *Phys. Rev. A* **25**(5) 2572-2587 (1982).
- [38] A. W. Fliflet e V. McKoy, “Distorted-wave-approximation cross sections for excitation of the  $b^3\Sigma_u^+$ , and  $B^1\Sigma_u^+$  states of H<sub>2</sub> by low-energy-electron impact”, *Phys. Rev. A* **21**(6) 1863-1875 (1980).
- [39] M.-T. Lee e V. McKoy, “Cross sections for electron-impact excitation of the electronic states of N<sub>2</sub>”, *Phys. Rev. A* **28**(2) 697-705 (1983).
- [40] M.-T. Lee, S. E. Michelin, L. E. Machado e L. M. Bescansin, “Distorted-wave cross section for electronic excitation of H<sub>2</sub>O by electron impact”, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **26** L203-L208 (1993).

- [41] C. J. Joachain, *Quantum Collision Theory*, North-Holland Physics Publishing, Amsterdam (1975).
- [42] N. F. Lane, “The theory of electron-molecule collisions”, *Rev. Mod. Phys.* **52**(1) 29-119 (1980).
- [43] A. R. Edmonds, *Angular Momentum in Quantum Mechanics*. 3ª edição, Princeton University Press, Princeton (1974).
- [44] P. G. Burke e C. J. Joachain, *Theory of Electron Atom Collisions. Part 1: Potential Scattering*, Plenum Press, New York (1995).
- [45] I. Shimamura e K. Takayanagi, Editado por, *Electron-Molecule Collisions*, Plenum Press, New York (1984).
- [46] P. G. Burke, *Potential Scattering in Atomic Physics*, Plenum Press, New York (1977).
- [47] B. A. Lippmann e J. Schwinger, “Variational principles for scattering processes. I”, *Phys. Rev.* **79**(3) 469-480 (1950).
- [48] S. Geltman, *Topics in Atomic Collision Theory*, Academic Press, New York (1969).
- [49] P. G. Burke e J. B. West, Editado por, *Electron-Molecule Scattering and Photoionization*, Plenum Press, New York (1988).
- [50] L. E. Machado, L. M. Bescansin, M. A. P. Lima, M. Braunstein e V. McKoy, “Cross sections and photoelectron asymmetry parameters for photoionization of H<sub>2</sub>O”, *J. Chem. Phys.* **92**(4) 2362-2366 (1990).
- [51] P. G. Burke, N. Chandra e F. A. Gianturco, “Electron-molecule interactions IV. Scattering by polyatomic molecules”, *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **5** 2212-2224 (1972)
- [52] L. M. Bescansin, M. A. P. Lima, L. E. Machado e Lee Mu-Tao, “Low energy elastic scattering of electrons by water molecules”, *Braz. J. Phys.* **22**(3) 221-226 (1992).
- [53] M. T. Lee, L. E. Machado e L. M. Bescansin, “Elastic electron scattering by silane in the low-energy range”, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **464** 79-86 (1999).
- [54] B. H. Bransden e M. R. C. McDowell, “Electron scattering by atoms at intermediate energies. I. Theoretical Models”, *Phys. Rep.* **30**(3) 207-303 (1977).
- [55] L. E. Machado, E. P. Leal, Lee Mu-Tao e L. M. Bescansin, “Low energy elastic scattering of electrons by hydrogen sulphide molecules”, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **335** 37-43 (1995).
- [56] L. E. Machado, Lee M.-T., L., M. Bescansin, M. A. P. Lima e V. McKoy, “Elastic electron scattering by water molecules”, *J Phys. B: At Mo. Opt. Phys.* **28** 467-475 (1995).
- [57] **A. M. C. Sobrinho** and M.-T. Lee, “Elastic and absorption cross sections for electron-carbon monosulfide collisions”, *Int. J. Quantum Chemistry* (submetido à publicação).
- [58] A. Szabo e N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Macmillan Publishing Co., New York (1982).

- [59] A. Messiah, *Mecânica Cuântica*, vol. II, 1ª edição reimpressa e traduzida para o Espanhol, Tecnos, Madrid (1965).
- [60] C. C. J. Roothaan, “New developments in molecular orbital theory”, *Rev. Mod. Phys.* **23**(2) 69-89 (1951).
- [61] Antonio Moreira de Cerqueira Sobrinho, *Método de Interação de Configurações Não-ortogonal com as Múltiplas Soluções Hartree-Fock*, Dissertação de Mestrado, UFBA, Salvador-Ba (1994).
- [62] P.-O. Löwdin, “Quantum theory of many-particle systems. I. Physical interpretations by means of density matrices, natural spin-orbitals, and convergence problems in the method of configurational interaction”, *Phys. Rev.* **97**(6) 1474-1489 (1955).
- [63] L. A. Morgan, C. J. Gillan, J. Tennyson and X. Chen, “R-matrix calculations for polyatomic molecules: electron scattering by N<sub>2</sub>O”, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **30** 4087-4096 (1997).
- [64] D. V. Lide (Edit.-in-Chief), “Handbook of Chemistry and Physics”, CRC Press, Ed 73 (1993).
- [65] C. J. F. Böttcher e P. Bordewijk, “Theory of Electronic Polarization”, 2ª Edição, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam (1973).
- [66] P. Coppens, J. Smets, M. G. Fishel e J. Drowart, “Mass spectrometric study of the photoionization of nitrous oxide in the wavelength interval 1000-600 Å”, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys.* **14** 57 (1974).
- [67] Dado obtido no sítio “[http://physics.nist.gov/PhysRefData/Ionization/EII\\_table.html](http://physics.nist.gov/PhysRefData/Ionization/EII_table.html)”.
- [68] G. Herzberg, “Molecular Spectra and Molecular Structure. II. Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules”, Edição reimpressa c/ correções, Krieger Publishing Company, Malabar, Flórida (1991).
- [69] T. H. Dunning, Jr, “Gaussian basis functions for use in molecular calculations. III. Contraction of (10s6p) atomic basis sets for the first-row atoms”, *J. Chem. Phys.* **53**(7) 2823-2833 (1970).
- [70] T. H. Dunning, Jr e P. J. Hay, “Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations” em *Modern Theoretical Chemistry*, editado por H. F. Schaefer III (Plenum, New York, 1977), Vol. 2, Cap. 1.
- [71] W. M. Johnstone e W. R. Newell, “Absolute elastic sections for electron scattering from N<sub>2</sub>O”, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **26** 129-138 (1993).
- [72] B. Marinković, Cz Szmytkowski, V. Pejčev, D. Filipović e L. Vušković, “Differential cross sections for elastic and inelastic scattering of electrons by N<sub>2</sub>O in the range from 10 to 80 eV”, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **19** 2365-2375 (1986).
- [73] C. Szmytkowski, G. Karwasz e K. Maciag, “Absolute total electron-scattering cross sections of N<sub>2</sub>O and OCS in the low-energy region”, *Chem. Phys. Lett.* **107**(4,5) 481-484 (1984).

- [74] Ch K. Kwan, Y.-F. Hsieh, W. E. Kauppila, S. J. Smith, T. S. Stein, M. N. Uddin e M. S. Dababneh, “Total-scattering measurements and comparisons for collisions of electrons and positrons with  $N_2O$ ”, *Phys. Rev. Lett.* **52**(16) 1417-1420 (1984).
- [75] A. Zecca, I. Lazzizzera, M. Krauss e C. E. Kuyatt, “Electron scattering from NO and  $N_2O$  below 10 eV” *J. Chem. Phys.* **61**(11) 4560-4566 (1974).
- [76] Os dados de C. Ramsauer & R. Kollath (*Ann. Physik* **7** 176 (1930)), foram obtidos na referência Zecca *et al.* [73].
- [77] C. Winstead e V. McKoy, “Electron collisions with nitrous oxide”, *Phys. Rev. A* **57**(5) 3589-2597 (1998).
- [78] M. Kitajima, Y. Sakamoto, S. Watanabe, T. Suzuki, T. Ishikawa, H. Tanaka and M. Kimura, “Absolute elastic differential cross-sections for electron scattering by  $N_2O$  at 1.5-100 eV”, *Chem. Phys. Lett.* **309** 414-420 (1999).
- [79] M. Kitajima, Y. Sakamoto, R. J. Gulley, M. Hoshiro, J. C. Gibson, H. Tanaka e S. J. Buckman, “Electron scattering from  $N_2O$ : absolute elastic scattering and vibrational excitation”, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **33** 1687-1702 (2000).
- [80] Os dados de M. Kubo, D. Matsunaga, K. Koshio, T. Suzuki e H. Tanaka (*Atomic Collision Research in Japan* vol 7, ed Y Hatano *et al.*, Tokyo: Society for Atomic Collision Research, Progress Report 4 (1981)), foram obtidos da referência Michelin *et al.* [79].
- [81] S. E. Michelin, T. Kroin e M. T. Lee, “Elastic and excitation cross sections for electron-nitrous oxide collisions” *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **29** 2115-2125 (1996).
- [82] S. M. S. da Costa e M. H. F. Bettega, “Elastic scattering of low-energy electrons by  $N_2O$ ”, *Eur. Phys. J. D* **3** 67-71 (1998).
- [83] H. Tanaka, T. Ishikawa, T. Masai, T. Sagara, L. Boesten, M. Kakekawa, Y. Itikawa e M. Kimura, “Elastic collisions of low- to intermediate-energy electrons from carbon dioxide: Experimental and theoretical differential cross sections”, *Phys. Rev. A* **57**(3) 1798-1808 (1998).
- [84] J. C. Gibson, M. A. Green, K. W. Trantham, S. J. Buckman, P. J. O. Teubner e M. J. Brunger, “Elastic electron scattering from  $CO_2$ ”, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **32** 213-233 (1999).
- [85] T. W. Shyn, W. E. Sharp e G. R. Carignan, “Angular distribution of electrons elastically scattered from  $CO_2$ ”, *Phys. Rev. A* **17**(6) 1855-1861 (1978).
- [86] Y. Nakamura, “Drift velocity and longitudinal diffusion coefficient of electrons in  $CO_2$ -Ar mixtures and electron collision cross sections for  $CO_2$  molecules”, *Aust. J. Phys.* **48** 357-363 (1995).
- [87] S. J. Buckman, M. T. Elford e D. S. Newman, “Electron scattering from vibrationally excited  $CO_2$ ”, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **20** 5175-5182 (1987).
- [88] C. Szmytkowski, A. Zecca, G. Karwasz, S. Oss, K. Maciag, B. Marinković, R. S. Brusa e R. Grisenti, “Absolute rotral cross sections for electron- $CO_2$  scattering at energies from 0,5 to 3000 eV”, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **20** 5817-5825 (1987).

- [89] M. A. Morrison, N. F. Lane e L. A. Collins, “Low-energy electron-molecule scattering: Application of coupled-channel theory to  $e^-$ -CO<sub>2</sub> collisions”, *Phys. Rev. A* **15**(6) 2186-2201 (1977).
- [90] L. A. Morgan, “Virtual states and resonances in electron scattering by CO<sub>2</sub>”, *Phys. Rev. Lett.* **80**(9) 1873-1875 (1998).
- [91] M. A. Morrison, “Interpretation of the near-threshold behavior of cross sections for  $e^-$ -CO<sub>2</sub> scattering”, *Phys. Rev. A* **25**(3) 1445-1449 (1982).
- [92] W. Vanroose, C. W. McCurdy e T. N. Rescigno, “Interpretation of low-energy electron-CO<sub>2</sub> scattering”, *Phys. Rev. A* **66** 32720 (2002).
- [93] Os dados de Gianturco & Stoecklin (*J. Phys. B* **29** 3933-3954 (1996); *Phys. Rev. A* **55** 1937 (1997)) foram obtidos na referência Gibson *et. al.* [82].
- [94] M. Takekawa e Y. Itikawa, “Elastic scattering of electrons from carbon dioxide”, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **29** 4227-4239 (1996).
- [95] Os dados de D. Thirumalai, K. Onda e D. G. Thuhlar (*J. Chem. Phys.* **74** 6792 (1981)) foram obtidos na referência Takekawa & Itikawa [89].
- [96] N. D. Sze e M. K. W. Ko, “The photochemistry of carbon monosulfide: A possible source for atmospheric OCS”, *Geophys. Res. Lett.* **8**(7) 765-768 (1981).
- [97] E. K. Moltzen, K. J. Klabunde e A. Senning, “Carbon Monosulfide: A review”, *Chem. Rev.* **88** 391-406 (1988).
- [98] R. N. Martin e A. H. Barret, “Carbon monosulfide in dust clouds and globules”, *Astrophys. J.* **202** L83-L86 (1975).
- [99] G. Winnewisser e R. L. Cook, “The dipole moment of carbon monosulfide”, *J. Mol. Spectrosc.* **28**(2) 266-268 (1968).
- [100] N. Jonathan, A. Morris, M. Okuda, D. J. Smith e K. J. Ross, “Photoelectron spectroscopy of transient species: The CS molecule”, *Chem. Phys. Lett.* **13** 334 (1972).
- [101] S. Chattopadhyaya, A. Chattopadhyay e K. K. Das, “Electronic spectrum of silicon monosulfide: Configuration interaction study”, *J. Phys. Chem. A* **106**(5) 833-841 (2002).
- [102] H. Birk e H. Jones, “Diode laser measurement of the infrared spectrum of silicon monosulfide” *Chem. Phys. Lett.* **175**(5) 536-542 (1990).
- [103] S. Salvini e D. G. Thompson, “Exchange approximations in the scattering of slow electrons by polyatomic molecules”, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **14** 3797-3803 (1981).
- [104] S. Hara, “The scattering of slow electrons by hydrogen molecules”, *J. Phys. Soc. Japan* **22**(3) 710-718 (1967).
- [105] J. Slater, *Quantum Theory of Atomic Structure*, vol II, McGraw Hill, New York (1969).
- [106] P Hammerling, W. W. Shine e B. Kivel, “Low-energy elastic scattering of electrons by oxygen and nitrogen”, *J. Appl. Phys.* **28**(7) 760-764 (1957).