

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

**MODELO DO POTENCIAL ÓTICO COMPLEXO PARA
ESTUDO DE ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS POR
MOLÉCULAS E RADICAIS LIVRES**

Elisangela Aparecida y Castro

Orientador: Prof. Dr. Lee Mu Tao

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação
em Física da Universidade Federal de São Carlos
como parte dos requisitos para a obtenção do
título de Doutor em Física

São Carlos
Abril, 2008

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

C355mp

Castro, Elisangela Aparecida y.

Modelo do potencial ótico complexo para estudo de espalhamento de elétrons por moléculas e radicais livres / Elisangela Aparecida y Castro. -- São Carlos : UFSCar, 2008.

117 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2008.

1. Espalhamento de elétrons. 2. Seções de choque. 3. Método de Schwinger. 4. Potencial ótico complexo. I. Título.

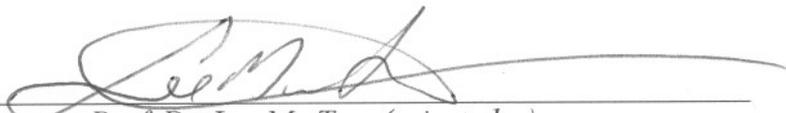
CDD: 539.758 (20^a)

ELISANGELA APARECIDA Y CASTRO

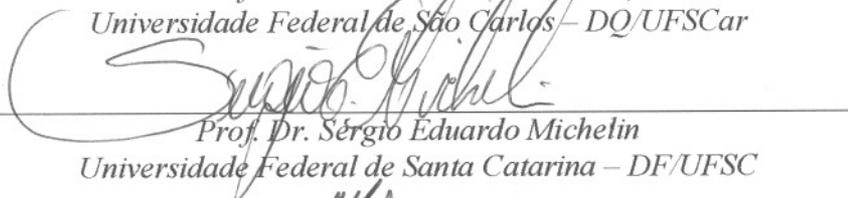
**Tese de Doutorado submetida à
Coordenação do Programa de Pós-
Graduação em Física, da Universidade
Federal de São Carlos, como requisito
parcial para a obtenção do título de
Doutor em Ciências - Física.**

Aprovada em 11/04/2008.

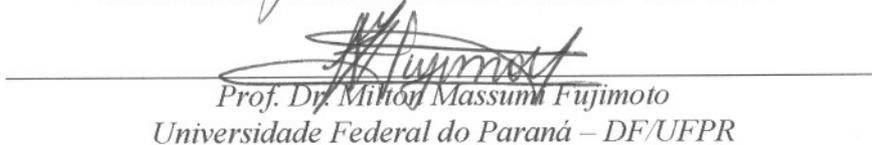
BANCA EXAMINADORA



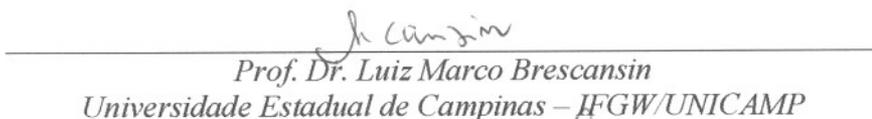
Prof. Dr. Lee My Tao (orientador)
Universidade Federal de São Carlos – DQ/UFSCar



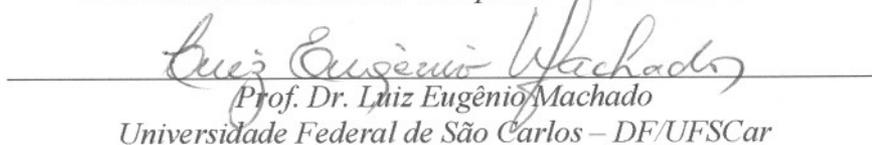
Prof. Dr. Sérgio Eduardo Michelin
Universidade Federal de Santa Catarina – DF/UFSC



Prof. Dr. Milton Massumi Fujimoto
Universidade Federal do Paraná – DF/UFPR



Prof. Dr. Luiz Marco Brescansin
Universidade Estadual de Campinas – IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. Luiz Eugênio Machado
Universidade Federal de São Carlos – DF/UFSCar

DEDICO ESTE TRABALHO A MINHA MÃE,
ESNNE, E AO FÁBIO.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Lee Mu Tao pela orientação e confiança, desde o meu ingresso nesta Universidade.

Aos Profs. Drs. Sérgio Eduardo Michelin, Milton M. Fujimoto, Luiz M. Brescansin e Luiz E. Machado por terem aceitado participar deste momento contribuindo com suas valiosas críticas e sugestões.

Aos meus amigos Chiquito, Alexandre, Edgar os quais fizeram da minha vida no Departamento de Física e na cidade de São Carlos um pouco melhor. Aos amigos e colegas do departamento, pela amizade durante esse período.

A todos aqueles que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização desse trabalho.

Aos colegas do laboratório de espalhamento, Profa. Dr. Ione, Ivana, Renato e Gabriel.

A minha família, especialmente a minha mãe, que mesmo de longo sempre me apoiou.

Ao Fábio pelo amor e carinho.

Às agências governamentais, FAPESP e CNPq, pelo apoio financeiro.

Resumo

Neste trabalho, realizamos uma pesquisa visando o melhor entendimento do papel do potencial de absorção envolvido na dinâmica de interação de elétrons-átomos (-moléculas), e a obtenção de um modelo de potencial que melhor representa os efeitos de absorção, nas faixas de energia intermediária e alta. Idealmente, este potencial deve ser livre de parâmetros ajustáveis e ser capaz de reproduzir, não somente as seções de choque diferenciais (SCD), integrais (SCI) e transferência de momento (SCTM) dos espalhamentos elásticos, mas também as seções de choque total (SCT) e absorção total (SCAT) numa ampla faixa de energia incidente. Fizemos uma revisão detalhada sobre os modelos de potencial de absorção existentes na literatura, tais como, o modelo chamado de “*Quasi-Free Scattering Model*” (QFSM) proposto por Staszewska e col. [37], e também, o modelo QFSM modificado por Blanco e Garcia [41]. Iniciamos um estudo comparativo, utilizando estes potenciais, através do cálculo de diversas seções de choques do espalhamento de elétrons por um grupo de átomos e moléculas, que apresentam na literatura dados experimentais abundantes, tais como Ar, N₂, C₂H₂ e H₂O. Este estudo nos permitiu avaliar as virtudes e defeitos destes modelos. Com base nestes estudos propomos uma modificação no modelo de potencial de absorção, versão 3, proposto por Staszewska e col., baseada nas aproximações *quasi-free* e *binary-encounter* para gerar um potencial que melhor represente a dinâmica de interação elétron-alvo. Em nosso modelo é proposto um fator de escala empírico para corrigir a distorção do potencial de absorção causado pela aproximação *free-electron-gas*. Este fator usa dois parâmetros que são independentes do alvo e da energia incidente, portanto pode ser utilizado um grande número de alvos. Utilizamos este potencial para cálculos de seções de choque de espalhamento de elétrons para diversos átomos, moléculas e radicais, para energias incidentes de 10 - 1000 eV. O método variacional de Schwinger iterativo (MVSI) combinado com o método de ondas distorcidas (MOD) são utilizados para resolver as equações de espalhamento. Os resultados obtidos mostram uma grande melhora da SCT e SCAT em relação ao modelo original de Staszewska e col..

Abstract

In this work, we seek a better understanding of the role of the absorption potential involved in the dynamics of electron-atom (-molecule) interactions, in order to develop a potential model that better represents the absorption effects in a wide incident energy range. Ideally, this potential should be free of adjustable parameters, and should be able to reproduce not only the elastic differential, integral and momentum transfer cross sections but also the gran-total and total absorption cross sections for electron-molecule collision, in a wide incident energy range. A detailed review of the absorption potential models reported in the literature that include “*Quasi-Free Scattering Model*” (QFSM) originally proposed by Staszewska et al. [37], and the modified QFSM versions of Blanco and Garcia [41] was made. A comparative study using these potentials was done through the calculation of various electron scattering cross sections by a group of atoms and molecules, such as Ar, N₂, C₂H₂ and H₂O, for which an abundant experimental data is available in the literature. Such studies allowed us to assess the virtues and deficiencies of these models. Afterwards we have proposed a modification in the version 3 of QFSM of Staszewska et al., based on the quasi-free electron and binary-encounter approximations in order to generate a potential that better represents the dynamics of electron-target interaction. In our model, an empirical scaling factor has been proposed in order to correct the distortion of the absorption potential caused by the free-electron-gas approximation. This factor uses two parameters which are independent of targets and incident energies, thus being able to be used in a predictive purpose for a general target. We have used this modified potential to calculate the cross section for several electron-atom, -molecule and -radical scattering, at 10 - 1000 eV impact energies. The iterative Schwinger variational method (ISVM) combined with the distorted-wave approximation (DWA) was used to solve the scattering equations. The calculated gran-total and total absorption cross sections allowed an improvement relative to those obtained using the version 3 of QFSM of Staszewska et al..

Sumário

Agradecimentos	ii
Resumo	iii
Abstract	iv
Lista de Abreviações	vii
Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	xii
Publicações	xiii
1 Introdução	1
2 Teoria Geral	6
2.1 Descrição dos Fenômenos de Colisão	6
2.2 A Equação de Onda	8
2.3 Seção de Choque	8
2.4 Método das Ondas Parciais	12
2.5 Equação de Lippmann-Schwinger	14
3 Potencial Interação Elétron-Molécula	16
3.1 Equações Gerais	16
3.2 O Potencial Efetivo	19
3.2.1 Potencial de Correlação-Polarização	22
3.2.2 Potencial de Absorção	22
4 Modificação no Modelo de Potencial de Absorção	42
5 Métodos Utilizados	45
5.1 O Método Variacional de Schwinger Iterativo	45
5.2 Método de Ondas Distorcidas	47
6 Descrição dos Cálculos	50
6.1 Cálculo da Seção de Choque Diferencial	51
6.2 Os Acoplamentos de Spins	53

7	Resultados	55
7.1	Átomos	55
7.1.1	Argônio (Ar)	55
7.1.2	Neônio (Ne)	60
7.2	Moléculas	64
7.2.1	Acetileno (C_2H_2)	64
7.2.2	Nitrogênio (N_2)	68
7.2.3	Monóxido de carbono (CO)	72
7.2.4	Água (H_2O)	76
7.2.5	Metano (CH_4)	80
7.3	Radicais	85
7.3.1	O Radical Metilidina (CH)	85
7.3.2	O Radical Metileno (CH_2)	90
7.3.3	O Radical Metil (CH_3)	95
8	Conclusões	100
	Referências	101
9	Apêndice	113

Lista de Termos e Abreviações

Abaixo estão os termos e abreviações usados neste trabalho. Optou-se por manter a forma original, inglesa, de algumas palavras devido à sua ampla utilização na literatura:

SCD.....	seção de choque diferencial elásticas
SCI.....	seção de choque integral elásticas
SCTM	seção de choque de transferência de momento
SCT	seção de choque total
SCAT	seção de choque de absorção total
SCIT	seção de choque de ionização total
QFSM	modelo espalhamento "quasi-free" ("Quasi-Free Scattering Model")
QFSM2	modelo espalhamento quasi-free, versão 2
QFSM3	modelo espalhamento quasi-free, versão 3
SQFSM.....	modelo de potencial de absorção melhorado
MVSI.....	método variacional de Schwinger iterativo ("Schwinger variational iterative method")
MOD.....	método da ondas distorcidas ("distorted wave approximation")
HF	método Hartree-Fock
LF	sistema de laboratório
BF	sistema baricêntrico
HF-SCF.....	método Hartree-Fock de campo auto consistente ("Hartree-Fock Self Consistent Field")
RHF.....	método Hartree-Fock para camada fechada ("Restricted Hartree-Fock")
ROHF.....	método Hartree-Fock para camada aberta ("Restricted Open Shell Hartree-Fock")

Lista de Figuras

2.1	Esquema do processo de colisão	7
2.2	Ilustração das coordenadas utilizadas.	9
3.1	SCD para o espalhamento elástico $e^- - N_2O$ para as energias (a) 200 eV e (b) 300eV. —, resultados da Ref. [33] obtidos com o QFSM3.	29
3.2	(a) SCT e (b) SCAT para o espalhamento elástico $e^- - N_2O$. —, resultados da Ref. [33] obtidos com o QFSM3.	29
3.3	SCD para o espalhamento elástico $e^- - C_2H_4$ para as energias (a) 200 eV e (b) 300eV. —, resultados da Ref. [36] obtidos com o QFSM3.	30
3.4	(a) SCT e (b) SCAT para o espalhamento elástico $e^- - C_2H_4$. —, resultados da Ref. [36] obtidos com o QFSM3.	30
3.5	SCD para espalhamento $e^- - Ne$ e $e^- - Ar$. — resultados obtidos com o último modelo de potencial de Blanco e Garcia; - - - - resultados obtidos com o segundo modelo de potencial de absorção de Blanco e Garcia; \cdots sem a inclusão do potencial de absorção [41]	38
3.6	SCAT para o espalhamento elástico da Ref. [41]. —, obtidos com o último modelo de potencial de absorção; - - - -, obtidos com segundo modelo de potencial de absorção; \blacklozenge e \blacksquare , resultados experimentais para SCAT das Refs. citadas em [41].	39
3.7	(a) SCD (b) SCT para o espalhamento $e^- - N_2$ da Ref. [41]. — resultados obtidos com o último modelo de potencial de Blanco e Garcia; \cdots sem a inclusão do potencial de absorção; - - - -, resultados da Ref. [63]; \square , \triangle , ∇ , \diamond , resultados citados na Ref. [41].	40
3.8	(a) SCD (b) SCT para o espalhamento $e^- - CO$ da Ref. [41]. — resultados obtidos com o último modelo de potencial de Blanco e Garcia; \cdots sem a inclusão do potencial de absorção; - - - -, resultados da Ref. [63]; \square , \triangle , ∇ , \diamond , resultados citados na Ref. [41].	40
7.1	SCD para o espalhamento elástico $e^- - Ar$ para (a) 30 eV (b) 50 eV (c) 100 eV e (d) 500 eV. Onde: —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - - -, resultados obtidos usando o QFSM3; $\cdots\cdots\cdots$, resultados obtidos sem a inclusão de potenciais de absorção; \circ , resultados experimentais da Ref. [71]; \bullet , resultados experimentais da Ref. [72];	57
7.2	SCT para espalhamento elástico $e^- - Ar$. —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - - -, resultados obtidos usando o QFSM3; \blacksquare , resultados experimentais da Ref. [73]; \bullet , resultados experimentais da Ref. [74]; \triangle , resultados experimentais da Ref. [75].	58

7.3	SCAT para espalhamento elástico $e^- - \text{Ar}$. —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - - -, resultados obtidos usando o QFSM3; ▲, resultados experimentais da Ref. [76]; ○, resultados experimentais da Ref. [77].	59
7.4	SCD para o espalhamento elástico $e^- - \text{Ne}$ para (a) 30 eV (b) 50 eV (c) 100 eV e (d) 500 eV. —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - - -, resultados obtidos usando o QFSM3;, resultados obtidos sem a inclusão de potenciais de absorção; ●, resultados experimentais da Ref. [72];	61
7.5	SCT para espalhamento elástico $e^- - \text{Ne}$. —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - - -, resultados obtidos usando o QFSM3; ■, resultados experimentais da Ref. [73]; ●, resultados experimentais da Ref. [74]; ▲, resultados experimentais da Ref. [75].	62
7.6	SCAT para espalhamento elástico $e^- - \text{Ne}$. —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - - -, resultados obtidos usando o QFSM3; ■, resultados semi empíricos da Ref. [73]; ○, resultados experimentais da Ref. [77].	63
7.7	SCD para o espalhamento elástico $e^- - \text{C}_2\text{H}_2$ para (a) 30 eV (b) 50eV (c) 100eV e (d) 500eV. —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - - -, resultados obtidos usando o QFSM3;, resultados obtidos sem a inclusão de potenciais de absorção; ○, resultados experimentais da Ref. [78]; ●, resultados experimentais da Ref. [79];	65
7.8	SCT para espalhamento elástico $e^- - \text{C}_2\text{H}_2$. —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - - -, resultados obtidos usando o QFSM3; ●, resultados experimentais da Ref. [80]; △, resultados experimentais da Ref. [81].	66
7.9	SCAT para espalhamento elástico $e^- - \text{C}_2\text{H}_2$. —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - - -, resultados obtidos usando o QFSM3;, resultados teóricos da SCIT usando o modelo binary-encounter de Bethe [82]; ○, resultados experimentais da SCIT da Ref. [83]; *, resultados experimentais da SCIT da Ref. [84].	67
7.10	SCD para o espalhamento elástico $e^- - \text{N}_2$ para (a) 30 eV (b) 500 eV. —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - - -, resultados obtidos usando o QFSM3;, resultados obtidos sem a inclusão de potenciais de absorção; ○, resultados experimentais da Ref. [85]; ●, resultados experimentais da Ref. [72];	69
7.11	SCT para espalhamento elástico $e^- - \text{N}_2$. —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - - -, resultados obtidos usando o QFSM3; ▲, resultados experimentais da Ref. [86].	70
7.12	SCAT para espalhamento elástico $e^- - \text{N}_2$. —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - - -, resultados obtidos usando o QFSM3;, resultados teóricos da SCIT usando o modelo binary-encounter de Bethe [87]; ●, resultados experimentais da SCIT da Ref. [88]; ○, resultados experimentais da SCIT da Ref. [89].	71
7.13	SCD para o espalhamento elástico $e^- - \text{CO}$ para (a) 20 eV (b) 50 eV (c) 100 eV e (d) 500 eV. —, resultados obtidos usando o SQFSM [90]; - - - -, resultados obtidos usando o QFSM3;, resultados obtidos sem a inclusão de potenciais de absorção; ○, resultados experimentais da Ref. [91]; ●, resultados experimentais da Ref. [92]; ■, resultados experimentais da Ref. [72]; △, resultados experimentais da Ref. [93].	73

7.14	SCT para espalhamento elástico $e^- - CO$, —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - - -, resultados obtidos usando o QFSM3; o, resultados experimentais da Ref. [94]; ▲, resultados experimentais da Ref. [95]; *, resultados experimentais da Ref. [96].	75
7.15	SCAT para espalhamento elástico $e^- - CO$, —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - - -, resultados obtidos usando o QFSM3; ·····, resultados teóricos da SCIT usando o modelo binary-encounter de Bethe [87]; ●, resultados experimentais da SCIT da Ref. [88]; △, resultados experimentais da SCIT da Ref. [97].	75
7.16	SCD para o espalhamento elástico de $e^- - H_2O$ para (a) 20 eV (b) 50 eV (c) 100 eV (d) 500eV. —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - - -, resultados obtidos usando o QFSM3; ·····, resultados obtidos sem a inclusão de potenciais de absorção; o, resultados experimentais da Ref. [100]; ●, resultados experimentais da Ref. [101]; □, resultados experimentais da Ref. [99]; *, resultados experimentais da Ref. [104]; ■, resultados experimentais da Ref. [17].	77
7.17	(a) SCI e (b) SCMT para espalhamento elástico de $e^- - H_2O$. —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - - -, resultados obtidos usando o QFSM3; - · - · -, resultados teóricos da Ref. [102]; ·····, resultados teóricos da Ref. [103]; o, resultados experimentais da Ref. [100]; ●, resultados experimentais da Ref. [101]; □, resultados experimentais da Ref. [99]; ■, resultados experimentais da Ref. [17]; *, resultados experimentais da Ref. [104].	78
7.18	SCT para espalhamento elástico $e^- - H_2O$, —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - - -, resultados obtidos usando o QFSM3; *, resultados experimentais da Ref. [106]; ▲, resultados experimentais da Ref. [107]; △, resultados experimentais da Ref. [108].	79
7.19	SCAT para espalhamento elástico de $e^- - H_2O$. —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - - -, resultados obtidos usando o QFSM3; ·····, resultados teóricos da SCIT da Ref. [87, 105]; o, resultados experimentais da SCIT da Ref. [109]; ■, resultados experimentais da SCIT da Ref. [110].	80
7.20	SCD para o espalhamento elástico $e^- - CH_4$ para (a) 20 eV (b) 50 eV (c) 100 eV e (d) 500 eV. —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - - -, resultados obtidos usando o QFSM3; ·····, resultados obtidos sem a inclusão de potenciais de absorção; ●, resultados experimentais da Ref. [111]; o, resultados experimentais da Ref. [113]; ◇, resultados experimentais da Ref. [114]; *, resultados experimentais da Ref. [112]; ★, resultados experimentais da Ref. [35]; ▲, resultados experimentais da Ref. [115]; ■, resultados experimentais da Ref. [104].	81
7.21	Para o espalhamento elástico $e^- - CH_4$. Os símbolos são os mesmos da Fig.7.20 mas para (a) SCI e (b) SCTM.	82
7.22	SCT para espalhamento elástico $e^- - CH_4$. —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - - -, resultados obtidos usando o QFSM3; o e ★, resultados experimentais da Ref. [116, 117]; □, resultados experimentais da Ref. [118]; *, resultados experimentais da Ref. [119]; ▲, resultados experimentais da Ref. [120].	83
7.23	SCAT para espalhamento elástico $e^- - CH_4$. —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - - -, resultados obtidos usando o QFSM3; ·····, resultados teóricos da SCIT usando o modelo binary-encounter de Bethe [87]; - · - · -, resultado teórico da SCAT da Ref. [21]; ●, resultados experimentais da SCIT da Ref. [88]; △, resultados experimentais da SCIT da Ref. [97].	84

7.24	SCD para o espalhamento elástico $e^- - CH$ para (a) 20 eV (b) 50 eV (c) 100 eV (d) 500 eV. —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - - -, resultados obtidos usando o QFSM3; ·····, resultados obtidos sem a inclusão de potenciais de absorção.	86
7.25	(a) SCI e (b) SCTM para espalhamento elástico $e^- - CH$. —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - - -, resultados obtidos usando o QFSM3; ·····, resultados obtidos sem a inclusão de potenciais de absorção.	87
7.26	SCT para espalhamento elástico $e^- - CH$. —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - - -, resultados obtidos usando o QFSM3.	88
7.27	SCAT para espalhamento elástico $e^- - CH$. —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - - -, resultados obtidos usando o QFSM3; ·····, resultado teórico da SCIT usando o modelo binary-encounter de Bethe [82]; — · — · —, resultado teórico da SCIT da Ref. [21]; ●, resultados experimentais da SCIT da Ref. [121].	89
7.28	SCD para o espalhamento elástico $e^- - CH_2$ para (a) 20 eV (b) 50 eV (c) 100 eV (d) 500 eV. —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - - -, resultados obtidos usando o QFSM3; ·····, resultados obtidos sem a inclusão de potenciais de absorção.	91
7.29	(a) SCI e (b) SCTM para espalhamento elástico $e^- - CH_2$. —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - - -, resultados obtidos usando o QFSM3; ·····, resultados obtidos sem a inclusão de potenciais de absorção.	92
7.30	SCT para espalhamento elástico $e^- - CH_2$. —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - - -, resultados obtidos usando o QFSM3.	93
7.31	SCAT para espalhamento elástico $e^- - CH_2$. —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - - -, resultados obtidos usando o QFSM3; ·····, resultado teórico da SCIT usando o modelo binary-encounter de Bethe [87]; — · — · —, resultado teórico da SCIT da Ref. [21]; ●, resultados experimentais da SCIT da Ref. [121]; □, resultados experimentais da SCIT da Ref. [122].	94
7.32	SCD para o espalhamento elástico $e^- - CH_3$ para (a) 15 eV (b) 50 eV (c) 100 eV (d) 500 eV. —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - - -, resultados obtidos usando o QFSM3; ·····, resultados obtidos sem a inclusão de potenciais de absorção.	96
7.33	(a) SCI e (b) SCTM para espalhamento elástico $e^- - CH_3$. —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - - -, resultados obtidos usando o QFSM3; ·····, resultados obtidos sem a inclusão de potenciais de absorção.	97
7.34	SCT para espalhamento elástico $e^- - CH_3$. —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - - -, resultados obtidos usando o QFSM3.	98
7.35	SCAT para espalhamento elástico $e^- - CH_3$. —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - - -, resultados obtidos usando o QFSM3; ·····, resultado teórico da SCIT usando o modelo binary-encounter de Bethe [87]; — · — · —, resultado teórico da SCIT da Ref. [21]; ●, resultados experimentais da SCIT da Ref. [121]; □, resultados experimentais da SCIT da Ref. [122].	99

Lista de Tabelas

9.1	Geometria de equilíbrio; A - Tetraédrica (CH_4); B - Trigonal planar (CH_3); C - C_{2v} (H_2O e CH_2); D - Linear (CO e CH); E - Linear (C_2H_2); F - Linear (N_2) . . .	114
9.2	Dados dos alvos	114
9.3	Funções de base do átomo de Argônio	115
9.4	Funções de base do átomo de Neônio	115
9.5	Funções de base do átomo de Carbono e Hidrogênio	116
9.6	Funções de base do átomo de Nitrogênio	116
9.7	Funções de base do átomo de Oxigênio	117
9.8	Funções de base do átomo de Oxigênio e Hidrogênio para a molécula de H_2O . .	117
9.9	Funções de base do átomo de Hidrogênio para a molécula de C_2H_2	117

Publicações

A seguir estão listados os trabalhos desenvolvidos e publicados durante a execução desta Tese:

1. "A theoretical study on electron collisions with the CF_2 radical", Lee, M.-T.; Iga, I.; Machado, L. E.; Bescansin, L. M.; Castro, E. A. y; Souza, G. L. C., *Physical Review A* **74** 052716 (2006);
2. "Improvement on the complex optical potencial for electron collisions with atoms and molecules", Lee, M.-T., Iga, I.; Machado, L. E.; Bescansin, L. M., Castro, E. A. y; Sanches, I. P.; Souza, G. L. C.; *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **155** 14-20 (2006);
3. "Absortion Effects for electron-molecule collisions", Castro, E. A. y; Souza, G. L. C.; Iga, I.; Machado, L. E.; Bescansin, L. M., Lee, M.-T., *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **159** 30-38 (2007);
4. "Theoretical Study on Electron Collisions with SiF and SiF₂ Radicals in the low- and intermediate-energy range", Souza, G. L. C.; Castro, E. A. y; Machado, L. E.; Bescansin, L. M.; Iga, I.; Lee, M.-T.. *Physical Review A* **76** 042706 (2007);
5. "A comparative experimental-theoretical study on elastic electron scattering by methane", Cho, H ; Park, Y. S.; Castro, E. A. y; Souza, G. L. C.; Iga, I.; Machado, L. E.; Bescansin, L. M.; Lee, M.-T.. *Journal of Physics. B, Atomic, Molecular and Optical Physics* **41** 045203 (2008).

Capítulo 1

Introdução

A interação de elétrons com átomos e moléculas é um dos temas de investigação mais antigos em física atômica e molecular. No entanto, é também uma das linhas de pesquisa mais atuantes dessa área no momento. Esse interesse se deve, principalmente, às relevantes aplicações de diversas seções de choque resultantes dessas interações em muitas áreas importantes, tais como, o estudo de processos ionosféricos, *lasers*, litografia com plasma, descargas em gases, processos de fotoionização e outros exemplos de plasmas fora do equilíbrio [1, 2]. Todos estes processos necessitam do entendimento da dinâmica de colisão de elétrons com sistemas atômicos, moleculares e iônicos. Recentemente, a pesquisa nesta área foi impulsionada pelo rápido desenvolvimento de indústrias microeletrônicas, com a atenção voltada para interações de elétrons com uma série de moléculas importantes, para a fabricação de circuitos e dispositivos semicondutores [3]. Não há dúvida que as indústrias de semicondutores ocupam, atualmente, uma posição destacada no cenário econômico mundial. E como é sabido, uma parte significativa de materiais que estas utilizam são processados em reatores por plasma e assim, um conhecimento maior das principais transformações físicas e químicas lá envolvidas é certamente de fundamental interesse, tanto para o aperfeiçoamento de equipamentos, quanto a otimização e controle de processos. O modelamento e simulação computacional desses sistemas exigem o conhecimento de diversas seções de choque de interação de elétrons com átomos, moléculas e, também, com radicais livres ali formados [3].

Por exemplo, vários radicais livres tais como SiH , SiH_2 , CF , CF_2 , entre outros, são formados nos plasmas que contém moléculas de SiH_4 [4] e CF_4 [5], muito utilizados nas indústrias de microeletrônica. A presença desses radicais pode afetar as propriedades do

plasma e conseqüentemente o processo da fabricação de microchips. E também, o estudo das colisões de elétrons com pequenos radicais livres de hidrocarbonetos, tais como CH_x , ($x=1,2,3$), tem sido um assunto de grande interesse, tanto teórico como experimental. Estes radicais podem ser produzidos através da dissociação de metano tanto por interação com radiações quanto por impacto de elétrons. O metano é utilizado na produção de diamantes por processo químico da deposição a vapor (CVD) [6, 7, 8]. Também, o metano é um dos principais gases poluentes da atmosfera, contribuindo para o efeito estufa [9]. Desta forma, o estudo da dinâmica de interação de elétrons com estas espécies e, em particular, a determinação de diversas seções de choque de interação é de fundamental importância para otimização desses processos. Além disso, os radicais livres desempenham papéis fundamentais na química. Por exemplo, os radicais isoeletrônicos C_2O , NCN e CNN são importantes intermediários em diversas reações químicas tais como reação de combustão de hidrocarbonetos e de nitrominas [10, 11, 12].

Também na biologia, sabe-se que as radiações nucleares que penetram no corpo humano podem causar vários tipos de câncer. Os radicais OH são apontados como um precursor dessa doença porque eles induzem defeitos em células [13, 14, 15, 16]. No corpo humano, os radicais OH são formados através da interação da molécula da água com os elétrons secundários com energias cinéticas apreciáveis, que são produzidos pelas radiações nucleares [17].

Devido à sua alta instabilidade química, ainda não se dispõe de métodos experimentais efetivos para medir os valores de seções de choque de interação de elétrons com os radicais livres. *Desta forma, os cálculos teóricos são atualmente, em muitos casos, os únicos meios para obtenção de informações sobre tais interações.*

Recentemente, houve um rápido crescimento de estudos teóricos sobre a interação de elétrons com radicais livres reportados na literatura. Entretanto, devido a grande complexidade teórica e computacional, poucos estudos foram realizados com formalismos teóricos de natureza *ab initio* [18, 19]. Em vez disso, um método bem mais simples conhecido como a regra de aditividade é largamente utilizado [20, 21]. A essência deste método é de aproximar a seção de choque de interação de elétrons com moléculas ou radicais como a soma de seções de choque do espalhamento por átomos que compõem a molécula, o que simplifica tremendamente os esforços computacionais. Apesar disso, a regra de aditividade

só apresenta resultados confiáveis para energias incidentes acima de centenas de eV. Também, este método não foi capaz de fornecer seções de choque diferenciais (SCD), que são bastante importantes tanto do ponto de vista prático, quanto fundamental.

Nos últimos anos, o nosso grupo tem demonstrado interesse sobre estudos teóricos de interações de elétrons com radicais livres. Alguns estudos já realizados incluem espalhamento de elétrons por radicais CH [22], SiH [23], CF [24], e SiF [23]. Nestes estudos, foram calculadas as SCD, as seções de choque integrais (SCI) e transferência de momento (SCTM) para espalhamento elástico, e, também, as seções de choque total (SCT) e absorção total (SCAT), na faixa de energia compreendida entre 1-500eV. Neste caso, um potencial efetivo complexo formado por componentes estático, troca, correlação-polarização e absorção foi utilizado para descrever a dinâmica da interação elétron-alvo. A versão iterativa do método variacional de Schwinger [25, 26, 27] combinado com o método de ondas-distorcidas [28, 29, 30] foi utilizada para resolver as equações de espalhamento. Esta metodologia foi, também, aplicada para cálculos de seções de choque do espalhamento de elétrons por diversas moléculas diatômicas e poliatômicas tais como N₂ [31], O₂ [32], CO₂ [33], CS₂ [34], CH₄ [35] e C₂H₄ [36], entre outras, na mesma faixa de energia. Como resultado dessas aplicações, observamos que em geral a metodologia que foi utilizada reproduz muito bem as SCD, SCI e SCTM do espalhamento elástico de elétrons por estes alvos numa larga faixa de energia incidente. Também, as SCT e SCAT calculadas estão em boa concordância com resultados experimentais para as energias incidentes de até 100 eV, entretanto o modelo de potencial utilizado subestima as SCAT para energias maiores. Como esta discrepância só aparece nas energias incidentes relativamente altas (≥ 100 eV), acreditamos que isto se deve, principalmente, a deficiência do potencial de absorção que utilizamos, que é o potencial modelo semi-empírico conhecido como "Quasi-Free Scattering Model" (QFSM) versão 3 proposto por Staszewska e col. [37], na descrição dos efeitos de canais inelásticos da interação elétron-alvo.

É bem conhecido que os efeitos de absorção são importantes para faixas de energias intermediárias e altas, onde a maioria dos canais inelásticos (excitação, ionização, etc) são abertos. Nas últimas três décadas, vários modelos de potenciais de absorção foram propostos e usados para levar em conta tais efeitos. Embora eles tenham se mostrado ser, em geral, capazes de fornecer uma certa precisão nas seções de choque diferencial, integral e

transferência de momento (SCD, SCI, SCTM) para espalhamento elástico elétron-molécula, a maioria dos cálculos têm sistematicamente subestimado as seções de choque gran-total e absorção total (SCT e SCAT).

Desta forma, realizamos uma pesquisa visando o entendimento do papel do potencial de absorção, envolvido na dinâmica de interação de elétrons com moléculas, para a obtenção de um modelo de potencial que melhor representa os efeitos de absorção, nas faixas de energia intermediárias e altas. Idealmente, este potencial deve ser livre de parâmetros ajustáveis e ser capaz de reproduzir, não somente as seções de choque diferenciais (SCD) e integrais (SCI) dos espalhamentos elásticos, mas também as seções de choque total (SCT) e absorção total (SCAT) numa larga faixa de energia incidente. Fizemos uma revisão detalhada sobre os modelos de potencial de absorção existentes na literatura, tais como, o “Quasi-Free Scattering Model” (QFSM) de Staszewska e col. [37, 38], e também, o modelo QFSM modificado por Blanco e Garcia [39, 40, 41]. Iniciamos o estudo comparativo, utilizando estes potenciais, através do cálculo de diversas seções de choques do espalhamento de elétrons por um grupo de átomos e moléculas, que apresentam na literatura dados experimentais abundantes, tais como Ar, Ne, N₂, CO, C₂H₂, para faixa de energia intermediária e alta. Este estudo nos permitiu avaliar as virtudes e defeitos destes modelos. Com base nestes estudos propomos, modificações necessárias para gerar um potencial que melhor represente a dinâmica de interação de elétrons com moléculas.

Uma vez concluída esta etapa, utilizamos este potencial para cálculos de seções de choque de espalhamento de elétrons pelas moléculas CH₄ e H₂O, e pelos radicais CH₃, CH₂ e CH nas energias incidentes de 10 - 1000 eV. Os potenciais ótico complexo utilizados para descrever a dinâmica de interação são gerados a partir das funções de onda ao nível de Hartree-Fock Restrito (RHF). O método variacional de Schwinger iterativo (MVSI) combinado com o método de ondas distorcidas (MOD) são utilizados para resolver as equações de espalhamento.

A execução deste projeto envolveu tanto a parte do desenvolvimento do formalismo teórico, quanto do código computacional. Primeiramente, são necessários os cálculos de funções de onda dos alvos. Estas funções foram calculadas com a utilização do pacote de programas “Gamess” [42]. Em seguida, foi necessário desenvolver o potencial de troca para cada alvo estudado. Como os radicais livres apresentam elétrons não emparelhados,

o acoplamento de spin entre os elétrons não emparelhados do alvo e o elétron do espalhamento deve ser considerado apropriadamente [23]. Os pacotes de programas que resolvem a equação de Schrödinger de espalhamento baseado no MVSI, existentes no grupo, foram modificados para levar em conta estes acoplamentos.

Este trabalho começa apresentando o problema do espalhamento de uma partícula no formalismo da mecânica quântica, descrevendo os fenômenos envolvidos no espalhamento e as suas equações gerais. No terceiro capítulo são abordados o potencial efetivo de interação elétron-molécula, utilizado para se obter uma representação adequada da física envolvida no problema de espalhamento de elétrons por moléculas, sendo explicitada a importância da contribuição de cada parte do potencial de interação e, também, dois modelos de potenciais de absorção existente na literatura que utilizamos como base de nossos estudos. No quarto capítulo é mostrada a modificação feita por nós no modelo de potencial de absorção. O quinto capítulo aborda o método variacional de Schwinger iterativo e o método de ondas distorcidas utilizados para a obtenção das seções de choque de interesse, já o cálculo da seção de choque diferencial e o acoplamento de spin são abordados no sexto capítulo.

No sétimo capítulo são apresentados os resultados obtidos das seções de choque de interesse do espalhamento de elétrons por átomos, moléculas e radicais, para avaliar os efeitos da absorção, na faixa de energias incidentes de 10-1000 eV, utilizando o modelo de potencial de absorção de Staszewska e col. (QFSM3) [37, 38], o nosso modelo modificado (SQFSM) [43], sem a inclusão do potencial de absorção, e também, resultados experimentais da literatura, quando houver, para efeitos de comparação. Finalmente são apresentadas no apêndice algumas propriedades dos alvos, mais relevantes, para os cálculos do espalhamento.

Capítulo 2

Teoria Geral

Neste capítulo apresentamos, de maneira geral, o problema do espalhamento de uma partícula no formalismo da mecânica quântica, descrevendo os fenômenos envolvidos no espalhamento e as suas equações gerais.

2.1 Descrição dos Fenômenos de Colisão

Consideremos um esboço do experimento do processo de colisão elétron-molécula ilustrada através do desenho da Fig. (2.1). Um feixe de partículas A (elétrons), monoenergético é colimado e direcionado sobre o alvo B que contém centros espalhadores. O feixe incidente deve ser tal que a interação entre as partículas incidentes possa ser desprezada. As partículas incidentes interagem com o alvo e são espalhadas, sendo por fim coletadas por um detector situado num ângulo θ , fora da trajetória do feixe incidente, medido com respeito à direção de incidência do feixe. O alvo B consiste de uma amostra macroscópica contendo um grande número de centros espalhadores. A distância entre os centros espalhadores, é em geral, muito grandes com relação ao comprimento de onda de De Broglie da partícula incidente, de tal modo que o efeito de interferência entre as ondas espalhadas por cada um dos centros espalhadores possa ser desprezado. Neste caso, cada centro espalhador atua como se fosse único e então teremos o espalhamento de partícula incidente por partícula alvo [44].

Os processos de espalhamento podem ocorrer de várias formas, tais como:

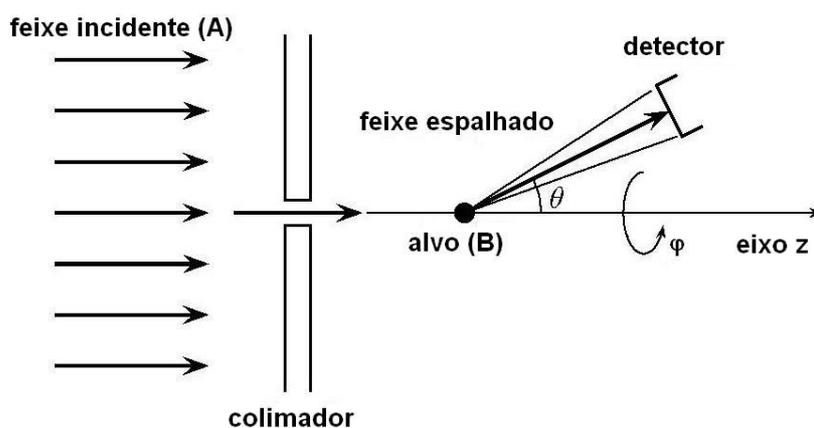
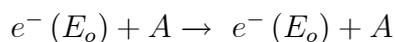


Figura 2.1: Esquema do processo de colisão

- Espalhamento Elástico

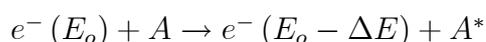
No espalhamento elástico as partículas e^- e A sofrem a colisão sem qualquer mudança em suas estruturas internas.



onde a energia E_o da partícula incidente é aproximadamente igual a partícula espalhada.

- Espalhamento Inelástico

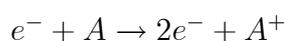
Nesse tipo de espalhamento, as partículas e^- e A sofrem uma mudança em seus estados quânticos devido à colisão:



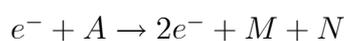
onde ΔE é a energia de excitação do alvo e A^* representa um estado excitado.

- Reações

As partículas e^- e A reagem para formar duas ou mais partículas diferentes das iniciais,



ou então



Tais casos ocorrem quando há dissociação ou ionização das moléculas.

- Captura

Neste tipo de processo o sistema inicial partícula incidente-alvo fica temporaria ou permanentemente reduzido a uma única partícula.



2.2 A Equação de Onda

Baseando a nossa discussão na solução da equação de Schrödinger independente do tempo para o elétron de espalhamento, em unidades atômicas [44, 45, 46]

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(r) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}), \quad (2.1)$$

onde a massa da partícula é igual a um e E é a sua energia total. A função de onda estacionária $\psi(\vec{r})$ descreve o movimento da partícula no potencial central $V(r)$. Inicialmente vamos assumir que o potencial é real. Onde \vec{k}_i e \vec{k}_f são os vetores de onda inicial e final da partícula, respectivamente, com $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f| = k$ e $E = \frac{k^2}{2}$. Introduzimos o potencial reduzido $U(r) = 2V(r)$, reescrevemos a eq.(2.1) como

$$[\nabla^2 + k^2 - U(r)] \psi(\vec{r}) = 0. \quad (2.2)$$

Assumindo, também, que o potencial vai a zero mais rápido que r^{-1} para grandes distâncias tal que a função de onda de espalhamento representa uma onda plana incidente na direção z e uma onda espalhada emergente (*outgoing*) com a seguinte forma assintótica

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} A \left[e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} + f(\vec{k}, \theta, \varphi) \frac{e^{ikr}}{r} \right], \quad (2.3)$$

onde $f(\vec{k}, \theta, \varphi)$ é a amplitude de espalhamento correspondendo ao espalhamento na direção $\Omega(\theta, \varphi)$ definido pelos ângulos polares θ e φ (ver figura 2.2), enquanto o coeficiente A é a constante de normalização que é independente de r .

2.3 Seção de Choque

Os resultados dos experimentos de colisão são usualmente expressos em termos de grandezas características denominadas seções de choque [44, 45], definidas como:

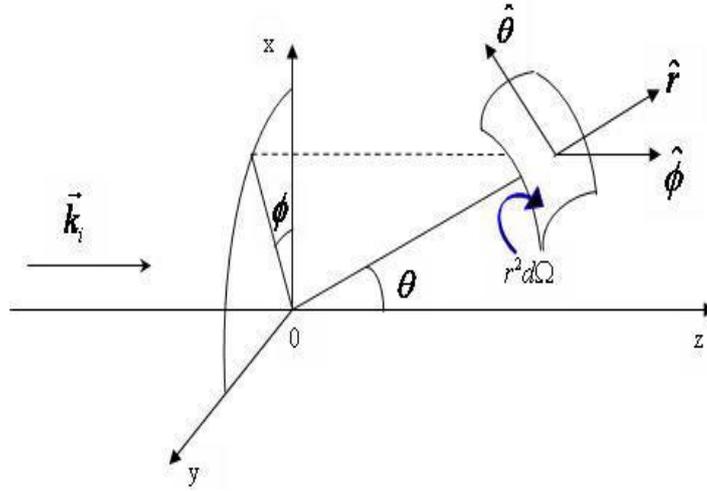


Figura 2.2: Ilustração das coordenadas utilizadas.

“A seção de choque de um dado processo de espalhamento (em um determinado canal de espalhamento) de uma colisão é definida como sendo a razão entre o número de eventos observados, por fluxo de partículas incidentes, por unidade de tempo e por número centros espalhadores”.

Aplicando essa definição geral ao caso do potencial de espalhamento, introduzindo o conceito de seção de choque diferencial (SCD), $\frac{d\sigma}{d\Omega}$, que é definida pelo fluxo emergente das partículas espalhadas através da superfície esférica $r^2 d\Omega$ (para $r \rightarrow \infty$), dividida pelo fluxo incidente. Para obter essa grandeza, vamos considerar a densidade de probabilidade de corrente associada a equação de Schrödinger (2.1),

$$\vec{j}(\vec{r}) = \frac{1}{2mi} \left[\psi^*(\vec{r}) \vec{\nabla} \psi(\vec{r}) - \psi(\vec{r}) \vec{\nabla} \psi^*(\vec{r}) \right], \quad (2.4)$$

Denotando por $\rho = \psi^* \psi$ a densidade de probabilidade, e como \vec{j} satisfaz a equação da continuidade

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j} + \frac{d\rho}{dt} = 0, \quad (2.5)$$

no caso da onda estacionária fica

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0. \quad (2.6)$$

Usando o operador gradiente em coordenadas esféricas, e substituindo a eq.(2.3) na eq.(2.4), (será omitida a dependência em \vec{k} na amplitude de espalhamento) temos o fluxo emergente radial através de uma unidade de área normal a \hat{r}

$$\vec{j} \cdot \hat{r} = \left\{ A^* A \frac{1}{2i} \left[e^{-ikr \cos \theta} + f^*(\theta, \varphi) \frac{e^{-ikr}}{r} \right] \times \left[e^{ikr \cos \theta} + f(\theta, \varphi) \frac{e^{ikr}}{r} \right] \right\}, \quad (2.7)$$

O fluxo de ondas planas incidente Ae^{ikz} através de uma superfície perpendicular ao eixo z (direção de incidência) é

$$\vec{j}_{inc} \cdot \hat{k}_i = A^* Ak. \quad (2.8)$$

Por outro lado, o fluxo radial somente de ondas esféricas emergentes é dado por

$$\vec{j}_{esp} \cdot \hat{r} = \left\{ A^* A \frac{1}{2i} f^*(\theta, \varphi) \frac{e^{-ikr}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[f(\theta, \varphi) \frac{e^{ikr}}{r} \right] \right\} \quad (2.9)$$

para grandes r

$$\vec{j}_{esp} \cdot \hat{r} = A^* Ak r^{-2} |f(\theta, \varphi)|^2, \quad (2.10)$$

os termos de ordem maiores de r^{-2} foram desprezados. Usando as eqs.(2.8) e (2.9), escrevemos a eq.(2.7) na forma

$$\vec{j} \cdot \hat{r} = \left(\vec{j}_{inc} + \vec{j}_{esp} + \vec{j}_{int} \right) \cdot \hat{r}, \quad (2.11)$$

onde o termo

$$\vec{j}_{int} \cdot \hat{r} = \left\{ A^* A \frac{1}{2i} \left[e^{-ikr \cos \theta} \frac{\partial}{\partial r} \left(f(\theta, \varphi) \frac{e^{ikr}}{r} \right) + f^*(\theta, \varphi) \frac{e^{-ikr}}{r} \frac{\partial}{\partial r} e^{ikr \cos \theta} \right] \right\}, \quad (2.12)$$

surge da interferência entre a onda plana incidente e a onda esférica emergente (espalhada).

Da eq.(2.12)

$$\vec{j}_{int} \cdot \hat{r} = \left\{ A^* A \frac{k}{2} \left[f(\theta, \varphi) \frac{1}{r} e^{ikr(1-\cos \theta)} + \cos \theta f^*(\theta, \varphi) \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} e^{-ikr(1-\cos \theta)} \right] \right\} \quad (2.13)$$

Exceto para o caso de espalhamento na direção $\theta = 0$, o termo de interferência pode ser desprezado pois oscila muito rapidamente em função de r para grandes r . Calculando separadamente os fluxos incidente e espalhado e usando a eq.(2.10), temos que o fluxo de partículas espalhado passando através de uma área $r^2 d\Omega$ para grandes r é $A^* Ak |f(\theta, \varphi)|^2 d\Omega$ dividindo pelo fluxo de partículas incidentes (2.8) e por um elemento de ângulo sólido $d\Omega$, obtemos a seção de choque diferencial

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta, \varphi)|^2, \quad (2.14)$$

isso é válido para o espalhamento elástico, onde $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f| = k$. Para o espalhamento inelástico, onde $|\vec{k}_i| \neq |\vec{k}_f|$, a expressão (2.14) pode ser escrita como:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{k_f}{k_i} |f(\theta, \varphi)|^2. \quad (2.15)$$

Deste modo, a eq.(2.15) indica que o objetivo teórico essencial é estabelecer um modelo para processos de colisão que nos permita calcular $f(\theta, \varphi)$.

A seção de choque integral (SCI), para o espalhamento elástico, é obtida integrando-se a seção de choque diferencial sobre todos os ângulos de espalhamento, isto é:

$$\sigma_{int} = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi |f(\theta, \varphi)|^2 \sin\theta d\theta. \quad (2.16)$$

Outra seção de choque que pode ser obtida através da seção de choque diferencial elástica, é a seção de choque de transferência de momento (SCTM), que pode ser definida como:

$$\sigma_{TM} = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) (1 - \cos\theta) \sin\theta d\theta. \quad (2.17)$$

Retornando ao caso de espalhamento na direção $\theta = 0$, para o qual o termo de interferência não pode ser ignorado, se integrarmos a expressão (2.13) sobre uma pequena região angular $d\Omega$ centrada no eixo z , obtemos

$$r^2 \int_{\delta\Omega} \vec{j}_{int} \cdot \hat{r} d\Omega = -4\pi A^* A \operatorname{Im} f(\theta = 0). \quad (2.18)$$

Integrando-se a eq.(2.6) para um $d\theta$ muito próximo a $\theta = 0$, temos

$$r^2 \int \vec{j} \cdot \hat{r} d\Omega = 0, \quad (2.19)$$

que expressa a conservação do fluxo de probabilidade. Usando as equações (2.18) e (2.19) juntamente com o fato que $\vec{j} = \vec{j}_{inc} + \vec{j}_{esp} + \vec{j}_{int}$ e $\int \vec{j}_{inc} \cdot \hat{r} d\Omega = 0$, fazendo r tender a infinito, e, ainda, levando em conta a equação (2.16), obtemos,

$$\sigma_{tot} = \frac{4\pi}{k} \operatorname{Im} f(\theta = 0), \quad (2.20)$$

onde $f(\theta = 0)$ é a amplitude de espalhamento elástica em $\theta = 0$.

A eq.(2.20) é chamada de teorema ótico, ou ainda relação de Bohr-Peierls-Placzek [44]. Esta é uma equação muito importante para o estudo das seções de choque, pois através dela é possível o cálculo da seção de choque total (SCT), utilizando-se somente o valor da amplitude de espalhamento elástica para o ângulo $\theta = 0$.

2.4 Método das Ondas Parciais

Para determinar a amplitude de espalhamento é necessário resolver a eq.(2.1) para $\psi(\vec{r})$ sujeita a condição de contorno assintótica (2.3). Considerando o espalhamento de uma partícula (elétron) sem spin de massa m , por um potencial real $V(r)$ esfericamente simétrico, podemos expandir a função de onda $\psi(\vec{r})$ como

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\ell=0}^{\infty} B_{\ell}(k) r^{-1} u_{\ell}(r) P_{\ell}(\cos \theta), \quad (2.21)$$

onde ℓ é o número quântico do momento angular orbital da partícula, $P_{\ell}(\cos \theta)$ são os polinômios de Legendre e os coeficientes de expansão B_{ℓ} são determinados assegurando que a eq.(2.3) seja satisfeita. A função de onda radial $u_{\ell}(r)$ é determinada substituindo a expressão (2.21) na eq.(2.1) multiplicando por $P_{\ell}(\cos \theta)$ e integrando com relação a $\cos \theta$. Utilizando o Laplaciano em coordenadas esféricas e introduzindo o potencial reduzido $U = 2V$, podemos escrever a nova equação de Schrödinger radial para $u_{\ell}(r)$ como

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + k^2 - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - U(r) \right] u_{\ell}(r) = 0. \quad (2.22)$$

Apesar de $U(r)$ ser menos singular que r^{-2} na origem, o qual é certamente o caso para potenciais atômicos, a resolução da equação (2.22) leva a duas soluções. A primeira delas é regular na origem, comportando-se como

$$u_{\ell}(r) \xrightarrow{r \rightarrow 0} r^{\ell+1} + O(r^{\ell+2}) \quad (2.23)$$

enquanto a segunda é irregular na origem, tendo o seguinte comportamento

$$u_{\ell}(r) \xrightarrow{r \rightarrow 0} r^{-\ell} + O(r^{-\ell+1}) \quad (2.24)$$

É somente o comportamento da função de onda radial da equação (2.23) que leva a uma densidade de probabilidade finita na origem para todo ℓ e assim viável fisicamente. Assumindo que $U(r)$ desaparece mais rápido que r^{-1} , podemos escrever

$$u_{\ell}(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\approx} \text{sen} \left(kr - \frac{\ell\pi}{2} + \delta_{\ell}(k) \right), \quad (2.25)$$

onde a quantidade real $\delta_{\ell}(k)$ é a diferença de fase da onda parcial dependente da energia.

Quando $U(r) = 0$ a equação (2.22) torna-se

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + k^2 \right] v_{\ell}(r) = 0. \quad (2.26)$$

Esta equação pode ser relacionada a “equação diferencial esférica de Bessel”. Duas soluções linearmente independentes da equação (2.26), geralmente usadas na teoria de espalhamento, as quais são, regular e irregular na origem, respectivamente, definidas por

$$s_\ell(kr) = krj_\ell(kr) = \left(\frac{\pi kr}{2}\right)^{\frac{1}{2}} J_{\ell+\frac{1}{2}}(kr) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \text{sen}\left(kr - \frac{\ell\pi}{2}\right) \quad (2.27)$$

e

$$c_\ell(kr) = -krn_\ell(kr) = (-1)^\ell \left(\frac{\pi kr}{2}\right)^{\frac{1}{2}} J_{-\ell-\frac{1}{2}}(kr) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \cos\left(kr - \frac{\ell\pi}{2}\right) \quad (2.28)$$

onde j_ℓ são as funções esféricas de Bessel, n_ℓ as funções esféricas de Neumann e J_ν é uma função ordinária de Bessel.

Comparando a expressão (2.25) com as expressões (2.27) e (2.28) obtemos

$$u_\ell(r) = \cos\delta_\ell s_\ell(kr) + \text{sen}\delta_\ell n_\ell(kr), \quad r \geq a. \quad (2.29)$$

onde a é o alcance do potencial. Após algumas manipulações algébricas obtemos a diferença de fase é

$$\tan\delta_\ell(k) = \frac{-s_\ell(ka) + \beta_\ell(k) s'_\ell(ka)}{c_\ell(ka) - \beta_\ell(k) c'_\ell(ka)} \quad (2.30)$$

onde $\beta_\ell(k) = u_\ell(a)/u'_\ell(a)$ e o apóstrofo é a derivada com relação a r .

Igualando a forma assintótica (2.3) com a expressão (2.21), e usando

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = e^{ikz} = \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) i^\ell j_\ell(kr) P_\ell(\cos\theta), \quad (2.31)$$

que é a expansão em ondas parciais da onda plana, onde os $P_\ell(\cos\theta)$ são os polinômios de Legendre. Podemos escrever a amplitude de espalhamento, em termos da diferença de fase, como:

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) \{e^{2i\delta_\ell(k)} - 1\} P_\ell \cos\theta, \quad (2.32)$$

e a seção de choque total é dada por

$$\sigma_{tot}(k) = 2\pi \int_0^\pi |f_{kf}(\theta)|^2 \text{sen}\theta d\theta. \quad (2.33)$$

Fazendo a integração em θ , obtemos

$$\sigma_{tot}(k) = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) \text{sen}^2(\delta_\ell(k)) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sigma_\ell(k), \quad (2.34)$$

onde $\sigma_\ell(k)$ são as seções de choque parciais. Enfatizando, na equação acima, que a máxima contribuição da $\sigma_\ell(k)$, para a seção de choque total, ocorre quando $\delta_\ell(k) = (n + \frac{\pi}{2})$ onde $n = 0, 1, 2, \dots$. Dessa forma, podemos prever a existência de ressonâncias analisando o comportamento das diferenças de fase.

2.5 Equação de Lippmann-Schwinger

Para encontrar uma solução geral para o problema de espalhamento elétron-molécula, mostramos nesta seção o método utilizado para resolver a equação de Schrödinger, escrita de uma forma mais conveniente, ou seja:

$$[\nabla^2 + k^2] \psi(\vec{r}) = U(r) \psi(\vec{r}), \quad (2.35)$$

onde $U(r)$ é o potencial reduzido. Esta equação, que descreve o movimento do elétron em um campo de potencial, pode ser reescrita na sua forma integral, conhecida como equação de Lippmann-Schwinger [44, 47]

$$\psi(\vec{r}) = \phi(\vec{r}) + \int G_o(\vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') \psi(\vec{r}') d\vec{r}', \quad (2.36)$$

onde $\phi(\vec{r})$ é uma solução homogênea da equação

$$[\nabla^2 + k^2] \phi(\vec{r}) = 0, \quad (2.37)$$

e $G_o(\vec{r}, \vec{r}')$ é a função de Green [48, 49], tal que

$$[\nabla^2 + k^2] G_o(\vec{r}, \vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (2.38)$$

Para determinarmos a função de Green, $G_o(\vec{r}, \vec{r}')$, primeiro usaremos a representação integral da função delta

$$\delta(r) = (2\pi)^{-1} \lim_{k \rightarrow \infty} \int e^{ikr} dk = (2\pi)^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikr} dk, \quad (2.39)$$

tal que

$$\delta(\vec{r} - \vec{r}') = (2\pi)^{-3} \int e^{i\vec{k}'(\vec{r} - \vec{r}')} d\vec{k}', \quad (2.40)$$

e assim

$$G_o(\vec{r}, \vec{r}') = (2\pi)^{-3} \int e^{i\vec{k}'\vec{r}} g_o(\vec{k}', \vec{r}') d\vec{k}'. \quad (2.41)$$

Substituindo as eqs.(2.40) e (2.41) na eq. (2.38), obtemos:

$$g_o(\vec{k}', \vec{r}') = \frac{e^{i\vec{k}'\vec{r}'}}{k'^2 - k^2}. \quad (2.42)$$

Logo

$$G_o(\vec{r}, \vec{r}') = -(2\pi)^{-3} \int \frac{e^{i\vec{k}'(\vec{r} - \vec{r}')}}{k'^2 - k^2} d\vec{k}'. \quad (2.43)$$

A integral (2.43) tem pólos em $k' = \pm k$, tal que uma prescrição bem definida é preciso para evitar estas singularidades. Isso pode ser feito usando a condição (2.3). Comparando com (2.36), notamos que a função de onda da partícula livre $\phi(\vec{r})$ é, justamente, a função de onda incidente $A e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}$. A seguir escolhemos, convenientemente, a constante de normalização igual a $(2\pi)^{-\frac{3}{2}}$, assim a onda incidente fica:

$$\phi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}. \quad (2.44)$$

Desta forma, podemos mostrar que a função de Green, $G_o(\vec{r}, \vec{r}')$, será determinada de modo que conduza a uma onda esférica de emergente para grandes r . Esta função de Green particular será chamada de $G_o^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}')$. A solução para a eq.(2.36), com as condições (2.3) é

$$G_o^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|}, \quad (2.45)$$

que mostra o comportamento da onda esférica de saída (da forma e^{ikr}/r) para grandes r .

Podemos reescrever a eq.(2.36), como:

$$\psi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \phi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) + \frac{e^{ikr}}{r} \left\{ \frac{1}{4\pi} \int e^{-ik\hat{r} \cdot \vec{r}'} U(\vec{r}') \psi_{\vec{k}_i}(\vec{r}') d\vec{r}' \right\}, \quad (2.46)$$

onde $k\hat{r}$ é o vetor de onda na direção do detector, ou seja, \vec{k}_f .

Comparando as eqs. (2.3) e (2.46) podemos escrever a representação integral da amplitude de espalhamento como

$$f(\theta, \varphi) = -\frac{(2\pi)^{\frac{3}{2}}}{4\pi} \int e^{-ik\hat{r} \cdot \vec{r}'} U(\vec{r}') \psi_{\vec{k}_i}(\vec{r}') d\vec{r}' = -2\pi^2 \left\langle \phi_{\vec{k}_f} \left| U \right| \psi_{\vec{k}_i} \right\rangle, \quad (2.47)$$

onde introduzimos a onda plana $\phi_{\vec{k}_f}$ correspondendo ao vetor de onda final \vec{k}_f .

Para finalizar, definiremos o elemento T_{fi} da matriz de transição T , como [50]:

$$T_{fi} = \left\langle \phi_{\vec{k}_f} \left| U \right| \psi_{\vec{k}_i} \right\rangle. \quad (2.48)$$

Assim podemos escrever a amplitude de espalhamento como:

$$f(\theta, \varphi) = -2\pi^2 T_{fi}, \quad (2.49)$$

de maneira que, em termos da matriz- T , a seção de choque diferencial é dada por:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{k_f}{k_i} 4\pi^4 |T_{fi}|^2. \quad (2.50)$$

Capítulo 3

Potencial Interação Elétron-Molécula

Neste capítulo é abordado com detalhes o potencial efetivo de interação elétron-molécula, utilizado para se obter uma representação adequada da física envolvida no problema de espalhamento de elétrons por moléculas, sendo explicitada a importância da contribuição de cada parte do potencial de interação.

3.1 Equações Gerais

No estudo da colisão de elétrons por moléculas, para se resolver a equação estacionária de Schrödinger, eq.(2.1), surgem três complicações tornando o problema bem mais difícil do que o espalhamento de um elétron por um potencial estático central [50]:

- A equação de movimento do sistema é uma equação de movimento de muitos corpos, e como tal, não existe solução exata;
- O elétron incidente é idêntico aos elétrons do alvo, requerendo que a função de onda total satisfaça o princípio de exclusão de Pauli;
- Processos inelásticos aparecem se a energia do elétron incidente é alta, pois, nestes casos, provocam: transições da molécula para muitos estados excitados, ionizações, attachment e dissociações da molécula, entre outros;

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

Para se resolver a equação de espalhamento

$$H\psi\left(\vec{r}, \vec{r}_t, \vec{R}_t\right) = E\psi\left(\vec{r}, \vec{r}_t, \vec{R}_t\right), \quad (3.1)$$

onde o operador Hamiltoniano do sistema elétron-alvo é

$$H = H_o + H_{mol} + V_{int}, \quad (3.2)$$

e H_o é o operador de energia cinética do elétron incidente, H_{mol} é o hamiltoniana do alvo (molecular) e V_{int} é o potencial de interação entre o elétron incidente e o alvo, uma alternativa é utilizar a expansão em estados acoplados (*close-coupling*), que consiste em expandir a função $\psi\left(\vec{r}, \vec{r}_t, \vec{R}_t\right)$ em termos de um conjunto completo de estados não perturbados do alvo isolado $\phi_n\left(\vec{r}_t, \vec{R}_t\right)$, autofunções da hamiltoniana molecular, eq.(3.3), que são obtidas resolvendo separadamente o problema molecular [51, 52, 53]:

$$H_{mol}\phi_n\left(\vec{r}_t, \vec{R}_t\right) = \epsilon_n\phi_n\left(\vec{r}_t, \vec{R}_t\right). \quad (3.3)$$

onde n representa o número de canais de espalhamento, $\vec{r}_t = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N)$ são as coordenadas nos N elétrons do alvo, $\vec{R}_t = (\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_\alpha, \dots, \vec{R}_M)$ as coordenadas dos M núcleos do alvo e \vec{r} a coordenada do elétron do contínuo.

Desta forma a expansão fica:

$$\psi\left(\vec{r}, \vec{r}_t, \vec{R}_t\right) = A \sum_n \phi_n\left(\vec{r}_t, \vec{R}_t\right) F_n\left(\vec{r}\right), \quad (3.4)$$

onde a função de onda do sistema de $N + 1$ elétrons passa a ser representada por uma expansão, em que a função de onda associada ao elétron do espalhamento, $F_n\left(\vec{r}\right)$, se torna o coeficiente da mesma, aplicado ao conjunto completo de funções de base do alvo, considerando que os acoplamentos de spin foram tratados de maneira correta, e A é o operador de antissimetização usual.

Substituindo a expansão, eq.(3.4), na eq.(2.1) com o uso da eq.(3.3) e de $k_n^2 = 2(E - \epsilon_n)$, chegamos a um conjunto de equações acopladas para as funções de um elétron $F_n\left(\vec{r}\right)$, reduzindo o problema de $N + 1$ elétrons, eq.(2.1), ao problema de um elétron:

$$\left[\nabla^2 + k_n^2\right] F_n\left(\vec{r}\right) = \sum_m U_{nm}\left(\vec{r}\right) F_m\left(\vec{r}\right), \quad (3.5)$$

onde $U_{nm}\left(\vec{r}\right)$ é a matriz do potencial de interação, e pode ser separado em dois termos

$$U_{nm} = V_{nm} + W_{nm}, \quad (3.6)$$

onde V_{nm} é o potencial local direto

$$V_{nm}(\vec{r}) = 2V(\vec{r})\delta_{nm} + 2 \int d\vec{r}' \phi_n^*(\vec{r}', \vec{R}_t) V(\vec{r}', \vec{r}) \phi_m(\vec{r}', \vec{R}_t) \quad (3.7)$$

$$= 2V(\vec{r})\delta_{nm} + \bar{V}_{nm}(\vec{r}), \quad (3.8)$$

onde $V(\vec{r})$ é a interação entre um elétron e o núcleo e $V(\vec{r}', \vec{r})$ é a interação entre os elétrons.

Já o W_{nm} é o potencial de troca não-local definido por

$$W_{nm}F_m(\vec{r}) \equiv \int d\vec{r}' W_{nm}(\vec{r}, \vec{r}') F_m(\vec{r}'). \quad (3.9)$$

Quando ambos n e m representam níveis discretos do alvo, temos que

$$W_{nm}(\vec{r}, \vec{r}') = 2\phi_n^*(\vec{r}') \phi_m(\vec{r}) [V(\vec{r}, \vec{r}') + \epsilon_n + \epsilon_m - E]. \quad (3.10)$$

A primeira parte da eq. (3.6) é o potencial direto, V_{nm} , chamada de potencial estático (V^S), fenomenologicamente, descreve as interações eletrostáticas médias entre os elétrons do alvo e o elétron do contínuo (repulsivas), bem como a atração entre o elétron do contínuo e os núcleos do alvo, levando em consideração somente o canal elástico, ou seja, $n = 0$, pode ser escrito como,:

$$V^S(\vec{r}) = \left\langle \phi_o(\vec{r}_t, \vec{R}_t) \left| - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\vec{r} - \vec{R}_\alpha|} + \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} \right| \phi_o(\vec{r}_t, \vec{R}_t) \right\rangle. \quad (3.11)$$

A eq.(3.11) descreve as interações eletrostáticas entre o elétron do contínuo de coordenada \vec{r} com os N elétrons do alvo de coordenadas \vec{r}_i onde $\vec{r}_t \equiv (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N)$ e com os M núcleos do alvo de coordenadas \vec{R}_α sendo $\vec{R}_t \equiv (\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_\alpha, \dots, \vec{R}_M)$.

A segunda parte da eq. (3.6), W_{nm} , chamada de potencial de troca (V^E), reflete a necessidade de se levar em conta a indistinguibilidade dos elétrons do sistema (elétrons do contínuo e elétrons do alvo). Assim, o potencial de troca do sistema, atuando na função do elétron do espalhamento, comporta-se da forma [54]:

$$V^E(\vec{r}) \left| \psi(\vec{r}, \vec{r}_t, \vec{R}_t) \right\rangle = \left\langle \phi_o(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_t) F(\vec{r}) \left| \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} \right| \phi_o(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N-1}, \vec{r}_{N+1}, \vec{R}_t) \right\rangle F(\vec{r}_N). \quad (3.12)$$

Em nossos cálculos, os potenciais V^S e V^E são obtidos exatamente, a partir da função de onda que descreve o estado fundamental do alvo, via método Hartree-Fock (HF).

3.2 O Potencial Efetivo

Para calcularmos as seções de choque, ou equivalentemente a matriz T , eq.(2.50), que são as grandezas físicas de interesse quando tratamos de um problema de espalhamento, devemos construir um potencial de interação que descreva adequadamente a dinâmica da colisão elétron-molécula.

Apesar da eq.(3.5) ter reduzido o problema de $N + 1$ elétrons a um conjunto de equações para as funções de um elétron, a sua resolução ainda é muito difícil. É bem sabido que a eq.(3.5) de canais acoplados pode ser tratada por um modelo de potencial efetivo [52, 55, 56, 57]. Pesquisas recentes [33, 36, 53, 58], têm mostrado que o cálculo das seções de choque utilizando potenciais efetivos, conhecidos como potenciais óticos, tem gerado bons resultados para descrever o espalhamento elástico.

Na abordagem do potencial efetivo, as eq.(3.5) são modificadas adicionando um potencial não-local K_{nm} , tal que as funções $F_n(\vec{r})$ satisfazem

$$(\nabla_r^2 + k_n^2) F_n(\vec{r}) = \sum_{m=1}^N [U_{nm}(\vec{r}) + K_{nm}(\vec{r})] F_m(\vec{r}), \quad n = 1, 2, \dots, N. \quad (3.13)$$

A construção formal do potencial efetivo exato K_{nm} é obtida dividindo o conjunto infinito original de equações (3.5) em dois

$$\begin{aligned} (\nabla_r^2 + k_n^2) F_n(\vec{r}) &= \sum_{m=1}^N U_{nm}(\vec{r}) F_m(\vec{r}) + \\ &+ \sum_{m' \geq N+1} U_{nm'} F_{m'}(\vec{r}), \quad n = 1, 2, \dots, N, \end{aligned} \quad (3.14)$$

$$\begin{aligned} (\nabla_r^2 + k_{n'}^2) F_{n'}(\vec{r}) &= \sum_{m=1}^N U_{n'm}(\vec{r}) F_m(\vec{r}) + \\ &+ \sum_{m' \geq N+1} U_{n'm'} F_{m'}(\vec{r}), \quad n' = N + 1, N + 2, \dots, \infty. \end{aligned} \quad (3.15)$$

A solução do conjunto de eqs.(3.15) pode ser escrita como

$$F_{n'}(\vec{r}) = \sum_{n''=N+1}^{\infty} \sum_{m=1}^N G_{n'n''}^B U_{n''m} F_m(\vec{r}), \quad (3.16)$$

onde $G_{n'n''}^B$ é uma função de Green apropriada. Substituindo a eq.(3.16) na eq.(3.14), e comparando com a eq.(3.13), obtemos

$$K_{nm} = \sum_{n' \geq N+1} \sum_{m' \geq N+1} U_{nn'} G_{n'm'}^B U_{m'm}. \quad (3.17)$$

O potencial efetivo é não-local, e depende da energia através da função de Green G^B , e pode ser, também, escrito como um operador de Feshbach

$$K = PHQ \frac{1}{Q(H - E - i\epsilon)Q} QHP, \quad (3.18)$$

onde P é o operador que projeta para os canais 1 até N , e $Q = 1 - P$.

Podemos obter uma expansão em série para a função de Green G^B da eq.(3.15).

Deste modo, temos que

$$F_{n'} = G_o(k_{n'}^2) \left\{ \sum_{m=1}^N U_{n'm} F_m + \sum_{m' \geq N+1} U_{n'm'} F_{m'} \right\}, \quad (3.19)$$

onde $G_o(k_{n'}^2)$ é a função de Green da partícula livre. Integrando esta equação e comparando com a eq.(3.16), a série para $G_{n'm'}^B$ é escrita como

$$G_{n'm'}^B = G_o(k_{n'}^2) \delta_{n'm'} + U_{n'm'} G_o(k_{m'}^2) + \sum_{m''} U_{n'm''} G_o(k_{m''}^2) U_{m''m'} G_o(k_{m'}^2) + \dots \quad (3.20)$$

Na eq.(3.20) o índice linha, e a soma sobre os estados intermediários, corre sobre todos os canais com $n' \geq N + 1$. Escrevendo o potencial efetivo como uma série obtemos

$$K_{nm} = \sum_{n'} U_{nn'} G_o(k_{n'}^2) U_{n'm} + \sum_{n', n''} U_{nn'} G_o(k_{n'}^2) U_{n'n''} G_o(k_{n''}^2) U_{n''m} + \dots, \quad (3.21)$$

onde, novamente, a soma em linha é sobre os canais $n' \geq N + 1$. Nos canais abertos, $k_{n'}^2$ é positivo e G_o é a função de Green da onda emergente dada por

$$G_o(k_{n'}^2) = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik_{n'}|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|}, \quad (3.22)$$

e como G_o é complexa, K_{nm} também é complexa, e a parte imaginária de K_{nm} descreve a absorção dos canais $1 \leq n \leq N$ até os canais $n \geq N + 1$. Para canais fechados, $k_{n'}^2$ é negativo e G_o é real, conseqüentemente, K_{nm} também é real.

O potencial K_{nm} definido pela série (3.21) é exato, sendo necessário fazer alguma aproximação. Se pegarmos somente o primeiro termo desta série, o potencial resultante é de segunda ordem. Este potencial contém uma parte real responsável pela polarizabilidade do átomo (molécula), que é uma das maiores correções da expansão em estados acoplados, e também uma parte imaginária que inclui os efeitos de absorção.

Para energias nos quais os efeitos de troca e polarização são pequenos, o termo de troca W_{nm} pode ser omitido do potencial efetivo, ficando reduzido a

$$K_{nm} = \sum_{n'} \bar{V}_{nn'} G_o(k_{n'}^2) \bar{V}_{n'm}, \quad (3.23)$$

onde $\bar{V}_{nn'}$ é o potencial direto.

A soma em n' na eq. (3.23) é sobre um número infinito de estados intermediários. Podemos fazer a soma sobre os estados intermediários utilizando a aproximação de *closure*, e neste caso a energia de excitação $\epsilon_{n'}$ dos estados intermediários na soma sobre n' na eq. (3.23) são substituídas por um valor médio $\bar{\epsilon}$, independente de n' . Desta forma obtemos

$$K_{nm}(\vec{r}, \vec{r}') = G_o(\bar{k}^2; \vec{r}, \vec{r}') \left[\sum_{\text{todo } j} \bar{V}_{nj}(\vec{r}) \bar{V}_{jm}(\vec{r}') - \sum_{j \leq N} \bar{V}_{nj}(\vec{r}) \bar{V}_{jm}(\vec{r}') \right], \quad (3.24)$$

exibindo a coordenada dependente explicitamente, e $\bar{k}^2 = 2(\epsilon_o - \bar{\epsilon})$.

Usando a definição de \bar{V}_{nj} , eqs. (3.7) e (3.8), e a relação de *closure*

$$\sum_{\text{todo } j} \phi_j(\vec{r}_t) \phi_j^*(\vec{x}) = \delta(\vec{r}_t - \vec{x}) \quad (3.25)$$

a soma infinita na eq. (3.24) pode ser feita resultando em

$$\sum_{\text{todo } j} \bar{V}_{nj}(\vec{r}) \bar{V}_{jm}(\vec{r}') = V_{nm}^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') \quad (3.26)$$

onde $V_{nm}^{(2)}$ é

$$V_{nm}^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') = \int d\vec{r}_t \phi_n^*(\vec{r}_t) V(\vec{r}_t, \vec{r}) V(\vec{r}_t, \vec{r}') \phi_m(\vec{r}_t) \quad (3.27)$$

A forma final do potencial de segunda ordem obtido por Bransden e Coleman [59] na aproximação de *closure* é

$$K_{nm}(\vec{r}, \vec{r}') = G_o(\bar{k}^2; \vec{r}, \vec{r}') \left[V_{nm}^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') - \sum_{j \leq N} \bar{V}_{nj}(\vec{r}) \bar{V}_{jm}(\vec{r}') \right]. \quad (3.28)$$

O cálculo do potencial efetivo sofre de uma considerável complexidade analítica e numérica, além disso, os efeitos representados por este potencial não podem ser ignorados se quisermos calcular uma seção de choque “exata”. Por estas razões, várias abordagens empíricas e semi-empíricas foram feitas para encontrar uma solução do potencial com o objetivo de simplificar os cálculos.

3.2.1 Potencial de Correlação-Polarização

Vamos representar a parte real do potencial K_{nm} , por um potencial modelo de correlação-polarização (V^{CP}), o qual leva em conta as distorções da “nuvem” eletrônica (densidade de carga) da molécula, ocorridas pela interação entre o elétron do contínuo e os elétrons do alvo. Para este potencial utilizamos o modelo livre de parâmetros de Padial e Norcross [60] obtido em um modelo de gás de elétrons livres (FEG, do inglês Free-Electron-Gas). Este potencial é composto por duas partes, a de curto alcance, e a de longo alcance, conhecidas por potencial de correlação e potencial de polarização, respectivamente.

O potencial de correlação (V^C) local é uma função direta da densidade de carga molecular $\rho(\vec{r})$ e da energia de correlação, sendo calculado para vários intervalos e expresso em termos da variável, que depende da densidade, r_s [60],

$$r_s(\vec{r}) = \left(\frac{3}{4\pi\rho(\vec{r})} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (3.29)$$

Em unidades atômicas o potencial é dado por:

$$V^C(\vec{r}) = \begin{cases} 0,0311 \ln r_s - 0,0584 + 0,00133r_s \ln r_s - 0,0084r_s, & r_s < 1 \\ \frac{\gamma \left(1 + \frac{7}{6}\beta_1 r_s^{\frac{1}{2}} + \frac{4}{3}\beta_2 r_s \right)}{\left(1 + \beta_1 r_s^{\frac{1}{2}} + \beta_2 r_s \right)}, & r_s \geq 1 \end{cases}, \quad (3.30)$$

onde $\gamma = -0,1423$, $\beta_1 = 1,0529$, e $\beta_2 = 0,3334$. O potencial de correlação não tem simetria esférica, mas pode ser expandido em ondas parciais através dos Polinômios de Legendre P_λ ,

$$V^C(\vec{r}) = \sum_{\lambda} V_{\lambda}^C(r) P_{\lambda}(\cos \theta). \quad (3.31)$$

Para longo alcance, o potencial de polarização $V^P(\vec{r})$ é dado por:

$$V^P(\vec{r}) = -\frac{1}{2} \left(\frac{\alpha_o}{r^4} + \frac{\alpha_2}{r^4} P_2(\cos \theta) \right), \quad (3.32)$$

onde α_o e α_2 são as componentes esféricas e não esféricas da polarizabilidade do alvo.

3.2.2 Potencial de Absorção

Para energias nas faixas intermediária e alta, é sabido que a seção de choque diferencial se afasta dos dados experimentais devido a existência dos efeitos de absorção [61]. O tratamento *ab initio* desses efeitos é muito difícil, por esta razão, várias abordagens

empíricas e semi-empíricas do potencial de absorção V_{ab} foram feitas, para encontrar uma maneira de melhor descrever realisticamente a dinâmica de interações de colisões elétron-molécula.

Vários modelos de potencial de absorção foram propostos e usados. Um dos modelos pioneiros é o de Furness e McCarthy [55], no qual o potencial de absorção é dado pela expressão

$$V_{ab}(\vec{r}, E) = c(E) \rho(\vec{r}) [T_{loc}(\vec{r}, E)]^{-2}, \quad (3.33)$$

sendo $\rho(\vec{r})$ é a densidade de carga eletrônica do alvo, E é a energia incidente, T_{loc} é a energia cinética local do elétron espalhado, e $c(E)$ é um parâmetro empírico, que depende da energia incidente. A energia cinética local é

$$T_{loc} = E - V^{SEPa}, \quad (3.34)$$

onde V^{SEPa} é a parte real do modelo de potencial óptico (incluem os potenciais estático, troca e polarização adiabático). O parâmetro $c(E)$ é escolhido tal que os cálculos reproduzam os dados experimentais da SCT. Apesar do sucesso deste modelo de potencial, suas aplicações são limitadas aos alvos cujas SCT experimental são conhecidas para uma larga faixa da energia.

Fizemos uma análise detalhada sobre os modelos de potencial de absorção existentes na literatura, tais como, o “*Quasi-Free Scattering Model*” (QFSM) de Staszewska e col. [37, 38], e também, o modelo QFSM modificado por Blanco e Garcia [39, 40, 41], que serão expostos nos próximos tópicos. Com base nestes estudos, propomos, no próximo capítulo, modificações necessárias para gerar um potencial que melhor represente a dinâmica de interação elétron alvo.

Modelo do Potencial de Absorção de Staszewska e col.

O modelo usado por Staszewska e col. [37], para calcular o potencial de absorção V_{ab} , teve origem, inicialmente, em uma expressão não-empírica para a parte imaginária do potencial óptico para espalhamento de elétrons por átomos, usando o modelo proposto por Goldberger [62] para um problema análogo na física nuclear. Neste modelo, a interação inelástica do elétron incidente com o alvo (átomo ou molécula) surge de sua dispersão pelos elétrons do alvo. Enquanto a colisão elástica entre dois corpos (elétron-elétron) é calculada

como se os elétrons do alvo fossem livres, as propriedades do alvo entram como condições de contorno de uma colisão binária: distribuição de densidade espacial e de momento, e as restrições do princípio de Pauli dos estados finais permitidos para os elétrons colididos. Esse é chamado de “*Quasi-Free Scattering Model*” (QFSM), no qual o potencial de absorção é dado por (nos cálculos serão utilizadas unidades atômicas; $\hbar = m = e = 1$):

$$V_{ab}(\vec{r}, E) = -\frac{1}{2}v_{loc}(\vec{r}, E) \rho(\vec{r}) \bar{\sigma}_b(\vec{r}, E), \quad (3.35)$$

onde:

- v_{loc} é a velocidade local do elétron incidente;
- ρ é a densidade de elétrons do alvo;
- $\bar{\sigma}_b$ é a seção de choque dos eventos de colisão elétron-elétron permitida pela regra de Pauli.

A velocidade local é

$$v_{loc}(\vec{r}, E) = [2(E - V^{SE})]^{1/2}, \quad (3.36)$$

onde:

- E é a energia de impacto, dada por $E = \frac{v^2}{2}$;
- V^{SE} é a parte estática (V^S) somada à parte de troca (V^E) do potencial óptico. $V^{SE} = V^S(\vec{r}) + V^E(\vec{r}, E)$.

A expressão utilizada para a seção de choque é

$$\begin{aligned} \bar{\sigma}_b(\vec{r}, E) &= \frac{1}{p} \int d\vec{k} N(\vec{k}, k_F) |\vec{p} - \vec{k}| \\ &\times \int d\vec{g} \frac{d\sigma_b(p_o, \hat{p}_o \cdot \hat{p}_f)}{d\Omega} \frac{1}{p_o^2} \delta(p_o - p_f) \Theta(p', k', k_F), \end{aligned} \quad (3.37)$$

onde:

- $N(\vec{k}, k_F)$ é a densidade por elétrons do alvo no espaço dos momenta;
- k_F é o momento de Fermi, dado por $k_F = [3\pi^2\rho(\vec{r})]^{1/3}$;

- \vec{p} e \vec{k} são os momentos dos elétrons incidente e do alvo antes da colisão, no sistema de laboratório;
- \vec{p}' e \vec{k}' são os momentos finais;
- \vec{p}_o e \vec{p}_f são os momentos inicial e final do elétron espalhado no sistema de colisão binária;
- \vec{g} é o momento transferido, dado por $\vec{g} = \vec{p}' - \vec{p} = \vec{p}_f - \vec{p}_o$;
- $\frac{d\sigma_b}{d\Omega}$ é a seção de choque diferencial para colisão binária;
- Θ é um funcional, unitário para os estados finais permitidos pela regra de Pauli da colisão binária, e zero para colisão não permitida pela regra de Pauli.

A distribuição eletrônica do alvo é modelada como um gás de Fermi quase degenerado, então

$$N(\vec{k}, k_F) = \begin{cases} N_k(k_F), & k \leq k_F \\ 0, & k > k_F \end{cases}, \quad (3.38)$$

onde

$$N_k(k_F) = \frac{3}{4\pi k_F^3}. \quad (3.39)$$

Na física nuclear a função de *Pauli-blocking* é usualmente escrita como

$$\Theta(p', k', k_F) = H(p' - k_F) H(k' - k_F), \quad (3.40)$$

onde $H(x)$ é a função degrau de Heaviside; $H(q - r) = 1$ para $q \geq r$ e $H(q - r) = 0$ para $q < r$. Essa expressão dá um resultado finito para o caso da física nuclear, isto é, $(\frac{d\sigma_b}{d\Omega})$ é constante, mas para o caso de um espalhamento de Coulomb leva a uma seção de choque infinita. Um modelo fisicamente aceitável, para esse caso, é obtido levando-se em conta a diferença de energia entre o orbital ocupado mais alto, no estado fundamental do alvo, e o orbital mais baixo não ocupado. Isso leva a uma função de *Pauli-blocking*

$$\Theta(p', k', k_F) = H(k'^2 - k_F^2 - \omega) H(p' - k_F), \quad (3.41)$$

onde

$$\omega = 2\Delta, \quad (3.42)$$

Δ é a diferença de energia entre o estado fundamental do alvo e o estado excitado de mais baixa energia.

A seção de choque de espalhamento de Coulomb para partículas distinguíveis é dado pela fórmula de Rutherford. Para partículas idênticas deveríamos usar a fórmula de Mott da mecânica quântica, mas isso leva a uma dependência angular complicada. Os autores do modelo desprezaram o espalhamento “*forward*” ($\theta = 0^\circ$) e muito perto deste, por causa das restrições de Pauli, procurando uma boa aproximação para espalhamentos “*side-ways*”. Assim, o espalhamento de Coulomb entre duas partículas idênticas mostram que para $\theta = \frac{\pi}{2}$ a seção de choque diferencial fica reduzida pela metade em relação ao espalhamento de Rutherford, para todas as energias. Desta forma, foi proposto uma aproximação, para todos os ângulos e energias, dividindo a fórmula de Rutherford por dois, levando a

$$\frac{d\sigma_b(p_o, \hat{p}_o \cdot \hat{p}_f)}{d\Omega} = \frac{2}{g^4}. \quad (3.43)$$

Usando as considerações feitas anteriormente para calcular a $\bar{\sigma}_b(\vec{r}, E)$, onde esta grandeza foi obtida pela média da seção de choque de Rutherford para um elétron atravessando um gás de elétrons livres de densidade ρ , sujeita aos limites

$$(k')^2 \geq \alpha, \quad (3.44)$$

$$(p')^2 \geq \beta, \quad (3.45)$$

onde k' e p' são os momentos finais dos elétrons ligado e espalhado, respectivamente, no sistema de coordenadas de centro de massa, sendo que

$$\alpha(\vec{r}, E) = k_F^2 + 2\Delta, \quad (3.46)$$

$$\beta(\vec{r}, E) = k_F^2, \quad (3.47)$$

podemos escrever

$$\bar{\sigma}_b(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{32\pi^2 N_k}{15p^2} (f_1 + f_2), & p^2 \geq \alpha + \beta - k_F^2 \\ 0, & p^2 < \alpha + \beta - k_F^2 \end{cases}, \quad (3.48)$$

onde

$$f_1(\vec{r}, E) = \frac{5k_F^3}{(\alpha - k_F^2)} - \frac{k_F^3 [5(p^2 - \beta) + 2k_F^2]}{(p^2 - \beta)^2}, \quad (3.49)$$

$$f_2(\vec{r}, E) = \begin{cases} 0, & p^2 > \alpha + \beta \\ \frac{2(\alpha + \beta - p^2)^{\frac{5}{2}}}{(p^2 - \beta)}, & p^2 \leq \alpha + \beta \end{cases}. \quad (3.50)$$

A expressão final para o potencial de absorção é obtida substituindo a eq.(3.48) na eq.(3.35).

Em um gás de elétrons livres toda a energia é cinética, e a interpretação da eqs.(3.44) e (3.46) é que o estado disponível de mais baixa energia para elétron inicialmente ligado excede o nível de Fermi por uma diferença de energia Δ . Da mesma forma, a interpretação das eqs.(3.45) e (3.47) é que os elétrons inicialmente livres não são permitidos decair para abaixo do nível de Fermi, ou seja, continuam livres. Este modelo foi aplicado por Staszewska e col. [37] para cálculos de SCD elástica e SCT de espalhamento de elétrons por átomos de gases nobres.

As eqs.(3.46) e (3.47) resultam de um modelo muito simples; a dificuldade para melhorá-lo é que modelo de gás de elétrons livres é incompatível com a maioria dos modelos envolvendo orbital de energia ou energia cinética local, assim, torna-se difícil a incorporação da verdadeira estrutura do alvo nas condições de *Pauli blocking*. O efeito está na direção correta, mas não o bastante para ter boa concordância com os dados experimentais. Desta maneira, a forma do potencial de absorção do QFSM original é profundo para r pequenos e de curto alcance. Mais tarde, em um outro artigo [38] os próprios autores propuseram modificações neste modelo para melhor reproduzir os resultados experimentais. Eles escolheram modificar $\alpha(\vec{r}, E)$ e $\beta(\vec{r}, E)$ semi-empiricamente para alcançar esta condição. Foram feitas várias tentativas para três gases nobres com várias energias, mas somente em dois obteve-se relativo sucesso, os quais foram chamados de QFSM, versão 2 (QFSM2) e 3(QFSM3). O QFSM2 é baseada em:

$$\alpha(\vec{r}, E) = k_F^2 + \Delta - 2V^{SE}, \quad (3.51)$$

e

$$\beta(\vec{r}, E) = \alpha. \quad (3.52)$$

O QFSM3 é baseada em:

$$\alpha(\vec{r}, E) = k_F^2 + 2[\Delta - (I - \Delta)] - V^{SE}, \quad (3.53)$$

e

$$\beta(\vec{r}, E) = k_F^2 + 2(I - \Delta) - V^{SE}, \quad (3.54)$$

onde I é o potencial de ionização.

Notando que $\alpha(\vec{r}, E)$ e $\beta(\vec{r}, E)$ são independentes da energia no modelo não empírico original, foi introduzida uma dependência da energia nas versões semi-empíricas, embora esta dependência seja devido somente à troca e é pequena. O mais importante do ponto de vista físico e numérico é a dependência explícita em $V^{SE}(\vec{r}, E)$, o qual representa o aumento local da energia cinética dos elétrons incidentes, causado pelo campo estático-troca do alvo.

Os autores concluíram que o espalhamento para grandes ângulos é muito mais sensível para potenciais de absorção com r pequenos, e também, que um potencial muito forte nesta região diminui consideravelmente a seção de choque diferencial nestes ângulos. O potencial de absorção de longo alcance tem muito menos influência na seção de choque diferencial mas tem um grande efeito na seção de choque de absorção total. Até certo ponto não tem importância como o potencial de absorção se comporta muito próximo da origem. De acordo com essas observações eles modificaram as condições de *Pauli blocking*, no modelo de espalhamento *quasi-free*, para obter um potencial de absorção fraco para r pequeno e forte para r grande. As novas condições de *Pauli blocking*, no QFSM3, dependem somente das características do alvo tais como o potencial de ionização, a diferença de energia e o potencial estático-troca, o qual pode ser aplicado a qualquer alvo sem o ajuste de parâmetros. Mas o maior problema no QFSM3 é que a seção de choque de absorção total é subestimada para altas energias, e que para essas energias é necessário um potencial de absorção de longo alcance.

Analisando as Figs. 3.1 das SCD e 3.2 das SCT e SCAT para o espalhamento de e^- - N_2O [33], e as Figs. 3.3 das SCD e 3.4 das SCT e SCAT para o espalhamento de e^- - C_2H_4 [36], onde o modelo de potencial de absorção utilizado para esses cálculos foi o QFSM3, verificamos que as SCD concordam bem com os resultados experimentais, para as duas moléculas, mas quando se trata da SCT e da SCAT vemos que os resultados obtidos usando o QFSM3 estão abaixo dos resultados experimentais, tanto para a SCT, quanto para a SCAT, para o N_2O . Já para o C_2H_4 a SCT concorda muito bem com os dados experimentais, mas a SCAT é subestimada para energias acima de 100 eV. Esta análise mostra uma confirmação das hipóteses apresentadas por Staszewska e col..

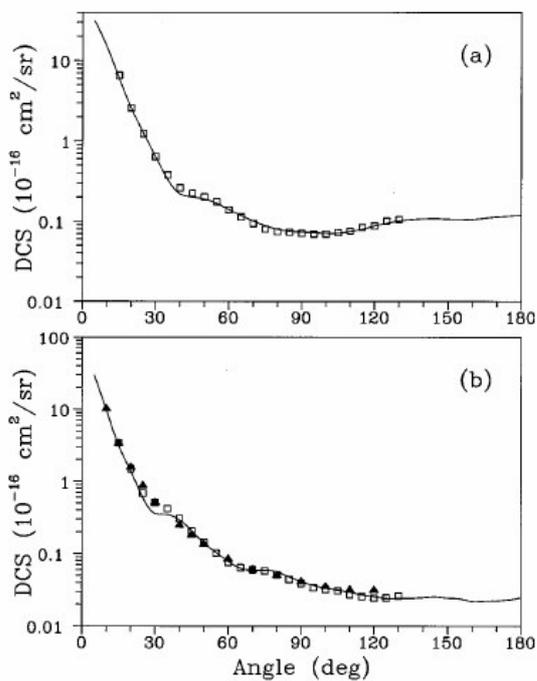


Figura 3.1: SCD para o espalhamento elástico $e^- - \text{N}_2\text{O}$ para as energias (a) 200 eV e (b) 300eV. —, resultados da Ref. [33] obtidos com o QFSM3.

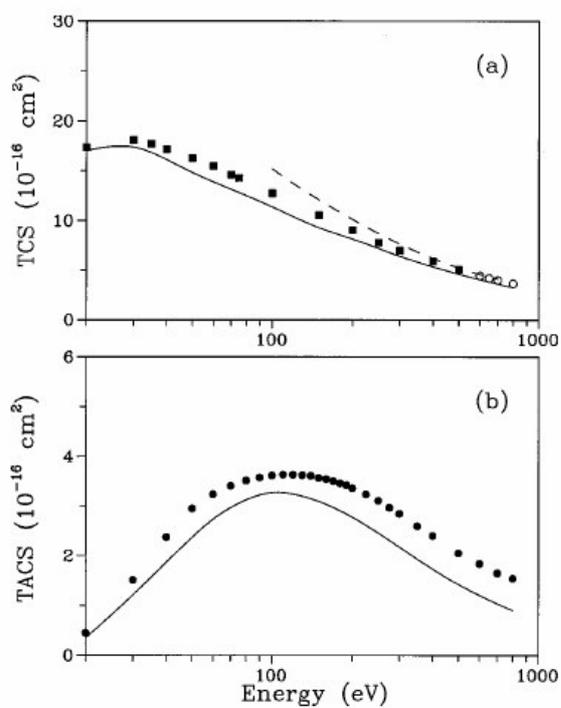


Figura 3.2: (a) SCT e (b) SCAT para o espalhamento elástico $e^- - \text{N}_2\text{O}$. —, resultados da Ref. [33] obtidos com o QFSM3.

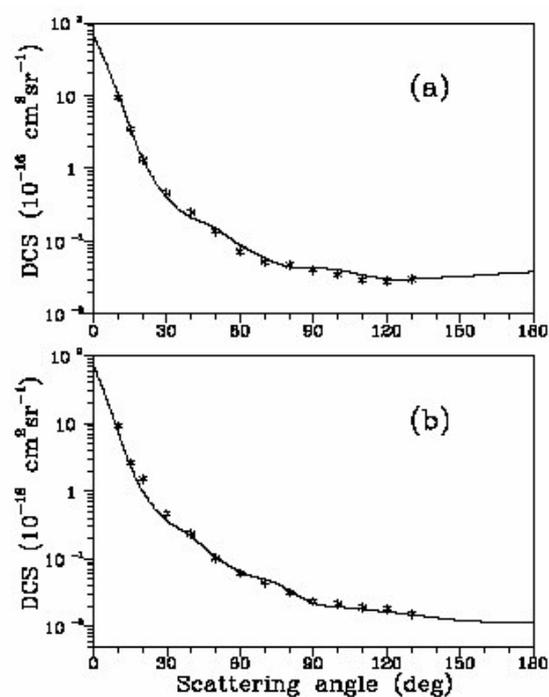


Figura 3.3: SCD para o espalhamento elástico $e^- - \text{C}_2\text{H}_4$ para as energias (a) 200 eV e (b) 300eV. —, resultados da Ref. [36] obtidos com o QFSM3.

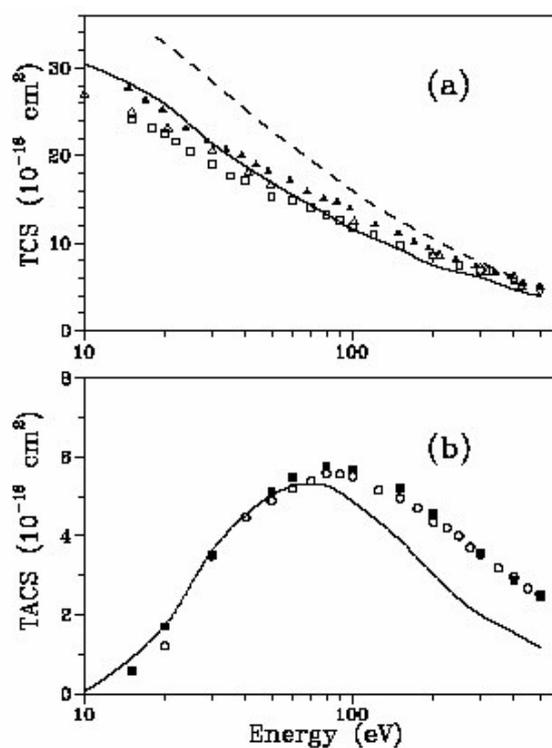


Figura 3.4: (a) SCT e (b) SCAT para o espalhamento elástico $e^- - \text{C}_2\text{H}_4$. —, resultados da Ref. [36] obtidos com o QFSM3.

Mais tarde, o QFSM3 de Staszewska e col. [38] foi ligeiramente modificado por Jain e Baluja [63], nas eqs. 3.53 e 3.54, assim como nas definições de v_{loc} : o potencial V^{SE} (potencial estático mais o de troca) foi substituído por V^{SEP} no qual foi acrescentado um termo que corresponde ao potencial de correlação-polarização V^{CP} ; também, o Δ utilizado foi o de energia de excitação média em vez da diferença de energia entre o estado fundamental do alvo e o estado excitado de mais baixa energia.

Modelo do Potencial de Absorção de Blanco e Garcia

As considerações anteriores abordadas por Staszewska e col. para o modelo de potencial de absorção levaram Blanco e Garcia [39] a um estudo semi-empírico para tentar melhorá-lo. Um ponto central deste trabalho foi melhorar a aproximação usada para a dispersão elétron-elétron de Mott. De acordo com o QFSM dado na ref. [37], o potencial de absorção para um elétron, com energia cinética local T_{loc} , passando através de um gás de elétrons de densidade ρ é dado pela eq. (3.35).

Nas Refs. [37] e [62], $\bar{\sigma}_b$ é calculada integrando a seção de choque diferencial binária elétron-elétron ($\frac{d\sigma_b}{d\Omega}$) sobre todos os estados finais permitidos para os elétrons espalhados (\vec{p}' , \vec{k}'), e a média sobre a distribuição de momento dos elétrons do alvo dado pela eq. (3.38), o qual resulta na eq. (3.37).

A expressão correta para a seção de choque diferencial de dois elétrons não polarizados, no centro de massa, é a expressão de Mott [64],

$$\frac{d\sigma_M(\theta)}{d\Omega} = \frac{1}{v_r^4} \left(\frac{1}{\sin^4 \frac{\theta}{2}} + \frac{1}{\cos^4 \frac{\theta}{2}} - \frac{\Phi}{\sin^2 \frac{\theta}{2} \cos^2 \frac{\theta}{2}} \right), \text{ com } \Phi \rightarrow 1 \text{ para } v_r \geq 1, \quad (3.55)$$

onde v_r é a velocidade relativa das partículas colidindo.

Pela complexidade desta expressão, é usada uma aproximação. Comparando com o valor clássico de Rutherford para a interação Coulombiana entre partículas idênticas,

$$\frac{d\sigma_R(\theta)}{d\Omega} = \frac{1}{v_r^4} \left(\frac{1}{\sin^4 \frac{\theta}{2}} + \frac{1}{\cos^4 \frac{\theta}{2}} \right), \quad (3.56)$$

a ausência do termo de interferência quântica na eq. (3.56) é a única diferença. Assumindo que as restrições de "Pauli-blocking" podem ser excluídas perto do espalhamento "forward", e levando em conta que para a dispersão em $\theta = \frac{\pi}{2}$ o efeito do termo de interferência reduz por um fator de dois a seção de choque diferencial, a aproximação fica

$$\frac{d\sigma_b}{d\Omega} \approx \frac{1}{2} \frac{d\sigma_R(\theta)}{d\Omega}. \quad (3.57)$$

Considerando que a principal contribuição do termo de interferência quântica na eq. (3.55) ocorre sobre $\theta = \frac{\pi}{2}$ onde $(\sin^2 \frac{\theta}{2} \cos^2 \frac{\theta}{2})^{-1} \approx 4$, uma nova fórmula de Rutherford corrigida para a seção de choque diferencial ($\frac{d\sigma_{RC}(\theta)}{d\Omega}$) foi proposta como

$$\frac{d\sigma_b(\theta)}{d\Omega} = \frac{d\sigma_R(\theta)}{d\Omega} - \frac{1}{2} \frac{d\sigma_R(\theta = \frac{\pi}{2})}{d\Omega}. \quad (3.58)$$

Esta expressão, apesar de ser mais simples do que a eq. (3.55), tem uma boa concordância com a mesma. Substituindo a seção de choque diferencial da eq. (3.58) na eq. (3.37), obtém-se dois termos para a seção de choque média elétron-elétron,

$$\bar{\sigma} = \bar{\sigma}_R + \bar{\sigma}_C, \quad (3.59)$$

e a expressão final para o modelo de potencial fica

$$V^A(\vec{r}, E) = -\frac{1}{2}v_{loc}(\vec{r}, E)\rho(\vec{r})[\bar{\sigma}_R + \bar{\sigma}_C], \quad (3.60)$$

onde $v_{loc}(\vec{r}, E) = [2(E - V(\vec{r}))]^{\frac{1}{2}}$ é a velocidade correspondente à energia cinética local do elétron espalhado. Fazendo

$$V^A(\vec{r}, E) = V_R^A + V_C^A, \quad (3.61)$$

onde

- V_R^A é a potencial devido a contribuição de Rutherford, $V_R^A = -\frac{1}{2}v_{loc}(\vec{r}, E)\rho\bar{\sigma}_R$;
- V_C^A é o potencial devido a correção da expressão de Mott, $V_C^A = -\frac{1}{2}v_{loc}(\vec{r}, E)\rho\bar{\sigma}_C$.

O cálculo de $\bar{\sigma}_C$ envolve a substituição em

$$\bar{\sigma}(\vec{r}, E) = \frac{1}{p} \int d\vec{k} N(\vec{k}, k_F) |\vec{p} - \vec{k}| \int d\hat{p}_f \frac{d\sigma_b}{d\Omega_{p_f}} \Theta(p', k', k_F), \quad (3.62)$$

de

$$\frac{d\sigma_b}{d\Omega_{p_f}} = \frac{1}{2} \left(\frac{-4}{v_r^4} \right). \quad (3.63)$$

Mantendo a função de Heaviside da eq. (3.41), o resultado para a seção de choque média é

$$\bar{\sigma}_C = \frac{-16\pi^2 N_k(k_F)}{p} H(B - A) \int_A^B t^2 (t^2 - \delta) Q(t) dt, \quad (3.64)$$

onde

$$Q(t) = \int_{-1}^1 \frac{ds}{(t^2 + 1 - 2ts)^2 (t^2 + 1 + 2ts)^{\frac{1}{2}}}. \quad (3.65)$$

com

$$\delta = \frac{2k_F^2 + 2\Delta}{p^2 - 1},$$

$$A = \delta^{\frac{1}{2}} H(\delta), \quad e \quad B = \frac{k_F}{p}.$$

A eq. (3.64) pode ser escrita como

$$\bar{\sigma}_C = \frac{-16\pi^2 N_k(k_F)}{p} H(B - A) [f_\delta(B) - f_\delta(A)], \quad (3.66)$$

onde

$$f_\delta(x) = \int_0^x t^2 (t^2 - \delta) Q(t) dt, \quad \text{com } 0 \leq x < 1. \quad (3.67)$$

O cálculo de $\bar{\sigma}_R$ é similar ao que está feito na referência [37] e apresenta como resultado a seguinte expressão

$$\bar{\sigma}_R = \frac{16\pi^2 N_k(k_F)}{15p^2} H(p^2 - k_F^2 - 2\Delta) \left[\frac{5k_F^3}{2\Delta} - \frac{k_F^3(5p^2 - 3k_F^2)}{(p^2 - k_F^2)^2} + H(\delta) \frac{2\delta^{\frac{5}{2}} p^5}{(p^2 - k_F^2)^2} \right]. \quad (3.68)$$

A expressão final para o modelo de potencial é obtida substituindo as eqs. (3.66), (3.68) na eq. (3.61), assim

$$\begin{aligned} V^A(\vec{r}, E) &= \frac{-2v_{loc}}{15\pi p^2} H(p^2 - k_F^2 - 2\Delta) \left[\frac{5k_F^3}{2\Delta} - \frac{k_F^3(5p^2 - 3k_F^2)}{(p^2 - k_F^2)^2} + H(\delta) \frac{2\delta^{\frac{5}{2}} p^5}{(p^2 - k_F^2)^2} \right] + \\ &+ \frac{2v_{loc}}{\pi p} H(p^2 - k_F^2 - 2\Delta) \left[f_\delta\left(\frac{k_F}{p}\right) - f_\delta\left(H(\delta) \delta^{\frac{1}{2}}\right) \right] \end{aligned} \quad (3.69)$$

e

$$\delta(\vec{r}, E) = \frac{2(k_F^2 + \Delta)}{p^2 - 1}. \quad (3.70)$$

De acordo com a discussão sobre a inclusão da expressão de Mott para o cálculo da seção de choque diferencial de colisão binária, o termo V_R^A apresentado por Blanco e Garcia [39] teria exatamente um valor duas vezes maior que o potencial V^A obtido por Staszewska e col. [37] devido à sua aproximação “*sideways*”, mas uma inspeção direta revela que o potencial obtido por Blanco e Garcia é a metade do obtido por Staszewska e col.. Os autores mencionam que a origem desta discrepância está em um erro na ref. [37] onde $\frac{2}{g^4} = \frac{2}{[v_r^4 \sin^4 \frac{\theta}{2}]}$ é usado ao invés de $\frac{1}{[v_r^4 \sin^4 \frac{\theta}{2}]}$.

Em dois artigos posteriores Blanco e Garcia propõem novas modificações para o modelo do potencial de absorção. No artigo da Ref. [40] a proposta é modificar dois outros aspectos indesejáveis do QFSM, os quais são o tratamento dado aos dois elétrons que colidem dentro do átomo, situação incompatível com suas indistinguilidades; e a introdução

de uma correção do efeito de blindagem, o qual, apesar de sua simplicidade, permite estimar a importância do efeito. Duas contribuições adicionais foram discutidas, a natureza e os critérios para o “*threshold*” de energia (Δ), e uma melhor interpretação do uso da velocidade incidente ($p = \sqrt{2E}$) ao invés da velocidade local (v_{loc}) nos cálculos das colisões.

Na ref. [39] foi utilizada a eq. (3.41) para levar em conta a contribuição dos elétrons espalhados nos processos inelásticos. Entretanto, devido ao conflito com a indistin-
guibilidades dos elétrons, eles tiveram algumas dificuldades na interpretação da contribuição de troca na dispersão elétron-elétron.

Considerando que a solução mais natural para este problema seria a forma simétrica das condições de “*Pauli-blocking*”, foi adotada uma nova função de Heaviside

$$\Theta(p', k', k_F) = H(p'^2 - k_F - \Delta) H(k'^2 - k_F^2 - \Delta). \quad (3.71)$$

Uma segunda questão importante, era a necessidade de investigar o efeito de blindagem dos elétrons internos com relação aos elétrons mais externos. Até agora esse efeito não foi levado em consideração pelo modelo, devido a não consideração de efeitos de muitos corpos no QFSM. Isso reduziria o potencial de absorção na região interna, precisamente na mesma proporção que o fluxo dos elétron incidentes é reduzido pela absorção nas camadas externas.

Os autores levaram em conta que o fluxo φ dos elétrons não interagentes atravessando uma região com o potencial de absorção negativo, $V^A < 0$, diminui por $(\frac{d}{dx}) \varphi = \left(\frac{2V^A}{v_{loc}}\right) \varphi$, resultando em

$$\varphi(x) = \varphi_0 e^{\int \frac{2V^A}{v_{loc}} dx}. \quad (3.72)$$

Guiados por essas considerações, a expressão adotada aqui é

$$V_{scr.cor}^A(r) = V^A(r) C_{scr}(r), \quad (3.73)$$

onde

$$C_{scr}(r) = e^{\int_r^\infty \frac{2V^A(x)}{v_{loc}(x)} dx}. \quad (3.74)$$

Relembrando que a seção de choque efetiva $\bar{\sigma}_b$ surge da integração da seção de choque diferencial de colisão binária ($\frac{d\sigma_b}{d\Omega}$) sobre todos os estados finais do contínuo (p', k')

energeticamente permitidos para os elétrons espalhados. Isso significa que o parâmetro Δ representa o “*threshold*” de energia para os estados contínuos. Conseqüentemente, o valor destinado a Δ é o potencial de ionização I .

Desta forma, a expressão resultante para o potencial de absorção, depois de incluir as modificações (3.71), (3.73) e (3.74), fica:

$$V_{scr.cor}^A(r) = V^A(r) C_{scr}(r) = (V_R^A + V_C^A) C_{scr}(r), \quad (3.75)$$

onde

$$V_R^A = \frac{-2v_{loc}}{15\pi p^2} H(p^2 - k_F^2 - 2\Delta) \left[\frac{5k_F^3}{\Delta} - \frac{k_F^3(5p^2 - 5\Delta - 3k_F^2)}{(p^2 - k_F^2 - \Delta)^2} + \right. \\ \left. + H(\delta) \frac{2\delta^{\frac{5}{2}} p^5}{(p^2 - k_F^2 - \Delta)^2} \right], \quad (3.76)$$

e

$$V_C^A = \frac{2v_{loc}}{\pi p} H(p^2 - k_F^2 - 2\Delta) \left[f_\delta \left(\frac{k_F}{p} \right) - f_\delta \left(H(\delta) \delta^{\frac{1}{2}} \right) \right]. \quad (3.77)$$

Na Ref. [41] Blanco e Garcia discutem como remover algumas características indesejáveis do modelo anterior. Até agora, em todos os modelos [37, 38, 39, 40], a velocidade local (v_{loc}) foi substituída pela velocidade incidente (p), uma conseqüência disso é que leva a valores absurdamente grandes na seção de choque total inelástica para baixas energias. Para entender essa situação, é preciso notar que, depois da aceleração no potencial atômico V , os elétrons incidentes com baixas energias podem ganhar energia e então, satisfazendo as restrições de Pauli do modelo, é permitido remover mesmo os elétrons atômicos internos fortemente ligados. Enquanto tal processo pode ser permitido “do ponto de vista” da interação de elétrons, ele viola os princípios de conservação de energia para o sistema elétron-átomo. Essa situação pode ser remediada incorporando no modelo uma condição de contorno de conservação de energia.

A restrição da conservação de energia incorporada é: “Se a energia cinética do elétron incidente é menor do que a energia de ligação do elétron do alvo, a interação inelástica não é permitida”. Uma formulação explícita desta restrição necessita de alguma estimativa da “energia de ligação local” para os elétrons do alvo. Para elétrons externos ligados fracamente isso pode ser o “*threshold*” de energia (Δ) do modelo, e para os elétrons internos uma boa estimativa poderia ser o potencial de ligação.

A proposta foi voltar a usar o valor de v_{loc} em todas as expressões de V^A , e incluir um novo fator $H(E - \Delta + V_b)$, e

$$V_b(r) = V(r) \frac{Z-1}{Z} - \frac{1}{r}, \quad (3.78)$$

é uma estimativa do potencial devido a $Z-1$ elétrons mais o núcleo.

E, ainda, foi considerado o efeito de blindagem dos elétrons internos com relação aos elétrons mais externos de acordo com as eqs. (3.73) e (3.74), introduzindo a modificação referente a eq. (3.78) e também

$$C_{scr}(r) = \exp \left(\int_r^\infty \frac{2V^A(t)}{p(t)} \frac{tdt}{(t^2 - r^2)^{\frac{1}{2}}} \right). \quad (3.79)$$

Obtém-se as seguintes expressões para o potencial de absorção:

$$V_R^A = \frac{-2\pi\rho_{ef}}{p} H(E - V_b(r) - \Delta) \left[\frac{1}{\Delta} - \frac{p^2 - \Delta - \frac{3}{5}k_F^2}{(p^2 - k_F^2 - \Delta)^2} + H(\delta) \frac{2\delta^{\frac{5}{2}}p^5}{5k_F^3(p^2 - k_F^2 - \Delta)^2} \right], \quad (3.80)$$

$$V_C^A = \frac{2}{\pi} H[E - V_b(r) - \Delta] \left\{ f_\delta \left(\frac{k_F}{p} \right) - f_\delta \left(H(\delta) \delta^{\frac{1}{2}} \right) \right\}, \quad (3.81)$$

onde

- E é a energia cinética incidente; k_F é o momento de Fermi;
- $v_{loc}(\vec{r}, E) = [2(E - V(r))]^{\frac{1}{2}}$;
- $\rho_{ef} = \rho_{sat} \left(1 - e^{-\frac{\rho}{\rho_{sat}}} \right)$;
- $\rho_{sat} = \frac{p^3}{(2\pi)^3}$;
- $\delta = \frac{(2k_F^2 + 2\Delta - p^2)}{p^2}$;
- Δ é a diferença de energia entre os estados fundamental e o primeiro ressonante;
- $V_b(r)$ é calculado pela eq. (3.78);
- f_δ é dada pela eq. (3.67).

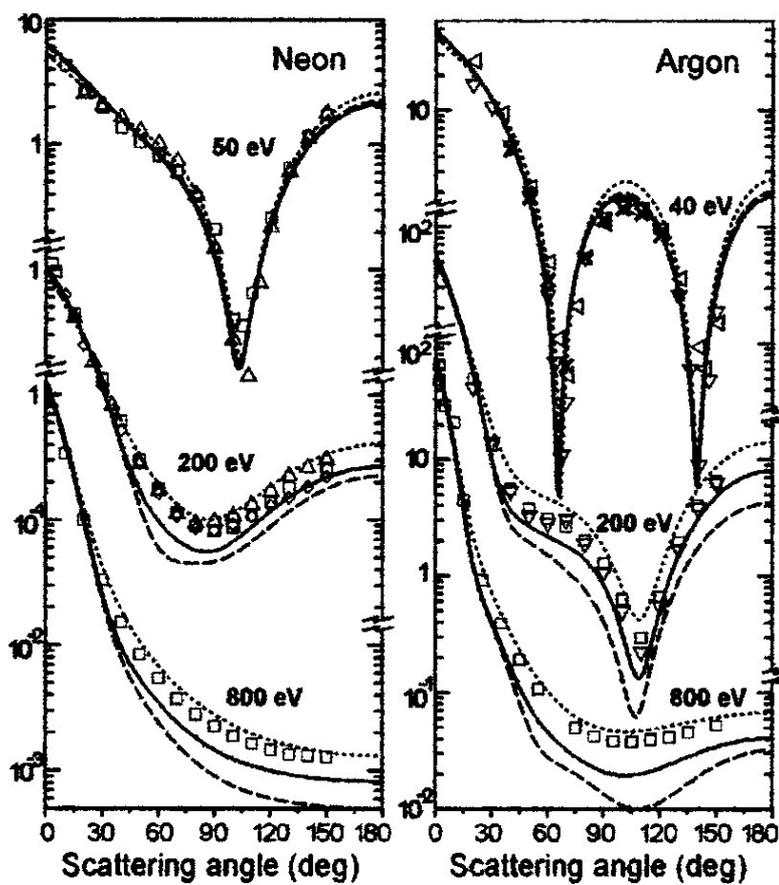


Figura 3.5: SCD para espalhamento e^- - Ne e e^- - Ar. — resultados obtidos com o último modelo de potencial de Blanco e Garcia; - - - resultados obtidos com o segundo modelo de potencial de absorção de Blanco e Garcia; \cdots sem a inclusão do potencial de absorção [41]

As Figs. 3.5 para o Neônio e Argônio mostram as SCD para o espalhamento e^- - Ne, para a faixa de energia de 50 - 800 eV, e e^- - Ar, para faixa de energia de 40 - 800 eV, respectivamente, onde os autores comparam os seus dois últimos modelos de potencial de absorção. Podemos verificar que houve uma melhora na última versão do modelo com relação a segunda, mas conforme a energia aumenta as SCD continuam se distanciando dos dados experimentais para grandes ângulos.

No caso da Fig. 3.6 são comparados as SCAT para o espalhamento de e^- - He, e^- - Ne, e^- - Ar, e^- - Kr e e^- - Xe, podemos verificar que os resultados das SCAT calculadas utilizando os modelo de potenciais de absorção das Refs. [40, 41], para a maioria dos átomos, estão um pouco abaixo das medidas experimentais das SCAT, mostrando ainda uma certa deficiência no modelo de potencial de absorção de Blanco e Garcia.

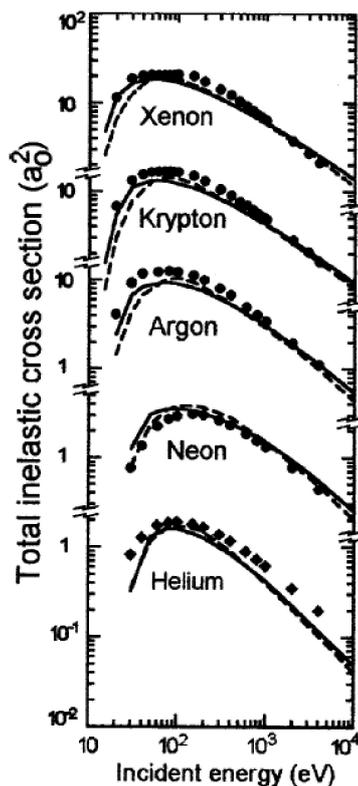


Figura 3.6: SCAT para o espalhamento elástico da Ref. [41]. —, obtidos com o último modelo de potencial de absorção; - - -, obtidos com segundo modelo de potencial de absorção; \blacklozenge e \blacksquare , resultados experimentais para SCAT das Refs. citadas em [41].

Analisando as (a) SCD e (b) SCT e SCI das Figs. 3.7 para o espalhamento de e^- - N_2 [41], e das Figs. 3.8 para o espalhamento de e^- - CO [41], onde o modelo de potencial de absorção utilizado para esses cálculos foi o da Ref. [41], verificamos que para 100 eV os cálculos da SCD realizados com esse modelo [41], para o N_2 , concordam relativamente bem com os dados experimentais, mas para a energia acima de 500 eV o resultado obtido subestima a SCD, e para o CO os resultados da SCD são subestimados para energias acima de 200 eV, para ângulos grandes. Entretanto, para os resultados das SCT e SCI, para as duas moléculas, o modelo mostra uma boa concordância com as medidas experimentais.

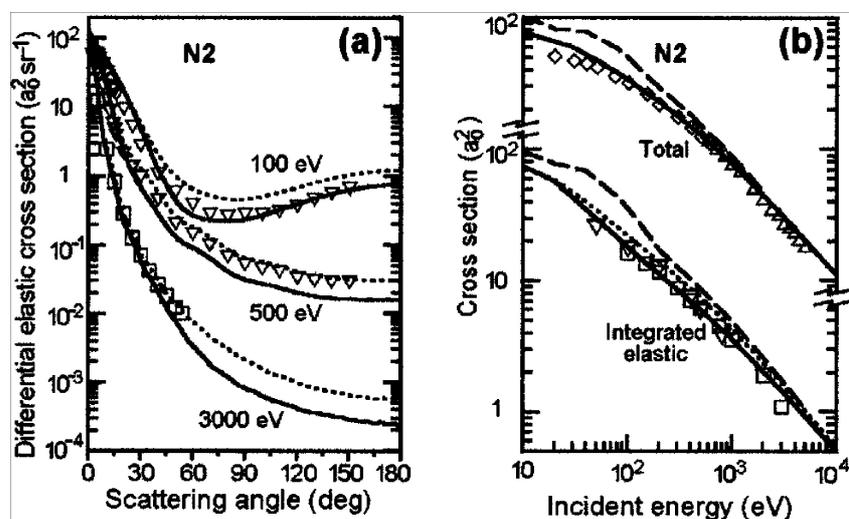


Figura 3.7: (a) SCD (b) SCT para o espalhamento $e^- - N_2$ da Ref. [41]. — resultados obtidos com o último modelo de potencial de Blanco e Garcia; \cdots sem a inclusão do potencial de absorção; $-\ - -$, resultados da Ref. [63]; \square , \triangle , ∇ , \diamond , resultados citados na Ref. [41].

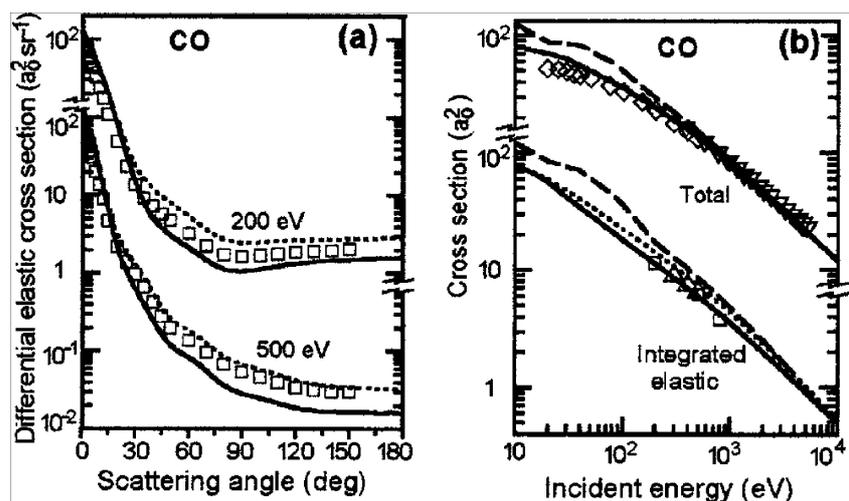


Figura 3.8: (a) SCD (b) SCT para o espalhamento $e^- - CO$ da Ref. [41]. — resultados obtidos com o último modelo de potencial de Blanco e Garcia; \cdots sem a inclusão do potencial de absorção; $-\ - -$, resultados da Ref. [63]; \square , \triangle , ∇ , \diamond , resultados citados na Ref. [41].

Relizamos um estudo comparativo, utilizando os modelos de potenciais de absorção, citados anteriormente, de Staszewska e col. (QFSM, QFSM2 e QFSM3) e os modificados por Blanco e Garcia, através do cálculo de diversas seções de choques do espalhamento de elétrons por um grupo de átomos e moléculas, que apresentam na literatura dados experimentais abundantes, tais como Ar, N₂, C₂H₂ e H₂O. Este estudo nos permitiu avaliar as virtudes e defeitos destes modelos. Com base nestes estudos propomos uma modificação no modelo de potencial de absorção, originalmente proposto por Staszewska e col., baseada nas aproximações *quasi-free* e *binary-encounter* para gerar um potencial que melhor represente a dinâmica de interação elétron-alvo. Em nosso modelo é proposto um fator de escala empírico para corrigir a distorção do potencial de absorção causado pela aproximação *free-electron-gas*. Este fator usa dois parâmetros que são independentes do alvo e da energia incidente, portanto pode ser utilizado para qualquer alvo.

Capítulo 4

Modificação no Modelo de Potencial de Absorção

Em princípio, um modelo de potencial ideal deveria simular realisticamente a dinâmica de interação da colisão entre elétron-alvo. Como consequência, poderíamos esperar que as seções de choque diferencial (SCD), integral (SCI) e transferência de momento (SCTM), bem como as seções de choque grand-total (SCT) e absorção total (SCAT) para colisão elétron-alvo calculadas com tal modelo de potencial originassem resultados confiáveis. Na prática, representar a complexa dinâmica de colisão entre elétron-átomo (-molécula/-radical) por um potencial modelo simples não é uma tarefa fácil. Usualmente, a maioria dos potenciais óticos são formados por uma parte real composta de uma contribuição estático-troca exata (V^{SE}) e um potencial modelo de correlação-polarização (V^{CP}) e, também uma parte complexa, a qual é essencialmente uma contribuição dos efeitos de absorção.

Com a análise dos vários modelos de potenciais de absorção, expostos neste trabalho, chegou-se a conclusão que a seção de choque de absorção calculada é fortemente influenciada pelo potencial na região de r grande (região de baixa densidade eletrônica), uma vez que a profundidade (intensidade) do potencial de absorção para r pequeno (região de alta densidade eletrônica) afeta significativamente a SCD em ângulos de espalhamento grandes. O potencial de absorção QFSM original é muito profundo na região de r pequeno e, também, de curto alcance comparado com alguns modelos de potenciais de absorção existentes na literatura [38], tais como, os modelos de McCarthy e col. [56, 55] e de Green e col. [65]. Embora essa deficiência seja parcialmente corrigida nas duas versões semi-empíricas, o potencial de absorção usando os QFSM2 e QFSM3 são ainda de curto alcance. Na nossa concepção, esse problema pode estar na aproximação de elétrons livres. No QFSM

a σ_b é obtida pela média da seção de choque de Rutherford sobre uma distribuição uniforme de um gás de elétrons livres.

No entanto, em um problema de espalhamento, a densidade eletrônica do alvo não é uniforme. É esperado que a interação de muitos corpos deveria ser muito relevante na região de alta densidade eletrônica e menos importante em outras regiões. A falta da inclusão de tais efeitos poderia levar a uma distorção do potencial de absorção gerado pelos QFSMs. Para levar em conta os efeitos de muitos corpos na aproximação “*quasi-free*” de uma forma *ab initio* seria uma tarefa muito difícil. Assim, tentamos corrigir esse aspecto indesejado de uma maneira empírica. Em nossa opinião, a física envolvida nas interações dinâmicas é razoavelmente bem representada no formalismo do QFSM3. Portanto, as equações

$$V_{ab} = -\rho(\vec{r}) \left(\frac{T_L}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{8\pi}{5p^2k_F^3}\right) H(p^2 - \alpha - \beta + k_F^2) (A + B + C), \quad (4.1)$$

onde,

$$T_L = p^2 - V^{SEP}, \quad (4.2)$$

T_L é duas vezes a energia local do elétron espalhado, e p^2 é a energia (em Rydbergs) do elétron incidente,

$$A = \frac{5k_F^3}{(\alpha - k_F^2)}, \quad (4.3)$$

$$B = -\frac{k_F^3 [5(p^2 - \beta) + 2k_F^2]}{(p^2 - \beta)^2}, \quad (4.4)$$

$$C = 2H(\alpha + \beta - p^2) \frac{(\alpha + \beta - p^2)^{\frac{5}{2}}}{(p^2 - \beta)}, \quad (4.5)$$

$$\alpha(\vec{r}, E) = k_F^2 + 2(2\Delta - I) - V^{SEP},$$

e

$$\beta(\vec{r}, E) = k_F^2 + 2(I - \Delta) - V^{SEP}. \quad (4.6)$$

são mantidas, exceto que V^{SE} foi substituída por V^{SEP} [63].

Por outro lado, introduzimos um novo fator de escala [43] que reduz a magnitude do potencial de absorção V_{ab} em regiões de alta densidade eletrônica e aumenta a mesma em regiões de baixa densidade eletrônica. Além disso, o uso da densidade eletrônica, em vez

de r , como uma variável independente no fator de escala tem uma vantagem extra fazendo com que o fator de correção seja independente do tamanho do alvo. Um fator adimensional muito simples com tais propriedades pode ser proposto como

$$SF = 1,0 + Mpr_s - \frac{N}{pr_s}, \quad (4.7)$$

onde

$$r_s = \left[\frac{3}{4\pi\rho(\vec{r})} \right]^{\frac{1}{3}}. \quad (4.8)$$

Os segundo e terceiro termos à direita na equação (4.7) representam as correções nas regiões de baixa e alta densidades, respectivamente, e M e N são parâmetros escolhidos empiricamente. Vale a pena enfatizar que o fator de escala dado na equação (4.7) não é o único. Outras formas de funções com características qualitativas parecidas também podem ser testadas. Para fazer este fator fisicamente completo, M e N não podem depender nem do alvo nem da energia incidente. Observamos que para uma variedade de alvos atômicos e moleculares, a concordância das nossas SCT e SCAT calculadas com os dados experimentais pode ser significativamente melhorada se tomarmos $M = 0,12$ e $N = 2,2$. Esses valores foram obtidos através de ajustes da SCAT calculada para o N_2 com 500 eV para ter a melhor aproximação com os dados experimentais da SCIT. Esse procedimento pode ser justificado porque para altas energias, o processo de ionização domina a colisão inelástica e então a seção de choque de excitação pode ser desprezada. Os mesmos valores de M e N foram usados para todos os outros alvos considerados aqui. Em ambos os modelos de potencial de absorção QFSM3 e o SQFSM, os primeiros potenciais de ionização são usados como a energia de excitação média.

Capítulo 5

Métodos Utilizados

Devido à complexidade da interação elétron-molécula, vários métodos têm sido desenvolvidos para a resolução da equação de Schrödinger para o este tipo de interação. Esse capítulo aborda o método variacional de Schwinger iterativo e o método de ondas distorcidas utilizados nessa tese para a obtenção das seções de choque de interesse.

5.1 O Método Variacional de Schwinger Iterativo

Muitos métodos têm sido desenvolvidos para resolver a equação do espalhamento na forma diferencial ou na forma integral. Utilizamos neste trabalho o método de cálculo baseado no princípio variacional, o método variacional de Schwinger iterativo (MVSI), aplicado sobre a equação integral do espalhamento, a equação de Lippmann-Schwinger, eq. (2.36) [45, 66]. O MVSI foi derivado por McKoy e colaboradores [25, 26], e inicialmente idealizado para determinar funções de onda de um elétron do contínuo sob a influência de um campo de potencial estático-troca de uma molécula linear neutra ou íon molecular positivo. Posteriormente, o MVSI foi estendido para o espalhamento elástico e^- -molécula e para a fotoionização de moléculas que apresentam simetria C_{2v} [67]

Para aproveitar a simetria do alvo são usadas funções angulares adaptadas em simetria $X_{\ell h}^{p\mu}(\hat{r})$ (harmônicos esféricos generalizados). Estas funções podem ser expandidas em termos do conjunto completo de harmônicos esféricos usuais como [67, 68]

$$X_{\ell h}^{p\mu}(\hat{r}) = \sum_m b_{\ell h m}^{p\mu} Y_{\ell m}(\hat{r}), \quad (5.1)$$

onde p é uma representação irredutível (RI) do grupo pontual da molécula, μ é uma componente desta representação e h distingue as diferentes bases de mesmo RI correspondendo

ao mesmo valor de ℓ , e os $b_{\ell hm}^{p\mu}$ são coeficientes que satisfazem condições de ortogonalidade e são tabelados para os grupos C_{2v} e O_h por Burke e col. [69]. Utilizando estas funções, a função de onda de espalhamento pode ser expandida da seguinte forma

$$F_{\vec{k}}^{(\pm)}(\vec{r}) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{p\mu\ell h} \frac{i^\ell}{k} F_{k,\ell h}^{(\pm)p\mu}(\vec{r}) X_{\ell h}^{p\mu}(\hat{k}), \quad (5.2)$$

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

$$F_{\vec{k}}^{(\pm)}(\vec{r}) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{\ell m} \frac{i^\ell}{k} F_{k,\ell m}^{(\pm)}(\vec{r}) Y_{\ell m}(\hat{k}). \quad (5.3)$$

Aproveitando o fato de a amplitude de espalhamento ser um parâmetro variacional estável, podemos escrever a matriz- T na chamada forma bilinear do princípio variacional de Schwinger,

$$[T_{k,\ell h;\ell' h'}^{p\mu}] = \langle \phi_{k,\ell' h'}^{p\mu} | U | \tilde{F}_{k,\ell h}^{(+p\mu)} \rangle + \langle \tilde{F}_{k,\ell' h'}^{(-p\mu)} | U | \phi_{k,\ell h}^{p\mu} \rangle - \langle \tilde{F}_{k,\ell' h'}^{(-p\mu)} | U - UG_o^{(+)}U | \tilde{F}_{k,\ell h}^{(+p\mu)} \rangle, \quad (5.4)$$

onde $k = |\vec{k}_i| = |\vec{k}_f|$ para o espalhamento elástico e $\tilde{F}_k^{(\pm)}$ é função de onda de espalhamento tentativa.

As funções de onda de espalhamento iniciais, $\tilde{F}_{k,\ell h}^{(+p\mu)}$, podem ser expandidas em um conjunto R_o de funções de base pertencentes a L^2 , $\alpha_i(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \alpha_i \rangle$

$$\tilde{F}_{k,\ell h}^{(+p\mu)}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N c_{i,\ell h}^{(\pm)p\mu}(k) \alpha_i(\vec{r}). \quad (5.5)$$

Os coeficientes $c_{i,\ell h}^{(\pm)p\mu}(k)$'s da expansão são tomados como sendo os parâmetros variacionais na aplicação do seguinte princípio variacional

$$\frac{\partial [T_{k,\ell h;\ell' h'}^{p\mu}]}{\partial c_{i,\ell h}^{(\pm)p\mu}} = 0, \quad (5.6)$$

que fornece um sistema de equações cuja solução nos dará os “melhores” coeficientes $c_{i,\ell h}^{(\pm)p\mu}(k)$'s dentro da limitação da qualidade da escolha da base inicial. Substituindo a eq. (5.5) na eq. (5.4), os elementos da matriz $T_{k,\ell h;\ell' h'}^{p\mu}$ variacional, obtidos através do princípio variacional (5.6), podem ser escritos como

$$[T_{k,\ell h;\ell' h'}^{p\mu}] = \sum_{i,j=1}^N \langle \phi_{k,\ell' h'}^{p\mu} | U | \alpha_i \rangle \left[(D^{(\pm)})^{-1} \right]_{ij} \langle \alpha_j | U | \phi_{k,\ell h}^{p\mu} \rangle, \quad (5.7)$$

onde D_{ij} são os elementos de matriz

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

Desta forma, a equação de Lippmann-Schwinger, eq.(2.36):

$$F_{k,\ell h}^{(+)\rho\mu}(\vec{r}) = \phi_{k,\ell h}^{\rho\mu}(\vec{r}) + \langle \vec{r} | G_o^{(+)}U | F_{k,\ell h}^{(+)\rho\mu} \rangle, \quad (5.8)$$

pode ser reescrita como

$$F_{k,\ell h}^{(+)\rho\mu}(\vec{r}) = \phi_{k,\ell h}^{\rho\mu}(\vec{r}) + \sum_{i,j=1}^N \langle \vec{r} | G_o^{(+)}U | \alpha_i \rangle \left[(D^{(+)})^{-1} \right]_{ij} \langle \alpha_j | U | \phi_{k,\ell h}^{\rho\mu} \rangle \quad (5.9)$$

As soluções convergidas da eq. (5.9) são obtidas através de um procedimento iterativo. Considerando a base inicial a base de funções gaussianas $R_o = \{\alpha_i(\vec{r})\}$, obtemos o conjunto de iteração zero

$$S_o = \left\{ F_{k,\ell_1 h_1}^{(+)\rho\mu(R_o)}(\vec{r}), F_{k,\ell_2 h_2}^{(+)\rho\mu(R_o)}(\vec{r}), \dots, F_{k,\ell_{máx} h_{máx}}^{(+)\rho\mu(R_o)}(\vec{r}) \right\}, \quad (5.10)$$

sendo $\ell_{máx}$ o valor máximo de ℓ usado na truncagem da eq. (5.2), e $h_{máx} \leq \ell_{máx}$.

O processo iterativo dá-se ao utilizarmos como uma nova base de expansão para as componentes parciais o conjunto ($R_1 = R_o \cup S_o$). O cálculo é então refeito nesta nova base; encontramos novos “melhores” coeficientes $c_{i,\ell h}^{(\pm)\rho\mu}(k)'$ s, que nos darão agora um novo conjunto de funções solução em primeira iteração

$$S_1 = \left\{ F_{k,\ell_1 h_1}^{(+)\rho\mu(R_1)}(\vec{r}), F_{k,\ell_2 h_2}^{(+)\rho\mu(R_1)}(\vec{r}), \dots, F_{k,\ell_{máx} h_{máx}}^{(+)\rho\mu(R_1)}(\vec{r}) \right\} \quad (5.11)$$

O processo é iterado até que se alcance a convergência da matriz- T .

5.2 Método de Ondas Distorcidas

Dentro do Método de Ondas Distorcidas (MOD) usaremos o chamado formalismo “*two-potential*” que separa um potencial em duas partes [44]

$$V = V^{(1)} + V^{(2)}. \quad (5.12)$$

Podemos escolher $V^{(1)}$ como sendo o potencial que inclui as interações estático-troca-correlação-polarização, e $V^{(2)}$ aquele que inclui todas as interações de menor intensidade, como por exemplo a interação devido a absorção. Desta forma, pode-se tratar o potencial $V^{(1)}$ de uma maneira exata e o potencial $V^{(2)}$ como sendo uma perturbação.

As funções de ondas distorcidas $\chi_{\vec{k}}^{(\pm)}$ são as funções de onda do sistema elétron + molécula na presença do potencial de interação $V^{(1)}$ e são dadas por

$$\left| \chi_{\vec{k}}^{(\pm)} \right\rangle = \left| \phi_{\vec{k}} \right\rangle + G_o^{(\pm)} V^{(1)} \left| \chi_{\vec{k}}^{(\pm)} \right\rangle, \quad (5.13)$$

onde $G_o^{(\pm)}$ são operadores de Green relacionados ao operador Hamiltoniano livre H_o do alvo isolado

$$G_o^{(\pm)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{E - H_o \pm i\epsilon}, \quad (5.14)$$

tal que

$$H_o \left| \phi_{\vec{k}} \right\rangle = E \left| \phi_{\vec{k}} \right\rangle. \quad (5.15)$$

No caso de possuímos dois canais de arranjo, os canais inicial (i) e final (f)

$$V = V_i^{(1)} + V_i^{(2)} = V_f^{(1)} + V_f^{(2)}. \quad (5.16)$$

A onda distorcida para cada um dos canais inicial e final fica, respectivamente

$$\left| \chi_{\vec{k}_i}^{(+)} \right\rangle = \left| \phi_{\vec{k}_i} \right\rangle + G_o^{(+)} V_i^{(1)} \left| \chi_{\vec{k}_i}^{(+)} \right\rangle, \quad (5.17)$$

$$\left| \chi_{\vec{k}_f}^{(-)} \right\rangle = \left| \phi_{\vec{k}_f} \right\rangle + G_o^{(-)} V_f^{(1)} \left| \chi_{\vec{k}_f}^{(-)} \right\rangle. \quad (5.18)$$

É de nosso interesse escrever a amplitude de espalhamento dentro do MOD. Temos que as ondas distorcidas $\chi_{\vec{k}}^{(\pm)}$ se relacionam com as soluções exatas $\psi_{\vec{k}}^{(\pm)}$ (calculadas na presença do potencial total) da seguinte forma

$$\left| \psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \right\rangle = \left| \chi_{\vec{k}_i}^{(+)} \right\rangle + G^{(+)} V_i^{(2)} \left| \chi_{\vec{k}_i}^{(+)} \right\rangle, \quad (5.19)$$

$$\left| \psi_{\vec{k}_f}^{(-)} \right\rangle = \left| \chi_{\vec{k}_f}^{(-)} \right\rangle + G^{(-)} V_f^{(2)} \left| \chi_{\vec{k}_f}^{(-)} \right\rangle, \quad (5.20)$$

onde $G^{(\pm)}$ são operadores de Green relacionados ao Hamiltoniano total $H = H_o + V$

$$G^{(\pm)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{E - H \pm i\epsilon}. \quad (5.21)$$

No formalismo “two-potential”, os elementos da matriz de transição T_{fi} são dados por

$$\begin{aligned} T_{fi} &= \left\langle \chi_{\vec{k}_f}^{(-)} \left| V - V_f^{(2)} \right| \phi_{\vec{k}_i} \right\rangle + \left\langle \chi_{\vec{k}_f}^{(-)} \left| V_f^{(2)} \right| \psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \right\rangle \\ &= \left\langle \phi_{\vec{k}_f} \left| V - V_i^{(2)} \right| \chi_{\vec{k}_i}^{(+)} \right\rangle + \left\langle \psi_{\vec{k}_f}^{(-)} \left| V_i^{(2)} \right| \chi_{\vec{k}_i}^{(+)} \right\rangle. \end{aligned} \quad (5.22)$$

No MOD em primeira ordem, fazemos com que a função de onda $\psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}$ seja tomada como sendo a onda distorcida $\chi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}$, ou seja

$$\psi_{\vec{k}}^{(\pm)} \simeq \chi_{\vec{k}}^{(\pm)}. \quad (5.23)$$

Este é um argumento válido somente se $V^{(2)}$ for uma interação fraca, fazendo com que a onda distorcida esteja bem próxima da solução exata $\psi_{\vec{k}}^{(\pm)}$. Assim

$$\begin{aligned} T_{fi} &= \left\langle \chi_{\vec{k}_f}^{(-)} \left| V - V_f^{(2)} \right| \phi_{\vec{k}_i} \right\rangle + \left\langle \chi_{\vec{k}_f}^{(-)} \left| V_f^{(2)} \right| \chi_{\vec{k}_i}^{(+)} \right\rangle \\ &= \left\langle \phi_{\vec{k}_f} \left| V - V_i^{(2)} \right| \chi_{\vec{k}_i}^{(+)} \right\rangle + \left\langle \chi_{\vec{k}_f}^{(-)} \left| V_i^{(2)} \right| \chi_{\vec{k}_i}^{(+)} \right\rangle. \end{aligned} \quad (5.24)$$

No caso em que $V_i^{(1)} = V_f^{(1)} = V^{(1)}$ e $V_i^{(2)} = V_f^{(2)} = V^{(2)}$

$$\begin{aligned} T_{fi} &= \left\langle \chi_{\vec{k}_f}^{(-)} \left| V - V^{(2)} \right| \phi_{\vec{k}_i} \right\rangle + \left\langle \chi_{\vec{k}_f}^{(-)} \left| V^{(2)} \right| \chi_{\vec{k}_i}^{(+)} \right\rangle \\ &= \left\langle \phi_{\vec{k}_f} \left| V - V^{(2)} \right| \chi_{\vec{k}_i}^{(+)} \right\rangle + \left\langle \chi_{\vec{k}_f}^{(-)} \left| V^{(2)} \right| \chi_{\vec{k}_i}^{(+)} \right\rangle, \end{aligned} \quad (5.25)$$

como $V^{(1)} = V - V^{(2)}$, podemos escrever

$$\begin{aligned} T_{fi} &= \left\langle \chi_{\vec{k}_f}^{(-)} \left| V^{(1)} \right| \phi_{\vec{k}_i} \right\rangle + \left\langle \chi_{\vec{k}_f}^{(-)} \left| V^{(2)} \right| \chi_{\vec{k}_i}^{(+)} \right\rangle \\ &= \left\langle \phi_{\vec{k}_f} \left| V^{(1)} \right| \chi_{\vec{k}_i}^{(+)} \right\rangle + \left\langle \chi_{\vec{k}_f}^{(-)} \left| V^{(2)} \right| \chi_{\vec{k}_i}^{(+)} \right\rangle \end{aligned} \quad (5.26)$$

Se $V^{(1)}$ for um potencial estático-troca-correlação-polarização do estado fundamental do alvo, temos que as primeiras integrais na eq. (5.26) são iguais a zero, e portanto

$$T_{fi} = \left\langle \chi_{\vec{k}_f}^{(-)} \left| V^{(2)} \right| \chi_{\vec{k}_i}^{(+)} \right\rangle \quad (5.27)$$

Capítulo 6

Descrição dos Cálculos

Antes de aplicarmos o método MVSI ao estudo do espalhamento e^- -molécula (átomo / radical) são determinadas as funções de onda do alvo, com o uso do método Hartree-Fock Self Consistent Field (HF-SCF). Estas funções de onda do alvo RHF (camada fechada) e as ROHF (camada aberta) são obtidas com o uso do pacote de programas computacionais GAMESS [42] considerando a simetria de cada alvo.

Em nossos cálculos, consideramos o conjunto R_o de base inicial a base de funções gaussianas cartesianas do tipo

$$\alpha_i(\vec{r}) = N_{\ell mn} (x - x_a)^\ell (y - y_a)^m (z - z_a)^n e^{-\alpha |\vec{r} - \vec{r}_a|^2}$$

onde \vec{r}_a localiza o ponto do espaço em que a gaussiana está centrada, $N_{\ell mn}$ é uma constante de normalização e ℓ, m, n especificam o tipo de função {tipo s ($\ell + m + n = 0$), tipo p ($\ell + m + n = 1$), por exemplo}.

A contribuição da parte estática (V^S) e troca (V^E) do potencial são obtidos exatamente, a partir da função de onda que descreve o estado fundamental do alvo, via método Hartree-Fock (HF), e a contribuição da parte correlação-polarização do potencial é obtida através de um modelo de gás de elétrons livres (FEG) deduzido de uma densidade local, livres de parâmetros, de Padial e Norcross [60]. Já a parte de absorção da matriz- T é calculada utilizando o MOD, onde na eq. (5.27) o potencial $V^{(2)}$ é o potencial de absorção, o qual é responsável por incluir os processos não-elásticos, e as funções de onda distorcidas $\chi_{\vec{k}_f}^{(-)}$ e $\chi_{\vec{k}_i}^{(+)}$ são calculadas pelo MVSI. As SCT são calculadas usando o teorema ótico e as SCAT são calculadas pela diferença entre as SCT e SCI.

6.1 Cálculo da Seção de Choque Diferencial

Com o objetivo de comparar os resultados teóricos com os dados experimentais da literatura, o tratamento usado, geralmente, para a obtenção das seções de choque de espalhamento de elétrons por moléculas em fase gasosa, é a aproximação dos núcleos fixos seguida dos cálculos das médias orientacionais. Entretanto, para espalhamento de elétrons por alvos que possuam momento dipolar permanente, a expansão em ondas parciais da função de onda do contínuo converge muito lentamente e ainda, a interação de elétrons com um dipolo permanente no espaço leva a divergência das SCD para o ângulo zero de espalhamento, conseqüentemente as seções de choque integrais e totais divergem para quaisquer energias do elétron incidente.

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

No sistema de núcleos fixos, a SCD para espalhamento de elétrons, calculada pela média sobre as orientações moleculares é dada por [70]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{8\pi^2} \int d\alpha \, \text{sen}\beta \, d\beta \, d\gamma \left| f(\widehat{k}'_i, \widehat{k}'_f) \right|^2, \quad (6.1)$$

onde $f(\widehat{k}'_i, \widehat{k}'_f)$ é a amplitude de espalhamento no sistema de laboratório (LF), \widehat{k}'_i e \widehat{k}'_f são as direções dos momentos lineares dos elétrons incidente e espalhado no LF, respectivamente, e (α, β, γ) são os ângulos de Euler que definem a orientação do eixo principal da molécula. Usando a aproximação de núcleos adiabáticos a SCD para um rotor assimétrico, de um nível rotacional inicial $J\tau$ a um nível final $J'\tau'$, é dado por

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{(J\tau \rightarrow J'\tau')} = \frac{1}{(2J+1)} \frac{k}{k_o} \sum_{M=-J}^J \sum_{M'=-J'}^{J'} |f_{J\tau M \rightarrow J'\tau' M'}|^2, \quad (6.2)$$

onde k_o e k são os módulos dos momentos lineares inicial e final dos elétrons espalhados, respectivamente, e $f_{J\tau M \rightarrow J'\tau' M'}$ é a amplitude de espalhamento de excitação rotacional relacionadas com as autofunções rotacionais por

$$f_{J\tau M \rightarrow J'\tau' M'} = \langle \Psi_{J'\tau' M'}(\alpha, \beta, \gamma) | f^{LF} | \Psi_{J\tau M}(\alpha, \beta, \gamma) \rangle. \quad (6.3)$$

Na eq. (6.2), a soma em M resulta da degenerescência entre os autoestados com diferentes M . As autofunções que aparecem na eq. (6.3) são escritas como uma combinação linear de autofunções simétricas

$$\Psi_{J\tau M}(\alpha, \beta, \gamma) = \sum_{K=-J}^J a_{KM}^{J\tau} \Phi_{JKM}(\alpha, \beta, \gamma), \quad (6.4)$$

sendo as autofunções simétricas T

$$\Phi_{JKM}(\alpha, \beta, \gamma) = \left(\frac{2J+1}{8\pi^2} \right) D_{KM}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma) \quad (6.5)$$

e D_{KM}^J são as matrizes de rotação de Wigner. Também, a parte eletrônica da amplitude de espalhamento no LF por ser relacionada a matriz- T no sistema baricêntrico (BF) por uma transformação usual, a qual pode ser expandida em onda parciais como

$$T = \frac{1}{k} \sum_{p\mu\ell h\ell'h'} i^{\ell-\ell'} T_{k,\ell h;\ell'h'}^{p\mu} X_{\ell h}^{p\mu}(\hat{k}) X_{\ell'h'}^{p\mu*}(\hat{k}_o) \quad (6.6)$$

onde \hat{k}_o e \hat{k} são as direções dos momentos lineares dos elétrons incidente e espalhado no BF, respectivamente, e as funções $X_{\ell h}^{p\mu}$ são dadas pela eq. (5.1).

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

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) = \sum_{J'\tau'} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{(J\tau \rightarrow J'\tau')}$$

Por outro lado, o problema da lenta convergência da expansão em ondas parciais pode ser contornado usando um procedimento conhecido como “complementação de Born”, o qual é empregado neste trabalho. A complementação de Born é utilizada para representar os componentes de ondas parciais mais elevados na amplitude de espalhamento. Assim, com a intenção de melhorar a convergência na expansão das funções de onda do espalhamento, o MVSI completado com Born combina o MVSI com a primeira aproximação de Born, onde a matriz- T é dada por:

$$T = T_B + \frac{1}{k} \sum_{p\mu\ell h\ell'h'} i^{\ell-\ell'} \left(T_{k,\ell h;\ell'h'}^{p\mu MVSI} - T_{k,\ell h;\ell'h'}^{p\mu B} \right) X_{\ell h}^{p\mu}(\hat{k}) X_{\ell'h'}^{p\mu*}(\hat{k}_o), \quad (6.7)$$

onde T_B é a matriz- T calculada pela primeira aproximação de Born completa obtida analiticamente, $T_{k,\ell h;\ell'h'}^{p\mu MVSI}$ são os elementos da matriz- T na expansão em ondas parciais calculados

pelo MVSI e $T_{k,\ell h;\ell' h'}^{p\mu^B}$ são os elementos da matriz- T na expansão em ondas parciais obtida pela primeira aproximação de Born, dados por

$$T_{k,\ell h;\ell' h'}^{p\mu^B} = -\frac{D}{L} \left[\frac{(L+h)(L-h)}{(2L+1)(2L-1)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (6.8)$$

onde D é o momento de dipolo elétrico do alvo e $L = \ell'$ quando $\ell' = \ell + 1$ e $L = \ell$ quando $\ell' = \ell - 1$.

No caso de alvos lineares, a amplitude de espalhamento rotacional é expressa como [23, 33]:

$$f_{jm_j \leftarrow j_o m_{j_o}} = \langle jm_j | f | j_o m_{j_o} \rangle, \quad (6.9)$$

sendo (j_o, m_{j_o}) e (j, m_j) os números quânticos rotacionais dos estados rotacionais inicial e final, respectivamente, f a amplitude de espalhamento no sistema de laboratório (LF).

Usando a aproximação do rotor rígido, a função de onda para um dado $\langle r | jm_j \rangle$ é:

$$\langle r | jm_j \rangle = \sqrt{\frac{(2j+1)}{8\pi^2}} D_{m_j o}^j(\hat{R}), \quad (6.10)$$

onde $D_{m_j o}^j$ são os elementos de matriz rotacional finitos.

A SCD para a excitação rotacional de um nível inicial j_o para um nível final j é dado por:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{(j \leftarrow j_o)} = \frac{k_f}{k_o} \frac{1}{(2j_o+1)} \sum_{m_j m_{j_o}} |f_{jm_j \leftarrow j_o m_{j_o}}|^2, \quad (6.11)$$

onde k_f e k_o são os momentos lineares final e inicial do elétron do espalhamento, respectivamente.

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

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) = \sum_{j=0} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{(j \leftarrow j_o)}. \quad (6.12)$$

6.2 Os Acoplamentos de Spins

Alguns dos alvos estudados possuem “camada” aberta, com um orbital semi-preenchido e com estados de spin dubletos, desta forma é necessário levar em conta as possibilidades de acoplamentos de spin entre o elétron do contínuo e o elétron desemparelhado do alvo:

- Acoplamentos singleto e tripleto. Sendo assim, é realizada uma média estatística para as SCD do espalhamento, que pode ser escrita como sendo:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{4} \left[3 \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)^1 + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)^0 \right],$$

sendo $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)^1$ e $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)^0$ as SCD parciais correspondentes aos acoplamentos de spin tripleto ($S = 1$) e singleto ($S = 0$), respectivamente.

- ou dois orbitais semi-preenchidos, com duas possibilidades de acoplamento de spin entre o elétron do contínuo e os elétrons desemparelhados do alvo: dubleto e quarteto. A média estatística para a SCD é

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{6} \left[4 \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)^{\frac{3}{2}} + 2 \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)^{\frac{1}{2}} \right],$$

sendo $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)^{\frac{3}{2}}$ e $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)^{\frac{1}{2}}$ as SCD parciais correspondentes aos acoplamentos de spin quarteto ($S = \frac{3}{2}$) e dubleto ($S = \frac{1}{2}$), respectivamente.

Capítulo 7

Resultados

Para avaliar os efeitos de absorção no espalhamento de elétrons por átomos ou moléculas realizamos alguns cálculos da seção de choque diferenciais (SCD), seção de choque integral (SCI), seção de choque transferência de momento (SCTM), seção de choque total (SCT) e seção de choque de absorção total (SCAT) para o espalhamento de elétrons pelos átomos de argônio (Ar) e neônio (Ne), pelas moléculas lineares de acetileno (C_2H_2), monóxido de carbono (CO) e nitrogênio (N_2), e não lineares de água (H_2O) e metano (CH_4) e, também, pelos radicais CH (metilidina), CH_2 (metileno), CH_3 (radical metil), na faixa de energias incidentes de 10-1000 eV, utilizando os potenciais modelos de absorção de Staszewska e col. (QFSM3) [37, 38] e o modelo modificado proposto neste trabalho (SQFSM) [43]. Nesta seção, apresentamos os resultados obtidos das seções de choque para estes alvos, aplicando os potenciais modelos de absorção QFSM3 e o SQFSM, e também, resultados obtidos sem a inclusão do potencial de absorção, além de, resultados experimentais, quando houver, da literatura para efeitos de comparação.

7.1 Átomos

7.1.1 Argônio (Ar)

O átomo neutro Ar possui 18 elétrons, é um gás nobre, e a configuração eletrônica para o estado fundamental do argônio é $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2 3s^2 3p_x^2 3p_y^2 3p_z^2$.

Os cálculos das SCD para o espalhamento $e^- - Ar$ abrangeram a faixa de 15 a 1000 eV. Os gráficos que mostram o comportamento das SCD com o ângulo de espalhamento são mostrados nas figs.7.1 (a), (b), (c) e (d) onde comparamos as SCD calculadas

com o SQFSM, o QFSM3, sem a inclusão do potencial de absorção, e, também, dados experimentais, para a faixa de energias incidentes de 30 a 500 eV.

Para todas as energias, nossos resultados das SCD calculados, usando o QFSM3 e o SQFSM do potencial de absorção, são quase indistinguíveis, o que já era esperado, pois o modelo original as reproduz muito bem. Nota-se uma diferença nos resultados das SCD, obtidas com os dois modelos de potenciais e sem absorção, conforme a energia do elétron incidente aumenta, onde os efeitos de absorção estão presentes.

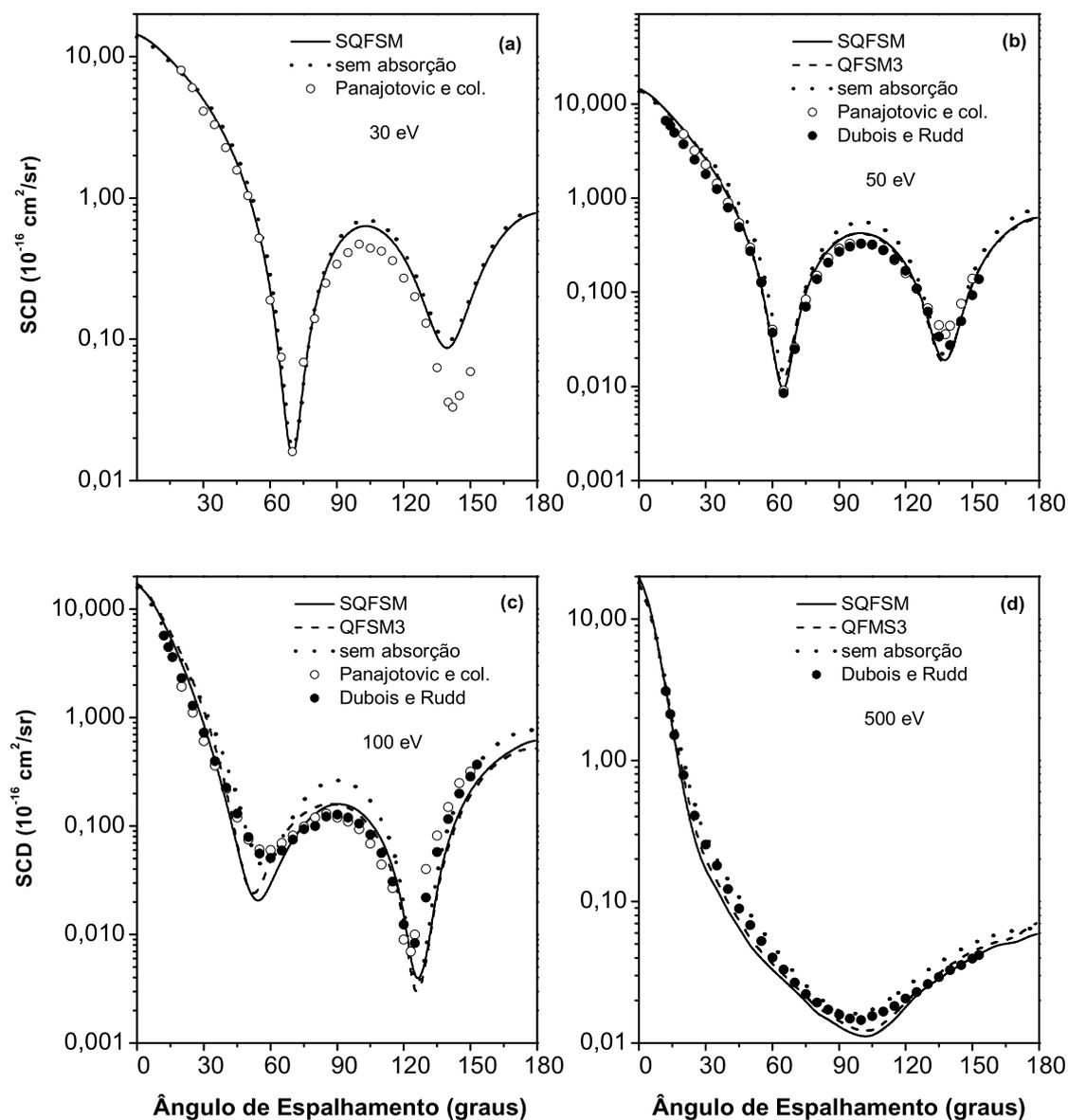


Figura 7.1: SCD para o espalhamento elástico $e^- - \text{Ar}$ para (a) 30 eV (b) 50 eV (c) 100 eV e (d) 500 eV. Onde: —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - -, resultados obtidos usando o QFSM3; ·····, resultados obtidos sem a inclusão de potenciais de absorção; ○, resultados experimentais da Ref. [71]; ●, resultados experimentais da Ref. [72];

A Fig.7.2 mostra a SCT, para faixa de energias incidentes de 15 a 1000 eV, comparando os modelos de potenciais de absorção SQFSM, QFSM3, e os resultados experimentais da literatura. Nota-se uma boa concordância entre eles, sendo que o resultado do SQFSM está um pouco acima do QFSM3, pois o nosso modelo leva em conta mais efeitos inelásticos.

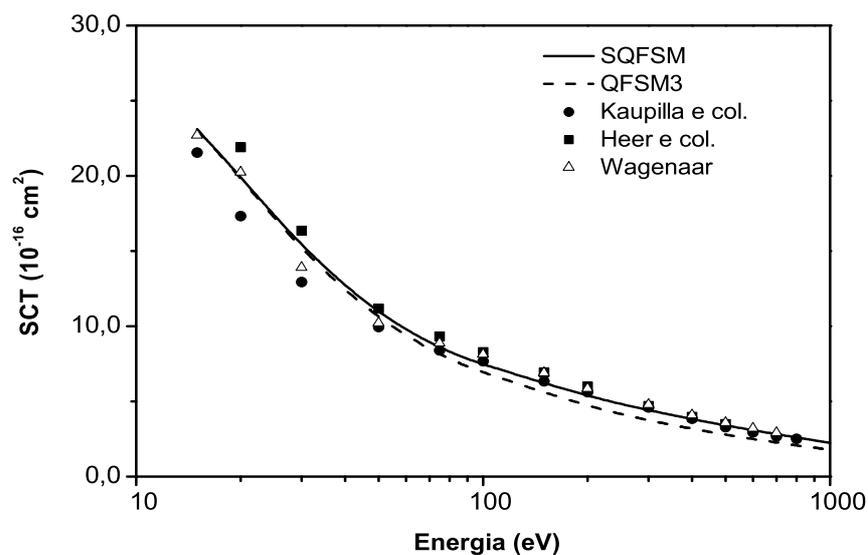


Figura 7.2: SCT para espalhamento elástico $e^- - \text{Ar}$. —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - -, resultados obtidos usando o QFSM3; ■, resultados experimentais da Ref. [73]; ●, resultados experimentais da Ref. [74]; △, resultados experimentais da Ref. [75].

A Fig.7.3 mostra os resultados da SCAT calculados usando os modelos QFSM3 e SQFSM, na faixa de energia de 15-1000 eV, comparados com as medidas experimentais da SCIT de Straub e col. [76], e, também, os resultados experimentais da SCIT de Krishnakumar e Srivastava [77]. A SCAT calculada usando o QFSM3 está significativamente abaixo dos dados experimentais da SCIT para todas as energias. Este resultado é fisicamente incompatível, já que a SCAT calculada inclui as seções de choque resultantes de ambos os processos de excitação e ionização. Observando que houve uma melhora nos resultados obtidos da SCAT com o SQFSM, e podemos verificar, também, que os nossos resultados apresentam boa concordância qualitativa com os dados experimentais obtidos por Straub e col. [76] e Krishnakumar e Srivastava [77], para energias mais altas.

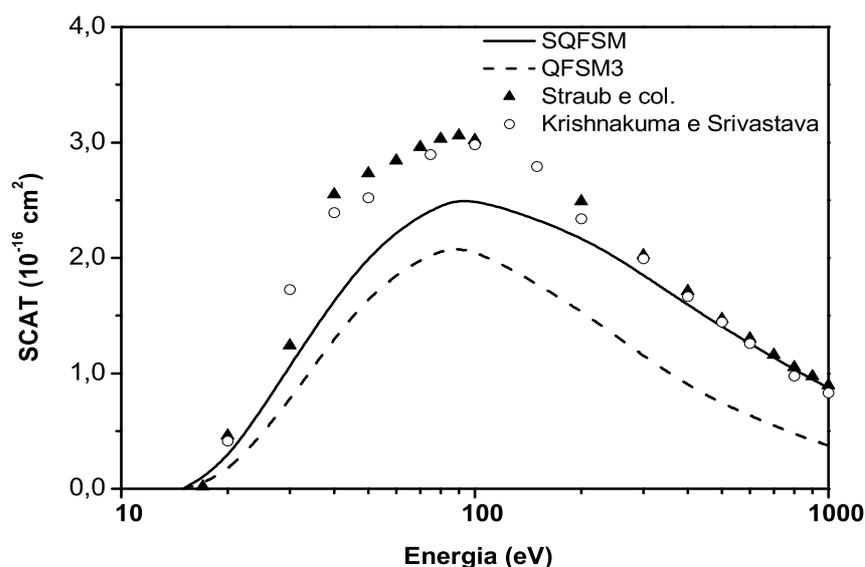


Figura 7.3: SCAT para espalhamento elástico $e^- - \text{Ar}$. —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - -, resultados obtidos usando o QFSM3; ▲, resultados experimentais da Ref. [76]; ○, resultados experimentais da Ref. [77].

7.1.2 Neônio (Ne)

O átomo neutro Ne possui 10 elétrons, é um gás nobre, e a configuração eletrônica para o estado fundamental do neônio é $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2$.

Os cálculos das SCD para o espalhamento $e^- - \text{Ne}$ abrangeram a faixa de 15 a 1000 eV. Os gráficos que mostram a variação das SCD com o ângulo de espalhamento são mostrados nas Figs.7.4 (a), (b), (c) e (d), para a faixa de energias incidentes de 30 a 500 eV, comparando as SCD calculadas com o potencial de absorção SQFSM com as obtidas com o QFSM3, sem a inclusão do potencial de absorção, e, também, dados experimentais são mostrados para comparação.

Para todas as energias, nossos resultados das SCD calculados, usando o QFSM3 e o SQFSM do potencial de absorção, são quase indistinguíveis, o que já era esperado, pois o modelo original as reproduz muito bem. Nota-se uma diferença nos resultados das SCD, obtidas com os dois modelos de potenciais e as obtidas sem a inclusão do potencial de absorção, conforme a energia aumenta, onde os efeitos de absorção estão presentes.

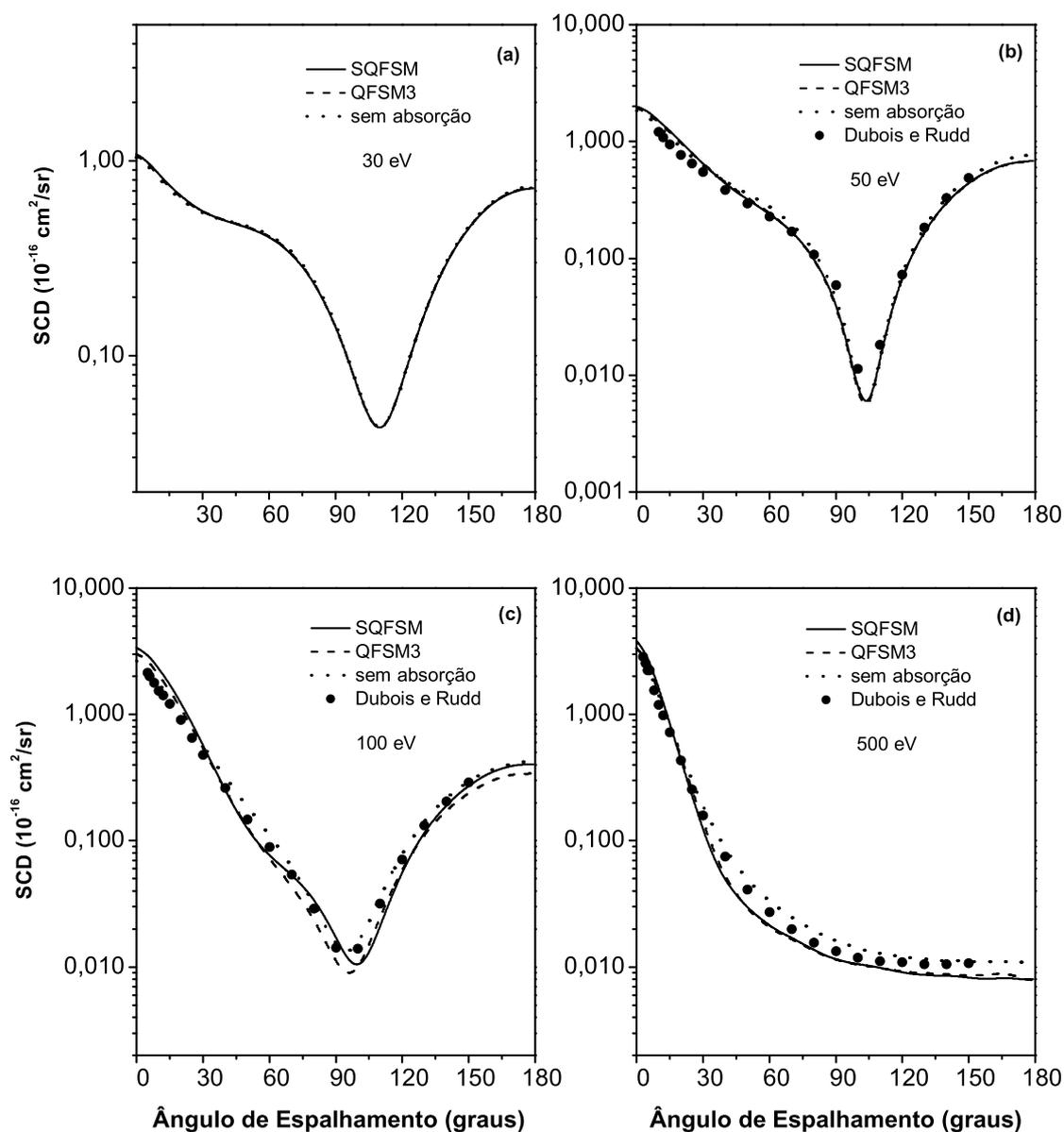


Figura 7.4: SCD para o espalhamento elástico $e^- - \text{Ne}$ para (a) 30 eV (b) 50 eV (c) 100 eV e (d) 500 eV. —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - -, resultados obtidos usando o QFSM3; ·····, resultados obtidos sem a inclusão de potenciais de absorção; ●, resultados experimentais da Ref. [72];

A Fig.7.5 mostra a SCT, para faixa de energias incidentes de 15 a 1000 eV, comparando os modelos de potenciais de absorção SQFSM, QFSM3, e os resultados experimentais da literatura. Podemos observar uma boa concordância entre eles, sendo que o resultado do SQFSM está um pouco acima do QFSM3, pois o nosso modelo leva em conta mais efeitos inelásticos.

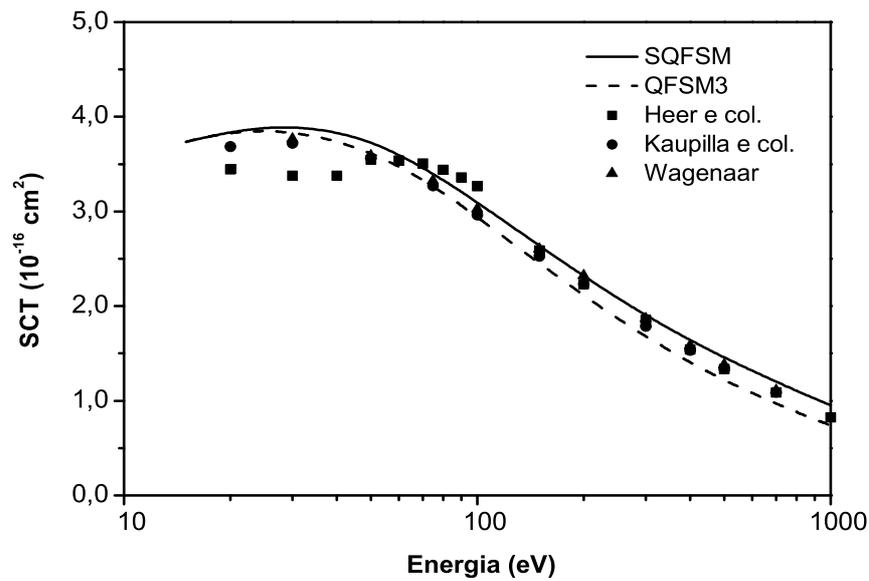


Figura 7.5: SCT para espalhamento elástico $e^- - \text{Ne}$. —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - - -, resultados obtidos usando o QFSM3; ■, resultados experimentais da Ref. [73]; ●, resultados experimentais da Ref. [74]; ▲, resultados experimentais da Ref. [75].

A Fig.7.6 mostra os resultados da SCAT calculados usando os modelos QFSM3 e o SQFSM, na faixa de energia de 15-1000 eV, comparados com as medidas experimentais da SCIT de Heer e col. [73], e, também, os resultados experimentais da SCIT de Krishnakumar e Srivastava [77]. A SCAT calculada usando o QFSM3 está significativamente abaixo dos dados experimentais da SCIT para todas as energias. Este resultado é fisicamente incompatível, já que a SCAT calculada inclui as seções de choque resultantes de ambos os processos de excitação e ionização. Observa-se que houve uma melhora significativa dos resultados obtidos da SCAT com o SQFSM, e podemos verificar, também, que os nossos resultados apresentam boa concordância qualitativa com os dados experimentais obtidos por Heer e col. [73] e Krishnakumar e Srivastava [77], para todas as energias.

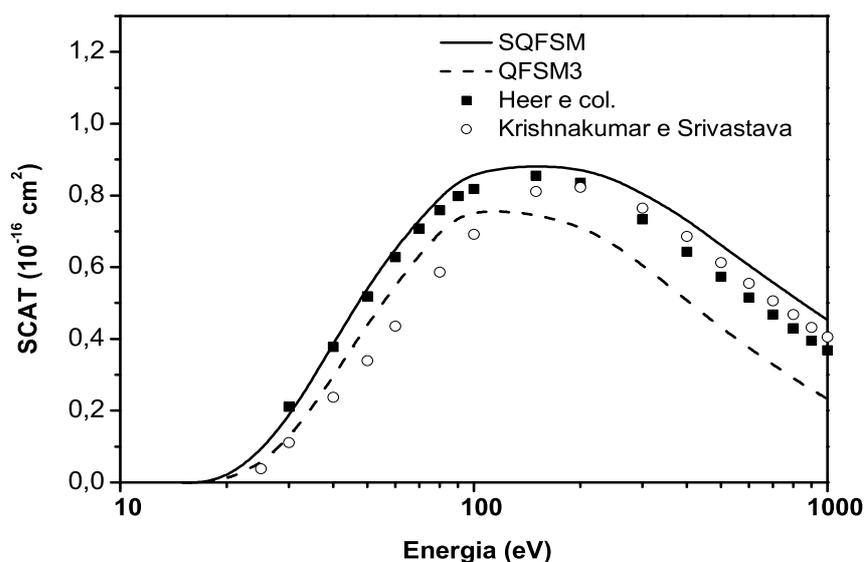


Figura 7.6: SCAT para espalhamento elástico $e^- - \text{Ne}$. —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - -, resultados obtidos usando o QFSM3; ■, resultados semi empíricos da Ref. [73]; ○, resultados experimentais da Ref. [77].

7.2 Moléculas

7.2.1 Acetileno (C_2H_2)

A molécula neutra C_2H_2 possui 14 elétrons, pertence ao grupo de simetria $D_{\infty h}$ e possui uma distância internuclear observada experimentalmente de $r_{CH} = 2,003 \text{ u.a.}$ e $r_{CC} = 2,2734 \text{ u.a.}$. A configuração eletrônica para o estado fundamental do acetileno é $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4$.

Os cálculos das SCD para o espalhamento $e^- - C_2H_2$ abrangeram a faixa de 15 a 1000eV. Nas Figs.7.13 (a), (b), (c) e (d) comparamos nossa SCD calculada usando ambos os modelos de potenciais de absorção QFSM3 e o SQFSM com alguns dados experimentais existentes na literatura, e também, sem a inclusão do potencial de absorção, para o espalhamento elástico do $e^- - C_2H_2$ na faixa de energia de 30 a 500 eV. Para todas as energias as SCD calculadas, usando os modelos de potenciais de absorção QFSM3 e o SQFSM, concordam muito bem com a maioria dos dados experimentais, ambos em forma e magnitude, sendo que a diferença entre os resultados obtidos usando esses dois modelos é muito pequena.

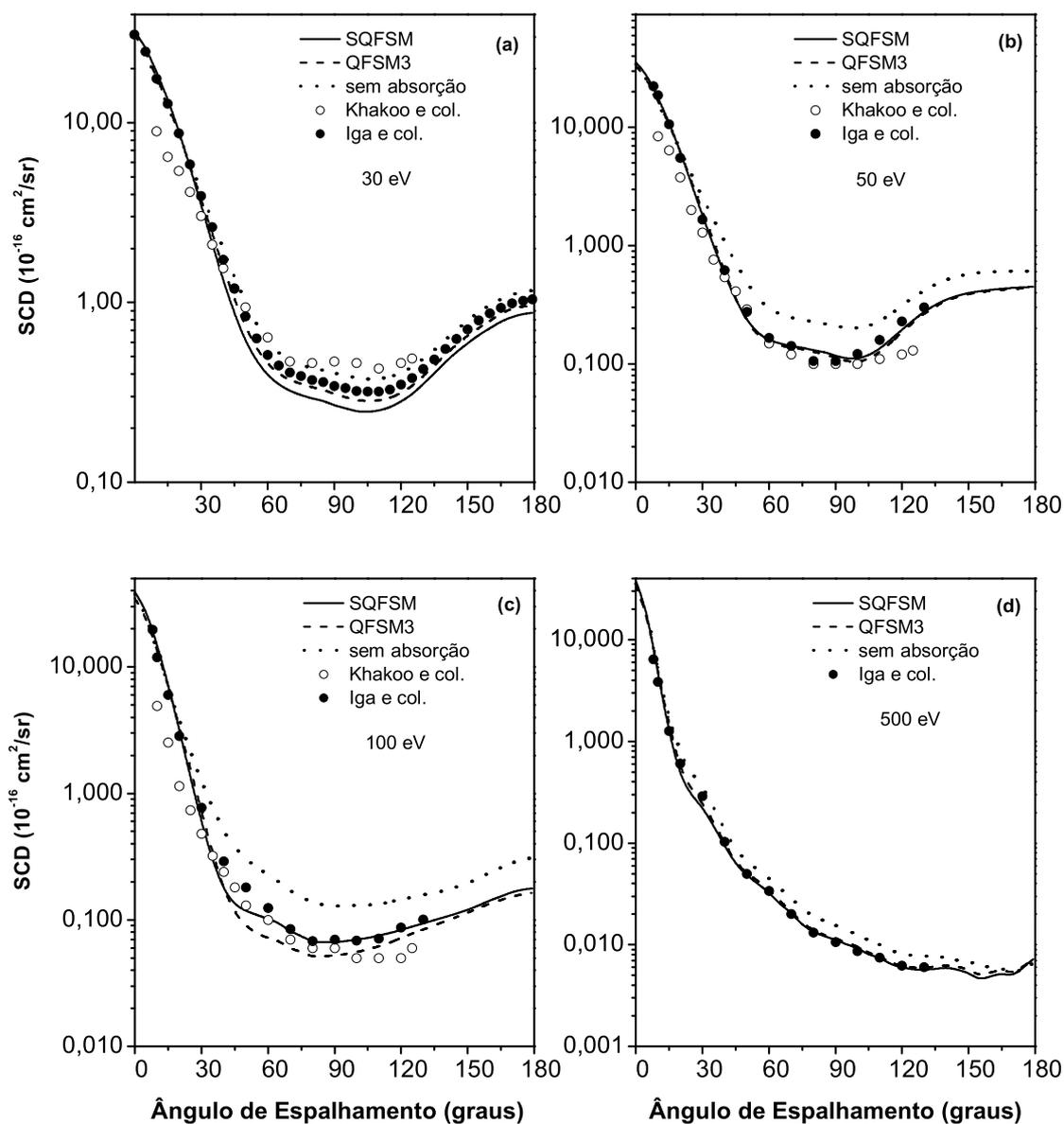


Figura 7.7: SCD para o espalhamento elástico $e^- - C_2H_2$ para (a) 30 eV (b) 50eV (c) 100eV e (d) 500eV. —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - - -, resultados obtidos usando o QFSM3; · · · · ·, resultados obtidos sem a inclusão de potenciais de absorção; ○, resultados experimentais da Ref. [78]; ●, resultados experimentais da Ref. [79];

A Fig.7.8 mostra a SCT, para faixa de energias incidentes de 15 a 1000 eV, comparando os modelos de potenciais de absorção SQFSM, QFSM3, e os resultados experimentais da literatura. Podemos perceber uma boa concordância entre eles, sendo que o resultado do SQFSM está um pouco acima do QFSM3, pois o nosso modelo leva em conta mais efeitos inelásticos. Nosso resultado concorda muito bem com dados experimentais de Xing e col. [81], para altas energias.

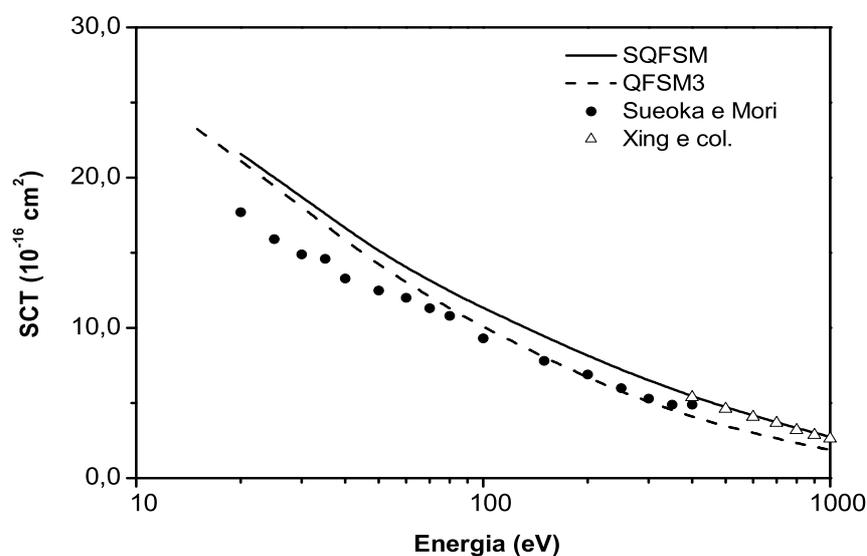


Figura 7.8: SCT para espalhamento elástico $e^- - C_2H_2$. —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - -, resultados obtidos usando o QFSM3; •, resultados experimentais da Ref. [80]; Δ , resultados experimentais da Ref. [81].

A Fig.7.9 mostra os resultados da SCAT calculada usando o QFSM3 e o SQFSM do potencial de absorção, na faixa de energia de 15-1000 eV, comparados com os resultados teóricos da SCIT usando o modelo binary-encounter de Bethe (BEB) [82], os resultados experimentais da SCIT de Zheng e Srivastava [83], e, também, os resultados experimentais da SCIT de Tate e Smith [84]. A SCAT calculada usando o QFSM3 está significativamente abaixo dos dados experimentais da SCIT para todas as energias. Este resultado é fisicamente incompatível, já que a SCAT calculada inclui as seções de choque resultantes de ambos os processos de excitação e ionização. Podemos observar que houve uma melhora nos resultados obtidos da SCAT com o SQFSM, e podemos verificar, também, que os nossos resultados concordam muito bem com os dados experimentais obtidos por Zheng e Srivastava [83] e Tate e Smith [84], para todas as energias.

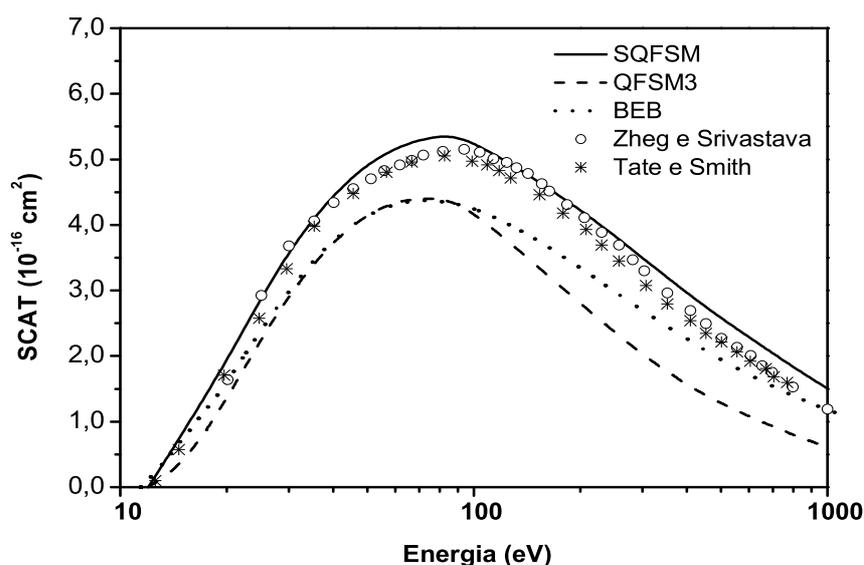


Figura 7.9: SCAT para espalhamento elástico $e^- - C_2H_2$. —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - - , resultados obtidos usando o QFSM3; ·····, resultados teóricos da SCIT usando o modelo binary-encounter de Bethe [82]; o, resultados experimentais da SCIT da Ref. [83]; *, resultados experimentais da SCIT da Ref. [84].

7.2.2 Nitrogênio (N_2)

A molécula neutra de N_2 possui 14 elétrons, pertence ao grupo de simetria $D_{\infty h}$ e possui uma distância internuclear observada experimentalmente de $r_{NN} = 2,068 \text{ u.a.}$. A configuração eletrônica para o estado fundamental do nitrogênio é $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4$.

Nas Figs.7.13 (a) e (b) comparamos as SCD calculada usando ambos os modelos de potenciais de absorção QFSM3 e o SQFSM com alguns dados experimentais existentes na literatura e, também, sem a inclusão do potencial de absorção, para o espalhamento elástico do $e^- - N_2$ para as energias 30 e 500 eV. Para todas as energias as SCD calculadas, usando os modelos de potenciais de absorção QFSM3 e o SQFSM, concordam muito bem com a maioria dos dados experimentais, ambos em forma e magnitude, sendo que a diferença entre os resultados obtidos usando esses dois modelos é muito pequena.

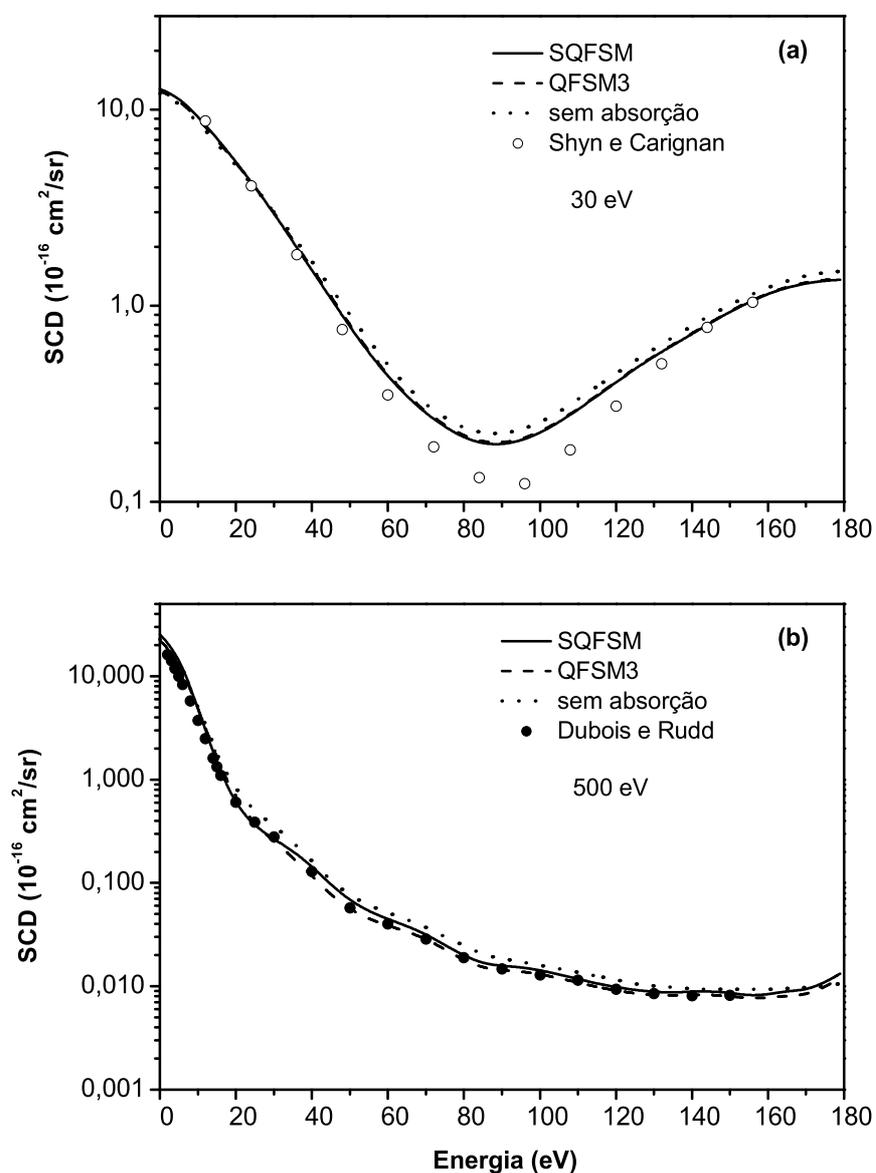


Figura 7.10: SCD para o espalhamento elástico $e^- - N_2$ para (a) 30 eV (b) 500 eV. —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - -, resultados obtidos usando o QFSM3; ·····, resultados obtidos sem a inclusão de potenciais de absorção; ○, resultados experimentais da Ref. [85]; ●, resultados experimentais da Ref. [72];

A Fig.7.8 mostra a SCT, para faixa de energias incidentes de 15 a 1000 eV, comparando os modelos de potenciais de absorção SQFSM, QFSM3, e os resultados experimentais da literatura. Observamos uma boa concordância entre eles, sendo que o resultado do SQFSM está um pouco acima do QFSM3, pois o nosso modelo leva em conta mais efeitos inelásticos. Nosso resultado concorda muito bem com dados experimentais de Hoffman e col. [86], para toda faixa de energia.

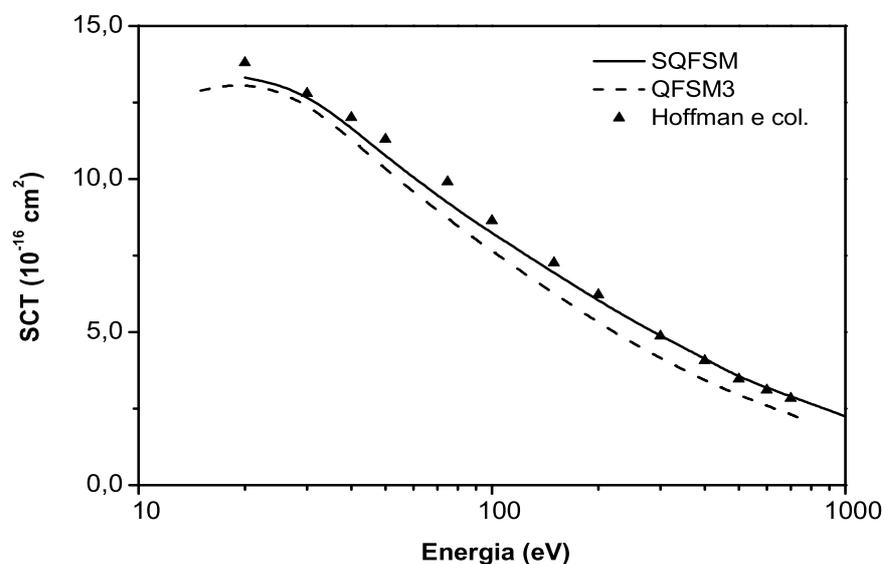


Figura 7.11: SCT para espalhamento elástico $e^- - \text{N}_2$. —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - - -, resultados obtidos usando o QFSM3; ▲, resultados experimentais da Ref. [86].

A Fig.7.12 mostra os resultados da SCAT calculada usando o QFSM3 e o SQFSM do potencial de absorção, na faixa de energia de 15-1000 eV, comparados com os resultados teóricos da SCIT usando o modelo binary-encounter de Bethe (BEB) [87], os resultados experimentais da SCIT de Rapp e Englander-Golden [88], resultados experimentais da SCIT de Srivastava e col. [89]. A SCAT calculada usando o QFSM3 está significativamente abaixo dos dados experimentais da SCIT para todas as energias. Este resultado é fisicamente incompatível, já que a SCAT calculada inclui as seções de choque resultantes de ambos os processos de excitação e ionização. Observa-se que houve uma melhora nos resultados obtidos da SCAT com o SQFSM, e podemos verificar, também, que os nossos resultados concordam muito bem com os dados experimentais obtidos por Rapp e Englander-Golden [88] e Krishnakumar e Srivastava [89], para todas as energias.

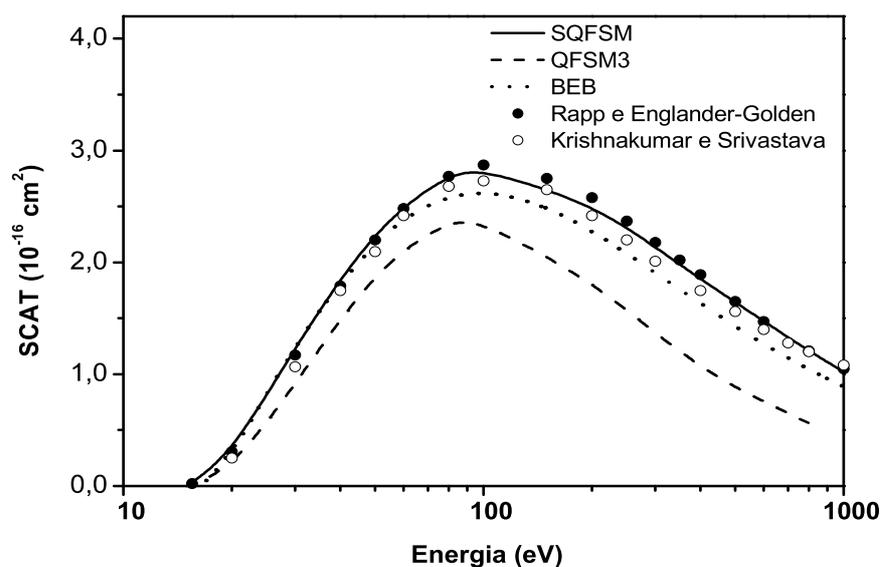


Figura 7.12: SCAT para espalhamento elástico $e^- - N_2$. —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - - , resultados obtidos usando o QFSM3; ·····, resultados teóricos da SCIT usando o modelo binary-encounter de Bethe [87]; ●, resultados experimentais da SCIT da Ref. [88]; ○, resultados experimentais da SCIT da Ref. [89].

7.2.3 Monóxido de carbono (CO)

A molécula neutra de CO possui 14 elétrons, pertence ao grupo de simetria $C_{\infty v}$ e possui uma distância internuclear observada experimentalmente de $r_{CO} = 2,132 \text{ u.a.}$. A configuração eletrônica para o estado fundamental do monóxido de carbono é $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^2$.

Nas Figs.7.13 (a), (b), (c) e (d) comparamos as SCD calculada usando ambos os modelos de potenciais de absorção QFSM3 e o SQFSM com alguns dados experimentais existentes na literatura para o espalhamento elástico do $e^- - \text{CO}$, na faixa de energia de 20 a 500 eV [90]. Para todas as energias as SCD calculadas, usando os modelos de potenciais de absorção QFSM3 e o SQFSM, concordam muito bem com a maioria dos dados experimentais, ambos em forma e magnitude, sendo que a diferença entre os resultados obtidos usando esses dois modelos é muito pequena. Nota-se uma diferença nos resultados das SCD, obtidas com os dois modelos de potenciais e sem a inclusão do potencial de absorção, conforme a energia aumenta, onde os efeitos de absorção estão presentes.

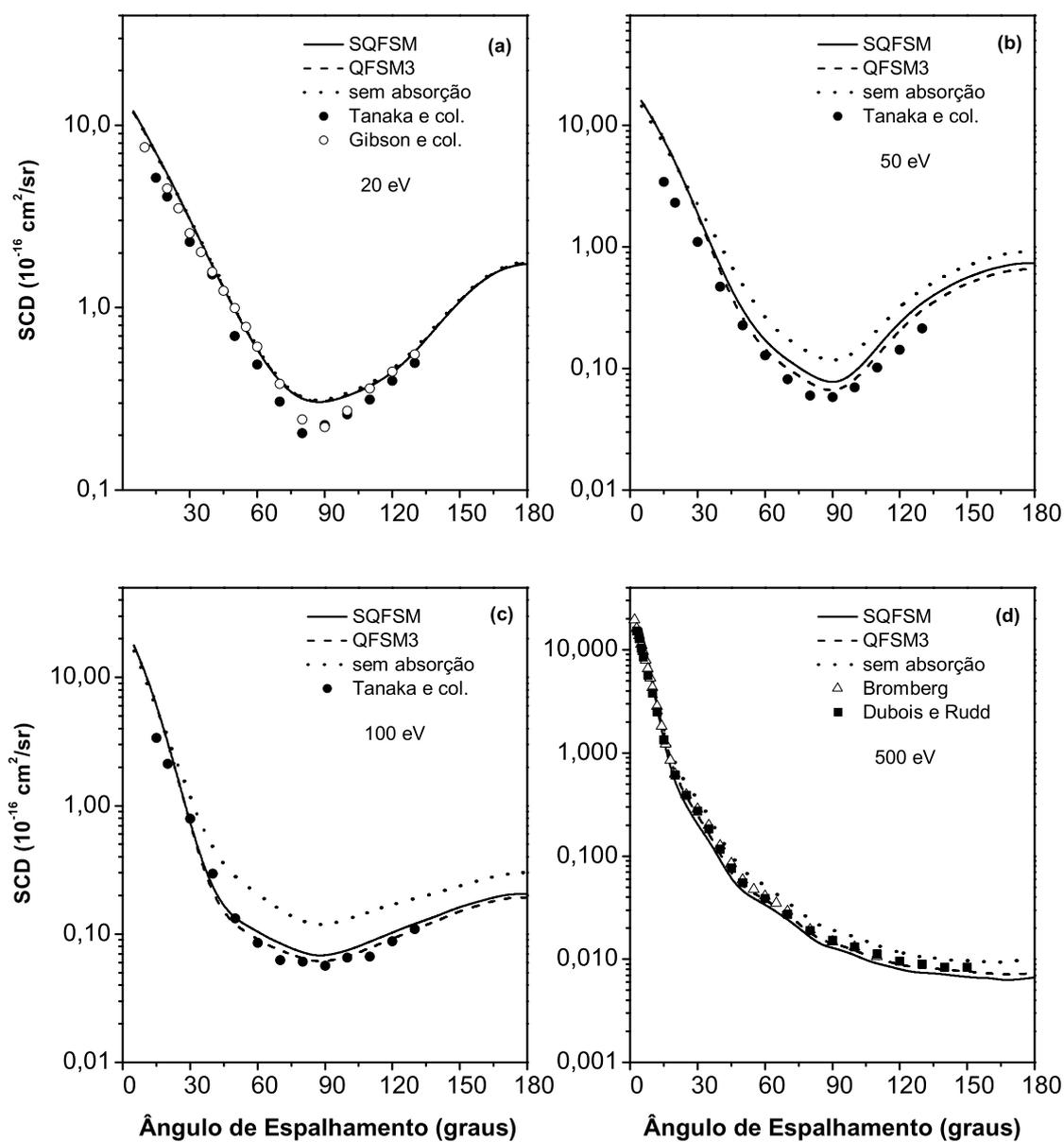


Figura 7.13: SCD para o espalhamento elástico $e^- - \text{CO}$ para (a) 20 eV (b) 50 eV (c) 100 eV e (d) 500 eV. —, resultados obtidos usando o SQFSM [90]; - - -, resultados obtidos usando o QFSM3; ·····, resultados obtidos sem a inclusão de potenciais de absorção; ○, resultados experimentais da Ref. [91]; ●, resultados experimentais da Ref. [92]; ■, resultados experimentais da Ref. [72]; △, resultados experimentais da Ref. [93].

Nas Figs.7.14 e 7.15, mostramos nossos cálculos usando, novamente, os potenciais QFSM3 e o SQFSM, das SCT e SCAT, respectivamente, nas faixas de energia de 15-1000eV, para o CO, comparando com resultados experimentais da literatura. O resultado teórico da SCIT, calculado usando o modelo *binary-encounter* de Bethe (BEB) [87], também é usado para comparação.

A SCAT calculada com o modelo de potencial de absorção proposto neste trabalho está acima da SCIT usando BEB, por outro lado, a SCAT calculada usando o QFSM3 está significativamente abaixo dos dados experimentais e teóricos da SCIT para altas energias. Em geral, a SCAT usando o modelo de potencial de absorção SQFSM está acima dos dados experimentais da SCIT de Rapp e Englander-Golden [88] e de Orient e Srivastava [97], mas esta diferença diminui com o aumento da energia. Baseado em nosso modelo, de certa forma, esses resultados já eram esperados, já que nossa SCAT calculada inclui as seções de choque resultantes de ambos processos de ionização e excitação. Entretanto, as contribuições dos processos de excitação decrescem rapidamente com o aumento de energia de tal forma que acima de 200 eV, praticamente só os processos de ionização contribuem para o espalhamento inelástico. As SCT calculadas com o nosso modelo de potencial de absorção, em geral, tem boa concordância com os dados experimentais da literatura.

Com base nos nossos resultados concluímos que a SCD não sofreu alterações significativas com relação ao modelo QFSM3, concordando bem com os resultados experimentais da literatura. Por outro lado, a SCAT calculada com o modelo SQFSM teve uma melhor concordância com os dados experimentais e outros resultados teóricos da literatura.

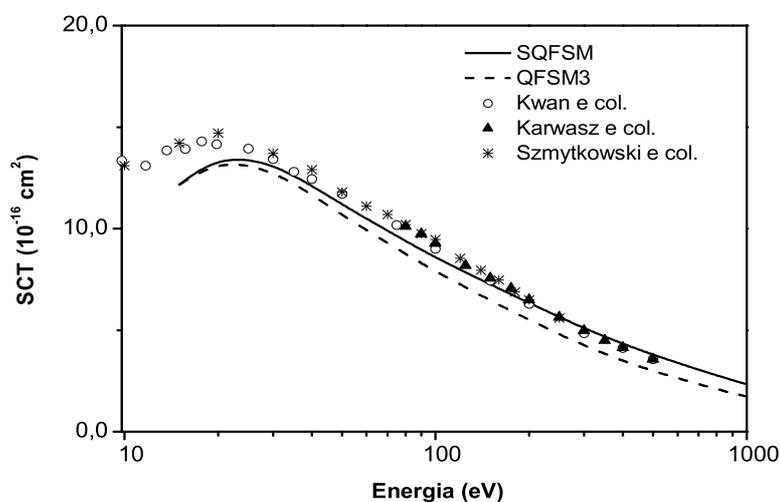


Figura 7.14: SCT para espalhamento elástico $e^- - \text{CO}$, —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - -, resultados obtidos usando o QFSM3; \circ , resultados experimentais da Ref. [94]; \blacktriangle , resultados experimentais da Ref. [95]; $*$, resultados experimentais da Ref. [96].

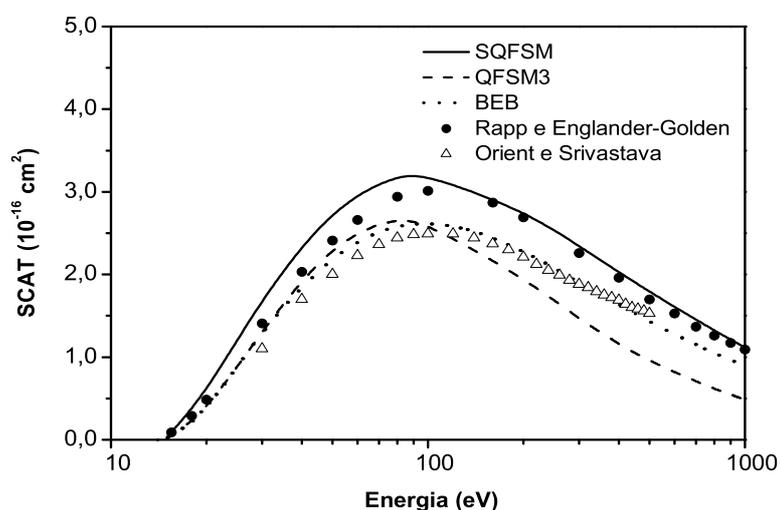


Figura 7.15: SCAT para espalhamento elástico $e^- - \text{CO}$, —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - -, resultados obtidos usando o QFSM3; \cdots , resultados teóricos da SCIT usando o modelo binary-encounter de Bethe [87]; \bullet , resultados experimentais da SCIT da Ref. [88]; \triangle , resultados experimentais da SCIT da Ref. [97].

7.2.4 Água (H_2O)

O H_2O neutro possui 10 elétrons, é uma molécula linear assimétrica com simetria do grupo C_{2v} . Em seu estado fundamental possui 5 orbitais, a configuração eletrônica é $1A_1^2 2A_1^2 1B_2^2 3A_1^2 1B_1^2$ [98], e sua distância internuclear observada experimentalmente é $r_{HO} = 1,8094 \text{ u.a.}$ e $r_{HH} = 1,4011 \text{ u.a.}$.

Nas Figs.7.16 (a), (b), (c) e (d) comparamos nossa SCD calculada usando ambos os modelos de potenciais de absorção QFSM3 e o SQFSM com alguns dados experimentais existentes na literatura para o espalhamento elástico da $e^- - \text{H}_2\text{O}$, na faixa de energia de 50 a 500 eV [90]. Para todas as energias as SCD calculadas, usando os modelos de potenciais de absorção QFSM3 e o SQFSM, concordam muito bem com a maioria dos dados experimentais, ambos em forma e magnitude, sendo que a diferença entre os resultados obtidos usando esses dois modelos é muito pequena.

Nas Figs.7.17(a) e (b) mostramos nossas SCI e SCTM calculadas, usando ambos os potenciais de absorção QFSM3 e o SQFSM, respectivamente, na faixa de energia de 10 - 700 eV, comparados com os resultados experimentais [99, 17, 100, 101] e teóricos [102, 103]. Em geral ambas SCI e SCTM tem boa concordância com os dados experimentais de Katase e col. [17], Shyn e Cho [100], Johnstone e Newell [101]. Por outro lado, os dados experimentais de Danjo e Nishimura [99] estão sistematicamente abaixo do nosso resultado para todas as energias. Os nossos resultados para SCI concordam bem com os de Gianturco e col. [102] e Varella e col. [103] na faixa de energia de 10-50 eV.

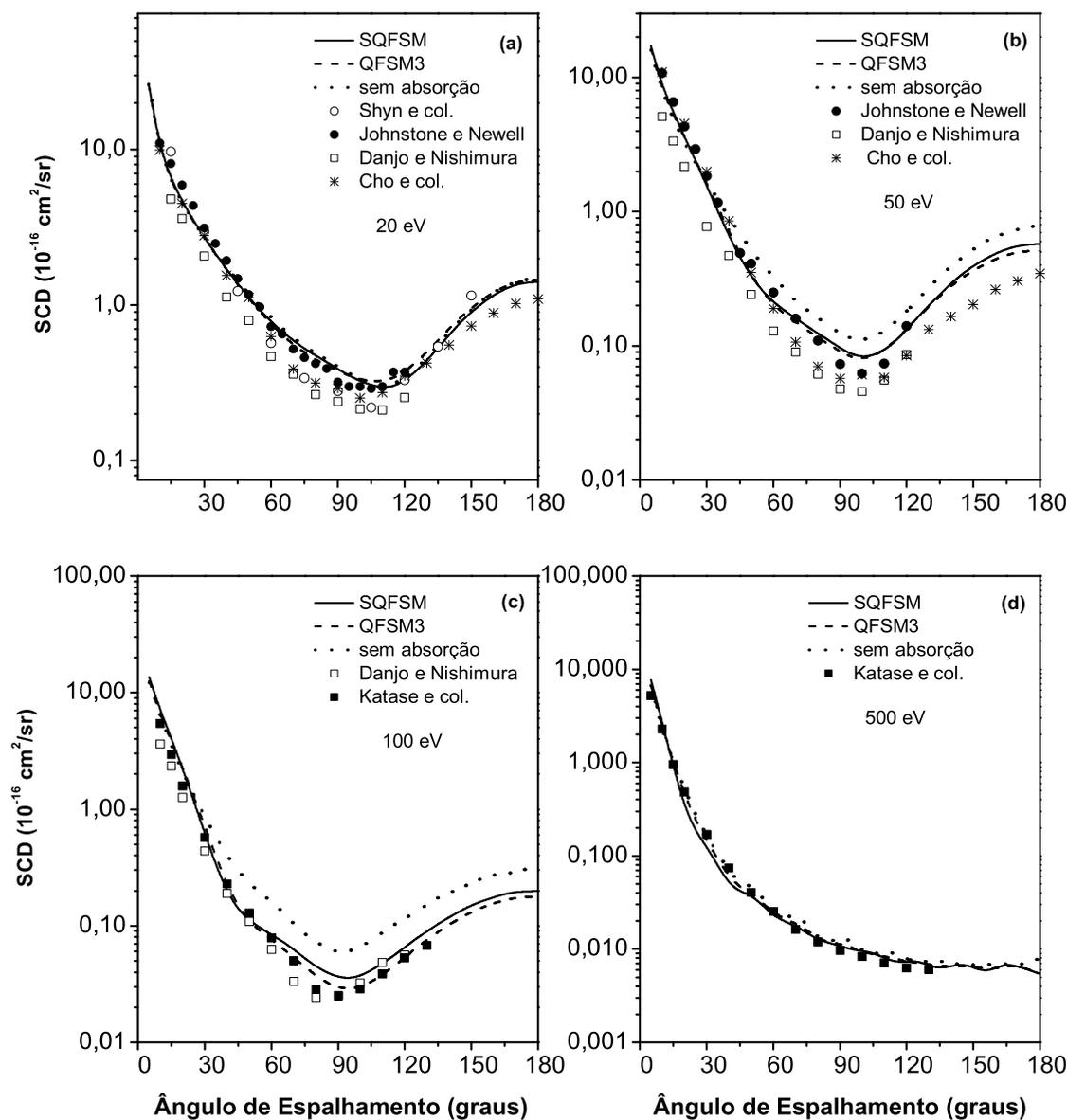


Figura 7.16: SCD para o espalhamento elástico de $e^- - \text{H}_2\text{O}$ para (a) 20 eV (b) 50 eV (c) 100 eV (d) 500 eV. —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - -, resultados obtidos usando o QFSM3; ·····, resultados obtidos sem a inclusão de potenciais de absorção; ○, resultados experimentais da Ref. [100]; ●, resultados experimentais da Ref. [101]; □, resultados experimentais da Ref. [99]; *, resultados experimentais da Ref. [104]; ■, resultados experimentais da Ref. [17].

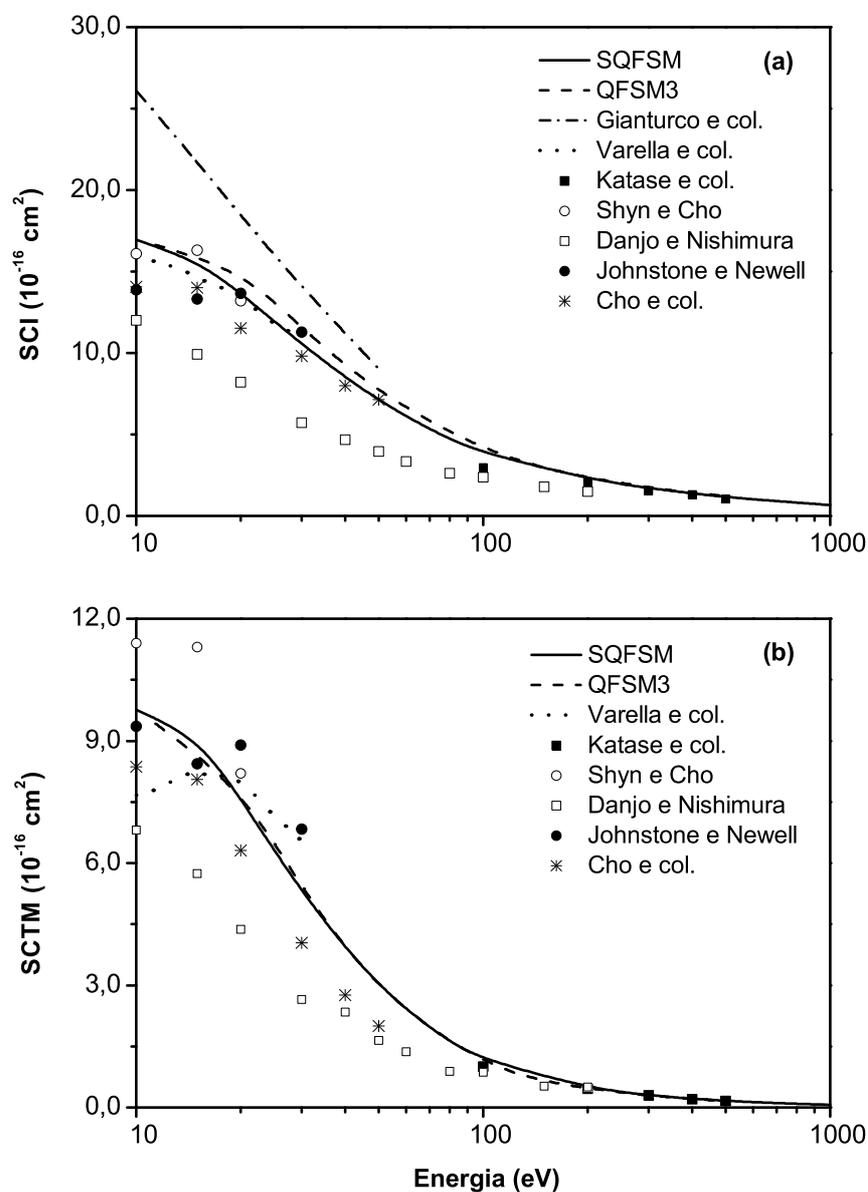


Figura 7.17: (a) SCI e (b) SCTM para espalhamento elástico de $e^- - \text{H}_2\text{O}$. —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - - -, resultados obtidos usando o QFSM3; - · - · -, resultados teóricos da Ref. [102]; · · · · ·, resultados teóricos da Ref. [103]; ○, resultados experimentais da Ref. [100]; ●, resultados experimentais da Ref. [101]; □, resultados experimentais da Ref. [99]; ■, resultados experimentais da Ref. [17]; *, resultados experimentais da Ref. [104].

Nas Figs.7.18 e 7.19, mostramos nossos cálculos usando, novamente, os potenciais QFSM3 e o SQFSM, das SCT e SCAT, respectivamente, nas faixas de energia de 15-700 eV, para o H_2O , comparando com resultados experimentais da literatura. O resultado teórico da SCIT, calculado usando o modelo *binary-encounter* de Bethe (BEB) [87, 105], também é usado para comparação.

A SCAT calculada com o nosso modelo de potencial de absorção está acima da SCIT usando BEB, por outro lado, a SCAT calculada usando o QFSM3 está significativamente abaixo dos dados experimentais e teóricos da SCIT para altas energias. Em geral, a SCAT usando o nosso modelo de potencial de absorção está acima dos dados experimentais da SCIT de Straub e col. [109] e Bolorizadeh e Rudd [110], para a H_2O . Contudo, a discordância diminui com o aumento da energia. Baseado no modelo SQFSM, de certa forma, esses resultados já eram esperados, já que a SCAT calculada inclui as seções de choque resultantes de ambos processos de ionização e excitação. Entretanto, as contribuições dos processos de excitação decresce rapidamente com o aumento de energia de tal forma que acima de 200 eV, praticamente só os processos de ionização contribuem para o espalhamento inelástico. As SCT calculadas com o nosso modelo de potencial de absorção, em geral, tem boa concordância com os dados experimentais da literatura.

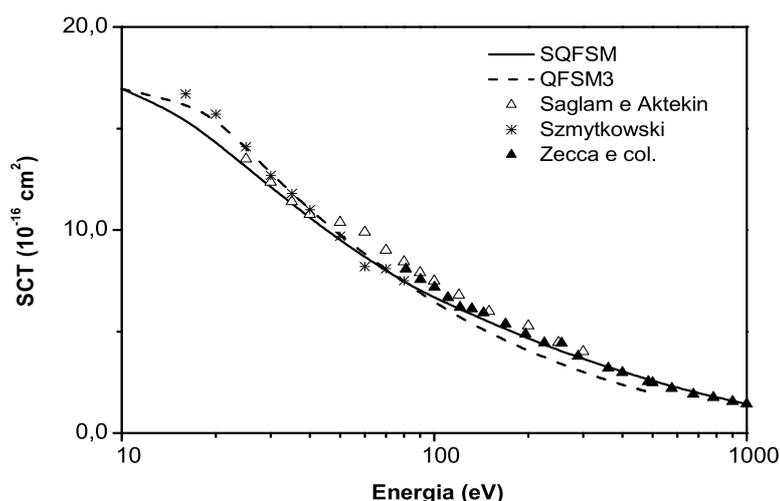


Figura 7.18: SCT para espalhamento elástico $e^- - \text{H}_2\text{O}$, —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - -, resultados obtidos usando o QFSM3; *, resultados experimentais da Ref. [106]; ▲, resultados experimentais da Ref. [107]; △, resultados experimentais da Ref. [108].

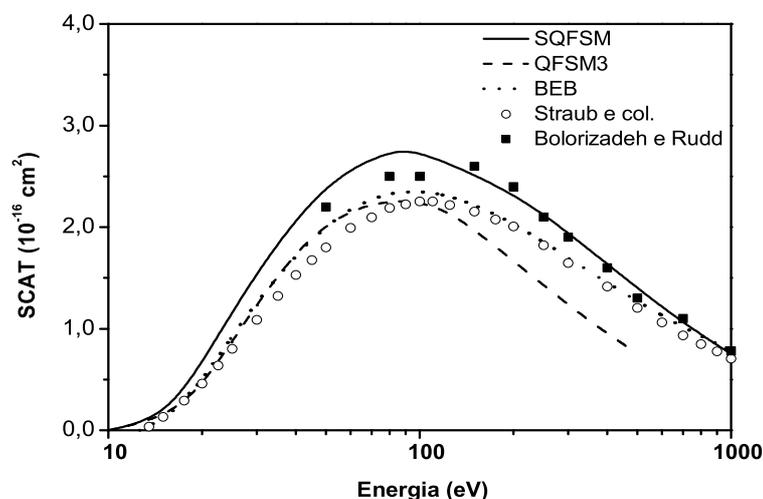


Figura 7.19: SCAT para espalhamento elástico de $e^- - \text{H}_2\text{O}$. —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - - -, resultados obtidos usando o QFSM3; ·····, resultados teóricos da SCIT da Ref. [87, 105]; ○, resultados experimentais da SCIT da Ref. [109]; ■, resultados experimentais da SCIT da Ref. [110].

7.2.5 Metano (CH_4)

O CH_4 neutro possui 10 elétrons, é uma molécula tetraédrica com simetria do grupo de ponto T_d . Em seu estado fundamental possui 3 orbitais e a configuração eletrônica é $1A_1^2 2A_1^2 1T_1^6$. As funções de onda RHF (camada fechada) foram obtidas com o uso do programa GAMESS considerando a simetria T_d , na geometria de equilíbrio com $r_{CH} = 2,0507 \text{ u.a.}$ e $r_{HH} = 3,3487 \text{ u.a.}$

Os cálculos das SCD para o CH_4 abrangeram a faixa de 15 a 1000 eV. Os gráficos que mostram a variação das SCD com o ângulo de espalhamento são mostrados a seguir. Nas Figs. 7.20 comparamos as SCD calculadas com o potencial de absorção SQFSM com as obtidas com o modelo de potencial de absorção QFSM3, para a faixa de energias incidentes de 20 a 500 eV [90]. E, também, dados experimentais são mostrados para comparação.

Para todas as energias, nossos resultados das SCD calculados, usando o QFSM3 e o SQFSM do potencial de absorção, são quase indistinguíveis, o que já era esperado, pois o modelo original as reproduz muito bem. Observa-se uma diferença nos resultados das SCD, obtidas com os dois modelos de potenciais e sem absorção, conforme a energia aumenta, onde os efeitos de absorção estão presentes.

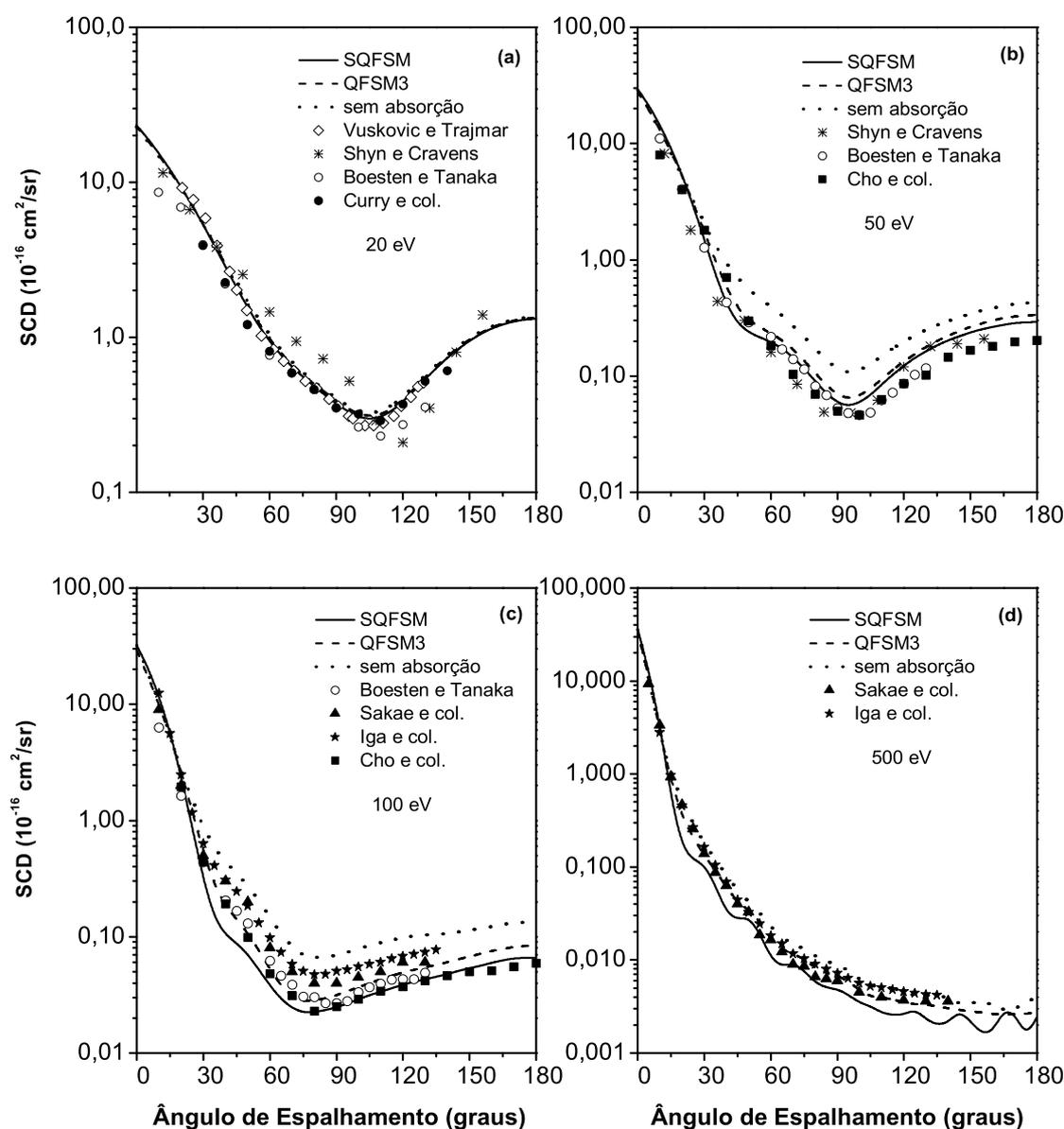


Figura 7.20: SCD para o espalhamento elástico $e^- - \text{CH}_4$ para (a) 20 eV (b) 50 eV (c) 100 eV e (d) 500 eV. —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - -, resultados obtidos usando o QFSM3; ⋯⋯⋯, resultados obtidos sem a inclusão de potenciais de absorção; ●, resultados experimentais da Ref. [111]; ○, resultados experimentais da Ref. [113]; ◇, resultados experimentais da Ref. [114]; *, resultados experimentais da Ref. [112]; ★, resultados experimentais da Ref. [35]; ▲, resultados experimentais da Ref. [115]; ■, resultados experimentais da Ref. [104].

As Figs.7.21(a) e (b) mostram as SCI e a SCTM, respectivamente, comparando os modelos de potenciais de absorção SQFSM, QFSM3, sem absorção e os resultados experimentais da literatura. Nota-se uma boa concordância entre eles.

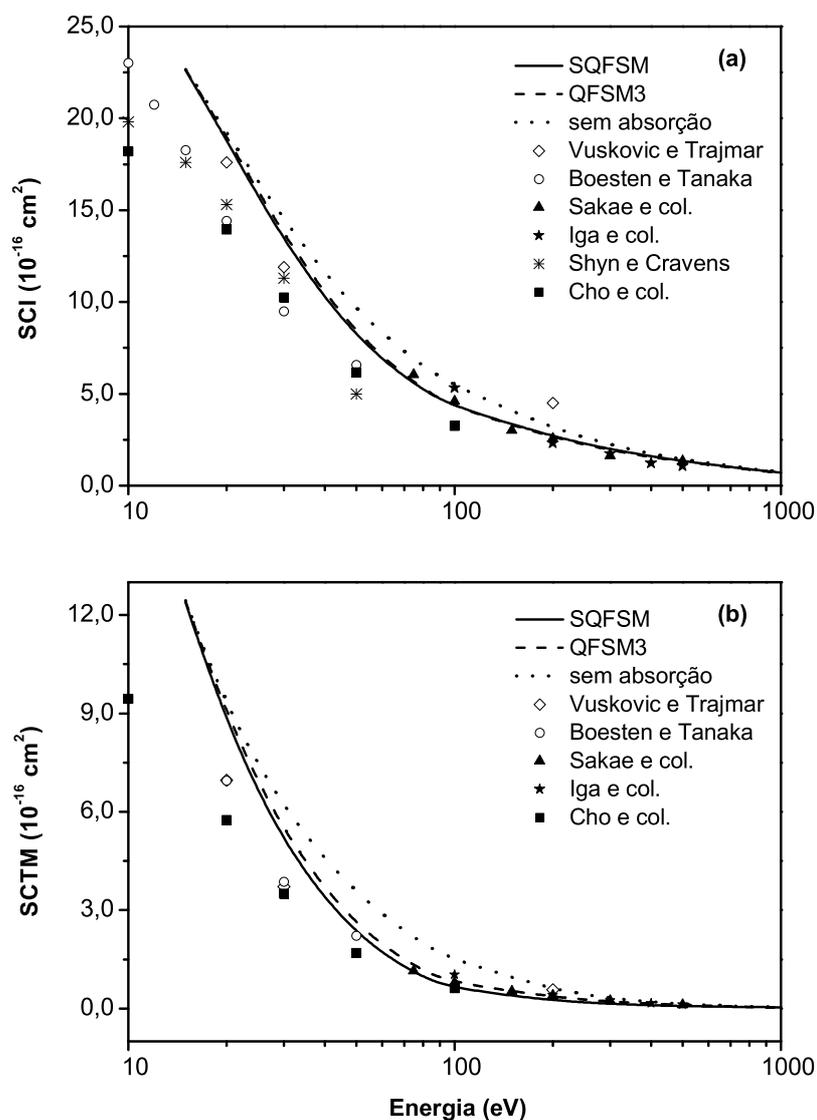


Figura 7.21: Para o espalhamento elástico $e^- - \text{CH}_4$. Os símbolos são os mesmos da Fig.7.20 mas para (a) SCI e (b) SCTM.

A Fig.7.22 mostra a SCT comparando os modelos de potenciais de absorção SQFSM, QFSM3, e vários resultados experimentais da literatura. A SCT calculada utilizando o SQFSM está um pouco acima do QFSM3, pois o nosso modelo leva em conta mais efeitos inelásticos. Nosso resultado concorda muito bem com dados experimentais de Zecca e col. [116, 117], Nishimura e Sakae [118], Kanik e col. [119], para toda faixa de energia.

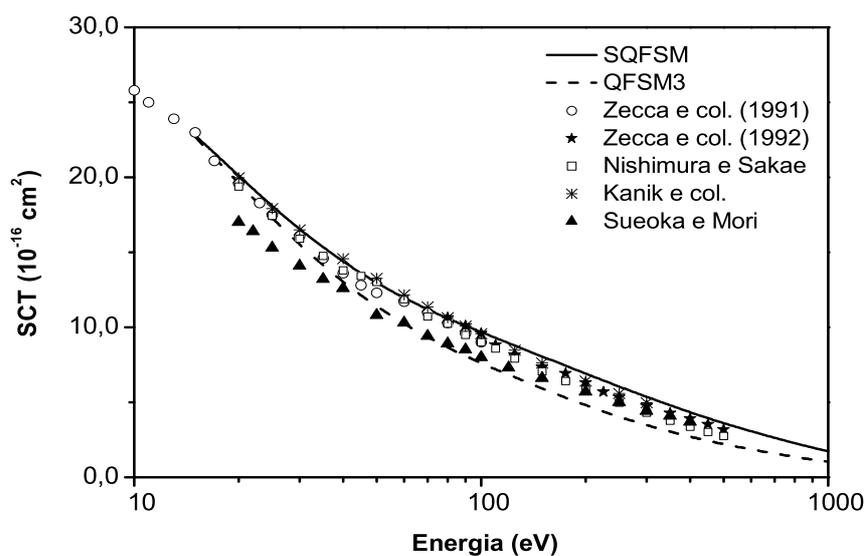


Figura 7.22: SCT para espalhamento elástico $e^- - \text{CH}_4$. —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - -, resultados obtidos usando o QFSM3; \circ e \star , resultados experimentais da Ref. [116, 117]; \square , resultados experimentais da Ref. [118]; $*$, resultados experimentais da Ref. [119]; \blacktriangle , resultados experimentais da Ref. [120].

A Fig.7.23 mostra os resultados da SCAT calculada usando o QFSM3 e o SQFSM do potencial de absorção, na faixa de energia de 15-1000 eV, comparados com resultados teóricos da seção de choque de ionização total (SCIT) usando o modelo binary-encounter de BEB [87], resultados teóricos da SCIT de Joshipura e col. [21], os resultados experimentais da SCIT da de Rapp e Englander-Golden [88], e, também, os resultados experimentais da SCIT de Orient e Srivastava [97]. A SCAT calculada usando o QFSM3 está significativamente abaixo dos dados teóricos [87, 21] da SCIT para todas as energias. Este resultado é fisicamente incompatível, já que a SCAT calculada inclui as seções de choque resultantes de ambos os processos de excitação e ionização. Observando que os resultados obtidos da SCAT com o SQFSM estão acima dos dados teóricos da SCIT, na faixa de 30-500 eV, percebemos que há uma melhora significativa nos resultados, e podemos verificar, também, que os nossos resultados concordam muito bem com os dados experimentais obtidos por Orient e Srivastava [97] e Rapp e Englander-Golden [88].

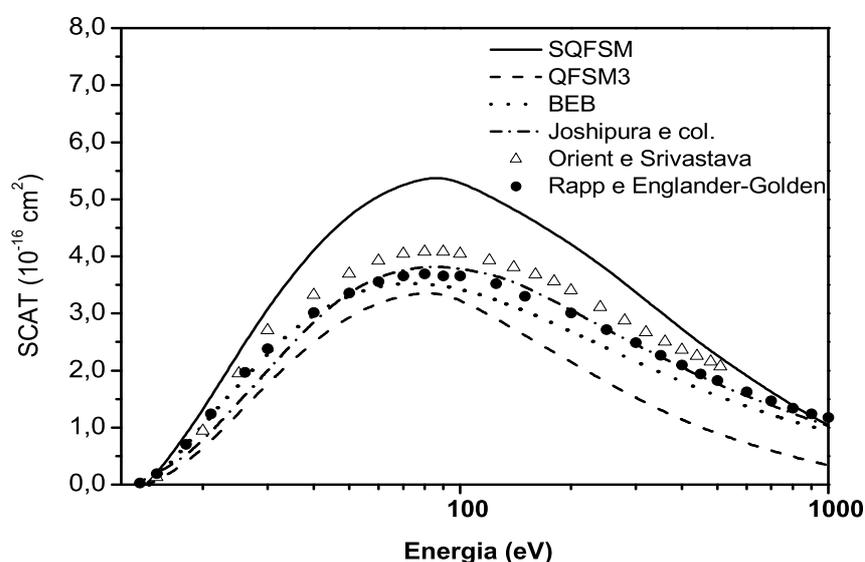


Figura 7.23: SCAT para espalhamento elástico $e^- - \text{CH}_4$. —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - - -, resultados obtidos usando o QFSM3; ·····, resultados teóricos da SCIT usando o modelo binary-encounter de Bethe [87]; - · - · -, resultado teórico da SCIT da Ref. [21]; ●, resultados experimentais da SCIT da Ref. [88]; △, resultados experimentais da SCIT da Ref. [97].

7.3 Radicais

7.3.1 O Radical Metilidina (CH)

O CH neutro possui 7 elétrons, é um radical linear com simetria do grupo de ponto $C_{\infty v}$. Em seu estado fundamental possui 4 orbitais e a configuração eletrônica é $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^1$. As funções de onda ROHF foram obtidas com o uso do programa GAMESS considerando a simetria $C_{\infty v}$, na geometria de equilíbrio com $r_{CH} = 2,1170$ u.a.

Os cálculos das SCD para o CH abrangeram a faixa de 15 a 1000eV. Os gráficos que mostram a variação das SCD com o ângulo de espalhamento são mostrados a seguir.

Nas Figs.7.24 (a), (b), (c) e (d) comparamos as SCD calculadas com o SQFSM com as obtidas com o QFSM3, para a faixa de energias incidentes de 15 a 500 eV. E, também, resultados obtidos sem a inclusão do potencial de absorção são mostrados para comparação. Ainda não se dispõem de métodos experimentais efetivos para medir os valores da SCD de interação de elétrons com a maioria dos radicais livres, devido a sua alta instabilidade, desta forma não podemos comparar os resultados obtidos com dados experimentais.

Para todas as energias, nossos resultados das SCD calculados, usando o QFSM3 e o SQFSM do potencial de absorção, são quase indistinguíveis. Observa-se uma diferença nos resultados das SCD, obtidas com os dois modelos de potenciais e sem absorção, conforme a energia aumenta, onde os efeitos de absorção estão presentes.

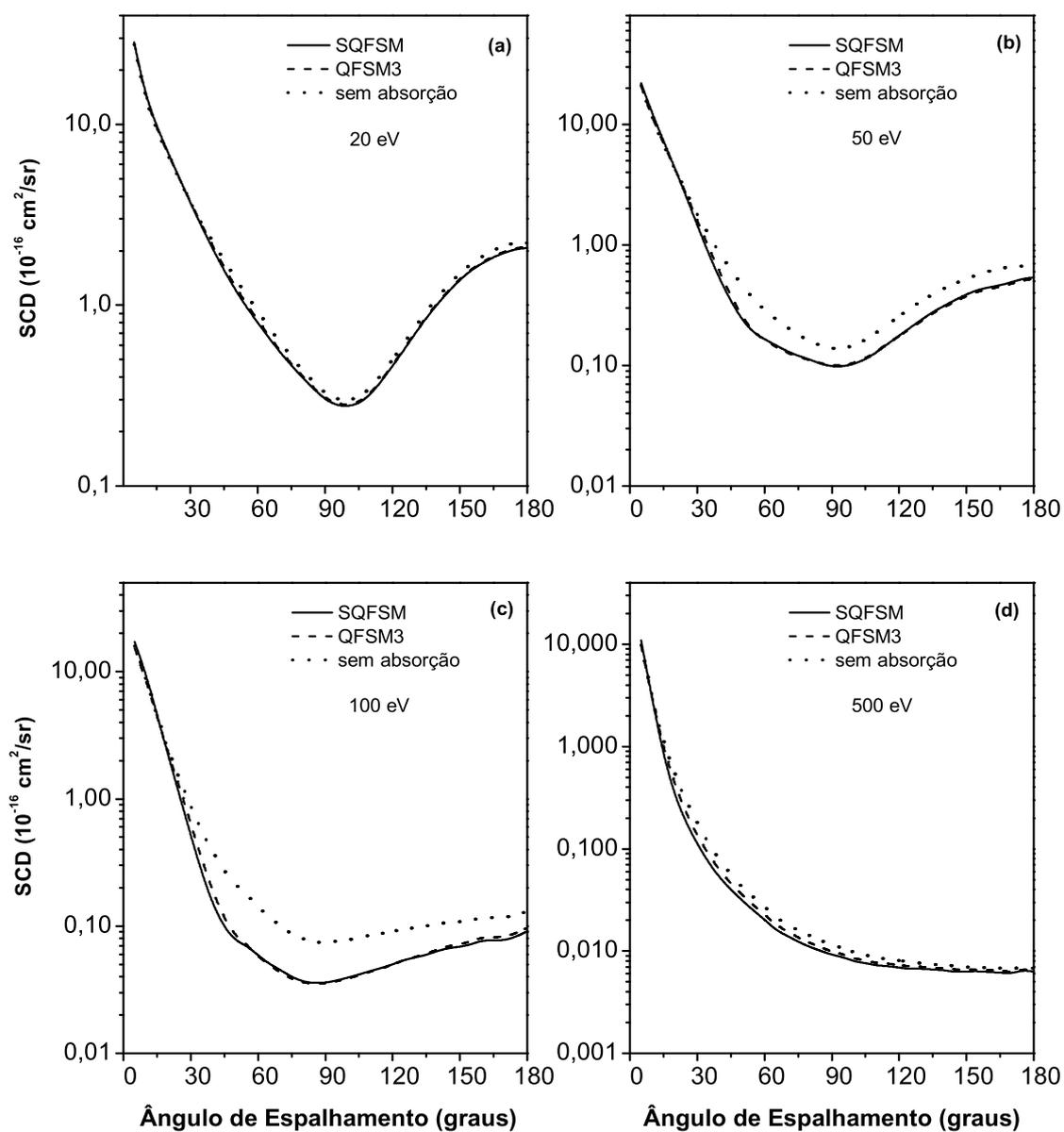


Figura 7.24: SCD para o espalhamento elástico $e^- - \text{CH}$ para (a) 20 eV (b) 50 eV (c) 100 eV (d) 500 eV. —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - - -, resultados obtidos usando o QFSM3; ·····, resultados obtidos sem a inclusão de potenciais de absorção.

As Figs.7.25(a) e (b) mostram as SCI e a SCTM, respectivamente, comparando os modelos de potenciais de absorção SQFSM, QFSM3. Nota-se uma boa concordância entre eles. Da mesma forma, os resultados experimentais das SCI e SCTM são de difícil obtenção, assim não temos como comparar.

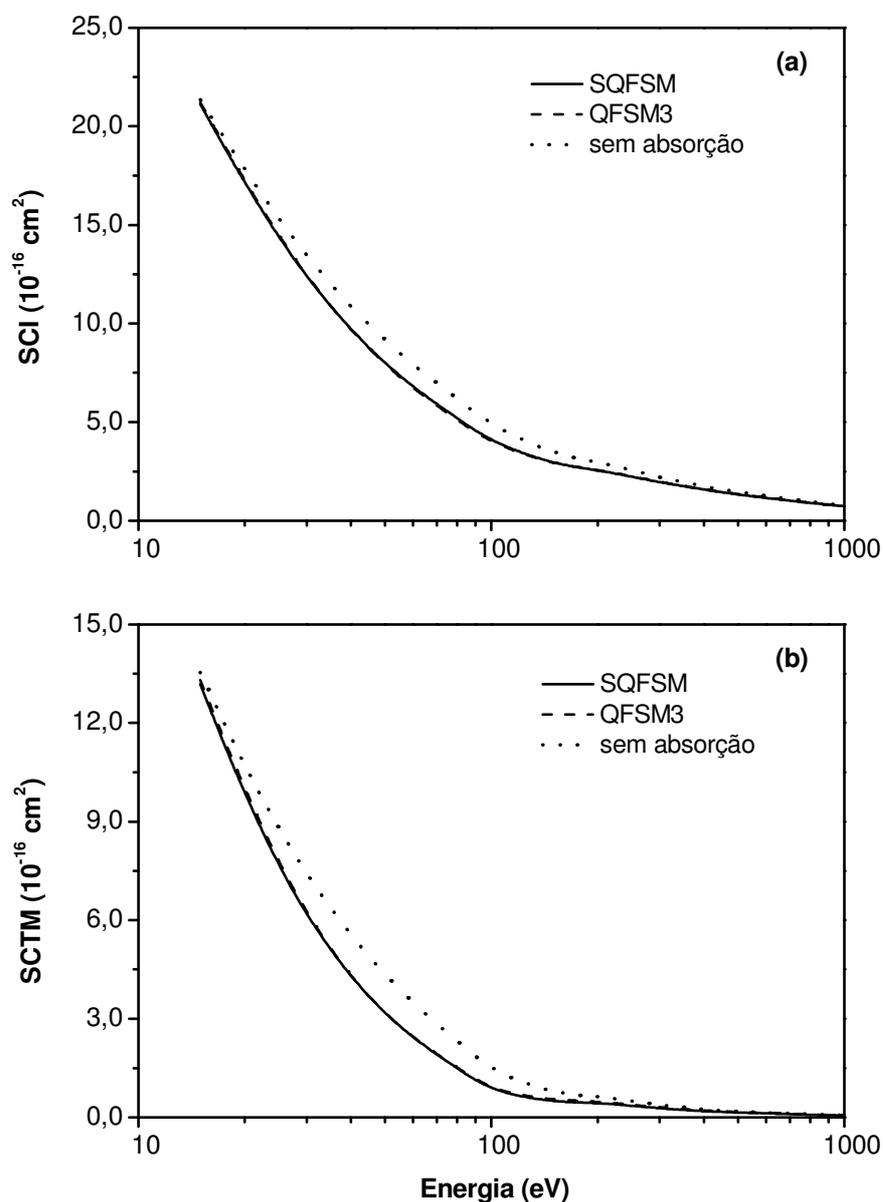


Figura 7.25: (a) SCI e (b) SCTM para espalhamento elástico $e^- - \text{CH}$. —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - -, resultados obtidos usando o QFSM3; ·····, resultados obtidos sem a inclusão de potenciais de absorção.

A Fig.7.26 mostra a SCT comparando os modelos de potenciais de absorção SQFSM, QFSM3. Verificamos que há uma boa concordância entre eles, sendo que o resultado do SQFSM está um pouco acima do QFSM3, pois o nosso modelo leva em conta mais efeitos inelásticos.

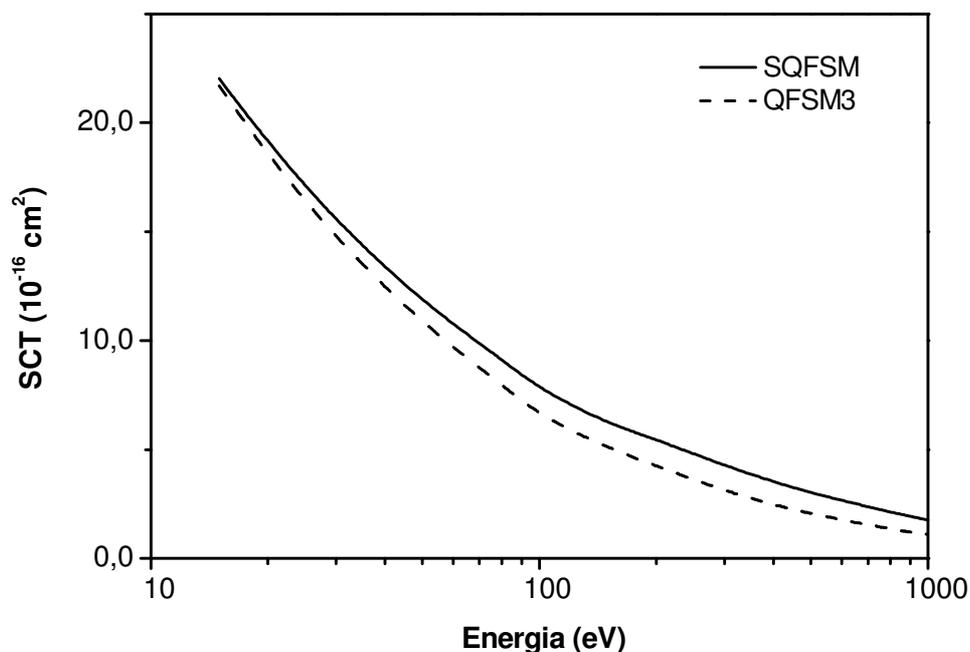


Figura 7.26: SCT para espalhamento elástico $e^- - CH$. —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - -, resultados obtidos usando o QFSM3.

A Fig.7.27 mostra a SCAT calculada (novamente usando o QFSM3 e o SQFSM do potencial de absorção), na faixa de energia de 15-1000 eV, comparadas com resultados teóricos da SCIT usando o modelo binary-encounter de BEB [82], resultados teóricos da SCIT de Joshipura e col. [21] e, também, os dados experimentais da seção de choque de ionização total (SCIT) de Tarnovsky e col. [121]. A SCAT calculada com o SQFSM está acima dos resultados teóricos das SCIT de BEB [82] e Joshipura e col. [21] e, também, dos dados experimentais da SCIT da Ref. [121]. Por outro lado, a SCAT calculada usando o QFSM3 está significativamente abaixo dos dados teóricos [82, 21] da SCIT para altas energias. Desta forma, houve uma melhora nos resultados da SCAT calculadas com o SQFSM.

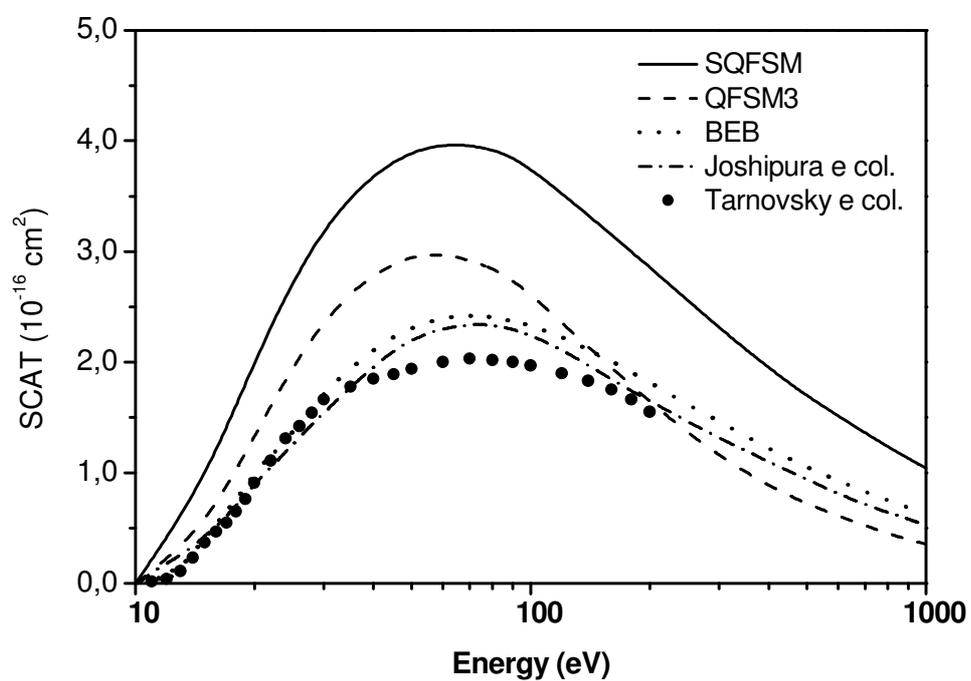


Figura 7.27: SCAT para espalhamento elástico $e^- - CH$. —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - - -, resultados obtidos usando o QFSM3; ·····, resultado teórico da SCIT usando o modelo binary-encounter de Bethe [82]; - · - · -, resultado teórico da SCIT da Ref. [21]; ●, resultados experimentais da SCIT da Ref. [121].

7.3.2 O Radical Metileno (CH_2)

O CH_2 neutro possui 8 elétrons, é um radical linear assimétrico com simetria do grupo de ponto C_{2v} . Em seu estado fundamental possui 5 orbitais e a configuração eletrônica é $1A_1^2 2A_1^2 1B_2^2 3A_1^1 1B_1^1$. As funções de onda ROHF foram obtidas com o uso do programa GAMESS considerando a simetria C_{2v} , na geometria de equilíbrio com $r_{CH} = 2,0400 \text{ u.a.}$ e $r_{HH} = 3,7345 \text{ u.a.}$

Os cálculos das SCD para o CH_2 abrangem a faixa de 10 a 1000 eV. Os gráficos a seguir mostram a variação das SCD com o ângulo de espalhamento. Nas Figs. 7.28 (a), (b), (c) e (d) comparamos as SCD calculadas com o SQFSM com as obtidas com QFSM3, para a faixa de energias incidentes de 20 a 500 eV. E, também, os resultados calculados sem o potencial de absorção são mostrados para comparação. Como o CH_2 é um radical não podemos comparar estes resultados com dados experimentais.

Para todas as energias, nossos resultados das SCD calculados, usando o SQFSM e o QFSM3, são quase indistinguíveis. Observa-se uma diferença nos resultados das SCD, obtidas com os dois modelos de potenciais e sem absorção, conforme a energia aumenta, onde os efeitos de absorção estão presentes.

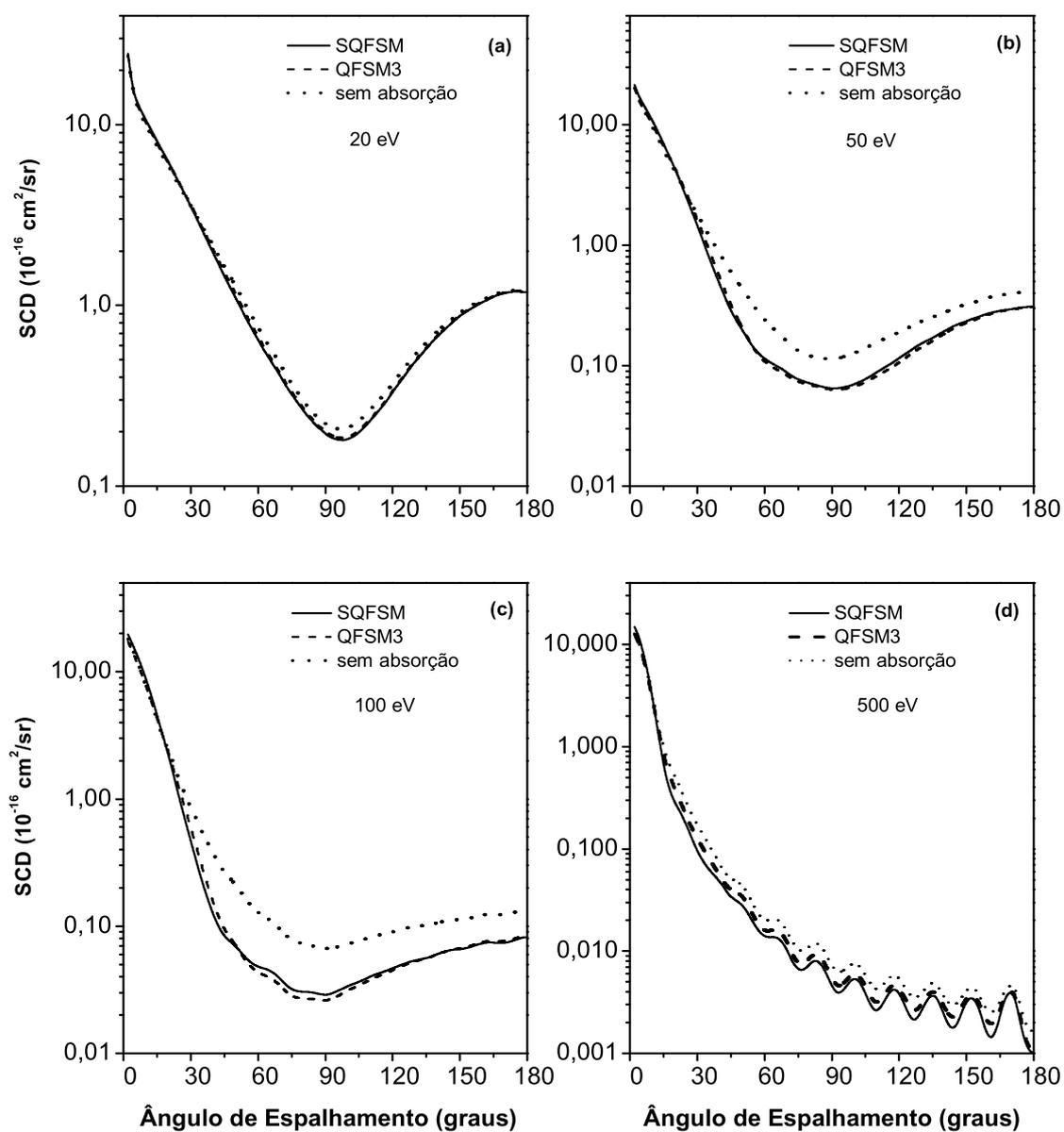


Figura 7.28: SCD para o espalhamento elástico $e^- - \text{CH}_2$ para (a) 20 eV (b) 50 eV (c) 100 eV (d) 500 eV. —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - - -, resultados obtidos usando o QFSM3; ·····, resultados obtidos sem a inclusão de potenciais de absorção.

As Figs.7.29 (a) e (b) mostram as SCI e a SCTM, respectivamente, comparando os modelos de potenciais de absorção SQFSM, QFSM3. Verifica-se uma boa concordância entre eles. Da mesma forma, os resultados experimentais das SCI e SCTM são de difícil obtenção, assim não temos como comparar.

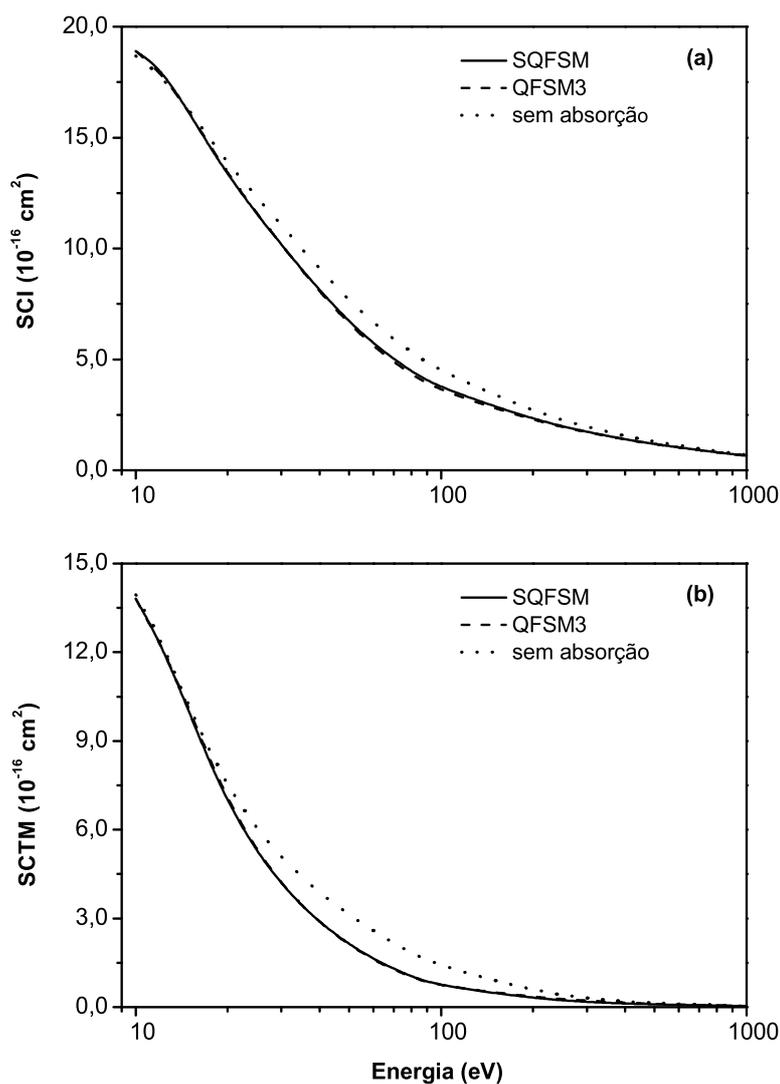


Figura 7.29: (a) SCI e (b) SCTM para espalhamento elástico $e^- - \text{CH}_2$. —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - -, resultados obtidos usando o QFSM3; ·····, resultados obtidos sem a inclusão de potenciais de absorção.

A Fig.7.30 mostra a SCT comparando os modelos de potenciais de absorção SQFSM, QFSM3. Nota-se uma boa concordância entre eles, sendo que o resultado do SQFSM está um pouco acima do QFSM3, pois o nosso modelo leva em conta mais efeitos inelásticos.

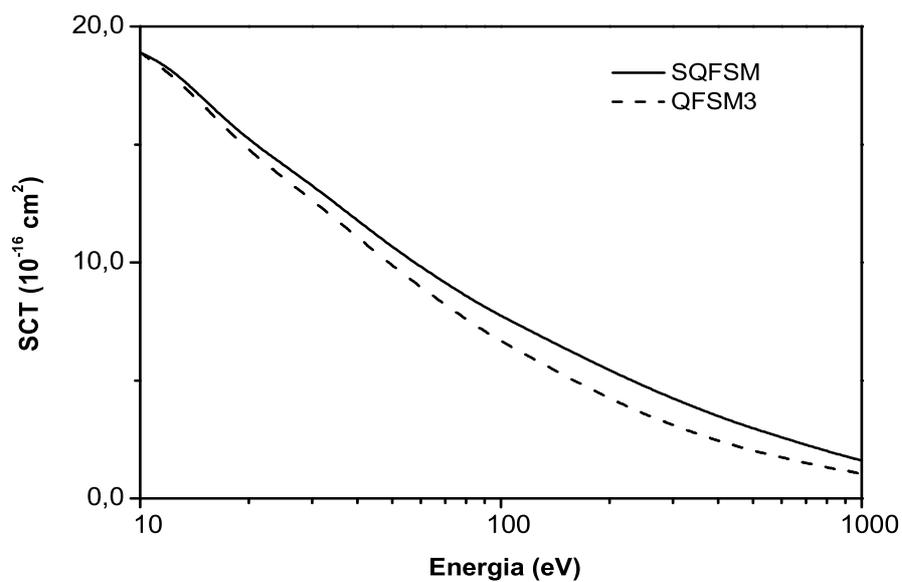


Figura 7.30: SCT para espalhamento elástico $e^- - \text{CH}_2$. —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - -, resultados obtidos usando o QFSM3.

A Fig. 7.31 mostra a SCAT calculada (novamente usando o QFSM3 e o SQFSM do potencial de absorção), na faixa de energia de 10-1000 eV, comparadas com resultados teóricos da SCIT usando o modelo binary-encounter de BEB [87], resultados teóricos da SCIT de Joshipura e col. [21] e, também, os dados experimentais da SCIT de Tarnovsky e col. [121] e Baiocchi e col. [122]. A SCAT calculada usando o QFSM3 está significativamente abaixo dos dados teóricos [87, 21] da SCIT para altas energias. Por outro lado, a SCAT calculada com o SQFSM está acima dos resultados teóricos das SCIT de BEB [87] e Joshipura e col. [21] e, também, dos dados experimentais da SCIT das Ref. [121, 122], para todas as energias.

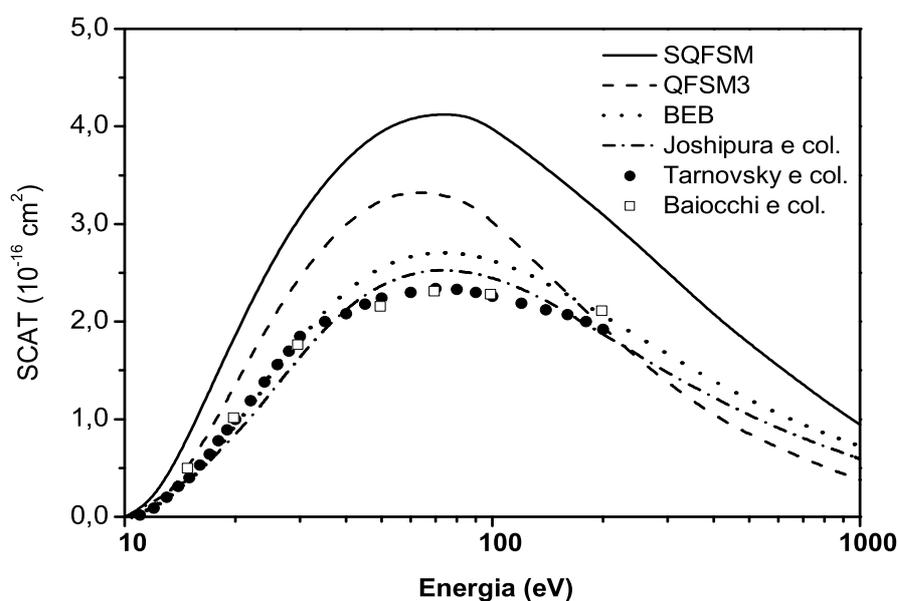


Figura 7.31: SCAT para espalhamento elástico $e^- - \text{CH}_2$. —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - - -, resultados obtidos usando o QFSM3; ·····, resultado teórico da SCIT usando o modelo binary-encounter de Bethe [87]; - · - · - ·, resultado teórico da SCIT da Ref. [21]; ●, resultados experimentais da SCIT da Ref. [121]; □, resultados experimentais da SCIT da Ref. [122].

7.3.3 O Radical Metil (CH_3)

O CH_3 neutro possui 9 elétrons, é um radical trigonal planar com simetria do grupo D_{3h} . Em seu estado fundamental possui 5 orbitais e a configuração eletrônica é $1A_1^2 2A_1^2 3A_1^2 1B_2^2 1B_1^1$. As funções de onda ROHF foram obtidas com o uso do programa GAMESS considerando a simetria C_{2v} , na geometria de equilíbrio com $r_{CH} = 2,0400 \text{ u.a}$ e $r_{HH} = 3,5334 \text{ u.a.}$

Os cálculos das SCD para o CH_3 abrangem a faixa de 9 a 1000 eV. Os gráficos a seguir mostram a variação das SCD com o ângulo de espalhamento. Nas Figs.7.32 (a), (b), (c) e (d) comparamos as SCD calculadas com o SQFSM com as obtidas com QFSM3, para a faixa de energias incidentes de 15 a 500 eV. E, também, os resultados calculados sem o potencial de absorção são mostrados para comparação. Como o CH_3 é um radical não podemos comparar estes resultados com dados experimentais.

Para todas as energias, nossos resultados das SCD calculados, usando o SQFSM e o QFSM3, são quase indistinguíveis. Nota-se uma diferença nos resultados das SCD, obtidas com os dois modelos de potenciais e sem absorção, conforme a energia aumenta, onde os efeitos de absorção estão presentes.

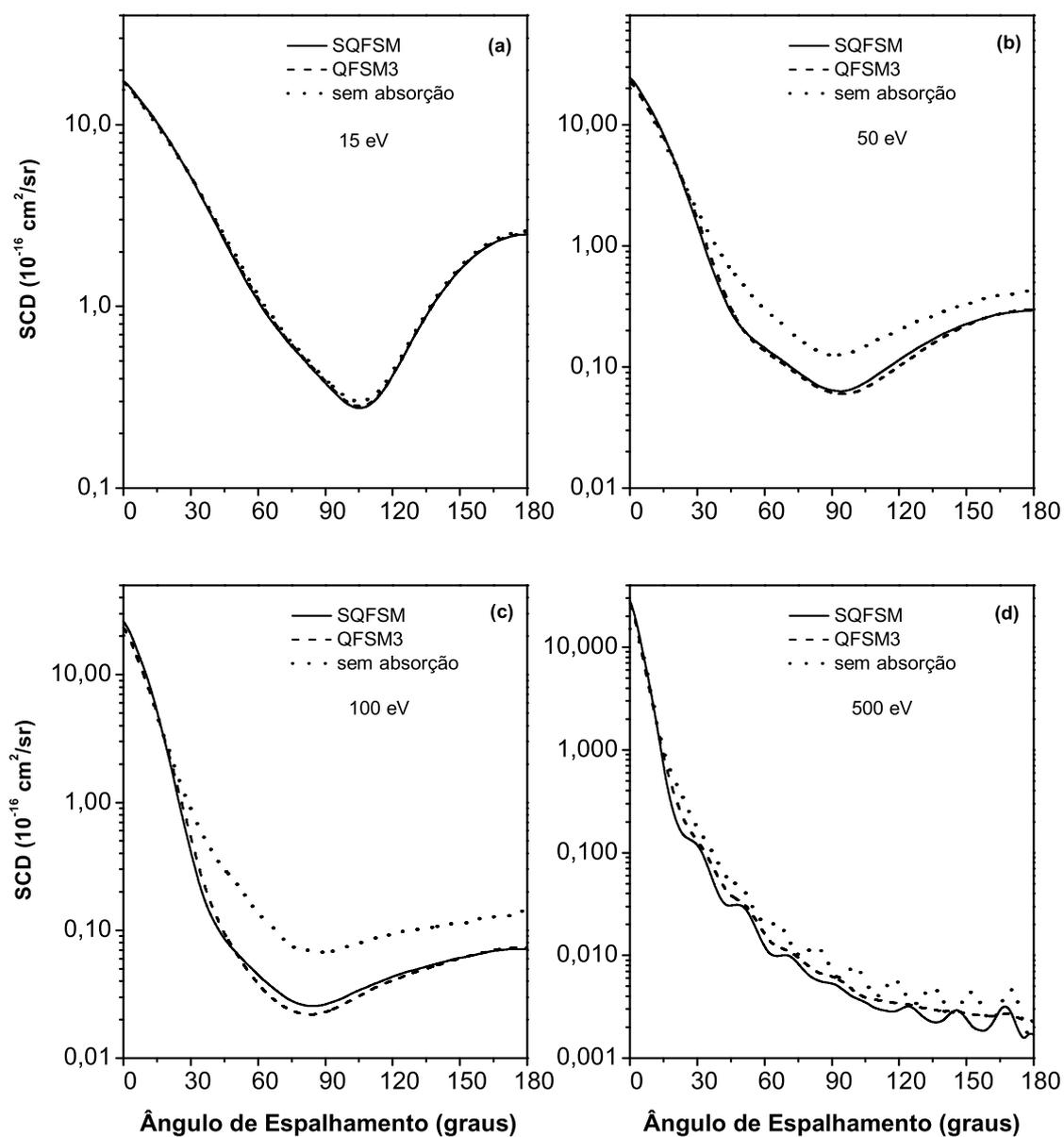


Figura 7.32: SCD para o espalhamento elástico $e^- - \text{CH}_3$ para (a) 15 eV (b) 50 eV (c) 100 eV (d) 500 eV. —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - -, resultados obtidos usando o QFSM3; ·····, resultados obtidos sem a inclusão de potenciais de absorção.

As Figs.7.33 (a) e (b) mostram as SCI e a SCTM, respectivamente, comparando os modelos de potenciais de absorção SQFSM, QFSM3. Observa-se uma boa concordância entre eles. Da mesma forma, os resultados experimentais das SCI e SCTM são de difícil obtenção, assim não temos como comparar.

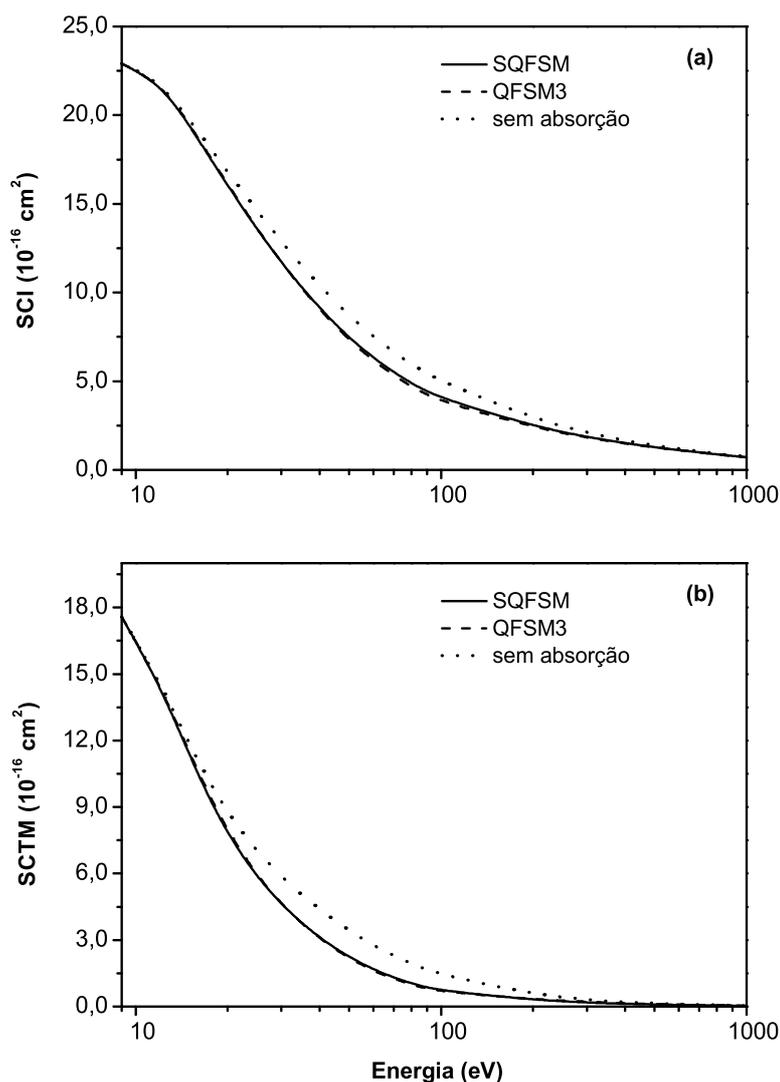


Figura 7.33: (a) SCI e (b) SCTM para espalhamento elástico $e^- - \text{CH}_3$. —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - - -, resultados obtidos usando o QFSM3; ·····, resultados obtidos sem a inclusão de potenciais de absorção.

A Fig.7.34 mostra a SCT comparando os modelos de potenciais de absorção SQFSM, QFSM3. Observamos uma boa concordância entre eles, sendo que o resultado do SQFSM está um pouco acima do QFSM3, pois o nosso modelo leva em conta mais efeitos inelásticos.

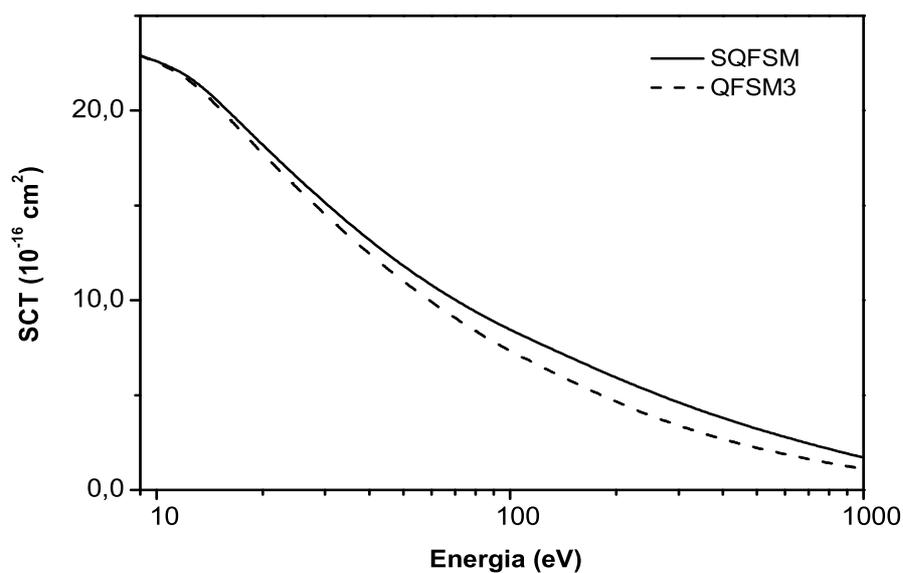


Figura 7.34: SCT para espalhamento elástico $e^- - \text{CH}_3$. —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - - -, resultados obtidos usando o QFSM3.

A Fig.7.35 mostra a SCAT calculada (novamente usando o QFSM3 e o SQFSM do potencial de absorção), na faixa de energia de 9-1000 eV, comparadas com resultados teóricos da SCIT usando o modelo binary-encounter de BEB [87], resultados teóricos da SCIT de Joshipura e col. [21] e, também, com as medidas experimentais da SCIT de Tarnovsky e col. [121] e Baiocchi e col. [122]. A SCAT calculada com o SQFSM está acima dos resultados teóricos das SCIT, tanto de BEB [87], quanto de Joshipura e col. [21] e, também, dos dados experimentais da SCIT das Ref. [121, 122]. Por outro lado, a SCAT calculada usando o QFSM3 está significativamente abaixo dos dados teóricos [87, 21] da SCIT para altas energias.

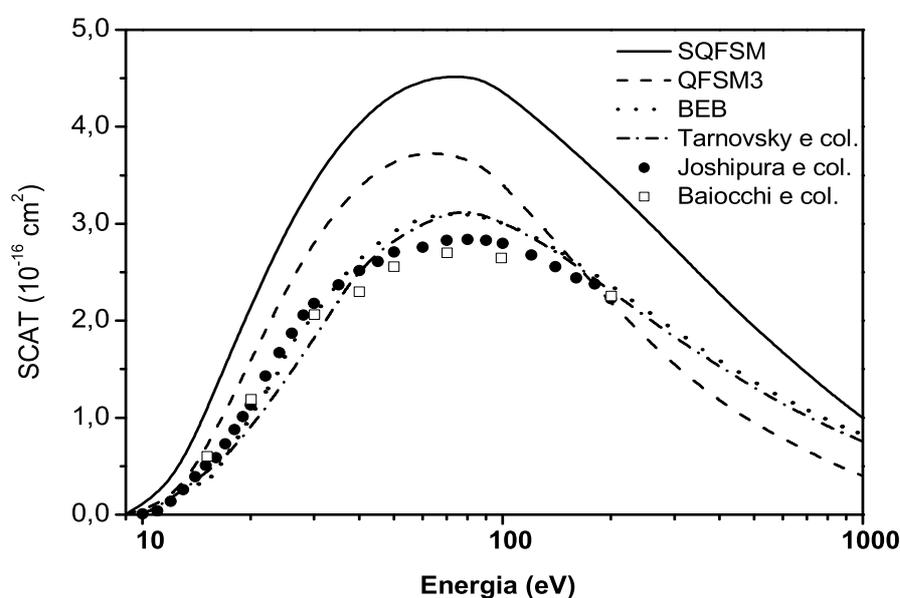


Figura 7.35: SCAT para espalhamento elástico $e^- - \text{CH}_3$. —, resultados obtidos usando o SQFSM; - - - -, resultados obtidos usando o QFSM3; ·····, resultado teórico da SCIT usando o modelo binary-encounter de Bethe [87]; - · - · - ·, resultado teórico da SCIT da Ref. [21]; ●, resultados experimentais da SCIT da Ref. [121]; □, resultados experimentais da SCIT da Ref. [122].

Nosso estudo mostrou uma melhora significativa do SQFSM do potencial de absorção, particularmente para a previsão da SCAT para altas energias incidentes. Por outro lado, não foram observadas grandes mudanças nas SCD, o que já era esperado, pois o modelo original as reproduz muito bem. Os resultados teóricos obtidos para estes radicais são muito importantes, já que os dados experimentais são escassos na literatura.

Capítulo 8

Conclusões

Em resumo, o presente estudo mostra claramente a importância de uma representação realística da distribuição de densidade eletrônica do alvo para tratar os efeitos do espalhamento inelástico de elétrons por átomos e moléculas. Propusemos um novo fator de escala que foi aplicado ao já existente modelo de potencial de absorção QFSM3, de Staszewska e col., para melhor descrever os efeitos de absorção. A correção introduzida aqui, embora de forma simples, pode remediar parcialmente a deficiência do QFSM3, qual seja, a subestimação das SCAT e SCT nas faixas de energias intermediária e alta. O nosso modelo de potencial de absorção ainda preserva as descrições do QFSM3 para tratar a dinâmica de colisão elástica elétron-molécula. As SCD não foram significativamente afetadas pelo uso do fator multiplicativo, entretanto permitiu um aumento substancial de SCAT e SCT nas energias incidentes mais altas. Além disso, a nossa modificação tem algumas características importantes, tais como: os parâmetros são independente do alvo (átomo ou molécula) e das energias de impacto. Desta forma, é aplicável para todos os alvos e energias sem precisar de ajustes dos parâmetros. Portanto, o uso do presente modelo permite fazer uma previsão de seções de choque, incluindo elásticas e inelásticas. Vale a pena enfatizar que o fator de escala introduzido neste trabalho não é o único. Outras formas de funções com características qualitativas parecidas também podem ser propostas e testadas.

Como resultado de sucessivos êxitos na descrição das diversas seções de choque de interesse para diferentes sistemas elétron-alvo utilizando o SQFSM, esperamos que no caso do espalhamento de sistemas com pouca (ou nenhuma) informação experimental disponível possamos contribuir com resultados confiáveis através dos cálculos que realizamos para os radicais CH, CH₂ e CH₃.

Referências Bibliográficas

- [1] Ver por exemplo: Swarm Studies and Inelastic Electron-Molecule Collisions, Proceeding of the meeting of the Fourth International Swarm Seminar and the Inelastic Electron-Molecule Collision Symposium, ed. Pó L. Pitchford, V. Mckoy, A Chutjian e S. Trajmar (Spring-Verlag, New York, 1986).
- [2] JANEV, R. K. *Atomic and Plasma-Material Interaction Processes in Controlled Thermonuclear Fusion*, Amsterdam, Elsevier, 1993, p. 27.
- [3] Plasma Processing of Materials: Scientific Opportunities and Technological Challenges, Plasma Science Committee, Board on Physics and Astronomy, Committee on Physical Science, Mathematics and Applications, National Research Council, 1991. National Academic Press, Washington D.C., Wiley, New York, 1979.
- [4] TANAKA, H.; BOESTEN, L.; SATO, H.; KIMURA, M.; DILLON, M. A. & SPENCE, D. “Elastic and vibrational differential cross sections for collisions of low- and intermediate-energy electrons with silane” *J Phys B* **23**: 577, 1990.
- [5] CHRISTOPHOROU, L. G.; OLTHOFF, J. K. & RAO, M. V. V. S. “Electron interactions with CF₄” *J. Phys. Chem. Ref. Data* **25**(5): 1341, 1996.
- [6] TANG, Y. X. & ASLAM, D. M. “Technology of polycrystalline diamond thin films for microsystems applications” *J. Vacuum Sci. Technol. B* **23**: 1088, 2005.
- [7] IKUNO, T.; HONDA, S.; KAMADA, K.; OURA, K. & KATAYAMA, M. “Effect of oxygen addition to methane on growth of vertically oriented carbon nanotubes by radio-frequency plasma-enhanced chemical-vapor deposition” *J. Appl. Phys.* **97**: 104329, 2005.

- [8] TZENG, Y. & LIU, Y. K. “Diamond CVD by microwave plasmas in argon-diluted methane without or with 2% hydrogen additive” *Diam. Relat. Mater.* **14**: 261, 2005.
- [9] WANG, W. & SZE, N. D. “Coupled effects of atmospheric N₂O and O₃ on the Earth’s climate” *Nature* **286**: 589, 1980.
- [10] ARMSTRONG, J.; DEGORICIJA, L.; HILDERAND, A.; KOEHNE, J. & FLEMING, P. E. “The Ionization Energies of the Isomers of CN₂” *Chem. Phys. Lett.* **332**(5-6): 591, 2000.
- [11] SMITH, G. P.; COPELAND, R. A. & CROSLEY, D.R. “Electronic quenching, fluorescence lifetime, and spectroscopy of the a 3-pi state of NCN” *J. Chem. Phys.* **91**: 1987, 1989.
- [12] TAYLOR, T. R.; BISE, R. T.; ASMIS, K. R. & NEUMARK, D. M. “The singlet-triplet splittings of NCN” *Chem. Phys. Lett.* **301**: 413, 1999.
- [13] FERNANDES, E.; TOSTE, S. A.; LIMA, J. L. F. C. & REIS, S. J. “The metabolism of sulindac enhances its scavenging activity against reactive oxygen and nitrogen species” *Free Radical Bio. Med.* **35**: 1008, 2003.
- [14] LEONARD, S. S.; XIA, C.; JIANG, B. -H.; STINEFELT, B.; KLANDORF, H.; HARRIS, G. K. & SHI, X. “Resveratrol scavenges reactive oxygen species and effects radical-induced cellular responses” *Biochem. Biophys. Res. Com.* **309**(4): 1017, 2003.
- [15] KUMAR, I. P.; RANA, S. V. S.; SAMANTA, N. & GOEL, H. C. “Enhancement of radiation-induced apoptosis by Podophyllum hexandrum” *J. Pharm. Pharmacol.* **55**: 1267, 2003.
- [16] AN, H. B.; XIE, J.; ZHAO, J. Q. & LI, Z. S. “Photogeneration of free radicals ((OH)-O-center dot and HB center dot-) and singlet oxygen (O-1(2)) by hypocrellin b in TX-100 micelles microsurrroundings” *Free Radical Res.* **37**: 1107, 2003.
- [17] KATASE, A.; ISHIBASHI, K.; MATSUMOTO, Y.; SAKAE, T.; MAEZONO, S.; MURAKAMI, E.; WTANABE, K. & MAKI, H. “Elastic-scattering of electrons by water-molecules over the range 100-1000 eV” *J. Phys. B* **19**: 2715, 1986.

- [18] BALUJA, K. L.; MASON, N. J.; MORGAN, L. A. & TENNYSON, J. “Electron collisions with ClO using the R-matrix method” *J. Phys. B* **33**: L677, 2000.
- [19] BALUJA, K. L. & MSEZANE, A. Z. “Electron collisions with methylidyne (CH) radical using the R-matrix method” *J. Phys. B* **34**: 3157, 2001.
- [20] JOSHIPURA, K. N. & VINODKUMAR, M. “Electron scattering cross sections with HF, OH, NH and CH molecules” *Phys. Lett. A* **224**: 361, 1997.
- [21] JOSHIPURA, K. N.; VINODKUMAR, M. & PATEL, U. M. “Electron impact total cross sections of CH_x, NH_x and OH radicals vis-a-vis their parent molecules” *J. Phys. B* **34**: 509, 2001.
- [22] LEE, M. T.; LIMA, M. F.; SOBRINHO, A. M. C. & IGA, I. “A theoretical study on electron-methylidyne collisions in the low and intermediate energy range” *J. Phys. B* **35**: 2437, 2002.
- [23] LEE, M. T.; LIMA, M. F.; SOBRINHO, A. M. C. & IGA, I. “Theoretical study on electron-free radical collisions: an application to SiH and SiF”. *Phys. Rev. A*, **66**: 62703, 2002.
- [24] LEE, M. T.; IGA, I.; BRESCANSIN, L. M.; MACHADO, L. E. & MACHADO, F. B. C. “Theoretical study on electron-free-radical scattering: An application to CF” *Phys. Rev. A* **66**: 12720, 2002.
- [25] LUCCHESI, R. R.; WATSON, D. K. & MCKOY, V. “Iterative approach to the Schwinger variational principle for electron-molecule collisions”. *Phys. Rev. A*, **22**(2): 421, 1980.
- [26] LUCCHESI, R. R.; RASEEV, G. & MCKOY, V. “Studies of differential and total photoionization cross sections of molecular nitrogen”. *Phys. Review A*, **25**(5): 2572, 1982.
- [27] LEE, M. T.; BRESCANSIN, L. M.; LIMA, M. F.; MACHADO, L. E. & LEAL, E. P. “Elastic electron scattering at acetylene at low and intermediate energies” *J. Phys. B* **23**: 4331, 1990.

- [28] FLIFLET, A. W. & MCKOY, V. “Distorted-wave-approximation cross sections for excitation of the $b^3\Sigma_u^+$ and $B^1\Sigma_u^+$ states of H_2 by low-energy-electron impact”. *Phys. Rev. A*, **21**(6): 1863, 1980.
- [29] LEE, M. T. & MCKOY, V. “Cross sections for electron-impact excitation of the electronic states of N_2 ”. *Phys. Rev. A*, **28**(2): 697, 1983.
- [30] LEE, M. T.; MICHELIN, S. E.; MACHADO, L. E. & BRESCANSIN, L. M. “Distorted-wave cross sections for electronic excitation of H_2O by electron impact”. *J. Phys. B*, **26**: 203, 1993.
- [31] LEE, M. T. & IGA, I. “Elastic and total cross sections for electron scattering by nitrogen molecule in the intermediate energy range” *J. Phys. B* **32**: 453, 1999.
- [32] MACHADO, L. E.; RIBEIRO, E. M. S.; LEE, M. T.; FUJIMOTO, M. M. & BRESCANSIN, L. M. “Cross sections and polarization fractions for elastic $e(-)-O_2$ collisions” *Phys. Rev. A* **60**: 1199, 1999.
- [33] LEE, M. T.; IGA, I.; HOMEM, M. G. P.; MACHADO, L. E. & BRESCANSIN, L. M. “Elastic and absorption cross sections for electron-nitrous oxide collisions” *Phys. Rev. A* **65**: 62702, 2002.
- [34] LEE, M. T.; MICHELIN, S. E.; KROIN, T. & VEITENHEIMER, E. “Elastic and total cross sections for electron-carbon disulfide collisions” *J. Phys. B* **32**: 3043, 1999.
- [35] IGA, I.; LEE, M. T.; HOMEM, M. G. P.; MACHADO, L. E. & BRESCANSIN, L. M. “Elastic cross sections for $e(-)-CH_4$ collisions at intermediate energies” *Phys. Rev. A* **61**: 22708, 2000.
- [36] BRESCANSIN, L. M.; RAWAT, P.; IGA, I.; HOMEM, M. G. P.; LEE, M. T. & MACHADO, L. E. “Elastic and absorption cross sections for electron scattering by ethylene in the intermediate energy range” *J. Phys. B* **37**: 471, 2004.
- [37] STASZEWSKA, G.; SCHWENKE, D. W.; THIRUMALAI, D. & TRUHLAR, D. G. “Quasifree-scattering model for the imaginary part of the optical potential for electron scattering”. *Phys. Rev. A*, **28**: 2740, 1983; “Non-empirical model for the imaginary part of the optical-potential for electron-scattering” *J. Phys. B* **16**: L281, 1983.

- [38] STASZEWSKA, G.; SCHWENKE, D. W. & TRUHLAR, D. G. “Investigation of the shape of the imaginary part of the optical-model potential for electron-scattering by rare-gases” *Phys. Rev. A* **29** 3078 (1984).
- [39] BLANCO, F. & GARCIA, G. “Improved non-empirical absorption potential for electron scattering at intermediate and high energies: 30-10 000 eV” *Phys. Lett. A* **255**: 147, 1999.
- [40] BLANCO, F. & GARCIA, G. “Improvements on the imaginary part of a non-empirical model potential for electron scattering (30 to 10000 eV energies)” *Phys. Lett. A* **295**: 178, 2002.
- [41] BLANCO, F. & GARCIA, G. “Improvements on the quasifree absorption model for electron scattering” *Phys. Rev. A* **67**: 22701, 2003.
- [42] SCHMIDT, M. W.; BALDRIDGE, K. K.; BOATZ, J. A.; ELBERT, S.T.; GORDON, M.S.; JENSEN, J. H.; KOSEKI, S.; MATSUNAGA, N.; NGUYEN, K. A.; SU, S. J.; WINDUS, T.L.; DUPUIS, M.; MONTGOMERY, J.A. “General atomic and molecular electronic-structure system” *J. Comput. Chem.* **14**(11): 1347, 1993.
- [43] LEE, M. T.; IGA, I.; MACHADO, L. E.; BRESCANSIN, L. M.; CASTRO, E. A. Y.; SANCHES, I. P. & SOUZA, G. L. C. “Improvement on the complex optical potential for electron collisions with atoms and molecules” *J. of Electron Spect. and Rel. Phen.* **155**: 14, 2007.
- [44] JOACHAIN, C. J. *Quantum Collision Theory*, 3a ed. Amsterdam, North Holland, 1983.
- [45] BURKE, P. G. & JOACHAIN, C. J. *Theory of Electron Atom Collisions. Part 1: Potential Scattering*, New York, Plenum Press, 1995.
- [46] BURKE, P. G. *Potential Scattering in Atomic Physics*, New York, Plenum Press, 1977.
- [47] LIPPMANN, B. A. & SCHWINGER, J. “Variational principles for scattering processes”. *Phys. Rev.* **79**(3): 469, 1950.

- [48] MORSE, P. M. & FESHBACH, H. *Methods of Theoretical Physics*. New York, McGraw-Hill, 1970. cap 7.
- [49] BYRON, F. W. & FULLER, R. W. *Mathematics of Classical and Quantum Physics*. Reading - Massachusetts, Addison-Wesley, 1970. cap 7.
- [50] GELTMAN, S. *Topics in Atomic Collision Theory*. New York, Academic Press, 1969.
- [51] LANE, N. F. "The theory of electron-molecule collision". *Rev. Mod. Phys.*, **52**(1): 29-119, 1980.
- [52] BRANSDEN, B. H. & McDOWELL, M. R. C. "Electron scattering by atoms at intermediate energies". *Phys. Rep.*, **30**(3): 207, 1977.
- [53] LEE, M. T.; MACHADO, L. E. & BRESCANSIN, L. M. "Elastic electron scattering by silane in the low-energy range". *J. Mol. Struct.*, **464**: 79, 1999.
- [54] BURKE, P. G. & SINFAILAM, A. L. "Electron molecule interactions II. Scattering by closed-shell diatomic molecules". *J. Phys. B*, **3**: 641, 1970.
- [55] FURNESS, J. B. & MCCARTHY, I. E. "Semiphenomenological optical-model for electron-scattering on atoms" *J. Phys. B* **6**: 2280, 1973.
- [56] MCCARTHY, I. E.; NOBLE, C. J.; PHILLIPS, B. A. & TURNBULL, A. D. "Optical-model for electron-scattering from inert-gases" *Phys. Rev. A* **15**: 2173, 1977.
- [57] BRANSDEN, B. H. *Atomic Collision Theory*. Massachusetts, The Benjamin/Cummings Publishing Company, 1983.
- [58] LEE, M. T.; IGA, I.; MACHADO, L. E.; BRESCANSIN, L. M.; CASTRO, E. A. Y & SOUZA, G. L. C. "Theoretical study of electron collisions with the CF₂ radical" *Phys. Rev. A* **74**: 52716, 2006.
- [59] BRANSDEN, B. H. & COLEMAN, J. P. "The use of second order potentials in the theory of the scattering of charged particles by atoms I. General theory" *J. Phys. B* **5**: 537, 1972.
- [60] PADIAL, N. T. & NORCROSS, D. W. "Parameter-free model of the correlation-polarization potential for electron-molecule collisions". *Phys. Rev. A*, **29**, 1742 (1984).

- [61] LEE, M. T.; IGA, I.; MACHADO, L. E. & BRESCANSIN, L. M. “Model absorption potential for electron-molecule collisions”. *Phys. Rev. A*, **62**: 62710, 2000.
- [62] GOLDBERGER, M. L. “The Interaction of High Energy Neutrons and Heavy Nuclei” *Phys. Rev.* **74**: 1269, 1948.
- [63] JAIN, A. & BALUJA, K.L. “Total (elastic plus inelastic) cross-sections for electron-scattering from diatomic and polyatomic-molecules at 10-eV-5000-eV - H₂, LI₂, HF, CH₄, N₂, CO, C₂H₂, HCN, O₂, HCL, H₂S, PH₃, SIH₄, and CO₂” *Phys. Rev. A* **45**: 202, 1992.
- [64] MOTT, N. F. & MASSEY, H. S. W. *The Theory of Atomic Collisions*, Oxford, Oxford Univ. Press, 1965.
- [65] GREEN, A. E. S.; RIO, D. E. & UEDA, T. “Analytic velocity-dependent potential for bound and scattering states of electrons and atoms” *Phys. Rev. A* **24**: 3010, 1981.
- [66] BURKE, P. G. & WEST, J. B. *Electron-Molecule Scattering and Photoionization*. New York, Plenum Press, 1988. cap. 5.
- [67] MACHADO, L. E.; BRESCANSIN, L. M.; LIMA, M. A. P.; BRAUNSTEIN, M. & MCKOY, V. “Cross-sections and photoelectron asymmetry parameters for photoionization of H₂O” *J. Chem. Phys.* **92**(4): 2362, 1990.
- [68] MACHADO, L. E.; LEE, M. T. & BRESCANSIN, L. M. “Elastic cross sections for low-energy e(-)-CH₄ collisions ” *Braz. J. Phys.* **28**(2) 111 (1998).
- [69] BURKE, P. G.; CHANDRA, N. & GIANTURCO, F. A. “Electron-molecule interactions. IV. Scattering by polyatomic molecules” *J. Phys. B* **5**: 2212, 1972.
- [70] SOUZA, G. L. C.; CASTRO, E. A. Y; MACHADO, L. E.; BRESCANSIN, L. M.; IGA, I. & LEE, M. T. “Theoretical study on electron collisions with SiF and SiF₂ radicals in the low- and intermediate-energy range” *Phys. Rev. A* **76**: 42706, 2007.
- [71] PANAJOTOVIC, R.; FILIPOVIC, D.; MARINKOVIC, B.; PEJCEV, V.; KUREPA, M. & VUSKOVIC, L. “Critical minima in elastic electron scattering by argon” *J. Phys. B* **30**: 5877, 1997.

- [72] DUBOIS, R. D. & RUDD, M. E. “Differential cross sections for elastic scattering of electrons from argon, neon, nitrogen and carbon monoxide” *J. Phys. B* **9**: 2657, 1976.
- [73] HEER, F. J. D.; JANSEN, R. H. J. & VANDERKAAAY, W. “Total cross sections for electron scattering by Ne, Ar, Kr and Xe” *J. Phys. B* **12**: 979, 1979.
- [74] KAUPPILA, W. E.; STEIN, T. S.; SMART, J. H.; DABABNEH, M. S.; HO, Y. K.; DOWNING, J. P. & POL, V. “Measurements of total scattering cross-sections for intermediate-energy positrons and electrons colliding with helium, neon and argon” *Phys. Rev. A* **24**: 725, 1981.
- [75] WAGENAAR, R. W. FOM-Report No 43948, 1978.
- [76] STRAUB, H. C.; RENAULT, P.; LINDSAY, B. G.; SMITH, K. A. & STEBBINGS, R. F. “Absolute partial and total cross-sections for electron-impact ionization of argon from threshold to 1000 eV” *Phys. Rev. A* **52**: 1115, 1995.
- [77] KRISHNAKUMAR, E. & SRIVASTAVA, S. K. “Ionisation cross sections of rare-gas atoms by electron impact” *J. Phys. B* **21**: 1055, 1988.
- [78] KHAKOO, M. A.; JAYAWEERA, T.; WANG, S. & TRAJMAR, S. “Differential electron scattering from acetylene-elastic scattering and vibrational excitation” *J. Phys. B* **26**: 4845, 1993.
- [79] IGA, I.; LEE, M. T.; RAWAT, P.; BRESCANSIN, L. M. & MACHADO, L. E. “Elastic and total cross-sections for electron scattering by acetylene in the intermediate energy range” *Eur. Phys. J. D* **31**: 45, 2004.
- [80] SUEOKA, O. & MORI, S. “Total cross section measurements for 1-400 eV positrons and electrons in C₂H₂” *J. Phys. B* **22**: 963, 1989.
- [81] XING, S. L.; SHI, Q. C.; CHEN, X. J.; XU, K. Z.; YANG, B. X.; WU, S. L. & FENG, R. F. “Absolute total-cross-section measurements for intermediate-energy electron-scattering on C₂H₂ and CO” *Phys. Rev. A* **51**: 414, 1995.
- [82] KIM, Y. K.; ALI, M. A. & RUDD, M. E. “Electron-impact total ionization cross sections of CH and C₂H₂” *J. Res. NIST* **102**: 693, 1997.

- [83] ZHENG, S. H. & SRIVASTAVA, S. K. “Electron-impact ionization and dissociative ionization of acetylene” *J. Phys. B* **29**: 3235, 1996.
- [84] TATE, J. T. & SMITH, P.T. “The Efficiencies of Ionization and Ionization Potentials of Various Gases Under Electron Impact” *Phys. Rev.* **39**: 270, 1932.
- [85] SHYN, T. & CARIGNAN, G. R. “Angular distribution of electrons elastically scattered from gases: 1.5-400 eV on N₂” *Phys. Rev. A* **22**: 923, 1980.
- [86] HOFFMAN, K. R.; DABABNEH, M. S.; HSIEH, Y. -F.; KAUPILLA, W. E.; POL, V.; SMART, J. H. & STEIN, T. S. “Total-cross-section measurements for positrons and electrons colliding with H₂, N₂, and CO₂” *Phys. Rev. A* **25**: 1393, 1982.
- [87] HWANG, W.; KIM, Y. K. & RUDD, M. E. “New model for electron-impact ionization cross sections of molecules” *J. Chem. Phys.* **104**: 2956, 1996.
- [88] RAPP, D. & ENGLANDER-GOLDEN “Total Cross Sections for Ionization and Attachment in Gases by Electron Impact. I. Positive Ionization” *J. Chem Phys.* **43**: 1464, 1965.
- [89] KRISHNAKUMAR, E. & SRIVASTAVA, S. K. “Cross sections for the production of N₂⁺, N⁺+N₂²⁺ and N²⁺ by electron impact on N₂” *J. Phys. B* **23**: 1893, 1990.
- [90] CASTRO, E. A. Y; SOUZA, G. L. C.; IGA, I.; MACHADO, L. E.; BRESCANSIN, L. M. & LEE, M. T. “Absorption effects for electron-molecule collisions” *J. of Electron Spect.and Rel. Phen.* **159**: 30, 2007.
- [91] TANAKA, H.; SRIVASTAVA, S. K. & CHUTJIAN, A. “Absolute elastic differential electron scattering cross sections in the intermediate energy region. IV. CO” *J. Chem. Phys.* **69**: 5329, 1978.
- [92] GIBSON, J. C.; MORGAN, L. A.; GULLEY, R. J.; BRUNGER, M. J.; BUNDSCHU, C. T. & BUCKMAN, S. J. “Low energy electron scattering from CO: Absolute cross section measurements and R-matrix calculations” *J. Phys. B* **29**: 3197, 1996.
- [93] BROMBERG, J. P. “Absolute Differential Cross Sections of Elastically Scattered Electrons. III CO and N₂ at 500, 400, and 300 eV” *J. Chem. Phys.* **52**: 1243, 1970.

- [94] KWAN, C. K.; HSIEH, Y. -F.; KAUPPILA, W. E.; SMITH, S. J.; STEIN, T. S.; UDDIN, M. N. & DABABNEH, M. S. “E+/-CO and E+/-CO₂ total cross-section measurements” *Phys. Rev. A* **27**, 1328 (1983).
- [95] KARWASZ, G.; BRUSA, R. S.; GASPAROLI, A. & ZECCA, A. “Total cross-section measurements for e⁻-CO scattering: 80–4000 eV ” *Chem. Phys. Lett.* **211**: 529, 1993.
- [96] SZMYTKOWSKI, C.; MACIAG, K. & KARWASZ, G. “Absolute electron-scattering total cross section measurements for noble gas atoms and diatomic molecules” *Phys. Scripta* **54**: 271, 1996.
- [97] ORIENT, O. J. & SRIVASTAVA, S. K. “Electron impact ionisation of H₂O, CO, CO₂ and CH₄” *J. Phys. B* **20**: 3923, 1987.
- [98] HERZBERG, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure*, New York, Van Nostrand Reinhold Company, 1966.
- [99] DANJO, A. & NISHIMURA, H. “Elastic-scattering of electrons from H₂O molecule” *J. Phys. Soc. Japan* **54**: 1224, 1985.
- [100] SHYN, T. W. & CHO, S. Y. “Vibrationally elastic-scattering cross-section of water-vapor by electron-impact” *Phys. Rev. A* **36**: 5138, 1987.
- [101] JOHNSTONE, W. M. & NEWELL, W. R. “Absolute vibrationally elastic cross sections for electrons scattered from water molecules between 6 eV and 50 eV” *J. Phys. B* **24**: 3633, 1991.
- [102] GIANTURCO, F. A.; MELONI, S.; PAIOLETTI, P.; LUCCHESI, R. R. & SANNA, N. “Low-energy electron scattering from the water molecule: Angular distributions and rotational excitation” *J. Chem. Phys.* **108**: 4002, 1998.
- [103] VARELLA, M. T. D.; BETTEGA, M. H. F.; LIMA, M. A.P. & FERREIRA, L. G. “Low-energy electron scattering by H₂O, H₂S, H₂Se, and H₂Te” *J. Chem. Phys.* **111**: 6396, 1999.
- [104] CHO, H.; PARK, Y. S.; TANAKA, H. & BUCKMAN, J. S. “Measurements of elastic electron scattering by water vapour extended to backward angles” *J. Phys. B* **37**: 625, 2004.

- [105] KIM, Y.-K. & RUDD, M. E. “ Binary-encounter-dipole model for electron-impact ionization” *J. Chem. Phys.* **50**: 3954, 1996.
- [106] SZMYTKOWSKI, C. “Absolute total cross sections for electron-water vapour scattering ” *Chem. Phys. Lett.* **136**: 363, 1987.
- [107] ZECCA, A.; KARWASZ, G.; OSS, S.; GRISENTI, R. & BRUSA, R. S. “Total absolute cross sections for electron scattering on H₂O at intermediate energies” *J. Phys. B* **20**: L133, 1987.
- [108] SAGLAM, Z. & AKTEKIN, N. “Absolute total cross section for electron scattering on water in the energy range 25-300 eV” *J. Phys. B* **23**: 1529, 1990.
- [109] STRAUB, H. C.; LINDSAY, B. G.; SMITH, K. A. & STEBBINGS, R. F. “ Absolute partial cross sections for electron-impact ionization of H₂O and D₂O from threshold to 1000 eV” *J. Chem. Phys.* **108**: 109, 1998.
- [110] BOLORIZADEH, M. A. & RUDD, M. E. “Angular and energy-dependence of cross-sections for ejection of electrons from water-vapor .1. 50-2000-eV electron-impact” *Phys. Rev. A* **33**: 882, 1986.
- [111] CURRY, P. J.; NEWELL, S. & SMITH, A. C. “Elastic and inelastic scattering of electrons by methane and ethane” *J. Phys. B* **18**: 2303, 1985.
- [112] SHYN, T. W. & CRAVENS, T. E. “Angular distribution of electrons elastically scattered from CH₄” *J. Phys. B* **23**: 293, 1990.
- [113] BOESTEN, L. & TANAKA, H. “Elastic DCS for e+CH₄ collisions, 1.5-100 eV” *J. Phys. B* **24**: 821, 1991.
- [114] VUSKOVIC, L. & TRAJMAR, S. “Electron impact excitation of methane” *J. Chem. Phys.* **78**: 4947, 1983.
- [115] SAKAE, T.; SUMIYOSHI, S.; MURAKAMI, E.; MATSUMOTO, Y.; ISHIBASHI, K. & KATASE, A. “Scattering of electrons by CH₄, CF₄ and SF₆ in the 75-700 eV range” *J. Phys. B* **22**: 1385, 1989.

- [116] ZECCA, A.; KARWASZ, G. P.; BRUSA, R. S. & SZMYTKOWSKI, C. “Absolute total cross sections for electron scattering on CH₄ molecules in the 1-4000 eV energy range” *J. Phys. B* **24**: 2747, 1991.
- [117] ZECCA, A.; KARWASZ, G. P. & BRUSA, R. S. “Total-cross-section measurements for electron-scattering by NH₃, SiH₄, and H₂S in the intermediate-energy range” *Phys. Rev. A* **45**: 2777, 1992.
- [118] NISHIMURA, H. Nishimura & SAKAE, T. “A Useful Method for the Determination of the Total Electron Scattering Cross Section ” *Jpn. J. Appl. Phys. Part I* **29**: 1372, 1990.
- [119] KANIK, I.; TRAJMAR, S. & NICKEL, J. C. “Total Electron Scattering and Electronic State Excitations Cross Sections for O₂, CO, and CH₄” *J. Geophys. Res.* **98**: 7447, 1993.
- [120] SUEOKA, O. & MORI, S. “Total cross sections for low and intermediate energy positrons and electrons colliding with CH₄, C₂H₄ and C₂H₆ molecules” *J. Phys. B* **19**: 4035, 1986.
- [121] TARNOVSKY, V.; LEVIN, A.; DEUTSCH, H. & BECKER, K. “Electron impact ionization of CD_x (x=1-4)” *J. Phys. B* **29**: 139, 1996.
- [122] BAIOCCHI, F. A.; WETZEL, R. C. & FREUND, R. S. “Electron-Impact Ionization and Dissociative Ionization of the CD₃ and CD₂ Free Radicals” *Phys. Rev. Lett.* **53**: 771, 1984.
- [123] MCLEAN, A. D. & CHANDLER, G. S. “Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, Z=11–18” *J. Chem Phys.* **72**(10): 5639, 1980.
- [124] DUNNING, T. H. “Gaussian Basis Functions for Use in Molecular Calculations. III. Contraction of (10s6p) Atomic Basis Sets for the First-Row Atoms” *J. Chem. Phys.* **55**(2): 716, 1971.
- [125] DUNNING, T. H. “Gaussian Basis Functions for Use in Molecular Calculations. I. Contraction of (9s5p) Atomic Basis Sets for the First-Row Atoms” *J. Chem. Phys.* **53**(7): 2823, 1970.

Capítulo 9

Apêndice

Nesta seção vamos mostrar algumas das propriedades dos átomos, moléculas e radicais que são relevantes para os cálculos. Na tabela 9.1 apresentamos a geometria de equilíbrio das moléculas e radicais referidas neste trabalho.

Propriedades dos átomos, moléculas e radicais, tais como, polarizabilidade e momento de dipolo (μ), foram calculadas utilizando-se o método RHF (camada fechada) e ROHF (camada aberta). Estes valores junto com outras informações são mostrados na Tabela 9.2. Para os cálculos destas propriedades, foram utilizados os comprimentos de ligação (CL) experimentais e os valores das energias de ionização, posteriormente utilizados nos cálculos das seções de choque diferenciais elástica. Todos estes dados estão alocados na Tabela 9.2, em unidades atômicas:

As funções de base do tipo Gaussianas, utilizadas para o cálculo do átomo de Ar está descrita na Tabela 9.3 [123], para o átomo de Ne na Tabela 9.4 [124], para a molécula de N₂ na Tabela 9.6 [125], para a molécula de CO está na Tabela 9.5 [125] do carbono e na Tabela 9.7 [125] do oxigênio, para a molécula de H₂O está na Tabela 9.8 [125], para a molécula de C₂H₂, do carbono as mesmas da Tabela 9.5 [125] e do hidrogênio está na Tabela 9.9 [124], para os radicais CH, CH₂, CH₃ e a molécula de CH₄ estão descritas na Tabela 9.5 [125].

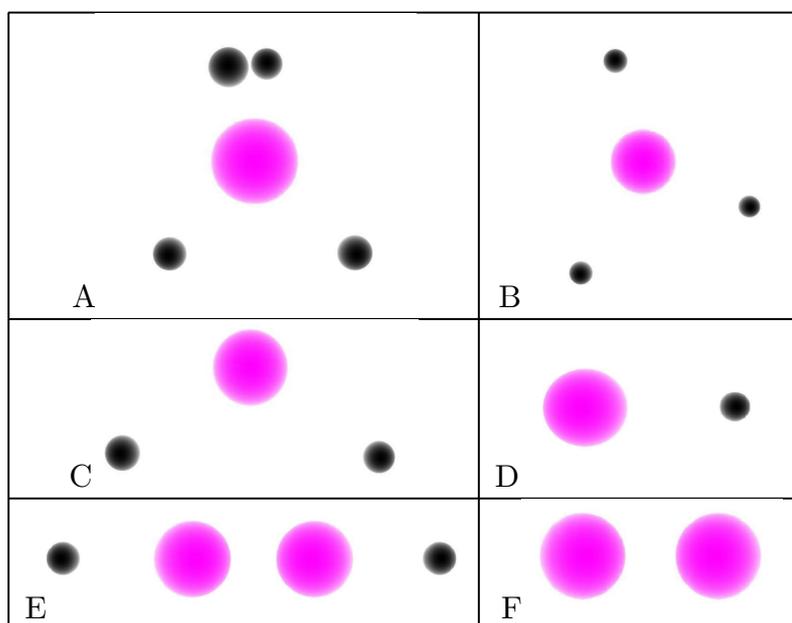


Tabela 9.1: Geometria de equilíbrio; A - Tetraédrica (CH_4); B - Trigonal planar (CH_3); C - C_{2v} (H_2O e CH_2); D - Linear (CO e CH); E - Linear (C_2H_2); F - Linear (N_2)

Átomo/ Molécula/ Radical	Energia Ionização	Energia Total (u.a.)	Polarizabilidades (u.a.)			μ (u.a.)
			α_{00}	α_{20}	α_{22}	
Ar	15,76 eV	-526.80687139	2,37021			0
Ne	21,56 eV	-128.54093526	0,64718			0
C_2H_2	11,40 eV	-76,845890248	21,2605	10,0656		0
N_2	15,58 eV	-108.95703265	9,62130	5,16133		0
CO	14,01 eV	-112,7749865	11,7664	2,45651		0,106966
H_2O	12,61 eV	-76,01986730	7,47631	1,35835	0,06855	0,762654
CH	10,64 eV	-38,27581257	14,9187	0,38658		0,623978
CH_2	10,40 eV	-38,92941893	13,6560	1,19860	0,05349	0,229519
CH_3	9,84 eV	-39,56932933	15,2229	0,08930	0,02234	0
CH_4	14,25 eV	-40,20887388	17,5000			0

Tabela 9.2: Dados dos alvos

Átomo	s		p	
	Exp.	Coef.	Exp.	Coef.
Ar	118022,40	0,000747	663,060	0,003082
	17683,50	0,005790	157,090	0,024165
	4027,80	0,029919	50,231	0,108223
	1145,40	0,119206	18,635	0,294192
	377,160	0,369028	7,4465	0,687862
	138,160	0,576459		
			7,4465	-1,214482
	138,160	0,143927	3,0957	1,632370
	54,9890	0,622938		
	23,171	0,283964	7,4465	1,000000
			3,0957	1,000000
	7,37790	1,000000		
	2,92370	1,000000	1,1065	1,000000
	0,65040	1,000000	0,4156	1,000000
0,23280	1,000000	0,1454	1,000000	

Tabela 9.3: Funções de base do átomo de Argônio

Átomo	s		p	
	Exp.	Coef.	Exp.	Coef.
Ne	28660,00	0,000767		
	4263,00	0,006068		
	946,800	0,032474	84,840	0,036154
	261,500	0,131468	19,710	0,239503
	83,3400	0,397723	6,2190	0,811934
	29,1700	0,542491		
			2,2110	1,000000
	29,1700	0,269065	0,7853	1,000000
	10,7600	0,764121		
	3,34300	1,000000	0,2566	1,000000
	1,24100	1,000000	0,12540	1,000000
	0,40630	1,000000	0,05321	1,000000
	0,20280	1,000000		
	0,10640	1,000000		

Tabela 9.4: Funções de base do átomo de Neônio

Átomo	s		p		d	
	Exp.	Coef.	Exp.	Coef.	Exp.	Coef.
C	4232,6100	0,006228				
	634,88200	0,047676				
	146,09700	0,231439	18,15570	0,391960		
	42,49740	0,789108	3,98640	0,244143		
	14,18920	0,791751	1,14293	0,816774		
	1,966600	0,321870	0,35945	1,000000	0,75600	1,000000
	5,147734	1,000000	0,16540	1,000000	0,15000	1,000000
	0,496240	1,000000	0,08250	1,000000	0,03750	1,000000
	0,153310	1,000000	0,03650	1,000000		
	0,047300	1,000000	0,01250	1,000000		
	0,012500	1,000000	0,00350	1,000000		
	0,004500	1,000000				
H			26,79000	0,0182540		
	19,23840	0,032828	5,95600	0,1164610		
	2,898720	0,231204	1,70700	0,3901780		
	0,653472	0,817226	0,53140	0,6371020		
	0,163064	1,000000	0,30000	1,000000		
			0,12000	1,000000		
			0,04000	1,000000		

Tabela 9.5: Funções de base do átomo de Carbono e Hidrogênio

Átomo	s		p		d	
	Exp.	Coef.	Exp.	Coef.	Exp.	Coef.
N	5909,0000	0,001190				
	878,5000	0,009099				
	204,8000	0,041450				
	59,8400	0,150464	26,79000	0,018254		
	20,0000	0,356741	5,95600	0,116461		
	7,19300	0,446533	1,70700	0,390178	0,8000	1,000000
	2,68600	0,145603	0,53140	0,637102		
	7,19300	-0,160405	0,16540	1,000000		
	0,70000	1,058215	0,02500	1,000000		
	0,21330	1,000000				
	0,02800	1,000000				

Tabela 9.6: Funções de base do átomo de Nitrogênio

Átomo	s		p		d	
	Exp.	Coef.	Exp.	Coef.	Exp.	Coef.
O	7816,5400	0,002031				
	1175,8200	0,015436				
	273,1880	0,073771	35,1832	0,040023		
	81,1696	0,247606	7,9040	0,253849	1,70000	1,000000
	27,1836	0,611832	2,3051	0,806842	0,85000	1,000000
	3,4136	0,241205	0,7171	1,000000	0,34000	1,000000
	9,5322	1,000000	0,2137	1,000000		
	0,9398	1,000000				
	0,2846	1,000000				

Tabela 9.7: Funções de base do átomo de Oxigênio

Átomo	s		p		d	
	Exp.	Coef.	Exp.	Coef.	Exp.	Coef.
O	7817,000	0,001176				
	1176,000	0,008968				
	273,200	0,042868				
	81,1700	0,143930	35,1800	0,019580		
	27,1800	0,355630	7,90400	0,124200		
	9,53200	0,461248	2,30500	0,394714	0,34000	1,000000
	3,41400	0,140206	0,71710	0,627376		
	9,53200	-0,154153	0,213700	1,000000		
	0,93980	1,056914				
	0,284600	1,000000				
H	13,360000	0,032828				
	2,013000	0,231204				
	0,453800	0,817226	0,130000	1,000000		
	0,123300	1,000000				

Tabela 9.8: Funções de base do átomo de Oxigênio e Hidrogênio para a molécula de H₂O

Átomo	s		p	
	Exp.	Coef.	Exp.	Coef.
H	33,64440	1,000000		
	5,057960	1,000000	1,00000	1,000000
	1,146800	1,000000	0,50000	1,000000
	0,321144	1,000000	0,10000	1,000000
	0,101309	1,000000		

Tabela 9.9: Funções de base do átomo de Hidrogênio para a molécula de C₂H₂