

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

**“ESTUDO TEÓRICO E EXPERIMENTAL DA INTERAÇÃO  
DE ELÉTRONS COM MOLÉCULAS POLIATÔMICAS”**

**Gabriel Luiz Cruz de Souza\***

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

**Orientador: Prof. Dr. Lee Mu Tao**

**Co-Orientadora: Profa. Dra. Ione Iga**

**\* bolsista FAPESP**

**São Carlos - SP  
2010**

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

S729et

Souza, Gabriel Luiz Cruz de.

Estudo teórico e experimental da interação de elétrons com moléculas poliatômicas / Gabriel Luiz Cruz de Souza. -- São Carlos : UFSCar, 2010.  
108 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2010.

1. Física e química teórica. 2. Seções de choque. 3. Espalhamento de elétrons. 4. EPolyScatD. 5. Absorção. 6. Colisão. I. Título.

CDD: 541 (20<sup>a</sup>)

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
*Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia*  
*Departamento de Química*  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**Curso de Doutorado**

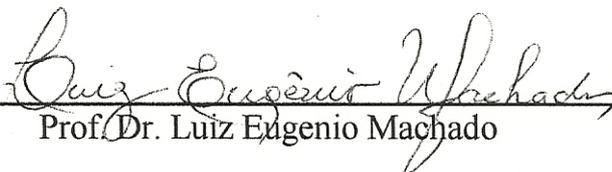
---

*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de tese de Doutorado do candidato Gabriel Luiz Cruz de Souza, realizada em 15 de outubro de 2010:*



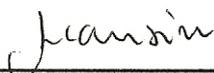
---

Prof. Dr. Lee Mu Tao



---

Prof. Dr. Luiz Engenio Machado



---

Prof. Dr. Luiz Marco Brescansin



---

Prof. Dr. Alejandro López Castillo



---

Prof. Dr. Milton Massumi Fujimoto

*A meus pais.*

## Agradecimentos

Em primeiro lugar, agradeço a Deus que faz com que tudo seja possível (até mesmo eu realizar este doutoramento).

Agradeço ao Prof. Dr. Lee Mu Tao, que é a pessoa mais inteligente que já conheci, por ter aceitado me orientar nessa difícil empreitada denominada doutoramento, pelo companheirismo e até mesmo pelos puxões de orelha durante todo esse período de convivência praticamente diária. Em minha opinião, o professor Lee está para as ciências assim como Pelé está para o futebol. Professor Lee, você é o cara... Acho que deveriam o proibir de se aposentar (risos). Aproveito para pedir desculpas por minhas falhas ao longo deste período.

Ao Prof. Dr. Luiz Eugenio Machado, que pode ser considerado como meu orientador neste trabalho também, por todas as discussões e sugestões que sempre me ajudaram nas horas mais árduas. Sempre que eu batia a sua porta com alguma dúvida, ele sempre me atendia com muita satisfação (mesmo não tendo obrigação nenhuma em me atender). Professor Machado, eu sou seu fã de carteirinha.

Ao Prof. Dr. Luiz Marco Brescansin, por ter aceitado fazer parte desta banca, pela constante colaboração e sugestões de grande valia.

Ao Prof. Dr. Marcio Henrique Franco Bettega e Prof. Dr. Alejandro Lopez Castillo, por terem aceitado participar deste momento tão importante contribuindo com críticas e sugestões muito válidas.

À Profa. Dra. Ione Iga pela co-orientação e pelas sugestões feitas durante o desenrolar do trabalho.

Ao Prof. Dr. Robert Ross Lucchese, que foi de uma importância cirúrgica para o sucesso das implementações.

Ao Dr. Antonio Sérgio dos Santos, que me ajudou muito no desenvolvimento dessa tese.

Aos companheiros de laboratório Renato Takeshi Sugohara, que me deu uma baita (mas uma baita mesmo) ajuda na parte experimental do trabalho, Dra. Ivana Pereira Sanchez e Prof. Dr. Manoel Gustavo Homem Petrucelli.

A meus pais, Marco e Elizabete, pela paciência e por estarem ao meu lado em todos os momentos, principalmente nos mais difíceis (os quais foram a maioria). A minha irmã Gisele e aos meus sobrinhos João Victor e Pedrinho. Amo todos vocês.

À minha namorada Tatiana pelo amor, carinho, compreensão, companheirismo... Não daria para expressar o quanto eu tenho que te agradecer aqui, te amo.

À todos os amigos do Departamento de Química, em especial ao pessoal do laboratório do professor Fatibelo (Avaré, Bruno, Luisão, Geiser, Cyber, etc.) e ao pessoal com quem morei na rep (24, Lúcio, Mineiro e Fábio) que sempre contribuíram de maneira positiva para que a vivência na universidade (e fora dela) fosse a melhor possível.

A todos os meus familiares, que estão sempre torcendo e rezando por mim (em especial a minha tia Ester e ao padre Antonio dos Anjos Salvador).

Aos meus amigos da minha querida Presidente Alves (Leandrão, Raoni, Ricardo, Hulk, etc.) que sempre me proporcionaram grandes momentos de descontração nas horas de descanso, contribuindo assim para que eu não enlouquecesse.

Ao “bro” Eminem, from Detroit – MI, e a Tião Carreiro e Pardinho, pela inspiração de suas músicas que faziam com que eu não baixasse a guarda, mesmo nos momentos complicados.

À Universidade Federal de São Carlos e ao Departamento de Química pelo suporte. A todos do PPGQ-UFSCar.

À Universidade Federal do Amazonas, por ter me cedido algum tempo para finalização e defesa desta tese.

À FAPESP pelo financiamento.

## Sumário

Resumo	ix
Abstract	x
Lista de Abreviações	xi
Lista de Figuras	xii
Lista de Tabelas	xiv
Introdução	1
1 Teoria Geral dos Processos de Colisão	6
1.1 Classificação das Colisões	6
1.2 Definição de Seção de Choque	9
1.3 Função de Onda de Espalhamento	10
1.4 As Seções de Choque Elásticas	13
1.5 A Equação de Lippmann-Schwinger	17
2 Colisão Elétron-Átomo (Molécula)	21
2.1 O Problema de Canais Acoplados	21
2.2 Expansão em Estados Acoplados	22
2.3 O Potencial Óptico	25
2.3.1 O Potencial de Correlação-Polarização	30
2.3.2 O Potencial de Absorção	31

3	O Método de Cálculo EPolyScatD	34
3.1	A Modificação do EPolyScatD Original	34
3.2	Validação da Modificação	39
4	Resultados e Discussão	42
4.1	Etano ( $C_2H_6$ )	42
4.2	Propano ( $C_3H_8$ )	51
4.3	Benzeno ( $C_6H_6$ )	60
5	Conclusões (Parte Teórica)	67
6	Parte Experimental (Complementar)	69
6.1	Apresentação do Aparato Experimental	69
6.1.1	O Sistema de Vácuo	71
6.1.2	O Canhão de Elétrons	72
6.1.3	O Sistema de Admissão de Gás	74
6.1.4	Análise e Detecção dos Elétrons Espalhados	75
6.1.5	O Coletor de Faraday	77
6.2	A Geometria de Feixes Cruzados	78
6.3	A Técnica de Fluxo Relativo	79
6.4	Tratamento do Fluxo	80
6.4.1	Processo de Efusão de um Gás	82
6.5	Procedimento Experimental	89
6.5.1	Curva Relativa	89
6.5.2	Curva Absoluta	89
6.5.3	Medidas de Fluxo Gasoso	90
7	Resultados e Discussão	93
7.1	O Dióxido de Enxofre ( $SO_2$ )	93
7.2	Seções de Choque Diferenciais Elásticas	94

8	Conclusões (Experimental)	97
	Referências	98

## Resumo

Neste trabalho, introduzimos um melhoramento no tratamento teórico de espalhamento de elétrons por moléculas de tamanho médio na faixa de energias intermediárias que varia entre o limiar de ionização e 1 keV. Basicamente, o efeito de absorção que representa as influências dos canais de espalhamento inelásticos sobre o canal elástico foi incluído pela técnica de aproximante de Padé. Modificações foram introduzidas no pacote computacional EPolyScat-D, originalmente desenvolvido por Lucchese e colaboradores, para incluir esses efeitos. Posteriormente, o pacote computacional modificado foi aplicado para cálculos de seções de choque diferenciais (SCD), integrais (SCI), de transferência de momento (SCTM), totais (SCT) e totais de absorção (SCAT) para o espalhamento de elétrons por alguns hidrocarbonetos de médio porte como etano ( $C_2H_6$ ), propano ( $C_3H_8$ ) e benzeno ( $C_6H_6$ ). A boa concordância entre os nossos resultados teóricos e os dados experimentais medidos no Laboratório de Espalhamento de Elétrons – DQ – UFSCar e também os resultados teóricos e experimentais existentes na literatura indica a efetividade do nosso método. A extensão da aplicabilidade do novo pacote para poder também estudar espalhamento de elétrons por alvos polares está sob desenvolvimento.

O trabalho ainda teve uma parte experimental que consistia em medidas de seções de choque diferenciais elásticas absolutas de espalhamento de elétrons por molécula de dióxido de enxofre ( $SO_2$ ) na faixa de energia entre 100 – 1000 eV. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Espalhamento de Elétrons – DQ – UFSCar. Os resultados de SCD obtidos foram comparados com valores calculados teoricamente e medidos experimentalmente. Uma concordância muito boa foi observada.

## Abstract

In this work, we present an improvement on theoretical study of electron scattering by medium-size molecules at intermediate incident energy range, lying from the ionization threshold to 1 keV. More specifically, the absorption effects which represent the influence of inelastic scattering channels on the elastic channel were accounted for via the Padé Approximant technique. Modifications were introduced in the EPolyScat-D computational code, developed originally by Lucchese and co-workers in order to include such effects. The modified code was applied to calculate differential (DCS), integral (ICS), momentum transfer (MTCS), total (TCS) and total absorption (TACS) cross for electron collision with medium-size hydrocarbon molecules, namely, ethane ( $C_2H_6$ ), propane ( $C_3H_8$ ) and benzene ( $C_6H_6$ ) in the low- and intermediate energies. Our theoretical results were compared with the experimental data measured in Laboratório de Espalhamento de Elétrons – DQ – UFSCar and with the existing theoretical and /or experimental data. The good agreement seen in such comparison shows the effectiveness of our method. The extension of the applicability of the present code in order to investigate also electron scattering by polar molecules is now underway.

Additionally, an experimental part of the present work consists of the measurement of absolute DCS for electron scattering with sulphur dioxide molecule ( $SO_2$ ) in the 100 – 1000 eV energy range. Our DCS were compared with the existing theoretical and/or measured data reported by others research groups and showed good agreement.

## Lista de Abreviações

Método Variacional de Schwinger Iterativo (MVSI)	3
Método das Frações Continuadas (MCF)	3
Seção de Choque Diferencial (SCD)	4
Seção de Choque Integral (SCI)	4
Seção de Choque de Transferência de Momento (SCTM)	4
Seção de Choque Total (SCT)	4
Seção de Choque de Absorção Total (SCAT)	4
Hatree-Fock (HF)	24
Free Electron Gás (FEG)	30
Scale Quase Free Scattering Model (SQFSM)	31
Quasi Free Scattering Model (QFSM)	31
Hara Model Free Electron Gas (HFEG)	38
Técnica de Fluxo Relativo (TFR)	69
Válvula Agulha (VA)	74
Válvulas de Admissão de Gás (VS1 e VS2)	74
Válvula da Entrada Lateral (VL)	74
Válvula da Entrada Capilar (VC)	74
Analisador de Campo Retardador (ACR)	75

## Lista de Figuras

Arranjo esquemático de um experimento de colisão	6
Representação esquemática (teorema ótico)	15
Comparação de potenciais de absorção	39
SCD para o espalhamento elástico de $e^-$ -CH <sub>4</sub>	40
SCD para o espalhamento elástico de $e^-$ -C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> para (a) 10eV e (b) 15eV	43
SCD para o espalhamento elástico de $e^-$ -C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> para (a) 20eV e (b) 40eV	44
SCD para o espalhamento elástico de $e^-$ -C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> para (a) 100eV e (b) 200eV	45
SCD para o espalhamento elástico de $e^-$ -C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> para (a) 300eV e (b) 500eV	46
SCI para o espalhamento elástico de $e^-$ -C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	48
SCTM para o espalhamento $e^-$ -C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	49
SCT para o espalhamento de $e^-$ -C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	50
SCAT para o espalhamento de $e^-$ -C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	51
SCD para o espalhamento elástico de $e^-$ -C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> para (a) 10eV e (b) 15eV	53
SCD para o espalhamento elástico de $e^-$ -C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> para (a) 20eV e (b) 40eV	54
SCD para o espalhamento elástico de $e^-$ -C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> para (a) 100eV e (b) 200eV	55
SCD para o espalhamento elástico de $e^-$ -C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> para (a) 300eV e (b) 500eV	56
SCI para o espalhamento elástico de $e^-$ -C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	58
SCTM para o espalhamento elástico de $e^-$ -C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	59
SCT para o espalhamento de $e^-$ -C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	60
SCAT para o espalhamento de $e^-$ -C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	61
SCD para o espalhamento elástico de $e^-$ -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> para (a) 20eV e (b) 30eV	63
SCD para o espalhamento elástico de $e^-$ -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> para (a) 40eV e (b) 50eV	64
SCD para o espalhamento elástico de $e^-$ -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> para (a) 100eV e (b) 200eV	65
SCI para o espalhamento elástico de $e^-$ -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	67
SCT para o espalhamento de $e^-$ -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	68
Representação esquemática do espectrômetro de medidas de SCD	72
Foto do equipamento completo	73
Canhão de elétrons	75

Visão parcial do espectrômetro	75
Arranjo esquemático do sistema de admissão de gás	76
Figura esquemática do analisador-detector	78
O coletor de elétrons	79
Decaimento da pressão pelo tempo	92
Fluxo em função da pressão	93
Intensidade de elétrons espalhados em função do fluxo	93
SCD para o espalhamento elástico de $e^-$ -SO <sub>2</sub> para (a) 200eV e (b) 300eV	96
SCD para o espalhamento elástico de $e^-$ -SO <sub>2</sub> para (a) 400eV e (b) 500eV	97

## Lista de Tabelas

Canais do espalhamento inelástico	6
Dados para a molécula de etano	42
Dados para a molécula de propano	52
Dados para a molécula de benzeno	62

## Introdução

Interações de elétrons com átomos ou molécula têm sido intensamente estudadas ao longo das últimas décadas, tanto teoricamente como experimentalmente. O interesse neste tipo de interação é de grande relevância, quer seja na área acadêmica <sup>[1-3]</sup>, industrial/tecnológica <sup>[4]</sup> ou ambiental <sup>[5]</sup>, tem crescido bastante recentemente, devido principalmente à sua fundamental importância no entendimento de muitos processos físicos e químicos inicializados por colisões dessa natureza. As principais grandezas referidas a um experimento de colisões são as seções de choque.

As seções de choque são de suma importância para a elucidação quantitativa de mecanismos envolvidos em reações químicas <sup>[6-8]</sup>, na dinâmica de interação do plasma <sup>[9,10]</sup>, desenvolvimento da indústria eletrônica de semicondutores <sup>[11]</sup>, no entendimento do mecanismo de interação de algumas espécies químicas com o corpo humano <sup>[12-16]</sup>, ou simplesmente, para o estudo da física ocorrente em um processo de colisão elétron-átomo ou elétron-molécula.

A evolução nas técnicas experimentais para a medida das seções de choque entre elétrons e átomos (ou moléculas), tem ganhado cada vez mais espaço no mundo científico. Contudo certos tipos de colisões são ainda impraticáveis, ou produzem resultados insatisfatórios, com grande margem de erro experimental, sobretudo envolvendo moléculas em seus estados excitados, moléculas altamente reativas ou radicais livres. É principalmente neste ponto que, para suprir grande parte das necessidades científicas, os cálculos teóricos se tornam ferramenta indispensável para produção de dados confiáveis.

A modelagem e simulação computacional exigem conhecimentos de diversas seções de choque da interação de elétrons com átomos, moléculas e também com radicais livres formados. Devido a essas aplicações, o interesse pelos estudos teóricos de interação elétron-radicaís ou elétron-moléculas complexas tem aumentado rapidamente impulsionado principalmente por

novos desenvolvimentos de métodos teóricos e computacionais de interações de elétrons com moléculas.

Na última década, vários trabalhos com materiais biológicos <sup>[17-21]</sup> mostraram que os elétrons secundários são uns dos principais agentes causadores de danos celulares, promovendo lesões citotóxicas, mutagênicas e cancerígenas, ao transferir energia à matéria através de uma variedade de processos. Na realidade, eles iniciam uma cadeia de eventos em que se formam radicais neutros ou iônicos na escala de femtosegundos. Por sua vez, essas espécies, que são bem reativas, atacam as moléculas próximas, formando novas espécies e provocam conseqüentemente modificações celulares. Os processos radiobiológicos nas células dependem fortemente da interação de elétrons com segmentos menores de macromoléculas biológicas, proteínas, DNA e RNA. Portanto, quando se busca uma compreensão mais quantitativa dos processos induzidos nas células pelas radiações ionizantes, necessita-se de informações sobre os rendimentos dos canais de interação com elétrons, isto é, valores de seções de choque. No entanto, conforme é relatado por Sanche <sup>[17]</sup>, existe uma grande lacuna de conhecimento entre o que ocorre efetivamente a partir da irradiação primária à série de eventos secundários responsáveis pelos danos celulares. Conseqüentemente, não existe uma relação quantitativa bem estabelecida entre a dose absorvida e os danos <sup>[22]</sup> provocados nos materiais ou tecidos biológicos. A tentativa de se reproduzir no laboratório, o processo de interação entre os elétrons e moléculas biológicas, exige o tratamento específico destas moléculas. Muitas delas se encontram no estado sólido, e o primeiro desafio é conseguir uma volatilização destes compostos sem que haja mudanças nas estruturas da molécula, fato este que inviabiliza o estudo experimental destes compostos e impulsiona o desenvolvimento de novos métodos de cálculos confiáveis.

Nos últimos anos, nosso grupo também tem demonstrado grande interesse sobre estudos teóricos de interação elétron-radicaís livres, como por exemplo, o SiF <sup>[23]</sup>, SiF<sub>2</sub> <sup>[23,24]</sup>, e os CH<sub>x</sub> <sup>[25]</sup> (onde x = 1, 2, 3 e 4) dentre outros, além de realizar diversos estudos experimentais sobre interações de elétrons com moléculas extremamente relevantes na questão industrial/ambiental como benzeno (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), acetileno (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) e butano (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) <sup>[26]</sup>.

Os hidrocarbonetos são compostos presentes na atmosfera e podem ser importantes nos cálculos de modelamento de mudanças climáticas [27]. De fato, compostos como butano e seus derivados, tolueno, benzeno e 1,4 butadieno, etc. possuem grande volatilidade e são emitidos durante a fase de refino e distribuição de petróleo. A identificação dos possíveis efeitos dos diversos agentes atuantes no meio ambiente não é tarefa simples e, carecem mecanismos de elucidação. A tentativa de entender e mitigar os efeitos de poluentes atmosféricos depende ainda de vários tipos de estudos de natureza fundamental tais como: formação de íons, radicais, reações íon-molécula, etc. As colisões entre elétrons e espécies presentes na atmosfera contribuem para formar espécies iônicas, excitadas e radicais livres e que possivelmente ativarão as transformações químicas nesse meio.

Átomos e moléculas mais simples, do ponto de vista de suas fórmulas estruturais, já têm sido muito estudados tanto experimental quanto teoricamente, e, portanto, já se tem um amplo conhecimento dos fenômenos decorrentes dos processos de colisões para esses tipos de alvos. Um número razoável de átomos e moléculas lineares ou pertencentes/reduzíveis ao grupo de simetria  $C_{2v}$  foram calculadas por nosso grupo recentemente [25] utilizando-se do conhecido método variacional de Schwinger iterativo (MVISI) [28] combinado com a aproximação em ondas distorcidas [29], método esse que funciona muito bem para esses alvos. Contudo, as versões do MVISI que possuímos não conseguem efetuar cálculos de seções de choque para moléculas além daquelas cujas simetrias sejam reduzíveis ao grupo  $C_{2v}$ . Isso se torna um grande problema, pois, muitas moléculas extremamente importantes nos dias de hoje e, que ainda não puderam ter suas seções de choque calculadas, não pertencem a este grupo de simetria. O método das frações continuadas (MCF), elaborado originalmente por Horáček e *col.* [30,31], também foi utilizado por nosso grupo de pesquisa para o desenvolvimento de uma ferramenta de cálculo de seções de choque para o espalhamento elétron-moléculas de qualquer simetria [32], porém essa aplicação se torna extremamente inviável para moléculas de formas estruturais mais complexas.

Há alguns anos, Lucchese e colaboradores desenvolveram um novo pacote computacional [33,34] com o intuito de aumentar significativamente a aplicabilidade do método a moléculas com simetrias mais diversificadas. Essa

generalização tornou possível o cálculo de seções de choque de espalhamento para uma gama muito maior de alvos de diversas simetrias <sup>[33,34]</sup> apresentando bons resultados e tendo, além disso, reduzido o tempo de computação necessário para efetuação desses cálculos.

O projeto teve como objetivo a obtenção de resultados de seções de choque para o espalhamento de elétrons por algumas moléculas orgânicas de médio porte na faixa de energia intermediária. O desenvolvimento desse trabalho forneceu resultados para moléculas maiores que as calculadas anteriormente por nosso grupo de pesquisa, moléculas essas que podem servir de modelo para cálculos de moléculas ainda mais complexas no futuro. A execução deste projeto envolveu tanto a parte do desenvolvimento do formalismo teórico, quanto a modificação do código computacional empregado no cálculo das seções de choque. Através dos cálculos foram obtidas as seções de choque diferencial (SCD), integral (SCI), de transferência de momento (SCTM), total (SCT) e de absorção total (SCAT). Uma pequena parcela deste trabalho foi a realização de algumas medidas experimentais de seções de choque diferenciais (SCD) para uma das moléculas estudadas.

Esta tese tem início a partir de uma apresentação geral do problema do espalhamento de uma partícula, utilizando-se do formalismo da mecânica quântica para descrever os fenômenos envolvidos no espalhamento e as suas equações gerais. No segundo capítulo, é discutido o potencial de interação que é utilizado para a representação de toda a física envolvida na dinâmica da colisão.

O terceiro capítulo elucida todo o formalismo empregado em nossa modificação, isto é, a inserção dos efeitos de absorção no código computacional denominado Epolyscat versão D (Epolyscat-D) desenvolvido originalmente por Lucchese *e col.* <sup>[33, 34]</sup>, visando a obtenção dos valores de seções de choque para o espalhamento de elétrons por moléculas pertencentes a qualquer grupo de simetria, na faixa de energias intermediárias.

No quarto capítulo, é feita uma apresentação e discussão dos resultados de seções de choque (SCD, SCI, SCT e SCAT), obtidos via cálculos teóricos para o espalhamento de elétron pelas moléculas de etano, propano e benzeno, a partir da inclusão de nossa modificação no pacote computacional,

para a faixa de energias incidentes de 15-500eV, além de algumas propriedades obtidas e detalhes utilizados nos cálculos.

O quinto capítulo apresenta algumas conclusões acerca de todos os resultados teóricos obtidos para a composição desta tese, bem como em relação às dificuldades enfrentadas para obtenção da mesma. Novas perspectivas são listadas como possíveis desafios futuros a serem alcançados no desenvolvimento da área de espalhamento de elétrons.

Há ainda uma etapa experimental proposta no projeto inicial como parte complementar. No primeiro capítulo desta etapa (sexto capítulo) são abordados os aspectos gerais de todo o experimento realizado. Os resultados obtidos experimentalmente para a molécula de dióxido de enxofre são apresentados e discutidos no sétimo capítulo e as conclusões e perspectivas futuras são apresentados no oitavo capítulo.

# Capítulo 1

## Teoria Geral dos Processos de Colisão

Neste capítulo, é apresentada uma simples descrição acerca dos processos de colisões quânticas.

Em primeira instância, serão classificados os tipos diversos de processos decorrentes do espalhamento de elétron por moléculas e, posteriormente, os conceitos de canais de interações e a definição das seções de choque serão introduzidos. A problemática do espalhamento por um potencial, a obtenção da função de onda estacionária, o teorema óptico serão abordados. Para encerrar este primeiro capítulo, será apresentada a equação de Lippmann-Schwinger, que é uma das equações base na teoria de colisões.

### 1.1 – Classificação das Colisões

Consideremos um esboço esquemático de um típico experimento de colisão elétron-molécula ilustrado na figura 1.1.

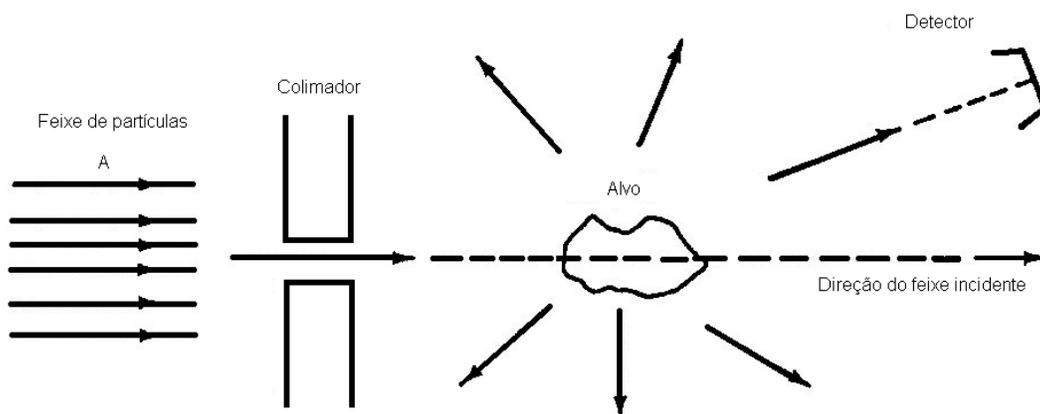


Figura 1.1: Arranjo esquemático de um experimento de colisão.

Um feixe de partículas A (elétrons), praticamente mono energético e bem colimado, é incidido sobre o alvo (molécula). A intensidade do feixe incidente deve ser tal, que não ocorra interações entre as partículas produzidas pelo feixe, mas que permita a detecção de um número razoável de elétrons que foram espalhados. As partículas incidentes interagem com o alvo e são espalhadas, sendo por fim coletadas em um detector localizado em um ângulo  $\theta$ , medido em relação à direção de incidência do feixe. O alvo é constituído por um grande número de espalhadores B. Entretanto, é considerada a colisão entre um elétron incidente A e um centro espalhador B do alvo por vez.

Após a colisão ocorrer, alguns ou todos os elétrons são espalhados (A ou outro elétron pertencente ao alvo molecular B) são registrados por detectores localizados a distâncias macroscópicas.

De forma geral, quando o elétron incidente com energia  $E_0$  interage com o alvo molecular ou atômico, diversos processos podem ocorrer tais como:

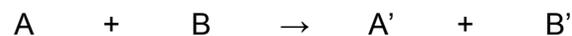
#### ■ Espalhamento Elástico

Quando ocorre o espalhamento elástico, as partículas A e B sofrem a colisão sem qualquer mudança em suas estruturas internas.



#### ■ Espalhamento Inelástico

Nesse tipo de espalhamento, as partículas A e B sofrem uma mudança em seus estados quânticos devido à colisão.



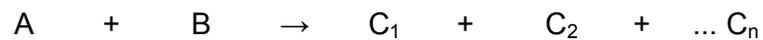
onde  $A'$  e  $B'$  são os novos estados de A e B, respectivamente.

## ■ Reações

As partículas A e B reagem para formar duas ou mais partículas diferentes das iniciais.



ou então,



## ■ Captura

Neste tipo de processo, o sistema inicial (partícula incidente-alvo) fica temporária ou permanentemente reduzido a uma única partícula.



## ■ Canais

Um canal é um determinado modo de interação de um sistema composto (A + B) durante uma colisão. Caracteriza-se pela natureza das partículas que o sistema apresenta após a interação.

Na interação de um único par elétron-alvo, pode se ter a ocorrência simultânea de vários tipos de canais de espalhamento. Tomando como exemplo apenas o processo de espalhamento inelástico, podemos citar:

Estado Inicial	→	Estado Final	Canais Possíveis
$e^- + A$	→	$e^- + A^*$	Excitações Vibracionais, Rotacionais e Eletrônicas.

Tabela 1.1: Canais do espalhamento inelástico.

Com a tabela 1.1 é possível exemplificar a ocorrência de um número muito grande de canais de espalhamento considerando apenas os processos de excitação molecular por impacto de elétrons. Para podermos estudar um sistema elétron-molécula de forma completa, seria necessário o envolvimento de todos os canais individuais simultaneamente, o que implicaria em um esforço praticamente impossível seja no âmbito experimental ou teórico. Em vista disso, o que se faz em geral é estudar apenas os canais mais relevantes dos processos, os quais podem representar o fenômeno global.

## 1.2 – Definição de Seção de Choque

As seções de choque são os parâmetros de interesse quando se realiza um experimento de colisão. De acordo com Joachain (1975) <sup>[35]</sup>, pode-se definir seções de choque da seguinte maneira: “... 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 de espalhador”..., ou seja, para um espalhamento elástico, por exemplo:

$$\sigma_{tot}^{elás} = \frac{N^{elás}}{\phi_A \eta_B}, \quad [1.1]$$

onde  $\sigma_{tot}^{elás}$  é a seção de choque total elástica,  $N^{elás}$  é o número total de partículas incidentes  $A$  que foram espalhadas elasticamente por unidade de tempo,  $\phi_A$  é o fluxo de partículas incidentes  $A$  sobre o alvo  $B$  presentes na região de interação e  $\eta_B$  é o número de espalhadores  $B$ .  $\sigma$  possui unidade de área e também é conhecida como área eficaz do alvo.

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

$$\frac{d\sigma(\theta, \varphi)}{d\Omega} = \frac{dN_A}{\phi_A \eta_B d\Omega}. \quad [1.2]$$

### 1.3 – Função de Onda de Espalhamento

Consideremos, inicialmente, que o problema de espalhamento elétron-molécula pode ser reduzido ao problema do espalhamento de um elétron por um potencial  $V(r)$  de curto alcance, esfericamente simétrico e centrado na origem das coordenadas, com  $r$  sendo a coordenada espacial medida com relação à origem das coordenadas. A equação de Schrödinger não relativística pode ser escrita como

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}(\vec{r}, t). \quad [1.3]$$

Pode-se obter a partir da equação 1.3, com o auxílio de uma simples operação de separação de variáveis, a equação não relativística de Schrödinger independente do tempo.

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] F(\vec{r}) = EF(\vec{r}). \quad [1.4]$$

Assumindo que o potencial é real, e denotando por  $\vec{k}_i$  e  $\vec{k}_f$  os momentos inicial e final, respectivamente, da partícula incidente, com  $k = |\vec{k}_i| = |\vec{k}_f|$  e  $E = \frac{k^2 \hbar^2}{2m}$ , podemos reescrever a equação 1.4, em unidade atômica, como

$$[\nabla_r^2 + k^2 - U(r)] F(\vec{r}) = 0, \quad [1.5]$$

onde  $U(r) = 2V(r)$  é o potencial reduzido. Portanto, esta equação descreve o movimento do elétron em um potencial.

A equação 1.5 é uma equação diferencial não homogênea, o que remete a uma solução para  $F(\vec{r})$  do tipo:

$$F(\vec{r}) = \phi_{(\vec{r})}^0 + \phi_{(\vec{r})}, \quad [1.6]$$

onde  $\phi_{(\vec{r})}^0$  e  $\phi_{(\vec{r})}$  são as soluções das partes homogênea e não homogênea, respectivamente, da equação 1.5.

A parte homogênea apresenta a solução

$$\phi_{\vec{k}_i(\vec{r})}^0 = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \exp^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}. \quad [1.7]$$

Na região em que  $V(\vec{r})=0$ , o comportamento que o elétron incidente descreve é semelhante ao de uma onda sem qualquer tipo de perturbação, ou seja, uma onda plana, equação 1.7, que se propaga na direção do vetor de onda  $\vec{k}_i$ .

Quando  $V(\vec{r})$  é não nulo, a função de onda  $F(\vec{r})$  desvia com relação da função não perturbada  $\phi_{\vec{k}_i(\vec{r})}^0$ . Neste caso, é necessária a resolução da parte não homogênea da equação 1.5.

A solução para a parte não homogênea da equação 1.5 é encontrada a partir do estudo das condições de contorno do sistema. Pode-se escrevê-la como

$$\phi(\vec{r}) = C \frac{\exp^{ikr}}{r} f(\theta, \varphi). \quad [1.8]$$

Na equação acima (equação 1.8),  $f(\theta, \varphi)$  é a amplitude de espalhamento correspondente ao espalhamento na direção definida pelos ângulos polares  $\theta$  e  $\varphi$  e  $C$  é uma constante de normalização independente de  $r$ .

Ao substituir as soluções encontradas para a parte homogênea, equação 1.7, e não homogênea, equação 1.8, da equação de espalhamento, equação 1.5, na equação 1.6, obtém-se:

$$F(\vec{r})_{r \rightarrow \infty} \rightarrow A \left( \exp^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + \frac{1}{r} \exp^{ikr} f(\theta, \varphi) \right), \quad [1.9]$$

onde  $A$  é uma constante independente de  $r$ . A equação 1.9 é uma solução assintótica, para obtenção de  $F(\vec{r})$ , da equação 1.5 e descreve muito bem a

física envolvida em um problema de espalhamento de elétrons por um campo de potencial.

## 1.4 – As Seções de Choque Elásticas

Utilizando-se da densidade de probabilidade de corrente <sup>[35]</sup> associada à equação de Schrödinger, equação 1.4, pode-se definir fluxo como sendo:

$$\vec{j} = \frac{\hbar}{2m} \left[ \psi^* \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \psi^* \right]. \quad [1.10]$$

O fluxo total é composto por três componentes:

$$\vec{j} = \vec{j}_{inc} + \vec{j}_{esp} + \vec{j}_{int}, \quad [1.11]$$

onde  $\vec{j}_{inc}$  é o fluxo incidente,  $\vec{j}_{esp}$  o fluxo espalhado e  $\vec{j}_{int}$  corresponde ao fluxo de interferência.

Utilizando-se da equação 1.9 e do fato de que  $\hbar k = \frac{h}{2\pi} \cdot \frac{2\pi}{\lambda} = p = mv$ , pode ser obtido o fluxo de partículas incidentes ( $\vec{j}_{inc, \hat{r}}$ ) na direção  $r$ , que atravessam uma área  $d\vec{S}$  em uma direção especificada por  $\theta$  e  $\phi$ ,

$$\vec{j}_{inc, \hat{r}} = \text{Re}(A^* A v). \quad [1.12]$$

Obtemos também o fluxo de partículas espalhadas  $(\vec{j}_{esp, \hat{r}})$ ,

$$\vec{j}_{esp, \hat{r}} = \text{Re} \left( A^* A v |f(\theta, \varphi)|^2 \frac{1}{r^2} \right), \quad [1.13]$$

em que  $A$  e  $A^*$  são, respectivamente, constante de normalização e seu complexo conjugado.

A partir da equação 1.13 é possível se encontrar o número de partículas espalhadas  $(N_{esp})$ ,

$$N_{esp} = \text{Re} \left( A^* A v |f(\theta, \varphi)|^2 \right) d\Omega. \quad [1.14]$$

Dividindo-se o número de partículas espalhadas,  $(N_{esp})$ , equação 1.14, pelo fluxo incidente, equação 1.12, por unidade de tempo, obtém-se a seção de choque diferencial (SCD),

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta, \varphi)|^2. \quad [1.15]$$

A seção de choque integral (SCI) é obtida integrando-se a seção de choque diferencial, equação 1.15, sobre todos os ângulos de espalhamento,

$$\sigma = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin\theta |f(\theta, \varphi)|^2. \quad [1.16]$$

Para o espalhamento de elétrons por um campo de potencial, para qualquer  $\theta \neq 0$ , a componente do fluxo de interferência é nula ( $\vec{j}_{\text{int},\hat{r}} = 0$ ), e então, se faz necessário estudar o fluxo de interferência unicamente para  $\theta = 0$ .

Consideremos a figura ilustrada abaixo <sup>[35]</sup>:

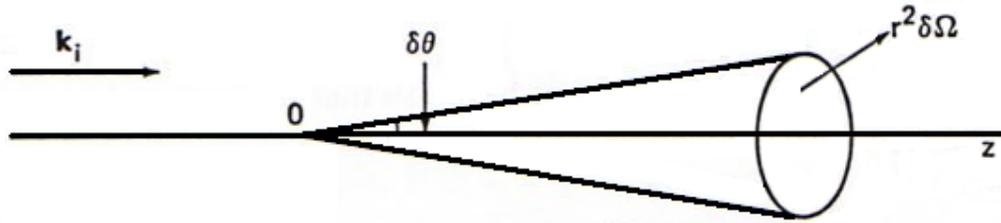


Figura 2.1: Representação do ângulo  $\delta\theta$  e da área  $dA$ .

Tomando a expressão do termo do fluxo de interferência radial:

$$\vec{j}_{\text{int},\hat{r}} = A^* A \frac{\hbar k}{m} \left[ f(\theta, \varphi) \frac{\exp^{ikr(1-\cos\theta)}}{r} + f^*(\theta, \varphi) \frac{\exp^{-ikr(1-\cos\theta)}}{r} \right]. \quad [1.17]$$

Integrando-se a equação 1.17 sobre uma região angular  $\delta\theta$  muito próximo a  $\theta = 0$ , obtemos

$$\vec{j}_{\text{int},\hat{r}} = -4\pi A^* A \frac{\hbar}{m} \text{Im} f(\theta = 0). \quad [1.18]$$

E como,

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0, \quad [1.19]$$

ou seja,

$$\vec{\nabla} \vec{j} = \vec{\nabla} \vec{j}_{inc} + \vec{\nabla} \vec{j}_{esp} + \vec{\nabla} \vec{j}_{int} = 0, \quad [1.20]$$

ou então,

$$r^2 \int j_{inc, \hat{r}} d\Omega + r^2 \int j_{esp, \hat{r}} d\Omega + r^2 \int j_{int, \hat{r}} d\Omega = 0. \quad [1.21]$$

Utilizando-se do fato de que a parte referente ao fluxo incidente é nula para  $\theta \neq 0$ , e também fazendo uso da equação 1.15, temos:

$$k \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = 4\pi \operatorname{Im} f(\theta = 0), \quad [1.22]$$

Reescrevendo obtemos,

$$\sigma_{tot} = \frac{4\pi}{k} \operatorname{Im} f_{el}(\theta = 0). \quad [1.23]$$

Na equação acima (equação 1.23),  $f_{el}(\theta = 0)$  é a amplitude de espalhamento elástico a  $\theta = 0$ .

A equação 1.23 é denominada teorema ótico <sup>[36]</sup>, ou ainda relação de Bohr-Peierls-Placzek <sup>[35]</sup>. 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  $\theta = 0$ .

## 1.5 – A Equação de Lippmann-Schwinger

Uma solução geral para o problema de espalhamento elétron-molécula é demonstrada com a equação de Schrödinger para o espalhamento elástico, equação 1.5, que descreve o movimento do elétron em um campo de potencial, reescrita na sua forma integral conhecida como equação de Lippmann-Schwinger <sup>[35,37]</sup>,

$$F_{\vec{k}_i}^-(\vec{r}) = \phi_{\vec{k}_i}^o(\vec{r}) + \int G_0(\vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') F_{\vec{k}_i}^-(\vec{r}') d(\vec{r}'), \quad [1.24]$$

onde  $\phi_{\vec{k}_i}^o(\vec{r})$  é uma onda plana incidente, equação 1.7, com vetor de onda  $\vec{k}_i$ , solução da equação homogênea de espalhamento, a equação de onda da partícula livre,

$$[\nabla_r^2 + k^2] \phi(\vec{r}) = 0, \quad [1.25]$$

e  $G_0(\vec{r}, \vec{r}')$  é a função de Green da partícula livre, tal que <sup>[35]</sup>:

$$\left[ \nabla_r^2 + k^2 \right] G_0(\vec{r}, \vec{r}') = \delta(\vec{r}, \vec{r}'), \quad [1.26]$$

e  $\delta(\vec{r}, \vec{r}')$  é a função delta de Dirac.

Usando o fato que  $\delta(\vec{r}, \vec{r}') = (2\pi)^{-3} \int \exp^{i\vec{k}(\vec{r}-\vec{r}')} d\vec{k}'$ , obtêm-se para a função de Green a representação integral,

$$G_0(\vec{r}, \vec{r}') = -(2\pi)^{-3} \int \frac{\exp^{i\vec{k}'(\vec{r}-\vec{r}')}}{k'^2 - k^2} d\vec{k}'. \quad [1.27]$$

A definição de  $G_0(\vec{r}, \vec{r}')$  contém uma divergência quando a integração sobre  $d\vec{k}' = k'^2 dk' d\hat{k}$  passa através de um dos pólos  $k' = \pm k$ . Ao remover esta singularidade, garante-se que a função de Green satisfaça a condição assintótica sobre a função  $F_{\vec{k}_i}^{\pm}(\vec{r})$ , equação 1.9, e encontram-se duas funções de Green satisfazendo o problema <sup>[38]</sup>,

$$G_0^{\pm}(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{\exp^{\pm ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|}. \quad [1.28]$$

Utilizando a equação 1.28 podem ser obtidas as equações de Lippmann-Schwinger, as quais já incorporam as condições assintóticas sobre  $F_{\vec{k}_i}^{\pm}(\vec{r})$ , equação 1.9,

$$F_{\vec{k}_i}^{\pm}(\vec{r}) = \phi_{\vec{k}_i}^o(\vec{r}) + \int G_0^{\pm}(\vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') F_{\vec{k}_i}^{\pm}(\vec{r}') d(\vec{r}'), \quad [1.29]$$

onde o sinal (+) refere-se a uma onda esférica emergente (do inglês outgoing) e o sinal (-) a uma onda esférica convergente (do inglês incoming).

Da comparação entre as equações 1.29 e 1.9, a representação integral da amplitude de espalhamento pode ser obtida como <sup>[38]</sup>:

$$f = -2\pi^2 \left\langle \phi_{\vec{k}_f}^o \left| U \right| F_{\vec{k}_i}^+ \right\rangle = -2\pi^2 T_{fi}. \quad [1.30]$$

O elemento de matriz de transição  $T_{fi}$  definido da forma:

$$T_{fi} = \left\langle \phi_{\vec{k}_f}^o \left| U \right| F_{\vec{k}_i}^+ \right\rangle, \quad [1.31]$$

ou da forma <sup>[35]</sup>:

$$T_{fi} = \left\langle F_{\vec{k}_f}^- \left| U \right| \phi_{\vec{k}_i}^o \right\rangle. \quad [1.32]$$

A seção de choque diferencial elástica, equação 1.15, fica:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{i\rightarrow f} = 4\pi^4 |T_{if}|^2. \quad [1.33]$$

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

## Capítulo 2

### Colisão Elétron-Átomo (Molécula)

Aqui são abordadas as idéias básicas referentes à resolução da equação de Schrödinger não relativística e independente do tempo para um sistema elétron-molécula. A noção de potencial óptico é introduzida em seguida.

#### 2.1 – O Problema de Canais Acoplados (Close-Coupling)

A resolução da equação estacionária de Schrödinger, equação 1.4, para o estudo de colisões de elétrons por moléculas implica em três dificuldades, e torna o problema bem mais difícil do que o espalhamento de um elétron por um potencial estático central <sup>[38]</sup>:

- (1) A equação de movimento do sistema é uma equação de movimento de muitos corpos, e como tal, não existe solução analítica;
- (2) O elétron incidente é idêntico aos elétrons do alvo, requerendo que a função de onda total satisfaça o princípio de exclusão de Pauli;
- (3) Processos inelásticos ocorrem se a energia do elétron incidente é alta, pois, nestes casos, provoca transições da molécula para muitos estados excitados;

No intuito de resolvermos a equação do espalhamento e chegarmos à determinação da seção de choque, será necessário fazermos uso de vários métodos aproximativos.

## 2.2 – Expansão em Estados Acoplados

Para se resolver a equação de espalhamento, equação 1.4, uma alternativa é se utilizar a expansão em estados acoplados (close-coupling), que consiste em expandir em termos de um conjunto completo de estados não perturbados do alvo isolado e truncar esta expansão em um determinado número de canais <sup>[39]</sup>:

$$H_{mol}\phi^n(\vec{r}_m, \vec{R}_m) = E_{mol}^n \phi^n(\vec{r}_m, \vec{R}_m), \quad [2.1]$$

onde  $n$  representa o enésimo canal de espalhamento,  $\vec{r}_m = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N)$  são as coordenadas nos  $N$  elétrons e  $\vec{R}_m = (\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_i, \dots, \vec{R}_M)$  as coordenadas dos  $M$  núcleos do alvo.

Desta forma a expansão fica:

$$\psi(\vec{r}, \vec{r}_m, \vec{R}_m) = A \sum_n F_n(\vec{r}) \phi^n(\vec{r}_m, \vec{R}_m), \quad [2.2]$$

onde a função de onda do sistema passa a ser representada por uma expansão, em que a função de onda associada ao elétron do espalhamento 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 antissimetriação usual.

A expansão acima, equação 2.2, pode ser inserida na equação 1.4, e com o uso da equação 2.1 e de  $E = \frac{k_n^2}{2} + E_m^n$ , é possível chegarmos a um conjunto de equações acopladas para as funções de um elétron  $F_n(\vec{r})$ ,

reduzindo o problema de  $N+1$  elétrons, equação 1.4, ao problema de um elétron:

$$(\nabla_r^2 + k_n^2)F_n(\vec{r}) = \sum_m U_{nm}(\vec{r})F_m(\vec{r}), \quad [2.3]$$

em que  $U_{nm}(\vec{r})$  é a matriz do potencial de interação, que pode ser dividida em dois termos

$$U_{nm} = V_{nm} + W_{nm}, \quad [2.4]$$

onde  $V_{nm}$  é o potencial direto e local

$$V_{nm}(\vec{r}) = V_{nm} \delta_{nm} + \int d\vec{r}_1 \phi_n^*(\vec{r}_1) v(|\vec{r}_1 - \vec{r}|) \phi_m(\vec{r}_1), \quad [2.5]$$

ou

$$V_{nm}(\vec{r}) = V_{nm} \delta_{nm} + \bar{V}_{nm}(\vec{r}) \quad [2.6]$$

e  $W_{nm}$  é o potencial de troca não local.

A primeira parte do potencial, chamada de potencial estático ( $V_{est}$ ), 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, podendo ser escrito como:

$$V^{est}(\vec{r}) = \left\langle \phi_m^o(\vec{r}_m, \vec{R}_m) \left| - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{R}_\alpha|} + \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_i|} \right| \phi_m^o(\vec{r}_m, \vec{R}_m) \right\rangle. \quad [2.7]$$

A equação 2.7 descreve as interações eletrostáticas entre o elétron do contínuo de coordenada  $\vec{r}_{N+1}$  com os  $N$  elétrons do alvo de coordenadas  $\vec{r}_i$  onde  $\vec{r}_m \equiv (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N)$  e com os  $M$  núcleos do alvo de coordenadas  $(\vec{R}_\alpha)$  sendo  $\vec{R}_m \equiv (\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_\alpha, \dots, \vec{R}_M)$ .

Em nossos cálculos, o potencial  $V^{est}$  é obtido de forma exata a partir da função de onda que descreve o estado fundamental da molécula do alvo, obtida via método *Hartree-Fock* (HF).

A segunda parte do potencial, chamada de potencial de troca ( $V_{tro}$ ), pode ser escrita atuando na função do elétron do espalhamento na forma:

$$V_{tro}(\vec{r}) \left| F(\vec{r}) \right\rangle = \left\langle \phi_m^o(\vec{r}_m, \vec{R}_m) \left| \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_i|} \left| \sum_{j=1}^N F_j(\vec{r}_N) \phi_m^o(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_{N+1}, \vec{R}_m) \right. \right. \right\rangle. \quad [2.8]$$

O potencial de troca ( $V_{tro}$ ) reflete a necessidade de se levar em conta a indistinguibilidade dos elétrons do sistema (elétrons do contínuo e elétrons do alvo).

## 2.3 – O Potencial Óptico

O cálculo das seções de choque, ou equivalentemente da matriz T, equação 1.33, que são as grandezas físicas de interesse nessa tese, pode ser efetuado a partir da construção de um potencial de interação que descreva adequadamente as dinâmicas da colisão elétron-molécula.

Apesar da equação 2.3 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 equação 2.3 de canais acoplados pode ser tratada por um modelo de potencial efetivo <sup>[40]</sup>. Pesquisas recentes têm mostrado que o cálculo das seções de choque utilizando potenciais efetivos, conhecidos como potenciais ópticos, tem gerado bons resultados para descrever o espalhamento elástico <sup>[41-43]</sup>.

Na abordagem do potencial efetivo, a equação 2.3 é modificada adicionando-se um potencial não local  $K_{nm}$ , tal que as funções  $F_n(\vec{r})$  satisfazem

$$(\nabla_r^2 + k_n^2)F_n(\vec{r}) = \sum_{m=1}^N [U_{nm}(\vec{r}) + K_{nm}(\vec{r})]F_m(\vec{r}), \quad n = 1, 2, \dots, N. \quad [2.9]$$

A construção formal do potencial efetivo exato  $K_{nm}$  é obtida dividindo o conjunto infinito original da equação 2.3 em dois

$$(\nabla_r^2 + k_n^2)F_n(\vec{r}) = \sum_{m=1}^N U_{nm}(\vec{r})F_m(\vec{r}) + \sum_{m' \geq N+1} U_{nm'}(\vec{r})F_{m'}(\vec{r}), \quad n = 1, 2, \dots, N, \quad [2.10]$$

$$\left(\nabla_r^2 + k_{n'}^2\right)F_{n'}(\vec{r}) = \sum_{m=1}^N U_{n'm}(\vec{r})F_m(\vec{r}) + \sum_{m' \geq N+1} U_{n'm'}(\vec{r})F_{m'}(\vec{r}), \quad n' = N+1, N+2, \dots, \infty. \quad [2.11]$$

A solução do conjunto de equações 2.11 pode ser escrita como

$$F_{n'}(\vec{r}) = \sum_{n''=N+1}^N \sum_{m=1}^N G_{n'n''}^B U_{n''m}(\vec{r})F_m(\vec{r}), \quad [2.12]$$

onde  $G_{n'n''}^B$  é uma função de Green apropriada. Substituindo a equação 2.12 na equação 2.10, e comparando com a equação 2.9, obtemos

$$K_{nm} = \sum_{n' \geq N+1} \sum_{m' \geq N+1} U_{mn'} G_{n'n'}^B U_{m'm}. \quad [2.13]$$

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

$$K = PHQ \frac{1}{Q(H - E - i\varepsilon)Q} QHP, \quad [2.14]$$

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

Podemos obter uma expansão em série para a função de Green  $G^B$  da equação 2.11. Deste modo, temos que

$$F_{n'} = G_0(k_{n'}^2) \left\{ \sum_{m=1}^N U_{n'm} F_m + \sum_{m' \geq N+1} U_{n'm'} F_{m'} \right\}, \quad [2.15]$$

onde  $G_0(k_{n'}^2)$  é a função de Green da partícula livre. Iterando esta equação e comparando com a equação 2.12, a série para  $G_{n'n'}^B$  é escrita como

$$G_{n'm'}^B = G_0(k_{n'}^2) \delta_{n'm'} + U_{n'm'} G_0(k_{m'}^2) + \sum_{m''} U_{n'm''} G_0(k_{m''}^2) U_{m''m'} G_0(k_{m'}^2) + \dots \quad [2.16]$$

Na equação 2.16 o índice linha, e a soma sobre os estados intermediários, correm sobre todos os canais com  $n' \geq N+1$ . Escrevendo o potencial efetivo como uma série obtemos

$$K_{nm} = \sum_{n'} U_{nn'} G_0(k_{n'}^2) U_{n'm'} + \sum_{n'', n'''} U_{nn''} G_0(k_{n''}^2) U_{n''n'''} G_0(k_{n'''}^2) U_{n''m'} + \dots \quad [2.17]$$

onde, novamente, a soma em linha é sobre os canais  $n' \geq N+1$ . Nos canais abertos,  $k_{n'}^2$  é positivo e  $G_0$  é a função de Green da onda emergente dada por

$$G_0(k_{n'}^2) = -\frac{1}{4\pi} \frac{\exp^{ik_{n'} |\vec{r} - \vec{r}'|}}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \quad [2.18]$$

e como  $G_0$  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  $G_0$  é real, conseqüentemente,  $K_{nm}$  também é real.

O potencial  $K_{nm}$  definido pela série 2.17 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 nas quais os efeitos de troca e polarização são pequenos, o termo de troca  $W_{nm}$  pode ser omitido do potencial efetivo, ficando reduzido a

$$K_{nm} = \sum_{n'} \bar{V}_{nn'} G_0(k_n^2) \bar{V}_{n'm}, \quad [2.19]$$

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

A soma sobre  $n'$  na equação 2.19 é sobre um número infinito de estados intermediários. Podemos fazer a soma sobre os estados intermediários utilizando a aproximação de *closure*, e neste caso as energias de excitação  $\varepsilon_{n'}$  dos estados intermediários na soma sobre  $n'$  na equação 2.19 são substituídas por um valor médio  $\bar{\varepsilon}$ , independente de  $n'$ . Obtemos agora, exibindo a dependência da coordenada, e  $\bar{k}^2 = 2(\varepsilon_0 - \bar{\varepsilon})$

$$K_{nm}(\vec{r}, \vec{r}') = G_0(\bar{k}^2, \vec{r}, \vec{r}') \left[ \sum_{(todo) j} \bar{V}_{nj}(\vec{r}) \bar{V}_{jm}(\vec{r}') - \sum_{j \leq N} \bar{V}_{nj}(\vec{r}) \bar{V}_{jm}(\vec{r}') \right]. \quad [2.20]$$

Usando a definição de  $\bar{V}_{nj}$ , equações 2.5 e 2.6, e a relação de *closure*

$$\sum_{(todo)j} \phi_j(\vec{r}_1) \phi_j^*(\vec{r}_2) = \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2), \quad [2.21]$$

a soma infinita da equação 2.20 pode ser feita resultando em

$$\sum_{(todo)j} \bar{V}_{nj}(\vec{r}) \bar{V}_{jm}(\vec{r}') = V_{nm}^2(\vec{r}, \vec{r}'), \quad [2.22]$$

onde  $V_{nm}^2$  é

$$V_{nm}^2(\vec{r}, \vec{r}') = \int d\vec{r}_1 \phi_n^*(\vec{r}_1) v(|\vec{r}_1 - \vec{r}|) v(|\vec{r}_1 - \vec{r}'|) \phi_m(\vec{r}_1). \quad [2.23]$$

A forma final do potencial de segunda ordem obtido por Bransden e Coleman<sup>[44]</sup> na aproximação de *closure* é

$$K_{nm}(\vec{r}, \vec{r}') = G_0(\bar{k}^2, \vec{r}, \vec{r}') \left[ V_{nm}^2(\vec{r}, \vec{r}') - \sum_{j \leq N} \bar{V}_{nj}(\vec{r}) \bar{V}_{jm}(\vec{r}') \right]. \quad [2.24]$$

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.

### 2.3.1 – O Potencial de Correlação - Polarização

A última parte do potencial real 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. Este potencial pode ser obtido tanto por via *ab initio* como por modelos de distribuição de densidade eletrônica local. Neste trabalho utilizamos um potencial modelo sem parâmetros <sup>[45]</sup> 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 respectivamente por potencial de correlação e potencial de polarização.

O potencial de correlação local ( $V_{co}$ ) 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 de densidade  $r_s$  <sup>[45]</sup>,

$$r_s(\vec{r}) = \left( \frac{3}{4\pi\rho(\vec{r})} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad [2.25]$$

Em unidades atômicas o potencial é dado por:

$$V_{co}(\vec{r}) = \begin{cases} 0,0311 \ln r_s - 0,0584 + 0,00133 r_s \ln r_s - 0,0084 r_s, & r_s < 1 \\ \frac{\gamma \left( 1 + \frac{7}{6} \beta_1 r_s^{\frac{1}{2}} + \frac{4}{3} \beta_2 r_s \right)}{\left( 1 + \beta_1 r_s^{\frac{1}{2}} + \beta_2 r_s \right)^2}, & r_s \geq 1 \end{cases} \quad [2.26]$$

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  $P_\lambda$ ,

$$V_{co}(\vec{r}) = \sum_{\lambda} V_{\lambda}^{co}(r) P_{\lambda}(\cos \theta). \quad [2.27]$$

Para longo alcance, o potencial de polarização ( $V_{pol}$ ) é dado por:

$$V_{pol}(\vec{r}) = -\frac{1}{2} \left( \frac{\alpha_0}{r^4} + \frac{\alpha_2}{r^4} P_2(\cos \theta) \right), \quad [2.28]$$

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

### 2.3.2 – O Potencial de Absorção

Na faixa de energia intermediária e alta é sabido que a seção de choque diferencial teórica se afasta dos dados experimentais devido à existência dos efeitos de absorção <sup>[46]</sup>. O tratamento *ab initio* desses efeitos é muito difícil, e por consequência, é utilizado um potencial de absorção  $V_{ab}$  semi-empírico, desenvolvido recentemente por nosso grupo de pesquisa denominado Scaled Quasi Free Scattering Model (SQFSM) <sup>[47]</sup> a partir da versão 3 do modelo de espalhamento quase livre (QSFM), desenvolvido por Staszewska e col. <sup>[48]</sup> para levar tais efeitos em conta.

O potencial SQFSM é dado por (em unidades atômicas;  $\hbar=m=e=1$ ):

$$V_{ab}(\vec{r}, E) = -\rho(\vec{r}) \left( \frac{T_L}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{8\pi}{5k^2} k_F^3 \right) H(\alpha + \beta - k_F^2) (A + B + C) SF, \quad [2.29]$$

onde,

$$T_L = k^2 - V_{SEP}, \quad [2.30]$$

$$A = \frac{5k_F^3}{(\alpha - k_F^2)}, \quad [2.31]$$

$$B = -\frac{k_F^3 [5(k^2 - \beta) + 2k_F^2]}{(k^2 - \beta)^2}, \quad [2.32]$$

$$C = 2H(\alpha + \beta - k^2) \frac{(\alpha + \beta - k^2)^{\frac{5}{2}}}{(k^2 - \beta)}, \quad [2.33]$$

em que  $k^2$  é a energia (em rydbergs) do elétron incidente,  $k_F(\vec{r})$  é o momento de Fermi do alvo,  $\rho(\vec{r})$  é a densidade de elétrons do alvo e  $H(x)$  é a função *Heaviside*, definida como  $H(x) = 1$  para  $x \geq 0$  e  $H(x) = 0$  para  $x < 0$ .

De acordo com Staszewska e col.<sup>[48]</sup>,

$$\alpha(\vec{r}, E) = k_F^2 + 2(2\Delta - I) - V_{SEP}, \quad [2.34]$$

e

$$\beta(\vec{r}, E) = k_F^2 + 2(I - \Delta) - V_{SEP}, \quad [2.35]$$

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

O fator de escala adimensional introduzido por nosso grupo é dado por:

$$SF = 1,0 + Mkr_s - \frac{N}{kr_s} \quad [2.36]$$

Os segundo e terceiro termos à direita na equação 2.36 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 2.36 não é o único.

Outras formas de funções com características qualitativas parecidas também podem ser testadas. Os parâmetros  $M$  e  $N$  não dependem 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 500eV para ter a melhor aproximação com os dados experimentais da seção de choque de ionização total (SCIT).

## Capítulo 3

### O Método de Cálculo EpolyScatD

A interação elétron-molécula é de grande complexidade, levando ao desenvolvimento de vários métodos de cálculos para a resolução da equação de Schrödinger para o espalhamento. Esse capítulo aborda a modificação introduzida no método computacional de cálculo utilizado nessa tese para a obtenção das seções de choque de interesse.

#### 3.1 – A Modificação do EpolyScatD Original

O método de cálculo utilizado (EpolyScatD), originalmente desenvolvido por Lucchese *et al.* [33,34], é uma ferramenta muito poderosa para a obtenção de seções de choque de espalhamento elétron-molécula. Ele é extremamente mais eficiente comparado aos códigos computacionais em colisões moleculares utilizados pelo grupo até o presente momento, no qual era predominante o uso do Método Variacional de Schwinger Iterativo (MVISI) [29] e do Método das Frações Continuadas (MCF) [32].

Na versão original do EpolyScatD, era utilizado um potencial óptico do tipo

$$V_{opt} = V_{est} + V_{tro} + V_{cp}, \quad [3.1]$$

para representar a interação elétron-molécula.

O potencial construído da forma descrita na equação acima não levava em conta os efeitos de absorção, que são muito importantes para o

espalhamento de elétrons por moléculas na faixa de energia intermediária e alta. Para realizar a inclusão desses efeitos, foi necessária a inclusão do potencial modelo de absorção local, explicitado anteriormente, ao potencial de interação óptico. O potencial óptico de interação, com a inclusão da parte referente à absorção, seria dado por:

$$V_{opt} = V_{est} + V_{tro} + V_{cp} + iV_{abs}. \quad [3.2]$$

Com o potencial relatado na equação 3.2, a problemática de muitos corpos da interação elétron-molécula é reduzida ao espalhamento de uma partícula em um único canal. Portanto, a função de onda de espalhamento que satisfaz a equação

$$\left[ \nabla^2 + k^2 - U_{opt} \right] F(\vec{r}) = 0, \quad [3.3]$$

onde  $U_{opt} = 2V_{opt}$  é o potencial óptico reduzido e  $k$  é a magnitude do momento linear do elétron. O elemento de matriz de transição  $T$  é dado por

$$T_{fi} = \left\langle \phi_{\vec{k}_f}^0 \left| U_{opt} \right| F_{\vec{k}_i}^+ \right\rangle, \quad [3.4]$$

Na equação acima (equação 3.4),  $\phi$  é a função da onda plana não perturbada. O formalismo *two-potential*<sup>[49]</sup> nos permite separar o potencial óptico como a soma de duas parcelas

$$U_{opt} = U_1 + U_2 \quad [3.5]$$

A matriz T total pode ser reescrita como a soma de duas parcelas também como

$$T_{fi} = T_1 + T_2, \quad [3.6]$$

onde

$$T_1 = \left\langle \phi_{k_f}^0 \left| U_1 \right| \chi_{k_i}^+ \right\rangle, \quad [3.7]$$

e

$$T_2 = \left\langle \chi_{k_f}^- \left| U_2 \right| F_{k_i}^+ \right\rangle. \quad [3.8]$$

Nas equações 3.7 e 3.8, a função  $\chi$  é a solução da equação de espalhamento dada por

$$\left[ \nabla^2 + k^2 - U_1 \right] \chi(\vec{r}) = 0, \quad [3.9]$$

em que a função total de espalhamento pode ser obtida da equação integral de Lippmann-Schwinger:

$$F^\pm(\vec{r}) = \chi(\vec{r}) + \int G_1^\pm(\vec{r}, \vec{r}') U_2(\vec{r}') F^\pm(\vec{r}') d(\vec{r}'), \quad [3.10]$$

onde  $G_1$  é função de Green de onda distorcida que satisfaz a seguinte condição:

$$\left[ \nabla_r^2 + k^2 - U_1 \right] G_1^\pm(\vec{r}, \vec{r}') = \delta(\vec{r}, \vec{r}'), \quad [3.11]$$

Os índices sobrescritos + e - nas equações acima denotam as condições de contorno para as ondas emergente e convergente, respectivamente.

Em nossos cálculos,  $U_1$  e  $U_2$  são escolhidos arbitrariamente como:

$$U_1 = U_{est} + U_{tro}^{loc} + U_{cp}, \quad [3.12]$$

e

$$U_2 = U_{tro} - U_{tro}^{loc} + iU_{abs}, \quad [3.13]$$

onde  $U_{est}$ ,  $U_{tro}$ ,  $U_{cp}$  e  $U_{abs}$  são os potenciais reduzidos de estático, troca exata, correlação-polarização e absorção, respectivamente, enquanto que  $U_{tro}^{loc}$  é o potencial reduzido de troca local. No presente trabalho,  $U_{est}$  e  $U_{tro}$  são obtidos exatamente a partir da função de onda Hartree-Fock do alvo, enquanto que  $U_{cp}$  é um modelo de potencial de parâmetros livres obtido em um modelo de gás de elétrons livres (FEG, do inglês Free-Electron-Gas), como prescrito por Padial e *col.* [45]. O potencial de Hara, também baseado em um modelo de gás de elétrons livres (HFEG), é utilizado para gerar o potencial de troca local  $U_{tro}^{loc}$  [50]. Na equação 3.2,  $V_{abs}$  é o potencial de absorção SQFSM de Lee e *col.* [47] derivado do QFSM3 de Staszewska e *col.* [48].

Desde que  $U_1$  seja composto por potenciais totalmente locais, a equação 3.9 pode ser resolvida exatamente através de procedimentos numéricos. O método de Runge-Kutta é utilizado para solucionar a equação 3.9 e obter  $T_1$  e  $\chi$ .

A obtenção de  $T_2$  é efetuada a partir da equação de Lippmann-Schwinger (equação 3.10) combinada com os aproximantes de Padé similarmente como realizado anteriormente por Lucchese e McKoy [51] para moléculas lineares. A resolução inicia partindo-se de uma função arbitrária ( $\phi$ ) definida como

$$\phi^{(i)} = (G_1^+ U_2)^i \chi, \quad [3.14]$$

com  $\phi^{(0)} = \chi$ . Os aproximantes de Padé [N/N] para  $T_2$  podem ser calculados segundo Gianturco e *col.* [52]

$$T_2[N/N] = \sum_{i,j=1,N-1}^N \langle \chi^- | U_2 | \phi^{(j)+} \rangle (D_{ij}^{-1}) \langle \phi^{(j)-} | U_2 | \chi^+ \rangle, \quad [3.15]$$

onde  $(D_{ij}^{-1})$  o  $(i,j)$ ésimo elemento da matriz inversa da matriz  $D$  com elementos

$$D_{ij} = \langle \phi^{(i)-} | U_2 - U_2 G_1^+ U_2 | \phi^{(j)+} \rangle. \quad [3.16]$$

### 3.2 – Validação da Modificação

Como parâmetro de comparação para nossos resultados, foi utilizado um cálculo de seção de choque diferencial elástica para a molécula de metano utilizando-se o já consagrado método variacional de Schwinger iterativo (MVSI) [29]. Essa molécula foi escolhida como guia para nossos resultados provenientes das modificações realizadas nos códigos computacionais do método de cálculo EpolyscatD pelo fato de ser uma molécula com resultados teóricos e dados experimentais de seções de choque diferenciais muito bem sedimentados já publicados [43], proporcionando assim uma maior confiabilidade na comparação.

O primeiro passo foi confrontar o potencial de absorção construído para a molécula de metano no EpolyscatD em relação ao obtido no MVSI, a partir dos mesmos valores de parâmetros a serem utilizados. O resultado da comparação é mostrado no gráfico 3.1.

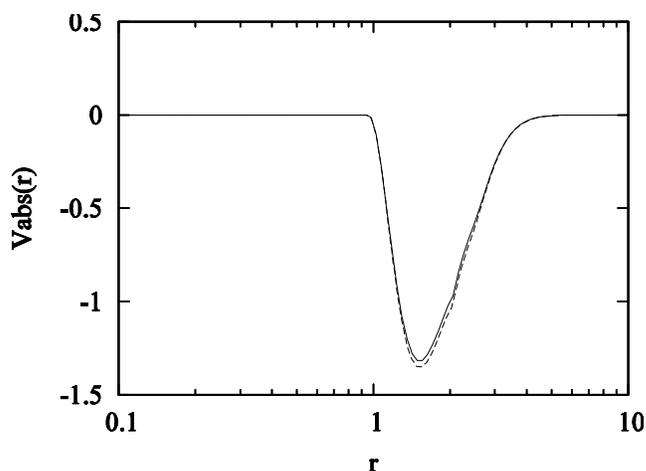


Gráfico 3.1 – Componente esférico ( $l=0$ ) do potencial de absorção: linha sólida: obtido através do MVSI, tracejada: obtido através do EPolyScatD.

O gráfico acima nos mostra que o potencial de absorção gerado através de nossa implementação no EpolyscatD está condizente com o potencial de absorção gerado pelo MVSI.

A partir da obtenção de um potencial de absorção confiável, passamos para a implementação da parte referente ao cálculo da matriz T e conseqüentemente das seções de choque. O gráfico 3.2 com a comparação dos resultados para as seções de choque diferenciais elásticas é mostrado a seguir.

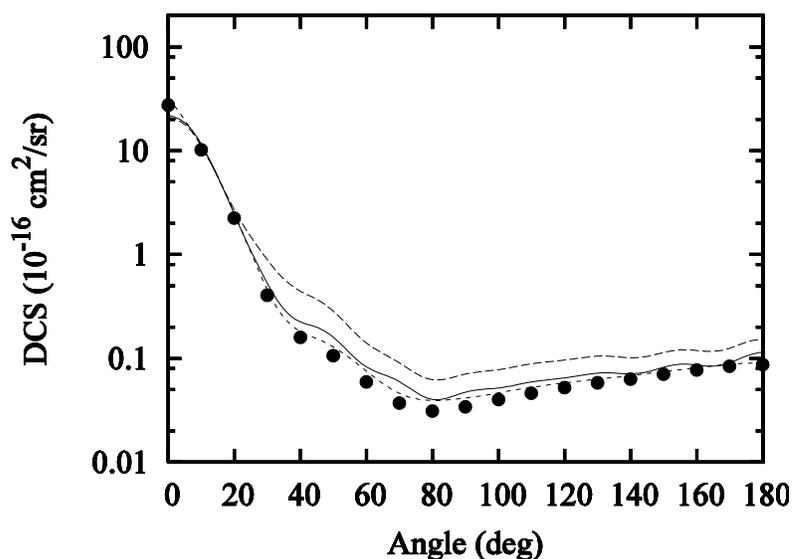


Gráfico 3.2 – Seções de Choque Diferenciais Elásticas para o espalhamento  $e^-$ - $CH_4$  para a energia de 100eV: linha sólida: cálculos incluindo os efeitos de absorção no EPolyScatD, linha tracejada: cálculos efetuados sem a inclusão dos efeitos de absorção, linha pontilhada: resultados teóricos de Cho e col. [43] via MVSI, círculos cheios: dados experimentais de Cho e col. [43].

Pode se notar com o gráfico acima, que a modificação realizada no EpolyscatD, da maneira descrita anteriormente, proporcionou resultado com boa concordância qualitativa e quantitativa em relação aos resultados obtidos através de cálculos realizados com o MVSI e aos dados experimentais. Os resultados foram obtidos com o mesmo potencial de absorção e obedecendo-se o controle de todas as variáveis possíveis. Efetuou-se também cálculos de seções de choque para essa mesma molécula em outras energias incidentes e foram obtidos resultados animadores.

Realizada esta etapa de testes e validação, foi iniciada a realização dos cálculos para as moléculas de interesse neste trabalho. No quarto capítulo serão apresentados e discutidos alguns dos resultados obtidos.

## Capítulo 4

### Resultados e Discussão

Nesta seção, são apresentados e discutidos alguns dos resultados de seções de choque obtidos para algumas moléculas poliatômicas orgânicas pertencentes a vários grupos de simetria.

Para avaliar o êxito da inclusão dos efeitos de absorção no espalhamento de elétrons por moléculas poliatômicas, foram realizados cálculos das seções de choque diferenciais (SCD), seção de choque integral (SCI), seção de choque total (SCT) e seção de choque de absorção total (SCAT) para o espalhamento de elétrons por etano ( $C_2H_6$ ), propano ( $C_3H_8$ ) e benzeno ( $C_6H_6$ ).

#### 4.1 – Espalhamento de Elétrons por Etano ( $C_2H_6$ )

A molécula de etano é um hidrocarboneto saturado, tem fórmula molecular  $C_2H_6$ , possui 18 elétrons e pertence ao grupo de simetria  $D_{3d}$ . A energia total e o momento de dipolo ( $\mu$ ) foram calculados através do método Hartree-Fock partindo-se de funções de base do tipo aug-cc-pVDZ do pacote computacional GAMESS<sup>[53]</sup>. Para efetuar os cálculos destas propriedades, foram utilizados os comprimentos de ligação experimentais encontrados para a molécula<sup>[54]</sup>. Todos estes dados estão alocados na tabela 4.1.

$r_{CH}$ (u.a.)	$r_{CC}$ (u.a.)	Energia Total (u.a.)	$\mu$ (D)	$\alpha_{xx}$ (u.a.)	$\alpha_{yy}$ (u.a.)	$\alpha_{zz}$ (u.a.)
2,062	2,903	- 158,406	0,0	25,92	25,92	29,32

Tabela 4.1: Dados para a molécula de etano.

### 4.1.1 – Cálculos das Seções de Choque Diferenciais Elásticas

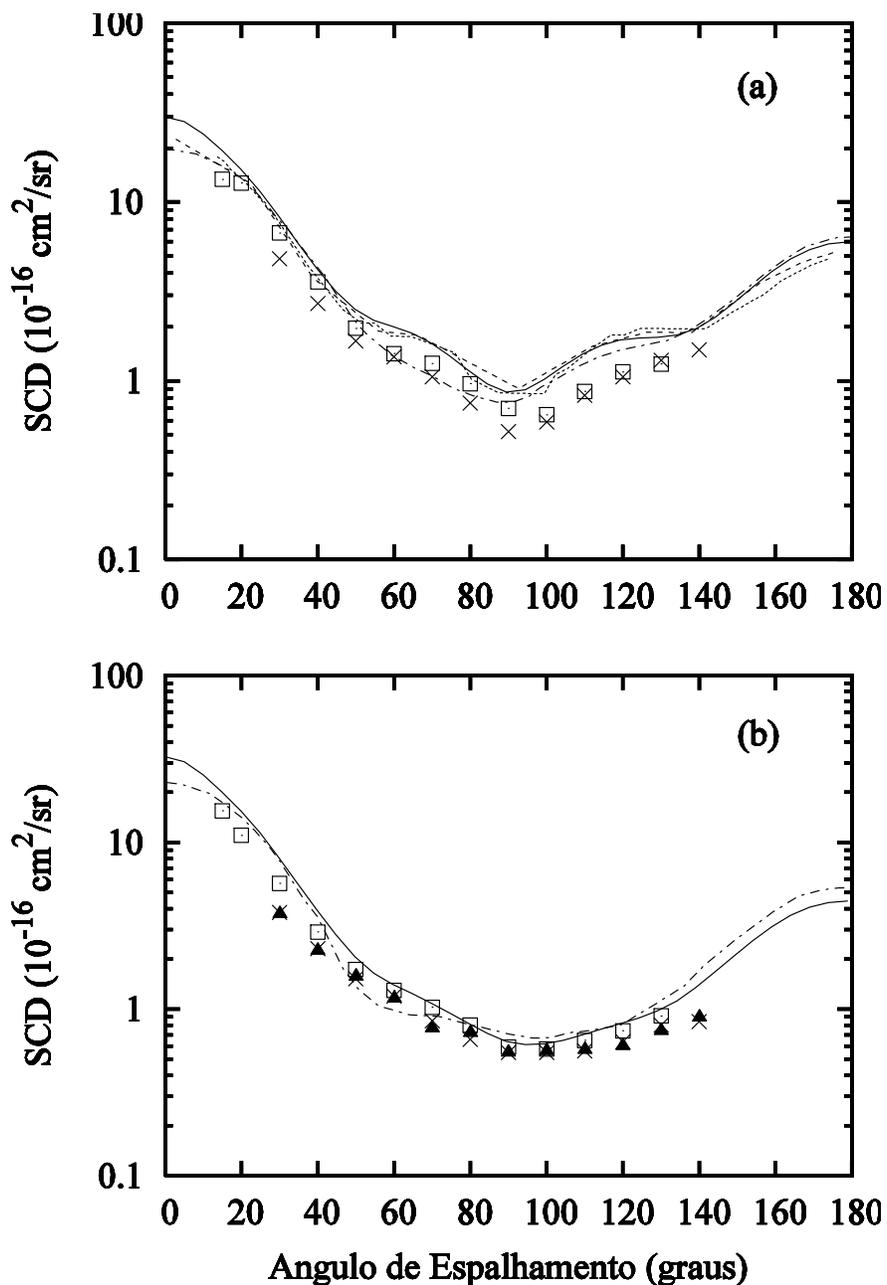


Gráfico 4.1 – SCD para o espalhamento elástico  $e^-$ - $C_2H_6$  para (a) 10eV e (b) 15eV. Linha sólida, resultados obtidos a partir de nossa modificação; linha tracejada curta, resultados teóricos de Bettega e col. <sup>[55]</sup>; linha traço e ponto, resultados teóricos de Winstead e col. <sup>[56]</sup>; pontilhada, resultados teóricos de Sun e col. <sup>[57]</sup>; quadrados abertos, dados experimentais de Tanaka e col. <sup>[58]</sup>; cruzeiros, dados experimentais de Curry e col. <sup>[59]</sup>; triângulos cheios, experimentais de Mapstone e col. <sup>[60]</sup>.

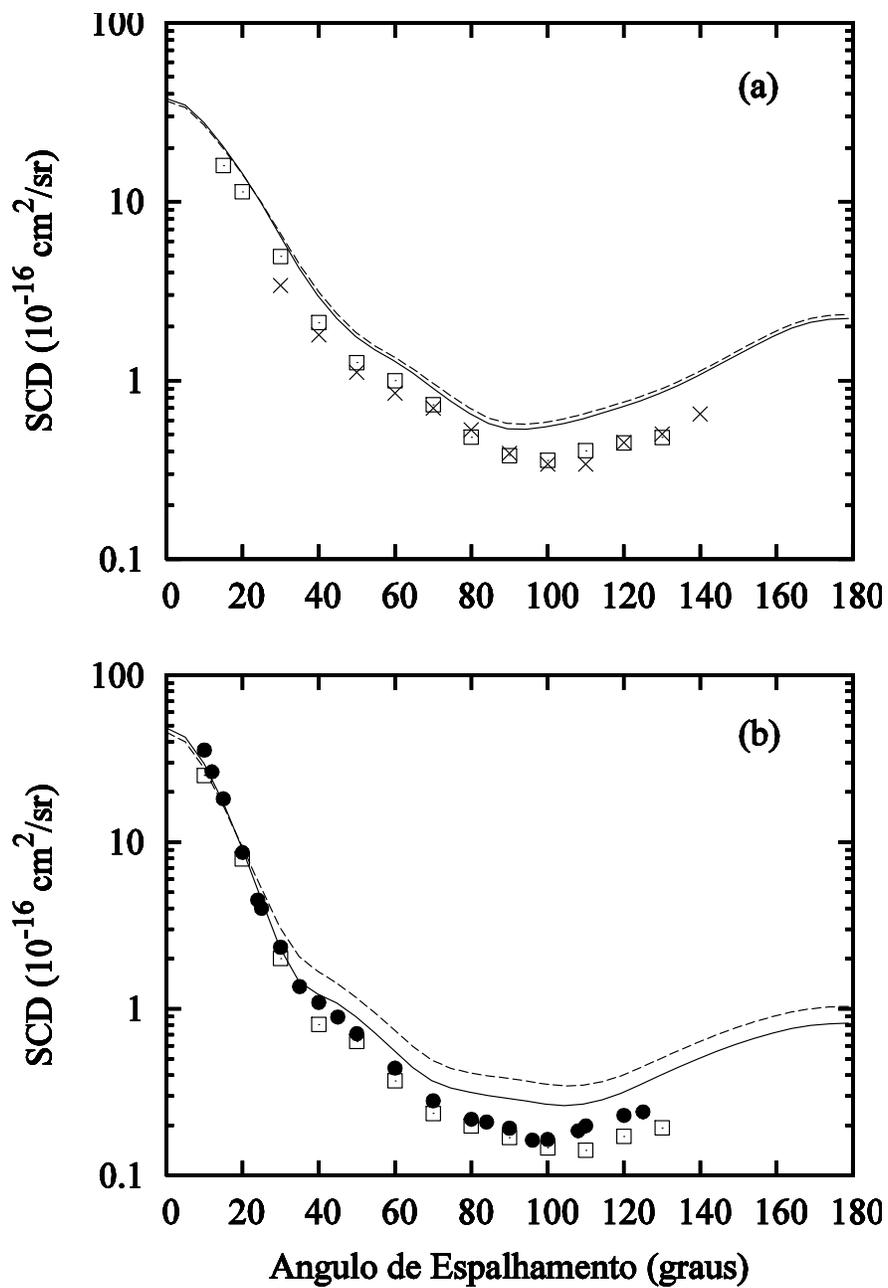


Gráfico 4.2 – Mesmo do gráfico 4.1, mas para (a) 20eV e (b) 40eV. Linha tracejada, cálculos sem a inclusão dos efeitos de absorção; círculos cheios, dados experimentais de Iga<sup>[61]</sup>.

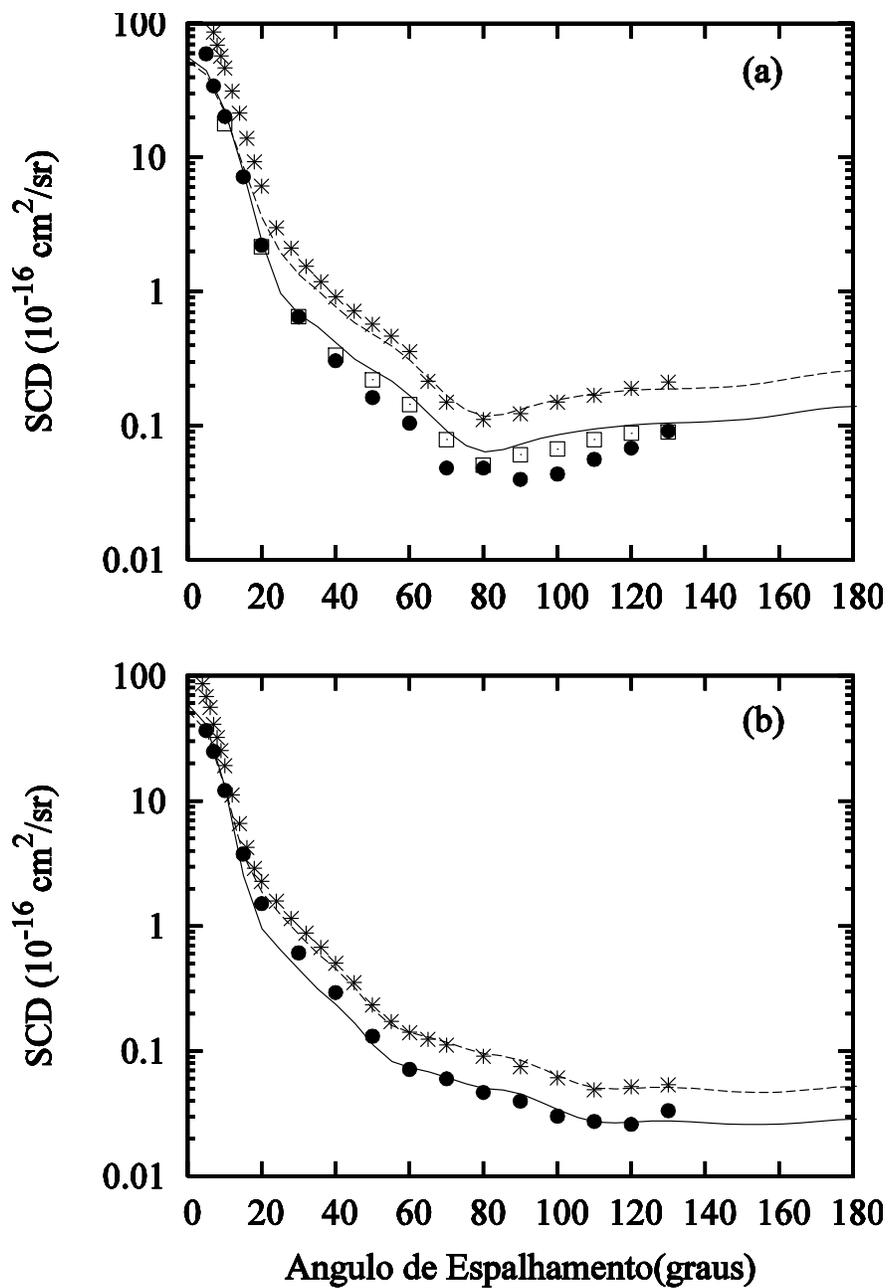


Gráfico 4.3 – Mesmo do gráfico 4.2, mas para (a) 100eV e (b) 200eV. Asteriscos, dados experimentais de Fink e col. <sup>[62]</sup>.

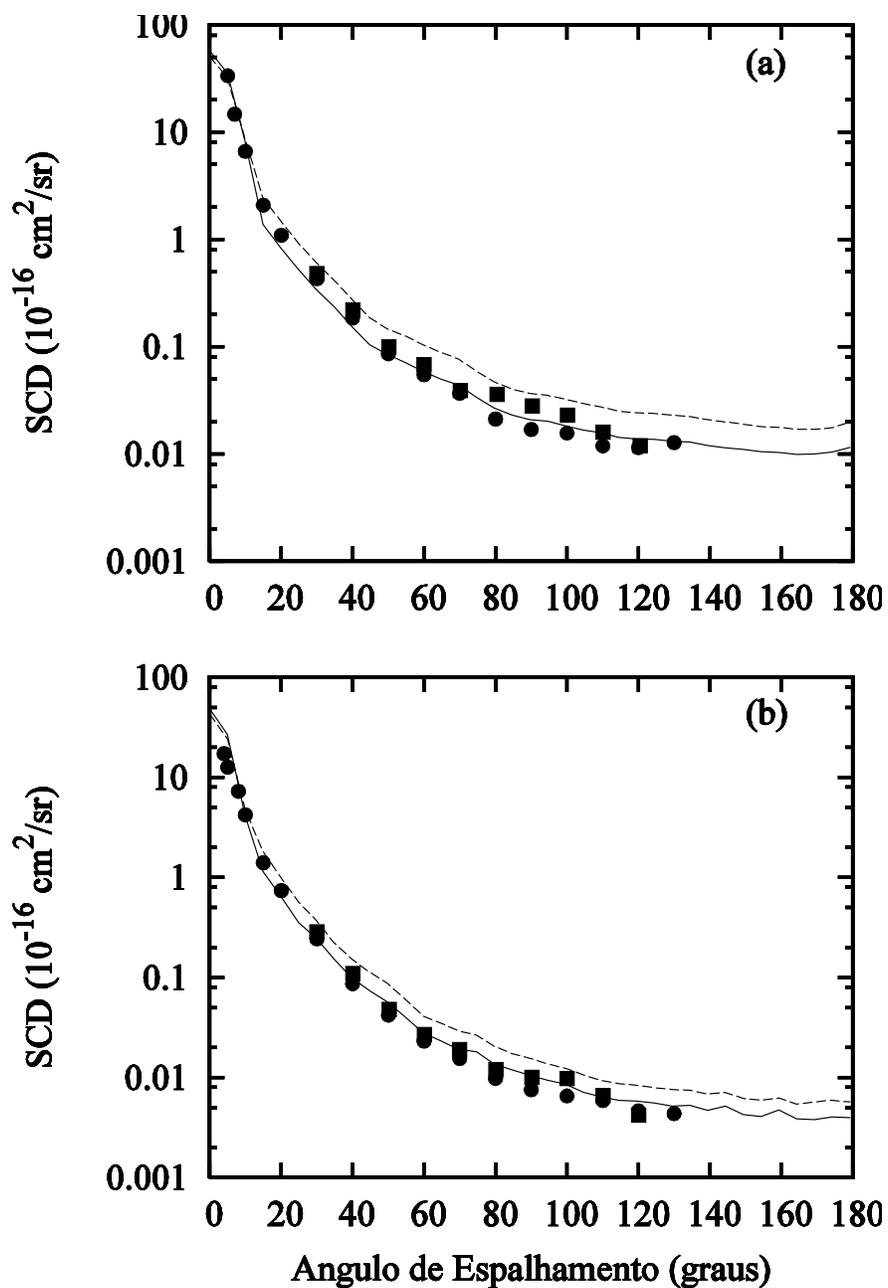


Gráfico 4.4 – Mesmo do gráfico 4.3, mas para (a) 300eV e (b) 500eV. Quadrados cheios, dados experimentais de Maji e col. <sup>[63]</sup>.

Na comparação das SCD calculadas a partir da introdução dos efeitos de absorção com as obtidas sem a inclusão de tais efeitos, para o espalhamento elástico de  $e^-$ - $C_2H_6$  na faixa de energia de 10 a 500eV, pode-se evidenciar a importância da modificação efetuada por nosso grupo. As curvas obtidas sem efetuar a inclusão dos efeitos de absorção apresentam boa concordância em relação tanto aos resultados de cálculos teóricos de Bettiga

e *col.* <sup>[55]</sup>, Winstead e *col.* <sup>[56]</sup> e Sun e *col.* <sup>[57]</sup> quanto aos dados experimentais de Tanaka e *col.* <sup>[58]</sup>, Curry e *col.* <sup>[59]</sup> e Mapstone e *col.* <sup>[60]</sup> para as energias de 10 e 15eV. O surgimento de canais inelásticos acarreta uma diminuição no valor da SCD do espalhamento elástico para energias mais altas.

Em torno de 20 a 40eV, se compararmos os cálculos realizados com e sem absorção, podemos observar que a inclusão do potencial de absorção proporciona um abaixamento muito pequeno na magnitude da SCD elástica, em direção aos valores absolutos de SCD experimentais de Tanaka e *col.* <sup>[58]</sup>, Curry e *col.* <sup>[59]</sup> e Iga <sup>[61]</sup>. Este fato pode ser explicado pelo fato do potencial de absorção estar agindo muito fracamente nesta faixa de energia, necessitando de um melhoramento para a descrição da física que ocorre nesta faixa de energia.

Para as energias de 100 e 200eV, que representam a região energética de maior contribuição dos canais inelásticos, é possível se notar de forma muito clara a importância da inclusão dos efeitos de absorção para a magnitude das seções de choque diferenciais. Os resultados obtidos sem a inclusão dos efeitos de absorção concordam qualitativamente bem com os dados experimentais absolutos de Tanaka e *col.* <sup>[58]</sup> e Iga <sup>[61]</sup>, porém superestimam o valor da seção de choque. Resultados obtidos com a inclusão dos efeitos de absorção apresentam uma boa concordância tanto qualitativa quanto quantitativa. Dados relativos de SCD de Fink e *col.* <sup>[62]</sup> também são mostrados e realçam a boa tendência das curvas.

Nas energias mais altas (300 e 500eV) há boa concordância entre os resultados provenientes de nossa modificação e dados experimentais selecionados de Iga <sup>[61]</sup> e Maji e *col.* <sup>[63]</sup>.

De forma geral, podemos dizer que a inclusão do potencial de absorção proporciona resultados quantitativamente condizentes com os dados experimentais selecionados.

### 4.1.2 – Seções de Choque Integrais

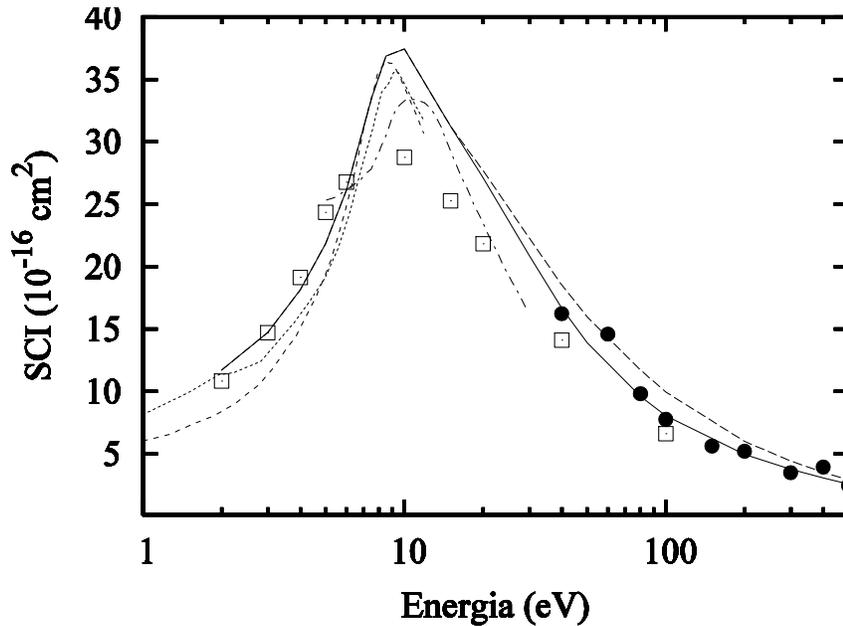


Gráfico 4.5 – SCI para o espalhamento  $e^-$ - $C_2H_6$ . Linha sólida, resultados obtidos incluindo efeitos de absorção; linha tracejada, resultados obtidos sem a inclusão de absorção; linha tracejada curta, resultados teóricos de Bettega e col. [55]; pontilhada, resultados teóricos de Sun e col. [57]; traço e ponto, resultados teóricos de Winstead e col. [56]; quadrados abertos, dados experimentais de Tanaka e col. [58]; círculos cheios, dados experimentais de Iga [61].

O gráfico 4.5 mostra a SCI, comparando os resultados obtidos a partir da inclusão dos efeitos de absorção com resultados que não levam em conta tais efeitos, alguns resultados teóricos e outros dados experimentais existentes. Podemos verificar boa concordância qualitativa para todas as curvas em toda a faixa de energia. A partir do limiar de ionização, é destacável a influência dos efeitos de absorção para a magnitude da SCI. Fato este que fica evidenciado quando as curvas obtidas com e sem a inclusão da absorção são confrontadas com os dados experimentais de Tanaka e col. [58] e Iga [61].

### 4.1.3 – Seções de Choque de Transferência de Momento

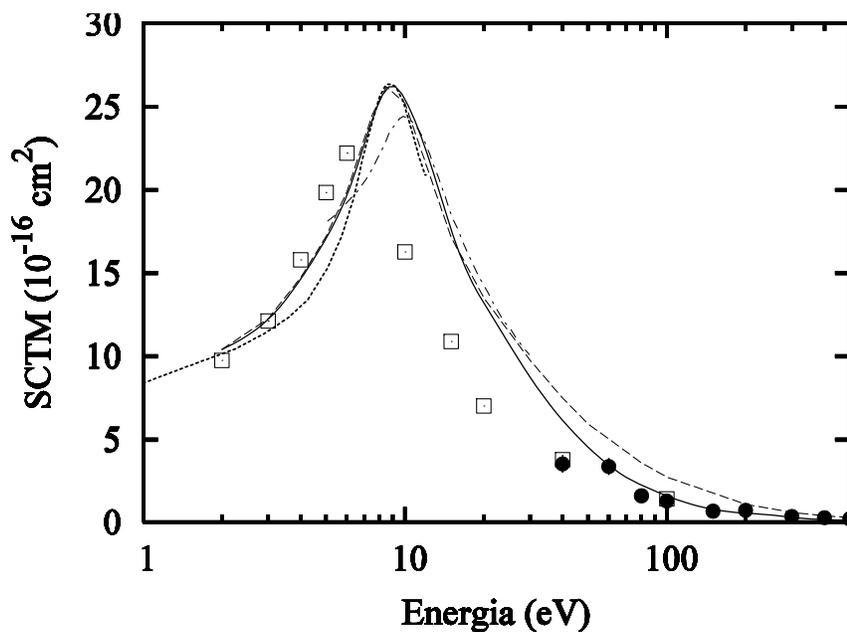


Gráfico 4.6 – SCTM para o espalhamento  $e^-$ - $C_2H_6$ . Linha sólida, resultados obtidos incluindo efeitos de absorção; linha tracejada, resultados obtidos sem a inclusão de absorção; linha pontilhada, resultados teóricos de Sun e col. <sup>[57]</sup>; traço e ponto, resultados teóricos de Winstead e col. <sup>[56]</sup>; quadrados abertos, dados experimentais de Tanaka e col. <sup>[58]</sup>; círculos cheios, dados experimentais de Iga <sup>[61]</sup>.

O gráfico 4.6 mostra uma comparação entre os resultados de SCTM obtidos em nossos cálculos com alguns resultados teóricos e dados experimentais. Boa concordância pode ser observada.

#### 4.1.4 – Seções de Choque Totais

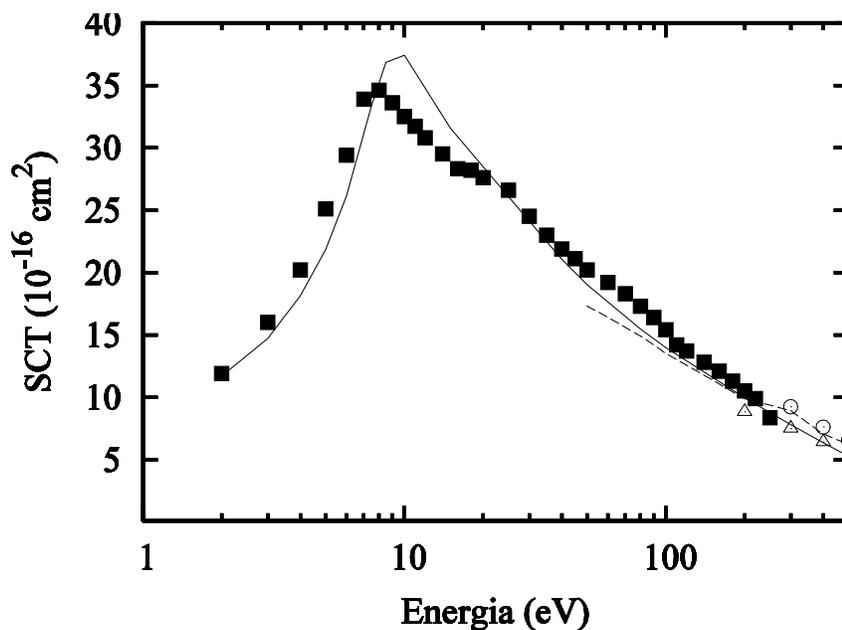


Gráfico 4.7 – SCT para a molécula de etano. Linha sólida, resultados incluindo efeitos de absorção; linha tracejada, resultados teóricos de Vinodkumar *et al.* <sup>[64]</sup>; quadrados cheios, dados experimentais de Szmytkowski *et al.* <sup>[65]</sup>; círculos abertos, dados experimentais de Ariyasinghe *et al.* <sup>[66]</sup>; triângulos abertos, dados experimentais de Ariyasinghe *et al.* <sup>[67]</sup>.

No gráfico 4.7 mostramos nossos cálculos obtidos, novamente, a partir da inclusão dos efeitos de absorção na faixa de 2–500eV, para o C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Resultados teóricos de Vinodkumar *et al.* <sup>[64]</sup> e alguns dados experimentais de Szmytkowski *et al.* <sup>[65]</sup> e Ariyasinghe *et al.* <sup>[66,67]</sup> são incluídos para efeito de comparação.

#### 4.1.5 – Seções de Choque de Absorção Totais

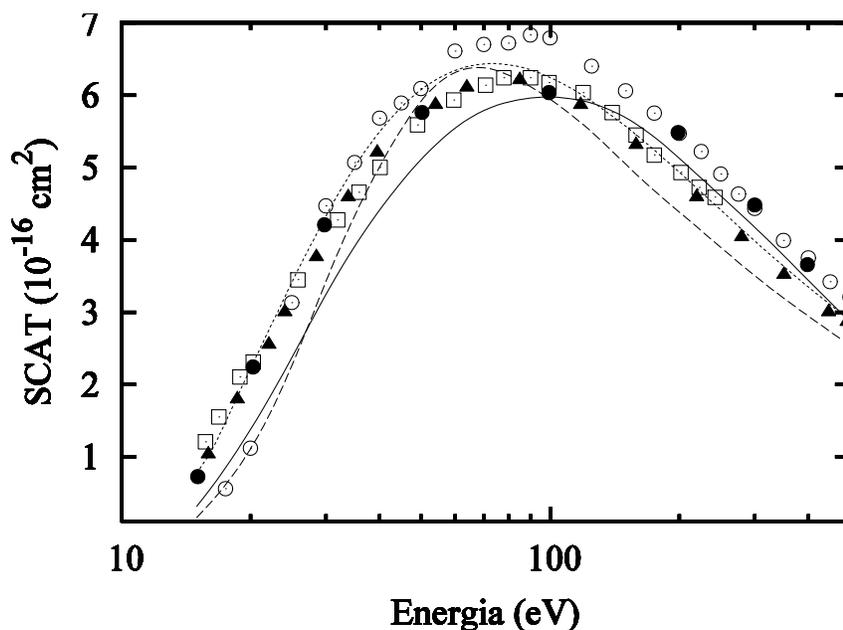


Gráfico 4.8 – SCAT para o espalhamento  $e^-C_2H_6$ . Linha sólida, nossos resultados; linha tracejada, resultados teóricos de seção de choque de ionização total (SCIT) de Vinodkumar e col. [64]; linha pontilhada, resultados teóricos de SCIT de Hwang e col. [68]; triângulos cheios, dados experimentais de SCIT de Grill e col. [69]; círculos cheios, dados experimentais de SCIT de Chantam e col. [70]; quadrados abertos, dados experimentais de SCIT de Duric e col. [71]; círculos abertos, dados experimentais de SCIT de Tian e col. [72].

A SCAT calculada com o modelo de potencial de absorção desenvolvido por nosso grupo apresenta boa concordância qualitativa com os resultados teóricos e experimentais de SCIT. A posição do máximo situa-se quase que nas mesmas energias incidentes com relação aos dados experimentais de Grill e col. [69], Chantam e col. [70], Duric e col. [71] e Tian e col. [72], e um pouco deslocado em relação aos resultados teóricos reportados por Vinodkumar e col. [64] e Hwang e col. [68]. Para energias abaixo de 100eV, a nossa SCAT está abaixo das SCIT apresentadas. Isto pode acontecer devido ao potencial de absorção, desenvolvido originalmente baseado na faixa de energia correspondente a ionização, estar muito fraco nesta na faixa de energia em que as excitações têm peso grande para a absorção total.

## 4.2 – Espalhamento de Elétrons por Propano (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)

A molécula de propano é um hidrocarboneto saturado, tem fórmula molecular C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, possui 26 elétrons e pertence ao grupo de simetria C<sub>2v</sub>. A energia total e o momento de dipolo ( $\mu$ ) foram calculados através do método Hartree-Fock partindo-se de funções de base do tipo aug-cc-pVDZ do pacote computacional GAMESS <sup>[53]</sup>. Para efetuar os cálculos destas propriedades, foram utilizados os comprimentos de ligação experimentais encontrados para a molécula <sup>[54]</sup>. Todos estes dados estão alocados nas tabelas 4.2.

r <sub>CH</sub> (u.a.)	r <sub>CC</sub> (u.a.)	Energia Total (u.a.)	$\mu$ (D)	$\alpha_{xx}$ (u.a.)	$\alpha_{yy}$ (u.a.)	$\alpha_{zz}$ (u.a.)
2,052	2,877	- 236,565	0,084	36,06	42,37	37,86

Tabela 4.2: Dados para a molécula de propano.

#### 4.2.1 – Cálculos das Seções de Choque Diferenciais Elásticas

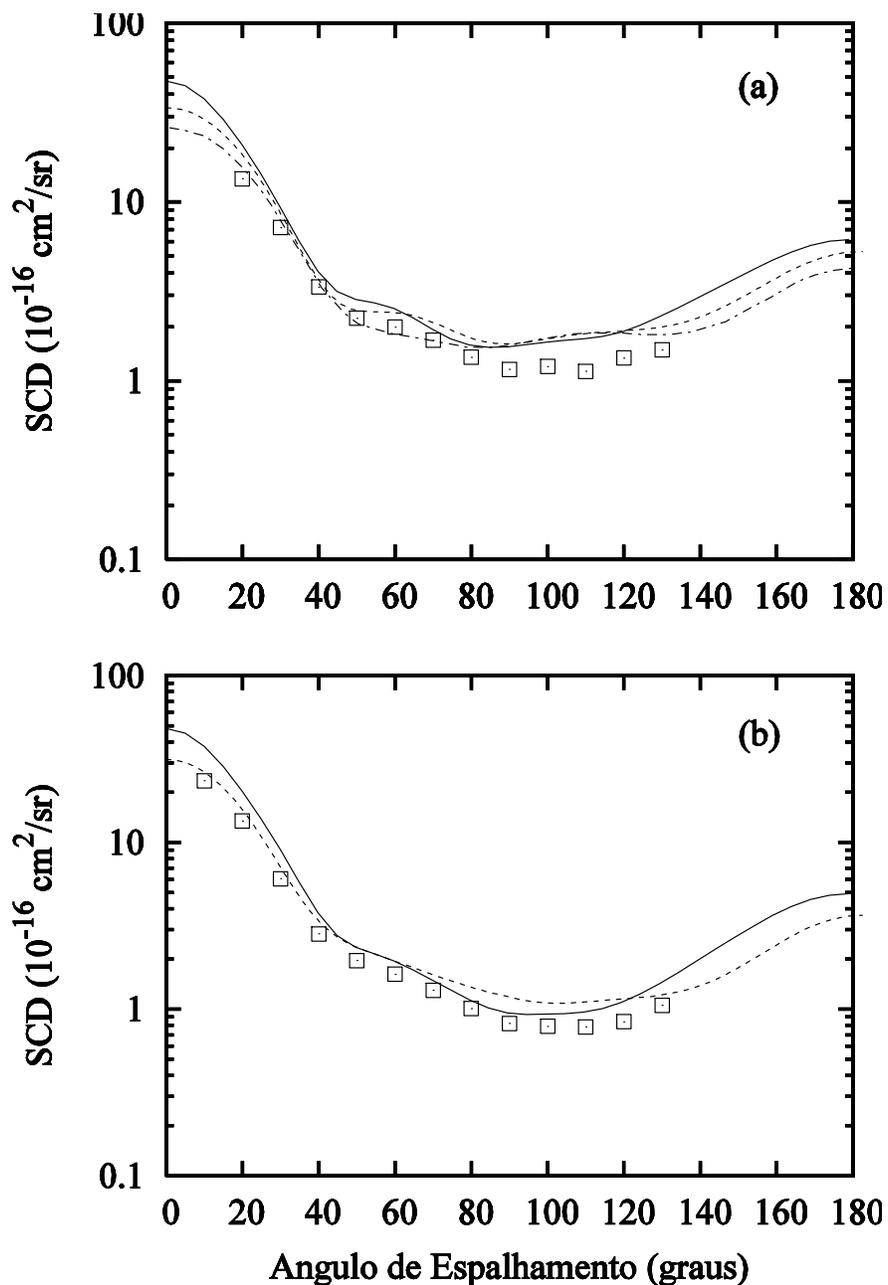


Gráfico 4.9 – SCD para o espalhamento elástico  $e^-C_3H_8$  para (a) 10eV e (b) 15eV. Linha sólida, presentes resultados; linha pontilhada, resultados teóricos de Bettega e col. [73]; linha traço e ponto, resultados teóricos de Winstead e col. [56]; quadrados abertos, dados experimentais de Boesten e col. [74].

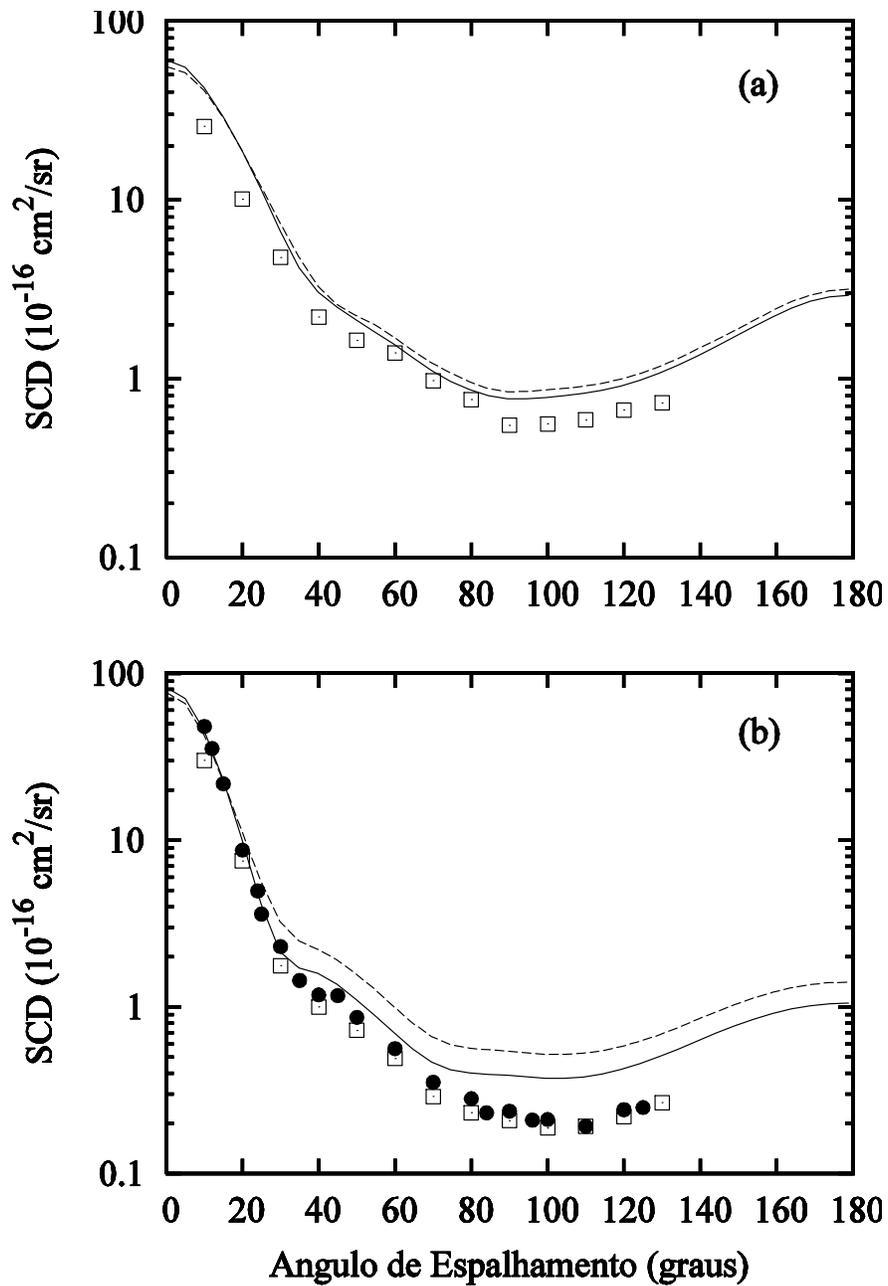


Gráfico 4.10 – Mesmo do gráfico 4.9, mas para (a) 20eV e (b) 40eV. Linha tracejada, resultados sem incluir absorção; quadrados abertos, dados experimentais de Boesten e col. <sup>[74]</sup>; círculos cheios, dados experimentais de Souza e col. <sup>[75]</sup>.

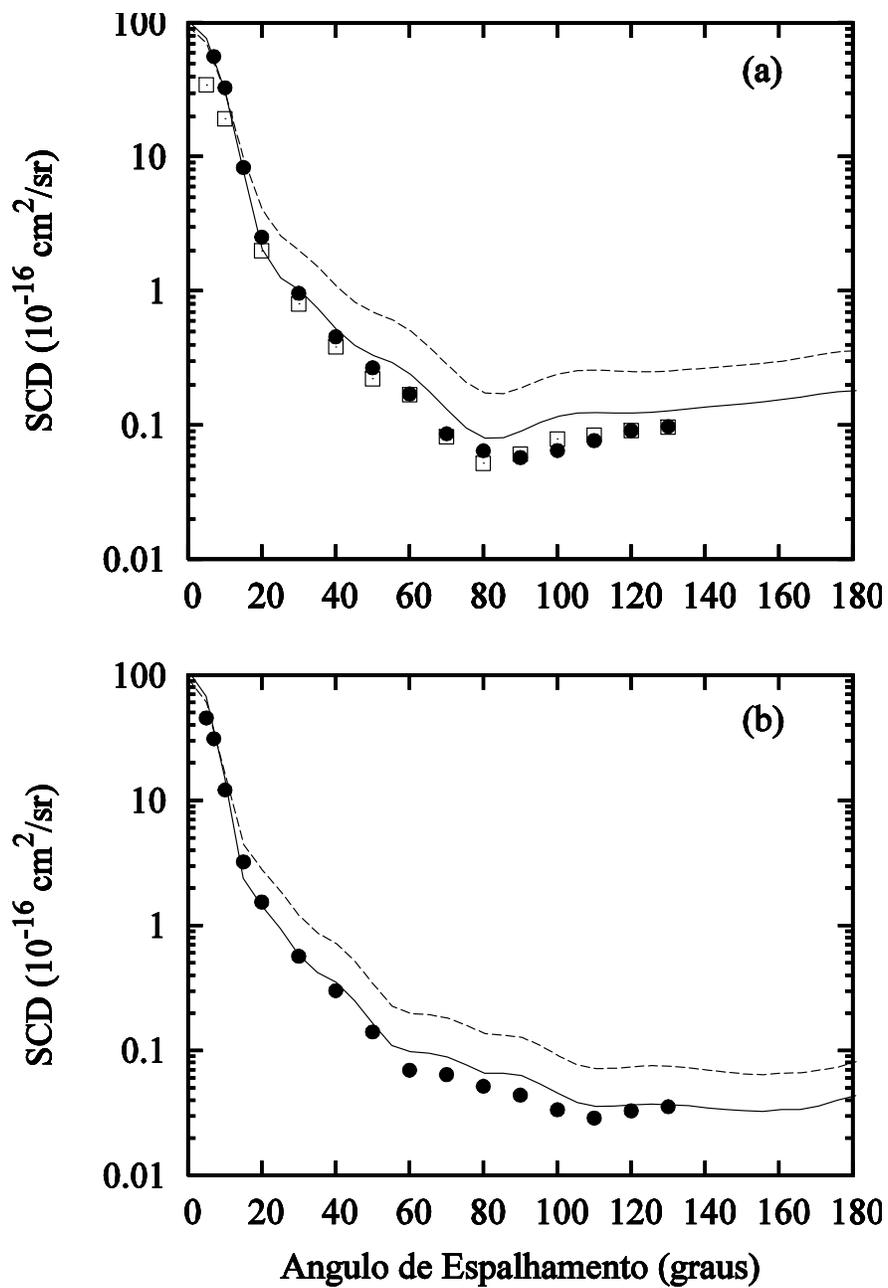


Gráfico 4.11 – Mesmo do gráfico 4.10, mas para (a) 100eV e (b) 200eV.

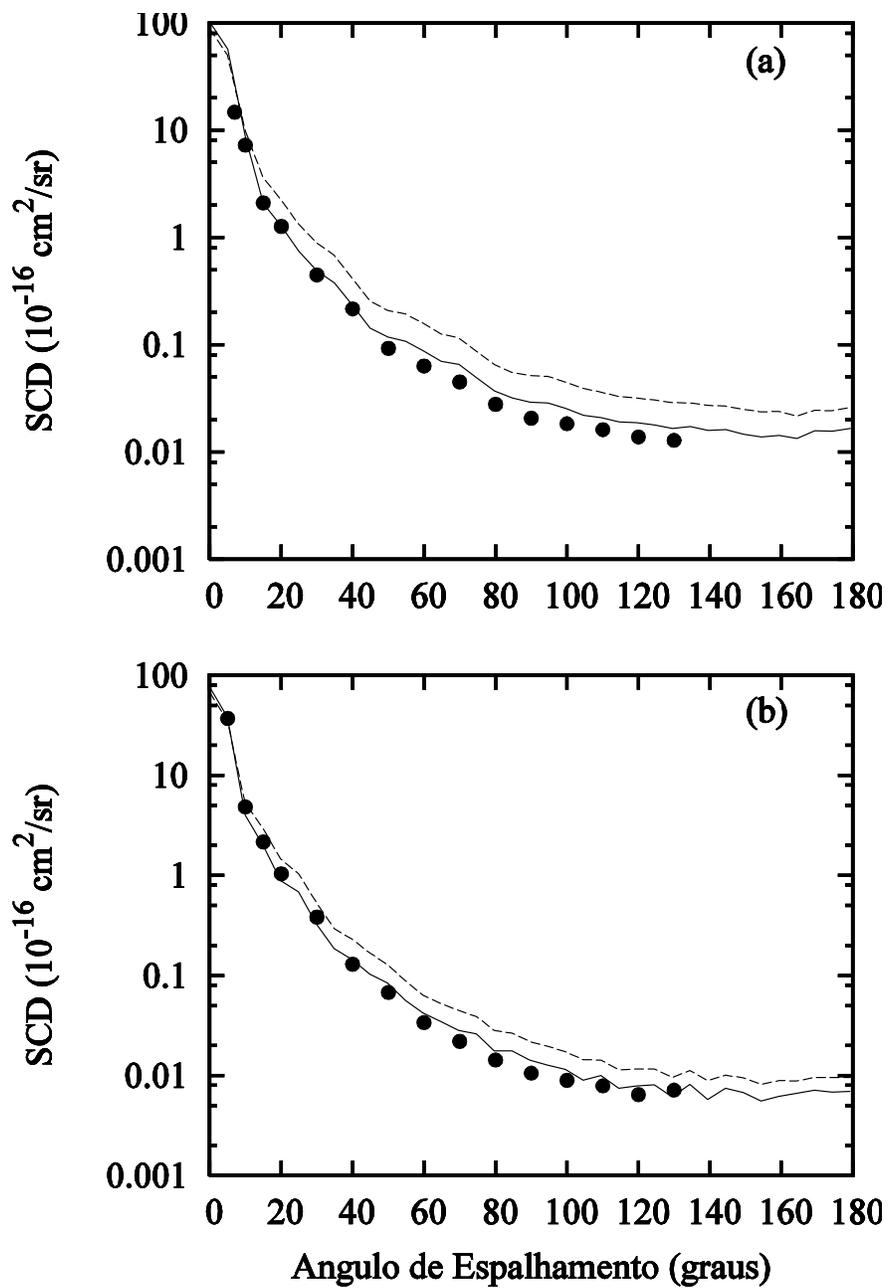


Gráfico 4.12 – Mesmo do gráfico 4.11, mas para a energia incidente de (a) 300eV e (b) 500eV.

As SCD calculadas para o espalhamento elástico de  $e^-$ -C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> na faixa de energia de 10 a 500eV também evidenciam a relevância da modificação efetuada por nosso grupo neste trabalho. Curvas obtidas sem efetuar a inclusão dos efeitos de absorção apresentam boa concordância em relação tanto aos resultados de cálculos teóricos de Bettiga *e col.* [73], Winstead *e col.* [56] quanto aos dados experimentais de Boesten *e col.* [74] para energias baixas. O surgimento de canais inelásticos acarreta uma diminuição no valor da SCD do espalhamento elástico para energias mais altas.

Para as energias de 20 e 40eV, o abaixamento no valor da SCD elástica com a inclusão do potencial de absorção é ainda, muito pequeno. Nestas energias, os conjuntos de dados experimentais de SCD de Boesten *e col.* [74] e Souza *e col.* [75] estão abaixo dos nossos resultados. Fato que pode ser explicado pelo fato do potencial de absorção estar agindo muito fracamente nesta faixa de energia, necessitando de um melhoramento para a descrição da física que ocorre nesta faixa de energia.

Para as energias de 100 e 200eV, que representam a região energética de maior contribuição dos canais inelásticos, é possível se notar de forma muito clara a importância da inclusão dos efeitos de absorção para a magnitude das seções de choque diferenciais. Os resultados obtidos sem a inclusão dos efeitos de absorção concordam qualitativamente bem com os dados experimentais absolutos de Boesten *e col.* [74] e Souza *e col.* [75], porém superestimam o valor da seção de choque. Resultados obtidos com a inclusão dos efeitos de absorção apresentam uma boa concordância tanto qualitativa quanto quantitativa.

Nas energias mais altas (300 e 500eV) há boa concordância entre os resultados provenientes de nossa modificação e dados experimentais existentes de Souza *e col.* [75].

## 4.2.2 – Seções de Choque Integrais

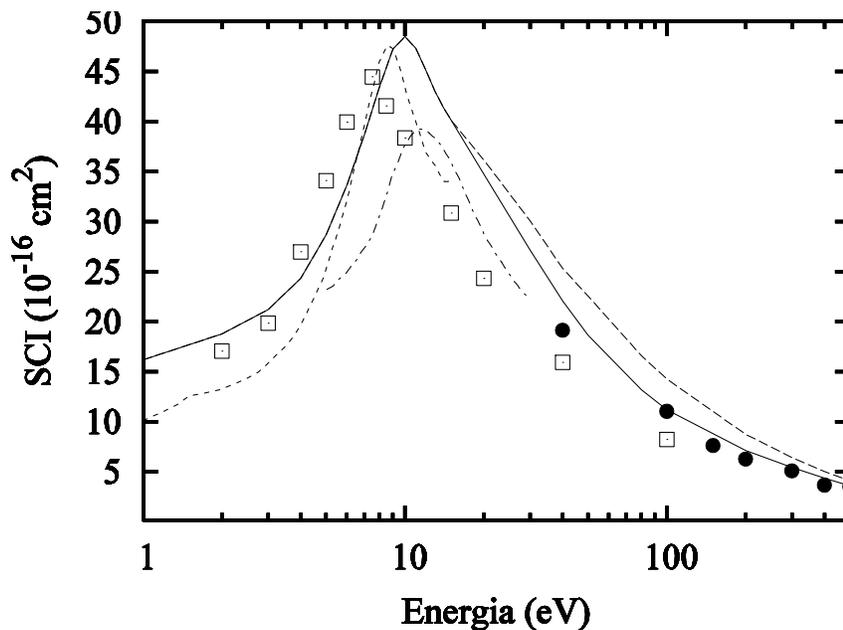


Gráfico 4.13 – SCI para o espalhamento  $e^-$ - $C_3H_8$ . Linha Sólida, presente resultados incluindo efeitos de absorção; linha tracejada, resultados sem a inclusão de absorção; linha pontilhada, resultados teóricos de Bettega e col. [73]; linha traço e ponto, resultados teóricos de Winstead e col. [56]; quadrados abertos, dados experimentais de Boesten e col. [74]; círculos cheios, dados experimentais de Souza e col. [75].

No gráfico 4.13, são mostradas as SCI, comparando-se os resultados obtidos a partir da inclusão dos efeitos de absorção com resultados sem levar em conta tais efeitos, alguns resultados teóricos selecionados e outros dados experimentais existentes. Podemos verificar boa concordância qualitativa para todas as curvas em toda a faixa de energia. A partir do limiar de ionização, é destacável a influência dos efeitos de absorção para a magnitude da SCI. Isto fica evidenciado quando as curvas obtidas com e sem a inclusão da absorção são confrontadas com os dados experimentais de Boesten e col. [74] e Souza e col. [75].

### 4.2.3 – Seções de Choque de Transferência de Momento

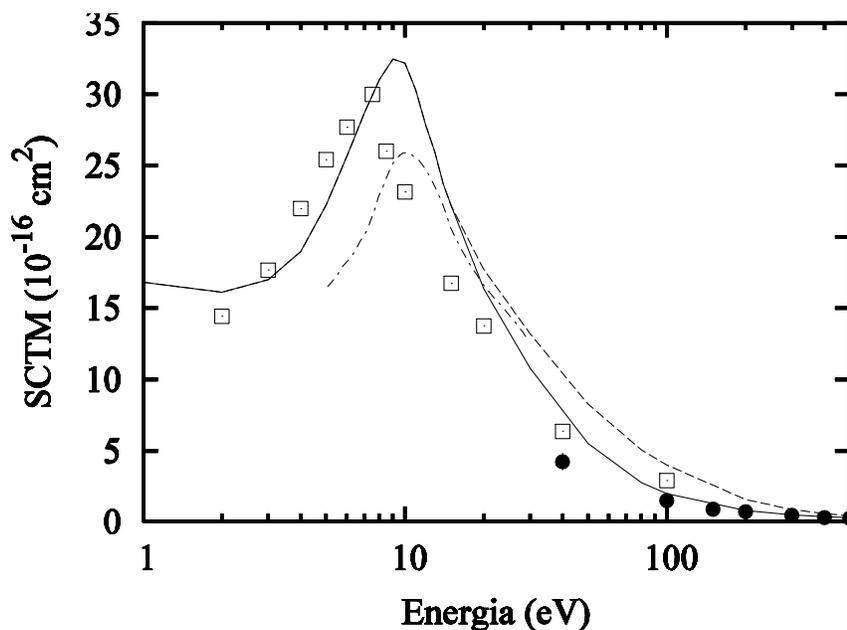


Gráfico 4.14 – SCTM para o espalhamento  $e^-$ - $C_3H_8$ . Linha Sólida, presente resultados incluindo efeitos de absorção; linha tracejada, resultados sem a inclusão de absorção; linha traço e ponto, resultados teóricos de Winstead e *col.* [56]; quadrados abertos, dados experimentais de Boesten e *col.* [74]; círculos cheios, dados experimentais de Souza e *col.* [75].

O gráfico 4.14 mostra uma comparação entre os resultados de SCTM obtidos em nossos cálculos com alguns resultados teóricos e dados experimentais. Boa concordância pode ser observada.

#### 4.2.4 – Seções de Choque Totais

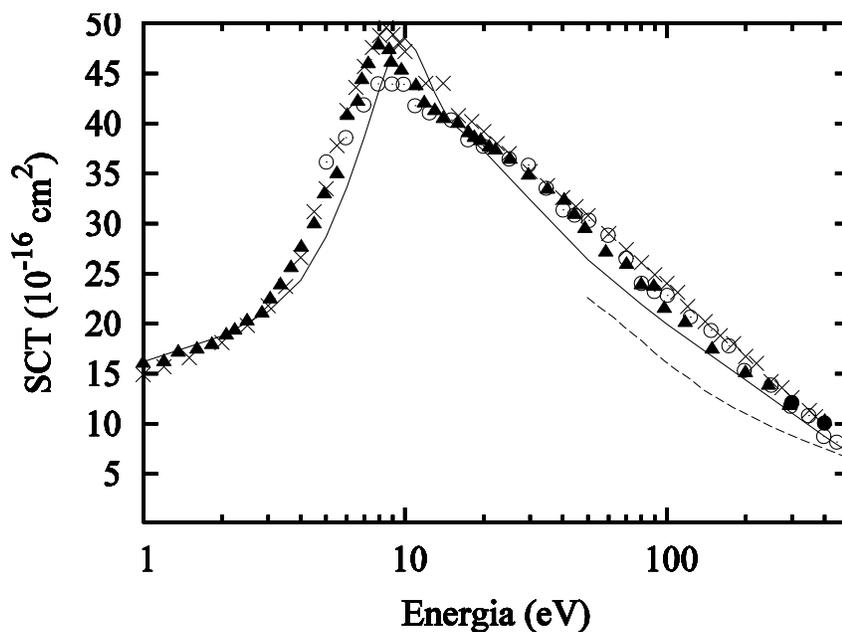


Gráfico 4.15 – SCT para o espalhamento  $e^-$ - $C_3H_8$ . Linha sólida, nossos resultados; tracejada, resultados teóricos de Vinodkumar e *col.* [76]; círculos cheios: dados experimentais de Ariyasinghe e *col.* [66]; triângulos cheios, dados experimentais de Tanaka e *col.* [77]; círculos abertos, dados experimentais de Nishmura e *col.* [78]; cruces, dados experimentais Szmytkowski e *col.* [79].

No gráfico 4.15 é realizada a comparação de nossos resultados de SCT obtidos com a inclusão dos efeitos de absorção na faixa de 2–500eV, para o  $C_3H_8$ . Resultados teóricos de Vinodkumar e *col.* [76] e alguns dados experimentais de Tanaka e *col.* [77], Szmytkowski e *col.* [79], Ariyasinghe e *col.* [66] e Nishmura e *col.* [78] demonstram boa concordância com os nossos resultados.

## 4.2.5 – Seções de Choque de Absorção Totais

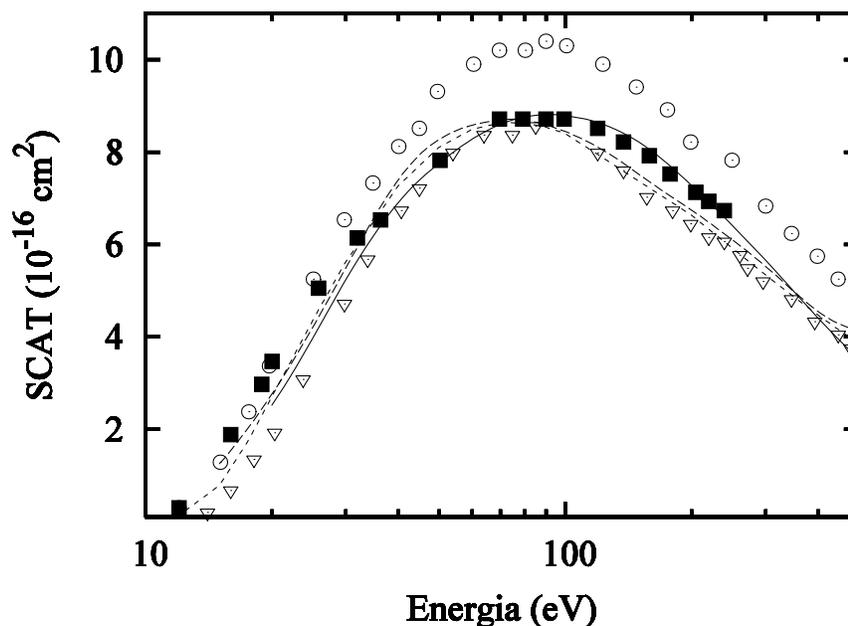


Gráfico 4.16 – SCAT para o espalhamento  $e^-C_3H_8$ . Linha sólida, nossos resultados; linha tracejada, resultados teóricos de SCIT de Vinodkumar <sup>[76]</sup>; linha pontilhada, resultados teóricos de SCIT de Hwang e col. <sup>[68]</sup>; quadrados cheios, dados experimentais de SCIT de Duric e col. <sup>[71]</sup>; círculos abertos, dados experimentais de Nishmura e col. <sup>[80]</sup>; triângulos abertos, dados experimentais de Grill e col. <sup>[69]</sup>.

A SCAT calculada com o modelo de potencial de absorção desenvolvido por nosso grupo apresenta boa concordância qualitativa com os resultados teóricos e experimentais de SCIT. A posição do máximo situa-se nas mesmas energias incidentes com relação aos dados experimentais de Grill e col. <sup>[69]</sup>, Duric e col. <sup>[71]</sup> e Nishmura e col. <sup>[80]</sup>, e um pouco deslocado em relação aos resultados teóricos reportados por Vinodkumar e col. <sup>[76]</sup> e Hwang e col. <sup>[68]</sup>. Quantitativamente, os dados reportados por Nishmura e col. <sup>[80]</sup> estão acima dos nossos resultados. Para energias abaixo de 70eV, a nossa SCAT está abaixo de algumas das SCIT apresentadas. Isto pode acontecer devido ao potencial de absorção, desenvolvido originalmente baseado na faixa de energia correspondente a ionização, estar muito fraco nesta na faixa de energia em que as excitações têm peso grande para a absorção total.

### 4.3 – Espalhamento de Elétrons por Benzeno (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)

A molécula de benzeno é um composto do tipo hidrocarboneto aromático de fórmula molecular C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. Possui 42 elétrons e pertence ao grupo de simetria D<sub>6h</sub>. A energia total e o momento de dipolo ( $\mu$ ) foram calculados através do método Hartree-Fock partindo-se de funções de base do tipo aug-cc-pVDZ do pacote computacional GAMESS <sup>[53]</sup>. Para efetuar os cálculos destas propriedades, foram utilizados os comprimentos de ligação experimentais encontrados para a molécula <sup>[54]</sup>. Todos estes dados estão alocados na tabela 4.3.

r <sub>CH</sub> (u.a.)	r <sub>CC</sub> (u.a.)	Energia Total (u.a.)	$\mu$ (D)	$\alpha_{xx}$ (u.a.)	$\alpha_{yy}$ (u.a.)	$\alpha_{zz}$ (u.a.)
2,049	2,640	- 461,020	0,0	73,69	73,69	34,07

Tabela 4.3: Dados para a molécula de benzeno.

### 4.3.1 – Cálculos das Seções de Choque Diferenciais Elásticas

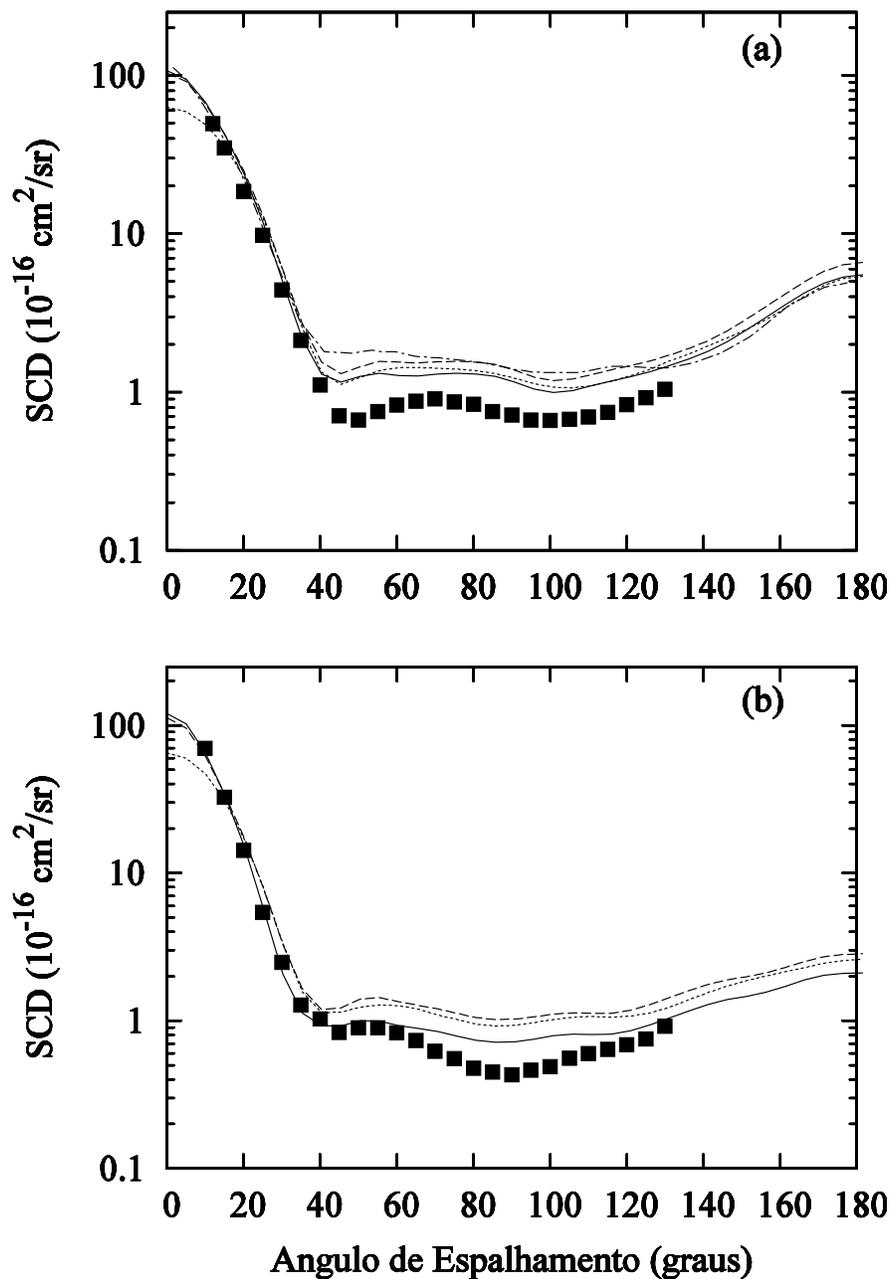


Gráfico 4.17 – SCD para o espalhamento  $e^-$ - $C_6H_6$  para (a) 20eV e (b) 30eV. Linha sólida, resultados com absorção; linha tracejada, resultados sem absorção; linha pontilhada, resultados teóricos de Gianturco e *col.* [84]; traço e ponto, resultados teóricos de Bettega e *col.* [101]; quadrados cheios, dados experimentais de Cho e *col.* [81].

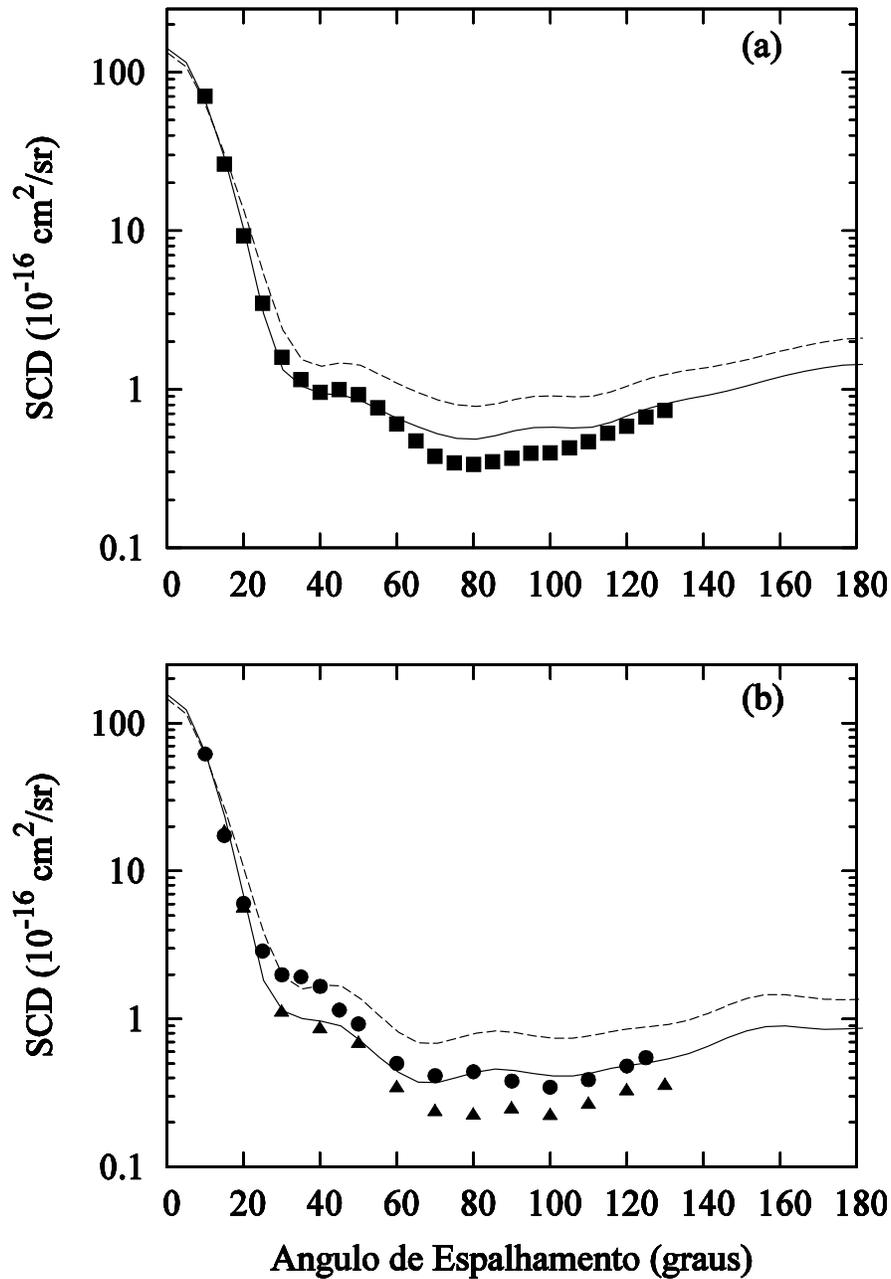


Gráfico 4.18 – Mesmo do gráfico 4.17, mas para (a) 40eV e (b) 50eV. Triângulos cheios, dados experimentais de Kato e col. <sup>[82]</sup>; círculos cheios, dados experimentais de Sanches e col. <sup>[83]</sup>.

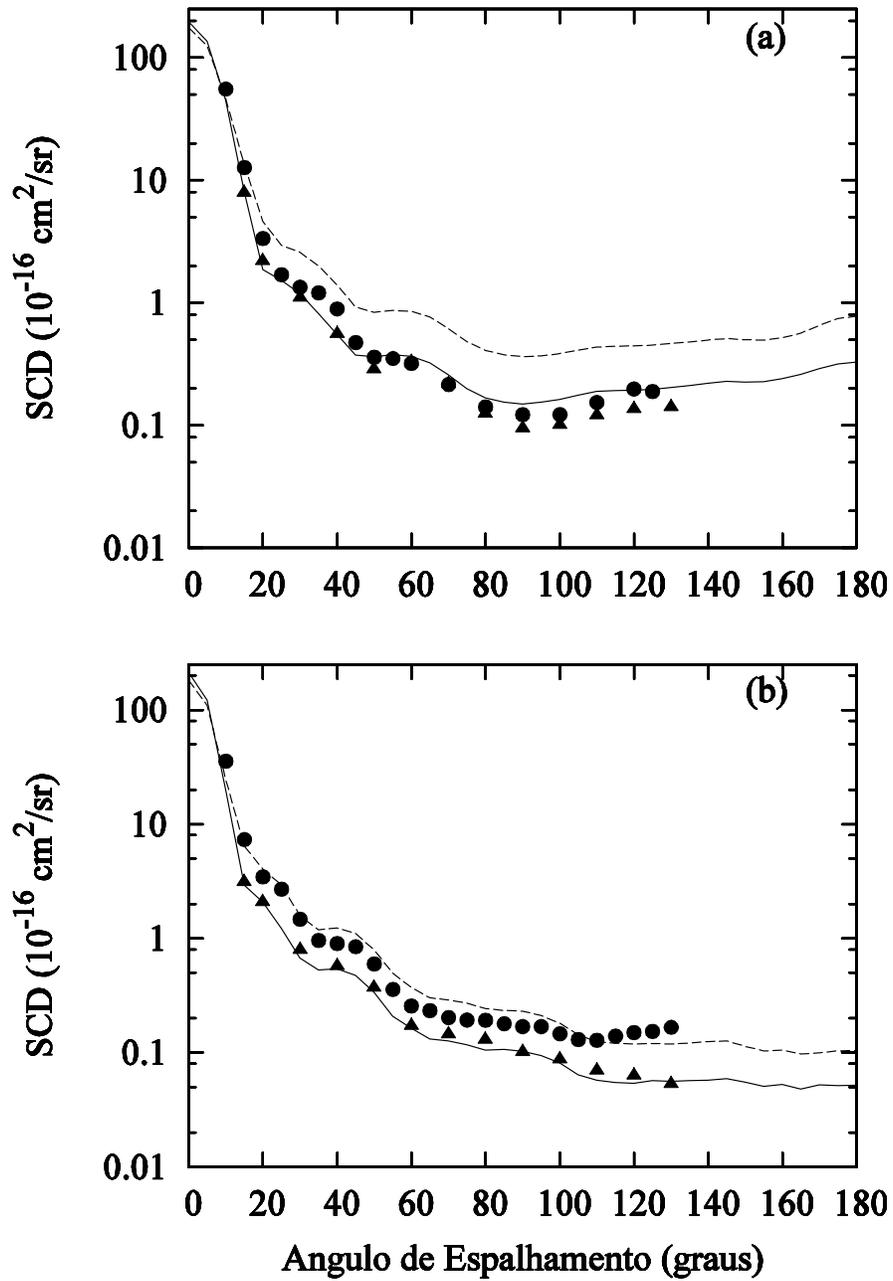


Gráfico 4.19 – Mesmo do gráfico 4.18, mas para (a) 100eV e (b) 200eV.

Os resultados obtidos de SCD para o espalhamento elástico de  $e^-$ - $C_6H_6$  na faixa de energia de 20 a 300eV evidenciam a relevância da modificação efetuada por nosso grupo neste trabalho.

O gráfico 4.17, para as energias incidentes de 20 e 30eV, demonstra um pequeno abaixamento na SCD com a inclusão dos efeitos de absorção. Para estas energias, existe concordância qualitativa entre nossos resultados e os conjuntos de dados experimentais de SCD de Cho e *col.* <sup>[81]</sup>. Com o aumento da energia incidente, a inclusão dos efeitos de absorção se torna ainda mais relevante. Podemos destacar tamanha importância nos resultados mostrados nos gráficos 4.18 e 4.19.

Nas energias mais altas mostradas (100 e 200eV) há boa concordância quantitativa com relação aos dados experimentais de Kato e *col.* <sup>[82]</sup> e concordância qualitativa com o conjunto de dados reportados por Sanches e *col.* <sup>[83]</sup>.

### 4.3.2 – Seções de Choque Integrais

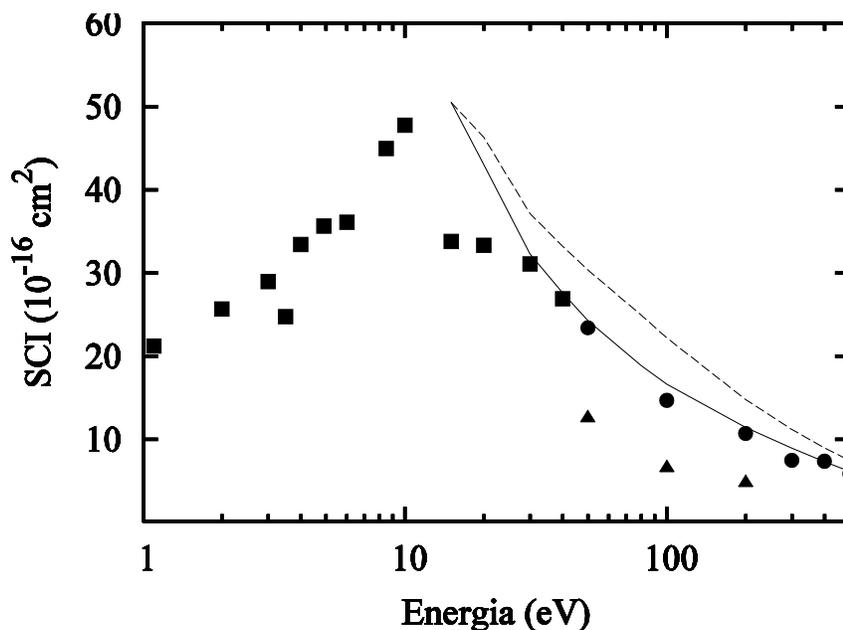


Gráfico 4.20 – SCI elástica para o espalhamento  $e^-$ - $C_6H_6$ . Linha sólida, resultados com absorção; linha tracejada, resultados sem absorção; quadrados cheios, dados experimentais de Cho e col. [81]; triângulos cheios, dados experimentais de Kato e col. [82]; círculos cheios, dados experimentais de Sanches e col. [83].

No gráfico 4.20 é realizado um confronto entre os resultados obtidos a partir da inclusão dos efeitos de absorção com resultados sem a inclusão destes tais efeitos. Alguns conjuntos de dados experimentais foram selecionados para efeito de comparação. Podemos verificar boa concordância qualitativa entre nossos resultados e os dados experimentais. Uma concordância quantitativa melhor é observada quando incluídos os efeitos de absorção.

### 4.3.3 – Seções de Choque Totais

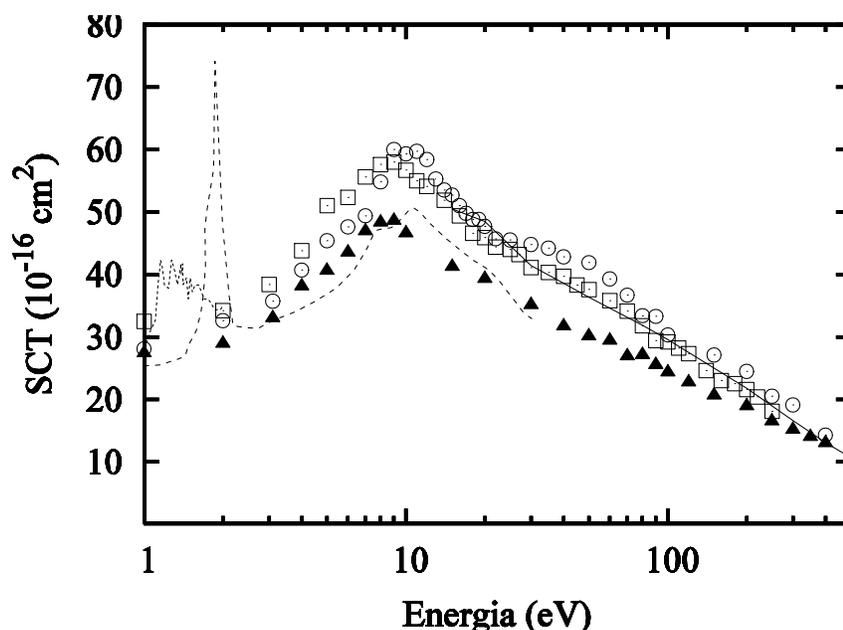


Gráfico 4.21 – SCT para o espalhamento  $e^-$ - $C_6H_6$ . Linha sólida, nossos resultados; linha tracejada, resultados teóricos de Gianturco e *col.* <sup>[84]</sup>; linha pontilhada, dados experimentais de Gulley e *col.* <sup>[85]</sup>; círculos abertos, dados experimentais de Makochekanwa e *col.* <sup>[86]</sup>; quadrados abertos, dados experimentais de Mozejko e *col.* <sup>[87]</sup>; triângulos cheios, dados experimentais de Sueoka <sup>[88]</sup>.

O gráfico 4.21 confronta os resultados de SCT, obtidos a partir de nossa modificação, com alguns conjuntos de dados experimentais e resultados teóricos selecionados. Nossos cálculos foram realizados para energias incidentes de 15 a 500eV. Pode-se observar uma boa concordância qualitativa e quantitativa de nossos resultados em relação aos dados de Makochekanwa e *col.* <sup>[86]</sup> e de Mozejko e *col.* <sup>[87]</sup>. Com relação aos dados de Sueoka <sup>[88]</sup>, podemos observar uma boa concordância qualitativa, que vai se tornando quantitativa com o aumento da energia incidente.

## Capítulo 5

### Conclusões (Parte Teórica)

Em resumo, o presente estudo representa uma maneira eficiente para o cálculo de seções de choque para o espalhamento de elétron por moléculas poliatômicas orgânicas pertencentes a diferentes grupos de simetria na faixa de energia intermediária.

A inclusão dos efeitos de absorção, através da junção de um potencial de absorção anteriormente testado para o espalhamento de elétrons por alguns alvos atômicos, lineares ou angulares, com o pacote computacional EpolyScat-D gerou valores de seções de choque que mostram boa concordância em relação a dados obtidos experimentalmente na maioria dos casos, o que revela que a modificação realizada neste trabalho se deu de maneira efetiva.

Como resultado de sucessivos êxitos na descrição das diversas seções de choque de interesse para diferentes sistemas elétron-molécula utilizando o pacote computacional modificado, 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.

As perspectivas futuras em torno deste trabalho envolvem o estudo e a implementação do método denominado complementação por Born, o qual é utilizado para efetuar os cálculos de seções de choque para o espalhamento de elétrons por moléculas que possuam elevado momento de dipolo. Também pode ser traçado como um novo desafio, o estudo da logística para a compilação dos programas em computadores que possuem sistemas de 64 bits, visando assim efetuar cálculos para alvos maiores que demandam enorme esforço computacional.

Sobre o potencial de absorção desenvolvido por nosso grupo anteriormente, fica evidente a necessidade do seu melhoramento na faixa de

energia de 20-50eV, para obter uma melhor descrição de excitações eletrônicas das moléculas.

## Capítulo 6

### Parte Experimental (Complementar)

Este capítulo apresenta uma abordagem geral sobre as técnicas utilizadas para realização da parte experimental deste trabalho que consiste na medida de seções de choque diferenciais elásticas absolutas (SCD). A geometria de feixes cruzados e a técnica de fluxo relativo (TFR) são apresentadas no capítulo. O procedimento experimental também é descrito.

#### 6.1 – Apresentação do Aparato Experimental

O espectrômetro para a realização das medidas de seções de choque diferenciais elásticas absolutas (SCD) foi desenvolvido no Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos <sup>[89]</sup>. Na Figura 6.1, tem-se a representação esquemática da aparelhagem. Basicamente tem-se uma câmara de alto-vácuo onde estão situados: canhão de elétrons, analisador de energia de elétrons, detector de elétrons, coletor de Faraday e tubo de molibidênio para a produção do feixe gasoso. O tubo se situa perpendicularmente ao plano do espalhamento formado pelo canhão e analisador-detector. O canhão apresenta rotação no intervalo de  $\cong -40^\circ$  a  $135^\circ$ .

Devido ao campo magnético da terra que atua sobre a trajetória dos elétrons um conjunto constituído por 3 pares de bobinas são posicionados ao redor da câmara de espalhamento para se tentar diminuir este efeito (Figura 6.2). Dessa forma, um campo magnético é gerado em sentido oposto ao campo terrestre reduzindo o campo magnético para valores residuais da ordem de 10 mGauss minimizando o efeito do campo sobre as trajetórias dos elétrons. Além disso, vale salientar que assim como todos os elementos do espectrômetro,

todo o equipamento é construído em materiais não magnéticos como latão, alumínio, teflon, aço inox 304, molibdênio e ouro.

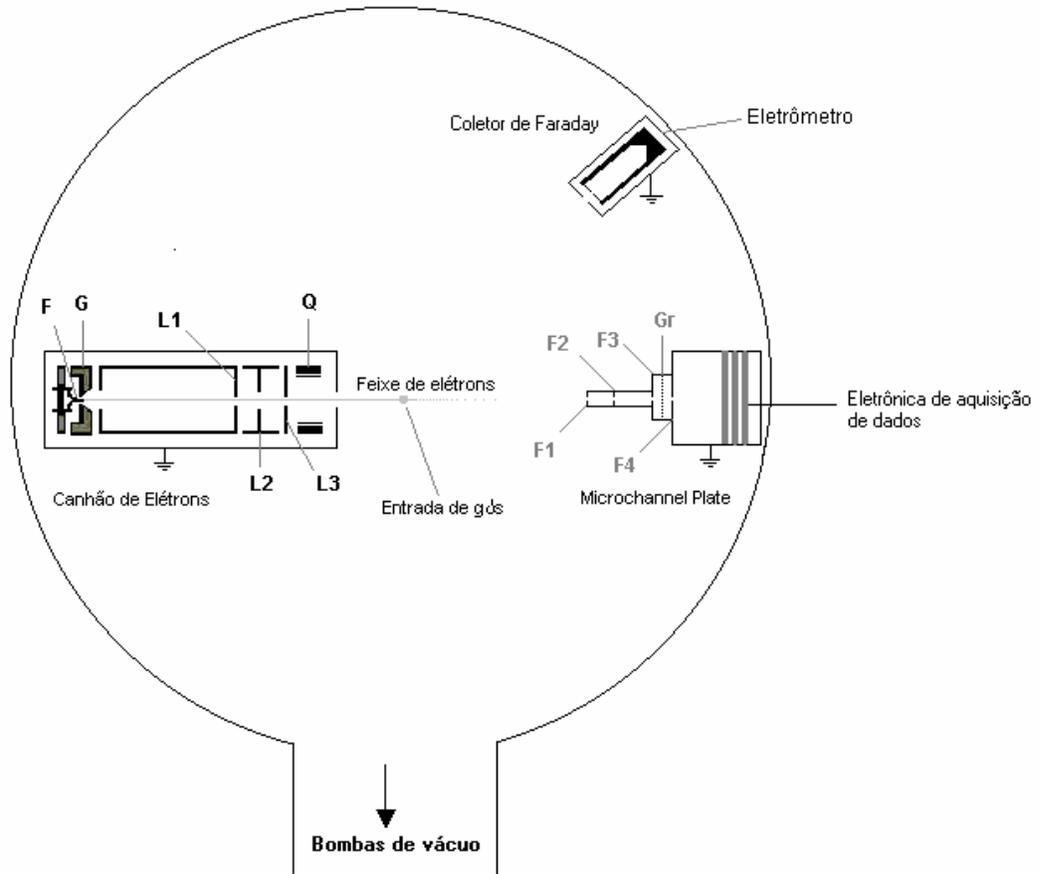


Figura 6.1 – Representação esquemática do espectrômetro de medidas de SCD. Fonte de elétrons se constitui basicamente de um cilindro de “Wehnelt” (grade) e de um anodo (L1), lentes eletrostáticas do tipo unipotencial formada pelos elementos L1, L2 e L3. Conjunto de fendas F1 e F2 de 1 mm cada; F3, F4 e GR são partes do seletor de energia do tipo campo retardador.



Figura 6.2 – Foto do equipamento completo.

### 6.1.1 – O Sistema de Vácuo

O elétron espectrômetro está localizado dentro de uma câmara de vácuo, cilíndrica, construída em alumínio com diâmetro interno de 585mm e altura de 500mm acoplada a um sistema convencional de alto-vácuo. O sistema de vácuo é constituído por uma bomba mecânica (mod. 30 two stage EDWARDS) responsável por um pré-vácuo da ordem de  $10^{-3}$  Torr e por uma bomba difusora (mod. VHS6 VARIAN) responsável pela obtenção de pressões da ordem de  $10^{-7}$  Torr. O sistema possui uma armadilha criogênica (mod. P-100 POLYCOLD SYSTEM) localizada entre a bomba difusora e a câmara de alto-vácuo para evitar que os vapores de óleo subam até a câmara.

A câmara está ligada a uma válvula gaveta que funciona como um sistema de proteção que isola a câmara e desliga todo o sistema elétrico no caso de falta de água da refrigeração da bomba difusora e de energia elétrica, evitando eventuais problemas, como o aumento da pressão na câmara e a contaminação por vapores do óleo da bomba difusora.

O monitoramento da pressão é feito por um sensor termopar (pré-vácuo) que pode ser acoplado na saída da bomba difusora ou diretamente a um flange lateral da câmara, e por uma válvula de ionização tipo Bayard-Alpert (alto-vácuo) ligada diretamente à câmara.

### **6.1.2 – O Canhão de Elétrons**

A fonte de elétrons (Figura 6.3) constitui-se basicamente de um cilindro de “Wehnelt” (G) e de um anodo responsável por extrair os elétrons de um filamento de tungstênio (catodo). O cilindro de Wehnelt, também chamado de grade, possui uma fenda onde apenas a ponta do filamento fica exposta. Devido a uma resistência intercalada entre o filamento e o cilindro, o filamento fica em um potencial mais positivo relativamente ao cilindro. Este, portanto tem a função de repelir os elétrons produzidos pelo filamento de forma a acumular a nuvem eletrônica no centro da fenda. Os elétrons são gerados termoionicamente pelo filamento passando por este uma corrente em torno de 2-2,5 A. Sendo o anodo deixado no potencial da terra, ou seja, mais positivo que o filamento, os elétrons são extraído devido à diferença de potencial e acelerados a uma energia cinética equivalente a essa diferença. Uma lente eletrostática do tipo unipotencial (Einzel) formada pelos elementos L1, L2 e L3 (vide Figura 6.3) é responsável pela focalização do feixe eletrônico sobre o feixe gasoso. A extremidade do canhão possui dois pares de deflexões perpendiculares entre si (Q) que permitem a deflexão do feixe nas coordenadas x-y, e são usadas para o posicionamento do feixe sobre a região de espalhamento. O canhão é montado sobre uma mesa rotatória (Figura 6.4) cujo eixo de rotação coincide com a agulha - ATS. Com esse arranjo é possível girar o canhão em torno do centro de colisão dentro do intervalo angular de  $-40^{\circ}$  a  $135^{\circ}$ . A intensidade do feixe é monitorada por um coletor de Faraday acoplado em um dos flanges laterais da câmara de espalhamento.

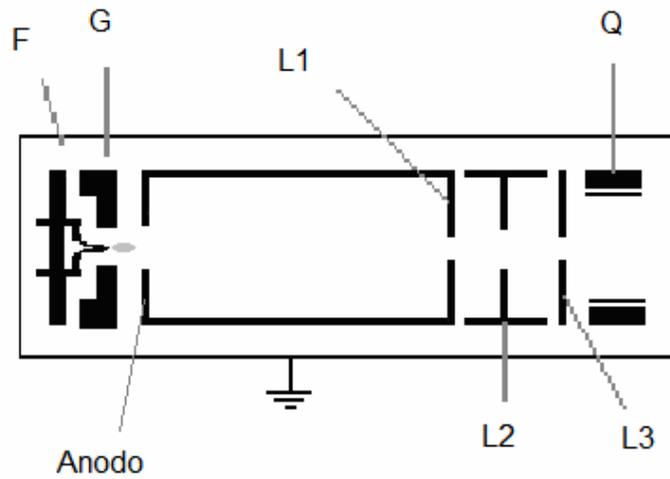


Figura 6.3 – Canhão de elétrons.

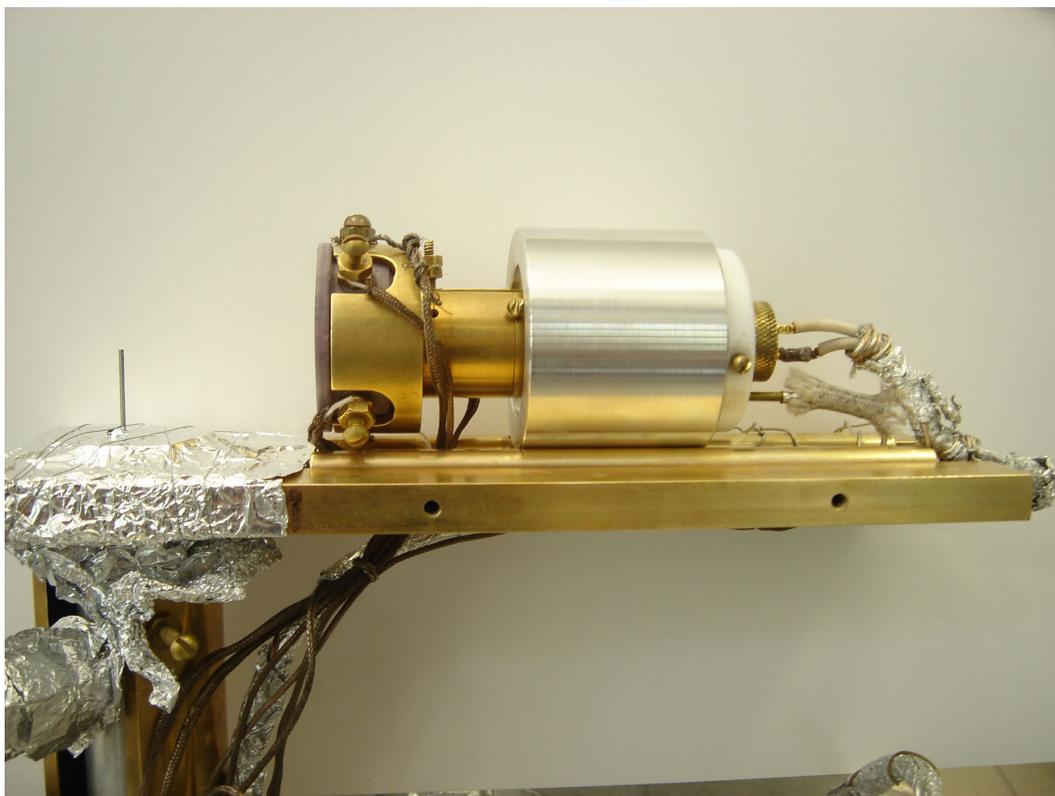


Figura 6.4 – Visão parcial do espectrômetro de elétrons de energias intermediárias em que se vê o canhão de elétrons e o tubo para introdução de amostras.

### 6.1.3 – O Sistema de Admissão de Gás

Um arranjo esquemático da linha de gás utilizada para a admissão de gás na câmara de espalhamento é mostrado na figura 6.5.

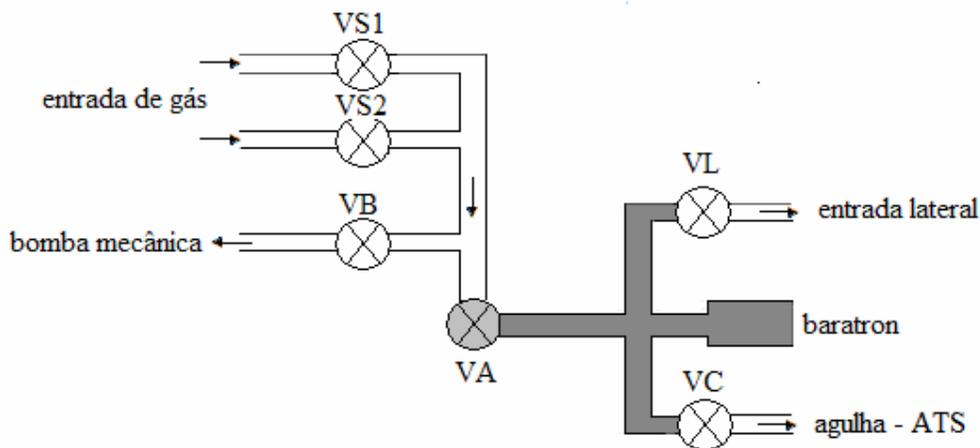


Figura 6.4 – Arranjo esquemático do sistema de admissão de gás.

O sistema todo é construído em aço inox não magnético. A válvula de ajuste fino do tipo agulha (VA) é da marca Granville-Phyllips e todas as outras válvulas são da marca Nupro mod. SS-4WB. As válvulas VS1 e VS2 permitem a admissão do gás, cuja seção de choque diferencial elástica se quer determinar ou do gás padrão, no sistema. Ao término da utilização de cada gás a linha pode ser rapidamente limpa por bombeamento com a bomba mecânica quando se abre a válvula VB com VS1 e VS2 fechadas. Com o gás selecionado na linha, a pressão de trabalho na região hachurada da figura, pode ser ajustada através de VA. Essa região constitui o reservatório de gás ou antecâmara. O controle da pressão na antecâmara é feito através de um manômetro de membrana capacitiva que fornece a pressão absoluta dentro de um intervalo de  $10^{-3}$  a 10 Torr. A partir da antecâmara, o gás pode entrar na câmara formando o feixe gasoso através da agulha - ATS ou por uma entrada lateral, abrindo-se a válvula VC ou VL respectivamente.

#### **6.1.4 – O Sistema de Análise e Detecção de Elétrons Espalhados**

O sistema de análise e detecção de elétrons é composto pelo analisador e pelo detector de partícula carregada.

Um analisador de energia de elétrons consiste basicamente em um dispositivo capaz de selecionar as partículas espalhadas de acordo com suas energias. Neste trabalho a função do analisador consiste, portanto, em separar o processo de espalhamento elástico dos processos inelásticos. No entanto, vale salientar que há algumas possíveis excitações rotacionais e vibracionais que o analisador não é capaz de diferenciar. Assim, as medidas de seções de choque diferenciais elásticas representam uma soma sobre as excitações rotacionais e possíveis excitações vibracionais não resolvidas.

Somente o volume de colisão efetivamente dentro do cone de aceitação do analisador contribuirá para a intensidade de elétrons detectados. Esse cone é definido pelo conjunto de fendas (F1, F2, F3 e F4) dispostas na entrada do sistema de detecção, ou seja, entre o detector e a região de espalhamento e define a resolução angular do sistema.

O analisador utilizado neste trabalho é um analisador de campo estático do tipo campo retardador (ACR). O princípio de funcionamento deste analisador é o de uma barreira de potencial que só permite a passagem de elétrons com energia superior a altura de uma barreira, funcionando como um filtro. Esse filtro consiste em uma grade ou uma fenda, na qual se aplica um potencial retardador  $V$ , no trajeto dos elétrons até o detector. Portanto, somente elétrons com energia  $E=eV_0$  onde  $V_0$  maior ou igual a  $V$  serão detectados. Na figura 6.5 pode ser observado o esquema do analisador - detector em questão.

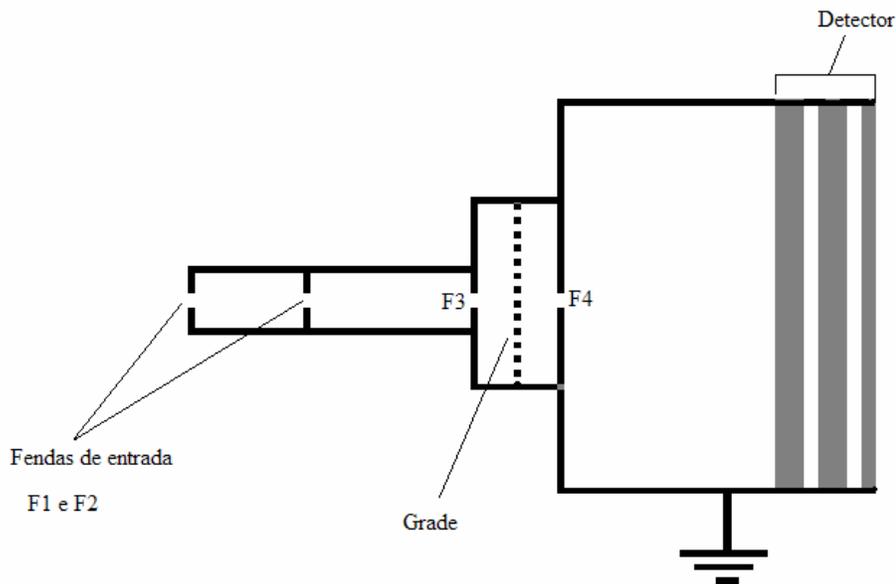


Figura 6.5 – Figura esquemática do analisador - detector.

Ao variar o potencial na grade apenas os elétrons com energia igual ou acima da barreira de potencial serão detectados.

Atrás da grade é localizado o detector de partícula carregada, adquirido comercialmente, microchannel plate. Quando um elétron incide sobre a superfície do detector os elétrons secundários são arrancados. Esse detector é capaz de fornecer para cada elétron incidente sobre a superfície do detector um pulso de saída com cerca de  $10^8$  elétrons com duração da ordem de 10 ns. Esses pulsos são registrados por um sistema convencional de contagens de pulsos. Inicialmente, os pulsos gerados são amplificados por um conjunto formado por um pré-amplificador (mod. 113 EG&G ORTEC) e por um amplificador (mod. 570 ORTEC). Os pulsos amplificados passam por um discriminador de fração constante (mod. 473A EG&G ORTEC) afim de que sejam eliminados ruídos da eletrônica do sistema. Em seguida, os pulsos são registrados por um contador (mod. 661 EG&E ORTEC).

### 6.1.5 – Coletor de Faraday

A intensidade do feixe eletrônico transmitido é monitorada por um coletor de Faraday, mostrado esquematicamente na figura 6.6.

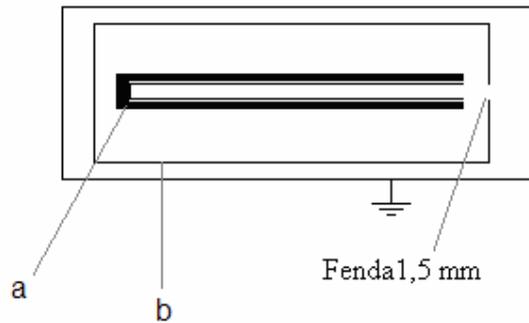


Figura 6.6 – O Coletor de elétrons.

O coletor é composto de dois elementos fabricados em cobre e dispostos concêntricamente e isoladamente através de teflon, de forma que possa ser feita a leitura de cada elemento individualmente. Em “b” é feita a leitura da corrente de forma maximizada, ou seja, coletando ao máximo a corrente produzido pelo canhão. Mais internamente há um o elemento “a” que possibilita a leitura de forma mais precisa, quando “b” é aterrado. Nesta disposição, “b” tem a função de bloquear a captação de elétrons que venham em direções que estejam fora do ângulo de aceitação delimitado pela fenda. Todos os elementos são envolvidos por um cilindro também fabricado em cobre e deixado no potencial da terra. Tanto “a” como “b” são ligados a um eletrômetro de alta sensibilidade (mod. 486 KEITHLEY INSTRUMENTS) que mede correntes na faixa de 2 nA, com resolução de 10 fA, até 2 mA, com resolução de 10 nA.

A geometria do coletor foi projetada de forma a otimizar ao máximo a captura dos elétrons.

## 6.2 – A Geometria de Feixes Cruzados

Durante os experimentos para determinação de SCD, são medidas as intensidades de elétrons espalhados em função dos ângulos de espalhamento. Essas intensidades medidas são relacionadas com as seções de choque através da expressão

$$I(E_0, \Omega) = \iiint \rho(\vec{r}) f(E, \vec{r}) F[E_R, \Omega(\vec{r})] \left[ \frac{\partial^2 \sigma(E, \Omega)}{\partial E \partial \Omega} \right] d\Omega(\vec{r}) dE d\vec{r}, \quad [6.1]$$

na qual  $I(E_0, \Omega)$  é a intensidade das partículas espalhadas,  $\rho(\vec{r})$  é a função distribuição de densidade do alvo gasoso,  $f(E, \vec{r})$  é a função distribuição do feixe de elétrons incidentes,  $F[E_R, \Omega(\vec{r})]$  a função eficiência de detecção das partículas e o termo  $\frac{\partial^2 \sigma(E, \Omega)}{\partial E \partial \Omega}$  é a seção de choque duplamente diferencial.

Neste tipo de experimento, é utilizada a geometria de feixes cruzados onde um feixe de elétrons aproximadamente monocromático e colimado incide perpendicularmente sobre um feixe gasoso. Para evitar que haja colisões de um elétron com mais de uma molécula, a pressão do feixe gasoso deve ser mantida suficientemente baixa. O detector de elétrons espalhados situado dentro da câmara de espalhamento localiza-se a uma distância macroscópica do centro de colisões e tem seu ângulo de aceitação delimitado por fendas formando um ângulo sólido  $\Delta\Omega$ . Algumas dificuldades surgem na aplicação desta técnica no estudo de seções de choque absolutas. Na prática, tenta-se encontrar uma condição idealizada da equação 6.1, porém, as medidas são feitas para um conjunto de alvos moleculares e, além disso, os instrumentos de medida possuem limitações de resolução tanto de energia, quanto angular. Assim, a determinação precisa é bastante complexa e sujeita a grandes incertezas experimentais exigindo a determinação de várias grandezas, tais como: a função de distribuição espacial do feixe gasoso e do

feixe eletrônico; a eficiência do analisador e do detector de elétrons espalhados; fatores geométricos da região de intersecção dos feixes eletrônico e gasoso (volume de espalhamento).

Em virtude das dificuldades existentes para a realização de medidas diretas, é muito mais conveniente obter experimentalmente valores relativos de SCD a partir da geometria de feixes cruzados, onde são medidos os espalhamentos dos elétrons em função do ângulo de espalhamento levando em conta apenas a tendência da curva, e então posteriormente normalizá-los a partir de algum outro método experimental. A técnica de normalização usualmente utilizada é a Técnica de Fluxo Relativo (TFR). A vantagem desse procedimento é que ele é em princípio válido para qualquer energia do elétron incidente.

### **6.3 – A Técnica de Fluxo Relativo (TFR)**

Como foi mencionado na sessão anterior, nas medidas de SCD são obtidas as intensidades de elétrons espalhadas elasticamente, proporcionais às respectivas seções de choque. Usando-se a Técnica de Fluxo Relativo (TFR)<sup>[90]</sup>, é possível se normalizar as intensidades das partículas para escala absoluta, gerando-se as seções de choque desejadas (neste caso as SCD).

Em condições experimentais específicas e controladas de pressão e fluxo gasoso<sup>[91]</sup> e feixe estreito, colimado de elétrons incidentes, pode-se mostrar que o volume de interação definido pela intersecção dos feixes eletrônico e gasoso é semelhante para diferentes gases. Com isso, muitos parâmetros experimentais podem ser cancelados na medida absoluta. Ou seja, pode-se usar um gás padrão cuja seção de choque seja conhecida para determinar a escala absoluta para as seções de choque de outras moléculas de interesse pela seguinte equação:

$$(SCD)_x = \frac{(I)_x}{(I)_{pdr}} \frac{q_{pdr}}{q_x} \left( \frac{M_{pdr}}{M_x} \right)^{1/2} (SCD)_{pdr} \quad [6.2]$$

onde  $q$  denota o fluxo gasoso,  $I$  a intensidade de elétrons espalhados e  $M$  a massa molecular, para a espécie cuja seção de choque se quer determinar ( $x$ ) e para o padrão ( $pdr$ ), sendo que as intensidades e fluxos são as grandezas medidas experimentalmente.

## 6.4 – Tratamento do Fluxo

A variação da pressão na antecâmara pode ser dada aproximadamente por:

$$\frac{dP}{dt} = -k_1 P - k_2 P^2 + f_{des} - g_{ads}, \quad [6.3]$$

onde  $k_1$  é a constante da taxa de efusão,  $k_2$  é a constante devido a colisões entre as moléculas do gás, e  $f_{des}$  e  $g_{ads}$  correspondem as contribuições da dessorção e adsorção do gás nas superfícies. Quando em baixas pressões, os processos de adsorção e dessorção podem ser bem descritos pelo modelo de *Langmuir* <sup>[92]</sup> como:

$$g_{ads} = k_{ads} N(1 - \Theta)P, \quad [6.4]$$

e

$$f_{des} = k_{des} N \Theta, \quad [6.5]$$

Nas equações acima,  $k_{ads}$  e  $k_{des}$  são constantes das taxas de adsorção e dessorção, respectivamente.  $N$  é o número total de sítios de adsorção disponíveis nas superfícies e  $\Theta$  é a fração de sítios ocupados por moléculas de gás. É razoável assumir que essa fração seja proporcional a pressão do gás contido no reservatório <sup>[93]</sup>,  $\Theta = \alpha P$ , em que  $\alpha$  é uma constante de proporcionalidade. Então, a equação 6.3 pode ser reescrita como

$$\frac{dP}{dt} = -CP - DP^2, \quad [6.6]$$

onde

$$C = k_1 - (k_{des} \alpha + k_{ads}) N, \quad [6.7]$$

e

$$D = k_2 - k_{ads} \alpha N. \quad [6.8]$$

A integração da equação 6.6 resulta em

$$P = \frac{P_0 \exp^{-Ct}}{1 + \left(\frac{D}{C}\right)P_0 - \left(\frac{D}{C}\right)P_0 \exp^{-Ct}}. \quad [6.9]$$

Os valores de  $C$  e  $D$  são obtidos através de um *fitting* dessa expressão com a curva de  $P(t)$  obtida experimentalmente.

Com a pressão constante  $P_0$ , os efeitos da adsorção e dessorção são contrabalanceados e os valores do fluxo podem ser obtidos através da equação 6.6 usando-se os valores de  $C$  e  $D$  ajustados para cada  $P_0$ .

Desde que  $R$  também possa ser escrito como

$$R = k_1 P_0 + k_2 P_0^2, \quad [6.10]$$

as constantes  $k_1$  e  $k_2$  podem ser obtidas via *fitting* dessa expressão com a experimental de  $R$  em função de  $P_0$ .

#### 6.4.1 – Processo de Efusão de um Gás

Uma das medidas exigidas na obtenção da SCD absoluta é a determinação do fluxo gasoso conforme visto na equação 6.2. O fluxo gasoso determina a velocidade com que o gás escapa de um reservatório para o outro. Para tal medida deve-se compreender a forma com que o gás flui de um recipiente através de um pequeno orifício para um recipiente de pressão bem menor para que o valor do fluxo seja adequadamente obtido.

Quando um gás está confinado em uma câmara a pressão característica é devido às forças exercidas pelas moléculas ou átomos nas paredes da câmara, resultante do impacto com as paredes. O processo de efusão ocorre quando o gás flui desta câmara através de um pequeno orifício para um ambiente de pressão bem menor. A velocidade com que o gás escapa do recipiente é chamada velocidade de efusão. Esta velocidade é caracterizada pelo movimento aleatório das moléculas ou átomos dentro do recipiente, de forma que as colisões entre si são consideradas eventos raríssimos, ou seja, as colisões com as paredes são os eventos predominantes. Ela é igual à taxa com que as moléculas ou átomos atingem a área aberta do orifício.

Supondo que uma molécula ou um átomo tiver velocidade  $v_x > 0$ , isto é, desloca-se positivamente no eixo x em direção ao orifício, a velocidade de efusão pode ser obtida por <sup>[92]</sup>

$$Z = k \int_0^{\infty} v_x f(v_x) dv_x, \quad [6.11]$$

onde  $Z$  é o fluxo de colisão caracterizada pelo número de colisões com a área do orifício num certo intervalo de tempo,  $k$  a densidade de moléculas ou átomos no recipiente,  $v_x$  é a velocidade e  $f(v_x)$  a distribuição de velocidade.

A distribuição de velocidade é dada por

$$f(v_x) = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \frac{-mv_x^2}{2kT} \quad [6.12]$$

onde  $m$  é a massa da molécula,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura.

Substituindo a equação 6.12 na equação 6.11, obtemos a expressão que denota o fluxo de colisão e a velocidade de efusão do gás:

$$Z_w = k \left( \frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} = \frac{p}{(2\pi mkT)^{1/2}} = \frac{pN_A}{(2\pi MRT)^{1/2}}, \quad [6.13]$$

onde  $p$  é a pressão dada por  $p = \kappa kT$  e  $M$  a massa molar dada por  $M = mN_A$ , com  $N_A$  sendo a constante de Avogadro. Note a concordância da equação 6.13 com a Lei de Graham.

Para se deduzir como a pressão varia com o tempo no interior de uma câmara de efusão, dizemos que a velocidade de efusão é proporcional à pressão do gás na câmara de modo que, à medida que o gás se efunde e a pressão cai, a velocidade de efusão também diminui. Sendo a pressão no recipiente baixa o suficiente a ponto de considerarmos que o tamanho da molécula ou átomo seja desprezível quando comparado ao livre percurso médio, a teoria cinética dos gases é perfeitamente válida, então a velocidade de variação da pressão de um gás num recipiente a volume e temperatura constante está relacionada com a taxa de variação do número de moléculas no recipiente através da equação dos gases ideais:

$$PV = NkT \quad [6.14]$$

onde  $V$  é o volume do reservatório e  $N$  é o número de moléculas ou átomos presentes no reservatório.

Derivando a equação 6.14 obtemos:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{kT}{V} \frac{dN}{dt}. \quad [6.15]$$

A taxa de variação do número de moléculas é igual à frequência de colisões com a área do orifício, que é igual ao produto do fluxo de colisões pela área do orifício:

$$\frac{dN}{dt} = -Z_w A_0 = -\frac{p N_A A_0}{(2\pi MRT)^{1/2}}. \quad [6.16]$$

Com a substituição da equação 6.16 na equação 6.15, obtemos a variação da pressão pelo tempo, dada como fluxo gasoso de primeira ordem:

$$\frac{dP}{dt} = -\left(\frac{RT}{2\pi M}\right)^{1/2} \frac{p A_0}{V} = -k_1 p, \quad [6.17]$$

em que,

$$k_1 = \left(\frac{RT}{2\pi M}\right)^{1/2} \frac{A_0}{V}. \quad [6.18]$$

Integrando-se a equação 6.18, obtemos

$$p = p_0 \exp^{-k_1 t} . \quad [6.19]$$

À medida que a pressão dentro da câmara aumenta ou o livre percurso médio começa a diminuir, as moléculas ou átomos começam a colidir entre si. Esse fato modifica a forma com que a pressão varia com o tempo em uma câmara de efusão. A velocidade com que o gás escapa da câmara dependerá das colisões das moléculas ou átomos entre si, portanto à equação 6.17, onde nota-se a vazão de primeira ordem governado pela efusão, é somado o termo de segunda ordem responsável pelas colisões entre as moléculas ou átomos.

Quando duas moléculas ou átomos colidem entre si, a constante  $k_2$  da velocidade de segunda ordem (equação 6.20) é proporcional a seção eficaz de colisão  $\sigma$  e a velocidade média das moléculas ou átomos.

$$v = k_2 [A]^2 , \quad [6.20]$$

onde  $[A]$  denota a concentração molar da espécie  $A$  contida na câmara.

Se a velocidade média é dada por

$$\bar{c} = \left( \frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} , \quad [6.21]$$

então teremos

$$k_2 \propto \sigma(T/M)^{1/2}. \quad [6.22]$$

onde  $\sigma$  é a seção eficaz de colisão.

A velocidade de segunda ordem está relacionada com a densidade total de colisão ( $Z_A$ ) que é o termo responsável pelas colisões dentro da câmara. Esta densidade será igual ao produto da frequência de colisão,  $z$ , pela densidade numérica de moléculas ou átomos contidos na câmara,

$$Z_A = z\kappa_A, \quad [6.23]$$

em que  $\kappa_A$  denota a densidade numérica de moléculas ou átomos e a frequência de colisão  $z$  é dada por:

$$z = \sigma 2^{1/2} \bar{c} \kappa_A, \quad [6.24]$$

na qual  $2^{1/2}$  representa a velocidade relativa média entre duas moléculas ou átomos.

Como a substituição da equação 6.24 na equação 6.23, obtemos a densidade total de colisão de dada pelo número de colisões em uma certa região, dividido pelo volume da região e pelo tempo,

$$Z_A = \sigma \left( \frac{16RT}{\pi M} \right)^{1/2} \kappa_A^2, \quad [6.25]$$

ou ainda, com o auxílio de  $\kappa_A = pN_A / RT$ , obtemos

$$Z_A = \sigma \left( \frac{16}{\pi M} \right)^{1/2} \frac{N_A p^2}{RT}. \quad [6.26]$$

Comparando a equação 6.20 com a equação 6.26, podemos concluir que a constante  $k_2$  da equação 6.22 terá a seguinte forma:

$$k_2 = \sigma \left( \frac{16}{\pi M} \right)^{1/2} \frac{N_A}{RT}. \quad [6.27]$$

Desta forma, temos  $Z_A = k_2 p^2$  e através desta obtemos a variação da pressão pelo tempo, dado como fluxo gasoso de primeira com o termo de segunda ordem oriundo das colisões.

## **6.5 – Procedimento Experimental**

### **6.5.1 – Curva Relativa**

Com o gás de estudo conectado a VS1 (vide Figura 6.4) abrem-se as válvulas VA e VC e espera-se a estabilização do fluxo gasoso. A pressão no interior da câmara de alto vácuo é monitorada pela válvula de ionização, enquanto que o valor da pressão no reservatório de gás é monitorado pelo MKS-Baratron (nas medidas relativas são geralmente bem mais altas que nas medidas absolutas de 3 a 4 torr). Observando-se estabilização da pressão no reservatório de gás, mede-se a intensidade dos elétrons detectados. Através do contador de elétrons, são feitas as contagens dos elétrons espalhados para cada ângulo de espalhamento obtendo a curva relativa da distribuição angular dos elétrons espalhados, tanto pelo feixe gasoso (VC aberto), quanto pelo gás difuso (VL aberto). A subtração dos dois valores de intensidade, respectivamente (VC aberto) e (VL aberto), dá a distribuição angular de elétrons espalhados já descontados o espalhamento por gases deslocados pelas superfícies, fendas, etc. (background). São efetuadas três medidas, realizando-se uma média das três se tiverem boa reprodutibilidade (desvios menores que 3%).

### **6.5.2 – Curva Absoluta**

A normalização da medida relativa (medida absoluta) é realizada fixando-se o canhão de elétrons em um determinado ângulo (neste trabalho foi fixado em 25°), e então se faz a medida da intensidade de elétrons espalhados para diferentes valores de pressão. A partir disso, é necessário saber o valor do fluxo gasoso para a obtenção da seção de choque absoluta conforme visto na equação 6.2.

O erro total estimado para as medidas absolutas da seção de choque diferencial elástica, obtido através dos procedimentos padrões de propagação de erros <sup>[94]</sup>, é de, aproximadamente, 11%.

### 6.5.3 – Medidas de Fluxo Gasoso

O fluxo gasoso usado para se calcular o valor absoluto da SCD da equação 6.2, dependerá da forma com que o gás fluirá do reservatório de gás para o ambiente de alto-vácuo, como já mencionado anteriormente. A maneira mais adequada de tratar os dados de  $P$  versus  $t$  se dá a partir de uma variação da pressão pelo tempo é de primeira com segunda ordem (equação 6.9).

Para se medir o fluxo, primeiramente foi construído um gráfico do decaimento da pressão em função do tempo:

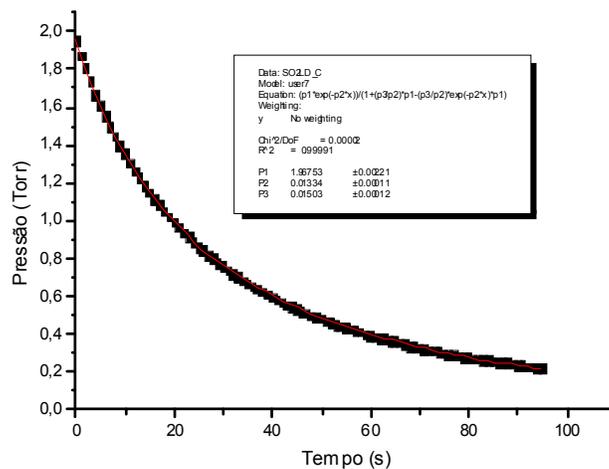


Gráfico 6.7 – Decaimento da pressão em função do tempo.

A partir do gráfico 6.7 são obtidos os parâmetros  $C$  e  $D$  da equação 6.6.

Foram construídos vários gráficos do decaimento da pressão de equilíbrio pelo tempo para outras determinadas pressões iniciais e como cada gráfico fornecia um fluxo ( $dP/dt$ ) distinto, construiu-se a partir disso, um gráfico da variação do fluxo em função da pressão:

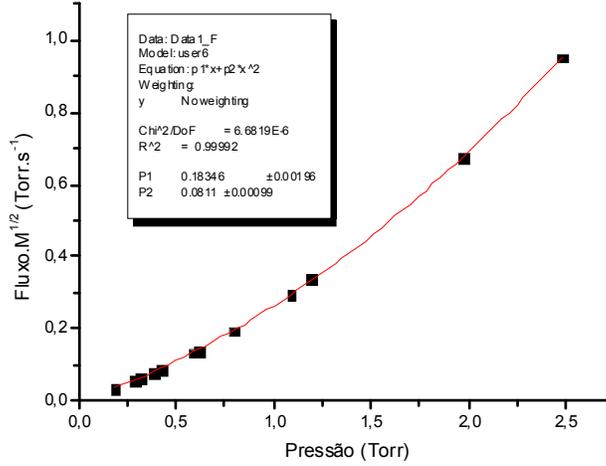


Gráfico 6.8 – Fluxo em função da pressão.

A partir de um ajuste dos pontos obtidos no gráfico 6.8 para uma função polinomial de primeira com segunda ordem (através de um *fitting* com uma equação do tipo da equação 6.10), torna-se possível relacionar a medida das intensidades espalhadas com o fluxo gasoso em qualquer pressão medida (vide equação 6.2).

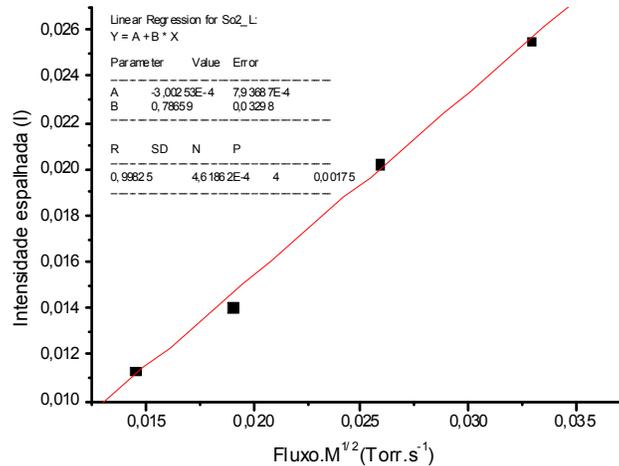


Gráfico 6.9 – Intensidade em função do fluxo.

O coeficiente angular da reta mostrada no gráfico 6.9 dividido pelo coeficiente angular do mesmo tipo de gráfico, porém para o gás padrão, fornece o valor da seção de choque diferencial da medida. Esse valor é multiplicando-se por um valor de seção de choque diferencial do gás padrão muito bem estabelecido (neste trabalho foram utilizados dados de seções de choque diferenciais do gás padrão Ar de Jansen e col. <sup>[95]</sup>), e então o valor obtido é utilizado para normalizar a curva relativa.

## Capítulo 7

### Resultados e Discussão

Nesta seção, são apresentados e discutidos alguns dos resultados de seções de choque diferenciais elásticas obtidos experimentalmente para a molécula de dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>).

#### 7.1 – O Dióxido de Enxofre

O dióxido de enxofre é um composto químico de fórmula molecular SO<sub>2</sub>, com massa molar de 64,05 g.mol<sup>-1</sup>. É um gás denso, incolor, não-inflamável e altamente tóxico, sendo sua inalação altamente irritante. Possui ponto de fusão de -75°C e ponto de ebulição de -10°C.

É bem sabido que moléculas como o dióxido de enxofre causam muitos transtornos ao meio ambiente e aos seres humanos. Podemos citar a sua importância na ocorrência das chuvas ácidas <sup>[96]</sup>, as quais são responsáveis por efetuar danos como, por exemplo, a acidificação de solos <sup>[97]</sup> e a corrosão de estátuas e monumentos <sup>[98]</sup>. A diminuição da emissão ou a eliminação do dióxido de enxofre se tornam passos essenciais para a redução da chuva ácida. Devido a tal interesse, a obtenção de valores de seções de choque absolutas, para essa molécula em específico, visa auxiliar no provimento de resultados confiáveis que possam fornecer alguma idéia sobre um possível mecanismo de eliminação.

## 7.2 – Seções de Choque Diferenciais Elásticas para o Dióxido de Enxofre (SO<sub>2</sub>)

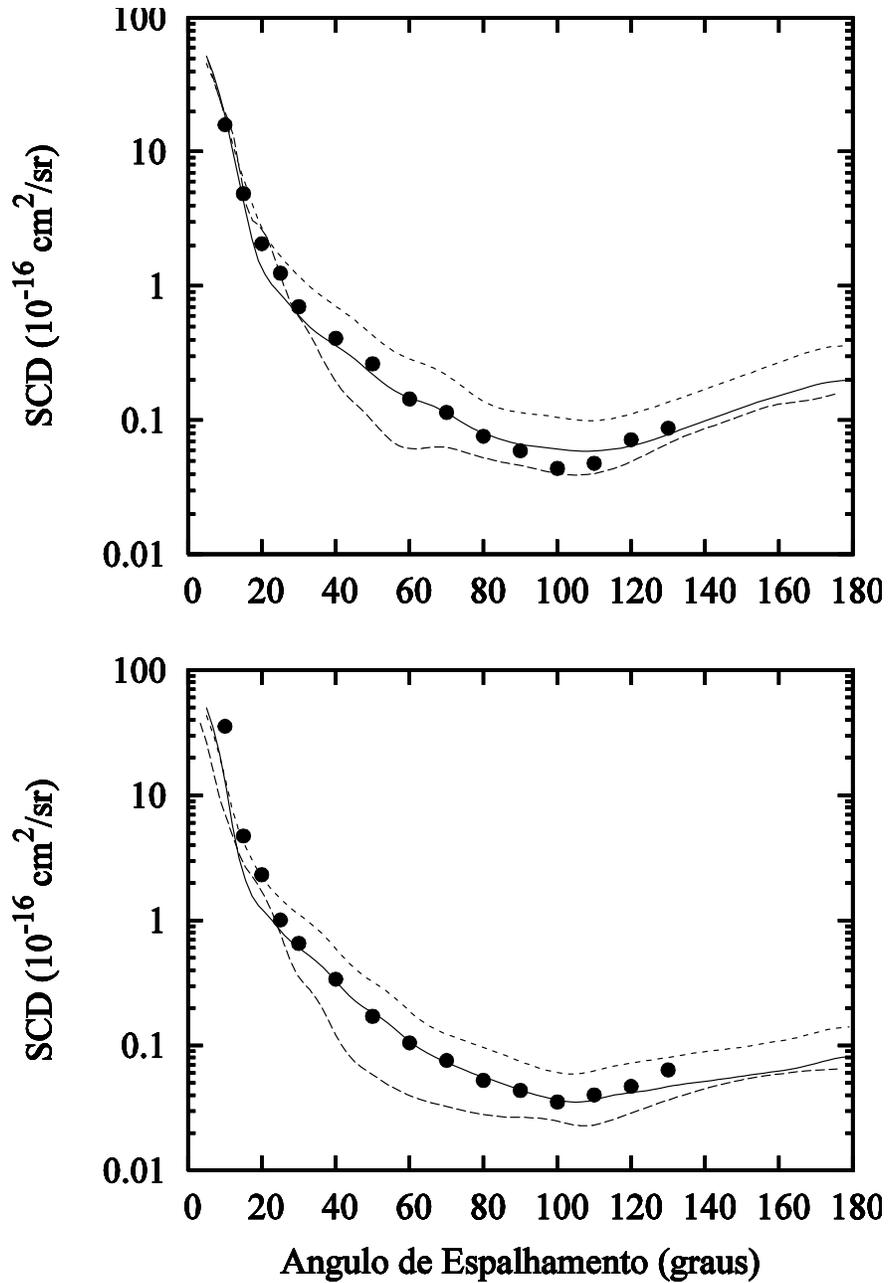


Gráfico 7.1 – SCD para o espalhamento e<sup>-</sup>-SO<sub>2</sub> para (a) 200eV e (b) 300eV. Linha sólida, resultados teóricos de Machado <sup>[99]</sup> obtidos via MVSII com inclusão de efeitos de absorção; linha pontilhada, resultados obtidos sem a inclusão do potencial de absorção por Machado <sup>[99]</sup>; linha tracejada, resultados teóricos de Raj e col. <sup>[100]</sup>; círculos cheios, nossos dados obtidos experimentalmente.

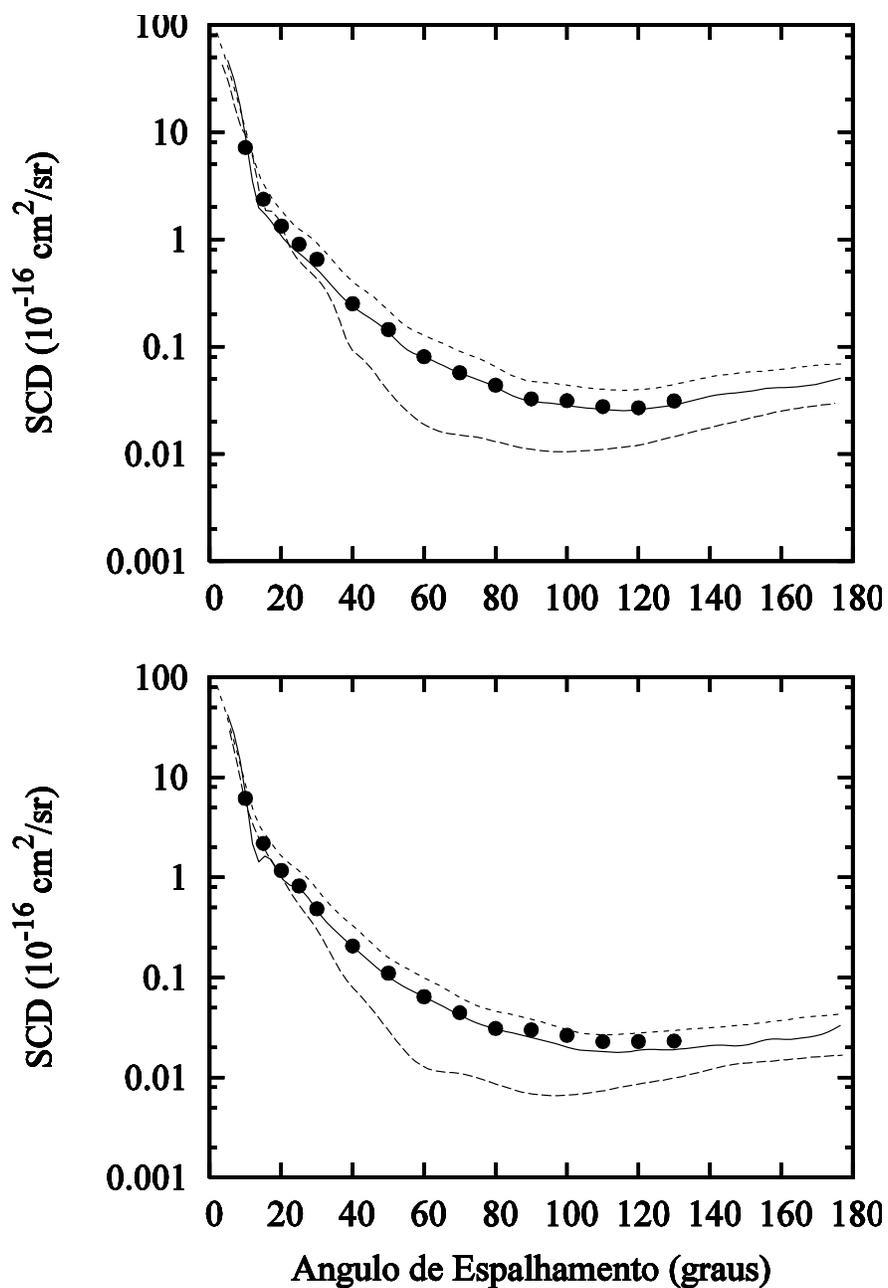


Gráfico 7.2 – Mesmo do gráfico 7.1, mas para a energia incidente de (a) 400eV e (b) 500eV.

Foram medidas as SCD para o espalhamento elástico do tipo e<sup>-</sup>-SO<sub>2</sub> para as energias de 200 a 500eV, no intervalo angular de 10° a 130°. Podemos ver que os dados obtidos para a SCD elástica absoluta concordam bem qualitativa e quantitativamente, em todas as energias medidas, com os resultados teóricos calculados por Machado <sup>[99]</sup> através do método de cálculo

MVSI. O valor da SCD é subestimado por Raj e col. <sup>[100]</sup> nas energias mostradas.

## Capítulo 8

### Conclusões (Parte Experimental)

Foi mostrada neste trabalho, uma parte de um estudo experimental para o espalhamento de elétrons pela molécula de SO<sub>2</sub> na faixa de energia intermediária.

Os estudos realizados ajudam a disponibilizar mais dados de seções de choque diferenciais na literatura, para o alvo em questão.

## Bibliografia

- [1] G. L. C. de Souza, “Estudo Teórico do Espalhamento de Elétrons por Radicais Livres”, Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de Pós Graduação em Química da UFSCar (2007).
- [2] E. A. y Castro, “Modelo do Potencial Ótico Complexo para Estudo de Espalhamento de Elétrons por Moléculas e Radicais Livres”, Tese de Doutorado apresentada ao programa de Pós Graduação em Física da UFSCar (2008).
- [3] R. T. Sugohara, “Estudo da Interação de Elétrons com Moléculas Relevantes à Atmosfera”, Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de Pós Graduação de Física da UFSCar (2008).
- [4] R. K. Janev, in Atomic and Plasma-Material Interaction Processes in controlled Thermonuclear Fusion, edited by R. K. Janev and H. W. Drawin (Elsevier, Amsterdam) p.27 (1993).
- [5] KIRBY, K.; “Atmospheric Physics, Collision Physics and Global Change” in AIP Conference Proceedings 295, The Physics of Electronic and Atomic Collisions, XVIII International Conference, Aarhus, Denmark p.48 (1993).
- [6] J. Armstrong, L. Degoricija, A. Hildebrand, J. Koehne e P. M. Fleming, Chem. Phys. Lett. **332**, 591 (2000).
- [7] G. P. Smith, R. A. Copeland e D. R. Crosley, J. Chem. Phys. **391**, 1987 (1989).
- [8] T. R. Taylor, R. T. Bise, K. R. Asmis e D. M. Neumark, Chem. Phys. Lett. **301**, 413 (1999).

- [9] *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).
- [10] H. Tanaka, L. Boesten, H. Sato, M. Kimura, M. G. Dillon e D. Spence, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **23**, 577 (1990).
- [11] 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, N. York, 1986).
- [12] B. Boudaiffa, P. Cloutier, D. Hunting e col., *Science* **287**, 1658 (2000).
- [13] L. Sanche, *Chem. Phys. Lett.* **474**, 1 (2009).
- [14] E. Brun, P. Cloutier, C. Sicard-Roselli e col., *J. Chem. Phys B* **113**, 10008 (2009).
- [15] L. Sanche, *Nature* **461**, 358 (2009).
- [16] A. Dumont, Y. Zheng, D. Hunting e col., *J. Chem. Phys.* **132**, 045102 (2010).
- [17] L. Sanche, *Eur. Phys. J. D.* **35**, 367 (2005).
- [18] M. A. Huels, B. Boudaiffa, P. Cloutier e col., *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 4467 (2003).
- [19] S. S. Leonard, C. Xia, B. H. Jiang, B. Stinefelt, H. Klandorf, G. K. Harris e X. L. Shi, *Biochem. Bioph. Res. Co.* **309**, 1017 (2003).

- [20] I. P. Kumar, S. V. S. Rana, N. Samanta e H. C. Goel, *J. Pharm. Pharmacol.* **55**, 1267 (2003).
- [21] H. B. An, J. Xie, J. Q. Zao e Z. S. Li, *Free Radical Res.* **37**, 1107 (2003).
- [22] J. E. Hudson, *Chem. Phys.* **5**, 3162 (2003).
- [23] G. L. C. de Souza, E. A. y Castro, L. E. Machado, L. M. Brescansin, I. Iga e M.-T. Lee, *Phys. Rev. A* **76**, 042706 (2007).
- [24] G. L. C. de Souza, E. A. y Castro and M.-T. Lee, Um Estudo Teórico de Colisões de Elétrons-SiF<sub>2</sub>, XXX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, livro de resumos p. 39, São Lourenço - MG, 07 a 11 Maio (2007).
- [25] E. A. y Castro, G. L. C. Souza, L. M. Brescansin, L. E. Machado, A. S. dos Santos e M.-T. Lee, "Application of the scaled quasi-free scattering model absorption potential to electron scattering by CH<sub>x</sub> (x = 1, 2, 3, 4)", artigo aceito para publicação no *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* (2010).
- [26] I. Iga, I. P. Sanches, E. Almeida, R. T. Sugohara, L. Rosani e M.-T. Lee, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **155**, 7 (2007).
- [27] K. Kirby, *Atmospheric Physics, Collision Physics and Global Change*. In: *the Physics of Electronic and Atomic Collision.*, Massachusetts: American Institute of Physics, p.48 (1993).
- [28] R. R. Lucchese, G. Raseev and V. Mckoy, *Phys. Review A* **25**, 2572 (1982).
- [29] A. W. Fliflet e V. McKoy, *Phys. Rev. A* **21**, 1863 (1980).
- [30] J. Horáček e T. Sasakawa, *Phys. Rev. A* **28**, 2151 (1983).

- [31] J. Horáček e T. Sasakawa, *Phys. Rev. A* **30**, 2274 (1984).
- [32] E. M. S. Ribeiro, “Aplicação do Método das Frações Continuadas ao Espalhamento de Elétrons por Moléculas Poliatômicas”, Tese de Doutorado apresentada ao programa de Pós Graduação em Física da UFSCar (1999).
- [33] R. R. Lucchese e F. A. Gianturco, *International Reviews in Physical Chemistry* **15**, 429 (1996).
- [34] F. A. Gianturco e R. R. Lucchese, *J. Phys. B* **29**, 17 (1996).
- [35] C. J. Joachain, *Quantum Collision Theory* 3ª edição, Amsterdam, North Holland (1975).
- [36] E. Feenberg, *Phys. Rev.* **40** 40 (1932).
- [37] B. A. Lippmann e J. Schwinger, *Phys. Rev A* **79** 469 (1950).
- [38] S. Geltman, *Topics in Atomic Collision Theory*, Academic Press, New York (1969).
- [39] N. F. Lane, *The Theory on Electron-Molecule Collisions*, *Rev. Mod. Phys.* **52** 33-119 (1980).
- [40] B. H. Bransden e M. R. McDowell, *Phys. Rep.* **30** 207 (1977).
- [41] M.-T. Lee, I. Iga, L. E. Machado, L. M. Brescansin, E. A. y Castro e G. L. C. Souza, *Phys. Rev. A* **74** 052716 (2006).
- [42] G. L. C. Souza, E. A. y Castro, L. E. Machado, L. M. Brescansin, I. Iga e M.-T. Lee, *Phys. Rev. A* **76** 042706 (2007).
- [43] H. Cho, Y. S. Park, E. A. Y Castro, G. L. C. Souza, I. Iga, L. E. Machado, L. M. Brescansin e M.-T. Lee, *J. Phys. B* **41** 045203 (2008).

- [44] B. H. Bransden e J. P. Coleman, *J. Phys. B* **5**, 537 (1972).
- [45] N. T. Pardial e D. W. Norcross, *Phys. Rev. A* **29**, 1742 (1984).
- [46] M.-T Lee, I. Iga, L. E. Machado e L. M. Brescansin, *Phys. Rev. A* **62**, 62710 (2000).
- [47] M.-T. Lee, I. Iga, L. E. Machado, L. M. Brescansin, E. A. y Castro, I. P. Sanches and G. L. C. de Souza, *Journal of Electron Spectroscopy and related Phenomena* **155**, 14 (2007).
- [48] G. Staszewska, D. W. Schwenke, D. Thirumalai e D. G. Truhlar, *Phys. Rev. A* **28**, 2740 (1983).
- [49] R. Burke, *Phys. Rev. A* **29**, 1863 (1984).
- [50] S. Hara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **22**, 710 (1967).
- [51] R. R. Lucchese e V. McKoy, *Phys. Rev. A* **28**, 1382 (1983).
- [52] F. A. Gianturco, R. R. Lucchese e N. Sanna, *J. Chem. Phys.* **102** 5743 (1995).
- [53] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz e *col.*, *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).
- [54] <http://webbook.nist.gov/chemistry>
- [55] M. H. F. Bettega, R. F. Costa e M. A. P. Lima, *Brazilian J. Phys.* **39**, 68 (2009).
- [56] Winstead C. e V. McKoy, *J. Chem. Phys.* **94**, 5455 (1991).

- [57] W. G. Sun, C. W. McCurdy e B. H. Lengsfeld, J. Chem. Phys. **97**, 5480 (1992).
- [58] H. Tanaka, L. Boesten, D. Matsunaga, T. Kudo, J. Phys. B **21**, 1255 (1988).
- [59] P. J. Curry, W. R. Newell e A. C. Smith, J. Phys. B **18**, 2303 (1985).
- [60] B. Mapstone e W. R. Newell, J. Phys. B **25**, 491 (1992).
- [61] I. Iga, Comunicação Particular (2009).
- [62] M. Fink, K. Jost e D. Hermann, J. Chem. Phys. **63**, 1985 (1975).
- [63] G. Basavaraju, S. M. Bharathi, K. G. Bhushan, S. Maji e S. H. Patil, Phys. Scrip. **60**, 28 (1999).
- [64] M. Vinodkumar, K. N. Joshipura, C. G. Limbachiya e B. K. Antony, Eur. Phys. J. D **37**, 67 (2006).
- [65] C. Szmytkowski, A. M. Krzysztofowicz, J. Phys. B **28**, 4291 (1995).
- [66] W. M. Ariyasinghe, P. Wickramarachchi, P. Palihawadana, Nucl. Inst. Method. Phys. Res. B **259**, 841 (2007).
- [67] W. M. Ariyasinghe e D. Powers, Phys. Rev. A **66**, 052716 (2002).
- [68] W. Hwang, Y.-K. Kim, M. E. Rudd, J. Chem. Phys. **104**, (1996).
- [69] V. Grill, G. Walder, P. Scheier, M. Krudel, T. D. Mark, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes **129**, 31 (1993).
- [70] H. Chantam, D. Hills, R. Robertson, A. Gallagher, J. Chem. Phys. **81**, 1770 (1984).

- [71] N. Duric, I. Cadez, M. Kurepa, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **108**, R1 (1991).
- [72] C. Tian e C. R. Vidal, *Chem. Phys. Lett.* **288**, 499 (1998).
- [73] M. H. F. Bettega, R. F. Costa e M. A. P. Lima, *Phys. Rev. A* **77**, 052706 (2008).
- [74] L. Boesten, M. A. Dillon, H. Tanaka, M. Kimura, H. Sato, *J. Phys. B* **27**, 1845 (1994).
- [75] G. L. C. Souza, M.-T. Lee, I. P. Sanches, P. Rawat, I. Iga, A. S. Santos, L. E. Machado, R. T. Sugohara, L. M. Brescansin e R. R. Lucchese, *Phys. Rev. A* **82**, 012709 (2010).
- [76] M. Vinodkumar, K. N. Joshipura, C. G. Limbachiya, B. K. Antony, *Eur. Phys. J. D* **37**, 67 (2006).
- [77] H. Tanaka, Y. Tachibana e M. Kitajima, *Phys. Rev. A* **59**, 2006 (1999).
- [78] H. Nishmura e H. Tawara, *J. Phys. B* **24**, 363 (1991).
- [79] C. Szmytkowski e S. Kwitnewski, *J. Phys. B* **36**, 2921 (2002).
- [80] H. Nishmura, H. Tawara, *J. Phys. B* **27**, 2063 (1994).
- [81] H. Cho, R. J. Gulley, K. Sunohara, M. Kitajima, L. J. Uhlmann, H. Tanaka, S. J. Buckman, *J. Phys. B* **34**, 1019 (2001).
- [82] H. Kato, M. C. Garcia, T. Asahina, M. Hoshino e *col.*, *Phys. Rev. A* **79**, 062703 (2009).
- [83] I. P. Sanches, R. T. Sugohara, L. Rosani, M.-T. Lee, I. Iga, *J. Phys. B* **41**, 441 (2008).

- [84] F. A. Gianturco, R. R. Lucchese, *J. Chem. Phys.* **108**, 6144 (1998).
- [85] R. J. Gulley, S. L. Lunt, J.-P. Ziesel, D. Field, *J. Phys. B.* **31**, 2735 (1998).
- [86] C. Makochekanwa, O. Sueoka, M. Kimura, *Phys. Rev. A* **68**, 032707 (2003).
- [87] P. Mozejko, G. Kaperski, C. Szmytkowski *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **257**, 309 (1996).
- [88] O. Sueoka, *J. Phys. B* **21**, 631 (1988).
- [89] M. G. P. Homem, “Seções de choque diferenciais absolutas para o espalhamento elástico de elétrons de energias baixas e intermediárias por moléculas poliatômicas”, Tese de Doutorado apresentada ao programa de PPGF-UFSCar (2002).
- [90] S. K. Srivastava, A. Chutjian, S. Trajmar, *J. Chem. Phys.* **63**, 2659 (1975).
- [91] S. Trajmar e D. F. Register, “Experimental techniques for cross-section measurements in Electron-Molecule Collisions”, ed. Shimamura I e Takayanagi K, Plenum Press, New York and London (1984).
- [92] P. W. Atkins, “Physical Chemistry”, quinta edição, Oxford University Press, Oxford, Melbourne, Tokyo (1994).
- [93] P. A. Redhead, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**, 3531 (1995).
- [94] P. R. Bevington, “Propagation Errors: Data Reduction and Analysis for the Physical Science”, McGraw-Hill Book Company, New York (1969).
- [95] R. H. J. Jansen, *J. Phys. B* **9**, 185 (1976).

- [96] A. G. Clark e M. Radojevic, *Atmospheric Environment* **21**, 1115 (1987).
- [97] Y. Zhao, L. Duan, J. Xiang, T. Larssen, C. P. Nielsen e J. Hao, *Environmental Science & Technology* **43**, 8021 (2009).
- [98] R. P. B. Hernandez, Z. Pasti, H. G. de Melo e *col.*, *Corrosion Science* **52**, 826 (2010).
- [99] L. E. Machado, *Comunicação Particular* (2009).
- [100] D. Raj, S. Tomar, *J. Phys. B* **30**, 1989 (1997).
- [101] M. H. F. Bettega, C. Winstead e V. Mckoy, *J. Chem. Phys.* **112**, 8806 (2000).