

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

Efeito de Absorção em Espalhamento de Elétrons por
Molécula de Formaldeído

JORGE RONAN FERRAZ

Orientador: Prof. Dr. Luiz Eugênio Machado

Co-orientador: Prof. Dr. Antonio Sergio dos Santos

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos para obtenção do título de **Mestre em Física**. Área de concentração: Física Atômica e Molecular.

São Carlos – SP
Setembro, 2011

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

F381ea

Ferraz, Jorge Ronan.

Efeito de absorção em espalhamento de elétrons por molécula de formaldeído / Jorge Ronan Ferraz. -- São Carlos : UFSCar, 2011.

71 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2011.

1. Espalhamento (Física). 2. Física nuclear. 3. Física molecular. I. Título.

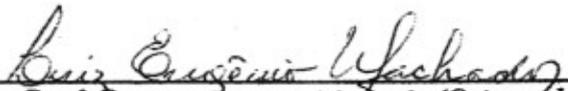
CDD: 539.758 (20ª)

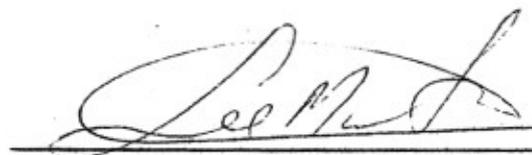
JORGE RONAN FERRAZ

Dissertação de Mestrado submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade Federal de São Carlos, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovado em: 02 de setembro de 2011

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. Luiz Eugênio Machado (Orientador)
Universidade Federal de São Carlos - DF


Prof. Dr. Lee Mu-Tao
Universidade Federal de São Carlos - DQ


Prof. Dr. Manoel Gustavo Petrucelli Homem
Universidade Federal de Santa Catarina - DF

Programa de Pós-Graduação em Física
Mestrado e Doutorado
Código CAPES:
33001014011P-5
Universidade Federal de São Carlos

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Luiz Eugênio Machado (orientador) - com quem muito aprendi e cresci como pesquisador, pela orientação, pela grande paciência com as minhas dificuldades e pela amizade.

Ao Prof. Dr. Antonio Sergio dos Santos (co-orientador) – pela amizade, pela ajuda na realização deste trabalho e também pela dedicação e paciência nas orientações.

Agradeço à minha esposa, Sarah, sempre companheira em tudo e de quem muito me orgulho.

À minha mãe, Elisa, batalhadora, sempre disposta e com quem muito aprendi e aprendo.

Ao meu irmão-amigo, Juliano, sempre companheiro.

Aos tios Bete, Maria, Leonildi, Lucia e Zé que sempre se preocuparam comigo.

A CAPES pelo apoio financeiro.

A todos que de alguma forma, diretamente ou indiretamente, me ajudaram para a realização deste trabalho de mestrado.

Sumário

Resumo	v
Abstract	vii
Lista de termos e abreviações	ix
Lista de figuras e tabelas	x
Introdução	1
1. Teoria Geral do Espalhamento	4
1.1 – Tipos de colisões.	4
1.2 – Definição de canal.	5
1.3 – Seção de choque diferencial e integral.	5
1.4 – Teorema Óptico.	7
2. Descrição do alvo (molécula de formaldeído)	10
2.1 – Método Hartree – Fock.	10
2.2 – Estrutura e geometria – molécula de formaldeído.	16
2.3 – Operações de simetria – molécula de formaldeído.	17
3. O problema de espalhamento: acoplamento de canais	20
4. Métodos utilizados para a descrição das funções de onda de espalhamento	22
4.1 – Equação integral de Lippmann – Schwinger.	22
4.2 – Método de ondas parciais.	27
4.3 – Complementação de Born.	30
5. Potenciais de interação	34
5.1 – Potencial estático.	34
5.2 – Potencial de troca.	35
5.3 – Potencial de correlação-polarização.	35
5.4 – Potencial de absorção.	37
6. Interação e^--CH₂O: detalhes do cálculo	42
7. Resultados e discussão	43
7.1 – Estudo da ressonância de forma 2B_1	45
7.2 – Seções de choque diferenciais.	51
7.3 – Seções de choque integrais.	62
8. Conclusões e perspectivas	68
Referências bibliográficas	69

Resumo

Este projeto de mestrado tem como objetivo principal estudar os efeitos de absorção no espalhamento elástico de elétrons por moléculas de formaldeído (CH_2O). Foram calculadas seções de choque diferenciais (SCD), seções de choque integrais (SCI) e seções de choque de transferência de momento (SCTM) para o espalhamento elástico, bem como seções de choque total (SCT) e seções de choque de absorção total (SCAT) para energias do elétron incidente no intervalo de 0,2 a 500 eV.

Os efeitos de absorção foram incluídos com o uso de um potencial óptico complexo para descrever a interação elétron-molécula. A parte imaginária deste potencial corresponde a um potencial de absorção. Em nossos cálculos o potencial de absorção utilizado foi um potencial modelo proposto pelo nosso grupo em 2007 e conhecido na literatura como SQFSM (do inglês *scaled quasi-free scattering model*).

Este potencial óptico foi utilizado na solução numérica da equação de Lippmann-Schwinger para a obtenção das funções de onda do contínuo que descrevem os elétrons incidente e espalhado, as quais são usadas para calcular as amplitudes de espalhamento e as correspondentes seções de choque. A solução numérica foi obtida pela técnica dos aproximantes de Padé conjugada à utilização do método de expansão em ondas parciais. O forte dipolo elétrico permanente do alvo leva a uma conhecida dificuldade de convergência destas expansões, contornada em nosso estudo pela utilização da técnica de complementação utilizando a Primeira Aproximação de Born.

Nossos resultados evidenciam a importância da inclusão dos efeitos de absorção no estudo das colisões elásticas e^- - CH_2O . De um modo geral, tais efeitos são associados à perda de fluxo de elétrons espalhados elasticamente, devido à abertura de processos inelásticos que competem com o processo elástico. Assim eles surgem sempre que a energia do elétron incidente for suficiente para excitar eletronicamente o alvo, mas a sua relevância para o processo elástico depende do alvo em estudo. No caso da molécula de formaldeído a energia de excitação para o primeiro estado excitado (\tilde{a}^3A_2) é de 3,45 eV e o primeiro potencial de ionização é de 10.88 eV. Apesar destes valores, nossos cálculos mostram que a inclusão do potencial de absorção não altera significativamente os valores das diversas seções de choque para energias até cerca de 15 eV, mas a partir deste valor, leva a uma redução dos valores de SCD, redução esta que cresce com a energia até a faixa entre 100 e 200 eV, em que chega a cerca de 50%, e é decrescente para energias acima destas.

Nossos resultados foram comparados com vários resultados teóricos e experimentais disponíveis na literatura. Infelizmente o único trabalho experimental publicado se refere a medidas de SCD na faixa de 0,4 a 2,6 eV. Por outro lado, existem vários trabalhos teóricos publicados que reportam seções de choque para energias até 80 eV. Em geral nossos resultados concordam bem com os dados da literatura.

Abstract

This master's project's main objective is to study the effects of absorption in the elastic scattering of electrons by molecules of formaldehyde (CH_2O). We calculated differential cross sections (SCD), integral cross sections (SCI) and cross sections for momentum transfer (SCTM) for elastic scattering and total cross sections (SCT) and cross sections of total absorption (SCAT) for incident electron energies in the range 0.2 to 500 eV.

The absorption effects were included using a complex optical potential to describe electron-molecule interaction. The imaginary part of this potential corresponds to an absorption potential. In our calculations the potential to absorb a potential model used was proposed by our group in 2007 and known in literature as SQFSM (scaled quasi-free scattering model).

This optical potential was used in the numerical solution of the Lippmann-Schwinger equation to obtain the wave functions of the continuum describing the incident and scattered electrons, which are used to calculate scattering amplitudes and the corresponding cross sections. The numerical solution was obtained by the technique of Padé approximants of the combined use of the method of partial wave expansion. The strong permanent electric dipole of the target leads to a well-known difficulty of convergence of these expansions, outlined in our study by using the technique of complementation using the First Born approximation.

Our results highlight the importance of including absorption effects in the study of elastic e^- - CH_2O collisions. In general, such effects are associated with loss of elastically scattered electrons flow due to the opening of inelastic processes that compete with the elastic process. So they arise whenever the incident electron energy is sufficient to excite electronically the target, but its relevance to the elastic process depends on the target under study. In the case of formaldehyde molecule, the energy for the first excited state ($\tilde{a}^3\text{A}_2$) is 3.45 eV and the first ionization potential is 10.88 eV. Despite these values, our calculations show that the inclusion of the absorption potential for does not significantly alter the values of the various cross section to energies up to 15 eV, but from this value leads to a reduction in the values of SCD, such reduction grows with energy until the range between 100 and 200 eV, which reaches about 50% and decreases for energies above them.

Our results were compared with several theoretical and experimental results available in literature. Unfortunately the only published experimental reports measurements of SCD in the range 0.4 to 2.6 eV. On the other hand, there are several theoretical studies published that report cross sections for energies up to 80 eV. In general our results agree well with literature data.

Lista de termos e abreviações

ARN	Núcleos girantes adiabaticamente (<i>adiabatic rotating nuclei</i>)
CI	Configuração de interações
COMPILAR	Passar os dados em linguagem de computador
EXCHANGE(EX)	Potencial de troca - Relacionado à troca de elétrons entre os orbitais
FEG	Gás de elétrons livres (<i>free electron gas</i>)
GAMESS	Sistema de Estrutura Eletrônica Atômica e Molecular (<i>General Atomic and Molecular Electronic Structure System</i>)
HF	Hartree - Fock
INCOMING	Comportamento assintótico da função de onda chegando radialmente
INPUT	Informações inseridas no programa
LS	Lippmann-Schwinger
MATCHING	Transição contínua
OUTGOING	Comportamento assintótico da função de onda saindo radialmente
OUTPUT	Informações geradas pelo programa
PAB	Primeira aproximação de Born
QFSM	Modelo de espalhamento quase livre
QFSM2	Modelo de espalhamento quase livre (2º versão)
QFSM3	Modelo de espalhamento quase livre (3º versão)
SA	Sistema do alvo
SCAT	Seção de choque de absorção total
SCD	Seção de choque diferencial
SCF	Campo auto-consistente (<i>Self consistent field</i>)
SCI	Seção de choque integral
SCIT	Seção de choque de ionização total
SCT	Seção de choque total
SCTM	Seção de choque de transferência de momento
SL	Sistema de laboratório
SQFSM	Modelo de espalhamento quase livre escalonado
STATIC(ST)	Potencial estático – Relacionado ao potencial de Coulomb
SVIM	Método variacional iterativo de Schwinger

Lista de figuras e tabelas

Fig. 1. Estrutura e geometria da molécula de formaldeído.	16
Fig. 2. Operação de simetria identidade E/C_2	17
Fig. 3. Operação de reflexão através do plano yz (plano da molécula).	18
Fig. 3. Operação de reflexão através do plano xy (perpendicular à molécula).	18
Fig. (a). Efeito do potencial de absorção (SQFSM) sobre o espalhamento elástico de e^- -SO ₂ para energia de 100 eV.	40
Fig. (b). O mesmo da Fig. (a), mas para energia de 200 eV.	40
Fig. 4. SCD elástico e^- -CH ₂ O para um ângulo fixo de 90°.	45
Fig. 5. Potencial efetivo atuando na equação radial.	47
Fig. 6. SCI para baixas energias (intervalo de 0.1eV a 10eV).	48
Fig. 7. SCTM para o espalhamento elástico e^- -CH ₂ O.	49
Fig. 8. SCI a canais parciais para espalhamento elástico e^- - CH ₂ O.	50
Fig. 9. SCD elástico e^- -CH ₂ O para $E_{inc} = 1eV$ utilizando o potencial V_{SEP}	51
Fig. 10. O mesmo da Fig. 9, mas para $E_{inc} = 2eV$	52
Fig. 11. O mesmo da Fig. 9, mas para $E_{inc} = 5eV$	52
Fig. 12. O mesmo da Fig. 9, mas para $E_{inc} = 7eV$	53
Fig. 13. O mesmo da Fig. 9, mas para $E_{inc} = 10eV$	53
Fig. 14. SCD elástico e^- -CH ₂ O para $E_{inc} = 16eV$ utilizando o potencial V_{SEP}	54
Fig. 15. SCD elástico e^- -CH ₂ O para $E_{inc} = 20eV$ utilizando os potenciais V_{SEP} e V_{abs}	55
Fig. 16. SCD elástico e^- -CH ₂ O para $E_{inc} = 30eV$ utilizando os potenciais V_{SEP} e V_{abs}	56
Fig. 17. O mesmo da Fig. 16, mas para $E_{inc} = 40eV$	56
Fig. 18. O mesmo da Fig. 16, mas para $E_{inc} = 60eV$	57
Fig. 19. O mesmo da Fig. 16, mas para $E_{inc} = 80eV$	57

Fig. 20. SCD elástico e^- -CH ₂ O para $E_{inc} = 100eV$ utilizando os potenciais V_{SEP} e V_{abs} . . .	58
Fig. 21. O mesmo da Fig. 20, para $E_{inc} = 150eV$	59
Fig. 22. O mesmo da Fig. 20, para $E_{inc} = 200eV$	59
Fig. 23. O mesmo da Fig. 20, para $E_{inc} = 300eV$	60
Fig. 24. O mesmo da Fig. 20, para $E_{inc} = 400eV$	60
Fig. 25. O mesmo da Fig. 20, para $E_{inc} = 500eV$	61
Fig. 26. SCI para o espalhamento elástico e^- -CH ₂ O.	62
Fig. 27. SCT para o espalhamento elástico e^- -CH ₂ O.	63
Fig. 28. Sobreposição dos resultados da SCT e da SCI (Fig. 26 e Fig. 27).	64
Fig. 29. SCAT para o espalhamento elástico e^- -CH ₂ O.	65
Tabela 1 - Funções Gaussianas Cartesianas usadas como base no cálculo SCF.	15
Tabela 2 - Resultados de SCT, SCAT, SCI, SCTM e SCIT (em 10^{-16} cm^2) para espalhamento e^- -CH ₂ O em relação à energia.	67

Introdução

Este projeto de mestrado tem como objetivo principal estudar os efeitos de absorção no espalhamento elástico de elétrons por moléculas de formaldeído.

Formaldeído (fórmula química CH_2O) é a mais simples dentre as moléculas que contem o grupo funcional carbonila. A presença deste grupo faz com que a molécula tenha um forte dipolo elétrico permanente, de 2.34 D [1]. O formaldeído tem inúmeras aplicações na indústria química. Na apresentação como solução aquosa em diferentes concentrações, ele pode ser utilizado como agente estabilizante, bactericida ou plastificante, em resinas sintéticas, na agricultura e nas indústrias têxteis, de couro, borrachas, cosméticos e farmacêuticas [2]. É usado também como colante líquido na indústria madeireira [3]. Seu manuseio entretanto requer muito cuidado, porque é altamente tóxico, irritante das vias aéreas superiores e de olhos [3] e há indicações de que seja cancerígeno. Em repouso e a baixas temperaturas, soluções a mais altas concentrações tendem a polimerizar em vários complexos $(\text{CH}_2\text{O})_n\text{-(H}_2\text{O)}$ conhecidos como paraformaldeído [2].

Há atualmente um grande interesse no estudo da espectroscopia desta molécula. Houve também um aumento do interesse em estudos das interações desta molécula com elétrons e com fótons, a partir da descoberta da presença de CH_2O em ambientes interestelares [4]. Os primeiros estudos espectroscópicos foram os de Weiss *et al.* [5] e Chutjian [6]. Ambos usaram a técnica de feixes cruzados e observaram várias transições eletrônicas no sistema. Burrow e Machejda [7] observaram ressonâncias de Feshbach para energias em torno de 6 eV, num experimento de espectroscopia por transmissão de elétrons. Benoit e Abouaf [8] reportaram excitações vibracionais em colisões e^- - CH_2O na região de 0,4 a 2,6 eV. Estes autores foram os primeiros a confirmar, em medidas de seções de choque diferenciais, a presença de uma forte ressonância de forma centrada em torno de 1 eV e prevista anteriormente por Burrow e Machejda [7]. Van Veen *et al.* [9] mediram a função de excitação para a transição $(n - \pi^*)$ usando o método de armadilha eletrônica (*electron-trapped method*).

Pelo lado teórico, cálculos de estrutura molecular para o estado fundamental e diversos estados excitados do CH_2O foram feitos no trabalho pioneiro de Dunning e McKoy [10], e mais tarde nos de Whitten e Hackmeyer [11] e de Peyerimhoff *et al.* [12]. Yeager e McKoy [13] usaram o método de equações de movimento (EOM) para determinar valores de energias de excitação e de intensidades de transição eletrônicas da molécula de formaldeído. Langhoff *et al.* [14] usaram o método de Stieltjes-Tchebycheff (ST) para a determinação de seções de

choque de fotoexcitação/ionização do CH₂O. Rescigno *et al.* [15,16] e Schneider *et al.* [17] usaram o método variacional de Kohn para o estudo de colisões e^- -CH₂O a baixas energias e identificaram uma ressonância de simetria ²B₁ na região estudada antes por Benoit e Abouaf [8]. Mahalakshmi e Mishra [18] também estudaram esta ressonância, usando o método de propagadores. Em 2001 Sobrinho *et al.* [19] aplicaram o método variacional iterativo de Schwinger (ISVM) para calcular seções de choque diferenciais (SCD) e de transferência de momento (SCMT) para o espalhamento elástico de elétrons por formaldeído, bem como para as duas primeiras excitações eletrônica desta molécula por impacto de elétrons de energias incidentes de 16 a 80 eV. Kaur e Baluja [20] publicaram SCD, SCMT e SCI para colisões e^- -CH₂O usando um cálculo multicanal a 8 estados usando método da matriz-*R* para energias incidente de 0,1 a 20 eV. Bem recentemente, Freitas *et al.* [21] calcularam SCD e SCMT para espalhamento de elétrons por complexos binários CH₂O-H₂O de diferentes geometrias, também para energias de 0,1 a 20 eV, usando o método variacional multicanal de Schwinger (SMC).

Nosso grupo de pesquisa no DF/UFSCar tem uma longa experiência em cálculos de seções de choque de espalhamento de elétrons por átomos e moléculas, bem como de seções de choque de fotoexcitação/ionização atômica e molecular. Desde a década de 80 do século passado o método ISVM tem sido usado, com bastante sucesso, para cálculos envolvendo inúmeros sistemas alvo. O trabalho de Sobrinho *et al.* [19] reporta a aplicação deste método a colisões e^- -CH₂O. Entretanto, todas as implementações disponíveis do método ISVM, estão limitadas ao tratamento de moléculas lineares ou que pertençam ao grupo C_{2v} ou a grupos redutíveis a este. Visando o estudo de sistemas moleculares de simetrias mais gerais, o grupo implantou recentemente (2008) uma versão do pacote Polyang-d desenvolvido pelo grupo do Dr. Robert R. Lucchese (Texas A&M University, College Station, TX, USA). Este pacote possibilita a resolução numérica da equação de Lippmann-Schwinger para alvos de simetria arbitrária, usando a técnica dos aproximantes de Padé. Ao contrário do ISVM, o Polyang-d não é baseado num princípio variacional. Entretanto este pacote computacional tem sido utilizado para baixas energias e por isso não inclui efeitos de absorção. Como o objetivo de nosso grupo é analisar as seções de choques a energias intermediárias, foi desenvolvida e implementada uma nova versão para este programa, que inclui os efeitos de absorção. Os primeiros resultados obtidos com esta nova versão foram para as moléculas de propano [22] e etano [23].

Nesta dissertação de mestrado reportamos um estudo sobre os efeitos de absorção no espalhamento de elétrons por moléculas de formaldeído. Dentre outras, as motivações para nosso projeto são principalmente quatro:

1. Do ponto de vista estritamente acadêmico, a recente implantação do pacote Polyang-d está demandando o treinamento de pesquisadores e estudantes do grupo quanto à sua utilização em cálculos e análise de resultados. Devido à sua simplicidade a molécula de formaldeído é indicada para este tipo de treinamento.
2. Por outro lado, ainda do lado acadêmico, devido ao forte dipolo elétrico permanente do alvo e a conseqüente dificuldade em expansões em ondas parciais, este estudo fornece um bom teste para a correta implantação do novo pacote computacional.
3. Do ponto de vista científico, estes estudos formam uma base para a extensão de estudos semelhantes aplicados a sistemas mais complexos e de simetria mais geral. Em particular estudos semelhantes em complexos $\text{CH}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ são de interesse do grupo e devem fazer parte de nosso futuro projeto de doutoramento.
4. Ainda do ponto de vista científico, não há na literatura nenhum estudo publicado sobre os efeitos de absorção em espalhamento elástico e^- - CH_2O . Assim nossos resultados incluindo tais efeitos são um conjunto de dados inédito e, cremos, relevantes para a pesquisa na área.

Esta dissertação está organizada como a seguir: No Cap. 1 apresentamos uma breve revisão da teoria geral do espalhamento, no Cap. 2 é apresentada uma breve descrição do alvo em estudo, no Cap. 3 discutimos a questão do acoplamento de canais em teoria do espalhamento e sua relação com processos de absorção. No Cap. 4 discutimos a metodologia utilizada para a descrição das funções de onda de espalhamento. No Cap. 5 são discutidos os vários potenciais de interação elétron-alvo considerados neste trabalho. No Cap. 6 apresentamos uma série de detalhes acerca dos cálculos efetuados. Nossos resultados são apresentados no Cap. 7, onde também fazemos a discussão e análise dos mesmos. Finalmente, no Cap. 8 apresentamos nossas conclusões e perspectivas de continuidade do trabalho.

1

Teoria Geral do Espalhamento

1.1 Tipos de colisões

Uma partícula na física clássica tem um comportamento que não exibe propriedades de difração e interferência, podendo ter sua localização exata bem definida mesmo após ter sido desviada por algum processo de colisão elástica ou inelástica (transferência de energia total ou parcial). Já em mecânica quântica, esta mesma partícula exibe propriedades de difração e interferência que são atribuídas às ondas clássicas. Assim quando estamos estudando eventos de absorção e emissão de energia em mecânica quântica, estamos observando eventos localizados onde os aspectos corpusculares predominam. Entretanto, num processo quântico de colisão, partículas estão se movendo em relação a outras durante a interação. Neste caso a mecânica quântica é a linguagem natural para a descrição de tais processos: temos apenas uma probabilidade de encontrar, num dado ponto do espaço, uma partícula que se movimenta em certa direção até que esta seja efetivamente observada naquele ponto.

Devido a esta natureza intrinsecamente quântica, sempre que há uma colisão quântica entre um feixe de partículas e um determinado alvo, podem ocorrer diversos processos, classificados em quatro tipos:

1. Espalhamento elástico - a energia é conservada e não há mudança na estrutura interna das partículas envolvidas na colisão
2. Espalhamento inelástico - as partículas do feixe que são espalhadas após a colisão sofrem mudanças em seu estado quântico.
3. Espalhamento de reação - há um rearranjo das partículas levando a formação de novas partículas. Não há criação nem aniquilação de partículas, existe apenas uma reordenação das partículas envolvidas na colisão.

4. Espalhamento do tipo criação e aniquilação de partículas.

Em relação aos três primeiros tipos de espalhamento pode-se fazer uma analogia com espalhamento na mecânica clássica. Um exemplo seriam as colisões entre bolas de bilhar. Para o espalhamento do tipo criação e aniquilação de partículas não há nada com que se possa comparar com a mecânica clássica.

1.2 Definição de canal

Um canal é cada um dos processos que podem ocorrer numa colisão quântica, como uma excitação, uma ionização, um rearranjo, entre outros eventos que possam vir a ocorrer com as partículas envolvidas na colisão. Assim, o conjunto de possíveis canais de uma colisão constitui uma série de possibilidades de ocorrência de distintos processos de colisão, cada um com sua probabilidade.

1.3 Seção de choque diferencial e integral

A equação de Schrödinger independente do tempo para um elétron no campo de um potencial pode ser escrita como:

$$\left(\nabla_{(\vec{r})}^2 + k^2 - U(\vec{r})\right)\psi(\vec{r}) = 0 \quad (1)$$

onde o valor do momento linear do elétron se relaciona à sua energia pela relação usual:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2)$$

e $U(\vec{r})$ é o chamado potencial reduzido, dado por:

$$U(\vec{r}) = \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)V(\vec{r}). \quad (3)$$

Devemos notar neste ponto que o espalhamento de partículas quânticas por um potencial é necessariamente elástico, já que após emergir da região em que esteve sob a ação do potencial a partícula deverá ter a mesma energia que possuía anteriormente. Processos não elásticos só podem ocorrer quando o alvo for um sistema físico real que possa trocar energia com o projétil.

Para um potencial $V(\vec{r})$ que tende a zero mais rápido que $1/r$ com $r \rightarrow \infty$, a função de onda da eq. (1) deve satisfazer na região assintótica, à seguinte condição de contorno [24]:

$$\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} A \left(e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + f(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \right) \quad (4)$$

onde denotamos por $\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r})$ a função de onda do elétron de espalhamento. Na eq. (4) acima, A é uma constante arbitrária, $\hbar\vec{k}_i$ é o momento linear do elétron incidente, $k = |\vec{k}|$ e $f(\theta, \phi)$ é a amplitude de espalhamento, que depende apenas de k e da direção de propagação do elétron de espalhamento, definida pelos ângulos $\Omega = (\theta, \phi)$. O índice superior (+) denota o fato de que a função $\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r})$ é uma onda *outgoing*, já que o termo $\frac{e^{ikr}}{r}$ corresponde a uma onda esférica cujo pacote de ondas, em energia ou momento linear, se propaga “para fora” do centro espalhador [24].

Na teoria quântica do espalhamento umas das grandezas mais importantes, talvez as mais importantes, são as chamadas seções de choque. Elas são, com certeza, as grandezas mais adequadas a uma contagem experimental direta, e em muitos casos podem ser obtidas com grande precisão. Elas podem ser classificadas em diferenciais e integrais. A seção de choque diferencial para um determinado canal é definida como o número de partículas espalhadas naquele canal, em certa direção por unidade de tempo e por centro espalhador, dividido pelo fluxo total de partículas incidentes [24].

$$\sigma = \frac{\dot{N}_A}{\rho_A \cdot V}$$

$\dot{N}_A \rightarrow$ número de partículas detetadas na direção considerada por unidade de tempo

$N_B \rightarrow$ numero de centros espalhadores

$\rho_A \rightarrow$ densidades de partículas incidente no volume do alvo

$V \rightarrow$ velocidade das partículas incidentes

$$fluxo = \rho_A \cdot V$$

dimensionalmente temos:

$$[\sigma] = \frac{\frac{1}{s}}{\frac{1}{cm^3} \cdot \frac{cm}{s}} = cm^2$$

Podemos chamá-la também de coeficiente de transmissão daquele particular canal. Mostra-se [24] que a seção de choque diferencial é dada por:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\Omega)|^2 \quad (5)$$

e a seção de choque integral é dada por:

$$\sigma_I = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega \quad (6)$$

Enquanto a partícula sentir o potencial ela estará sendo espalhada e a equação (5) é a desejada relação entre o comportamento assintótico da função de onda e a seção de choque diferencial. Como dito na Introdução esta relação é de fundamental importância uma vez que liga o nosso conhecimento teórico (contida em $\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r})$) à quantidade experimental $\frac{d\sigma}{d\Omega}$.

A função de onda do elétron de espalhamento, dada pela eq. (1), não é quadraticamente integrável. Uma maneira de contornar esta dificuldade é trabalhar com pacotes de onda $\Phi(\vec{r}, t)$ em energia (ou momento linear), dados por:

$$\Phi_{\vec{k}_i}(\vec{r}, t) = (2\pi)^{-3/2} \int A(\vec{k}) \psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}) d\vec{k} \quad (7)$$

Desde que o pacote de onda seja muito maior do que o alvo espalhador, a forma detalhada do pacote de ondas não afeta os resultados da experiência, e podemos supor que todas as partículas são descritas por pacotes da mesma forma.

1.4 Teorema Óptico

O calculo da seção de choque está relacionado com a contribuição do fluxo de partículas na direção radial. Este fluxo de partículas, também chamado de densidade de corrente de probabilidade, é simbolizado por \vec{j} e satisfaz à conhecida equação da continuidade, dada por

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad (8)$$

A quantidade $\rho = |\psi|^2$ ou $|\psi(\vec{r}, t)|^2 = \rho(\vec{r}, t)$ é interpretada como a densidade de probabilidade de presença da partícula em \vec{r} no instante t e \vec{j} é dada por:

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = \frac{\hbar}{2mi} (\psi^* \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \psi^*) \quad (9)$$

Se ρ não variar no tempo (estado estacionário) a eq. (8) se reduz a

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0 \quad (10)$$

onde o gradiente, em coordenadas esféricas, é dado por

$$\vec{\nabla} = \frac{\partial}{\partial r} \hat{r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \hat{\theta} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \hat{\phi} \quad (11)$$

Tomando apenas a parte real do fluxo da eq. (9) e lembrando o que realmente importa é a densidade de corrente na direção radial temos:

$$\vec{j} \cdot \hat{r} = \text{Re} \left[\frac{\hbar}{2mi} \psi^*(\vec{r}) (\nabla_r \psi(r)) \right] \quad (12)$$

usando a função de onda de espalhamento, eq. (4), dentro da equação acima, temos;

$$\vec{j} \cdot \hat{r} = \text{Re} A^* A \frac{\hbar}{mi} \left[\left(e^{-ikr} + f^*(\theta, \phi) \frac{e^{-ikr}}{r} \right) \nabla_r \left(e^{ikr} + f(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \right) \right] \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \vec{j} \cdot \hat{r} = \text{Re} A^* A \frac{\hbar}{mi} \left[ik + \frac{ik|f(\theta, \phi)|^2}{r^2} - \frac{|f(\theta, \phi)|^2}{r^3} \right. \\ \left. - f(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r^2} e^{-ikr \cos \theta} + f(\theta, \phi) \frac{ike^{ikr}}{r} e^{-ikr \cos \theta} + f^*(\theta, \phi) \frac{e^{-ikr}}{r} ike^{ikr \cos \theta} \right] \quad (14) \end{aligned}$$

de onde encontramos

$$j_{inc} \hat{k}_i = A^* A \frac{\hbar k}{m} \quad (15)$$

$$j_{out} \hat{r} = A^* A \frac{\hbar}{mi} \left[\frac{ik|f(\Omega)|^2}{r^2} \right] \quad (16)$$

$$j_{int} \hat{r} = A^* A \frac{\hbar}{mi} \left[ikf(\theta, \phi) \frac{e^{ikr(1-\cos \theta)}}{r} + ikf^*(\theta, \phi) \frac{e^{-ikr(1-\cos \theta)}}{r} \right] \quad (17)$$

Assim, podemos escrever a componente radial da densidade de corrente de probabilidade como

$$\vec{j} \cdot \hat{r} = (\vec{j}_{inc} + \vec{j}_{out} + \vec{j}_{int}) \cdot \hat{r} \quad (18)$$

A relação que expressa a conservação do fluxo na ausência de sorvedouro ou absorção de partículas dentro da esfera é obtida integrando a equação da continuidade por toda a esfera ao redor da origem:

$$r^2 \int \vec{j}_{int} \cdot \hat{r} d\Omega = 0. \quad (19)$$

Usando as eqs. (15), (16) e (17) e o fato que a parte referente ao fluxo incidente é nula para $\theta = 0^\circ$ temos

$$r^2 \int \vec{j}_{inc} \cdot \hat{r} d\Omega + r^2 \int \vec{j}_{out} \cdot \hat{r} d\Omega + r^2 \int \vec{j}_{int} \cdot \hat{r} d\Omega = 0 \quad (20)$$

de onde que [24]:

$$\sigma_{tot} = \frac{4\pi}{k} \text{Im} f_{el}(\theta = 0) \quad (21)$$

Esta dedução da eq. (21) pressupõe que o espalhamento seja por potenciais e, portanto seria válida apenas para o processo elástico. A grandeza σ_{tot} seria neste caso apenas a seção de choque integral deste processo. Entretanto, mostra-se [24] que a eq. (21) continua sendo válida mesmo em processos multicanais, de espalhamento por um alvo físico. Neste caso σ_{tot} representa a soma de todas as seções de choque integrais sobre todos os canais possíveis. Ou seja, através desta equação é possível fazer o cálculo da seção de choque total (SCT), isto é, com inclusão de todos os canais, utilizando-se somente o valor da amplitude de espalhamento elástica para o ângulo $\theta = 0^\circ$. Este resultado é uma consequência direta da conservação do fluxo de probabilidade.

2

Descrições do alvo (molécula de formaldeído)

2.1 Método Hartree - Fock

Num átomo complexo ou numa molécula, devido à interação elétron-elétron, o movimento de cada elétron é correlacionado aos demais, isto é, há uma reorganização do movimento de cada elétron na nuvem eletrônica, devido aos demais, e a função de onda eletrônica do sistema não é, em princípio, separável como um produto de funções unieletrônicas, conhecidas como orbitais eletrônicos. Entretanto, em 1928 Hartree propôs uma forma separável para aquela função de onda, escrita como o produto simples dos orbitais de cada elétron [25]. No método de Hartree supõe-se que cada elétron se move no campo médio de todos os demais e as equações para os orbitais são resolvidas por um processo iterativo conhecido como método do campo auto-consistente (SCF).

O Hamiltoniano total para um sistema atômico de N elétrons é dado por:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{Ze^2}{r_{ij}} \quad (22)$$

onde i e j são o i -ésimo e o j -ésimo elétron do átomo e r_{ij} é a distância entre estes dois elétrons. O ultimo termo da equação acima pode ser tratado como uma perturbação expressando a interação entre os elétrons. Separando o Hamiltoniano em duas partes temos [25]:

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{r_i} \quad (23)$$

e

$$\hat{H}' = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{Ze^2}{r_{ij}}, \quad (24)$$

aplicando o operador Hamiltoniano \hat{H}_0 sobre uma função de base (por exemplo orbitais hidrogenóides) e supondo, numa aproximação de ordem zero, que o termo \hat{H}' é desprezível, pode-se escrever a função de onda eletrônica do sistema como o produto simples desses N orbitais eletrônicos, temos

$$\Phi(r_1, \dots, r_N) = \varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2)\varphi_3(\vec{r}_3)\dots\varphi_N(\vec{r}_N) \quad (25)$$

Para o caso de orbitais hidrogenóides, as funções φ s são soluções exatas da equação de Schrödinger para o átomo hidrogenóide e que são geralmente utilizadas como funções de base de átomos multi-eletrônicos, Estas funções possuem a forma

$$\varphi = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \phi) \quad (26)$$

$$\varphi = \left[\left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!} \right]^{1/2} e^{-\frac{\alpha r}{2}} (\alpha r)^l L_{n-l-1}^{2l+1}(\alpha r) Y_l^m(\theta, \phi)$$

onde α é uma constante que vale $\frac{2Z}{na_0}$, n , l e m são os números quânticos principal, angular e magnético, respectivamente e a_0 é o raio de Bohr que vale $\frac{\hbar^2}{me^2}$. Na eq. (26), $Y_l^m(\theta, \phi)$ são os harmônicos esféricos usuais e $L_{n-l-1}^{2l+1}(\alpha r)$ é um polinômio de Laguerre.

Escrevendo Φ eq. (25) como $\Phi^{(0)}$

$$\Phi^{(0)} = \varphi_1^{(0)}(\vec{r}_1)\varphi_2^{(0)}(\vec{r}_2)\varphi_3^{(0)}(\vec{r}_3)\dots\varphi_n^{(0)}(\vec{r}_n) \quad (27)$$

temos uma aproximação de ordem zero da função exata, interpretada assim pelo fato de não existir nenhum tipo de interação elétron-elétron. Considerando que os elétrons movem-se sob a ação de um potencial médio formado pelo núcleo e pelos demais elétrons, o Hamiltoniano \hat{H} eq. (22) pode ser escrito como:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{j \neq i}^N \int \frac{\varphi_j^*(\vec{r}_j)\varphi_j(\vec{r}_j)}{r_{ij}} d\vec{r}_j \quad (28)$$

ou

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{j \neq i}^N \int \frac{\rho_j(\vec{r}_j)}{r_{ij}} d\vec{r}_j \quad (29)$$

onde

$$\sum_{j \neq i}^N \int \frac{\varphi_j^*(\vec{r}_j)\varphi_j(\vec{r}_j)}{r_{ij}} d\vec{r}_j \quad (30)$$

é o potencial estático V_{ST} , e a função Φ completa pode obtida por um processo iterativo, dada por

$$\Phi^{(n)} = \varphi_1^{(n)}(\vec{r}_1)\varphi_2^{(n)}(\vec{r}_2)\varphi_3^{(n)}(\vec{r}_3)\dots\varphi_n^{(n)}(\vec{r}_n) \quad (31)$$

Como descrito na eq. (25) é usual iniciar o processo partindo de orbitais hidrogenóides, com os quais se calcula o potencial estático $V_{ST}^{(0)}$ de ordem zero sentido por cada elétron devido à presença dos demais e que permite a obtenção de orbitais melhorados, os quais realimentam o cálculo do V_{ST} de maneira a melhorar progressivamente as funções de onda $\varphi_i^{(n)}(\vec{r}_i)$ até se obter a convergência da função Φ . O potencial estático V_{ST} será discutido no capítulo 5-Potenciais de interação. Este procedimento desenvolvido por Hartree chama-se campo auto-consistente (SCF).

A maior deficiência do método de Hartree reside no fato de que a função de onda eletrônica do sistema todo, escrita como produto simples de orbitais, não satisfaz à exigência de antissimetria por troca de elétrons, que deve ser observada devido à indistinguibilidade dos elétrons. No método de Hartree-Fock (HF) proposto logo em seguida, a função de onda eletrônica é escrita na forma de um determinante de Slater [25], assegurando a propriedade de antissimetria por troca de elétrons. Assim a função de onda eletrônica é escrita como uma soma de produtos de funções de um elétron.

Podemos escrever o determinante como

$$\Phi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_1(2) & \chi_1(3) & \cdots & \chi_1(n) \\ \chi_2(1) & \chi_2(2) & \chi_2(3) & \cdots & \chi_2(n) \\ \chi_3(1) & \chi_3(2) & \chi_3(3) & \cdots & \chi_3(n) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_n(1) & \chi_n(2) & \chi_n(3) & \cdots & \chi_n(n) \end{vmatrix}; \frac{1}{\sqrt{n!}} \text{ fator de normalização} \quad (32)$$

↑ número de spin-orbitais

onde χ_i é o produto spin-orbital e n é o número total de elétrons da molécula ou do átomo em questão. O determinante de Slater pode ser denotado escrevendo-se apenas o termo da diagonal principal como:

$$\Phi(\vec{r}) = |\chi_1\chi_2\chi_3\cdots\chi_n| \quad (33)$$

Por outro lado esta antissimetria da função de onda implica no aparecimento de outros termos de potenciais além do potencial estático, os chamados potenciais de troca, V_{EX} (que também será discutido no capítulo 5-Potenciais de interação) na expressão do chamado

operador de Fock, que é o operador integro-diferencial que aparece nas equações orbitais do método Hartree-Fock. O método de Hartree-Fock se mostrou muito adequado para uma boa descrição das propriedades de átomos complexos e de moléculas, e tem sido até hoje uma das principais ferramentas computacionais da comunidade de Química Quântica. Nas primeiras décadas após a formulação do método, o cálculo numérico de integrais inter-eletrônicas era extremamente difícil por ter que ser feito manualmente. Frequentemente se usavam métodos *semi-empíricos*, nos quais estas integrais (ou parâmetros associadas a elas) eram estimadas através de ajustes a dados experimentais. Foram desenvolvidos métodos semi-empíricos bastante utilizados, como CNDO (do inglês *Complete Neglect of Differential Overlap*), INDO (do inglês *Intermediate Neglect of Differential Overlap*), MINDO (do inglês *Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap*) e outros [26]. Métodos *ab-initio* servia praticamente para o estudo das moléculas diatômicas e algumas moléculas triatômicas lineares. Para se ter uma idéia, só em 1960, Foster e Boys [27] fizeram um cálculo SCF para a molécula de formaldeído (CH_2O). Este parece ter sido o primeiro cálculo correto, totalmente *ab-initio*, publicado na literatura para uma molécula de quatro átomos [28]. Com o passar do tempo e com a evolução dos computadores, a aplicação do método de Hartree-Fock se disseminou e sua aplicação a cálculos de Química Quântica de moléculas pequenas é corriqueira. Atualmente ainda se utilizam, esporadicamente, métodos semi-empíricos em cálculos de grandes sistemas, como macromoléculas, agregados ou sistemas biológicos. Ao mesmo tempo, diversos outros métodos mais precisos que o de Hartree-Fock foram desenvolvidos, como os métodos de configuração de interações (CI), o do campo auto-consistente multiconfiguracional (MCSCF), a teoria do funcional densidade (DFT), dentre outros. Por outro lado, para cálculos de espalhamento de elétrons por moléculas, a descrição do alvo fornecida por cálculos Hartree-Fock *ab-initio* é, usualmente, suficiente.

O problema do cálculo numérico das funções de onda eletrônicas de sistemas moleculares teve um desenvolvimento ao longo dos anos que foi sempre ligado à disponibilidade de computadores de alta performance. Atualmente existem no mercado vários softwares que possibilitam tais cálculos mesmo em computadores de pequeno porte. Dentre alguns dos mais conhecidos estão o POLYATOM, o GAUSSIAN, o MOPAC e o GAMESS. Nosso grupo no DF-UFSCar dispõe de uma cópia do programa GAMESS (*General Atomic and Molecular Electronic Structure System*). Com ele podem-se calcular as funções de ondas eletrônicas pelos métodos HF e CI. Utilizando este programa, obtivemos todos os orbitais moleculares (MO) (na aproximação HF) da molécula de formaldeído na forma de combinações lineares de funções atômicas previamente otimizadas para os átomos de

carbono, oxigênio e hidrogênio. Nesta otimização, cada função atômica é expressa ou como uma única função Gaussiana Cartesiana (função atômica primitiva) ou como combinações lineares fixas de algumas funções Gaussianas Cartesianas (função atômica contraída). Uma função Gaussiana Cartesiana é definida como:

$$G_{\alpha,R}(\vec{r}) = (x - X)^a (y - Y)^b (z - Z)^c e^{-\alpha|\vec{r}-\vec{R}|^2} \quad (34)$$

onde \vec{R} é o vetor posição do núcleo atômico e a, b e c são inteiros positivos tais que:

- $a + b + c = 0$ gaussianas do tipo s
- $a + b + c = 1$ gaussianas do tipo p
- $a + b + c = 2$ gaussianas do tipo d
- $a + b + c = 3$ gaussianas do tipo f

Na tabela 1, no final desta seção, são mostrados os expoentes α s e os coeficientes de contração da base de funções Gaussianas Cartesianas usadas no cálculo SCF deste trabalho.

Após o programa GAMESS ter sido compilado e executado ele gera um output com informações sobre a molécula. A seguir enumeramos algumas das informações geradas pelo programa para a molécula de formaldeído. Algumas destas informações são básicas e podem ser encontradas em muitos livros didáticos de Física ou Química. Assim temos:

- | | |
|---------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. Energia de repulsão nuclear | 31.2685640595 a.u. |
| 2. Dipolo elétrico | 1.149939 a_0 |
| 3. Polarizabilidades | $\alpha_0 = 16.5531a_0^3$ $\left\{ \begin{array}{l} \alpha_{xx} = 16.2486a_0^3 \\ \alpha_{yy} = 12.3329a_0^3 \\ \alpha_{zz} = 21.0778a_0^3 \end{array} \right.$ |
| 4. Número total de átomos | 4 |
| 5. Número de elétrons | 16 |
| 6. Número de orbitais ocupados (alfa) | 8 |
| 7. Número de orbitais ocupados (beta) | 8 |

O número igual de orbitais ocupados alfa e beta está relacionado ao fato de o spin total do estado fundamental da molécula ser nulo (estado singleto, notação espectroscópica X^1A_1). Na literatura estão disponíveis valores experimentais do dipolo elétrico, 0.92 a_0 [1] e da polarizabilidade esférica $\alpha_0 = 18.69a_0^3$ [29].

Oxigênio		Carbono		Hidrogênio	
α	coef.	α	coef.	α	coef.
		s			
7816.540000	0.002031	4232.610000	0.006228	19.238400	0.032828
1175.820000	0.015436	634.882000	0.047676	2.898720	0.231204
273.188000	0.073771	146.097000	0.231439	0.653472	0.817226
81.169600	0.247606	42.497400	0.789108		
27.183600	0.611832			0.163064	1.000000
3.413600	0.241205	14.189200	0.791751		
		1.966550	0.321870		
9.532200	1.000000				
		5.147734	1.000000		
0.939800	1.000000				
		0.496240	1.000000		
0.284600	1.000000				
		0.153310	1.000000		
0.050000	1.000000				
		0.047300	1.000000		
0.020000	1.000000				
		0.012500	1.000000		
0.005000	1.000000				
		0.004500	1.000000		
		p			
35.183200	0.040023	18.155700	0.039196	26.790000	0.018254
7.904000	0.253849	3.986400	0.244143	5.956000	0.116461
2.305100	0.806842	1.142930	0.816774	1.707000	0.390178
				0.531400	0.637102
0.717100	1.000000	0.359450	1.000000		
				0.300000	1.000000
0.213700	1.000000	0.165400	1.000000		
				0.120000	1.000000
0.040000	1.000000	0.082500	1.000000		
				0.040000	1.000000
		0.036500	1.000000		
		0.012500	1.000000		
		0.003500	1.000000		

		d			
1.700.000	1.000000	0.756000	1.000000		
0.850000	1.000000	0.150000	1.000000		
0.340000	1.000000	0.037500	1.000000		

Tabela 1 – Funções Gaussianas Cartesianas usadas como base no cálculo SCF.

2.2 Estrutura e geometria

CH₂O é uma molécula plana, polar e pertencente ao grupo de simetria C_{2v}. Uma escolha usual é colocar a molécula no plano yz com seu eixo principal de simetria na direção do eixo z. As figuras abaixo ilustram melhor sua estrutura, sua geometria e suas operações de simetria.

A figura 1 mostra a geometria da molécula de formaldeído e as posições dos átomos da molécula em relação aos eixos de coordenadas x, y, z.

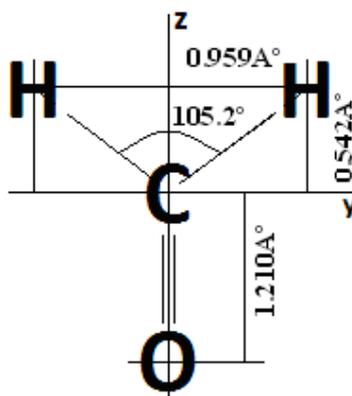


Fig. 1 – Estrutura e geometria da molécula de formaldeído

2.3 Operações de simetria

Há quatro operações de simetria para a molécula de formaldeído. O conjunto das quatro operações de simetria forma o grupo C_{2v} ao qual esta molécula pertence. Uma operação de simetria conduz a uma orientação indistinguível da orientação original. Assim temos;

E Identidade

C_2 Rotação de um ângulo π em torno do eixo z .

σ_v Reflexão através do plano yz , plano da molécula.

σ'_v Reflexão através do plano xy , perpendicular à molécula.

O plano de simetria σ com sobrescrito v , h ou d , (vertical horizontal ou diagonal respectivamente) indica qual plano a operação de simetria por reflexão está sendo analisada. No caso da molécula de formaldeído temos apenas reflexões no plano vertical σ_v , na qual há duas operações de simetria, uma no plano da molécula e uma perpendicular ao plano da molécula. As Figuras 2 e 3 logo abaixo, mostram as operações de simetrias.

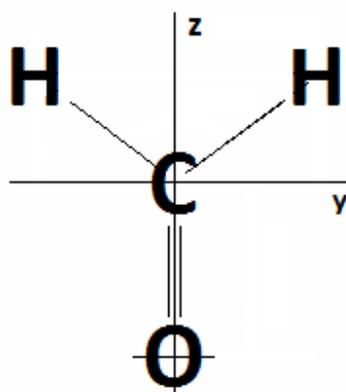


Fig. 2 – Operação de simetria identidade (E) ou uma rotação de ângulo π (C_2)

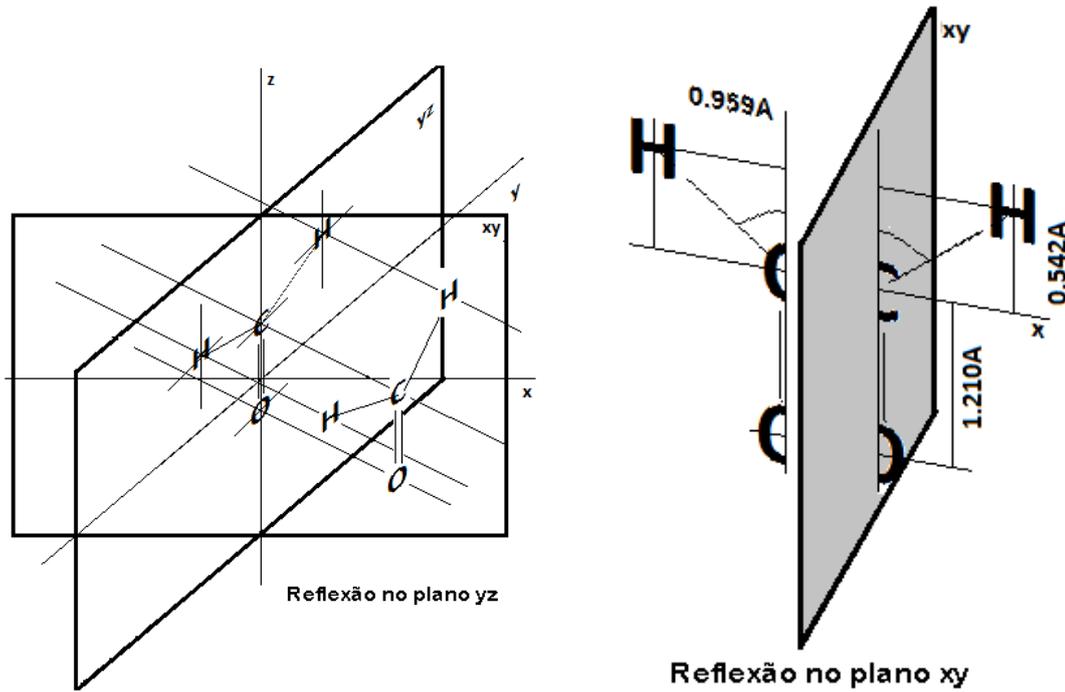


Fig. 3 – Lado esquerdo, operação de reflexão através do plano yz (plano da molécula), lado direito, operação de reflexão através do plano xy (perpendicular à molécula).

Quando se aplicam as quatro operações de simetria do grupo C_{2v} aos harmônicos esféricos, obtém-se as seguintes relações [30]:

E Identidade.	$Y_l^m(\hat{r}) \rightarrow Y_l^m(\hat{r})$
C_{2v} Rotação de um ângulo π em torno do eixo z.	$Y_l^m(\hat{r}) \rightarrow (-1)^m Y_l^m(\hat{r})$
σ_v Reflexão através do plano yz, plano da molécula.	$Y_l^m(\hat{r}) \rightarrow (-1)^m Y_l^{-m}(\hat{r})$
σ'_v Reflexão através do plano xy, perpendicular à molécula.	$Y_l^m(\hat{r}) \rightarrow Y_l^{-m}(\hat{r})$

Da mesma forma que relacionamos as operações de simetria do grupo C_{2v} aos harmônicos esféricos, também podemos relacionar estas operações às funções de simetria adaptada $X_{lh}^{p\mu}(\theta, \phi)$, que são combinações lineares dos harmônicos esféricos adequados à simetria da molécula de interesse [30]. Maiores detalhes acerca da natureza e aplicação destas funções de simetria adaptada serão apresentados no capítulo 4 - Método de ondas parciais. Para o grupo C_{2v} estas funções são dadas pelas relações [30]:

$$A_1 X_{lm}^1 = Y_l^0, \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)(Y_l^m + Y_l^{-m}) \quad m \text{ par } e > 0$$

$$A_2 X_{lm}^2 = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)(Y_l^m - Y_l^{-m}) \quad m \text{ par } e > 0$$

$$B_1 X_{lm}^3 = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)(Y_l^m - Y_l^{-m}) \quad m \text{ ímpar } e > 0$$

$$B_2 X_{lm}^4 = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)(Y_l^m + Y_l^{-m}) \quad m \text{ ímpar } e > 0$$

3

O problema do espalhamento: acoplamento de canais

Quando há uma interação entre um elétron e uma molécula há a ideia clássica de que esta interação só acontece quando há uma colisão, mas mesmo a distâncias relativamente grandes já existe a interação coulombiana entre eles e a intensidade desta interação depende da distância entre os dois corpos. Estas interações de longo alcance resultam na chamada interação de polarização, devido ao fato de que a nuvem eletrônica da molécula (alvo) tem uma deformação, e o quanto será esta deformação depende da polarizabilidade da molécula em questão. Também existem interações de curto alcance que podem dar origem a diversos processos físicos, tais como excitações (reais e virtuais), ionizações, dissociações. Como já foi definido no Cap. 1 - Teoria Geral do Espalhamento, cada um destes possíveis eventos citados acima é chamado de canal. Em particular há a possibilidade de que o elétron seja espalhado pela molécula, mas esta permaneça em seu estado inicial (usualmente estado fundamental), no chamado espalhamento elástico. Mas também pode haver possibilidade do elétron incidente entrar no ambiente molecular e abrir diversos canais, no chamado espalhamento inelástico. Se considerássemos de forma rigorosa todos esses canais no cálculo do espalhamento e^- -molécula, este cálculo se tornaria extremamente difícil, porque todos estão dinamicamente acoplados através da equação de Schrödinger. Então é comum restringirmos estes canais apenas àqueles que nos forneçam as informações que se quer obter do experimento. Quando a influência do acoplamento entre os canais excluídos e os canais de interesse pode ser desprezada, um cálculo multicanal totalmente *ab-initio* (que são aqueles nos quais as autofunções e os autovalores são calculados a partir de princípios fundamentais, isto é, sem ajuda de parâmetros empíricos) pode em princípio ser efetuado. Na prática, entretanto, tais cálculos têm-se mostrado factíveis e confiáveis apenas para sistemas moleculares muito pequenos (usualmente molécula de H_2 , N_2 e outras diatômicas; mesmo para tais sistemas a questão da convergência no espaço multicanal ainda é uma questão em aberto). Nos casos em que a influência dos canais excluídos acima não pode ser desprezada, métodos que utilizam

potenciais efetivos, que serão discutidos no capítulo 5 - Potenciais de interação, podem ser introduzidos para descrever os efeitos de correlação-polarização (rearranjo dos elétrons devido à presença do elétron incidente no ambiente molecular e deformação da nuvem eletrônica pela presença do elétron a grande distância da molécula) e de absorção (influência dos demais canais sobre um canal de interesse, obtido num tratamento monocanal). Este é o procedimento computacional adotado neste trabalho, com a utilização da versão do pacote Polyang-d desenvolvida em nosso grupo e que inclui ambos os potenciais efetivos citados antes.

4

Métodos utilizados para a descrição das funções de onda de espalhamento

4.1 Equação integral de Lippmann – Schwinger

Quando se procura uma solução numérica da equação de Schrödinger para o problema de espalhamento e^- -molécula, para o qual a função de onda do elétron de espalhamento não é de quadrado integrável, mas, ao contrário, satisfaz a condição assintótica da eq. (4), é útil reescrevermos a equação de Schrödinger numa forma de equação integral, em que a condição assintótica já esteja incorporada à equação. Podemos encontrar esta equação integral reescrevendo a equação de Schrödinger [eq. (1)] como,

$$\left(\nabla_{(\vec{r})}^2 + k^2\right)\psi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) = U(\vec{r})\psi_{\vec{k}_i}(\vec{r}). \quad (35)$$

Se comparamos a eq. (35) acima à correspondente equação de partícula livre,

$$\left(\nabla_{(\vec{r})}^2 + k^2\right)\Phi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) = 0. \quad (36)$$

[onde $\Phi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) = (2\pi)^{-3/2} e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}$ é uma onda plana de momento linear \vec{k}_i], o lado direito da eq. (36) pode ser considerado como um termo não homogêneo, e a solução geral desta equação não homogênea pode ser escrita como;

$$\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}) = (2\pi)^{-3/2} e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + \int G_0^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') \psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (37)$$

Onde $G_0^{(+)}(\vec{r} - \vec{r}')$ é a função de Green de partícula livre com condição assintótica *outgoing*, que satisfaz a equação:

$$\left(\nabla_{(\vec{r})}^2 + k^2\right)G_0^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (38)$$

Mostra-se que $G_0^{(+)}(\vec{r} - \vec{r}')$ é dada por [24, 31]:

$$G_0^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (39)$$

A equação (37) é a bem conhecida equação integral de Lippmann-Schwinger (LS), que descreve o movimento do elétron de espalhamento num campo de potencial. Mostra-se [24, 31] que na região assintótica, suficientemente longe da região de colisão, a função de onda deste elétron pode ser escrita como:

$$\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} (2\pi)^{-3/2} e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + \frac{e^{ikr}}{r} \left[-\frac{1}{4\pi} \int e^{-i\vec{k}_f \cdot \vec{r}'} U(\vec{r}') \psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}') d\vec{r}' \right] \quad (40)$$

onde $\vec{k}_f = k\hat{r}$. A comparação entre as eqs. (4) e (40) leva a uma forma integral para a amplitude de espalhamento, a saber:

$$f = -\frac{(2\pi)^{3/2}}{4\pi} \int e^{-i\vec{k}_f \cdot \vec{r}'} U(\vec{r}') \psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}') d\vec{r}', \quad (41)$$

ou

$$f = -2\pi^2 \langle \Phi_{\vec{k}_f} | U | \psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \quad (42)$$

Definindo-se o elemento de matriz de transição, T_{fi} , como:

$$T_{fi} = \langle \Phi_{\vec{k}_f} | V | \psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle, \quad (43)$$

pode-se escrever a amplitude de espalhamento como:

$$f = -(2\pi)^2 \frac{m}{\hbar^2} T_{fi} \quad (44)$$

e a seção de choque diferencial é dada por:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\Omega)|^2 \quad (45)$$

Usando a eq. (43) podemos reescrever a seção de choque diferencial como:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{(2\pi)^4 m^2}{\hbar^4} |T_{fi}|^2 \quad (46)$$

e a seção de choque integral é dada por:

$$\sigma_I = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega; \quad d\Omega = \text{sen}(\theta) d\theta d\phi \quad (47)$$

O cálculo da amplitude de espalhamento feito diretamente da eq. (41) pode ser trabalhoso, pois nela aparece a função de espalhamento $\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}')$. Porém, em certos casos, o

processo de colisão perturba muito pouco a função de onda da partícula incidente (especialmente quando tratamos de energias relativamente altas, tipicamente da ordem de alguns keV ou acima, ou quando o potencial de interação é suficientemente fraco). Nestes casos pode-se adotar a chamada “primeira aproximação de Born” (PAB), que consiste em assumir que a função de onda da partícula espalhada $\psi_{k_i}^{(+)}(\vec{r})$ possa ser substituída pela função de onda de partícula livre $\Phi_{k_i}(\vec{r})$. Neste nível de aproximação, a amplitude de espalhamento pode ser calculada diretamente como:

$$f^{(B_1)}(\theta, \phi) = -\frac{1}{4\pi} \int e^{-i\vec{k}_f \cdot \vec{r}'} U(\vec{r}') e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}'} d\vec{r}' \quad (48)$$

Quando as energias de interesse não são suficientemente altas ou o potencial de interação é mais forte, a eq. (46) pode fornecer valores inadequados para a amplitude de espalhamento. Todavia, um processo iterativo pode ser estabelecido para tentar corrigir esta deficiência. Usando-se a primeira aproximação de Born na equação LS obtém-se:

$$\psi_{k_i}^{(+)(1)}(\vec{r}) = \Phi_{k_i}(\vec{r}) + \int G_0^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') \Phi_{k_i}(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (49)$$

que, levada em (42) fornece uma amplitude de espalhamento mais precisa que a PAB. Esta é a chamada “segunda aproximação de Born”. Este procedimento pode ser repetido indefinidamente, o que conduz à chamada “expansão de Born” (ou “série de Born”) para a função de onda e/ou para a amplitude de espalhamento. A questão de convergência desta série, infelizmente, é muito dependente tanto da energia do elétron incidente, quanto do potencial (natureza do alvo). Em geral a convergência da série de Born em energias baixas ou intermediárias é muito difícil. É usual definir-se como baixas as energias menores que o primeiro potencial de ionização do alvo, que para o caso da molécula de formaldeído é de 10.88 eV, e como intermediárias as que vão daí a até alguns keV. Estas são exatamente as faixas de energia de interesse de nosso grupo.

Em vista disso, nosso grupo tem optado pela solução numérica da equação de LS via um procedimento iterativo. Antes, escolhe-se um potencial que descreva, o mais adequadamente possível, todas as interações inerentes ao processo de colisão e^- -molécula.

O potencial que descreve todas estas interações dinâmicas para o espalhamento e^- -molécula é o potencial óptico complexo, que pode ser escrito como [31]:

$$V_{opt} = V_{SEP} + iV_{ABS}, \quad (50)$$

onde V_{SEP} é formado pelos potenciais estático V_{ST} , de troca V_{EX} e de correlação-polarização V_{CP} :

$$V_{SEP} = V_{ST} + V_{EX} + V_{CP} \quad (51)$$

e o V_{ABS} é um potencial de absorção, que será discutido no capítulo 5, seção 5.4 - Potencial de absorção. Também no capítulo 5 serão discutidos os potenciais V_{ST} , V_{EX} e V_{CP} . Na eq. (51) V_{ST} e V_{EX} são dados pelas equações:

$$V_{ST}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (52)$$

$$V_{EX}\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\sum_i^N n_i \int \frac{\varphi_i^*(\vec{r}')\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \right) \varphi_i(\vec{r}) \quad (53)$$

Nas eqs. (52) e (53) acima, $\varphi_i(\vec{r})$ são as funções de onda dos orbitais, $\rho(\vec{r}) = \sum_i |\varphi_i(\vec{r})|^2$ é a densidade eletrônica do alvo e $\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r})$ é a função de onda do elétron de espalhamento. Voltando à eq. (51), no presente trabalho adotamos para V_{CP} o potencial modelo de correlação-polarização de Perdew e Zunger [32] e para V_{ABS} o potencial modelo SQFSM de Lee *et al.* [33]. A opção por um procedimento iterativo está relacionada à natureza não-local do potencial de troca. Seguindo o procedimento de Souza *et al.* [22] escreve-se o potencial óptico como uma soma:

$$V_{opt} = V_1 + V_2, \quad (54)$$

com

$$V_1 = V_{ST} + V_{EX}^{(loc)} + V_{CP} \quad (55)$$

e

$$V_2 = V_{EX} - V_{EX}^{(loc)} + iV_{ABS}. \quad (56)$$

onde V_1 é um potencial local. Nas eqs. (55) e (56), $V_{EX}^{(loc)}$ é o potencial modelo de troca local de Hara [34], obtido pelo uso da aproximação do gás de elétrons livres.

Esta separação do potencial óptico tem sua origem no formalismo two potencial [24]. Evidentemente, as eqs. (54-66) também podem ser escritas em termos do potencial óptico reduzido, $U_{opt} = 2V_{opt}$, como em [22], de forma que a matriz reduzida T_{fi} , eq. (43), pode ser reescrita como uma soma de duas partes:

$$T_{fi} = \langle \Phi_{\vec{k}_f} | U_{opt} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle = \langle \Phi_{\vec{k}_f} | U_1 + U_2 | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \quad (57)$$

$$T_{fi} = T_1 + T_2. \quad (58)$$

Pode-se mostrar [24] que:

$$T_1 = \langle \Phi_{\vec{k}_f} | U_1 | \Psi_1^{(+)} \rangle \quad (59)$$

e

$$T_2 = \langle \Psi_1^{(-)} | U_2 | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \quad (60)$$

Nas eqs. (59) e (60), a função Ψ_1 é a solução da equação de Schrödinger para o elétron de espalhamento em um potencial U_1 :

$$(\nabla^2 + k^2 - U_1)\Psi_1(\vec{r}) = 0 \quad (61)$$

Resolvendo a equação (61) para o potencial local conhecido (U_1) obtém-se a solução numérica da função Ψ_1 . A opção de iniciar os cálculos com U_1 é simplesmente devido ao fato de que este potencial é totalmente local e conhecido.

De posse da Ψ_1 pode-se então iniciar um procedimento iterativo similar ao da série de Born, na qual a função de onda de espalhamento total ($\Psi_{k_i}^{(\pm)}$) pode ser obtida a partir da eq. LS dada por

$$\Psi^\pm(\vec{r}) = \Psi_1^\pm(\vec{r}) + \int G_1^\pm(\vec{r}, \vec{r}') U_2(\vec{r}') \Psi_{k_i}^\pm(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (62)$$

onde agora G_1 não é mais o operador de Green relacionado à partícula livre, mas sim a uma onda distorcida pela presença do potencial de interação U_1 . Segue-se então que G_1 satisfaz à equação:

$$(\nabla^2 + k^2 - U_1)G_1^\pm(\vec{r}, \vec{r}') = \delta(\vec{r}, \vec{r}') \quad (63)$$

Para a obtenção da função de onda $\Psi_{k_i}^{(\pm)}$ utiliza-se um processo iterativo em que se toma Ψ_1 como uma primeira aproximação. Uma função melhorada Ψ_2 poderá ser obtida da eq. (62) escrita como:

$$\Psi_2^\pm(\vec{r}) = \Psi_1^\pm(\vec{r}) + \int G_1^\pm(\vec{r}, \vec{r}') U_2(\vec{r}') \Psi_1^\pm(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (64)$$

Este procedimento pode ser repetido indefinidamente até a convergência da função de onda. Um processo iterativo semelhante é utilizado também para a obtenção do potencial de

troca V_{EX} (eq. 43). Note-se que ambos os procedimentos (tanto para obtenção de $\Psi_{k_i}^{(\pm)}$ quanto para obtenção de V_{EX}) são feitos simultaneamente. A obtenção das duas funções acima ($\Psi_{k_i}^{(\pm)}$ e Ψ_1) é feita em termos de ondas parciais, como discutido na próxima seção - Método de ondas parciais.

A equação. de LS [eq. (62)] é resolvida numericamente usando a técnica dos aproximantes de Padé [35]. A convergência da série é, em geral, muito rápida, tipicamente até a 5ª ou 6ª iteração [22]. Obtendo $\Psi_{k_i}^{(\pm)}$, pode-se então iniciar o cálculo de T_2 .

4.2 Método de ondas parciais

O primeiro passo para a solução numérica da equação de LS, eqs. (37) ou (62) é a expansão da função de onda de espalhamento $\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r})$ em ondas parciais. Como se sabe, o conjunto dos harmônicos esféricos constitui uma base e as funções de onda de espalhamento podem sempre ser escritas na forma [24, 36]:

$$\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{l'=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \sum_{m'=-l'}^{l'} c_{lm'l'm'}(k) R_{lm'l'm'}(k, r) Y_{lm}(\hat{r}) Y_{l'm'}^*(\hat{k}_i) \quad (65)$$

Utilizando esta expansão, nossa procura por $\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}$ se reduz à determinação das funções radiais $R_{lm}(k, r)$ e dos coeficientes $c_{lm}(k)$. Entretanto, na expansão da eq. (65) não há nenhuma informação sobre a simetria do sistema. Isto pode ser feito se o conjunto completo dos harmônicos for substituído pelo das funções de simetria adaptada, $X_{lh}^{p\mu}(\theta, \phi)$. Estas funções, como citado no Cap. 2, são combinações lineares dos harmônicos esféricos adequados à simetria da molécula em estudo, e por levarem informações sobre a simetria da molécula, conduz em geral a uma grande economia no tempo computacional. O índice p representa uma das representações irredutíveis (RI) do grupo pontual a que pertence a molécula, o índice μ é uma componente desta RI, l é o número quântico de momento angular e o índice h distingue entre duas diferentes bases da mesma RI correspondentes ao mesmo l .

Estas funções de simetria adaptada são definidas pela relação [30]:

$$X_{lh}^{p\mu}(\hat{r}) = \sum_{m=-l}^l b_{lm}^{p\mu} Y_{lm}(\hat{r}) \quad (66)$$

Os coeficientes $b_{lhm}^{p\mu}$ correspondem aos elementos da matriz da transformação unitária entre as duas bases e podem ser obtidos algebricamente para cada grupo de ponto. Eles satisfazem a diversas relações, dentre elas a relação de ortogonalidade:

$$\int X_{l'h'}^{p'\mu'^*}(\hat{r})X_{lh}^{p\mu}(\hat{r})d\hat{r} = \delta_{p'p}\delta_{\mu'\mu}\delta_{l'l}\delta_{h'h} \quad (67)$$

e relações de soma tais como:

$$\sum_m b_{h'lm}^{p'\mu'^*}b_{hlm}^{p\mu} = \delta_{p'p}\delta_{\mu'\mu}\delta_{h'h} \quad (68)$$

$$\sum_{hp\mu} b_{hlm}^{p\mu'}b_{hlm}^{p\mu} = \delta_{mm'} \quad (69)$$

Usando esta nova base a eq. (65) pode ser reescrita como:

$$\psi_{\hat{k}_i}^{(+)}(\vec{r}) = \sum_{p\mu} \sum_{lh'l'h'} c_{lh'l'h'}(k)R_{lh'l'h'}(k,r)X_{lh}^{p\mu}(\hat{r})X_{l'h'}^{p\mu'}(\hat{k}_i) \quad (70)$$

Uma expansão semelhante à da eq. (70) também pode ser feita para a função de onda ψ_1 eq. (61), para as ondas plana $\Phi_{\vec{k}_f}(\vec{r}) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-i\vec{k}_f \cdot \vec{r}}$ e $\Phi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}$ e para o potencial V_{opt} eq. (54) em termos do U_{opt} . Tomando apenas o comportamento *outgoing* temos;

$$\psi_1 = \sum_{p\mu} \sum_{lh'l'h'} c_{lh'l'h'}(k)R_{lh'l'h'}(k,r)X_{lh}^{p\mu}(\hat{r})X_{l'h'}^{p\mu'}(\hat{k}_i) \quad (71)$$

$$\Phi_{\vec{k}_f}(\vec{r}) = \sum_{lh} r^{-1} u_{klh}^{p\mu}(r)X_{lh}^{p\mu}(\hat{r})X_{lh}^{p\mu}(\hat{k}_f) \quad (72)$$

com $u_{klh}^{p\mu}(r) = a_{klh}^{p\mu}(k)j_l(kr)$, onde $a_{klh}^{p\mu}(k)$ são os coeficientes da expansão e $j_l(kr)$ são as funções esféricas de Bessel. O potencial U_{opt} pertence à representação totalmente simétrica A_1 , que é unidimensional e portanto $\mu = 1$. Temos assim

$$U(\vec{r}) = \sum_{lh} U_{opt\,lh}^{p_1}(r)X_{lh}^{p_1}(\hat{r}); \quad p_1 = A_1 \quad (73)$$

Como consequência, a matriz T_{fi} definida pela eq. (57) resulta expandida em ondas parciais, na forma:

$$T_{fi} = \sum_{p\mu} \sum_{lh'l'h'} T_{ll'hh'}^{p\mu} X_{lh}^{p\mu}(\hat{k}_f) X_{l'h'}^{p\mu'}(\hat{k}_i) \quad (74)$$

onde $T_{ll'hh'}^{p\mu}$ é obtido substituindo as eqs. (70), (72) e (73) dentro da eq. (57).

Como as medidas experimentais são realizadas no sistema de laboratório (SL) (usualmente se escolhe o eixo-z do SL na direção do feixe de elétrons incidentes) e os cálculos teóricos são efetuados no sistema do alvo (SA) (usualmente se escolhe o eixo-z do SL na direção do eixo principal de simetria do alvo), deve ser feita uma transformação de coordenadas de um sistema para o outro. Esta transformação é feita usando-se a relação [30]:

$$Y_l^m(\hat{k}) = \sum_{m'} D_{m'm}^l(\alpha, \beta, \gamma) Y_l^{m'}(\hat{k}') \quad (75)$$

onde \hat{k}' denota a direção do momento linear do elétron de espalhamento no SL, $D_{m'm}^l$ são as matrizes de rotação de Wigner [37] e α, β, γ são os ângulos de Euler [37] que relacionam os dois sistemas de coordenadas. Assim a equação para a matriz T_{fi} no SL é dada por

$$T_{fi}^{SL} = \sum_{p\mu h l' h' m m_1 m_1'} T_{ll'hh'}^{p\mu} b_{lhm}^{p\mu} b_{l'h'm'}^{p\mu*} D_{mm_1}^l(\alpha, \beta, \gamma) D_{m'm_1}^{l'*}(\alpha, \beta, \gamma) Y_l^m(\hat{k}_f') Y_{l'}^{m_1'*}(\hat{k}_i') \quad (76)$$

A amplitude de espalhamento no SL é dada por

$$f^{SL} = -2\pi^2 T_{\hat{k}_f, \hat{k}}^{SL} \quad (77)$$

onde $f^{SL} = f^{SL}(\hat{r}, \alpha\beta\gamma)$ tem uma dependência sobre os ângulos de Euler. Considerando-se alvos em fase gasosa, a orientação da molécula em relação ao SL é randômica. Neste caso deve-se tomar a média sobre todas as orientações possíveis. Assim a seção de choque diferencial é calculada como:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{8\pi^2} \int |f^{SL}(\hat{r}, \alpha\beta\gamma)|^2 d\alpha \sin\beta d\beta d\gamma \quad (78)$$

que também pode ser escrita da forma

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{4k^2} \sum_{L=0}^{\infty} A_L(k) P_L(\cos\theta) \quad (79)$$

onde

$$A_L(k) = (-1)^L \sum_{\substack{pp_1\mu\mu_1hh'h_1h_1' \\ ll'l_1mm_1m_1'}} i^{l-l_1+l_1'} (-1)^{m+m_1+\lambda} [(2l+1)(2l_1+1)(2l'+1)]^{1/2} \otimes C_{ll_1}(L0;00) C_{l'l_1}(L0;00) C_{l'l_1}(\lambda M; -mm') C_{l'l_1}(\lambda M; -m_1m_1') \quad (80)$$

A seção de choque total é obtida integrando a eq. (79) para todos os ângulos

$$\sigma_{Tot} = \frac{\pi}{k^2} \sum_{L=0}^{\infty} A_0(k) = \frac{\pi}{k^2} \sum_{p\mu hh' ll'} |T_{h'l', hl}^p|^2 \quad (81)$$

4.3 Complementação de Born

Para que se possa obter a convergência numérica da função de onda $\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}$, eq. (70), para espalhamento de elétrons por alvos que possuem dipolo elétrico permanente (que é o caso da molécula de formaldeído) deve-se ter um número grande de componentes de ondas parciais na expansão da eq. (70).

A técnica da complementação de Born é utilizada para incluir as contribuições das componentes de ondas parciais mais elevadas no cálculo da amplitude de espalhamento.

A ideia de complementar com Born é calcular a amplitude de espalhamento para a primeira aproximação de Born f^{B_1} , em que a função de onda $\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}$ da eq. (42) é substituída por uma onda plana e o potencial de interação utilizado é apenas o potencial do dipolo elétrico. Assim substituindo $\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}$ por $\Phi_{\vec{k}_f}$ dentro da eq. (42) temos

$$f^{B_1} = -2\pi^2 \langle \Phi_{\vec{k}_f} | U | \Phi_{\vec{k}_i} \rangle \quad (82)$$

onde

$$T_{fi}^{B_1} = \langle \Phi_{\vec{k}_f} | U | \Phi_{\vec{k}_i} \rangle \quad (83)$$

Todo procedimento utilizado na seção anterior para a expansão das funções de onda em termos das funções de simetria adaptadas, também pode ser utilizado dentro da complementação com Born. Assim as ondas planas $\Phi_{\vec{k}_i}$ e $\Phi_{\vec{k}_f}$ são expandidas em termos das funções esféricas de Bessel e dos harmônicos esféricos

$$e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} = 4\pi \sum_{l_i m_i} i^{l_i} j_{l_i}(kr) Y_{l_i m_i}(\hat{r}) Y_{l_i m_i}^*(\hat{k}_i) \quad (84)$$

$$e^{-i\vec{k}_f \cdot \vec{r}} = 4\pi \sum_{l_f m_f} (-i)^{l_f} j_{l_f}(kr) Y_{l_f m_f}^*(\hat{r}) Y_{l_f m_f}(\hat{k}_f) \quad (85)$$

Levando em conta a simetria da molécula, temos que as ondas planas e o potencial de interação (dipolo) podem ser expandidos em termos das funções de simetria adaptadas $X_{lh}^{p\mu}$.

$$e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} = 4\pi \sum_{p\mu l_i h_i} i^{l_i} j_{l_i}(kr) X_{l_i h_i}^{p\mu}(\hat{r}) X_{l_i h_i}^{p\mu*}(\hat{k}_i) \quad (86)$$

$$e^{-i\vec{k}_f \cdot \vec{r}} = 4\pi \sum_{\rho\mu l_f h_f} i^{-l_f} j_{l_f}(kr) X_{l_f h_f}^{\rho\mu*}(\hat{r}) X_{l_f h_f}^{\rho\mu}(\hat{k}_f) \quad (87)$$

$$U(\vec{r}) = \frac{-D}{r^2} \cos\theta = \frac{-D}{r^2} \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/2} Y_{10}(\hat{r}) \quad (88)$$

Substituindo as eqs. (86), (87) e (88) dentro da eq. (83), $T_{fi}^{B_1}$, temos

$$T_{fi}^{B_1} = \left\langle \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}} 4\pi \sum_{l_f m_f} i^{-l_f} j_{l_f}(kr) X_{l_f m_f}^{\rho\mu*}(\hat{r}) X_{l_f m_f}^{\rho\mu}(\hat{k}_f) \left| \frac{-D}{r^2} \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/2} Y_{10}(\hat{r}) \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}} 4\pi \sum_{l_i m_i} i^{l_i} j_{l_i}(kr) X_{l_i m_i}^{\rho\mu}(\hat{r}) X_{l_i m_i}^{\rho\mu*}(\hat{k}_i) \right\rangle$$

ou

$$T_{fi}^{B_1} = \frac{-2}{\pi} \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/2} \sum_{l_i h_i l_f h_f m_i m_f}^{\rho\mu} i^{l_i - l_f} b_{l_f m_f}^{\rho\mu*} b_{l_i m_i}^{\rho\mu} \langle j_{l_f}(kr) \left| \frac{D}{r^2} \right| j_{l_i}(kr) \rangle \langle Y_{l_f m_f}^{\rho\mu*}(\hat{r}) \left| Y_{10} \right| Y_{l_i m_i}^{\rho\mu} \rangle X_{l_i m_i}^{\rho\mu*}(\hat{k}_i) X_{l_f m_f}^{\rho\mu}(\hat{k}_f).$$

Definindo-se

$$T_{l_i h_i l_f h_f}^{\rho\mu} = \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/2} \sum_{m_i m_f} i^{l_i - l_f} b_{l_f m_f}^{\rho\mu*} b_{l_i m_i}^{\rho\mu} \langle j_{l_f}(kr) \left| \frac{D}{r^2} \right| j_{l_i}(kr) \rangle \langle Y_{l_f m_f}^{\rho\mu*}(\hat{r}) \left| Y_{10}(\hat{r}) \right| Y_{l_i m_i}^{\rho\mu}(\hat{r}) \rangle \quad (89)$$

a matriz $T_{fi}^{B_1}$ pode ser escrita como

$$T_{fi}^{B_1} = \frac{-2}{\pi} \sum_{l_i h_i l_f h_f}^{\rho\mu} i^{l_i - l_f} T_{l_i h_i l_f h_f}^{\rho\mu} X_{l_f m_f}^{\rho\mu*}(\hat{k}_i) X_{l_f m_f}^{\rho\mu}(\hat{k}_f) \quad (90)$$

e a amplitude de espalhamento para a primeira aproximação de Born:

$$f^{B_1} = -2\pi^2 T_{fi}^{B_1} \quad (91)$$

resulta:

$$f^{B_1} = 4\pi \sum_{l_i h_i l_f h_f}^{\rho\mu} i^{l_i - l_f} T_{l_i h_i l_f h_f}^{\rho\mu} X_{l_f m_f}^{\rho\mu*}(\hat{k}_i) X_{l_f m_f}^{\rho\mu}(\hat{k}_f). \quad (92)$$

Na eq. (92) acima, f^{B_1} é a amplitude de Born completa, expandida em ondas parciais, com l indo de 0 á ∞ .

Após obter a amplitude de espalhamento para a primeira aproximação de Born em forma fechada, (eq. 48), devemos extrair deste resultado todos os termos que foram calculados para a amplitude de espalhamento de forma rigorosa utilizando o programa Polyang-d até um par (L_i, L_f) de valores máximos de l_i e l_f especificado:

$$f_{L_i L_f}^{B_1} = 4\pi \sum_{l_i h_i l_f h_f}^{\rho\mu} i^{l_i - l_f} T_{l_i h_i l_f h_f}^{\rho\mu} X_{l_f m_f}^{\rho\mu*}(\hat{k}_i) X_{l_f m_f}^{\rho\mu}(\hat{k}_f). \quad (93)$$

Na eq. (93) acima, as somas em l_i e l_f se estendem agora até L_i e L_f , respectivamente. Em outras palavras, temos que $f_{L_i L_f}^{B_1}$ é a amplitude de Born calculada numericamente até o l máximo usado no cálculo pelo Polyang-d. A amplitude completa é dada por:

$$f = f^{B_1} + f^{poly} - f_{L_i L_f}^{B_1} \quad (94)$$

Toda a discussão feita até agora para a obtenção da amplitude de espalhamento para o calculo da seção de choque foi feita na aproximação de núcleos fixos. Levando em conta o movimento rotacional da molécula podemos obter a correção do calculo da seção de choque na chamada aproximação dos núcleos girantes adiabaticamente (ARN, do inglês *adiabatic rotating nuclei approximation*). Como já vimos, a seção de choque diferencial não resolvida rotacionalmente, obtida após uma média sobre as orientações da molécula (definidas pelos ângulos de Euler [37]), é dada pela eq. (78),

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{8\pi^2} \int |f^{SL}(\hat{r}, \alpha\beta\gamma)|^2 d\alpha \sin\beta d\gamma \quad (95)$$

A equação acima é equivalente a escrever como

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \langle \psi_{000} | f^{SL} f^{SL*} | \psi_{000} \rangle \quad (96)$$

onde ψ_{000} é a função de onda do estado fundamental rotacional da molécula.

Usando uma relação de fechamento dos estados rotacionais, o membro direito da eq. (96) pode ser desenvolvido como

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_{J\tau M} \langle \psi_{000} | f^{SL} | \psi_{J\tau M} \rangle \langle \psi_{J\tau M} | f^{SL*} | \psi_{000} \rangle \quad \text{ou} \quad \frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_{J\tau M} \left| \langle \psi_{000} | f^{SL} | \psi_{J\tau M} \rangle \right|^2 \quad (97)$$

onde $|\psi_{J\tau M}\rangle$ são as autofunções do rotor assimétrico e são escritos como uma combinação linear das autofunções do pião simétrico [30]

$$\psi_{J\tau M}(\Omega) = \sum a_{\tau M}^{J\tau} \phi_{\tau M}^J(\Omega) \quad (98)$$

e as funções rotacionais de um pião simétrico, $\phi_{\tau M}^J$, são dadas por [30]

$$\phi_{\tau M}^J(\Omega) = \left(\frac{2J+1}{8\pi^2} \right) D_{KM}^{J*}(\Omega) \quad (99)$$

e $D_{KM}^J(\Omega)$ como dito anteriormente são as matrizes rotacionais de Wigner, que satisfazem à seguinte relação de ortogonalidade [37]:

$$\frac{1}{8\pi^2} \int D_{mm_1}^l(\alpha, \beta, \gamma) D_{m'm_1}^{l'*}(\alpha, \beta, \gamma) d\Omega = \delta_{mm'} \delta_{m_1 m_1'} \delta_{JJ'} \frac{1}{2J+1} \quad (100)$$

Para os números quânticos rotacionais J , τ e M iguais a zero, o valor da ψ na eq. (96) é $\psi_{000} = (8\pi^2)^{-1/2}$, mostrando que as eqs. (95) e (96) são equivalentes.

A SCD para a excitação rotacional de um nível inicial J para um nível final J' é dada, na ARN, por

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(J\tau \rightarrow J'\tau') = \frac{1}{(2J+1)} \frac{k_{J'\tau'}}{k_{J\tau}} \sum_{M=-J}^J \sum_{M'=-J'}^{J'} |f_{J\tau M \rightarrow J'\tau' M'}|^2 \quad (101)$$

onde k_J e $k_{J'}$ são os momentos lineares final e inicial do elétron de espalhamento, respectivamente e $f_{J\tau M \rightarrow J'\tau' M'}$ é a amplitude de espalhamento de excitação rotacional relacionadas com as autofunções rotacionais do alvo por [38]

$$f_{J\tau M \rightarrow J'\tau' M'} = \langle \psi_{J'\tau' M'}(\Omega) | f^{SL} | \psi_{J\tau M}(\Omega) \rangle \quad (102)$$

onde f^{SL} é a amplitude de espalhamento no sistema de laboratório (SL), eq. (77).

Da eq. (97), vemos que as SCD não resolvidas rotacionalmente para espalhamento e^- -molécula são calculadas através de uma soma das SCD resolvidas rotacionalmente para transições $(00 \rightarrow J\tau)$:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_{J\tau} (2J+1) \frac{k_0}{k_{J\tau}} \frac{d\sigma}{d\Omega}(00 \rightarrow J\tau). \quad (103)$$

Dentre as várias transições rotacionais incluídas na soma da eq. (103) as únicas que são dependentes da componente de dipolo elétrico do potencial são as transições $(00 \rightarrow 1\tau)$. Assim, o procedimento de complementação de Born é utilizado apenas para estas transições.

5

Potenciais de interação

Neste capítulo discutiremos como os potenciais de interação são obtidos. Os potenciais V_{ST} e V_{EX} , seção 5.1 e 5.2, são obtidos exatamente, a partir do método de Hartree-Fock do campo auto-consistente (SCF) para a molécula isolada, ao passo que para o potencial de correlação-polarização V_{CP} adotamos o modelo proposto por Perdew e Zunger [32], que é descrito na seção 5.3. Da mesma forma, para o potencial de absorção V_{ABS} adotamos o modelo SQFSM proposto por nosso grupo, que foi obtido como um aperfeiçoamento do modelo QFSM3 de Staszewska *et al.* [39]; ambos os potenciais modelo de absorção serão discutidos na seção 5.4.

5.1 Potencial estático V_{ST}

O potencial estático V_{ST} representa a interação coulombiana média sentida por um elétron devido à distribuição de carga dos demais elétrons do sistema. Como já vimos no Cap. 4, o potencial estático sentido pelo elétron de espalhamento pode ser escrito como:

$$V_{ST}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (104)$$

Usando a bem conhecida expansão em termos dos Legendre:

$$\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} P_l(\cos \theta) \quad (105)$$

o potencial estático pode ser expandido como

$$V_{ST}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} P_l(\cos \theta) \rho(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (106)$$

Nas eqs. (104) e (106) acima, a densidade de carga (ρ) pode ser escrita como:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N n_i |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (107)$$

onde N é o número de orbitais ocupados do alvo, n_i é o número de ocupação de cada orbital e $\varphi_i(\vec{r})$ ($i = 1, n$) representa cada um desses orbitais do alvo. Lembrando que a forma do potencial estático para estados ligados no cálculo de Hartree-Fock (átomos e moléculas) tem a mesma forma da equação (106).

5.2 Potencial de troca V_{EX}

De forma análoga, como vimos na Cap. 4, o potencial de troca sentido pelo elétron de espalhamento $\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r})$ pode ser escrito como:

$$V_{EX}\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\sum_i^N n_i \int \frac{\varphi_i^*(\vec{r}')\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \right) \varphi_i(\vec{r}) \quad (108)$$

Como citado no Cap. 2 – Descrição do alvo, este potencial surge devido à função de onda eletrônica ser escrita na forma de um determinante de Slater [25], assegurando a propriedade de antissimetria por troca de elétrons.

A equação (108) é o potencial de troca que surge devido a interação da função de onda para o elétron de espalhamento com os orbitais moleculares. A forma deste potencial para estados ligados no cálculo de Hartree-Fock, para átomos e moléculas, é análogo a eq. (108) após substituir a função de onda de espalhamento $\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r})$ pela função $\varphi_j(\vec{r})$, temos:

$$V_{EX}\varphi_j(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\sum_i^N n_i \int \frac{\varphi_i^*(\vec{r}')\varphi_j(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \right) \varphi_i(\vec{r}) \quad (109)$$

5.3 Potencial de correlação-polarização

Embora o termo polarização remeta à interação do elétron com o dipolo elétrico molecular a grandes distâncias, esta interação continua existindo à medida que um elétron se aproxima cada vez mais do alvo. Quando o elétron incidente penetra no ambiente molecular esta interação passa a representar uma correlação entre o projétil e os elétrons e núcleos do

alvo. É usual referir-se então a um potencial de correlação-polarização. Para uma molécula com simetria C_{2v} , a forma assintótica (para grandes valores de r) do potencial de polarização pode ser dada por [30]:

$$V_P(\vec{r})_{r \rightarrow \infty} \rightarrow -\frac{1}{2r^4} [\alpha_0 + \alpha_2 \sqrt{\frac{4\pi}{5}} X_{20}^{A1}(\theta, \varphi) + \alpha_{22} \sqrt{\frac{4\pi}{15}} X_{22}^{A1}(\theta, \varphi)], \quad (110)$$

onde α_0 é a conhecida componente esférica da polarizabilidade molecular e α_2 e α_{22} são componentes devida à anisotropia da distribuição da carga molecular (componentes relacionados as propriedades do dipolo segundo a direções diferentes). Estas componentes são obtidas a partir dos termos diagonais do tensor polarizabilidade pelas relações:

$$\alpha_0 = \frac{\alpha_{zz} + \alpha_{xx} + \alpha_{yy}}{3}$$

$$\alpha_2 = \frac{2\alpha_{zz} - \alpha_{xx} - \alpha_{yy}}{3}$$

$$\alpha_{22} = \frac{1}{12}(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})$$

ainda na eq. (110) temos as funções de simetria adaptada:

$$X_{20}^{A1} = Y_{20} = \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3\cos^2 \theta - 1)$$

e
$$X_{22}^{A1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{22} + Y_{2-2})$$

À medida que o elétron se aproxima do alvo, este potencial vai gradualmente se tornando um potencial de correlação. Há na literatura várias propostas para a obtenção de uma forma local deste potencial, a maioria delas baseadas no modelo do gás de elétrons livres – FEG. Nosso grupo adota a forma proposta por Perdew e Zunger [32]:

$$V_C(\vec{r}) = [0.0311 \ln r_s - 0.0584 + 0.00133 r_s \ln r_s - 0.0084 r_s] H(1 - r_s) + \frac{\gamma(1 + \frac{7}{6} \beta_1 \sqrt{r_s} + \frac{4}{3} \beta_2 r_s)}{(1 + \beta_1 \sqrt{r_s} + \beta_2 r_s)^2} H(r_s - 1) \quad (111)$$

onde $\gamma = -0.1423$, $\beta_1 = 1.0529$, $\beta_2 = 0.3334$, $H(x)$ é a usual função degrau de Heaviside [$H(x) = 0$ para $x < 0$ e $H(x) = 1$ para $x > 0$ ou nulo] e

$$r_s = \left[\frac{3}{4\pi\rho(\vec{r})} \right]^{1/3} \quad (112)$$

é o raio eletrônico de Fermi na aproximação de gás de elétrons livres. Seguindo a prescrição de Padial e Norcross [40], define-se um potencial de correlação-polarização V_{CP} que é a composição de V_C para regiões internas e V_P para regiões externas. Os pontos de transição contínua (“*matching*”) entre estes dois regimes são definidos como o primeiro ponto de cruzamento das funções radiais de cada um dos potenciais, para cada componente da expansão em ondas parciais de ambos V_C e V_P .

5.4 Potencial de absorção

Historicamente potenciais efetivos que incluem potenciais de absorção são chamados de potenciais ópticos, pela sua relação com o modelo óptico que, ao tratar o alvo como uma esfera opaca faz uma analogia à absorção de radiação eletromagnética por um meio material [41]. Assim as ondas representadas pela partícula incidente poderiam ser parcialmente absorvidas e parcialmente refletidas, ou seja, a partícula pode ser refletida ou transmitida, de modo que podemos associar ao núcleo um respectivo índice de refração.

Assim como ocorria nos primórdios do desenvolvimento da Química Quântica, potenciais efetivos de absorção para espalhamento e^- -molécula têm sido obtidos, usualmente, com base em resultados empíricos. Baseando-se no modelo de McCarthy *et al.* [42] e usando aproximações baseadas no modelo de espalhamento quase-livre (QFSM), Staszewska *et al.* [43] obtiveram um potencial de absorção não empírico. Num artigo subsequente Staszewska *et al.* [39, 44] introduziram duas versões empíricas de seu modelo de potencial que foram referidas como QFSM2 e QFSM3. Em diversas aplicações, verificou-se [39] que QFSM3 fornecia seções de choque em melhor acordo com os dados experimentais quando comparadas tanto à versão não empírica quanto ao QFSM2. Durante quase uma década (desde o final dos anos 90 a até recentemente), nosso grupo usou o modelo QFSM3 em estudos de colisões de elétrons com diversas moléculas e radicais [45-48], num largo espectro de energias do elétron incidente (tipicamente 20-1000 eV). Nestes estudos nosso grupo mostrou que o modelo de potencial óptico QFSM3 fornece resultados bastante precisos da SCD elástica, da SCI e da SCTM. Por outro lado, nossos cálculos mostraram que os valores da SCT e da SCAT para elétrons incidentes com altas energias são sistematicamente subestimados pelo modelo QFSM3. Esta discordância claramente indicava a necessidade de um aperfeiçoamento deste modelo de potencial. Num artigo publicado em 2007 [33], nosso grupo propôs um

aperfeiçoamento do modelo QFSM3 que objetivava corrigir deficiências deste modelo para as regiões onde a densidade eletrônica tinha valores muito altos ou muito baixos. Especificamente, nosso grupo propôs a aplicação de um fator de escala ao potencial QFSM3, na forma:

$$V_{ABS} = F_s V_{ABS}^{(v3)} \quad (113)$$

onde $V_{ABS}^{(v3)}$ é o potencial de absorção original de Staszewska et al. [39] na versão QFSM3 e

$$F_s = 1.0 + Mkr_s - N(kr_s)^{-1} \quad (114)$$

O segundo e o terceiro termo da eq. (106) estão relacionados com a correção para as regiões de baixa e alta densidade eletrônica, respectivamente e r_s é o raio eletrônico de Fermi na aproximação de gás de elétrons livres dado pela eq. (112).

Foi encontrado que para uma variedade de alvos atômicos e moleculares que as informações da SCAT e SCT ficavam em melhor acordo com os dados experimentais tomando valores de $M = 0.12$ e $N = 2.2$ (escolhidos empiricamente).

$$F_s = 1.0 + 0.12kr_s - 2.2(kr_s)^{-1} \quad (115)$$

Isto levava há um acréscimo ou um decréscimo deste potencial $V_{ABS}^{(v3)}$ fazendo o ajuste teórico sobre a experimental. A expressão dada os potenciais empíricos QFSM2 e QFSM3 tem a mesma forma;

$$V_{ABS}^{(v2,v3)} = -\rho(\vec{r}) \left(\frac{T_L}{2} \right)^{1/2} \left(\frac{8\pi}{5k^2} k_F^3 \right) H(\alpha + \beta + k^2) (A + B + C) \quad (116)$$

com

$$T_L = k^2 - V_{SEP} \quad (117)$$

$$A = \frac{5k_F^3}{(\alpha - k_F^2)} \quad (118)$$

$$B = -\frac{k_F^3 [5(k^2 - \beta) + 2k_F^2]}{(k^2 - \beta)^2} \quad (119)$$

$$C = 2H(\alpha + \beta - k^2) \frac{(\alpha + \beta - k^2)^{5/2}}{(k^2 - \beta)} \quad (120)$$

Nas eqs. (116-120) acima, k é a energia do elétron incidente (em unidades atômicas, $\hbar = m = e = 1$), k_F é o momento de Fermi do alvo e V_{SEP} é o potencial estático-troca-correlação-polarização utilizado no cálculo. As duas diferentes parametrizações são definidas pelos valores de α e β , tomados como:

$$\alpha = \beta = k_F^2 + \Delta - 2V_{SEP} \quad (121)$$

para o modelo QFSM2 e

$$\alpha = k_F^2 + 4\Delta - 2I - 2V_{SEP} \quad (122)$$

e

$$\beta = k_F^2 + 2(I - \Delta) - 2V_{SEP}, \quad (123)$$

para o modelo QFSM3. Nas eqs. (121-123), Δ é a energia média de excitação, e I é a energia de ionização (ou potencial de ionização da camada mais externa) do alvo. Para o caso da molécula de formaldeído ambos os valores são tomados iguais a de 10.88 eV. Vários estudos publicados por nosso grupo, de 2007 até o presente [22, 33, 49, 50, 51 e 52], mostram que a adoção de nosso modelo escalonado (daqui em diante denominado SQFSM, modelo de espalhamento quase livre escalonado), embora não mude significativamente os valores da SCD, da SCI e da SCMT, leva a valores da SCAT em muito melhor concordância com resultados experimentais e teóricos disponíveis na literatura que os obtidos pelo QFSM3.

As Figuras (a) e (b) logo abaixo, obtida para o espalhamento de e^- -SO₂ [52], é um bom exemplo que pode ser dado para visualizar o efeito do potencial de absorção (SQFSM) sobre o espalhamento elástico. Em ambas as Figs. (a) e (b) temos tanto resultados experimentais quanto teóricos obtidos para energia de 100 (a) e 200 (b) eV.

Observa-se que as curvas de linha cheia (resultados teóricos calculado pelo SVIM com a inclusão do potencial de absorção SQFSM [52]) concordam muito bem com os resultados experimentais de Machado *et al.*[52], enquanto que as curvas de linha pontilhada também calculada utilizando o programa SVIM sem levar em conta tais efeitos [52] superestimam a SCD em praticamente todos os ângulos de espalhamento. Este exemplo mostra a importância dos demais canais de excitações sobre o canal elástico.

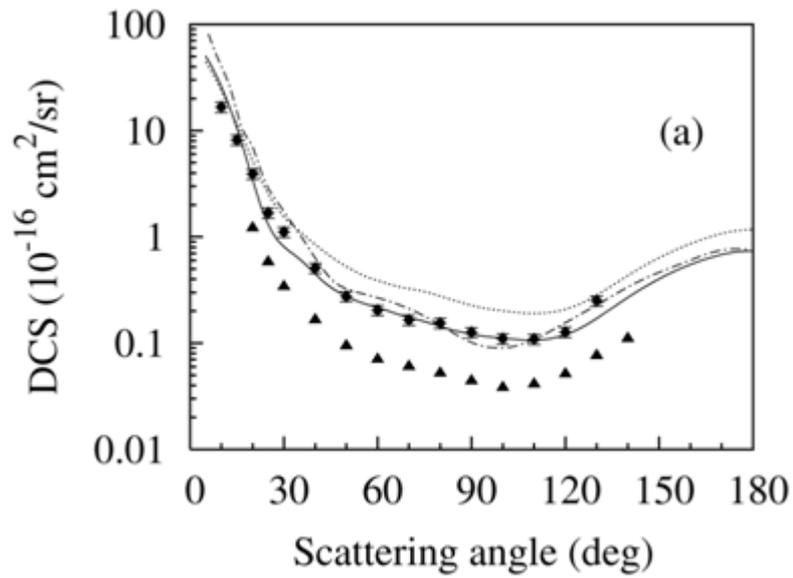


Fig. (a). SCD para o espalhamento elástico e^-SO_2 à energia de 100 eV. Linha cheia - resultados teóricos calculado pelo SVIM com a inclusão do potencial de absorção SQFSM [52]; linha pontilhada – resultados teóricos calculado pelo SVIM sem a inclusão do potencial de absorção SQFSM [52]; ponto traço – resultados teóricos de Raj e Tomar [53]; triangulo cheio – resultado experimental de Orient et. al [54]; e circulo fechado- resultados experimenta [52].

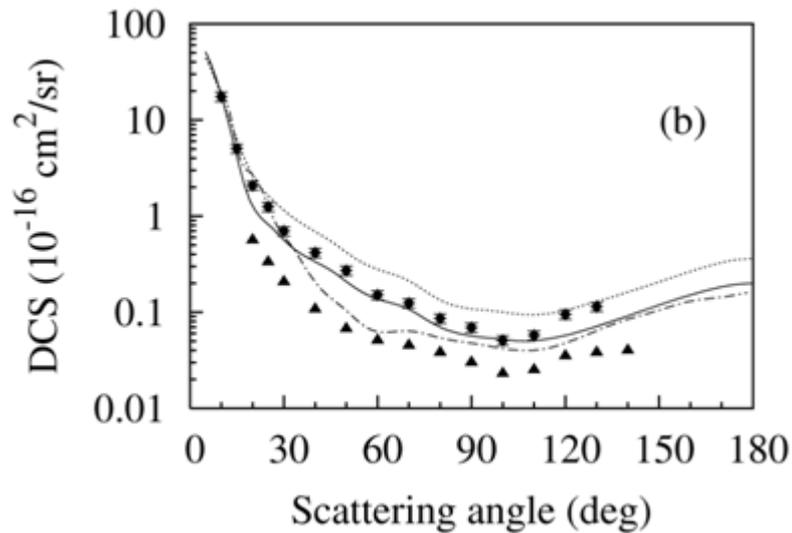


Fig. (b). O mesmo da Fig. (a), mas para energia de 200 eV.

Dentro de todos os potenciais discutidos acima o potencial que tem a maior influencia sobre o espalhamento e o potencial estático V_{ST} seguido depois pelo potencial de troca V_{EX} e por ultimo pelo potencial de correlação-polarização V_{CP} . A influencia do potencial de absorção $V_{ABS}^{(v3)}$ (no sentido de diminuir o fluxo de elétrons do canal elástico) está, dentre outros fatores, relacionada à energia do elétron incidente, podendo, para uma determinada energia, ser maior do que a do potencial de correlação-polarização e/ou a do potencial de troca.

6

Interação e^- -CH₂O: detalhes de cálculo

O GAMESS não calcula a interação de um elétron incidente com uma molécula (e^- - molécula). Quando há uma interação deste tipo nosso grupo utiliza um programa chamado Polyang-d, que utiliza todos os dados gerados anteriormente pelo GAMESS (as funções de onda dos orbitais moleculares) para efetuar os cálculos da interação entre o elétron incidente e a molécula usando técnica dos aproximantes de Padé [35] como citado no capítulo 4 - Equação de Lippmann – Schwinger.

Para que o programa Polyang-d gere dados sobre esta interação e^- -molécula, temos que informar alguns dados ao programa assim como fizemos no GAMESS. Mas no Polyang-d, este input se refere ao elétron de espalhamento e aos tipos de interações que serão consideradas.

Há várias informações que devem ser dadas ao programa. Algumas delas são informadas apenas uma vez, enquanto outras devem ser variadas conforme a energia do elétron incidente ou conforme a necessidade de uma melhor análise das informações geradas pelo programa.

Dentre as informações fixas temos: o tipo de potencial de correlação a ser usado, o tipo de função de Green a ser usada, o número de iterações até uma convergência, o grupo de simetria a qual a molécula pertence, suas RI's (A_1 , A_2 , B_1 e B_2 para o grupo C_{2v}), os valores das polarizabilidades da molécula (que em geral são obtidos experimentalmente ou gerados por programas de Química Quântica como o GAMESS), a energia média de excitação (Δ) da molécula, a energia de ionização (I) (ou potencial de ionização da camada mais externa) da molécula.

Dentre as informações variáveis temos: a energia do elétron incidente (em eV), o LMax, que são as expansão em ondas parciais para as funções de onda do elétron de espalhamento até um l máximo especificado, o LMax que truncam a expansão em ondas parciais dos elementos de matrizes T . Na tabela 1 listamos os valores de LMax usados neste trabalho

Resultados e Discussão

Neste trabalho o programa Polyang-d foi utilizado, pela primeira vez pelo nosso grupo, para cálculos de espalhamento de elétrons por moléculas de formaldeído. Como citado anteriormente, a versão deste programa que foi desenvolvida em nosso grupo leva em conta os efeitos de absorção e já foi utilizada em outros estudos de interação elétron-molécula [22, 23, 55], publicados pelo grupo. Nestes trabalhos o método utilizado se mostrou bastante confiável, levando, em geral, a valores da SCAT em muito melhor concordância com resultados experimentais e teóricos disponíveis na literatura.

O problema do espalhamento elástico e^- -CH₂O já foi estudado anteriormente pelo grupo. Em 2001, Sobrinho *et al.* [19] utilizaram um outro método computacional, ISVM - Método Variacional Iterativo de Schwinger, para a obtenção de SCD e SCTM para energias do elétron incidente de 15.9 eV a 80 eV. Em seu trabalho, Sobrinho *et al.* [19] utilizaram um potencial de interação tipo SEP, em que os termos estático e troca foram calculados exatamente (a nível Hartree-Fock) e o termo de potencial de polarização-correlação foi calculado utilizando o potencial modelo de Perdew e Zunger [32]. Nenhum potencial de absorção foi incluído naquele estudo.

No presente trabalho a faixa de energias do elétron incidente foi consideravelmente estendida, de 0.2 eV a 500 eV. Para energias a partir de 15 eV incluímos os efeitos de absorção, pois para energias menores que esta tais efeitos praticamente não existem. Sabe-se [22, 50, 51] que a influência dos canais inelásticos no espalhamento elástico, descrita pelo potencial de absorção, tende a crescer com a energia do elétron incidente até energias tipicamente da ordem de 100 a 200 eV e a partir destas energias a influência tende a diminuir com o aumento da energia incidente. Para energias acima de 500 eV tais efeitos já são em geral menores. Por outro lado, estendemos nossos cálculos à região de baixas energias como parte do esforço para estabelecer melhor a confiabilidade de nosso método, de vez que nesta faixa de energia há diversos resultados disponíveis na literatura e aos quais nossos resultados

podem ser comparados. Em particular, em um trabalho pioneiro datado de 1986, Benoit e Abouaf [8] publicaram dados experimentais relativos de SCD a ângulo fixo (90°) para o espalhamento elástico e^- -CH₂O na faixa de 0,4 a 2,6 eV. Além de uma rica seqüência de estruturas vibracionais, seus dados revelavam uma estrutura envelope com um máximo pronunciado localizado por volta de 1 eV e com largura de cerca de 0,6 eV, indicando uma ressonância. Esta hipótese foi confirmada logo depois num estudo teórico de Rescigno et al. [15], usando o método variacional complexo de Kohn. Em seu trabalho estes autores identificaram uma ressonância de forma de simetria 2B_1 (“tipo π^* ”) com máximo localizado pouco abaixo de 1 eV, em boa concordância com os dados experimentais [8]. Resultados teóricos mais recentes [20, 21] tem relatado também a presença desta ressonância.

Na seqüência apresentamos nossos resultados, dividindo-os em três seções. Na seção 7.1 discutimos especificamente nossos dados de baixas energias, especialmente na região da ressonância. Na seção 7.2 são apresentados nossos dados de SCD em toda a faixa de energias estudadas, comparando-os com dados da literatura e discutindo em especial os efeitos da inclusão do potencial de absorção. Finalmente na seção 7.3 apresentamos nossos dados de SCI, SCMT, SCT e SCAT comparando também com dados disponíveis na literatura.

Na tabela 2, dada no final deste capítulo, são apresentados os valores obtidos para os resultados das SCI, SCT, SCAT e SCTM em relação à energia do elétron incidente, assim como as informações sobre o número de L's (LMax) utilizados nas expansões das funções de onda do elétron de espalhamento para cada energia.

7.1 Estudo da ressonância de forma 2B_1

Na Figura 4 abaixo apresentamos resultados de SCD para o ângulo de espalhamento de 90° .

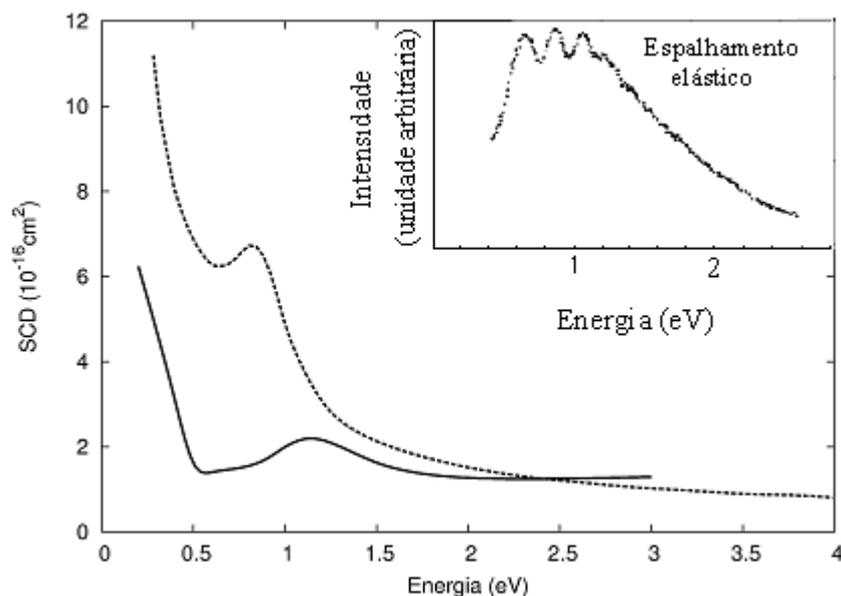


Fig. 4. SCD para o espalhamento elástico e^-CH_2O para ângulos de 90° . Linha cheia – nossos resultados, obtidos usando o Polyang-d; linha pontilhada – resultados teóricos de Rescigno *et al.* [15], obtidos usando o método variacional complexo de Kohn. Figura no canto superior direito - resultados experimentais de Benoit e Abouaf [8].

Os resultados de Benoit *et al.* [8] para a SCD elástica na Fig. 4 foram inseridos como um “inset” já que são medidas de intensidade relativa de elétrons espalhados, fornecendo portanto apenas informações qualitativas, das quais se leva em conta apenas a tendência da curva. Nos dados experimentais é observada uma série de máximos sucessivos e igualmente espaçados que são devidos a excitações vibracionais da molécula em seu estado fundamental eletrônico. Além dessas oscilações, a curva como um todo apresenta um “envelope” mostrando uma estrutura de máximo com um pico em torno de 1eV. Nossos resultados, obtidos com o programa Polyang-d, e os resultados obtidos por Rescigno *et al.* [15] com o método variacional complexo de Kohn, ambos não-resolvidos vibracionalmente, mostram também picos localizados em torno de 1eV, mais precisamente em torno de 0.9 eV para o nosso cálculo e 0.8 eV para o cálculo de Rescigno *et al.* [15], ambos em boa concordância com os resultados de Benoit *et al.* [8]. Pela sua largura, esta estrutura deve corresponder, possivelmente, a uma ressonância de forma, que acontece quando o elétron incidente é

temporariamente preso ao potencial do alvo, gerando um estado iônico de curto tempo de vida. Em seu trabalho Rescigno *et al.* [15] confirmaram a suposição feita por Benoit e Abouaf de que o estado iônico se deve à captura temporária do elétron de espalhamento no canal do contínuo kb_1 , levando a um estado ressonante de simetria 2B_1 .

A ressonância de forma, citada acima, produz uma variação aguda da seção de choque como função da energia, e é devida ao surgimento de um estado quase ligado do sistema alvo-projétil para uma determinada energia. As características são basicamente a posição (energia de ressonância - E_R) e a largura da ressonância (simbolizada por Γ), que é relacionada ao tempo de aprisionamento do elétron incidente no ambiente molecular [24].

Ressonâncias de forma podem surgir devido a barreira centrífuga $l(l+1)/r^2$, que é uma parcela do potencial efetivo da equação de Schrödinger para as componentes da expansão em onda parciais [24]

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + k^2 - U_{eff} \right] u_l(k, r) = 0 \quad (124)$$

onde

$$U_{eff} = U(r) + \frac{l(l+1)}{r^2} \quad (125)$$

e

$$u_l(k, r) = rR_l(k, r) \quad (126)$$

A barreira centrífuga é repulsiva e fica mais alta a medida que l aumenta, tornando a contribuição o potencial espalhador cada vez menor. A Figura 5 logo abaixo mostra a variação do potencial efetivo U_{eff} para um poço quadrado profundo. A análise mostra que quanto maior for o l mais difícil fica para a partícula incidente sentir o potencial espalhador. Para uma onda-s com $l=0$ na eq. (125), a partícula vê apenas o poço; quando $l>0$ a partícula enxerga um potencial efetivo que se modifica mostrando a seguinte situação: se a partícula estiver com energia E_1 , ela sente o potencial efetivo e é espalhada, caso a partícula se encontra com uma energia E_2 , esta sente o potencial repulsivo da barreira centrífuga podendo tunelar e ser capturada pela molécula e se desprender depois de um determinado tempo, gerando assim um estado virtual - não genuinamente ligado [24].

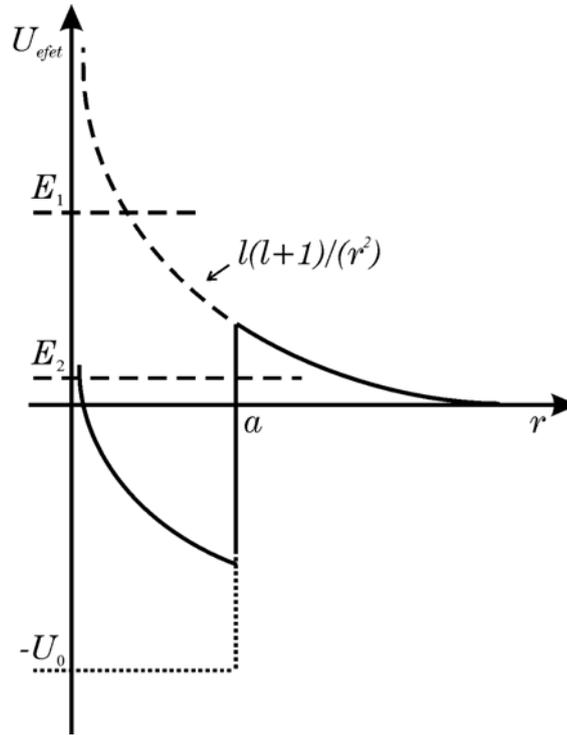


Fig. 5 – Potencial efetivo atuando na equação radial para $u_l(k, r) = rR_l(k, r)$. Linha sólida corresponde ao potencial efetivo eq. (125); linha tracejada corresponde a barreira de potencial centrífuga $l(l+1)/r^2$; linha pontilhada corresponde ao poço de potencial; a é a largura do poço e E é a energia da partícula incidente.

Na discussão abaixo mostraremos que nossos cálculos confirmam esta natureza do estado ressonante.

Para tanto, apresentamos na Fig. 6 nossos resultados para a SCI a baixas energias, comparando nossos resultados com os correspondentes resultados de Kaur e Baluja [20], que utilizaram o método da matriz- R em seus cálculos. Verificamos que os dois cálculos concordam razoavelmente sendo que se observa em ambos os dados uma pequena estrutura em torno de 1 eV, correspondente à ressonância observada por Benoit e Abouaf.

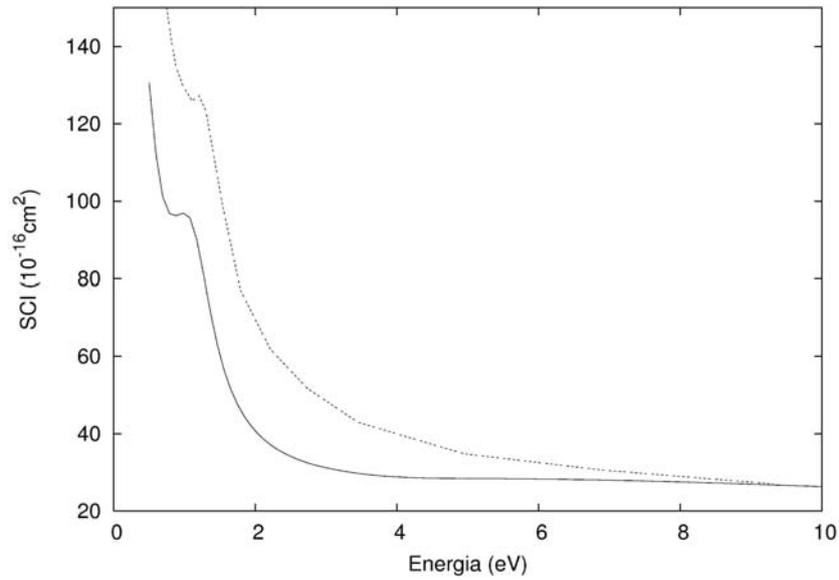


Fig. 6. SCI para baixas energias (intervalo de 0.1eV a 10eV). Linha cheia – nossos resultados, obtidos usando o Polyang-d; linha pontilhada – resultados teóricos de Kaur e Baluja [20].

Na Figura 7 abaixo nossos resultados para SCTM estão sendo comparados com resultados experimentais de Freitas *et al.* [21], que utilizaram o método variacional multicanal de Schwinger (SMC), e com os resultados teóricos de Kaur e Baluja [20], que utilizaram o método da matriz-R. Neste gráfico, o intervalo de energias do elétron incidente foi de 0.1 eV a 15 eV.

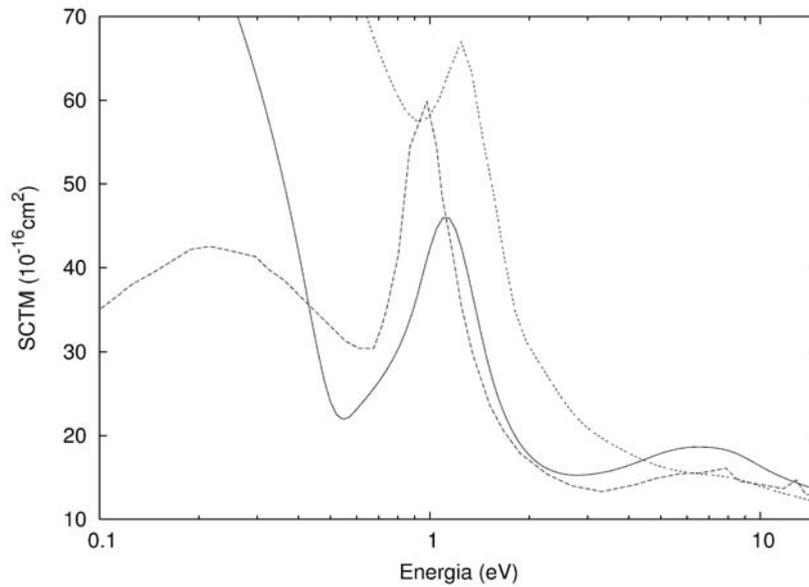


Fig. 7. SCTM para o espalhamento elástico e^-CH_2O . Linha cheia – nossos resultados, obtidos pelo Polyang-d; linha tracejada – resultados teóricos de Freitas *et al.* [21] obtidos pelo método variacional multicanal de Schwinger (SMC); linha pontilhada - resultados teóricos de Kaur e Baluja [20] obtidos pelo método de matriz-R.

Embora os valores de SCTM para os três cálculos mostrados na Fig 7 sejam muito discordantes para energias até 0,5 eV, nossos resultados aproximam-se bem dos resultados de Freitas *et al.* [21] para energias maiores. Os três métodos mostram um máximo em torno de 1 eV, que devem ser associados à presença da ressonância. Como esperado, este pico aparece mais pronunciado em cálculos de SCTM que nos de SCI, já que naqueles a forte contribuição das SCD nas direções próximas à direção do feixe incidente é eliminada. Um segundo máximo bastante largo, com pico centrado em torno de 7 eV, aparece em nossos resultados e nos de Freitas *et al.* [21], mas não nos de Kaur e Baluja [20].

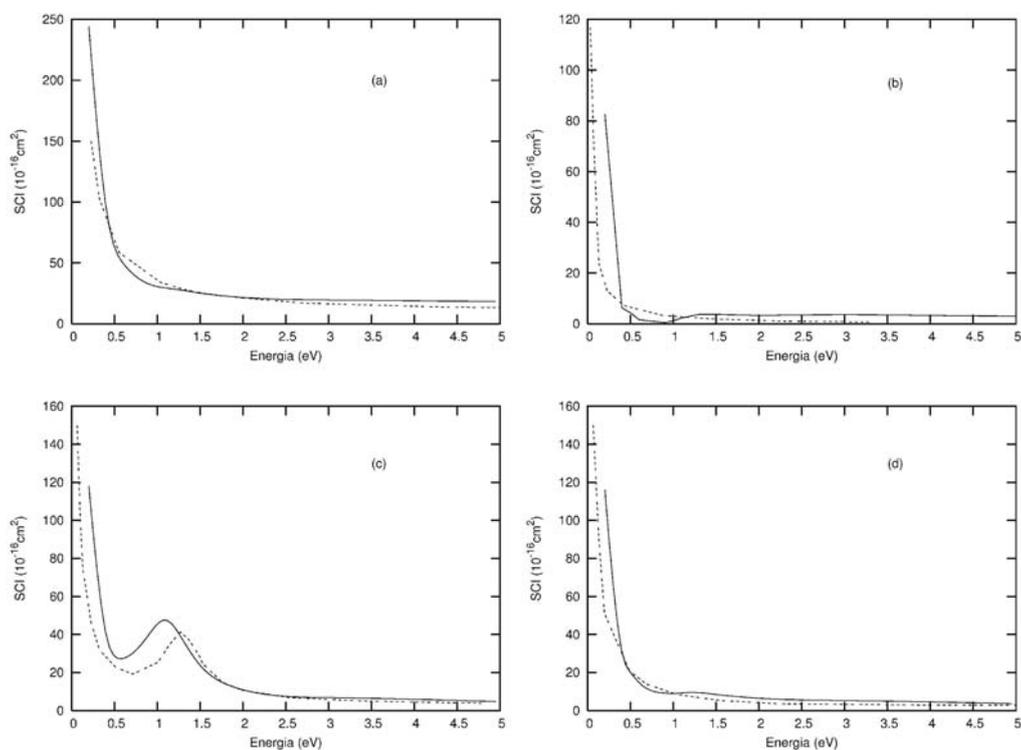


Fig. 8: SCI a canais parciais para espalhamento elástico $e^- - CH_2O$: (a) canal ka_1 ; (b) canal ka_2 ; (c) canal kb_1 ; (d) canal kb_2 . Linha cheia — nossos resultados usando o Polyang-d; linha pontilhada — resultados de Kaur e Baluja [20] usando o método da matriz-R.

Nas Figuras 8(a)-8(d) acima apresentamos gráficos de SCI, na faixa de 0,1 a 5 eV, para os diferentes canais do contínuo, ou seja, para as diferentes simetrias da função de onda do elétron de espalhamento. Em todas elas apresentamos nossos resultados e os correspondentes de Kaur e Baluja [20]. Em geral, os resultados obtidos por ambos os métodos concordam bastante bem entre si. É interessante notar que na Fig. 8(c), correspondente ao contínuo kb_1 , ambos os resultados apresentam um pico centrado em torno de 1 eV, o que permite assinalar a simetria 2B_1 à ressonância em questão.

Tal análise mostra que nossos resultados, obtidos pela utilização do pacote Polyang-d a baixas energias, são bem coerentes com os resultados experimentais e teóricos disponíveis na literatura.

7.2 Seções de choque diferenciais

Nas Figuras 9 a 13 abaixo mostramos os resultados para SCD elástica juntamente com os resultados obtidos por Kaur e Baluja [20], utilizando o método de matriz- R . Para ambos os cálculos foram utilizados apenas o potencial V_{SEP} e as energias utilizadas foram - 1 eV, 2 eV, 5 eV, 7 eV e 10 eV.

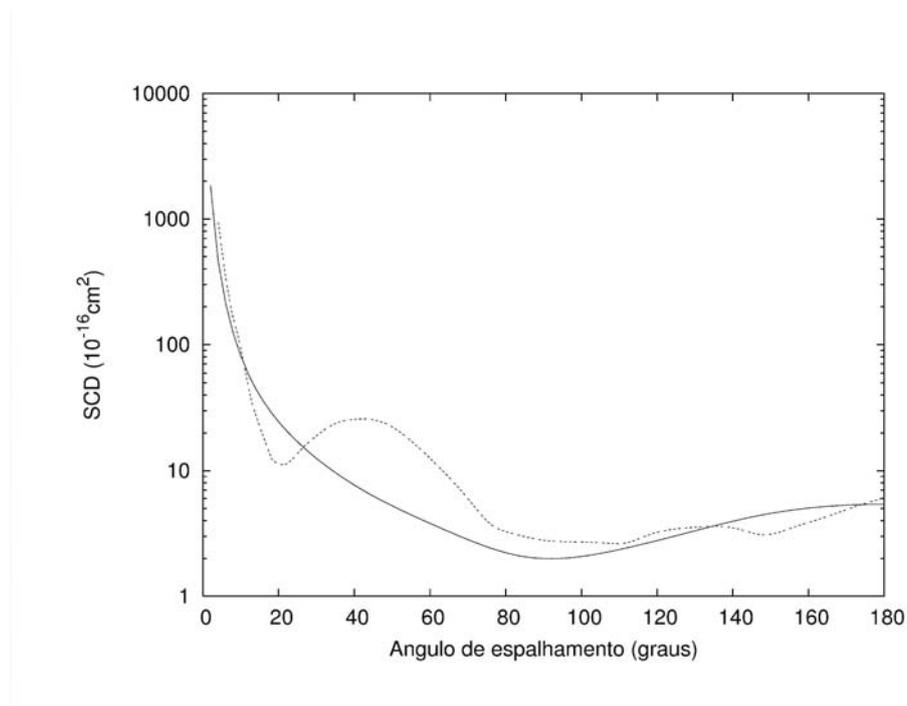


Fig. 9. SCD para o espalhamento elástico e^-CH_2O à energia de 1 eV. Linha cheia – nossos resultados calculados pelo Polyang-d sem a inclusão do potencial de absorção; linha pontilhada – resultados de Kaur e Baluja [20], usando o método da matriz- R sem a inclusão do potencial de absorção.

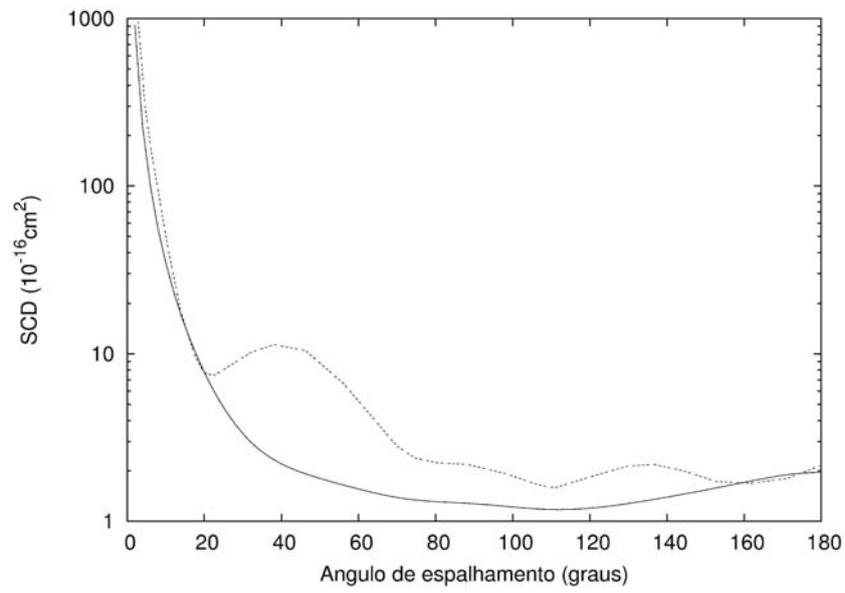


Fig. 10. O mesmo da Fig. 9, mas para energia de 2 eV.

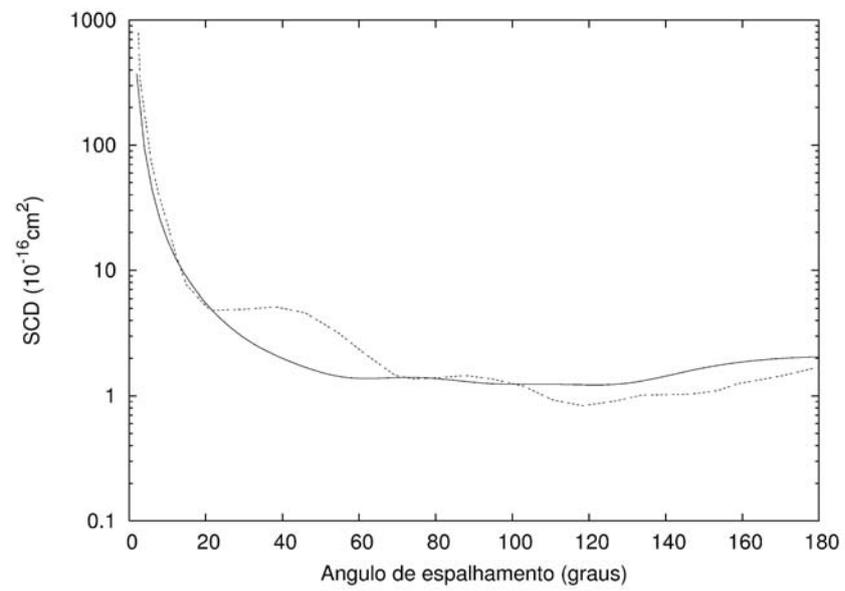


Fig. 11. O mesmo da Fig. 9, mas para energia de 5 eV.

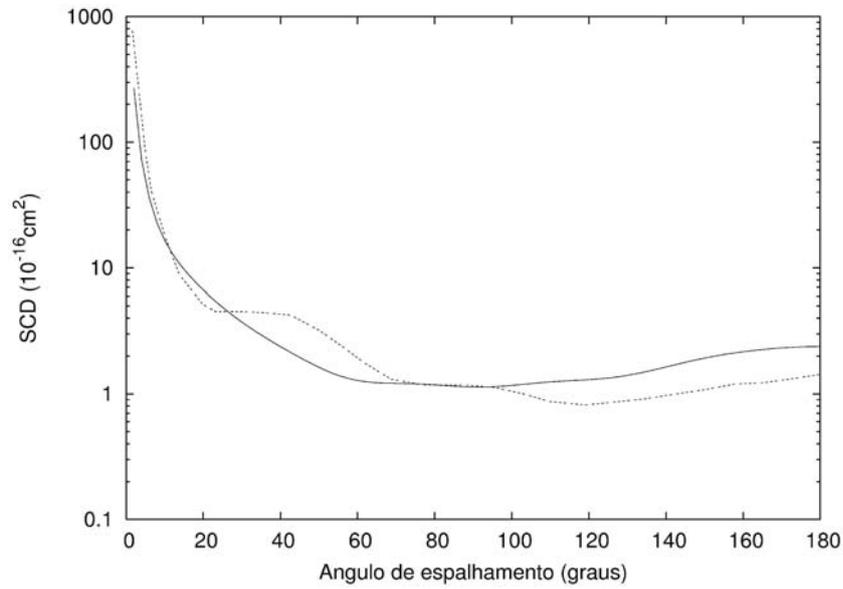


Fig. 12. O mesmo da Fig. 9, mas para energia de 7 eV.

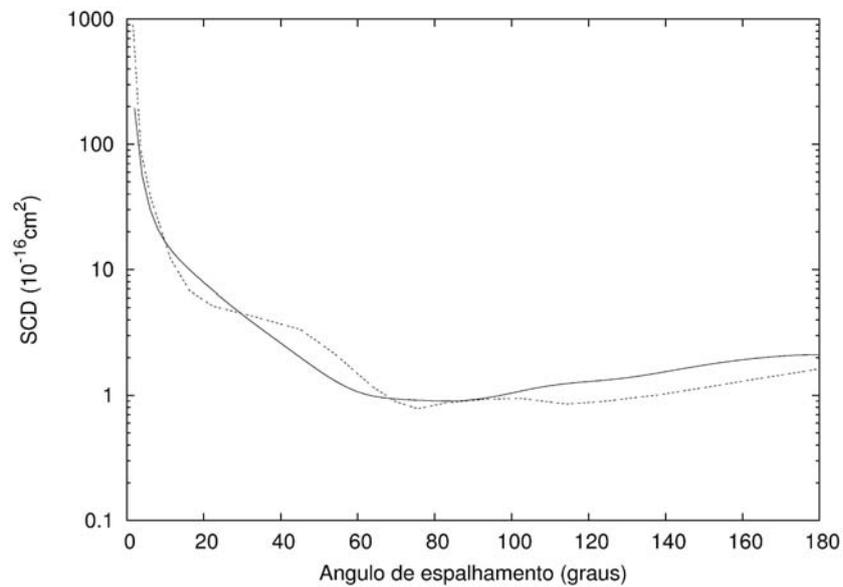


Fig. 13. O mesmo da Fig. 9, mas para energia de 10 eV.

Os resultados obtidos por Kaur e Baluja [20] também incluem o procedimento de complementação com Born. No artigo é especificado o número de l 's ($l_{\text{max}} = 4$) utilizado para a expansão de ondas parciais para as energias utilizadas. Devido às oscilações presentes

em seus dados, acredita-se que o número de l 's utilizados para a expansão da função de onda para o elétron de espalhamento possa estar abaixo do l ideal para então complementar com Born. Para ângulos de 0° a 20° e próximos de 180° o resultado para ambos os métodos, Polyang-d e matriz-R, concordam muito bem.

Nas Figuras de 16 a 19, mostramos nossos resultados para SCD elástica, obtidos usando o programa Polyang-d complementado com Born ambos com a inclusão e sem a inclusão do potencial de absorção, para as energias de 30 eV, 40 eV, 60 eV e 80 eV respectivamente. Nas mesmas figuras são apresentados os resultados para SCD elástica, sem os efeitos de absorção, de Sobrinho *et al.* [19] obtidos pelo método SVIM. Para as energias de 16 eV e 20 eV, Figs. 14 e 15 respectivamente, serão também apresentados os resultados obtidos por Kaur e Baluja [20]. Para a energia de 16 eV nossos cálculos mostraram que os efeitos de absorção são desprezíveis e apenas a curva sem absorção é mostrada. Já para a energia de 20 eV nossos resultados sem a inclusão do potencial de absorção estão muito próximos dos de Sobrinho *et al.* [19], em toda a região angular, e por isso foram omitidos da Fig.15, deixando-a mais clara.

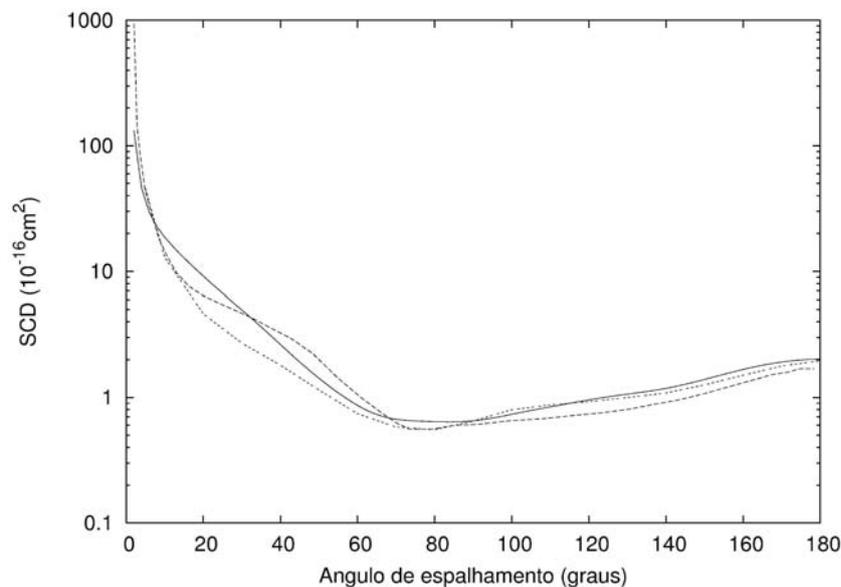


Fig. 14. SCD elástica para espalhamento e^-CH_2O à energia de 16 eV. Linha cheia – nossos resultados, calculados pelo Polyang-d; linha tracejada – resultados de Kaur e Baluja [20], calculados usando o método da matriz-R; linha pontilhada – resultados de Sobrinho *et al.* [19] usando o método SVIM. Todos os resultados foram obtidos utilizando-se apenas o potencial V_{SEP} .

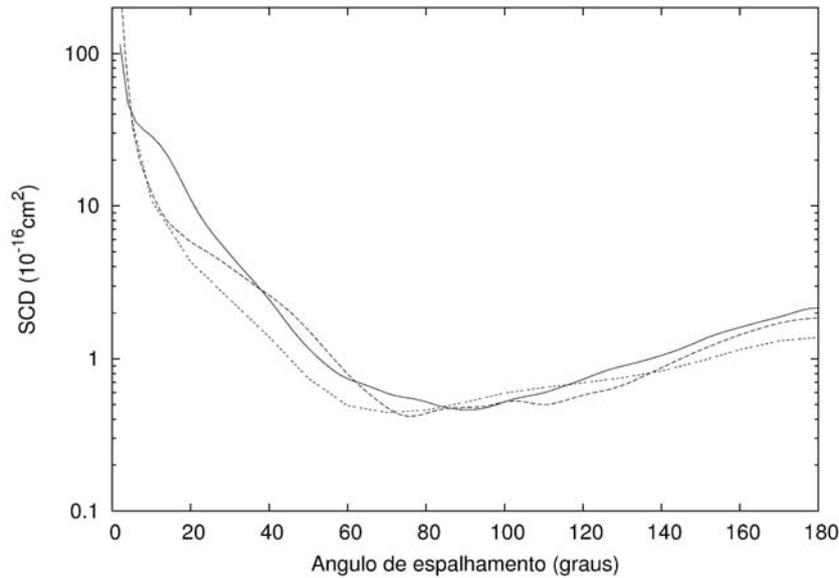


Fig. 15. SCD elástica para espalhamento e^- -CH₂O à energia de 20 eV. Linha cheia – nossos resultados com a inclusão do potencial de absorção calculado pelo Polyang-d; linha tracejada – resultados de Kaur e Baluja [20], calculados usando o método da matriz-R sem a inclusão do potencial de absorção; linha pontilhada – resultados de Sobrinho et al. [19] usando o método SVIM, sem a inclusão do potencial de absorção.

O número de componentes nas expansões de ondas parciais utilizado por Sobrinho *et al.* [19] para as energias de 16 eV a 80 eV corresponde a $l_{\max} = 12$ (para RI A_1) e $l_{\max} = 9$ (para as outras RI), enquanto que o número dessas componentes no trabalho de Kaur e Baluja [20] para energias de 16 eV e 20 eV corresponde a $l_{\max} = 4$. Os três métodos utilizados para descrever a SCD elástica estão bem coerentes para ângulos próximos de 0° e de 100° a 180°. As diferenças entre os valores das SCD em determinadas regiões dos vários gráficos podem ser devidas a estes diferentes parâmetros de truncamento.

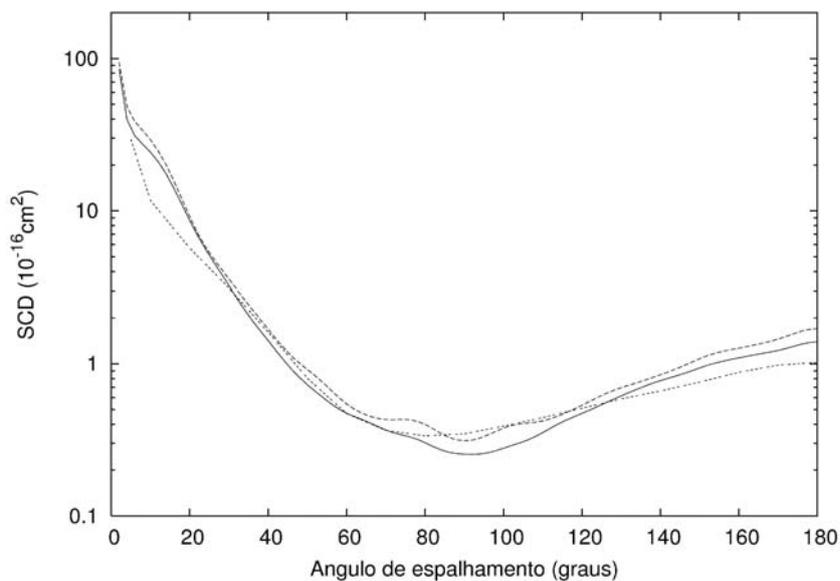


Fig. 16. SCD elástica para espalhamento e^- - CH_2O à energia de 30 eV. Linha cheia – nossos resultados, calculados pelo Polyang-d com a inclusão do potencial de absorção; linha tracejada – nossos resultados, calculados pelo Polyang-d sem a inclusão do potencial de absorção; linha pontilhada – resultados de Sobrinho et al. [19], calculados pelo método SVIM sem a inclusão do potencial de absorção.

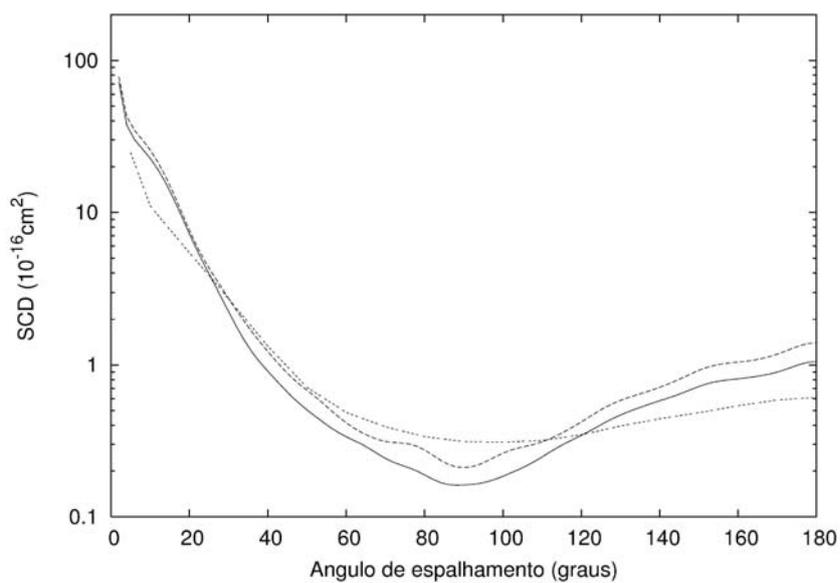


Fig. 17. O mesmo da Fig. 16, mas para energia de 40 eV.

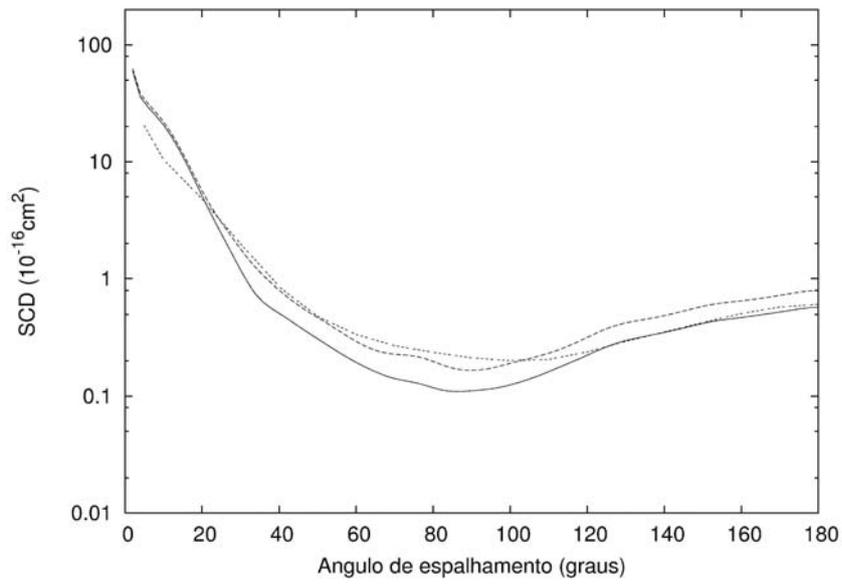


Fig. 18. O mesmo da Fig. 16, mas para energia de 60. eV.

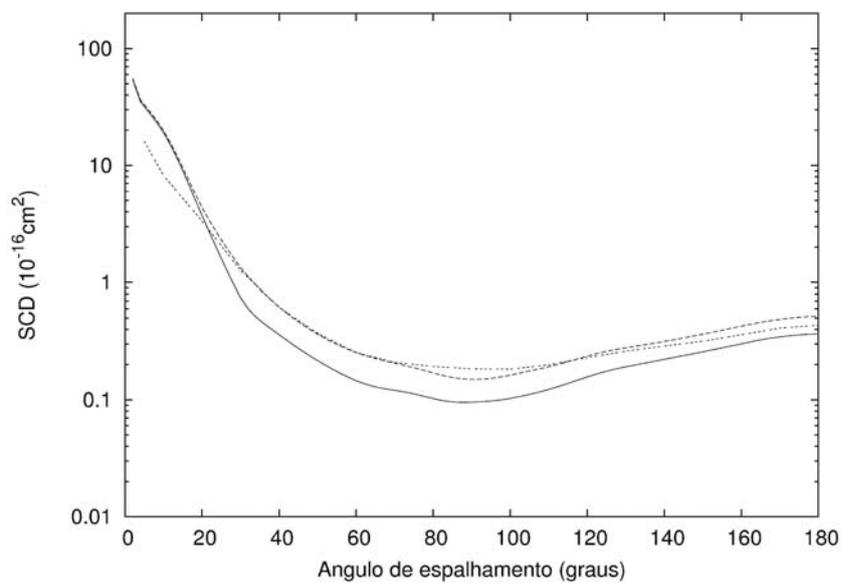


Fig. 19. O mesmo da Fig. 16, mas para energia de 80. eV.

Nas Figuras 20 a 25 logo abaixo, são apresentados apenas os resultados para SCD obtidos pelo programa Polyang-d (complementado com Born), calculadas com e sem a inclusão do potencial de absorção, para as energias de 100 eV, 150 eV, 200 eV, 300 eV, 400 eV e 500 eV respectivamente.

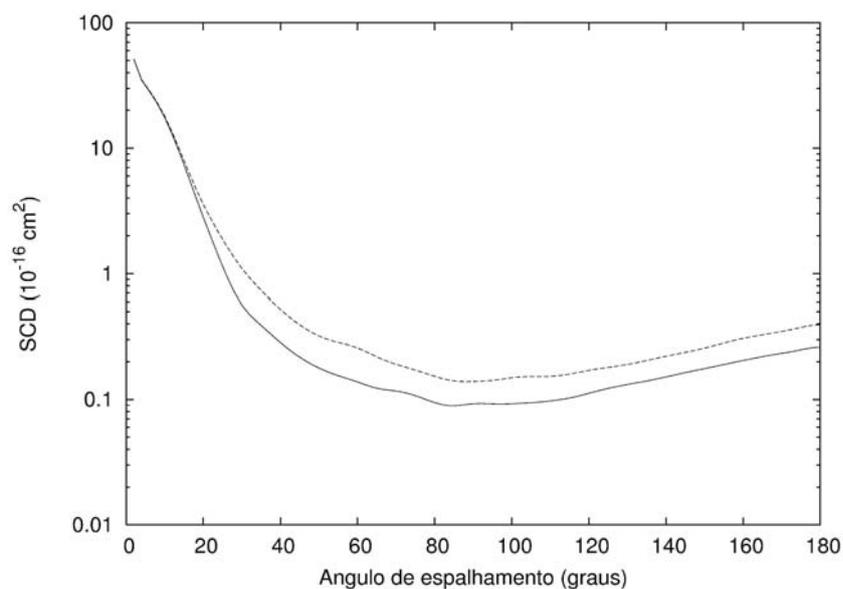


Fig. 20. SCD elástica para espalhamento e^-CH_2O à energia de 100 eV. Linha cheia – nossos resultados calculados pelo Polyang-d com a inclusão do potencial de absorção; linha tracejada – nossos resultados calculados pelo Polyang-d sem a inclusão do potencial de absorção.

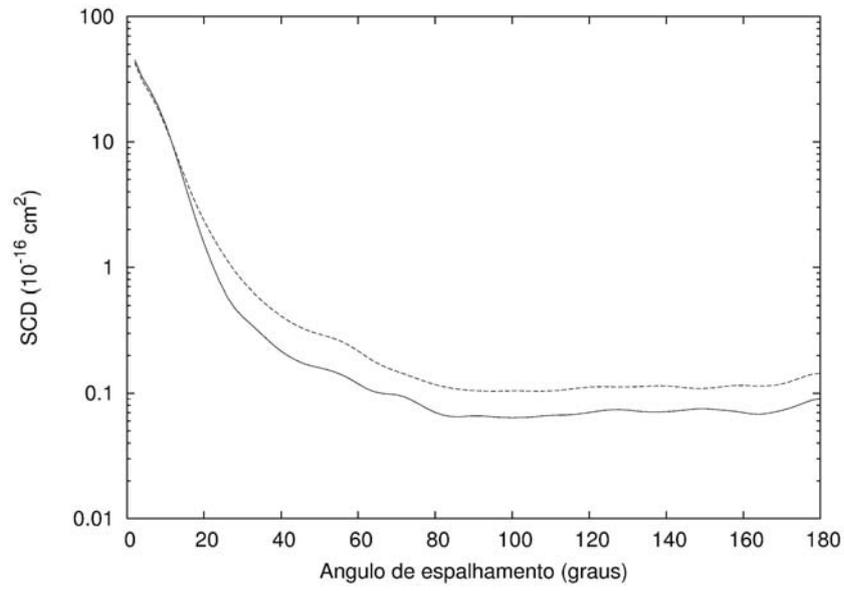


Fig. 21. O mesmo da Fig. 20, mas para energia de 150. eV.

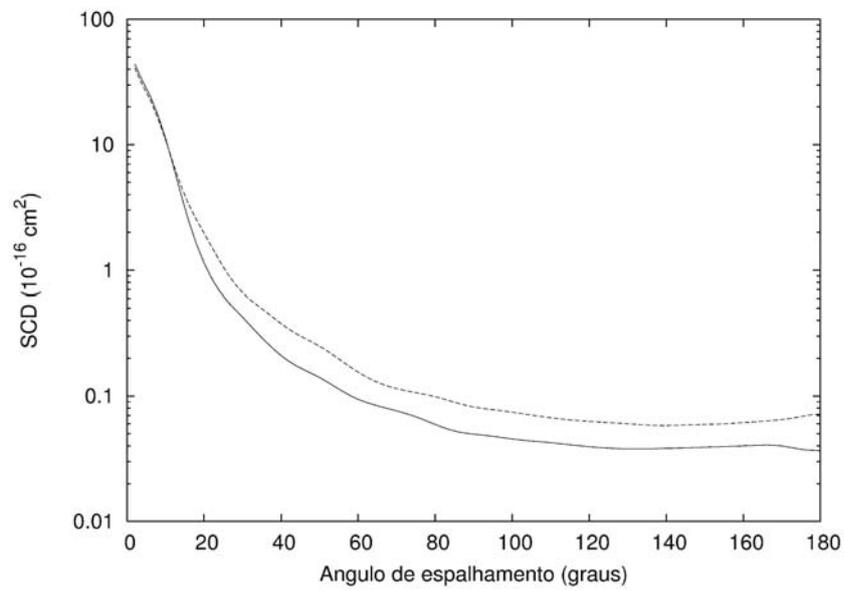


Fig. 22. O mesmo da Fig. 20, mas para energia de 200. eV.

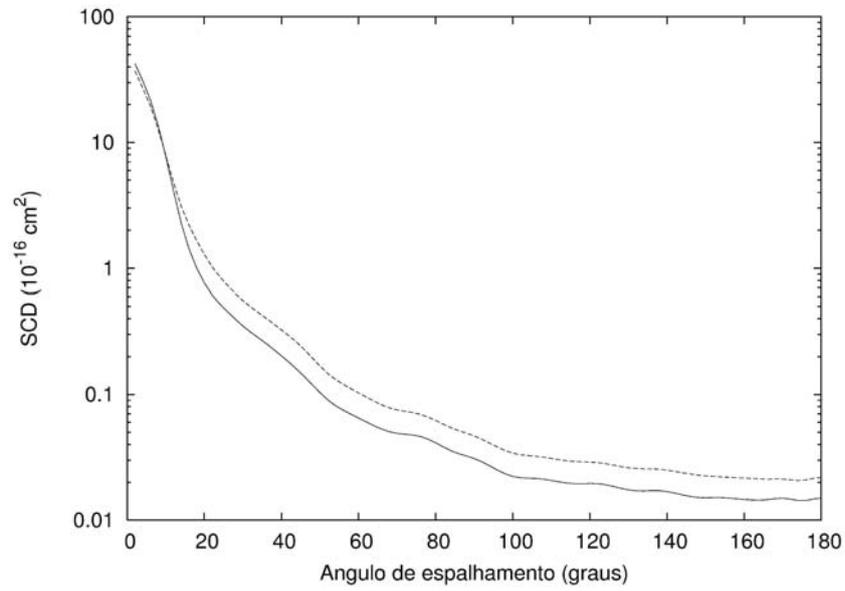


Fig. 23. O mesmo da Fig. 20, mas para energia de 300. eV.

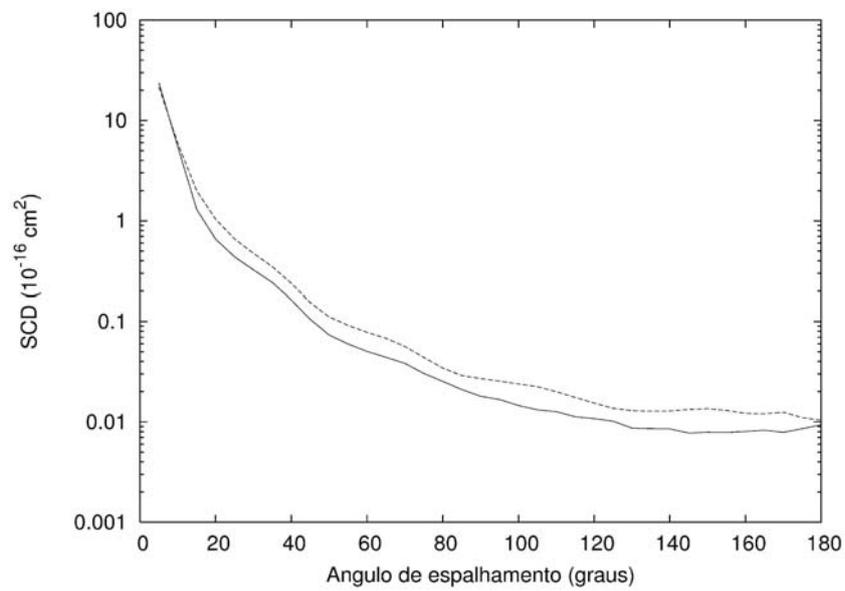


Fig. 24. O mesmo da Fig. 20, mas para energia de 400. eV.

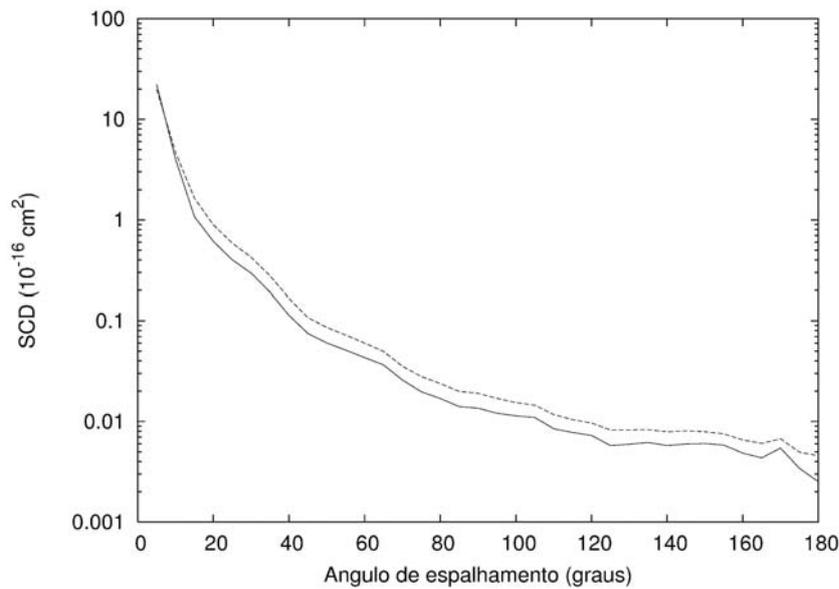


Fig. 25. O mesmo da Fig. 20, mas para energia de 500. eV.

Ao analisar as seções de choque de espalhamento elástico com e sem o potencial de absorção (Figs. 16 a 25) calculadas pelo programa Polyang-d, vemos que a curva que inclui o potencial de absorção fica consistentemente abaixo da curva sem absorção. Isto acontece porque, se os efeitos de absorção são incluídos haverá uma quantidade menor de elétrons que participam do processo elástico. Esta diferença é mais bem pronunciada com o aumento da energia do elétron incidente, para as quais a maior penetração faz com que a possibilidade do elétron interagir no interior da molécula através de outros canais que não o elástico seja maior. Este efeito, entretanto, tem um máximo na região entre 100 e 200 eV. A energias maiores, os efeitos de absorção tendem a diminuir devido ao menor tempo de interação projétil-alvo. As curvas da SCD elástica para todas as energias crescem fortemente para ângulos pequenos, devido ao momento de dipolo permanente da molécula. Para energia até 100 eV a curva de SCD elástica tem um mínimo entre os ângulos de 80° e 100° e volta a crescer suavemente para ângulos até 180°. Para energias acima de 150 eV a curva da SCD elástica diminui consistentemente para ângulos próximos de 180°, refletindo uma menor probabilidade do elétron ser retroespalhado.

7.3 Seções de choque integrais

As figuras 26, 27, e 29 são os resultados obtidos para a SCI, SCT e SCAT respectivamente. A SCI é obtida pela eq. (6), enquanto que a SCT é obtida a partir do teorema óptico, eq. (21).

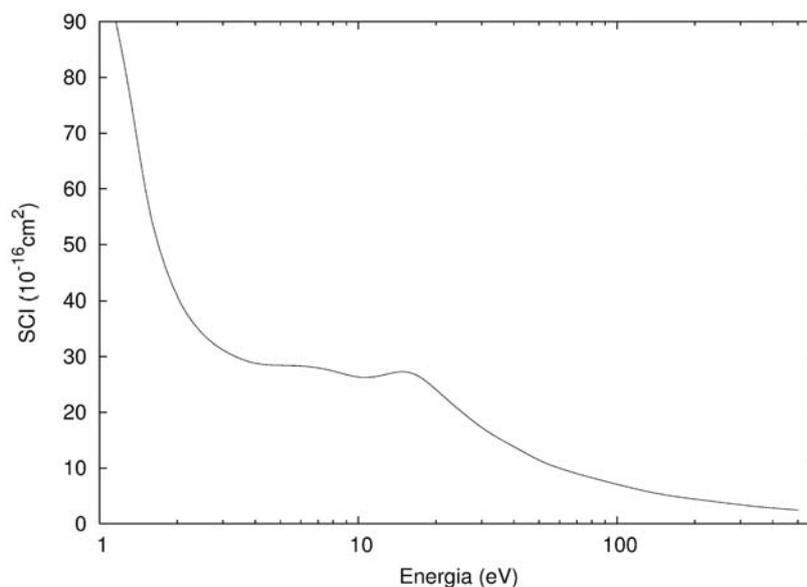


Fig. 26. SCI para o espalhamento elástico e^- -CH₂O. Linha cheia – nossos resultados usando o Polyang-d com a inclusão do potencial de absorção.

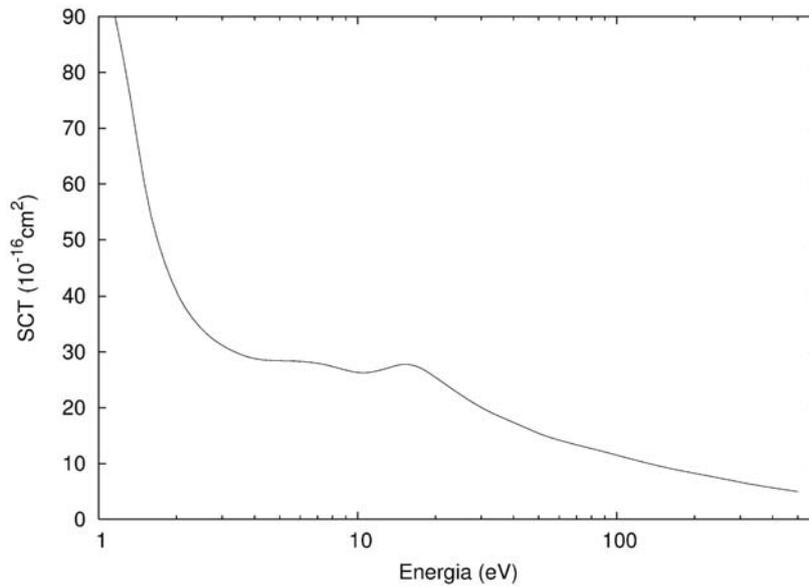


Fig. 27. SCT para o espalhamento elástico e^-CH_2O . Linha cheia – nossos resultados usando o Polyang-d com a inclusão do potencial de absorção.

A Figura 27 mostra os resultados para a SCT. Como já dito, estes valores são obtidos a partir do teorema óptico, e levam em conta todos os efeitos de absorção que possam ocorrer dentro do ambiente molecular. Os resultados da SCT quando comparados com os resultados da SCI (Fig. 26) para energias abaixo de 15 eV devem se sobrepor, mostrando que para estas energias não se tem efeitos de absorção. Já para energias acima de 15 eV a SCT deve ficar maior do que a SCI pois esta ultima só leva em conta o espalhamento elástico enquanto a SCT leva em conta todos os canais. Ambas as análises são observadas na Fig. 28, logo abaixo, que foi construída sobrepondo os resultados da SCT e a SCI para enfatizar a diferença que surge devido os efeitos de absorção.

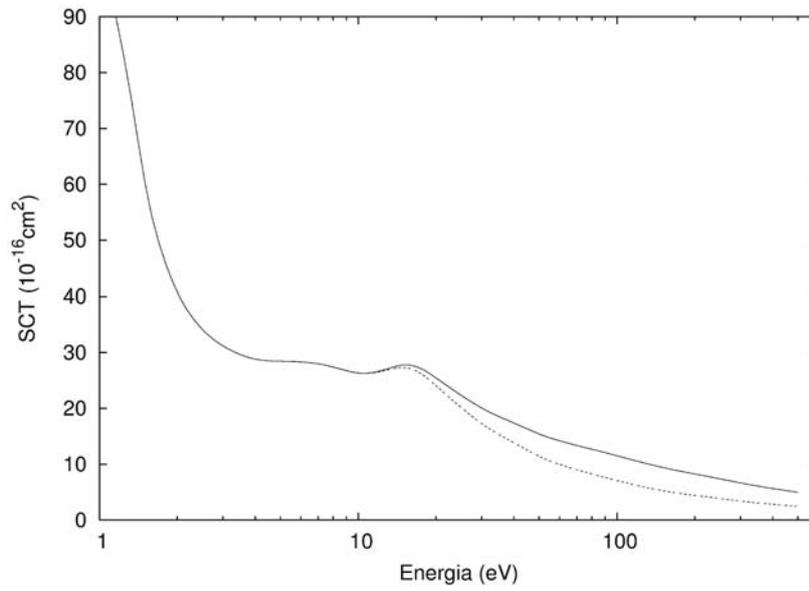


Fig. 28. Sobreposição dos resultados da SCT e da SCI. Linha cheia - SCT calculado pelo Polyang-d; linha pontilhada - SCI para o espalhamento elástico e^- -CH₂O calculado pelo Polyang-d.

A Figura 29 mostra a SCAT que é obtida fazendo a diferença entre SCT e a SCI. Junto com os resultados obtidos para SCAT pelo Polyang-d, também foram incluídos os resultados da seção de choque de ionização total (SCIT) para a molécula de formaldeído. Os resultados da SCIT foram obtidos no site do National Institute of Standards - NIST [29].

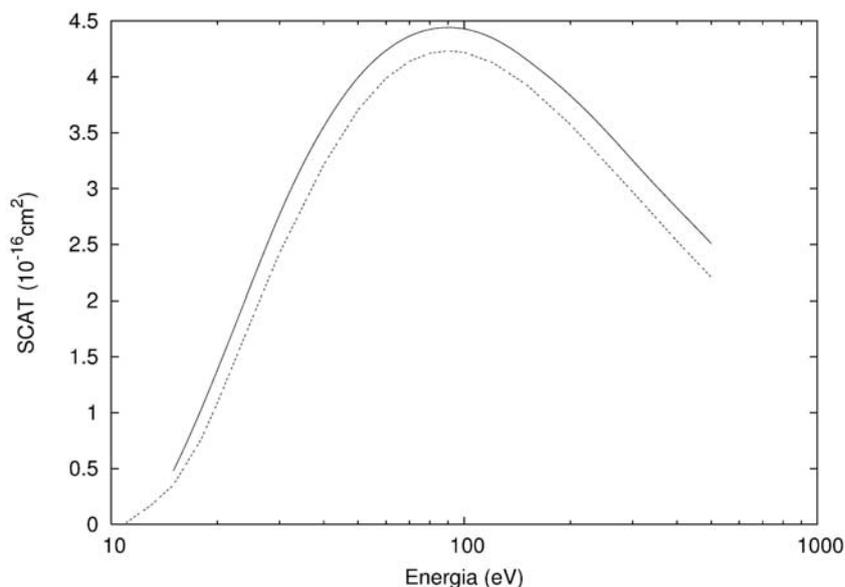


Fig. 29. Linha cheia – nossos resultados de SCAT para o espalhamento e^-CH_2O , calculada pelo Polyang-d com a inclusão do potencial de absorção; linha pontilhada – SCIT para o espalhamento de e^-CH_2O calculadas no NIST [29], usando o método do encontro binário de Bethe (BEB).

Como dito anteriormente, o resultado da SCAT é obtidos a partir da diferença da SCT pela SCI. O resultado indica o número de partículas que deixaram de participar do canal elástico. Observa-se no gráfico que os valores aumentam (isto é, o número de partículas que deixam de participar do canal elástico aumentam) com o aumento da energia, chegando a um limite em torno de 90 eV no qual começa a diminuir. A partir de uma determinada energia há uma probabilidade de todos os possíveis canais de absorção estarem abertos. Para energia, por exemplo, de 30 eV (Fig.16) pode-se pensar que o canal predominante é o de excitação, pois há possibilidade de varias colisões deste elétron incidente no ambiente molecular antes de ser espalhado, mas também a probabilidade de ionização, pois o elétron incidente tem energia suficiente para abrir este canal, mas com pequena possibilidade. Em torno de 90 eV a probabilidade de ionização é muito maior do que a probabilidade de excitação, mas apesar de a probabilidade de excitação ser pequena, ela ainda acontece. Com valores maiores do que 90

eV continuamos a ter uma probabilidade de todos os canais de absorção, mas há predomínio do canal de ionização. Fazendo a soma (de probabilidades) de todos os canais individualmente para todas as energias para qual o trabalho esta sendo analisado, percebe-se que a curva (Fig. 29) começa a cair em torno de 90 eV mostrando uma proporção muito maior de ionização, isto é, a partir desta energia o número de partículas que não participam do canal elástico começa a diminuir. Neste mesmo gráfico são colocados os resultados da SCIT obtido no NIST [29]. Estes dados são apenas para o canal de ionização, isto é, não levam em conta os outros possíveis canais de absorção. Desta forma a curva gerada pela SCIT deve ficar abaixo da curva gerado pela SCAT. Concluindo, temos que a fração de partículas espalhadas em relação ao número de elétrons incidente (coeficiente de transmissão) para a SCIT deve ser menor quando comparadas com a SCAT, para um mesmo ângulo θ .

Tabela 2 – Nossos resultados de SCT, SCAT, SCI e SCTM (em 10^{-16} cm^2) para espalhamento e^- -CH₂O. Dados para SCIT (em 10^{-16} cm^2) foram obtidos no NIST pelo método BEB [29].

Lmax	E (eV)	SCT_{(Born)*}	SCAT_(TCS - ICS)	SCIT_(NIST)	SCI_{(Born)*}	SCTM_{(Born)*}	Espalh.
4	0.2				350,4861	81,8696	s/ abs
6	0.4				198,1355	42,0290	s/ abs
6	0.5				130,6109	24,0190	s/ abs
6	0.6				111,6238	23,1166	s/ abs
6	0.9				96,3425	35,6390	s/ abs
6	1				96,8667	42,3006	s/ abs
6	1.01				96,8393	42,8636	s/ abs
6	1.05				96,3697	44,7426	s/ abs
6	1.09				95,1732	45,8754	s/ abs
6	1.1				94,7436	46,0252	s/ abs
6	1.3				77,7896	39,4347	s/ abs
6	1.5				60,1870	28,6683	s/ abs
6	1.7				49,4214	22,1484	s/ abs
6	2				40,6783	17,6477	s/ abs
6	2.3				36,0806	15,9309	s/ abs
6	2.7				32,6693	15,2868	s/ abs
6	3				31,1885	15,3305	s/ abs
8	5				28,4296	17,86771	s/ abs
8	7				27,9774	18,60388	s/ abs
8	10				26,3169	17,05910	s/ abs
	10.81			0,000			
22	15	27,7890	0,4810	0,353	27,3086	13,4988	c/ abs
18	20	25,4313	1,3853	1,090	24,0459	11,5460	c/ abs
18	30	20,0504	2,7691	2,429	17,2813	7,5728	c/ abs
18	40	17,3683	3,5549	3,215	13,8134	5,5055	c/ abs
18	50	15,4016	3,9942	3,705	11,4073	4,2555	c/ abs
18	60	14,1865	4,2354	3,987	9,9511	3,3959	c/ abs
18	80	12,6733	4,4253	4,212	8,2480	2,3551	c/ abs
18	100	11,5040	4,4294	4,218	7,0746	1,7903	c/ abs
25	150	9,4106	4,1551	3,931	5,2555	1,0623	c/ abs
25	200	8,2456	3,8305	3,572	4,4152	0,7243	c/ abs
25	300	6,6487	3,2505	2,968	3,3982	0,4248	c/ abs
25	400	5,6396	2,8268	2,530	2,8128	0,2860	c/ abs
28	500	4,9566	2,5080	2,207	2,4486	0,2159	c/ abs

*Resultados obtidos pelo Polyang-d a partir da complementação com Born.

Conclusões e perspectivas

Este trabalho teve como objetivo calcular e analisar os efeitos de absorção, sobre um único canal (elástico), para espalhamento de elétrons por moléculas de formaldeído (e^- -CH₂O). O intervalo de energia estudado foi de 15eV a 500eV, visto que para energias menores tais efeitos são desprezíveis. Nossos resultados mostram que nesta faixa de energia tais efeitos são muito importantes. Nossos cálculos mostram que a inclusão do potencial de absorção não altera os valores das diversas secções de choque a energias abaixo deste limiar (cerca de 15 eV), mas determina uma redução dos valores de SCD que chega a cerca de 50%, na faixa de energias entre 100 e 200 eV e é um pouco menor para energias acima destas.

Foram calculadas SCD, SCI, SCT, SCAT e SCTM num intervalo mais amplo, de 0,2 a 500 eV, o que nos permitiu observar que os resultados obtidos com o pacote computacional Polyang-d estavam, em geral, em bom acordo com resultados teóricos e experimentais disponíveis na literatura.

Estes são os primeiros relatos para espalhamento de e^- -CH₂O utilizando efeitos de absorção. Apesar de não termos encontrado na literatura nenhum resultado experimental nesta faixa de energia, bem como nenhum cálculo que incluía tais efeitos, nossos resultados a baixas energias mostram a confiabilidade de nosso estudo. Em particular a boa caracterização para a ressonância ²B₁ fornecida pelo nosso estudo aponta nesta direção. Podemos ainda lembrar que a boa concordância entre nossos resultados de SCAT com os correspondentes resultados de SCIT de reforçam a acurácia de nossos cálculos para o tratamento dos efeitos de absorção.

A perspectiva para um trabalho futuro, que é também uma proposta para doutorado, é a utilização do mesmo método em espalhamento de elétrons por moléculas maiores e por aglomerados (“clusters”), como os complexos H₂O-CH₂O estudados por Freitas *et al.* [21], bem como outros aglomerados. Com isso esperamos poder expandir os horizontes de nossa formação científica, relativamente aos já adquiridos neste trabalho de mestrado.

Referências bibliográficas

- [1] Shoolery J.N. and Sharbaugh A.H.; Phys. Rev. **82**, (1951) 95
- [2] <http://www.oxidial.com.ar>
- [3] <http://www.sulana.com.br>
- [4] Snyder L.E., Buhl D., Zuckermann B., and Palmer P.; Phys. Rev. Lett. **22**, (1969) 679
- [5] Weiss M.J., Kuyatt C.E., and Mielczarek S.; J. Chem. Phys. Lett. **54**, (1971) 4147
- [6] Chutjian A.; J. Chem. Phys. Lett. A **61**, (1974) 4276
- [7] Burrow P.D. and Machejda J.A.; Chem. Phys. Lett. **42**, (1976) 223
- [8] Benoit C. and Abouaf R.; Chem. Phys. Lett. **123**, (1986) 134
- [9] Van Veen E.H., Van Dijk W.L., and Brongersma H.H.; Chem. Phys. **16**, (1976) 337
- [10] Dunning T.H. and McKoy V.; J. Chem. Phys. **48**, (1968) 5263
- [11] Whitten J.L. and Hackmeyer M.; J. Chem. Phys. **51**, (1969) 5584
- [12] Peyerimhoff S.D., Buenker R.J., Kammer W.E., and Hsu H.; Chem. Phys. Lett. **8**, (1971) 129
- [13] Yeager D.L. and McKoy V.; J. Chem. Phys. **60**, (1974) 2714
- [14] Langhoff P.W., Orel A.E., Rescigno T.N., and McKoy B.V.; J. Chem. Phys. **69**, (1978) 4689
- [15] Rescigno T.N., McCurdy C.W., and Schneider B.I.; Physical Review Letter **63**, (1989) 248
- [16] Rescigno T.N., Lengsfeld III B.H., and McCurdy C.W.; Phys. Rev. A **41**, (1990) 2462
- [17] Schneider B.I., Rescigno T.N., and McCurdy C.W.; Phys. Rev. A **42**, (1990) 3132
- [18] Mahalakshmi S. and Mishra M.K.; Chem. Phys. Lett. **296**, (1998) 43
- [19] Sobrinho A.A., Machado L.E., Michelin S.E., Mu-Tao L., and Brescansin L.M.; J. Mol. Struct. (Theochem) **539**, (2001) 65
- [20] Kaur S. and Baluja K.L.; J. Phys. B **38**, (2005) 3917
- [21] Freitas T.C., Lima M.A.P., Canuto S., and Bettega M.H.F.; Phys. Rev. A **80**, (2009) 062710
- [22] de Souza G.L.C., Lee M.T., Sanches I.P., Rawat P., Iga I., dos Santos A.S., Machado L.E., Sugohara R.T., Brescansin L.M., Homem M.G.P., and Lucchese R.R.; Phys. Rev. A **82**, (2010) 012709

- [23] Rawat P., Homem M.G.P., Sugohara R.T., Sanches I.P., Iga I., de Souza G.L.C., dos Santos A.S., Lucchese R.R., Machado L.E., Brescansin L.M., and Lee M.T.; *J. Phys. B* **43**, (2010) 225202
- [24] Joachain C.J.; *Quantum Collision Theory*, 3^o ed., (North-Holland Physics Publishing, Amsterdam, 1983)
- [25] Levine I.N.; *Quantum Chemistry*, 3^o ed., (Allyn and Bacon, Newton, 1983)
- [26] Bunge A.V.; *Introdução à química quântica*, (Edgar Blücher, São Paulo, 1977)
- [27] Foster J.M. and Boys S.F.; *Rev. Mod. Phys.* **32**, (1960) 303
- [28] Schaefer III H.F.; *The Electronic Structure of Atoms and Molecules*, (Addison-Wesley, Reading, 1972).
- [29] NIST - National Institute of Standards and Technology,
<http://physics.nist.gov/PhysRefData/Ionization/molTable.html>
- [30] Burke P.G., Chandra N., and Gianturco F.A.; *J. Phys. B* **5**, (1972) 2212
- [31] Bransden B.H. and Joachain C.J.; *Physics of Atoms and Molecules*; 1^o ed. Prentice Hall
- [32] Perdew J.P., Zunger A.; *Phys. Rev. B* **23**, (1981) 5048
- [33] Lee M.T., Iga I., Machado L.E., Brescansin L.M., y Castro E.A., Sanches I.P., and de Souza G.L.C.; *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* **155**, (2007) 14
- [34] Hara S.; *J. Phys. Soc. Japan.* **22**, (1967) 710
- [35] Gianturco F.A., Lucchese R.R., and Sanna N.; *J. Chem. Phys.* **102**, (1995) 5743
- [36] Fliflet A.W., Mckoy V.; *Phys. Rev. A* **21**, (1980) 1863
- [37] Edmonds A.R.; *Angular Momentum in Quantum Mechanics*, (Princeton, New Jersey, 1960
- [38] Brescansin L.M., Machado L.E., Lee M.T., Cho H. and Park Y.S.; *J. Phys. B* **41**, (2008) 185201
- [39] Staszewska G., Schwenke D.W., and Truhlar D.G.; *Phys. Rev. A* **29**, (1984) 3078.
- [40] Padiál N.T., Norcross D.W.; *Phys. Rev. A* **29**, (1984) 1742
- [41] Souza M.A.M.; *Lat. Am. J. Phys. Educ.* **4**, (2010) 251
- [42] McCarthy I.E., Noble C.J., Phillips A., and Turnbull A.D.; *Phys. Rev. A* **15**, (1977) 2173
- [43] Staszewska G., Schwenke D.W., Thirumalai D., and Truhlar D.G.; *J. Phys. B* **16**, (1983) L281
- [44] Staszewska G., Schwenke D.W., Thirumalai D., and Truhlar D.G.; *J. Phys. Rev. A* **28**, (1983) 2740
- [45] Iga I., Lee M.T., Homem M.G.P., Machado L.E., and Brescansin L.M.; *Phys. Rev. A* **61**, (2000) 022708

- [46] Lee M.T., Iga I., Bescansin L.M.; Machado L.E., and Machado F.B.C.; J. Mol. Struct. (Theochem) **585**, (2002) 181
- [47] Bescansin L.M., Rawat P., Iga I., Homem M.G.P., Lee M.T., and Machado L.E.; J. Phys. B **37**, (2004) 471
- [48] Lee M.T., Iga I., Machado L.E., Bescansin L.M., y Castro E.A., and de Souza G.L.C.; Phys. Rev. A **74**, (2006) 052716
- [49] Cho H., Park Y.S., y Castro E.A., de Souza G.L.C., Iga I., Machado L.E., Bescansin L.M., and Lee M.T.; J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **41**, (2008) 045203
- [50] Lee M.T., Iga I., Machado L.E., and Bescansin L.M.; Phys. Rev. A **80**, (2009) 022706
- [51] Bescansin L.M., Iga I., Machado L.E., Michelin S.E., and Lee M.T.; Phys. Rev. A **81**, (2010) 012709
- [52] Machado L.E., Sugohara R.T., dos Santos A.S., Lee M.T., Iga I., de Souza G.L.C., Homem M.G.P., Michelin S.E. e Bescansin L.M.; Phys. Rev. A **84**, (2011) 032709
- [53] Raj D. e Tomar S.; J. Phys. B **30**, (1997) 1989
- [54] Orient O.J., Iga I. e Srivastava S.K.; J. Chem. Phys. **77**, (1982) 3523
- [55] dos Santos A.S., Machado L.E., Lee M.T., Bescansin L.M., and Lucchese R.R.; Chem. Phys. **385**, (2009) 96