

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

**ESTUDO TEÓRICO DO ESPALHAMENTO DE
ELÉTRONS POR RADICAIS LIVRES**

Gabriel Luiz Cruz de Souza*

Dissertação apresentada ao programa de
Pós-Graduação em Química da Universidade
Federal de São Carlos como parte dos requisitos
para a obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA
(Área de concentração FÍSICO-QUÍMICA)

Orientador: Prof. Dr. Lee Mu Tao

*bolsista CAPES

São Carlos
Julho, 2007

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

S729et

Souza, Gabriel Luiz Cruz de.

Estudo teórico do espalhamento de elétrons por radicais livres / Gabriel Luiz Cruz de Souza. -- São Carlos : UFSCar, 2008.

72 f.

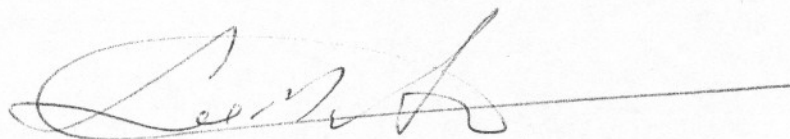
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2007.

1. Química - teoria. 2. Espalhamento (Física). 3. Seções de choque. 4. Colisões Físicas. I. Título.

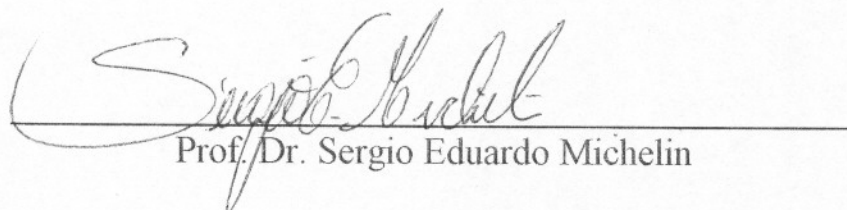
CDD: 541.2 (20^a)

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

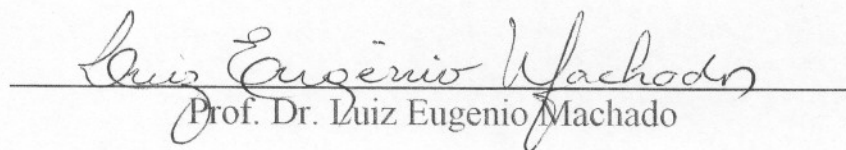
*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de dissertação de mestrado do candidato **Gabriel Luiz Cruz de Souza** realizado em 12 de julho de 2007:*



Prof. Dr. Lee Mu Tao



Prof. Dr. Sergio Eduardo Michelin



Prof. Dr. Luiz Eugenio Machado

A todos os professores que tive.

Agradecimentos

Ao Professor Doutor Lee Mu Tao por ter aceitado me orientar nesse trabalho (mesmo sabendo que isso seria uma tarefa árdua), pela orientação e confiança que me passou durante todo esse período.

Aos Doutores Luiz Eugênio Machado e Sérgio Eduardo Michelin por terem aceitado participar deste momento contribuindo com suas valiosas críticas e sugestões.

Aos Doutores Luiz Carlos Gomide de Freitas e Nerilso Bocchi pelas contribuições durante meu seminário de qualificação.

À Elisângela, que é, sem dúvida alguma, minha melhor companheira de laboratório (dupla dinâmica).

Aos colegas do Laboratório de Espalhamento de Elétrons, Doutora Ione Iga, Ivana, Renato os quais sempre me auxiliaram.

Às secretárias do PPGQ, Cristina, Ariane, Luciani e Carol por toda ajuda.

Aos doutores Adenilson José Chiquito e Fábio Paschoal dos Reis pelo importante auxílio "latexiense" e "workplaciano".

À todos meus amigos do Departamento de Química. Em especial: Avaré, Luizão e Bruno (três vértices restantes do quadrado mágico), 24 (muambeiro) e Lúcio (cocito).

Aos meus pais, Marco e Elizabete, minha avó Amábile (in memorian) e à minha irmã Gisele, por tudo.

À minha namorada Tatiana, por ter compreendido todas as vezes que precisei ficar sozinho para concepção deste trabalho.

À todos professores que tive até hoje (desde o jardim de infância).

Ao maravilhoso time do São Paulo futebol clube de 2005, que só me deu alegrias (diferentemente do atual).

À todos meus amigos da minha querida Presidente Alves.

Aos órgãos financiadores: FAPESP, CNPQ e CAPES.

E principalmete, agradeço a DEUS, pois sem ele nada seria possível.

Sumário

Resumo	iii
Abstract	iv
Lista de Abreviações	v
Introdução	1
1 Descrição Geral dos Processos de Colisão Decorrentes do Espalhamento de Elétrons por Moléculas	4
1.1 Tipos de Colisões	4
1.2 Seções de Choque	7
1.3 Sistemas de Referências e Unidades	8
2 Espalhamento de Partícula por um Potencial Central	9
2.1 Obtenção da Função de Onda Estacionária de Espalhamento	9
2.2 Seções de Choque (Elásticas)	11
2.3 O Teorema Ótico	13
2.4 A Equação de Lippmann-Schwinger	14
3 O Potencial Óptico de Interação Elétron-Molécula	17
3.1 O Método de Canais Acoplados	17
3.2 Expansão em Estados Acoplados	18
3.3 O Potencial Óptico	19
4 O Método Variacional Iterativo de Schwinger (SVIM)	25
4.1 Método Variacional Iterativo de Schwinger (SVIM)	25
4.2 Inclusão do Potencial de Absorção	27
4.3 Complementação com Born	28
4.4 Os Acoplamentos de Spins	29

5	Resultados e Discussão	30
5.1	Resultados Para o Espalhamento de Elétrons por SiF	30
5.1.1	Cálculos das Funções de Onda e Polarizabilidades	30
5.1.2	Cálculos das Seções de Choque Diferenciais Elásticas	32
5.1.3	Seções de Choque Integral e de Transferência de Momento	38
5.1.4	Cálculos das Seções de Choque Total	41
5.1.5	Cálculos das Seções de Choque de Absorção Total	42
5.2	Resultados Para o Espalhamento de Elétrons por SiF_2	43
5.2.1	Cálculos das Funções de Onda e Polarizabilidades	43
5.2.2	Cálculos das Seções de Choque Diferenciais Elásticas	44
5.2.3	Seções de Choque Integrais e de Transferência de Momento	49
5.2.4	Cálculos das Seções de Choque Totais	51
5.2.5	Cálculos das Seções de Choque de Absorção Total	52
	Conclusões	54
	Referências Bibliográficas	54

Resumo

No presente trabalho, realizamos cálculos de seções de choque de espalhamento de elétrons com radicais livres em faixas de energias baixas e intermediárias. Foram calculadas seções de choque diferencial, seções de choque integrais, seções de choque de transferência de momento bem como as seções de choque total e seções de choque de absorção total de espalhamento por radicais SiF e SiF_2 no intervalo de energias incidentes entre 1,0-1000 eV. A dinâmica de interação elétron-molécula é descrita por um potencial óptico complexo composto por contribuições de estático, troca, correlação-polarização e absorção. O método variacional iterativo de Schwinger combinado com a aproximação em ondas distorcidas é aplicado para calcular as amplitudes de espalhamentos. Alguns dos resultados obtidos neste projeto são comparados com outros resultados, teóricos e/ou experimentais disponíveis na literatura.

Abstract

In this present work, we have carried out some calculations of electron-radicals scattering cross sections in the low/intermediate energy range. Differential, integral, momentum transfer, total and total of absorption cross sections were calculated for the electron- SiF/SiF_2 scattering in the energy range between 1,0-1000 eV. The dynamics of electron-molecule interaction is described by a complex optical potential formed by static, exchange, correlation-polarization and absorption contributions. The Schwinger variational iterative method combined with distorted-wave approximation is applied to calculate the scattering amplitudes. Some of the results presented here are compared with the experimental and/or theoretical results available in the literature.

Lista de Termos e Abreviações

FEG.....	gás de elétrons livres (free electron gas)
SB.....	sistema de referência baricêntrico
SL.....	sistema de referência de laboratório
SCD.....	seção de choque diferencial
SCI.....	seção de choque integral
SCT.....	seção de choque total
SCAT.....	seção de choque de absorção total
SCTM.....	seção de choque de transferência de momento
SCIP.....	seção de choque integral parcial
SVIM.....	método variacional iterativo de Schwinger (Schwinger variational iterative method)
DWA.....	aproximação em ondas distorcidas (distorted wave approximation)

Lista de Figuras

1.1	Desenho esquemático de um experimento de colisão	5
2.1	Representação do ângulo $\delta\theta$ e da área dA	13
5.1	SCD para o espalhamento elástico $e^- - SiF$. Linha sólida 2 eV; linha tracejada 3 eV; linha pontilhada 5 eV.	32
5.2	SCD para o espalhamento elástico $e^- - SiF$ para (a) 7,5 eV e (b) 10eV. Linha sólida, resultados obtidos usando o modelo de potencial de absorção modificado; linha tracejada, resultados obtidos usando o modelo de potencial de absorção original; linha pontilhada, resultados obtidos sem a inclusão de potenciais de absorção.	33
5.3	Mesmo da Fig. 5.3, mas para (a) 15 eV e (b) 20 eV	34
5.4	Mesmo da Fig. 5.3, mas para (a) 80 eV e (b) 100 eV	35
5.5	Mesmo da Fig. 5.3, mas para (a) 400 eV e (b) 500 eV	36
5.6	SCI para o espalhamento elástico $e^- - SiF$. Linha sólida resultados obtidos usando o modelo de potencial de absorção modificado; linha tracejada, resultados obtidos usando o modelo de potencial de absorção original; linha pontilhada, resultados obtidos sem a inclusão de potenciais de absorção.	38
5.7	SCIP (singleto). Linha sólida – simetria Σ ; tracejada – simetria Π ; pontilhada – simetria Δ	39
5.8	SCIP (triplete). Linha sólida – simetria Σ ; tracejada – simetria Π ; pontilhada – simetria Δ	39
5.9	SCTM para o espalhamento elástico $e^- - SiF$. Linha sólida resultados obtidos usando o modelo de potencial de absorção modificado; linha tracejada, resultados obtidos usando o modelo de potencial de absorção original; linha pontilhada, resultados obtidos sem a inclusão de potenciais de absorção.	40
5.10	SCT para o espalhamento elástico $e^- - SiF$. Linha sólida, resultados obtidos usando o modelo de potencial de absorção modificado; linha tracejada, resultados obtidos usando o modelo de potencial de absorção original.	41

5.11	SCAT para espalhamento $e^- - SiF$. Linha sólida, resultados obtidos usando o modelo de potencial de absorção modificado; linha tracejada, resultados obtidos usando o modelo de potencial de absorção original; traço-ponto, resultados usando o modelo de Joshipura e col. [50]; linha pontilhada, resultados obtidos usando modelo de Bethe [47]; círculos cheios, dados experimentais da TICS da Ref. [49].	42
5.12	SCD para o espalhamento elástico $e^- - SiF_2$. Linha sólida 1 eV; linha tracejada 3 eV; linha pontilhada 7 eV; traço e ponto 10 eV.	44
5.13	SCD para o espalhamento elástico $e^- - SiF_2$ para (a) 15 eV e (b) 20eV. Linha sólida, resultados obtidos usando o modelo de potencial de absorção modificado; linha tracejada, resultados obtidos usando o modelo de potencial de absorção original; linha pontilhada, resultados obtidos sem a inclusão de potenciais de absorção.	45
5.14	Mesmo da Fig. 5.13, mas para (a) 80 eV e (b) 100 eV.	46
5.15	Mesmo da Fig. 5.13, mas para (a) 400 eV e (b) 500 eV.	47
5.16	(a) SCI (b) SCTM para o espalhamento elástico $e^- - SiF_2$. Linha sólida, modelo de potencial de absorção modificado; linha tracejada, modelo de potencial de absorção original; linha pontilhada, sem a inclusão de potenciais de absorção.	49
5.17	Autofases: linha sólida, simetria a_1 ; linha tracejada, simetria a_2 ; linha pontilhada longa, simetria b_1 ; linha pontilhada curta, simetria b_2	50
5.18	SCT para o espalhamento elástico $e^- - SiF_2$. Linha sólida, resultados obtidos usando o modelo de potencial de absorção modificado; linha tracejada, resultados obtidos usando o modelo de potencial de absorção original.	51
5.19	SCAT para o espalhamento elástico $e^- - SiF_2$. Linha sólida, resultados obtidos usando o modelo de potencial de absorção modificado; linha tracejada, resultados obtidos usando o modelo de potencial de absorção original; traço-ponto, resultados obtidos usando o modelo de Joshipura e col. [50]; linha pontilhada, resultados obtidos usando modelo de Bethe [47]; círculos cheios, dados experimentais da SCIT da Ref. [49].	52

Lista de Tabelas

1.1	Canais do espalhamento inelástico	7
5.1	Funções de base do átomo de Silício	31
5.2	Funções de base do átomo de Flúor	31
5.3	Dados para o radical SiF	31
5.4	Dados para o radical SiF_2	44

Introdução

O espalhamento elétron-átomo ou molécula tem sido objeto de intensa atividade de pesquisa tanto experimental quanto teórica. Essas interações desempenham papéis importantes em muitos processos químicos e físicos. Por exemplo, a compreensão de processos ionosféricos, a projeção e operação de lasers, processos de litografia com plasma, descargas de gás, processos de fotoionização e outros exemplos de plasmas de não equilíbrio. Todos estes processos necessitam do entendimento da dinâmica de colisão de elétrons com sistemas atômicos, moleculares e iônicos. Em particular, são requeridas as diversas seções de choque de espalhamento de elétrons [1, 2] por estas espécies.

O interesse na interação entre elétrons e radicais altamente reativos, tais como CF_x , SiF_x , ($x = 1, 2, 3$), etc., tem crescido recentemente, devido a importância no desenvolvimento de semicondutores por plasmas [3]. É bem conhecido que o ambiente dos plasmas é composto por muitas espécies, como elétrons, moléculas (em seus estados fundamental e excitados), radicais neutros, íons, dentre outros. É sabido que conhecimento das seções de choque para interação do elétron com esses constituintes é muito importante para a determinação das propriedades do plasma, sendo então muito útil para a modelagem do plasma [4].

O modelamento e simulação computacional exigem conhecimentos de diversas seções de choque da interação de elétrons com átomos, moléculas e também com radicais livres formados [7]. Devido a essas aplicações, o interesse pelos estudos teóricos de interação elétron-radicais tem aumentado rapidamente impulsionado principalmente pelos novos desenvolvimentos de métodos teóricos e computacionais de interações de elétrons

com moléculas.

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 ou alguns 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.

Os radicais livres são espécies de muito interesse científico, contudo, com relativa escassez de dados reportados na literatura, principalmente no que diz respeito a medidas de seções de choque. Alguns radicais muito importantes como oxigênio (O_2), óxido nítrico (NO) e outros, de natureza relativamente estável, a ponto de permitirem sua manipulação em experimentos de espalhamento, possuem uma quantidade razoável de resultados tanto teóricos quanto experimentais bastante concordantes entre si [5, 6]. Contudo, os radicais em estudo nesse trabalho, cuja produção de feixes estáveis é praticamente impraticável, só podem ter suas seções de choque obtidas a partir de cálculos teóricos.

As nossas atenções também estão voltadas para interações de elétrons com séries de moléculas importantes para fabricação de dispositivos semicondutores [8].

Nesse trabalho foram estudados os espalhamentos de elétrons por dois radicais livres, instáveis em condições normais de temperatura e pressão, embora altamente presentes em processos químico-tecnológicos. São eles, a fluoro-sililidina (SiF) e a difluoro-sililidina (SiF_2). Esse estudo visou obter as diversas seções de choque elásticas (diferenciais e integrais), bem como a seção de choque total e seção de choque de absorção total, para o espalhamento de elétrons com energias incidentes compreendidas na faixa de 1,0 a 1000,0 eV. Sendo para isso, utilizado o Método Variacional Iterativo de Schwinger (SVIM), combinado com a aproximação de ondas distorcidas (DWA), tendo em vista seus bons re-

sultados, quando aplicado a sistemas moleculares [9, 10], inclusive moléculas de "camada aberta", semelhantes á uma das espécies de interesse desse trabalho.

Capítulo 1

Descrição Geral dos Processos de Colisão Decorrentes do Espalhamento de Elétrons por Moléculas

Nesse capítulo apresentaremos uma descrição simples dos processos de colisões quânticas.

Primeiramente classificaremos os vários tipos de colisões e posteriormente, procuraremos explicitar os conceitos de canais de interações e definição de seções de choque. Fechando o capítulo, trataremos dos sistemas de referência e unidades [11].

1.1 Tipos de Colisões

Consideremos um experimento de colisões que está ilustrado na figura 1.1.

Um feixe de partículas A, bem colimadas e quase monoenergéticas, é incidido no alvo. O feixe incidente não deve ser nem muito intenso para que não haja interações entre as partículas nem muito fraco para que se possa observar um número razoável de “eventos” durante o experimento.

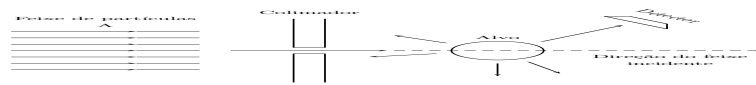


Figura 1.1: Desenho esquemático de um experimento de colisão

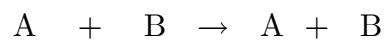
O alvo consiste de uma amostra macroscópica contendo um grande número de espalhadores B. No entanto, considera-se apenas a colisão entre uma partícula incidente A e um espalhador B do alvo de cada vez.

Após a colisão, algumas ou todas as partículas espalhadas (que ainda podem ser ou não A) são registradas por detectores localizados a distâncias macroscópicas.

Durante um experimento de colisão vários processos de espalhamento podem ocorrer.

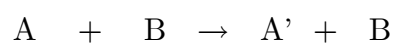
- Espalhamento Elástico

No espalhamento elástico as partículas A e B sofrem a colisão sem qualquer mudança em suas estruturas internas:

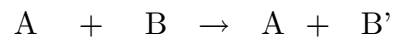


- Espalhamento Inelástico

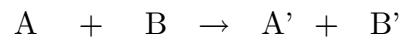
Nesse tipo de espalhamento, as partículas A e B sofrem uma mudança em seus estados quânticos devido à colisão:



ou



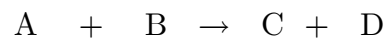
ou ainda



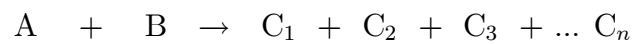
onde A' e B' são os novos estados de A e B respectivamente.

- Espalhamento Reacional

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



ou então,



- Canais

Um canal é um determinado modo de interação de um sistema composto ($A + B$) durante a colisão. É caracterizado pelo número e natureza das partículas que o sistema apresenta após a interação.

Dentro da interação de um único par projeto-alvo, pode se ter à ocorrência simultânea de vários tipos de canais de espalhamento. Tomando como exemplo, considerando apenas o processo inelástico, têm-se:

Estado Inicial	→	Estado Final	Canais Possíveis
$e^- + A$	→	$e^- + A^*$	Excitação Vibracional, Rotacional e Eletrônicas.

Tabela 1.1: Canais do espalhamento inelástico

Com a tabela 1.1 pode-se exemplificar a ocorrência de um número muito grande de canais de espalhamento considerando apenas os processos de excitação molecular por impacto de elétrons. Isto implica que, para que se possa estudar um sistema elétron-molécula, de forma completa, seria necessário o envolvimento de todos 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.

Um canal é denominado aberto se a colisão correspondente satisfaz as leis de conservação (energia, carga, etc.). Não satisfazendo as leis de conservação, o canal de espalhamento é chamado de canal fechado.

1.2 Seções de Choque

Quando se realiza um experimento de colisões, usualmente os resultados são expressos em termos de quantidades características denominadas seções de choque (σ), que de acordo com Joachain (1975) [11], pode-se definir 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:

$$\sigma_{int}^{elás} = \frac{N_A^{elás}}{\phi_A \eta_B}, \quad (1.1)$$

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

partículas incidentes A sobre o alvo B presentes na região de interação e η_B é o número de espalhadores B [11]. σ 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 Sistemas de Referências e Unidades

Basicamente são utilizados dois sistemas de referência no estudo de espalhamento de elétrons por moléculas. São eles o sistema de laboratório (SL) e o sistema baricêntrico (SB) ou de centro de massa (CM) [11].

A adoção de um sistema de referência adequado é de suma importância para na análise de um sistema dinâmico envolvendo várias partículas.

O sistema de laboratório (como seu próprio nome sugere) é o mais adotado para se determinar medidas de seções de choque empiricamente. Nesse sistema de referência, o alvo é considerado em repouso antes da colisão e a direção do feixe de elétrons é coincidente com o eixo z do sistema. Entretanto, para a análise teórica do problema de espalhamento, o sistema de centro de massa, no qual o centro de massa do sistema elétron-alvo é considerado em repouso, é mais útil devido à possibilidade de se poder ignorar os três graus de liberdade associados ao movimento do centro de massa do sistema.

Para efeito de comparação entre dados experimentais e resultados teóricos de seções de choque é realizada uma manipulação algébrica [12].

Capítulo 2

Espalhamento de Partícula por um Potencial Central

Esse capítulo tem como objetivo estudar o problema do espalhamento elétron-molécula, considerando que o mesmo pode ser reduzido ao problema do espalhamento de um elétron por um campo de potencial. Sendo assim, a problemática em questão se torna equivalente a uma colisão entre duas partículas sem estrutura [13].

Também serão definidas seções de choque para o espalhamento por um potencial.

2.1 Obtenção da Função de Onda Estacionária de Espalhamento

Como uma primeira abordagem, consideremos que o problema do 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, sendo r a coordenada espacial medida com respeito à origem das coordenadas. A equação não relativística de Schrödinger:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t}. \quad (2.1)$$

Efetuada uma simples separação de variáveis na eq.(2.1), obtemos a equação não relativística de Schrödinger independente do tempo.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] F(\vec{r}) = EF(\vec{r}). \quad (2.2)$$

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 $E = k^2 \hbar^2$, podemos reescrever a eq.(2.2), em unidade atômica, como:

$$[\nabla_r^2 + k^2 - U(r)] F(\vec{r}) = 0, \quad (2.3)$$

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

A eq.(2.3) é uma equação diferencial não homogênea. Isso nos leva a pensar que a solução para $F(\vec{r})$, nesta equação, seja algo do tipo:

$$F(\vec{r}) = \phi^o(\vec{r}) + \phi^p(\vec{r}), \quad (2.4)$$

onde $\phi^o(\vec{r})$ e $\phi^p(\vec{r})$ são as soluções das partes homogênea e não homogênea, respectivamente, da eq.(2.3).

Da solução da parte homogênea da eq.(2.3), temos:

$$\phi_{\vec{k}_i}^o(\vec{r}) = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}. \quad (2.5)$$

Quando $V(r) = 0$, o comportamento que o elétron incidente descreve é o de uma onda sem qualquer tipo de perturbação, ou seja, uma onda plana, eq.(2.5), que se propaga na direção do vetor de onda \vec{k}_i .

Com a presença de $V(r)$, a função de onda $F(\vec{r})$ desvia da função não perturbada $\phi_{\vec{k}_i}^o(\vec{r})$. Para esse caso, é necessária a resolução da parte não homogênea da eq.(2.3).

Para se encontrar uma solução para a parte não homogênea da eq.(2.3), é preciso efetuar o estudo das condições de contorno do sistema. Sendo assim, podemos chegar a:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \phi^p(\vec{r}) = C \frac{e^{ikr}}{r} f(\theta, \varphi), \quad (2.6)$$

sendo $f(\theta, \varphi)$ a amplitude de espalhamento correspondente ao espalhamento na direção definida pelos ângulos polares θ e φ e C uma constante de normalização independente de r .

Substituindo as soluções encontradas para a parte homogênea, eq.(2.5), e não homogênea, eq.(2.6), da equação de espalhamento, eq.(2.3), na eq.(2.4), temos:

$$F(\vec{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\rightarrow} A \left[e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + \frac{e^{ikr}}{r} f(\theta, \varphi) \right], \quad (2.7)$$

onde A é uma constante de normalização independente de r . A eq.(2.7) é uma solução assintótica, para obtenção de $F(\vec{r})$, da eq.(2.3) e descreve muito bem a física envolvida em um problema de espalhamento de elétrons por um campo de potencial.

2.2 Seções de Choque (Elásticas)

Aplicando-se a definição geral da seção de choque diferencial, eq.(1.2), descrita anteriormente na seção 1.3, ao caso simples do espalhamento por potencial, quando o fluxo emergente de partículas espalhadas atravessa uma superfície esférica $r^2 d\Omega$ (com $r \mapsto \infty$), encontra-se que a seção de choque diferencial de um certo tipo de evento é definida como [14]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\frac{\text{fluxo espalhado}}{\text{unidade ângulo}}}{\frac{\text{fluxo incidente}}{\text{unidade área}}}. \quad (2.8)$$

Com o uso da densidade de probabilidade de corrente [11] associada à equação de Schrödinger, eq.(2.2), pode-se definir fluxo como sendo:

$$\vec{j} = \frac{1}{2i} \left[\psi^* \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \psi^* \right]. \quad (2.9)$$

O fluxo total é composto por três componentes:

$$\vec{j} = \vec{j}_{inc} + \vec{j}_{esp} + \vec{j}_{int}, \quad (2.10)$$

sendo que, \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 eq.(2.7) e do fato de que $\hbar k = \frac{h}{2\pi} \frac{2\pi}{\lambda} = p = mv$, pode-se obter o fluxo de partículas incidentes $(\vec{j}_{inc} \cdot \hat{r})$ na direção r , que atravessam uma área $d\vec{S}$ em uma direção especificada por θ e φ ,

$$\vec{j}_{inc} \cdot \hat{r} = \text{Re}(A^* Av), \quad (2.11)$$

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

$$\vec{j}_{esp} \cdot \hat{r} = \text{Re}\left(A^* Av |f(\theta, \varphi)|^2 \frac{1}{r^2}\right), \quad (2.12)$$

onde A e A^* são, respectivamente, constante de normalização e seu complexo conjugado.

Com a eq.(2.12) é possível se encontrar o número de partículas espalhadas (N_{esp}),

$$dN_{esp} = \text{Re}(A^* Av |f(\theta, \varphi)|^2) d\Omega, \quad (2.13)$$

dividindo-se o número de partículas espalhadas, (dN_{esp}), eq.(2.13), pelo fluxo incidente, eq.(2.11), por unidade de tempo, obtém-se a seção de choque diferencial (SCD),

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

A seção de choque integral (SCI) é obtida integrando-se a seção de choque diferencial, eq.(2.14), sobre todos os ângulos de espalhamento,

$$\sigma = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi |f(\theta, \varphi)|^2 \text{sen}\theta d\theta. \quad (2.15)$$

Outra seção de choque que pode ser obtida através da seção de choque diferencial elástica, eq.(2.14), é a seção de choque de transferência de momento (SCTM), que pode é definida como:

$$\sigma_{TM} = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) (1 - \cos\theta) \text{sen}\theta d\theta d\varphi. \quad (2.16)$$

2.3 O Teorema Ótico

No espalhamento de elétrons por um campo de potencial, para qualquer $\theta \neq 0$, a componente do fluxo de interferência é nula. Sendo assim, é necessário estudar o fluxo de interferência unicamente para $\theta = 0$.

Consideremos a figura ilustrada [11] abaixo:



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

Tomando a expressão do termo do fluxo de interferência radial:

$$\vec{j}_{int} \cdot \hat{r} = A^* A \frac{\hbar k}{m} \left[f(\theta, \varphi) \frac{e^{ikr(1-\cos\theta)}}{r} + f^*(\theta, \varphi) \frac{e^{-ikr(1-\cos\theta)}}{r} \right], \quad (2.17)$$

integrando-se a eq.(2.17) para um $\delta\theta$ muito próximo a $\theta = 0$,

$$\vec{j}_{int} \cdot \hat{r} = -4\pi A^* A \frac{\hbar}{m} \text{Im} f(\theta = 0), \quad (2.18)$$

mas como,

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0, \quad (2.19)$$

ou seja, o fluxo total é igual a zero, temos que:

$$\vec{j} = \vec{j}_{inc} + \vec{j}_{esp} + \vec{j}_{int} = 0. \quad (2.20)$$

Assim,

$$r^2 \int \vec{j}_{int} \cdot \hat{r} d\Omega + r^2 \int \vec{j}_{esp} \cdot \hat{r} d\Omega + r^2 \int \vec{j}_{inc} \cdot \hat{r} d\Omega = 0. \quad (2.21)$$

Utilizando-se do fato de que a parte referente ao fluxo incidente é nula para $\theta = 0$, e também fazendo uso da eq.(2.14), temos:

$$k \int \frac{d\sigma}{d\Omega} = 4\pi \operatorname{Im} f(\theta = 0), \quad (2.22)$$

reescrevendo obtemos,

$$\sigma_{tot} = \frac{4\pi}{k} \operatorname{Im} f_{el}(\theta = 0), \quad (2.23)$$

onde $f_{el}(\theta = 0)$ é a amplitude de espalhamento elástica em $\theta = 0$.

A eq.(2.23) é chamada de teorema ótico, ou ainda relação de Bohr-Peierls-Placzek [11]. Esta é uma equação muito importante para o estudo das seções de choque, pois através dela é possível o cálculo da seção de choque total (SCT), utilizando-se somente o valor da amplitude de espalhamento elástica para o ângulo $\theta = 0$.

2.4 A Equação de Lippmann-Schwinger

A equação de Schrödinger para o espalhamento elástico, eq.(2.3), que descreve o movimento do elétron em um campo de potencial, pode ser reescrita na sua forma integral, conhecida como equação de Lippmann-Schwinger [11, 15]:

$$F_{\vec{k}_i}^{\rightarrow}(\vec{r}) = \phi_{\vec{k}_i}^o + \int G_o(\vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') F_{\vec{k}_i}^{\rightarrow}(\vec{r}') d\vec{r}', \quad (2.24)$$

onde $\phi_{\vec{k}_i}^o(\vec{r})$ é uma onda plana incidente, eq.(2.5), com vetor de onda \vec{k}_i , solução da equação homogênea de espalhamento, a equação de onda da partícula livre,

$$[\nabla_r^2 + k^2] \phi_{\vec{k}_i}^o(\vec{r}) = 0. \quad (2.25)$$

E $G_o(\vec{r}, \vec{r}')$ é a função de Green [16, 17] da partícula livre, tal que:

$$[\nabla_r^2 + k^2] G_o(\vec{r}, \vec{r}') = \delta(r, r'), \quad (2.26)$$

sendo $\delta(r, r')$ a função delta de Dirac.

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

$$G_o(\vec{r}, \vec{r}') = -(2\pi)^{-3} \int \frac{e^{i\vec{k}'(\vec{r}-\vec{r}')}}{k'^2 - k^2} d\vec{k}'. \quad (2.27)$$

A definição de $G_o(\vec{r}, \vec{r}')$ 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 $F_{\vec{k}_i}^{\pm}(\vec{r})$, eq.(2.7), e encontram-se duas funções de Green satisfazendo o problema [11, 18],

$$G_o^{\pm}(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{\pm ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|}. \quad (2.28)$$

Utilizando a eq.(2.28) podem-se obter as equações de Lippmann-Schwinger, as quais já incorporam as condições assintóticas sobre $F_{\vec{k}_i}^{\pm}(\vec{r})$, eq.(2.7),

$$F_{\vec{k}_i}^{\pm}(\vec{r}) = \phi_{\vec{k}_i}^{\pm}(\vec{r}) + \int G_o^{\pm}(\vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') F_{\vec{k}_i}^{\pm}(\vec{r}') d\vec{r}', \quad (2.29)$$

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 eqs.(2.29) e (2.7), a representação integral da amplitude de espalhamento pode ser obtida como [11, 18]:

$$f = -2\pi^2 \left\langle \phi_{\vec{k}_f}^{\pm} \left| U \right| F_{\vec{k}_i}^{\pm} \right\rangle = -2\pi^2 T_{fi}, \quad (2.30)$$

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

$$T_{fi} = \left\langle \phi_{\vec{k}_f}^{\pm} \left| U \right| F_{\vec{k}_i}^{\pm} \right\rangle, \quad (2.31)$$

ou

$$T_{fi} = \left\langle F_{\vec{k}_f}^{\pm} \left| U \right| \phi_{\vec{k}_i}^{\pm} \right\rangle. \quad (2.32)$$

Desta maneira, podemos reescrever a seção de choque diferencial elástica

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{i \rightarrow f} = 4\pi^4 |T_{fi}|^2. \quad (2.33)$$

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

Capítulo 3

O Potencial Óptico de Interação Elétron-Molécula

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

3.1 O Método de Canais Acoplados

No estudo da colisão de elétrons por moléculas, para se resolver a equação estacionária de Schrödinger, eq.(2.2), surgem três complicações tornando o problema bem mais difícil do que o espalhamento de um elétron por um potencial estático central [18]:

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

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

3.2 Expansão em Estados Acoplados

Uma alternativa para se resolver à equação de espalhamento, eq.(2.2), é utilizar a expansão em estados acoplados (close-coupling), que consiste em expandir a função $\psi(\vec{r}, \vec{r}_m, \vec{R}_m)$ em termos de um conjunto completo de estados não perturbados do alvo isolado $\psi_m^n(\vec{r}_m, \vec{R}_m)$, autofunções da hamiltoniana molecular, eq.(2.2), que são obtidas resolvendo separadamente o problema molecular [19, 20, 21]:

$$H_{mol}\psi_m^n(\vec{r}_m, \vec{R}_m) = E_m^n\psi_m^n(\vec{r}_m, \vec{R}_m). \quad (3.1)$$

onde n representa o número de canais de espalhamento, $\vec{r}_m = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N)$ são as coordenadas nos N elétrons do alvo 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:

$$\psi(\vec{r}_m, \vec{R}_m) = A \sum_n F_n(\vec{r}) \psi_m^n(\vec{r}_m, \vec{R}_m), \quad (3.2)$$

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.

Substituindo a expansão, eq.(3.2), na eq.(2.2) com o uso da eq.(3.1) e de $E = \frac{k_n^2}{2} + E_m^n$, chegamos a um conjunto de equações acopladas para as funções de um elétron $F_n(\vec{r})$, reduzindo o problema de $N + 1$ elétrons, eq.(2.2), ao problema de um

elétron:

$$[\nabla^2 + k_n^2] F_n(\vec{r}) = 2 \sum_{n'} V_{nn'}(\vec{r}) F_{n'}(\vec{r}), \quad (3.3)$$

onde $V_{nn'}(\vec{r})$ é a matriz do potencial de interação.

3.3 O Potencial Óptico

Para calcularmos as seções de choque, ou equivalentemente a matriz T , eq.(2.33), que é grandeza física de interesse nessa dissertação, devemos construir um potencial de interação que descreva adequadamente as dinâmicas da colisão elétron-molécula.

Apesar da eq.(3.3) 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 eq.(3.3 de canais acoplados pode ser tratada por um modelo de potencial efetivo [27]. Pesquisas recentes [22, 23, 24, 25, 26], têm mostrado que o cálculo das seções de choque utilizando potenciais efetivos, conhecidos como potenciais óticos, tem gerado bons resultados para descrever o espalhamento elástico.

Desta forma a eq.(3.3) pode ser reescrita como:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_r^2 + V_{int} \right] F_n(\vec{r}) = E F_n(\vec{r}), \quad (3.4)$$

sendo V_{int} um potencial óptico complexo da forma

$$V_{int}(\vec{r}) = V_{SEP}(\vec{r}) + iV_{ab}(\vec{r}), \quad (3.5)$$

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

$$V_{SEP} = V_{est} + V_{tro} + V_{cp}, \quad (3.6)$$

e V_{ab} é potencial de absorção.

A primeira parte do potencial V_{SEP} , 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:

$$V_{est}(\vec{r}) = \left\langle \phi_m^o(\vec{r}_m, \vec{R}_m) \left| - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{R}_\alpha|} + \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_i|} \right| \phi_m^o(\vec{r}_m, \vec{R}_m) \right\rangle. \quad (3.7)$$

A eq.(3.7) 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}_α sendo $\vec{R}_m \equiv (\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_\alpha, \dots, \vec{R}_M)$.

A segunda parte do potencial, chamada de potencial de troca, reflete a necessidade de se levar em conta a indistinguibilidade dos elétrons do sistema (elétrons do contínuo e elétrons do alvo). Assim potencial de troca do sistema, atuando na função do elétron do espalhamento, comporta-se da forma [29]:

$$V_{tro}(\vec{r}) = \left\langle \phi_m^o(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_m) F(\vec{r}_{N+1}) \left| \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_i|} \right| \phi_m^o(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N-1}, \vec{r}_{N+1}, \vec{R}_m) F(\vec{r}_N) \right\rangle. \quad (3.8)$$

Em nossos cálculos, os potenciais V_{est} e V_{tro} são obtidos exatamente a partir da função de onda que descreve o estado fundamental da molécula do alvo, obtida via método Hartree-Fock (HF).

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. Nesse trabalho utilizamos um potencial modelo de parâmetros livres [30] 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 (V_{co}) local é uma função direta da densidade de carga molecular $\rho(\vec{r})$ e da energia de correlação, sendo calculado para vários intervalos e expresso em termos da variável de densidade r_s [30],

$$r_s(\vec{r}) = \left(\frac{3}{4\pi\rho(\vec{r})} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (3.9)$$

Em unidades atômicas o potencial é dado por:

$$V_{co}(\vec{r}) = \begin{cases} 0,0311 \ln r_s - 0,0584 + 0,00133r_s \ln r_s - 0,0084r_s, & r_s < 1 \\ \frac{\gamma \left(1 + \frac{7}{6}\beta_1 r_s^{\frac{1}{2}} + \frac{4}{3}\beta_2 r_s \right)}{\left(1 + \beta_1 r_s^{\frac{1}{2}} + \beta_2 r_s \right)}, & r_s \geq 1 \end{cases}, \quad (3.10)$$

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

$$V_{co}(\vec{r}) = \sum_{\lambda} V_{\lambda}^{co}(r) P_{\lambda}(\cos \theta). \quad (3.11)$$

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

$$V_{po}(\vec{r}) = -\frac{1}{2} \left(\frac{\alpha_o}{r^4} + \frac{\alpha_2}{r^4} P_2(\cos \theta) \right), \quad (3.12)$$

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

Para energias nas faixas intermediária e alta de energia, é sabido que a seção de choque diferencial se afasta dos dados experimentais devido a existência dos efeitos de absorção [28]. O tratamento *ab initio* desses efeitos é muito difícil, sendo assim, é utilizado um potencial de absorção V_{ab} semi-empírico, uma versão modificada da versão 3 do modelo de espalhamento quase livre (QSFM), obtido por Staszewska et al [31, 32], além de um modelo de potencial proposto por nosso grupo [33].

O modelo de espalhamento quasi-free (QFSM) é dado por (em unidades atômicas; $\hbar = m = e = 1$):

$$V_{ab} = -\rho(\vec{r}) \left(\frac{T_L}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{8\pi}{5k^2} k_F^3\right) H(\alpha + \beta - k_F^2) (A + B + C), \quad (3.13)$$

onde,

$$T_L = k^2 - V_{SEP}, \quad (3.14)$$

$$A = \frac{5k_F^3}{(\alpha - k_F^2)}, \quad (3.15)$$

$$B = -\frac{k_F^3 [5(k^2 - \beta) + 2k_F^2]}{(k^2 - \beta)^2}, \quad (3.16)$$

$$C = 2H(\alpha + \beta - k^2) \frac{(\alpha + \beta - k^2)^{\frac{5}{2}}}{(k^2 - \beta)}, \quad (3.17)$$

onde 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. [31, 32],

$$\alpha(\vec{r}, E) = k_F^2 + 2(2\Delta - I) - V_{SEP}, \quad (3.18)$$

e

$$\beta(\vec{r}, E) = k_F^2 + 2(I - \Delta) - V_{SEP}. \quad (3.19)$$

Em princípio, um modelo de potencial ideal deveria simular realisticamente a interação dinâmica da colisão de elétrons com moléculas. Como consequência, poderíamos esperar que as seções de choque diferencial (SCD), integral (SCI) e transferência de momento (SCTM), bem como as seções de choque grand-total (SCT) e absorção total (SCAT) para colisão elétron-molécula que fossem calculadas com tal potencial originassem resultados confiáveis. Na prática, representar a complexa dinâmica de colisão entre elétron-átomo

(é-molécula) por um modelo de potencial simples não é uma tarefa fácil. Em vários estudos anteriores [22, 23], foi demonstrado que a utilização de QFSM consegue produzir resultados de SCD, SCI e SCTM para espalhamento elástico de elétrons por moléculas com boa concordância com os resultados experimentais. No entanto, a aplicação do referido modelo de potencial de absorção sistematicamente subestima a SCT e SCTA, principalmente nas energias acima de 300eV.

Em nossa opinião, a física envolvida nas interações dinâmicas é razoavelmente bem representada no formalismo do QFSM [31, 32]. Entretanto, no QFSM, o alvo é descrito como um gás de elétrons livres e, portanto, a interação elétron-elétron foi completamente desprezada. A falta desta interação inter-eletrônica pode ser a principal falha no QFSM na descrição da dinâmica da interação da colisão. Recentemente, nosso grupo introduziu uma modificação no QFSM, [33], para corrigir a interação eletrônica. Em nossa concepção, esta interação foi subestimada em regiões da baixa densidade eletrônica e superestimada nas regiões de alta densidade. Para corrigir esta deficiência um fator de escala, que é dependente apenas da energia incidente e da densidade eletrônica do alvo, foi introduzido. Em nossa modificação, as equações (3.18) e (3.19) são mantidas. Este potencial é multiplicado por um fator de escala adimensional muito simples, dado como

$$SF = 1,0 + Mkr_s - \frac{N}{kr_s}. \quad (3.20)$$

Os segundo e terceiro termos à direita na equação (3.20) 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 (3.20) não é o único. Outras formas de funções com características qualitativas parecidas também podem ser testadas. Para fazer este fator fisicamente completo, M e N não podem depender nem do alvo nem da energia incidente. Observamos que para uma variedade de alvos atômicos e moleculares, a concordância das nossas SCT e SCAT calculadas com os dados experimentais pode ser significativamente melhorada se tomarmos $M = 0,12$ e $N = 2,2$. Esses valores foram obtidos através de ajustes da SCAT calculada para o

N_2 com 500eV para ter a melhor aproximação com os dados experimentais da seção de choque de ionização total (SCIT).

Capítulo 4

O Método Variacional Iterativo de Schwinger (SVIM)

Devido à complexidade da interação elétron-molécula, vários métodos têm sido desenvolvidos para a resolução da equação de Schrödinger para o espalhamento. Esse capítulo aborda o método computacional de cálculo utilizado nessa dissertação para a obtenção das seções de choque de interesse.

4.1 Método Variacional Iterativo de Schwinger (SVIM)

Muitos métodos têm sido desenvolvidos para resolver a equação do espalhamento na forma diferencial ou na forma integral. Utilizamos neste trabalho o poderoso método de cálculo baseado no princípio variacional, o método variacional iterativo de Schwinger (SVIM), aplicado sobre as equações integrais do espalhamento, as equações de Lippmann-Schwinger, eq (2.24) [13, 34]. O SVIM foi derivado por McKoy e colaboradores [35, 36], e inicialmente idealizado para determinar funções de onda de um elétron do contínuo sob a influência de um campo de potencial estático-troca de uma molécula linear neutra ou íon molecular positivo. Posteriormente, o SVIM foi estendido para o espalhamento elástico de elétrons e a fotoionização de moléculas que apresentam simetria C_{2v} [37].

A fim de se aproveitar a simetria do alvo, a função de onda do espalhamento pode ser expandida em ondas parciais por:

$$F_{\vec{k}}^{(+)}(\vec{r}) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{p,\mu,l,h} \frac{i^\ell}{k} \psi_{klh}^{(+)\mu}(\vec{r}) \chi_{klh}^{p\mu}(\hat{k}), \quad (4.1)$$

onde $F_{\vec{k}}^{(+)}(\vec{r})$ é a função tentativa para o método iterativo, $\chi_{klh}^{p\mu}(\hat{k})$ são as funções harmônicas esféricas generalizadas.

Calculando a função de onda na forma de onda-parcial nos permite tratar analiticamente a dependência do espalhamento com a orientação do alvo.

A equação de Lippmann-Schwinger, eq.(2.24), em ondas parciais fica:

$$F_{klh}^{(+)\mu}(\vec{r}) = \phi_{klh}^{(+)\mu}(\vec{r}) + \langle \vec{r} | G_o^{(+)} U | F_{klh}^{(+)\mu} \rangle, \quad (4.2)$$

mas, ao invés de achar a solução do espalhamento diretamente, pode-se, de forma equivalente, obter a resolução da matriz T :

$$T = U + U G_o^{(+)} T. \quad (4.3)$$

Utilizando-se da identidade $T_{klh}^{p\mu} |\phi\rangle = U |F_{klh}^{p\mu}\rangle$ e da equação de Lippmann-Schwinger em ondas parciais, eq.(4.2), obtêm-se:

$$F_{klh}^{(+)\mu}(\vec{r}) = \langle \vec{r} | 1 + G_o^{(+)} T | \phi_{klh}^{(+)\mu} \rangle. \quad (4.4)$$

O método iterativo aproxima o potencial de curto alcance por um potencial separável da forma:

$$\langle \vec{r} | U^{S_0} | \vec{r}' \rangle = \sum_{\alpha_i \alpha_j \in R} \langle \vec{r} | U | \alpha_i \rangle [U^{-1}]_{ij} \langle \alpha_j | U | \vec{r}' \rangle, \quad (4.5)$$

onde R são alguns conjuntos para expansão das funções e $[U^{-1}]_{ij}$ é a matriz inversa de $[U]_{ij}$.

O método vai criando conjuntos de soluções das expansões da eq.(4.5) até a obtenção de um conjunto:

$$S_n = \left\{ F_{kl_1 h_1}^{(+)\rho\mu r}(\vec{r}), F_{kl_2 h_2}^{(+)\rho\mu}(\vec{r}), \dots, F_{kl_{\max} h_{\max}}^{(+)\rho\mu}(\vec{r}) \right\}, \quad (4.6)$$

onde,

$$F_{kl_{\max} h_{\max}}^{(+)\rho\mu}(\vec{r}) = \phi_{klh}^{(+)\rho\mu}(\vec{r}) + \langle \vec{r} | G^{(+)} T^{S_n} | \phi_{klh}^{(+)\rho\mu} \rangle, \quad (4.7)$$

e também,

$$\langle \vec{r} | T^{S_n} | \vec{r}' \rangle = \sum \langle \vec{r} | U | \chi_i \rangle [D^{-1}]_{ij} \langle \chi_j | U | \vec{r}' \rangle, \quad (4.8)$$

sendo que T^{S_n} é a matriz T obtida da última expansão da eq.(4.5), ou seja, a matriz T convergida e D_{ij} são os elementos de matriz $D_{ij} = \langle \alpha_i | U - UG_0U | \alpha_j \rangle$.

4.2 Inclusão do Potencial de Absorção

O método variacional iterativo de Schwinger resolve a equação de Lippmann-Schwinger, eq.(2.24), apenas para o espalhamento elástico é-molécula considerando assim apenas a parte real do potencial ótico. Sendo assim, para se completar a matriz T com a parte correspondente aos processos não-elásticos, se faz necessária à utilização do potencial de absorção descrito anteriormente, eqs.(3.13-3.20). Para tal fim, é utilizado um formalismo denominado “two-potential” [38] que separa o potencial em duas partes onde uma das partes entra como um termo de perturbação por ser considerada de contribuição muito pequena quando em relação à primeira.

Com isso, a parte relativa à absorção da matriz T é calculada usando a aproximação em ondas distorcidas [39, 40, 41]:

$$T_{ab} = \left\langle F_{\vec{k}_f}^{\rightarrow} \left| V_{ab} \right| F_{\vec{k}_i}^{\rightarrow} \right\rangle. \quad (4.9)$$

4.3 Complementação com Born

Para a obtenção das seções de choque de espalhamento de elétrons por moléculas em fase gasosa, o tratamento teórico geralmente empregado é a aproximação dos núcleos fixos seguida dos cálculos das médias orientacionais. Entretanto, para espalhamento de elétrons por alvos que possuam momentos dipolares, a expansão em ondas parciais da função de onda do contínuo converge muito lentamente e ainda, a interação de elétrons com um dipolo fixo no espaço leva a divergência das SCD sob o ângulo zero de espalhamento, conseqüentemente as seções de choque integrais e totais divergem para quaisquer energias do elétron incidente.

Para evitar o comportamento divergente das SCD na direção do elétron incidente, a dinâmica da rotação nuclear é tratada explicitamente. Isso acontece quando o grau de liberdade rotacional do alvo é incluído nos cálculos.

A amplitude de espalhamento rotacional é expressa como [22, 42]:

$$f_{jm_j \leftarrow j_o m_{j_o}} = \langle jm_j | f | j_o m_{j_o} \rangle, \quad (4.10)$$

sendo (j_o, m_{j_o}) e (j, m_j) os números quânticos rotacionais dos estados rotacionais inicial e final, respectivamente, f a amplitude de espalhamento no sistema de laboratório (SL). Usando a aproximação do rotor rígido, a função de onda para um dado $|jm_j\rangle$ é:

$$|jm_j\rangle = \sqrt{\frac{(2j+1)}{8\pi^2}} D_{m_j o}^j(\hat{R}), \quad (4.11)$$

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

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

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{(j \leftarrow j_o)} = \frac{k_f}{k_o} \frac{1}{(2j_o+1)} \sum_{m_j m_{j_o}} |f_{jm_j \leftarrow j_o m_{j_o}}|^2, \quad (4.12)$$

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

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

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = \sum_{j=0} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{(j \leftarrow j_0)}. \quad (4.13)$$

A complementação com Born é utilizada para representar os componentes de ondas parciais mais elevados na amplitude de espalhamento. Assim, com a intenção de melhorar a convergência na expansão das funções de onda do espalhamento, o MVSI completado com Born combina o MVSI com a primeira aproximação de Born, onde a amplitude de espalhamento é dada por:

$$f = f_B + \sum_{l'm'}^{l_{máx}, m_{máx}} (f_{l'm'} - f_{l'm'}^{Born}), \quad (4.14)$$

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

4.4 Os Acoplamentos de Spins

Como um dos radicais estudados possui “camada” aberta, com um orbital tipo π semi-preenchido e com estados de spin dupletos, é necessário se levar em conta duas possibilidades de acoplamentos de spin entre o elétron do contínuo e o elétron desemparelhado do alvo: o singlete e o tripleto. Senda assim, é realizada uma média estatística para as SCD do espalhamento, que pode ser escrita como sendo:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{4} \left[3 \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^1 + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^0 \right], \quad (4.15)$$

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

Capítulo 5

Resultados e Discussão

Nesta seção, apresentamos alguns dos resultados obtidos das seções de choque para as moléculas de SiF e SiF_2 , fazendo a análise dos mesmos.

5.1 Resultados Para o Espalhamento de Elétrons por SiF

5.1.1 Cálculos das Funções de Onda e Polarizabilidades

Para aplicarmos o método SVIM ao estudo do espalhamento e^- -molécula é preciso antes determinar a função de onda dos alvos, com o uso do método Hartree-Fock (HF). Para isso utilizamos o pacote de programas computacionais GAMESS [43].

As funções de base do tipo Gaussianas, utilizadas para o cálculo do SiF [44] são descritas nas Tabelas 5.1 e 5.2.

Propriedades deste radical, tais como, polarizabilidade e momento de dipolo (μ), foram calculadas utilizando-se o método ROHF. Estes valores junto com outras informações deste radical são mostrados na Tabela 5.3. Para os cálculos destas propriedades, foram utilizados os comprimentos de ligação (CL) experimentais e o valor para a constante rotacional (B_j) [45], posteriormente utilizados nos cálculos das seções de choque diferenciais elástica.

Tipo	Base	Expoente	Tipo	Base	Expoente
s	69989,30000	0,000750	p	401,60500	0,002628
	10380,20000	0,005941		95,35200	0,020400
	2330,01000	0,031099		30,33400	0,091872
	657,47000	0,124883		10,94400	0,268204
	214,00000	0,387915		4,04170	0,733099
	77,60600	0,553878		P	4,04170
s	77,60600	0,177570	1,46150		1,470012
	30,64000	0,627947	p	0,33020	1,000000
	12,81600	0,247638	p	0,09520	1,000000
s	3,92710	1,000000	p	0,01400	1,000000
s	1,45220	1,000000	p	0,00720	1,000000
s	0,25760	1,000000	p	0,00350	1,000000
s	0,09440	1,000000	d	1,80000	1,000000
s	0,04800	1,000000	d	0,90000	1,000000
s	0,01700	1,000000	d	0,40000	1,000000
s	0,00425	1,000000	d	0,13000	1,000000

Tabela 5.1: Funções de base do átomo de Silício

Tipo	Base	Expoente	Tipo	Base	Expoente
s	9994,79000	0,002017	p	44,35550	0,020868
	1506,03000	0,015295		10,08200	0,130092
	350,26900	0,073110		2,99590	0,396219
	104,05300	0,246420		0,93930	0,620368
	34,84320	0,612593		p	0,27330
	4,36880	0,242489	p	0,09130	1,000000
s	12,21640	1,000000	p	0,03300	1,000000
s	1,20780	1,000000	d	1,58000	1,000000
s	0,36340	1,000000	d	0,79000	1,000000
s	0,12100	1,000000	d	0,39000	1,000000
s	0,04030	1,000000	d	0,13000	1,000000
s	0,01210	1,000000			

Tabela 5.2: Funções de base do átomo de Flúor

Radical	CL (u.a.)	B_j (cm ⁻¹)	Energia Total (u.a.)	Polarizabilidades		μ (D)
				α_{xx}	α_{zz}	
<i>SiF</i>	3,0257	2,6443x10 ⁻⁶	-388,4009	38,5399	27,8274	0,8462

Tabela 5.3: Dados para o radical SiF

5.1.2 Cálculos das Seções de Choque Diferenciais Elásticas

Os cálculos das SCD para o SiF abrangeram a faixa de 1,0 a 1000 eV. Os gráficos que mostram a variação das SCD com o ângulo de espalhamento são mostrados a seguir.

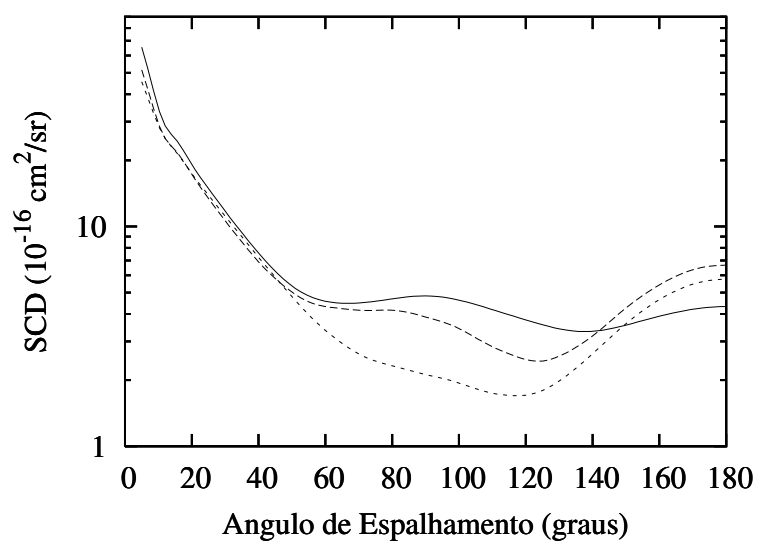


Figura 5.1: SCD para o espalhamento elástico $e^- - SiF$. Linha sólida 2 eV; linha tracejada 3 eV; linha pontilhada 5 eV.

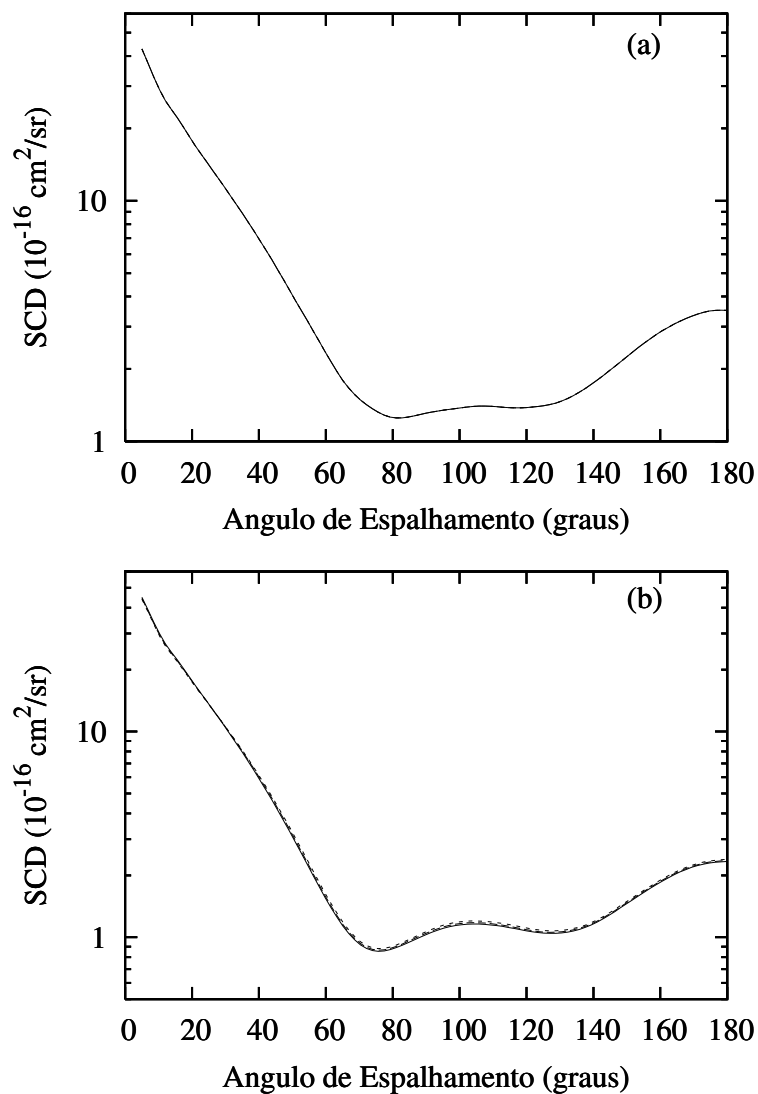


Figura 5.2: SCD para o espalhamento elástico $e^- - SiF$ para (a) 7,5 eV e (b) 10eV. Linha sólida, resultados obtidos usando o modelo de potencial de absorção modificado; linha tracejada, resultados obtidos usando o modelo de potencial de absorção original; linha pontilhada, resultados obtidos sem a inclusão de potenciais de absorção.

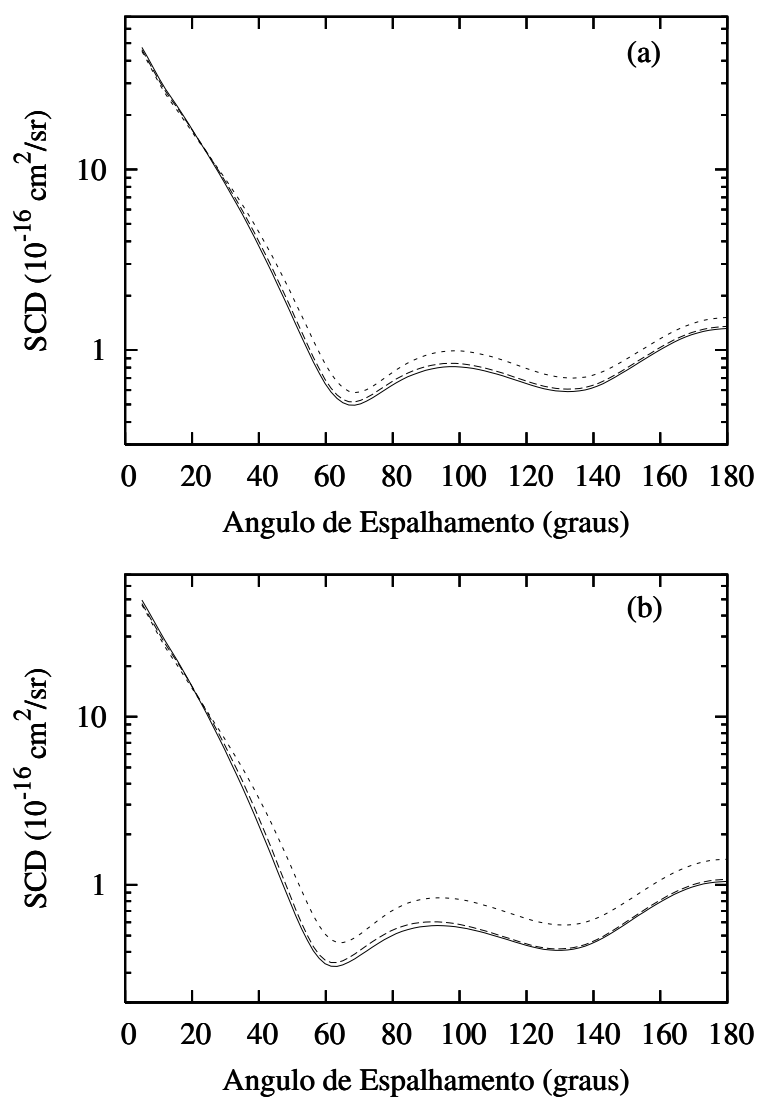


Figura 5.3: Mesmo da Fig. 5.3, mas para (a) 15 eV e (b) 20 eV

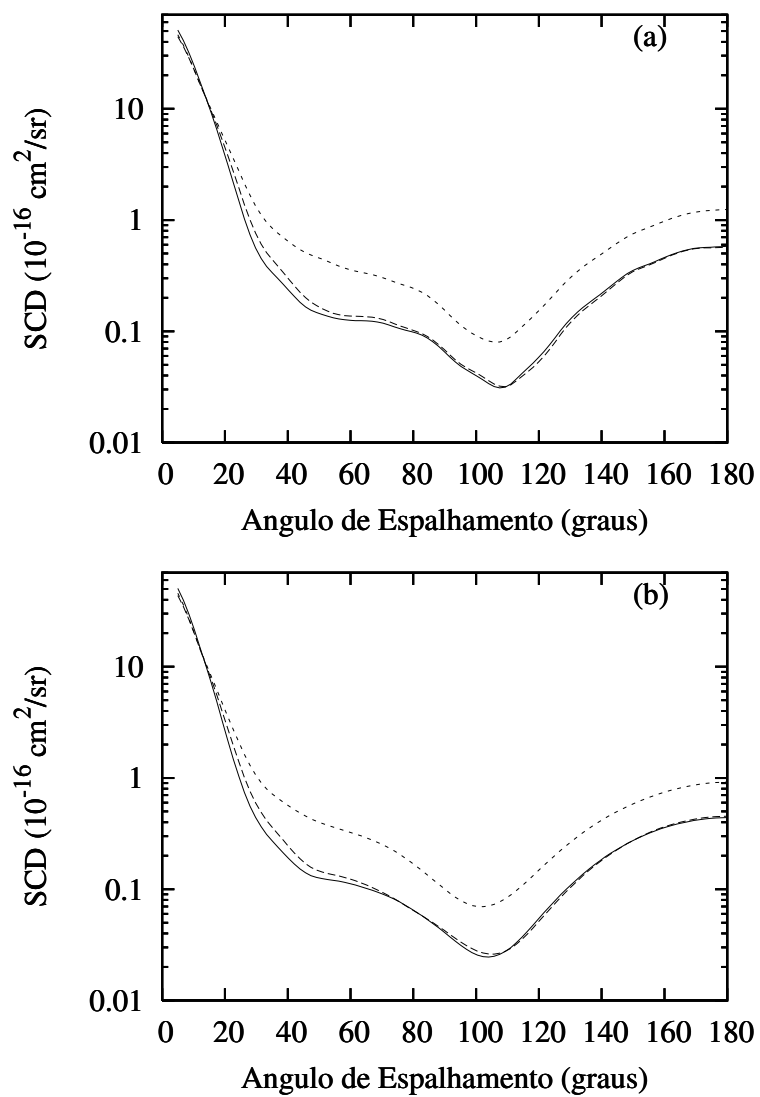


Figura 5.4: Mesmo da Fig. 5.3, mas para (a) 80 eV e (b) 100 eV

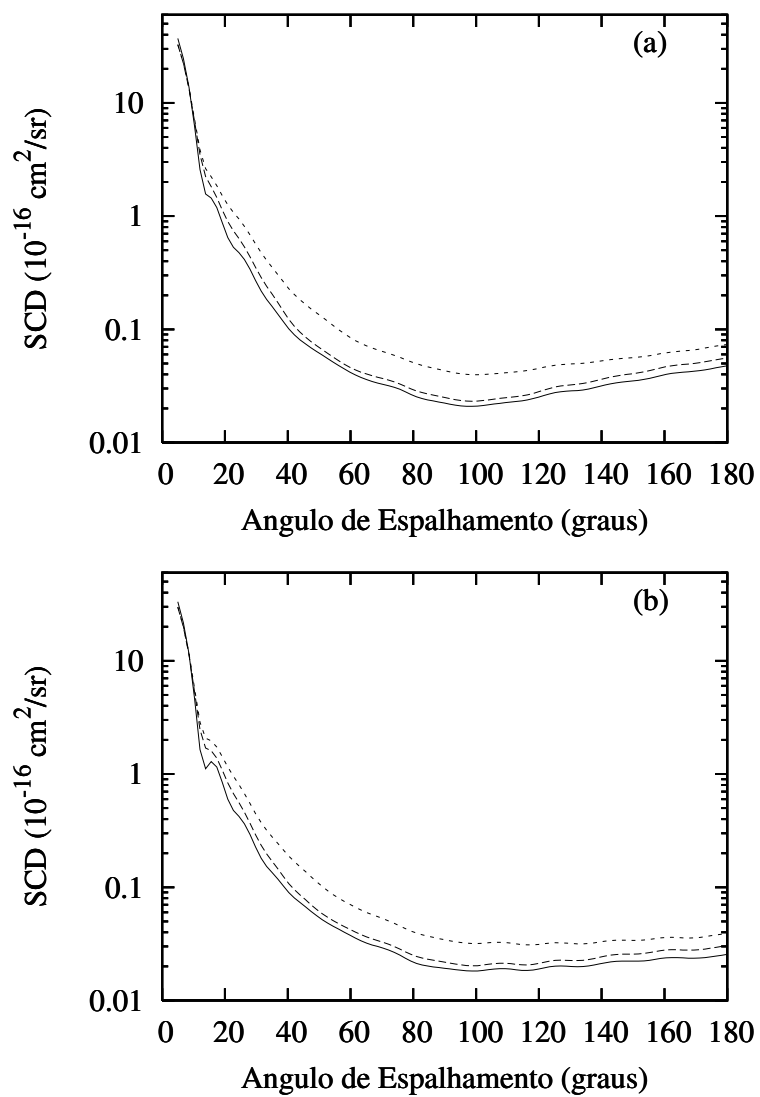


Figura 5.5: Mesmo da Fig. 5.3, mas para (a) 400 eV e (b) 500 eV

Na comparação das SCD calculadas usando ambos os modelos de potenciais de absorção QFSM e o modificado pelo nosso grupo para o espalhamento elástico do $e^- - SiF$ na faixa de energia de 1,0 a 1000,0 eV, a diferença entre os resultados obtidos usando os modelos de potenciais de absorção QFSM e o nosso para as SCD calculadas, para todas as energias, foi muito pequena. Particularmente para as energias menores que 100 eV, os resultados são quase indistinguíveis. Com base nos nossos resultados concluímos que a SCD não sofreu alterações significativas com relação aos modelos de potenciais utilizados. Infelizmente não existem dados experimentais de SCD do SiF para efeitos de comparação.

5.1.3 Seções de Choque Integral e de Transferência de Momento

A seguir é mostrada a figura dos cálculos de SCI para o espalhamento do $e^- - SiF$ na faixa de 1,0 a 1000 eV.

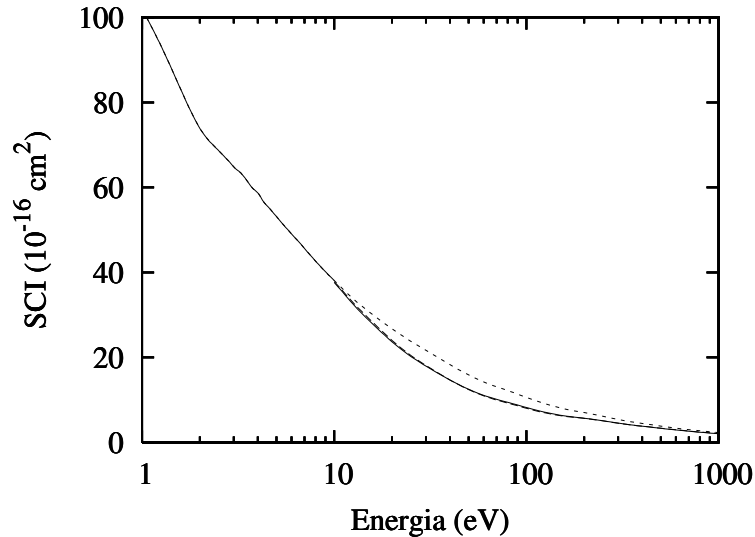


Figura 5.6: SCI para o espalhamento elástico $e^- - SiF$. Linha sólida resultados obtidos usando o modelo de potencial de absorção modificado; linha tracejada, resultados obtidos usando o modelo de potencial de absorção original; linha pontilhada, resultados obtidos sem a inclusão de potenciais de absorção.

A Fig. 5.6 mostra a SCI, comparando os modelos de potenciais de absorção versão 3, o modificado e sem absorção. Podemos verificar a presença de uma possível estrutura na SCI em torno de 3 eV indicando a possível existência de uma ressonância nesta energia. Uma análise das seções de choque parciais (SCIP), mostrada nas Figs.5.7 e 5.8 confirmam a existência da ressonância para o modo de acoplamento tripleto na simetria II nesta energia.

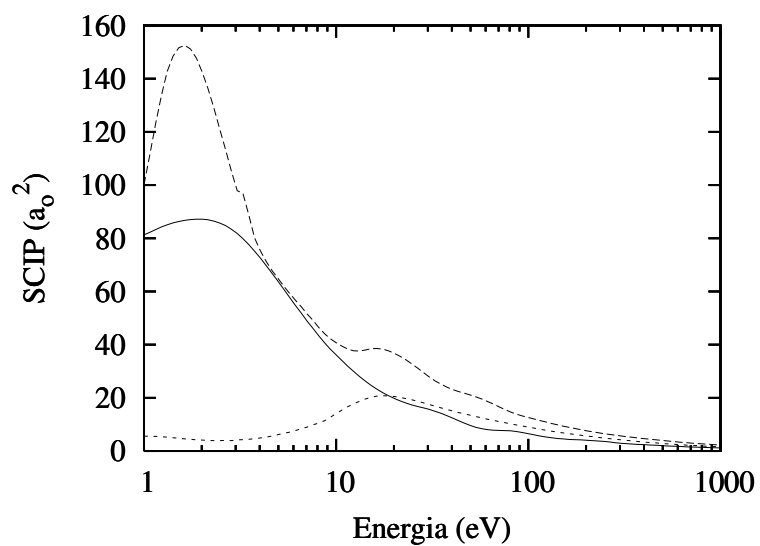


Figura 5.7: SCIP (singlete). Linha sólida – simetria Σ ; tracejada – simetria Π ; pontilhada – simetria Δ .

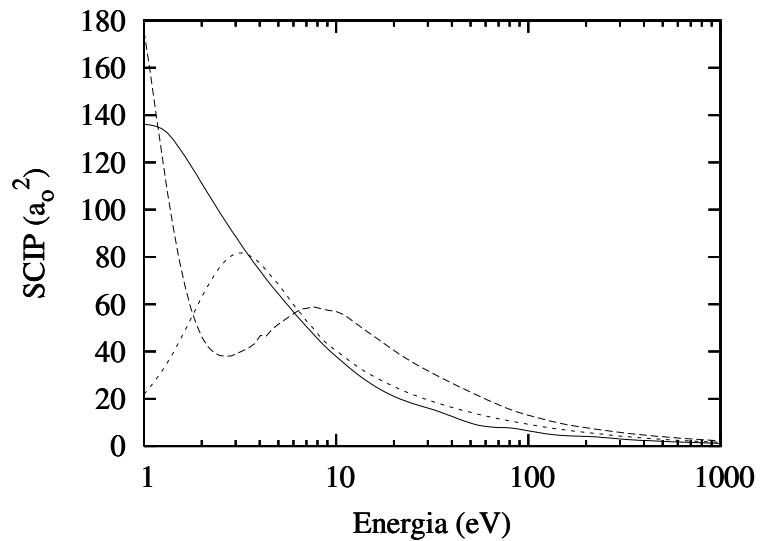


Figura 5.8: SCIP (triplete). Linha sólida – simetria Σ ; tracejada – simetria Π ; pontilhada – simetria Δ .

Na Fig. 5.9 é mostrada a SCTM onde ela, também, mostra um estrutura em torno de 3 eV, confirmando a ressonância verificada na SCI.

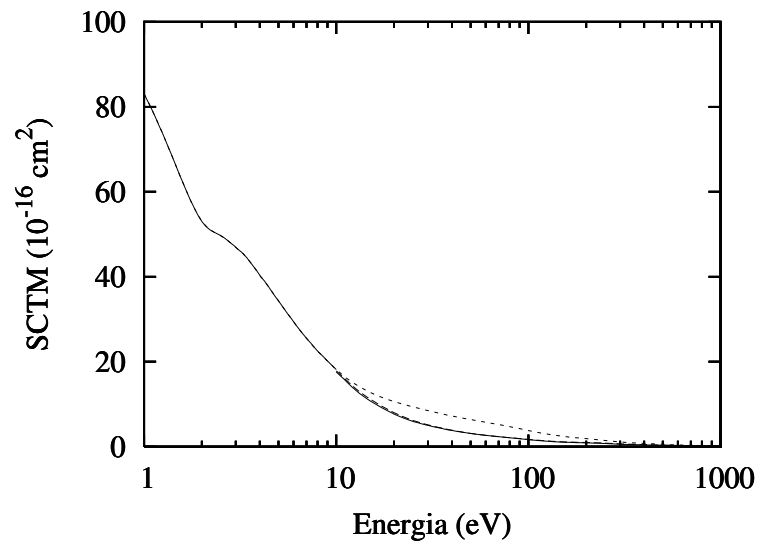


Figura 5.9: SCTM para o espalhamento elástico $e^- - SiF$. Linha sólida resultados obtidos usando o modelo de potencial de absorção modificado; linha tracejada, resultados obtidos usando o modelo de potencial de absorção original; linha pontilhada, resultados obtidos sem a inclusão de potenciais de absorção.

5.1.4 Cálculos das Seções de Choque Total

Na Fig. 5.10 mostramos nossos cálculos usando, novamente, os potenciais QFSM e o nosso, das SCT nas faixas de energia de 7,5-1000 eV, para o SiF .

Infelizmente, até o momento não há dados experimentais disponíveis para SCT do espalhamento de elétrons por SiF .

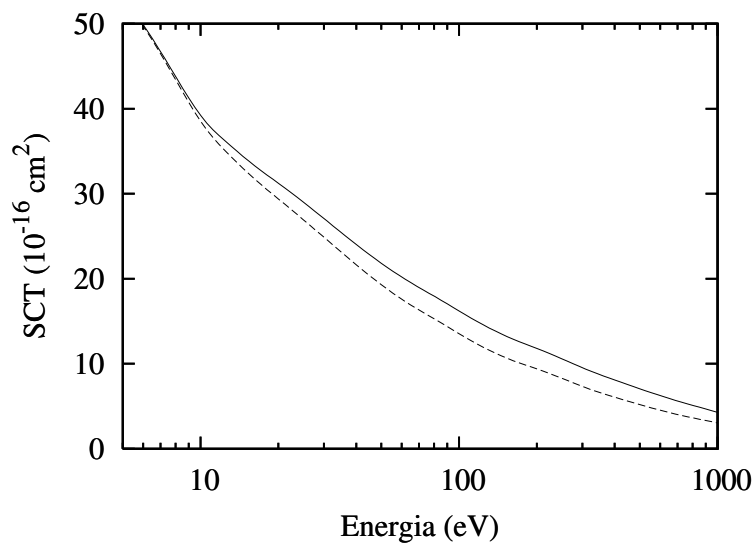


Figura 5.10: SCT para o espalhamento elástico $e^- - SiF$. Linha sólida, resultados obtidos usando o modelo de potencial de absorção modificado; linha tracejada, resultados obtidos usando o modelo de potencial de absorção original.

5.1.5 Cálculos das Seções de Choque de Absorção Total

Os resultados experimentais de seção de choque de ionização total (SCIT) [49] da literatura, e o resultado teórico da SCIT, calculado usando o modelo *binary-encounter* de Bethe (BEB) [47], e calculado usando o modelo de Joshipura e col. [50], também são usados para comparação com a nossa SCAT.

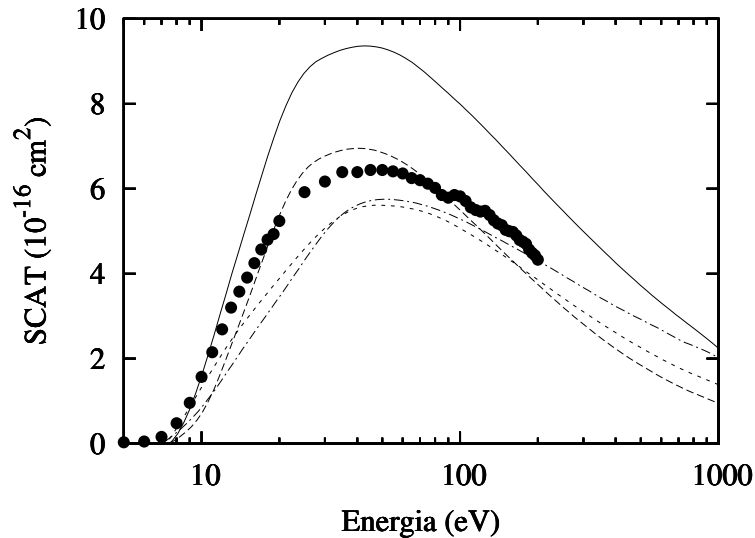


Figura 5.11: SCAT para espalhamento $e^- - SiF$. Linha sólida, resultados obtidos usando o modelo de potencial de absorção modificado; linha tracejada, resultados obtidos usando o modelo de potencial de absorção original; traço-ponto, resultados usando o modelo de Joshipura e col. [50]; linha pontilhada, resultados obtidos usando modelo de Bethe [47]; círculos cheios, dados experimentais da TICS da Ref. [49].

A SCAT calculada com o nosso modelo de potencial de absorção apresenta uma boa concordância qualitativa com o resultado experimental da SCIT, *i. e.*, a posição do máximo situa-se nas mesmas energias incidentes. Entretanto, a nossa SCAT está acima da SCIT experimental, este fato é de certa forma esperado. Como no nosso modelo, o potencial de absorção inclui as seções de choque resultantes de ambos processos de ionização e excitação, a SCAT estabelece o limite superior da SCIT. Nas energias abaixo de 300 eV, os processos de ionização não são importantes e, somente nas energias muito altas estes dominam as interações inelásticas, as SCAT e as SCIT. As SCIT experimentais

existentes na literatura são obtidas até 200 eV e, portanto, devem ser significativamente menores que SCAT. As SCAT obtidas com QFSM, embora concordem bem com as SCIT experimentais nas energias de até 100 eV, decresce rapidamente com o aumento de energia, ficando significativamente menor que a SCIT, o que é fisicamente inconsistente. Por outro lado, as SCIT calculada utilizando BEB [47] apresenta o máximo deslocado para as energias mais altas. Também, as magnitudes de SCIT-BEB são, em geral, menores que os dados experimentais na faixa de energia onde a comparação é feita. No entanto, como é esperado, a diferença entre nossa SCAT e SCIT-BEB diminui com o aumento da energia.

5.2 Resultados Para o Espalhamento de Elétrons por SiF_2

5.2.1 Cálculos das Funções de Onda e Polarizabilidades

Propriedades deste radical, tais como, polarizabilidade e momento de dipolo (μ), foram calculadas utilizando-se o método ROHF. Estes valores junto com outras informações deste radical são mostrados na Tabela 5.4. Para os cálculos destas propriedades, foram utilizados os comprimentos de ligação (CL) experimentais [48] e os valores para as constantes rotacionais (B_j), posteriormente utilizados nos cálculos das seções de choque diferenciais elástica, foram calculados utilizando um método desenvolvido por Jain e Thompson [51]. Todos estes dados estão alocados na tabela 5.4.

Radical	CL (u.a.)	Ângulo	B_j (cm^{-1})		
			$B_{1,-1}$	$B_{1,0}$	$B_{1,1}$
SiF_2	3,0049	100,77°	0,060738	0,063522	0,023816
Energia Total (u.a.)		Polarizabilidades			μ (D)
		α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	
-487,9839		27,5747	29,2406	24,6243	1,1153

Tabela 5.4: Dados para o radical SiF_2

5.2.2 Cálculos das Seções de Choque Diferenciais Elásticas

Os cálculos das SCD para o SiF_2 abrangeram a faixa de 1,0 a 1000 eV. Os gráficos que mostram a variação das SCD com o ângulo de espalhamento são mostrados a seguir.

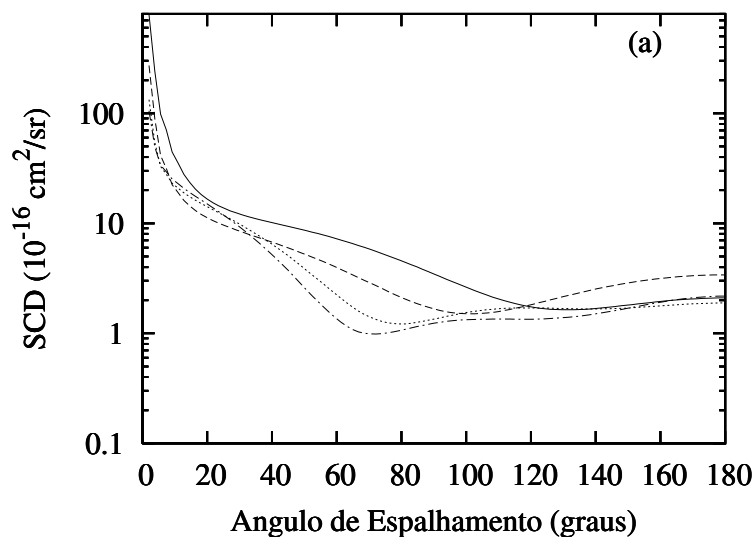


Figura 5.12: SCD para o espalhamento elástico $e^- - SiF_2$. Linha sólida 1 eV; linha tracejada 3 eV; linha pontilhada 7 eV; traço e ponto 10 eV.

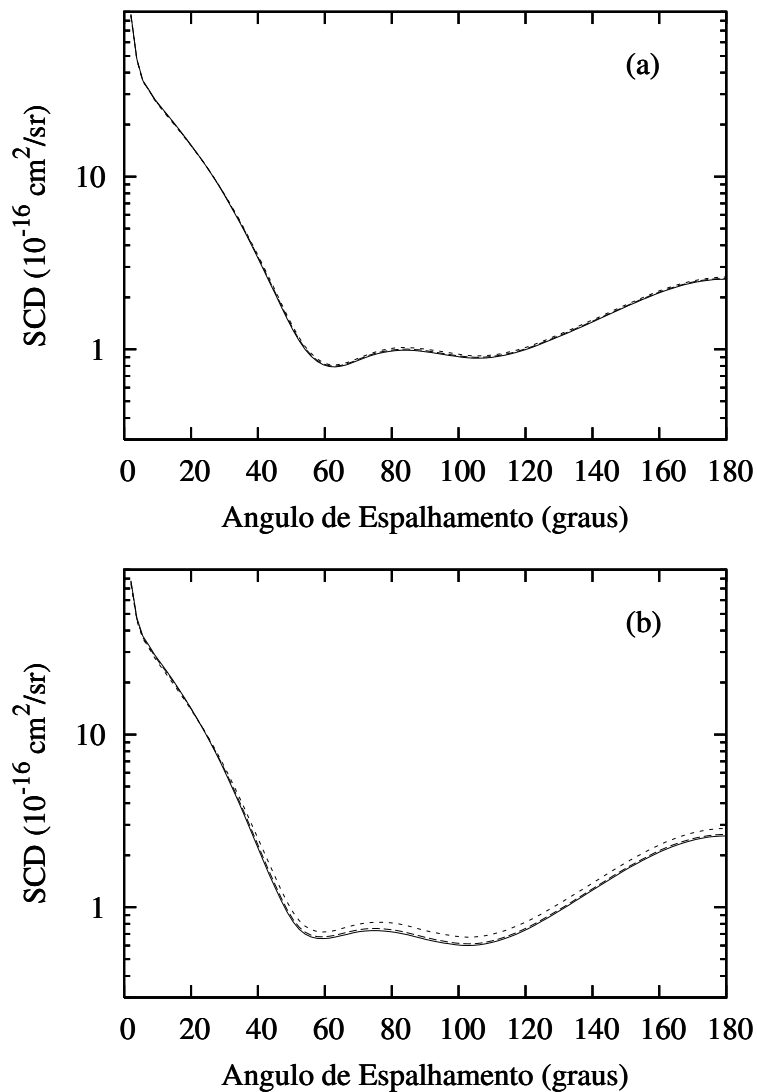


Figura 5.13: SCD para o espalhamento elástico $e^- - SiF_2$ para (a) 15 eV e (b) 20eV. Linha sólida, resultados obtidos usando o modelo de potencial de absorção modificado; linha tracejada, resultados obtidos usando o modelo de potencial de absorção original; linha pontilhada, resultados obtidos sem a inclusão de potenciais de absorção.

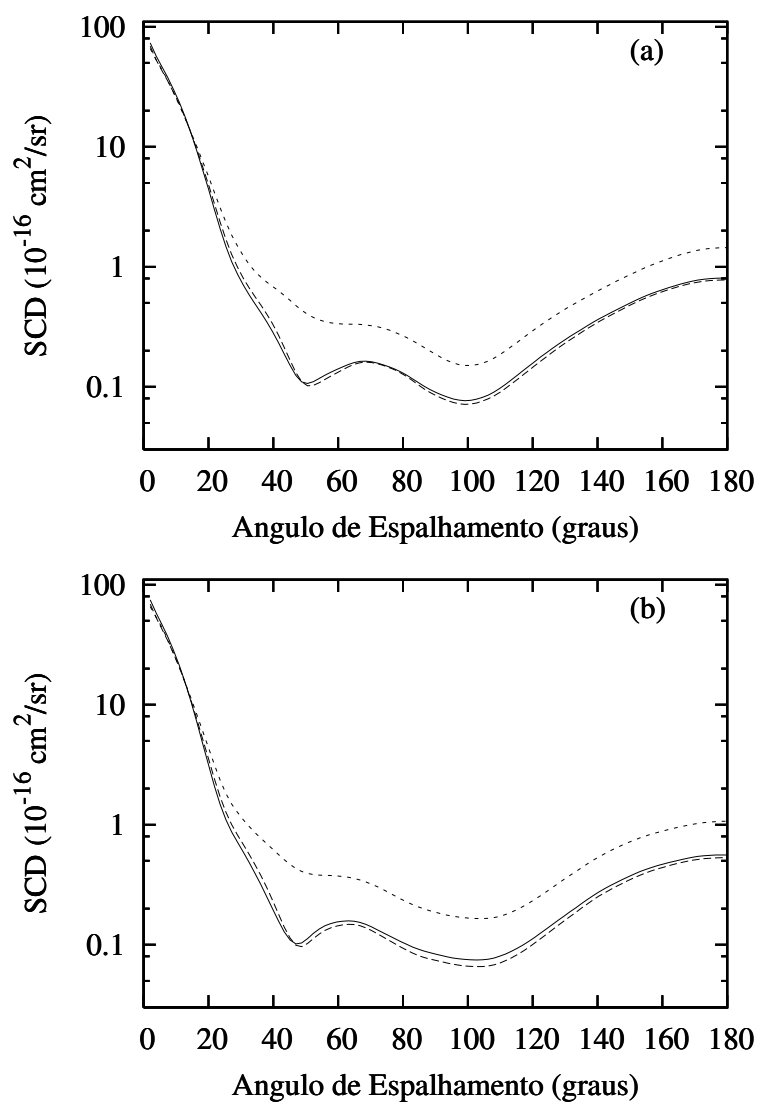


Figura 5.14: Mesmo da Fig. 5.13, mas para (a) 80 eV e (b) 100 eV.

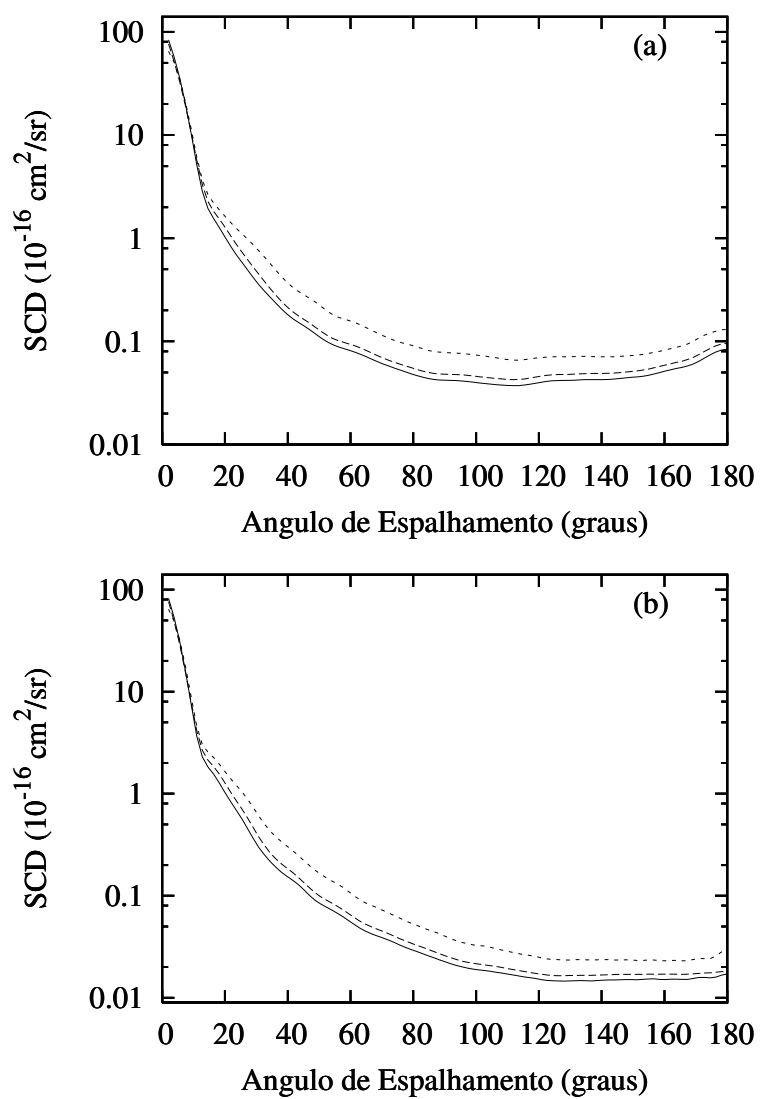


Figura 5.15: Mesmo da Fig. 5.13, mas para (a) 400 eV e (b) 500 eV.

Comparando as SCD calculadas usando ambos os modelos de potenciais de absorção, para o espalhamento elástico do $e^- - SiF_2$ na faixa de energia de 1,0 a 1000,0 eV, pode-se observar que a diferença entre os resultados obtidos usando os modelos de potenciais de absorção QFSM e o nosso para as SCD calculadas, para todas as energias, é praticamente inexistente. Particularmente para as energias menores que 100 eV, os resultados de SCD obtidos com os dois modelos de absorção são quase indistinguíveis. Com base nos nossos resultados concluímos que a SCD não sofreu alterações significativas com relação aos modelos de potenciais utilizados. Infelizmente não existem dados experimentais de SCD do SiF_2 para efeito de comparação.

5.2.3 Seções de Choque Integrais e de Transferência de Momento

Nas Figs.5.16 (a) e (b) são mostrados os resultados dos cálculos de SCI e SCTM, respectivamente, para o espalhamento do $e^- - SiF_2$ na faixa de 1,0 a 1000 eV.

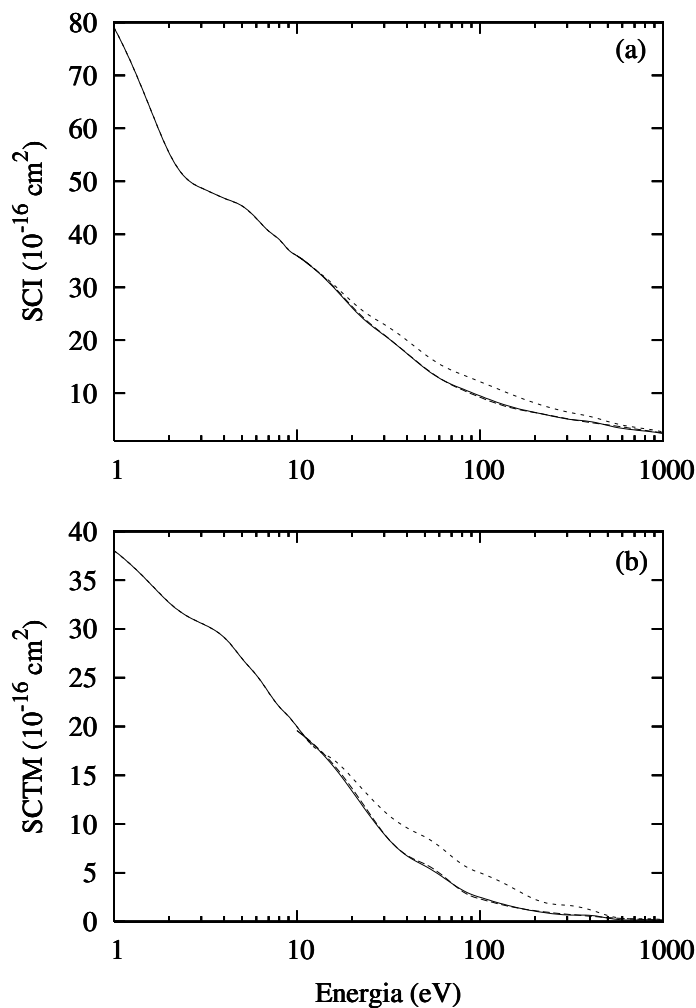


Figura 5.16: (a) SCI (b) SCTM para o espalhamento elástico $e^- - SiF_2$. Linha sólida, modelo de potencial de absorção modificado; linha tracejada, modelo de potencial de absorção original; linha pontilhada, sem a inclusão de potenciais de absorção.

As Figs. 5.16 (a) e (b) mostram a SCI e a SCTM, respectivamente, comparando os modelos de potenciais de absorção versão 3, o modificado e sem absorção. Podemos verificar a presença de uma estrutura na SCI e na SCTM em torno de 5,0 eV, indicando uma possível existência de ressonância nesta energia. Uma análise da soma de autofases, mostrada na Fig. 5.17 confirma a existência de uma ressonância na simetria b_2 em 5,0 eV.

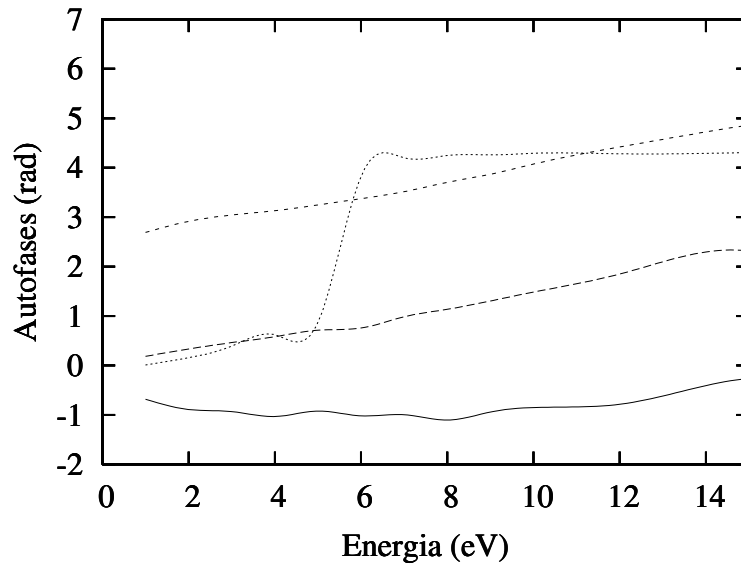


Figura 5.17: Autofases: linha sólida, simetria a_1 ; linha tracejada, simetria a_2 ; linha pontilhada longa, simetria b_1 ; linha pontilhada curta, simetria b_2 .

5.2.4 Cálculos das Seções de Choque Totais

Na Fig. 5.18 mostramos nossos cálculos usando, novamente, os potenciais QFSM e o nosso, das SCT nas faixas de energia de 7,5-1000 eV, para o SiF_2 .

Infelizmente, até o momento não há dados experimentais disponíveis para SCT do espalhamento de elétrons por SiF_2 .

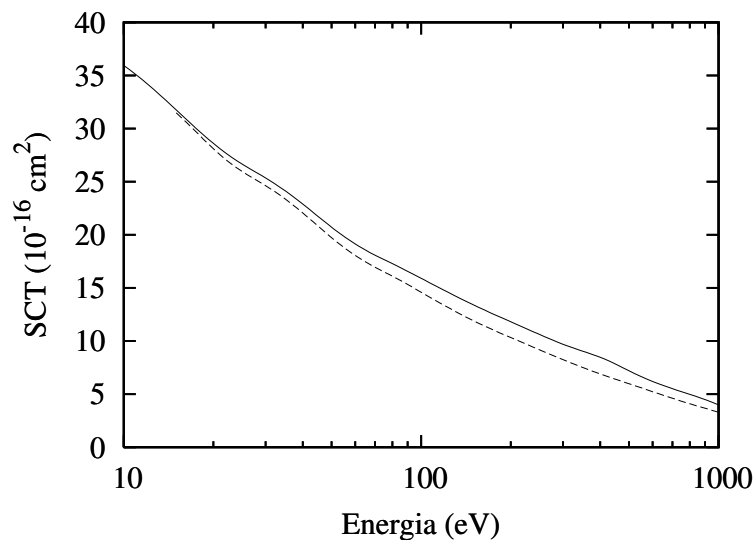


Figura 5.18: SCT para o espalhamento elástico $e^- - SiF_2$. Linha sólida, resultados obtidos usando o modelo de potencial de absorção modificado; linha tracejada, resultados obtidos usando o modelo de potencial de absorção original.

5.2.5 Cálculos das Seções de Choque de Absorção Total

Os resultados experimentais de seção de choque de ionização total (SCIT) [49] da literatura, os resultado teórico da SCIT, calculado usando o modelo *binary-encounter* de Bethe (BEB) [47] e calculado usando o modelo de Joshipura e col. [50], também são usados para comparação com a nossa SCAT.

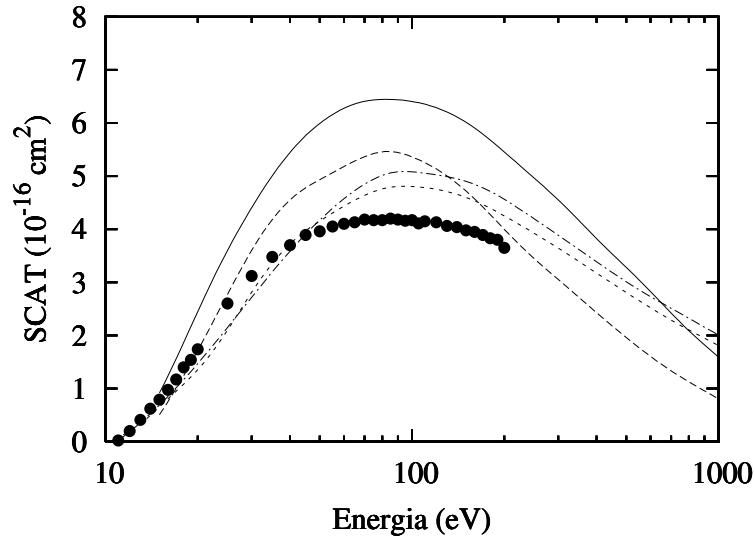


Figura 5.19: SCAT para o espalhamento elástico $e^- - SiF_2$. Linha sólida, resultados obtidos usando o modelo de potencial de absorção modificado; linha tracejada, resultados obtidos usando o modelo de potencial de absorção original; traço-ponto, resultados obtidos usando o modelo de Joshipura e col. [50]; linha pontilhada, resultados obtidos usando modelo de Bethe [47]; círculos cheios, dados experimentais da SCIT da Ref. [49].

A SCAT calculada com o nosso modelo de potencial de absorção, novamente, apresenta uma boa concordância qualitativa com o resultado experimental da SCIT, *i. e.*, a posição do máximo situa-se nas mesmas energias incidentes. Entretanto, a nossa SCAT está acima da SCIT experimental, este fato é de certa forma esperado. Como no nosso modelo, o potencial de absorção inclui as seções de choque resultantes de ambos processos de ionização e excitação, a SCAT estabelece o limite superior da SCIT. Nas energias abaixo de 300 eV, os processos de ionização não são importantes e, somente nas energias muito altas estes dominam as interações inelásticas, as SCAT e as SCIT. As

SCIT experimentais existentes na literatura são obtidas até 200 eV e, portanto, devem ser significativamente menores que SCAT. As SCAT obtidas com QFSM, embora concordem bem com as SCIT experimentais nas energias de até 100 eV, decresce rapidamente com o aumento de energia, ficando significativamente menor que a SCIT, o que é fisicamente inconsistente. Por outro lado, as SCIT calculada utilizando BEB [47] apresenta o máximo deslocado para as energias mais altas. Também, as magnitudes de SCIT-BEB são, em geral, menores que os dados experimentais na faixa de energia onde a comparação é feita. No entanto, como é esperado, a diferença entre nossa SCAT e SCIT-BEB diminui com o aumento da energia.

Conclusões

Foram mostrados neste trabalho, um estudo teórico para o espalhamento de elétrons por dois radicais livres, SiF e SiF_2 nas faixas de energias baixa e intermediária.

As seções de choque diferenciais elásticas calculadas a partir do modelo modificado e com o modelo versão 3 de Staszewska se apresentam praticamente indistinguíveis. Nas SCI, bem como nas SCTM e SCT, é possível se perceber a existência de formas ressonantes, sendo em torno de 3,0 eV para o SiF e 5,0 eV para o SiF_2 .

Quanto aos fenômenos exclusivamente não-elásticos, é possível concluir, a partir dos dados de SCAT que, os presentes resultados calculados através do modelo modificado concordam melhor de forma qualitativa com os resultados experimentais e teóricos de SCIT existentes quando comparado aos resultados obtidos com o uso do potencial de absorção versão 3 derivado por Staszewska.

Os estudos realizados neste trabalho ajudaram a cobrir, de uma maneira ampla, uma lacuna nos dados sobre seções de choque disponíveis na literatura, abrangendo análises em energias baixas e intermediárias, constatando processos de ressonância para os dois alvos.

Referências Bibliográficas

- [1] N. J. Mason, J. M. Gingell, N. C. Jones e L. Kaminski, *Experimental Studies on Electron Scattering from Atoms and Molecules: the State of the Art*, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A **357** p. 1175 (1999).
- [2] V. Tarnovsky, H. Deutsch, K. Becker, *Cross-Sections for the Electron Impact Ionization of ND_x (x=1-3)*, Int. J. Mass. Spectrom. **167/168** p. 69 (1997).
- [3] 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).
- [4] W. L. Morgan, *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* **43**, 79 (2000).
- [5] L. E. Machado, E. M. S. Ribeiro, M. T. Lee, M. M. Fujimoto and L. M. Brescansin, *Cross Sections and Polarization Fractions for Elastic e^- -O₂ Collisions*. Phys. Rev. A **60**(2) p. 1199 (1999).
- [6] M. M. Fujimoto and M. T. Lee, *Elastic and Absorption Cross Section for Electron-Nitric Oxide Collisions*, J. Phys. B **33**(21) p. 4759 (2000).
- [7] 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).

- [8] Plasma Processing of Materials: Scientific Opportunities and Technological Challenges, Plasma Science Committee, Board on Physics and Astronomy, Committee on Physical Science, Mathematics and Applications, National Research Council, 1991. National Academic Press, Washington D.C. (Wiley, N. York 1979).
- [9] E. M. S. Ribeiro, *Espalhamento de Elétrons de Baixas Energias por Moléculas de Oxigênio*, São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Física - UFSCar, 1995. Dissertação de Mestrado.
- [10] M. M. Fujimoto, *Espalhamento de Elétrons por um Sistema de Camada Aberta: Uma Aplicação do Método Variacional de Schwinger Completado com Born para e^- -NO*, São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 1993. Dissertação de Mestrado.
- [11] C. J. Joachain, *Quantum Collision Theory*, North Holland, Amsterdam, 3rd ed, 1983.
- [12] A. R. Edmonds, *Angular Momentum in Quantum Mechanics*. 3ª edição, Princeton University Press, Princeton (1974).
- [13] P. G. Burke and C. J. Joachain, *Theory of Electron Atom Collisions. Part 1: Potential Scattering*, Plenum Press, New York (1995).
- [14] P. G. Burke, *Potential Scattering in Atomic Physics*, Plenum Press, New York (1977).
- [15] B. A. Lippmann and J. Schwinger, *Variational Principles for Scattering Processes I*. Phys. Rev. **79**(3) 469-480 (1950).
- [16] P. M. Morse and H. Feshbach, *Methods of Theoretical Physics*, Capítulo 7, McGraw-Hill, New York (1970).
- [17] F. W. Byron and R. W. Fuller, *Mathematics of Classical and Quantum Physics*, Capítulo 7, Addison-Wesley, Reading, Mass., (1970).
- [18] S. Geltman, *Topics in Atomic Collision Theory*, Academic Press, New York (1969).

- [19] N. F. Lane, *The Theory of Electron-Molecule Collision*, Rev. Mod. Phys. **52**(1) p. 33, (1980).
- [20] N. F. Lane, *The Theory of Electron-Molecule Collision*, Rev. Mod. Phys. **52**(1) p. 29-119, (1980).
- [21] M. T. Lee, L. E. Machado and L. M. Brescansin, *Elastic Electron Scattering by Silane in the Low-Energy Range*, J. Mol. Struct., **464** p. 79-86 (1999).
- [22] M. T. Lee, I. Iga, M. G. P. Homem, L. E. Machado and L. M. Brescansin, *Elastic and Absorption Cross Sections for Electron-Nitrous Oxide Collisions*, Phys. Rev. A **65** 62702 (2002).
- [23] M. T. Lee, I. Iga, L. E. Machado, L. M. Brescansin, E. A. y Castro and **G. L. C. de Souza**, Phys. Review A **74**, 052716 (2006).
- [24] **G. L. C. de Souza**, E. A. y Castro and M.-T. Lee, *A theoretical study on electron-CO collisions*, International Symposium Scattering, Coincidence and Absorption Studies of Molecules - SCASM2006, Rio de Janeiro - RJ, 04 a 06 setembro (2006).
- [25] **G. L. C. de Souza**, E. A. y Castro and M.-T. Lee, *Um Estudo Teórico de Colisões de Elétrons-SiF₂*, XXX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, livro de resumos p. 39, São Lourenço - MG, 07 a 11 Maio (2007).
- [26] E. A. y Castro, **G. L. C. de Souza** and M.-T. Lee, *Um Estudo Teórico de Colisões de Elétrons-CH*, XXX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, livro de resumos p. 39, São Lourenço - MG, 07 a 11 Maio (2007).
- [27] B. H. Bransden and M. R. C. McDowell, *Electron Scattering by Atoms at Intermediate Energies I*, Phys. Rep. **30**(3) p. 207-303 (1977).
- [28] M. T. Lee, I. Iga, L. E. Machado and L. M. Brescansin, *Model Absorption Potential for Electron-Molecule Collisions*, Phys. Rev. A **62** 62710 (2000).

- [29] P. G. Burke and A. L. SinFaiLam, *Electron Molecule Interactions II. Scattering by Closed-Shell Diatomic Molecules*, Journal Phys. **B**(3) p. 641 (1970).
- [30] N. T. Padial and D. W. Norcross, *Phys. Rev. A* **29**, 1742 (1984).
- [31] G. Staszewska, D. W. Schwenke, D. Thirumalai, D. G. Truhlar, *Phys. Rev. A* **28**, 2740 (1983); *J. Phys. B* **16**, L281 (1983).
- [32] G. Staszewska, D. W. Schwenke, D. G. Truhlar, *Phys. Rev. A* **29**, 3078 (1984).
- [33] 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** p. 14-20 (2007).
- [34] P. G. Burke and J. B. West, *Electron-Molecule Scattering and Photoionization*, Plenum Press, New York (1988).
- [35] R. R. Lucchese, D. K. Watson and V. Mckoy, *Iterative Approach to the Schwinger Variational Principle for Electron-Molecule Collisions*, Phys. Rev. A **22**(2) p. 421-426 (1980).
- [36] R. R. Lucchese, G. Raseev and V. Mckoy, Phys. Review A **25**(5), p. 2572-2587 (1982).
- [37] L. E. Machado, L. M. Brescansin, M. A. P. Lima, M. Braunstein and V. Mckoy, *Cross Sections and Photoelectron Asymmetry Parameters for Photoionization of H₂O*, J. Chem. Phys. **92**(4) p. 2362-2366 (1990).
- [38] R. Burke, *Use of two-potential Theory in Electron-Molecule Scattering: Application to Wide-Angle e⁻H₂ Scattering at 40 eV*, Phys. Rev. A **29**(1) p.92-95 (1984).
- [39] A. W. Fliflet and V. McKoy, *Phys. Rev. A* **21**(6), p. 1863-1875 (1980).
- [40] M. T. Lee and V. Mckoy, *Cross Sections for Electron-Impact Excitation of the Electronic States of N₂*, Phys. Rev. A **28**(2) p. 697-705 (1983).

- [41] M. T. Lee, S. E. Michelin, L. E. Machado and L. M. Brescansin, *Distorted-Wave Cross Sections for Electronic Excitation of H₂O by Electron Impact*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **26** L203-L208 (1993).
- [42] M. T. Lee, M. F. Lima, Antonio M. C. Sobrinho and I. Iga, *Theoretical Study on Electron-Free Radical Collisions: An Application to SiH and SiF*, Phys. Rev. A **66** 62703 (2002).
- [43] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen *et al.*, *General Atomic and Molecular Electronic-Structure System*, J. Comput. Chem. **14**(11) p. 1347-1363 (1993).
- [44] T. H. Dunning, *Gaussian Basis Functions for Use in Molecular Calculations. Contraction of (9s5p) Atomic Basis Sets for the First-Row Atoms*, Journal of Chem. Phys. **53**(7) p. 2823-2833 (1970).
- [45] *Handbook of Chemistry and Physics*, editado por D. V. Lide, edição 73, CRC Press, Boca Raton, Flórida (1993).
- [46] M. E. Riley e D. G. Truhlar, *J Chem. Phys.* **63**, 2182 (1975).
- [47] W. Hwang, Y.-K. Kim and M. E. Rudd, *J. Chem. Phys.* **104**, 2956 (1996).
- [48] J. Karolczak, R. H. Judge, D. J. Clouthier, *J. Am. Soc.* **117**, p. 9523 (1995).
- [49] T. R. Hayes, R. C. Wetzel, F. A. Baiocchi, e R. S. Freund, *J. Chem. Phys.* **88**, 823 (1988).
- [50] K. N. Joshipura, M. Vinodkumar, B. K. Antony e N. J. Mason, *Eur. Phys. J. D* **23** 81-90 (2003).
- [51] A. Jain e D. G. Thompson, *Comput. Phys. Commun.* **30**, 301 (1983).