

Universidade Federal de São Carlos  
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Departamento de Física  
Programa de Pós-Graduação em Física

Estudos sobre a Inclusão da Correlação Eletrônica do  
Alvo no Espalhamento Elástico Elétron-Molécula  
e sobre a Ionização Molecular por  
Impacto de Elétrons

Maria das Graças Reis Martins

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação  
em Física da Universidade Federal de São  
Carlos como um dos requisitos para a obtenção  
do título de Doutor em Física. Área de con-  
centração: Física Atômica e Molecular.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Eugênio Machado

São Carlos - SP  
Dezembro - 2003

**A David**

Inspiração para a Física e inspiração maior

para a VIDA!!!

# Agradecimentos

Ao Prof. Luiz Eugênio pelos ensinamentos em Teoria de Espalhamento e dedicada orientação.

Ao Prof. David Vianna pelas proveitosas discussões acerca dos métodos de Estrutura Eletrônica.

A Milton Fujimoto, Amália Zanelatto e Evandro Ribeiro pelas discussões dos códigos computacionais.

Aos Professores Gilmar Marques e Pedro Rino por disponibilizarem recursos computacionais que tornaram possível este trabalho.

Ao colega Edmar Moraes pela amizade, parceria e colaboração com os programas.

Aos amigos da Pós-graduação: Denílson, Rodrigo e William pela boa vontade com as “coisas” do Micro. A Ângelo pela colaboração em parte da programação.

A Vanessa e Sandra pela amizade e apoio constantes.

A Carlos, Celso, Eduardo, Fabiano, Marcelo, Micheline, Mauro, Roberto, Veríssimo, Wellington, e demais colegas da Pós-graduação pelo companheirismo.

Aos colegas baianos e companheiros de jornada, Hebe, Moreira, Rivelino e Ricardo por fazerem este tempo mais alegre.

Ao Departamento de Fisioterapia da UFSCar pela atenção e cuidado.

Ao Departamento de Física do Estado Sólido do IFUFBa, pelo apoio.

Aos amigos, professores e funcionários do IFUFBa

À CAPES/PICD pelo apoio financeiro.

Aos meus PAIS, pelas mais importantes lições: Caráter e Amor.

À primeira professora e maior de todos os mestres, Maria José Magalhães Martins (in memoriam).

Aos queridos irmãos e sobrinhos que, mesmo longe, sempre estiveram junto.

# Índice

<b>Resumo</b>	<b>x</b>
<b>Abstract</b>	<b>xi</b>
<b>I Introdução</b>	<b>1</b>
<b>II Espalhamento Elétron-Molécula</b>	<b>6</b>
2.1 Conceitos Básicos . . . . .	6
2.1.1 Experimento de Feixes Cruzados . . . . .	6
2.1.2 Processos de Espalhamento . . . . .	8
2.1.3 Sistemas de Referência . . . . .	10
<b>III Teoria de Espalhamento Independente do Tempo</b>	<b>13</b>
3.1 Equação de Lippmann-Schwinger . . . . .	13
3.2 Método Variacional Iterativo de Schwinger . . . . .	18
3.2.1 Princípio Variacional de Schwinger . . . . .	18
3.2.2 O Método Iterativo . . . . .	19
3.3 Método das Frações Continuadas . . . . .	21
3.3.1 Desenvolvimento do MCF . . . . .	21
<b>IV Correlação Eletrônica do Alvo no Espalhamento Elástico</b>	<b>26</b>
4.1 Formulação usual com Funções Hartree-Fock . . . . .	26
4.1.1 Método Hartree-Fock . . . . .	27
4.1.2 As equações de Hartree-Fock-Roothaan . . . . .	28

4.1.3	Potencial de Interação com Funções Hartree-Fock . . . . .	29
4.2	Formulação com o Método de Interação de Configurações . . . . .	29
4.2.1	O método de Interação de Configurações . . . . .	30
4.2.2	Potencial de Interação com Funções CI . . . . .	33
4.3	Resultados e Análise . . . . .	36
4.3.1	Moléculas Lineares . . . . .	37
4.3.2	Moléculas Não Lineares . . . . .	52
4.4	Conclusões . . . . .	59
<b>V</b>	<b>Ionização por Impacto de Elétrons</b>	<b>61</b>
5.1	O Processo de Ionização . . . . .	61
5.2	Determinação das Funções de Onda . . . . .	63
5.2.1	Funções de Onda dos Estados Iniciais . . . . .	63
5.2.2	Funções de Onda dos Estados Finais . . . . .	64
5.3	Potencial de Interação . . . . .	66
5.4	A Aproximação de Ondas Distorcidas . . . . .	70
5.4.1	Teorema de Watson . . . . .	71
5.4.2	Seções de Choque . . . . .	72
5.5	Aplicação do MCF à Ionização Molecular . . . . .	75
5.5.1	Implementação Computacional . . . . .	75
5.5.2	Resultados e Análise . . . . .	76
5.5.3	Conclusões . . . . .	87
<b>VI</b>	<b>Conclusões e Perspectivas</b>	<b>88</b>
	<b>Apêndices</b>	<b>91</b>
<b>A</b>	<b>A Equação Integral de Lippmann-Schwinger</b>	<b>92</b>
<b>B</b>	<b>Aproximação Hartree-Fock</b>	<b>94</b>
B.1	Equações de Hartree-Fock . . . . .	94
B.2	As equações de Hartree-Fock-Roothaan . . . . .	96

<b>C Ortogonalização entre as Funções do Contínuo e do Alvo</b>	<b>98</b>
C.1 Método de Ortogonalização usando o Pseudopotencial Generalizado de Phillips-Kleinman . . . . .	98

# Lista de Tabelas

IV.1 Dados relativos às moléculas $H_2$ e $CO$ . . . . .	37
IV.2 Dados relativos à molécula $N_2$ . . . . .	37
IV.3 Conjunto base de funções iniciais de espalhamento: $H_2$ . . . . .	38
IV.4 Conjunto base de funções iniciais de espalhamento: $CO$ . . . . .	41
IV.5 Conjunto base de funções iniciais de espalhamento: $N_2$ . . . . .	45
IV.6 Dados relativos às moléculas $CH_4$ e $H_2O$ . . . . .	52
IV.7 Conjunto base de funções iniciais de espalhamento: $H_2O$ . . . . .	55

# Lista de Figuras

2.1	Determinação Experimental de Seção de Choque . . . . .	6
2.2	Ângulos de Euler. . . . .	11
4.1	SCD do espalhamento elástico $e^- - \text{H}_2$ . Energia de 1 eV . . . . .	39
4.2	SCD do espalhamento elástico $e^- - \text{H}_2$ . Energias de 0,5 eV e 10eV . . . . .	40
4.3	SCD para o espalhamento elástico $e^- - \text{CO}$ . Energias de 5 eV e 7,5 eV . . . . .	42
4.4	SCD do espalhamento elástico $e^- - \text{CO}$ . Energias de 10 eV e 15 eV . . . . .	43
4.5	SCD do espalhamento elástico $e^- - \text{CO}$ . Energia de 20 eV. . . . .	44
4.6	SCD do espalhamento elástico $e^- - \text{N}_2$ . Energia de 5 eV. . . . .	47
4.7	SCD do espalhamento elástico $e^- - \text{N}_2$ . Energia de 7 eV. . . . .	48
4.8	SCD do espalhamento elástico $e^- - \text{N}_2$ . Energia de 10 eV. . . . .	49
4.9	SCD do espalhamento elástico $e^- - \text{N}_2$ . Energia de 15 eV. . . . .	50
4.10	SCD do espalhamento elástico $e^- - \text{N}_2$ . Energia de 20 eV. . . . .	51
4.11	SCD do espalhamento elástico $e^- - \text{CH}_4$ . Energia de 5 eV. . . . .	53
4.12	SCD do espalhamento elástico $e^- - \text{CH}_4$ . Energias de 1 eV e 10 eV . . . . .	54
4.13	SCD do espalhamento elástico $e^- - \text{H}_2\text{O}$ . Energias de 6 eV e 8 eV. . . . .	57
4.14	SCD do espalhamento elástico $e^- - \text{H}_2\text{O}$ . Energias de 15 eV e 20 eV. . . . .	58
5.1	SCTD para a Ionização de $\text{H}_2$ - Geometria coplanar simétrica - Energias de 150eV e 200eV . . . . .	78
5.2	SCTD para Ionização de $\text{H}_2$ - Geometria coplanar simétrica - Energia de 250eV . . . . .	79
5.3	SCTD para a ionização de $\text{H}_2$ - Geometria coplanar assimétrica. $E_0 = 250$ eV e $E_2 = 9$ eV; (a) $\theta_1 = 12^\circ$ ; (b) $\theta_1 = 8^\circ$ . . . . .	80



5.4	SCTD para a ionização de $H_2$ - Geometria coplanar assimétrica. $E_0 = 250$ eV e $E_2 = 9$ eV; $\theta_1 = 4^\circ$ . . . . .	81
5.5	SCTD para a ionização de $H_2$ - Geometria coplanar assimétrica. $E_0 = 250$ eV e $E_2 = 4,5$ eV; $\theta_1 = 12^\circ$ . . . . .	84
5.6	SCTD para a ionização de $H_2$ - Geometria coplanar assimétrica. $E_0 = 250$ eV e $E_2 = 4,5$ eV; $\theta_1 = 8^\circ$ . . . . .	85
5.7	SCTD para a ionização de $H_2$ - Geometria coplanar assimétrica. $E_0 = 250$ eV e $E_2 = 4,5$ eV; $\theta_1 = 4^\circ$ . . . . .	86

## Resumo

Apresentamos neste trabalho duas contribuições para o desenvolvimento da teoria de espalhamento de elétrons por moléculas. Primeiramente, mostramos um novo método para introduzir a correlação eletrônica do alvo no espalhamento elástico elétron-molécula. Pelo nosso método a função de onda CI (Interação de Configurações) que descreve o alvo é usada para determinar o potencial de espalhamento. As partes do potencial estático, de troca e de correlação-polarização são escritas em termos de spin-orbitais moleculares. Isto permite, em princípio, usar um número arbitrário de funções de configurações de estado (CSF) na determinação das seções de choque diferenciais (SCD). Com este método estudamos o espalhamento elástico de elétrons pelas moléculas  $N_2$ ,  $CO$ ,  $H_2O$ ,  $H_2$  e  $CH_4$  no intervalo de energia 0,5 eV - 30 eV. No estudo das quatro primeiras moléculas ( $N_2$ ,  $CO$ ,  $H_2O$  e  $H_2$ ) utilizamos, na resolução da equação de Lippmann-Schwinger, o método variacional iterativo de Schwinger (SVIM) e, para  $CH_4$  e  $H_2$  usamos o método das frações continuadas (MCF). Nossos resultados foram comparados com dados experimentais e valores teóricos obtidos com outros métodos que usam funções Hartree-Fock para descrever o alvo. Na segunda parte deste trabalho, desenvolvemos um estudo da ionização molecular por impacto de elétrons. Consideramos a molécula  $H_2$  e o processo ( $e$ ,  $2e$ ) usando as geometrias coplanar simétrica e coplanar assimétrica. Para este estudo utilizamos um outro conjunto de programas baseado no MCF. Neste caso implementamos uma nova versão para estes programas de forma a torná-los capazes de determinar quantidades necessárias para o estudo da ionização molecular, tais como a matriz de reatância  $\mathbf{K}$  e as funções de onda do contínuo para o elétron, já que até então o uso do MCF estava restrito ao espalhamento elétron-molécula e à fotoionização molecular. Os resultados para as seções de choque triplamente diferenciais (SCTD) foram comparados com dados experimentais e/ou valores teóricos disponíveis na literatura.

# Abstract

In this work we present two contributions to the electron-molecule collision theory. Firstly, we present a new theoretical procedure to introduce the target electronic correlation in the elastic electron-molecule scattering. By our procedure we use the configuration interaction (CI) wave function of the target to determine the scattering potential. Static, exchange and polarization contributions are explicitly obtained in terms of the molecular spin-orbitals thus allowing, in principle, that an arbitrary number of configuration state functions (CSF) be used in the determination of the differential cross sections (DCS). We have focused our studies on the elastic electron-molecule scattering considering  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$  and  $\text{CH}_4$  molecules and the 0.5 - 30 eV energy range. For the first four molecules the DCS were obtained using the Schwinger variational iterative method (SVIM). For  $\text{CH}_4$  and also  $\text{H}_2$  we have used the method of continued fractions (MCF). Our results were compared with experimental data and theoretical results using different methods, all of them based on Hartree-Fock (HF) wave functions. Secondly, we present a study of molecular ionization by electron impact. We consider the  $\text{H}_2$  molecule and the process  $(e, 2e)$  using the symmetric coplanar and asymmetric coplanar geometries. For this study we have used a code based on the MCF. In this case we have developed a new version of the code in order to make it capable of determining the quantities (reactance K matrices and ejected-electron continuum wave functions) needed in ionization studies, since the applicability of the existing previous versions was restricted to electron-molecule scattering and molecular photoionization calculations. Triply differential cross sections (TDCS) were calculated and compared to experimental and/or theoretical data available in the literature.

# Capítulo I

## Introdução

A teoria de espalhamento é um dos capítulos bem estabelecidos da Mecânica Quântica tanto do ponto de vista teórico [1–4] como de aplicações a problemas específicos [5–8] e, neste domínio, uma das linhas de investigação é a interação de elétrons com átomos e moléculas. Particularmente, as atenções estão voltadas para interações de elétrons com séries de moléculas de interesse para a indústria de semicondutores; também importantes são os estudos da interação de elétrons com compostos que afetam o meio ambiente. O interesse e a relevância da teoria de colisões nesses estudos repousam no fato que, para o modelamento e simulação computacional dessas interações, é indispensável o conhecimento de diversas seções de choque dos processos elétron-molécula [9].

As primeiras experiências relativas à medida de seções de choque total de espalhamento de elétrons por moléculas datam da década de trinta do século XX; entretanto, ainda hoje nota-se uma escassez de valores experimentais das várias seções de choque quando se trata de moléculas de interesse acima citado. Para as moléculas aplicadas atualmente na indústria microeletrônica pode-se citar poucas como  $\text{SiH}_4$  [10],  $\text{GeH}_4$  [11] e  $\text{CF}_4$  [12] que apresentam uma literatura razoável sobre as seções de choque de espalhamento elástico, total e de ionização por impacto de elétrons, e isto numa faixa limitada de energias para o elétron incidente. Para as moléculas de interesse em estudos atmosféricos a situação não se apresenta muito diferente pois só recentemente as seções de choque para o espalhamento elástico de elétrons por  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  e  $\text{OCS}$  foram medidas na faixa de energias até 100 eV [13, 14].

Do ponto de vista teórico, o desenvolvimento apresentado pelas indústrias de computadores nas últimas décadas tem proporcionado o aparecimento de vários formalismos: a teoria multicanal [15–17], por exemplo, tem apresentado desde 1985 um desenvolvimento que já possibilita calcular seções de choque de espalhamento elástico de elétrons por moléculas como  $\text{CCl}_4$  [18] e benzeno [19]. Concomitantemente vários métodos que usam um potencial efetivo, o potencial ótico, para descrever a dinâmica de interação elétron-molécula, têm sido aplicados no espalhamento de elétrons por moléculas na faixa de energia acima de 10 eV. Em particular deve-se citar a versão iterativa do método variacional de Schwinger (SVIM)<sup>1</sup> [20] que, combinada com o método de ondas distorcidas, tem sido utilizada no cálculo de seções de choque de espalhamento de processos como  $e^- - \text{O}_2$  [21] e  $e^- - \text{CH}_4$  [22], na faixa de energias de até 500 eV, e o método das frações continuadas (MCF)<sup>2</sup> [23,24] que tem sido aplicado ao estudo de espalhamento de elétrons por moléculas como  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$  e  $\text{NH}_3$  [25–27].

A análise de resultados obtidos com vários métodos teóricos tem mostrado que, para a faixa de baixas energias ( $E < 10$  eV), há discrepâncias quantitativas e às vezes até qualitativas, entre as seções de choque calculadas e medidas. Nas versões usadas o potencial de interação elétron-molécula, formado por contribuições estática, de troca e de correlação-polarização, é derivado diretamente de funções de estado do tipo Hartree-Fock (descrevendo o alvo) e assim não inclui efeitos da correlação eletrônica. Embora esses efeitos não afetem de forma significativa o espalhamento de elétrons com energias mais altas, o mesmo não pode ser afirmado para baixas energias, sendo provavelmente esta uma das causas das discrepâncias acima citadas [28].

Na primeira parte do presente trabalho trataremos deste tema apresentando um método que possibilita determinar, no espalhamento elástico, as contribuições do potencial de interação elétron-molécula diretamente de uma função de estado CI (Interação de Configurações) para descrever o alvo [29]. Na outra parte do trabalho discutiremos o processo de ionização por impacto de elétrons usando o MCF e a aproximação das ondas distorcidas.

---

<sup>1</sup>*Schwinger Variational Iterative Method*

<sup>2</sup>*Method of Continued Fractions*

O método de Interação de Configurações (CI) é um método variacional de amplo interesse no estudo da estrutura eletrônica de átomos e moléculas [30,31] e, teoricamente, pode conduzir à solução exata do problema eletrônico. Por este método, para determinar com precisão valores de energia e de outras propriedades moleculares (distribuição de carga, momento dipolar, momento quadripolar, etc) [32], seria suficiente a utilização de bases atômicas de alta qualidade com adequada escolha do espaço de funções do problema variacional; de fato a idéia básica do CI é buscar a função de onda exata de um sistema com  $N$  elétrons como uma combinação linear de funções-base de  $N$ -elétrons, e usar o princípio variacional. A questão que se apresenta é a viabilidade computacional de tais cálculos pois, com o crescimento da base atômica e do número de elétrons, o número de funções de  $N$ -elétrons pode alcançar milhares ou mesmo milhões, em alguns casos. A aplicação prática em geral restringe-se, portanto, ao uso de um número de funções envolvendo, além da função referência Hartree-Fock, excitações simples (SCI), simples e duplas (SDCI) e simples, duplas e triplas (SDTCI), somente. Mesmo nesses casos, no entanto, a utilização direta da função de estado CI na equação de Lipmann-Schwinger, para análise de processos de espalhamento, conduziria a cálculos proibitivos computacionalmente. Neste trabalho apresentamos um método que trata o problema de forma que, a partir do Hamiltoniano completo (elétron+alvo), o potencial de interação (contribuições estática (S), de troca (E)) seja obtido como combinação de produtos de spin-orbitais moleculares. Isto implica, no que se refere à resolução da equação de Lippmann-Schwinger, em pequeno acréscimo no esforço computacional necessário para um cálculo Hartree-Fock mas, diferentemente desse, incluindo os efeitos de correlação eletrônica do alvo; devemos ressaltar que desta forma o número de funções de  $N$ -elétrons a ser usado como base CI deixa, do ponto de vista da teoria de espalhamento, de ser um problema. O método também permite usar um potencial modelo de correlação-polarização (P) [33], com a densidade obtida a partir de funções CI do alvo. O método proposto é aplicado ao espalhamento elástico de elétrons pelas moléculas  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $N_2$ ,  $CO$  e  $H_2O$ , com a descrição do alvo feita nos níveis Hartree-Fock e CI, com diferentes bases atômicas.

A ionização de átomos ou moléculas por impacto de elétrons é um dos processos básicos da teoria de colisões. Embora os estudos experimentais sobre esse tema tenham

começado na década de 20 do século findo [34, 35], foi somente no final dos anos 60 que foram realizadas as primeiras medidas de seção de choque triplamente diferencial (SCTD) considerando-se o processo ( $e, 2e$ ) do átomo de Hélio [36]. Nos anos seguintes outros estudos experimentais envolvendo alvos atômicos, principalmente gases raros, foram realizados em energias baixas e intermediárias [37, 38]. O referido processo para alvos moleculares, no entanto, tem sido menos estudado. A seção de choque duplamente diferencial (SCDD) para as moléculas de hidrogênio e nitrogênio foi determinada experimentalmente a partir de 1972 [38]. Já a seção de choque triplamente diferencial para o hidrogênio e nitrogênio teve como primeiras medidas as de Jung *et al.* [39] em 1975 e, para a molécula CO, as medidas de Dey *et al.* [40] em 1977. Em 1989 Cherid *et al.* [41] fizeram medidas de seções de choque para ionização de  $H_2$  para altas energias do elétron incidente. Na década de 90, experiências foram realizadas para a determinação da SCTD absoluta na geometria assimétrica para o nitrogênio [42], para a obtenção da SCTD relativa também para o nitrogênio [43], bem como a determinação da SCTD relativa para a geometria coplanar simétrica de vários orbitais de valência de  $N_2$  e CO [44].

Do ponto de vista teórico nota-se, comparativamente a outros processos, um número pequeno de trabalhos sobre o tema, com a maioria deles abordando átomos de gases raros como He, Ne e Ar, e usando aproximações restritivas como a primeira e a segunda aproximação de Born [45, 46], e o método das ondas distorcidas com troca local [47, 48]. Em trabalhos mais recentes métodos mais precisos têm sido aplicados: a matriz R [49], a descrição semiclássica de efeitos de pós-colisão [50] e o método *close-coupling* [51] são exemplos. Para moléculas, vários métodos tem sido usados com frequência, podendo-se citar o denominado “aproximação do impulso de onda plana” (AIWP<sup>3</sup>), empregado por McCarthy e Weigold [52]. Esse método, embora usado com sucesso em alguns estudos de ionização por impacto de elétrons considerando energias incidentes maiores ou iguais a 400 eV [41, 44], tem sua aplicabilidade para a determinação de SCTD, em energias mais baixas, questionável [53].

A aplicação do método de ondas distorcidas (DWA<sup>4</sup>) à excitação de átomos por im-

---

<sup>3</sup>*Plane-Wave Impulse Approximation*

<sup>4</sup>*Distorted - Wave Approximations*

pacto de elétrons [54] e a processos de ionização de átomos [55] mostra que esta aproximação pode descrever o processo físico de uma forma que, embora ainda aproximada, é mais realista que aquelas obtidas usando as aproximações de Born. Pelo que temos conhecimento, a primeira aplicação da DWA para o estudo de ionização de moléculas foi de Zurales e Lucchese [56] para a ionização de  $H_2$ , com energias do elétron incidente nas faixas intermediária e alta, usando somente uma das funções de Coulomb. Mais recentemente, Stia *et al.* [57] estudaram a ionização por impacto de elétrons da molécula de Hidrogênio, usando um produto de três funções de Coulomb na aproximação MBBK (aproximação de Brauner, Biggs e Klar aplicada a alvos moleculares). Em um trabalho de 1999, Monzani [58] usou DWA em combinação com o SVIM para estudar o processo de ionização por impacto de elétrons, do átomo de Hélio e da molécula de Hidrogênio, para elétrons com energias na faixa intermediária (de 60 eV a 250 eV).

No presente trabalho combinamos o Método de Frações Continuadas com a Aproximação de Ondas Distorcidas para estudar a ionização de moléculas por impacto de elétrons, com energia na faixa 150 eV a 250 eV. O MCF, proposto por Horáček e Sasakawa [23, 24] em 1983, resolve iterativamente a equação de Lippmann-Schwinger [1, 59]. Este método vem sendo desenvolvido nos últimos anos com implementação de códigos computacionais [25], aplicações para o espalhamento de elétrons por moléculas em níveis monocanal e multicanal [26, 27] e, para fotoionização, em nível monocanal [60]. Entretanto, não há aplicações do MCF, até o momento, ao estudo de ionização de átomos e moléculas por impacto de elétrons. Para este fim, foi necessário o desenvolvimento de uma sub-rotina para introduzir o pseudo potencial de Phillips-Kleiman [61] no processo de ortogonalização das funções, e de sub-rotinas que permitem obter as funções de onda dos elétrons espalhados. O código computacional resultante foi aplicado à molécula  $H_2$ , nas geometrias coplanar simétrica e coplanar assimétrica, para determinar as matrizes  $\mathbf{K}$  e funções de espalhamento que permitem calcular as seções de choque de ionização.



# Capítulo II

## Espalhamento Elétron-Molécula

### 2.1 Conceitos Básicos

#### 2.1.1 Experimento de Feixes Cruzados

Nas experiências de espalhamento elétron-molécula, uma das técnicas usadas para determinar a seção de choque é a de feixes cruzados [62] em que considera-se um feixe colimado de elétrons que incide perpendicularmente em um feixe colimado de moléculas, e os elétrons espalhados são registrados em um detector (figura 2.1).

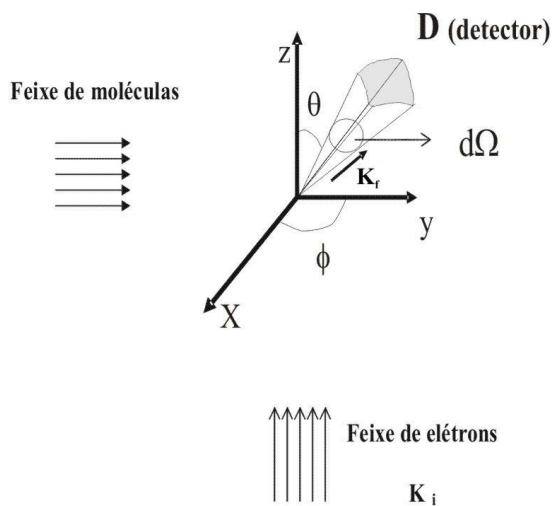


Figura 2.1: Determinação de Seção de Choque por impacto de elétrons em um experimento de feixes cruzados.

Considerando o caso geral, o detector é colocado em uma região distante da influência do potencial, com uma abertura voltada para a origem  $O$  e subtendendo um ângulo sólido  $d\Omega$ .

Pode-se, então, determinar o número de elétrons espalhados ( $dn$ ) por unidade de tempo, no ângulo sólido  $d\Omega$ , em torno da direção  $(\theta, \varphi)$ . Este número é proporcional a  $d\Omega$ , ao número de centros espalhadores ( $n_c$ ) e ao fluxo incidente (projéteis)  $g_i$ . Chamando de  $\sigma(\theta, \varphi)$  o fator de proporcionalidade, tem-se:

$$dn = \sigma(\theta, \varphi)n_c g_i d\Omega. \quad (2.1)$$

Fazendo a análise dimensional tem-se que  $[dn] = T^{-1}$ ,  $[g_i] = (L^{-2}T^{-1})$  e assim  $[\sigma(\theta, \varphi)] = L^2$ . O fator  $\sigma(\theta, \varphi)$  é chamado seção de choque diferencial (SCD) na direção  $(\theta, \varphi)$ , e freqüentemente é determinado em  $\text{barn} = 10^{-24} \text{cm}^2$ .

A seção de choque integral (SCI),  $\sigma_I$ , é então definida pela expressão:

$$\sigma_I = \int \sigma(\theta, \varphi) d\Omega = \int d\sigma = \int d\Omega \frac{d\sigma(\theta, \varphi)}{d\Omega}. \quad (2.2)$$

Na experiência de feixes cruzados, como há uma distribuição ao acaso das orientações moleculares, há uma simetria azimutal (em relação à direção de incidência dos elétrons) na distribuição de elétrons espalhados, de modo que o número de elétrons detectados em  $D$  não depende do ângulo  $\varphi$ , ou seja, a seção de choque diferencial é função apenas de  $\theta$ . Assim, uma notação usual para a seção de choque diferencial no caso do espalhamento elétron-molécula é  $d\sigma(\theta)/d\Omega$  resultando, de (2.2):

$$\sigma_I = \int \frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} d\Omega, \quad (2.3)$$

para expressar a seção de choque integral.

## 2.1.2 Processos de Espalhamento

Dado um sistema molecular  $AB$  no estado fundamental e um elétron de energia  $E_0$  interagindo com este sistema, os principais processos de espalhamento elétron-molécula estudados por métodos teóricos são:

- espalhamento elástico:  $e^-(E_0) + AB \rightarrow e^-(E_0) + AB$
- espalhamento inelástico:  $e^-(E_0) + AB \rightarrow e^-(E_0 - \Delta E) + AB^*$
- ionização:  $e^-(E_0) + AB \rightarrow (AB)^{+n} + (n + 1) e^-$
- dissociação:  $e^-(E_0) + AB \rightarrow \begin{cases} A + B + e^- \\ A^{+n} + B^{+m} + (n + m + 1) e^- \end{cases}$

em que  $AB^*$  representa o alvo excitado,  $(AB)^{+n}$  são estados do alvo ionizado,  $A^{+n}$  e  $B^{+m}$  são íons atômicos formados no processo dissociativo. Um fato a notar é que, embora os processos de espalhamento sejam dependentes do tempo mostra-se [1] que, para feixes eletrônicos e moleculares estabilizados, pode-se calcular as seções de choque usando estados estacionários do sistema elétron-molécula. Nesta formulação, parte-se da equação de Schrödinger independente do tempo:

$$(\hat{H} - E)\Theta(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N; \vec{r}) = 0, \quad (2.4)$$

onde  $E$  é a energia total do sistema,  $\vec{r}_i$  ( $i = 1, 2, \dots, N$ ) são as coordenadas dos elétrons da molécula,  $\vec{r}$  é a coordenada do elétron de espalhamento, e  $\Theta(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N; \vec{r})$  é a função de onda do sistema de  $N + 1$  elétrons. Considera-se a aproximação de núcleos fixos com o Hamiltoniano  $\hat{H}$  dado por:

$$\hat{H} = \hat{H}_{mol} + \hat{H}_e + \hat{V}, \quad (2.5)$$

em que  $\hat{H}_{mol}$  é o Hamiltoniano da molécula,  $\hat{H}_e$  é o Hamiltoniano do elétron de espalhamento e  $\hat{V}$  é o operador de interação elétron-molécula.

Uma das questões de interesse na teoria de colisões é a determinação precisa do potencial de interação  $\hat{V}$ . Neste sentido deve-se observar que os elétrons são indistinguíveis

e há a necessidade de se considerar efeitos devido à correlação eletrônica do alvo, e entre o alvo e o projétil. Neste trabalho utilizaremos em geral o potencial estático-troca exato, obtido da descrição do alvo com funções determinadas através da aproximação Hartree-Fock (HF) e do método de Interação de Configurações (CI); em alguns casos incluímos o termo *ad hoc* de correlação-polarização, com a densidade calculada tanto na aproximação HF como no método CI. Independente do método utilizado para obter a descrição do alvo, sendo  $\{|\Psi_n\rangle\}$  o conjunto de vetores de estado do alvo,  $\{|F_n\rangle\}$  o conjunto de vetores de estado do elétron de espalhamento e  $\hat{A}$  o operador de anti-simetrização tem-se, na notação de Dirac [63], a expansão em canais acoplados<sup>1</sup>:

$$|\Theta\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \hat{A} \{|\Psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle\} \quad (2.6)$$

ou, na representação de coordenadas:

$$\begin{aligned} \Theta(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N; \vec{r}) &= \sum_{n=0}^{\infty} \hat{A} \{\Psi_n(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) F_n(\vec{r})\} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \Theta_n(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N; \vec{r}). \end{aligned} \quad (2.7)$$

Como na teoria de espalhamento o interesse principal reside no estudo do efeito do centro espalhador, isto é, no potencial (considerado em geral de alcance finito) em um ponto distante da região deste potencial, pode-se considerar a solução assintótica que descreve o sistema de espalhamento e que satisfaz a seguinte condição de contorno [1, 2]

$$\Theta(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N; \vec{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \Theta_{inc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N; \vec{r}) + \Theta_{esp}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N; \vec{r}) \quad (2.8)$$

com

$$\Theta_{inc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N; \vec{r}) = \exp(i\vec{k}_{0_i} \cdot \vec{r}) \Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.9)$$

e

$$\Theta_{esp}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N; \vec{r}) = \frac{1}{r} \sum_n \exp(i\vec{k}_n \cdot \vec{r}) \Psi_n(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \cdot f_{n0}(\vec{k}_{n_f}, \vec{k}_{0_i}). \quad (2.10)$$

Na equação (2.9),  $\exp(i\vec{k}_{0_i} \cdot \vec{r})$  representa uma onda plana incidente sobre o alvo descrito pela função de estado (inicial)  $\Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ . Na equação (2.10), tem-se uma

---

<sup>1</sup>expansão “*close-coupling*”

superposição de ondas esféricas emergentes ( $e^{i\vec{k}_n \cdot \vec{r}}/r$ ) associadas aos possíveis estados do alvo  $\Psi_n(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ ; o fator  $f_{n0}(\vec{k}_{nf}, \vec{k}_{0i})$  é conhecido como amplitude de espalhamento e tem papel central na teoria de espalhamento para determinar a seção de choque diferencial. Esta amplitude descreve o processo em que um elétron incidente, com momento inicial  $\vec{k}_0$ , colide com um alvo (no caso, uma molécula) descrito por  $\Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ , é espalhado, emergindo com momento  $\vec{k}_n$ , e deixa o alvo no estado  $\Psi_n(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N; \vec{r})$ . De fato, notando o momento inicial do elétron por  $\vec{k}_i$  e assumindo que o estado final do alvo seja um dos  $\Psi_n(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ , com  $\vec{k}_{nf}$  notado por  $\vec{k}_f$ , mostra-se [1, 2] que, neste caso, a seção de choque diferencial pode ser expressa como:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left| f_{n0}(\vec{k}_f, \vec{k}_i) \right|^2, \quad (2.11)$$

com  $f(\vec{k}_f, \vec{k}_i)$  podendo ser escrita em termos da matriz  $\mathbf{T}$  (matriz de transição) [1], ou seja:

$$f(\vec{k}_f, \vec{k}_i) = -2\pi^2 T_{fi} \quad (2.12)$$

onde, notando  $\Theta_{inc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N; \vec{r})$  por  $|\Theta_i\rangle$ , e  $\Theta_n(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N; \vec{r})$  por  $|\Theta_f\rangle$ , tem-se:

$$T_{fi} = \langle \Theta_i | \hat{V} | \Theta_f \rangle. \quad (2.13)$$

para o sistema com N+1 elétrons.

### 2.1.3 Sistemas de Referência

Para a análise dos processos de espalhamento são usados em geral dois sistemas de referência: o sistema do laboratório ( $LF$ )<sup>2</sup> e o sistema do corpo ( $BF$ )<sup>3</sup>. Nesses dois sistemas a origem  $O$  é definida no centro de massa do sistema físico formado pela partícula incidente e o alvo; no espalhamento elétron-molécula uma boa aproximação é colocar a origem no centro de massa da molécula.

O sistema de laboratório é mais conveniente para realizar medidas experimentais. Nesse sistema considera-se como direção do vetor  $\vec{k}'_i$  da partícula incidente a direção do eixo  $Z'$ ; o plano dos vetores  $\vec{k}'_i$  e  $\vec{k}'_f$  é definido como o plano  $x'Oz'$  e denominado plano

---

<sup>2</sup>laboratory-frame

<sup>3</sup>body-frame

de espalhamento; o ângulo de espalhamento  $\theta$  mede a deflexão da partícula espalhada em relação à direção incidente.

No caso do sistema de referência do corpo escolhe-se o eixo  $Oz$  como a direção do eixo principal de simetria da molécula. O sistema  $BF$  é conveniente para estudos teóricos mas, para comparação com resultados experimentais, os resultados obtidos com ele devem ser transformados para o sistema do laboratório.

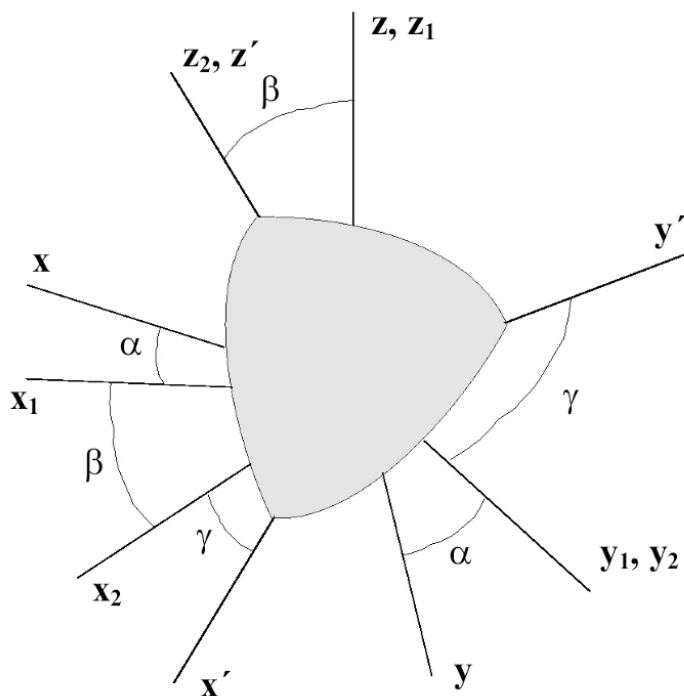


Figura 2.2: Ângulos de Euler.

A transformação das coordenadas do corpo  $(x, y, z)$  para as coordenadas do laboratório  $(x', y', z')$  é realizada usando os ângulos de Euler  $(\alpha, \beta, \gamma)$ , figura 2.2, de acordo com:

(i) parte-se do  $BF(x, y, z)$  fazendo uma rotação de ângulo  $\alpha$  em torno do eixo  $Oz$ , o que resulta nas coordenadas  $x_1, y_1$  e  $z_1 \equiv z$ ;

(ii) faz-se uma rotação de ângulo  $\beta$  em torno do eixo  $y_1$  obtendo-se as coordenadas  $x_2, y_2 \equiv y_1$  e  $z_2$ ;

(iii) é feita uma rotação de ângulo  $\gamma$  em torno do eixo  $z_2$  obtendo-se as coordenadas do laboratório  $x', y', z' = z_2$ .

A transformação do sistema do corpo para o sistema do laboratório ( $BF$  para  $LF$ ),

usando os ângulos de Euler  $(\alpha, \beta, \gamma)$ , leva a uma matriz de transformação para cada tipo de ente matemático (vetor, tensor etc) [64]. No caso dos harmônicos esféricos, por exemplo, tem-se [65]:

$$Y_{l,m}(\hat{k}) = \sum_{m'} \mathcal{D}_{m'm}^l(\alpha, \beta, \gamma) Y_{l,m'}(\hat{k}'), \quad (2.14)$$

em que  $\hat{k}$  e  $\hat{k}'$  são versores nos sistemas  $BF$  e  $LF$ , respectivamente. Em consequência, pode-se transformar a matriz de Transição  $T_{\vec{k}_f, \vec{k}_i}$  (2.12) do sistema  $BF$ , para a matriz  $T_{\vec{k}'_f, \vec{k}'_i}$  do sistema  $LF$ , e escrever:

$$f(\vec{k}'_f, \alpha, \beta, \gamma) = -2\pi^2 T_{\vec{k}'_f, \vec{k}'_i} \quad (2.15)$$

e daí,

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{k}'_f, \alpha, \beta, \gamma) = \left| f(\vec{k}'_f, \alpha, \beta, \gamma) \right|^2. \quad (2.16)$$

Devemos observar que, se os alvos forem moléculas em estado gasoso, deve-se levar em consideração que cada molécula pode ter qualquer orientação com relação ao laboratório. Assim, a relação (2.16) deve ser expressa como uma média sobre todas as orientações da molécula, o que resulta em:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{8\pi^2} \int \frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{k}'_f, \alpha, \beta, \gamma) d\alpha \sin\beta d\beta d\gamma, \quad (2.17)$$

para a seção de choque diferencial.

# Capítulo III

## Teoria de Espalhamento Independente do Tempo

Neste capítulo será apresentado o formalismo geral para estudar a colisão elétron-molécula, na aproximação de núcleos fixos. Na seção (3.1) apresentamos, a partir da equação de Schrödinger para  $N + 1$  elétrons, a equação de Lippmann-Schwinger. Para resolver esta equação serão desenvolvidos, nas seções posteriores, o método Iterativo Variacional de Schwinger (SVIM) e o método das Frações Continuadas (MCF).

### 3.1 Equação de Lippmann-Schwinger

Consideremos um processo de espalhamento entre um elétron de momento  $\vec{k}$  e um alvo, atômico ou molecular, com  $N$  elétrons e  $M$  núcleos. A equação de Schrödinger independente do tempo que descreve o sistema elétron-alvo, na aproximação de núcleos fixos [30], é dada como <sup>1</sup>:

$$\left(\hat{H} - E\right) \Theta(x_1, x_2, \dots, x_N; x) = 0, \quad (3.1)$$

em que  $E$  é a energia total do sistema,  $(x_1, x_2, \dots, x_N; x)$  representam coletivamente as coordenadas espaciais ( $\vec{r}$ ) e de spin ( $w$ ) (Apêndice B) do elétron de espalhamento ( $x$ ) e dos elétrons da molécula ( $x_i$ ,  $i = 1, 2, \dots, N$ ), e  $\hat{H}$  é o Hamiltoniano do sistema, dado por:

---

<sup>1</sup>em unidades atômicas



$$\hat{H} = \hat{H}_{mol} - \frac{1}{2}\nabla^2 + \sum_A^M \hat{V} \left( \left| \vec{r} - \vec{R}_A \right| \right) + \sum_i^N \hat{V} (|\vec{r} - \vec{r}_i|) \quad (3.2)$$

em que  $-\frac{1}{2}\nabla^2$  é o operador energia cinética do elétron de espalhamento,  $\hat{V} \left( \left| \vec{r} - \vec{R}_A \right| \right)$  é o potencial de interação entre elétron de espalhamento e núcleo A,  $\hat{V} (|\vec{r} - \vec{r}_i|)$  é o potencial de interação entre o elétron de espalhamento e o  $i$ -ésimo elétron do alvo, e  $\hat{H}_{mol}$  é o hamiltoniano do alvo expresso como:

$$\hat{H}_{mol} = \sum_k \left[ -\frac{1}{2}\nabla_k^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{kA}} + \sum_{l < k}^N \frac{1}{r_{kl}} \right] = \sum_k \left[ \hat{h}(\vec{r}_k) + \sum_{l < k} \hat{g}(\vec{r}_{kl}) \right]. \quad (3.3)$$

Na expressão acima,  $r_{kA} = \left| \vec{r}_k - \vec{R}_A \right|$ ,  $r_{kl} = |\vec{r}_k - \vec{r}_l|$ ,  $\hat{h}(\vec{r}_k)$  é o operador de um elétron contendo a energia cinética do  $k$ -ésimo elétron e sua interação com os núcleos, e  $\hat{g}(\vec{r}_{kl}) = \frac{1}{r_{kl}}$  é a interação entre o  $k$ -ésimo e o  $l$ -ésimo elétron. O Hamiltoniano molecular satisfaz a equação de autovalor:

$$\hat{H}_{mol} |\Psi_n\rangle = \mathcal{E}_n |\Psi_n\rangle, \quad (3.4)$$

com  $|\Psi_n\rangle$  e  $\mathcal{E}_n$  representando, respectivamente, o vetor de estado e a energia do alvo no estado  $n$ .

Voltando à equação (3.1),  $\Theta(x_1, x_2, \dots, x_N; x)$  é a função de estado do sistema elétron-alvo e pode ser expressa como uma expansão em termos do conjunto completo de vetores de estado do alvo  $\{(|\Psi_n\rangle)\}$  (Eq.2.6), isto é:

$$|\Theta\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \hat{A} \{|\Psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle\}, \quad (3.5)$$

sendo  $|F_n\rangle$  funções de onda do contínuo.

A função de estado representada por (3.5) satisfaz a equação de Schrödinger (3.1) para um dado estado de energia  $E$ , ou seja:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \hat{H} \left[ \hat{A} \{|\Psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle\} \right] = E \sum_{n=0}^{\infty} \hat{A} \{|\Psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle\}. \quad (3.6)$$

Substituindo nesta equação a expressão (3.2) e definindo:

$$\hat{V} = \sum_A \hat{V} \left( \left| \vec{r} - \vec{R}_A \right| \right) + \sum_{i=1}^N \hat{V} (|\vec{r} - \vec{r}_i|), \quad (3.7)$$

tem-se:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \left[ -\frac{1}{2} \nabla_r^2 + \hat{H}_{mol} + \hat{V} \right] \hat{A} \{ |\Psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle \} = E \sum_{n=0}^{\infty} \hat{A} \{ |\Psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle \}. \quad (3.8)$$

Projetando esta equação no espaço dos vetores de estado do alvo (multiplicando à esquerda por  $\langle \Psi_m |$ ), obtém-se:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \left[ \langle \Psi_m | (-\frac{1}{2} \nabla_r^2) \hat{A} \{ |\Psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle \} + \langle \Psi_m | \hat{H}_{mol} \hat{A} \{ |\Psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle \} \right. \\ \left. + \langle \Psi_m | \hat{V} \hat{A} \{ |\Psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle \} \right] = E \sum_{n=0}^{\infty} \langle \Psi_m | \hat{A} \{ |\Psi_n\rangle \otimes |F_n\rangle \}. \quad (3.9)$$

Integrando, lembrando que  $|\Psi_n\rangle$  é autovetor de  $\hat{H}_{mol}$  com autovalor  $\mathcal{E}_n$  (Eq.3.4), chega-se a:

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla_r^2 + \mathcal{E}_n - E \right) |F_n\rangle = - \sum_{n=0}^{\infty} \left[ \langle \Psi_m | \hat{V} | \Psi_n \rangle + (\text{termos de troca 1 elétron}) \right] |F_n\rangle \quad (3.10)$$

onde foi usado que:

$$\langle \Psi_m | \Psi_n \rangle = \delta_{mn}. \quad (3.11)$$

Definindo  $V_{nm} = \langle \Psi_m | \hat{V} | \Psi_n \rangle$ , fazendo  $U_{nm} = 2V_{nm} + (\text{termos de troca de 1 elétron})$  e sabendo que  $E = \mathcal{E}_n + \frac{k_n^2}{2}$  obtém-se, de (3.10):

$$\nabla_r^2 + k_n^2 |F_n\rangle = \sum_{m=0}^{\infty} \hat{U}_{nm} |F_m\rangle, \quad (n = 0, 1, \dots, \infty), \quad (3.12)$$

em que  $\hat{U}_{nm}$  são elementos de matriz do potencial de interação. As equações (3.12) são equivalentes às equações de Lippmann-Schwinger e, para um número  $p$  de canais, obtém-se o sistema com  $p$  equações acopladas (ver Apêndice A),

$$|F_n\rangle = |\mu_n^{(0)}\rangle + \sum_{m=0}^{p-1} \hat{G}_n^{(0)} \hat{U}_{nm} |F_m\rangle, \quad (n = 0, \dots, p-1) \quad (3.13)$$

sendo  $\hat{G}_n^{(0)}$  a função de Green de partícula livre para o  $n$ -ésimo canal e  $|\mu_n^{(0)}\rangle$  o correspondente vetor de estado de partícula livre.

Para o caso monocanal ( $n, m = 0$ ) tem-se, da eq.(3.12),

$$(\nabla_r^2 + k_0^2) |F_0\rangle = \hat{U}_{00} |F_0\rangle, \quad (3.14)$$

com a equivalente equação de Lippmann-Schwinger [1]:

$$|F^{(\pm)}\rangle = |\mu_0\rangle + \hat{G}_0^{(\pm)} \hat{U} |F^{(\pm)}\rangle \quad (3.15)$$

em que, para simplificar a notação, designa-se  $|F_0\rangle$  como  $|F\rangle$ ,  $\hat{U}_{00}$  por  $\hat{U}$ , e  $\mu_0^{(0)}$  como  $\mu_0$ . Na equação acima  $|F^{(\pm)}\rangle$  representa a solução de espalhamento, emergente (+) ou convergente (-),  $\hat{G}_0^{(\pm)}$  é a função de Green que incorpora as condições de contorno para  $|F^{(\pm)}\rangle$ , e  $|\mu_0\rangle$  é um vetor de estado, solução da equação homogênea:

$$[\nabla_r^2 + k_0^2] |\mu_0\rangle = 0. \quad (3.16)$$

Na equação (3.15), a depender da aproximação usada para descrever o alvo, obtém-se diferentes expressões para o potencial de interação  $\hat{U}$ . Usualmente utiliza-se a aproximação Hartree-Fock [66] para esta descrição. Tal abordagem será usada neste trabalho ao estudarmos a ionização de moléculas por impacto de elétrons e, para comparação com resultados obtidos com funções determinadas por CI, no estudo do espalhamento elástico de elétrons por moléculas. Os efeitos devidos à correlação eletrônica entre o alvo e o elétron de espalhamento, mesmo em um tratamento monocanal, podem ser incluídos através da adição de potenciais modelo para as contribuições de correlação-polarização e de absorção. Uma outra abordagem para a descrição do alvo é o uso de funções correlacionadas (CI) que usaremos no estudo do espalhamento elástico de elétrons por moléculas.

As equações (3.14) e (3.15) podem ser resolvidas por vários métodos, dentre eles: o método Variacional Iterativo de Schwinger, o método das Frações Continuadas, o método variacional complexo de Kohn, o método da matriz-R. Neste trabalho iremos utilizar os dois primeiros métodos.

No processo de espalhamento por um potencial central tem-se que o potencial de interação e as funções de onda dependem somente da separação entre as partículas e podem ser expandidos em séries de ondas parciais, correspondentes aos números quânticos  $l$  e  $m$ . Assim, faz-se a determinação das componentes radiais da expansão enquanto a dependência angular, expressa como combinação de harmônicos esféricos, é tratada analiticamente.

A função de onda do alvo pode ser expandida como [1, 2]:

$$\varphi_i(\vec{r}) = \frac{1}{r} \sum_{l,m} [\varphi_i(r)]_{l,m} Y_{l,m}(\hat{r}), \quad (3.17)$$

com  $[\varphi_i(r)]_{l,m}$  obtida somando-se as contribuições de todas as funções gaussianas da base atômica, que são expandidas em harmônicos esféricos.

As funções de espalhamento (contínuo) podem ser expressas em ondas parciais como:

$$F_k(\vec{r}) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{kr} \sum_{l,m',m} i^l [\mu_k(r)]_{lm'l'm'} Y_{lm}(\hat{r}) Y_{l'm'}^*(\hat{k}). \quad (3.18)$$

Na equação (3.15) a função de onda de partícula livre ( $\mu_0$ ) pode ser escrita como

$$\mu_0(k, r) = \mu_k(\vec{r}) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{3/2} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}. \quad (3.19)$$

Expandindo a função exponencial em 3.19 obtém-se:

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} i^l j_l(kr) Y_{lm}^*(\hat{k}) Y_{lm}(\hat{r})$$

que, comparada com (3.18), leva a:

$$[\mu_0(k, r)]_{lm'l'm'} = S_l(k, r) \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (3.20)$$

onde  $S_l(k, r)$  são as funções de Riccati-Bessel dadas por

$$S_l(k, r) = kr j_l(kr), \quad (3.21)$$

com  $j_l(kr)$  as funções esféricas de Bessel.

No caso de um potencial Coulombiano (ionização) a função correspondente a  $\mu_0$  é expressa por [2]:

$$\mu^C(\vec{k}, \vec{r}) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{lm} i^l e^{i\sigma_l} \frac{F_l(\gamma; kr)}{kr} Y_{lm}(\hat{r}) Y_{lm}^*(\hat{k}) \quad (3.22)$$

em que  $F_l(\gamma; kr)$  é a função regular de Coulomb,  $\gamma = -(1/k)$ , e  $\sigma_l$  é o deslocamento de fase de Coulomb dado por

$$\sigma_l = \arg [\Gamma(l + 1 + i\gamma)], \quad (3.23)$$

onde  $\Gamma(l + 1 + i\gamma)$  é a função Gama. Em nossos cálculos todas as grandezas de interesse (potencial, funções de Green) são também expandidas em ondas parciais, em uma forma semelhante à desenvolvida aqui.

## 3.2 Método Variacional Iterativo de Schwinger

Este método foi desenvolvido e usado originalmente para estudar o espalhamento de elétrons e a fotoionização de moléculas lineares [20], para um potencial estático-troca. A equação de Lippmann-Schwinger é resolvida numericamente e são usadas funções de quadrado integrável como base. O método baseia-se em um princípio variacional.

### 3.2.1 Princípio Variacional de Schwinger

Seja a matriz de transição (2.13) escrita nas formas

$$T = \langle \mu_{\vec{k}_f} | \hat{U} | F_i^{(+)} \rangle \quad (3.24)$$

e

$$T = \langle F_f^{(-)} | \hat{U} | \mu_{\vec{k}_i} \rangle, \quad (3.25)$$

em que  $\mu$ ,  $F$  e  $U$  representam, respectivamente, a função da partícula livre, a função de onda do contínuo e o potencial de interação. Da equação de Lippmann-Schwinger (3.15), tem-se:

$$| \mu_{\vec{k}_i} \rangle = | F_i^{(+)} \rangle - \hat{G}_0^{(+)} \hat{U} | F_i^{(+)} \rangle \quad (3.26)$$

que, substituída na Eq.(3.25), resulta em

$$T = \langle F_f^{(-)} | \hat{U} | F_i^{(+)} \rangle - \langle F_f^{(-)} | \hat{U} \hat{G}_0^{(+)} \hat{U} | F_i^{(+)} \rangle. \quad (3.27)$$

Consideremos então o funcional para a matriz de transição  $\mathbf{T}$ :

$$[T(\zeta)] = \langle \mu_{\vec{k}_f} | \hat{U} | \zeta_i^{(+)} \rangle + \langle \zeta_f^{(-)} | \hat{U} | \mu_{\vec{k}_i} \rangle - \langle \zeta_f^{(-)} | \hat{U} - \hat{U} \hat{G}_0^{(+)} \hat{U} | \zeta_i^{(+)} \rangle, \quad (3.28)$$

onde  $|\zeta^{\pm}\rangle$  são vetores de estado de espalhamento tentativa. Das expressões (3.24), (3.25) e (3.27) segue que a expressão acima é uma representação correta da matriz  $\mathbf{T}$ , ou seja, (3.28) é a matriz  $\mathbf{T}$  quando  $|\zeta^{\pm}\rangle$  são os vetores de estado de espalhamento exatos. Além disso, considerando variações arbitrárias em torno dos vetores de estado corretos  $|F^{\pm}\rangle$ , isto é:

$$|\zeta\rangle = |F\rangle + |\delta\zeta\rangle, \quad (3.29)$$

mostra-se [1] que

$$[T(\zeta)] = [T(F)] + O(\delta\zeta)^2, \quad (3.30)$$

ou seja:

$$\frac{\delta [T(\zeta)]}{\delta\zeta} \Big|_{\zeta=F} = 0. \quad (3.31)$$

Assim, a expressão (3.28) permite enunciar um princípio variacional para a matriz de espalhamento. Este princípio, conhecido como variacional de Schwinger expressa que, se o vetor de estado tentativa  $|\zeta\rangle$  for uma boa aproximação para a função de espalhamento (diferindo da solução exata por um  $|\delta\zeta\rangle$ ) a matriz  $\mathbf{T}$  assim calculada irá diferir da matriz exata por termos da ordem de  $O(\delta\zeta)^2$ . Reciprocamente, dado o funcional  $[T(\zeta)]$  de Schwinger (3.28) para a matriz  $\mathbf{T}$ , a condição de extremo  $\frac{\delta[T(\zeta)]}{\delta\zeta} = 0$  permite determinar, na classe de funções satisfazendo a equação de Lippmann- Schwinger, a melhor aproximação para a função de espalhamento.

Mostra-se [1] que a expressão (3.28) é equivalente a:

$$[T(\zeta)] = \frac{\langle \zeta_f^{(-)} | \hat{U} | \mu_{\vec{k}_i} \rangle \langle \mu_{\vec{k}_f} | \hat{U} | \zeta_i^{(+)} \rangle}{\langle \zeta_f^{(-)} | \hat{U} - \hat{U} \hat{G}_0^{(+)} \hat{U} | \zeta_i^{(+)} \rangle}. \quad (3.32)$$

A equação acima é conhecida como forma fracionária do funcional de Schwinger enquanto a expressão (3.28) é a forma bilinear.

### 3.2.2 O Método Iterativo

A formulação variacional apresentada na seção anterior permite utilizar várias formas de funções tentativas. No Método Variacional Iterativo de Schwinger [20] considera-se, para iniciar este processo, funções do tipo:

$$\langle \vec{r} | \zeta_{klm}^{(\pm)} \rangle = \zeta_{klm}^{(\pm)}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N c_{i,klm}^{(\pm)} \alpha_i(\vec{r}) \quad (3.33)$$

em que  $\alpha_i(\vec{r})$  são funções reais de quadrado integrável pertencentes a um conjunto  $R_0 \equiv \{\alpha_1(\vec{r}), \alpha_2(\vec{r}), \dots, \alpha_N(\vec{r})\}$ , definido *a priori*.

Substituindo a expressão (3.33) no funcional  $[T(\zeta)]$  dado por (3.28), e usando a condição de extremo

$$\frac{\partial [T]}{\partial c_{i,klm}^{(\pm)}} = 0, \quad (3.34)$$

obtém-se

$$[T]_{fi} = \sum_{i,j=1}^N \langle \alpha_i | \hat{U} | \mu_{\vec{k}_i} \rangle [D^{(+)}]_{ij}^{-1} \langle \mu_{\vec{k}_f} | \hat{U} | \alpha_j \rangle, \quad (3.35)$$

com

$$[D^{(+)}]_{ij} = \langle \alpha_i | \hat{U} - \hat{U} \hat{G}_0^{(+)} \hat{U} | \alpha_j \rangle. \quad (3.36)$$

Uma das formas de utilizar essa formulação é considerar apenas a parte principal da função de Green e da função de espalhamento, ou seja,

$$|F^{(P)}\rangle = |\mu\rangle + \hat{G}_0^{(P)} \hat{U} |F^{(P)}\rangle. \quad (3.37)$$

Neste caso define-se uma matriz  $\mathbf{K}$  (real):

$$[K]_{fi} = \sum_{i,j=1}^N \langle \alpha_i | \hat{U} | \mu_{\vec{k}_i} \rangle [D^{(P)-1}]_{ij} \langle \mu_{\vec{k}_f} | \hat{U} | \alpha_j \rangle, \quad (3.38)$$

com

$$[D^{(P)}]_{ij} = \langle \alpha_i | \hat{U} - \hat{U} \hat{G}_0^{(P)} \hat{U} | \alpha_j \rangle, \quad (3.39)$$

em termos da qual a matriz  $\mathbf{T}$  complexa [1] é:

$$\mathbf{T} = \frac{-2i\mathbf{K}}{1 - i\mathbf{K}}. \quad (3.40)$$

Tendo determinado as matrizes  $\mathbf{K}$  e  $\mathbf{T}$  com o uso do conjunto de funções  $R_0$ , obtém-se o conjunto  $S_0$  de soluções de ordem zero dadas por:

$$|F_{klm}^{(\pm)S_0}\rangle = |\mu_{klm}\rangle + \hat{G}_0^{(\pm)} \hat{T}^{R_0} |\mu_{klm}\rangle, \quad (3.41)$$

em que usou-se a relação [4]

$$\hat{U} |F_{klm}^{(+)}\rangle = \hat{T} |\mu_{klm}\rangle. \quad (3.42)$$

É dada seqüência ao processo iterativo adicionando ao conjunto  $R_0$  as funções  $F_{klm}^{(\pm)S_0}$ , resultando em um novo conjunto  $R_1 = R_0 \cup S_0$ , com

$$S_0 = \{F_{k,l_1,m_1}^{S_0}(\vec{r}), F_{k,l_2,m_2}^{S_0}(\vec{r}), \dots, F_{k,l_{\max},m_{\max}}^{S_0}(\vec{r})\} \quad (3.43)$$

onde  $l_{\max}$  e  $m_{\max}$  são os maiores valores de  $l$  e de  $m$  usados nas expansões (3.18).

Usando o conjunto  $R_1$ , repete-se o processo de construção da matriz  $\mathbf{T}$  obtendo-se  $\mathbf{T}^{S_1}$  e o conjunto  $S_1$  de soluções de ordem 1, dadas por

$$|F_{klm}^{(\pm)S_1}\rangle = |\mu_{klm}\rangle + \hat{G}_0^{(\pm)} \hat{T}^{S_1} |\mu_{klm}\rangle. \quad (3.44)$$

Forma-se, então, um novo conjunto de funções  $R_2 = R_0 \cup S_1$ , sendo

$$S_1 = \{F_{k,l_1,m_1}^{S_1}(\vec{r}), F_{k,l_2,m_2}^{S_1}(\vec{r}), \dots, F_{k,l_{\max},m_{\max}}^{S_1}(\vec{r})\}. \quad (3.45)$$

De uma forma geral, o conjunto  $S_n$  de soluções de espalhamento obtidas na  $n$ -ésima iteração,  $\left\{ \left| F_{klm}^{(\pm)S_n} \right\rangle \right\}$ , é adicionado a  $R_0$  dando origem a um novo conjunto  $R_{n+1}$ , com o qual se constrói  $\mathbf{T}^{S_{n+1}}$ , e daí tem-se:

$$\left| F_{klm}^{(\pm)S_{n+1}} \right\rangle = |\mu_{klm}\rangle + G_0^{(\pm)} T^{S_{n+1}} |\mu_{klm}\rangle, \quad (n = 0, 1, 2, \dots), \quad (3.46)$$

sendo  $\left| F_{klm}^{(\pm)S_0} \right\rangle$  a aproximação de ordem zero, definida por (3.41). Este processo é repetido até que se obtenha a convergência na matriz  $\mathbf{K}$ , dentro de uma precisão pré-estabelecida.

### 3.3 Método das Frações Continuadas

O Método das Frações Continuadas, desenvolvido por Horáček e Sasakawa [23, 24, 67], resolve a equação de Lippmann-Schwinger iterativamente com o potencial de interação sendo redefinido e “enfraquecido” a cada etapa do processo. O potencial de interação é projetado sobre um conjunto finito de funções, geradas em cada iteração, e a matriz de espalhamento é expressa na forma de uma fração continuada.

#### 3.3.1 Desenvolvimento do MCF

Considerando a equação de Lippmann-Schwinger (3.37) escrita como:

$$|F\rangle = |\mu_0\rangle + \hat{G}\hat{U}^{(0)}|F\rangle \quad (3.47)$$

em que estamos denotando por  $|\mu_0\rangle$  o vetor de estado de partícula livre, por  $\hat{U}^{(0)} = 2\hat{V}$  o operador potencial estático-troca reduzido, e deixamos de indicar o sobrescrito ( $P$ ) em  $|F\rangle$  e  $\hat{G}_0$  para simplificar a notação. Pode-se expressar a matriz  $\mathbf{K}$  de reatância [23] como:

$$\mathbf{K} = -k\mathbf{D}, \quad (3.48)$$

com o momento do elétron incidente  $k = \left| \vec{k} \right|$ , e a matriz  $\mathbf{D}$  definida por:



$$\mathbf{D} = \langle \mu_0 | \hat{U}^{(0)} | F \rangle. \quad (3.49)$$

Sabendo que, na primeira aproximação de Born [1]  $\mathbf{D}$  é dada por:

$$\mathbf{D}_B = \langle \mu_0 | \hat{U}^{(0)} | \mu_0 \rangle \quad (3.50)$$

e supondo que  $\det(\mathbf{D}_B) \neq 0$ , pode-se definir um potencial enfraquecido [23]:

$$\hat{U}^{(1)} = \hat{U}^{(0)} - \frac{\hat{U}^{(0)} | \mu_0 \rangle \langle \mu_0 | \hat{U}^{(0)}}{\langle \mu_0 | \hat{U}^{(0)} | \mu_0 \rangle}, \quad (3.51)$$

tal que  $\hat{U}^{(1)} | \mu_0 \rangle = 0$ . Substituindo (3.51) em (3.47), tem-se:

$$|F\rangle = | \mu_0 \rangle + \hat{G}_0 \hat{U}^{(1)} |F\rangle + \frac{\hat{G}_0 \hat{U}^{(0)} | \mu_0 \rangle \langle \mu_0 | \hat{U}^{(0)} |F\rangle}{\langle \mu_0 | \hat{U}^{(0)} | \mu_0 \rangle}. \quad (3.52)$$

$$\text{Definindo, então: } \begin{cases} | \mu_1 \rangle = \hat{G}_0 \hat{U}^{(0)} | \mu_0 \rangle & (a) \\ |F_1\rangle = \frac{| \mu_1 \rangle}{(1 - \hat{G}_0 \hat{U}^{(1)})} & (b) \end{cases} \quad (3.53)$$

e rearrumando (3.52), obtém-se:

$$|F\rangle = | \mu_0 \rangle + |F_1\rangle \frac{\langle \mu_0 | \hat{U}^{(0)} |F\rangle}{\langle \mu_0 | \hat{U}^{(0)} | \mu_0 \rangle} \quad (3.54)$$

ou,

$$|F\rangle = | \mu_0 \rangle + |F_1\rangle \frac{\mathbf{D}}{\mathbf{D}_B}. \quad (3.55)$$

Multiplicando a expressão anterior à esquerda por  $\langle \mu_0 | \hat{U}^{(0)}$ , ou seja

$$\langle \mu_0 | \hat{U}^{(0)} |F\rangle = \langle \mu_0 | \hat{U}^{(0)} | \mu_0 \rangle + \langle \mu_0 | \hat{U}^{(0)} |F_1\rangle \frac{\langle \mu_0 | \hat{U}^{(0)} |F\rangle}{\langle \mu_0 | \hat{U}^{(0)} | \mu_0 \rangle},$$

desenvolvendo, e usando (3.54), chega-se a:

$$|F\rangle = | \mu_0 \rangle + |F_1\rangle \frac{\langle \mu_0 | \hat{U}^{(0)} | \mu_0 \rangle}{\langle \mu_0 | \hat{U}^{(0)} | \mu_0 \rangle - \langle \mu_0 | \hat{U}^{(0)} |F_1\rangle}. \quad (3.56)$$

Usando (3.50) na expressão acima e definindo a amplitude parcial  $\mathbf{K}_i$  como:

$$\mathbf{K}_i = \langle \mu_{i-1} | \hat{U}^{(i-1)} |F_i\rangle, \quad (3.57)$$

obtemos

$$|F\rangle = |\mu_0\rangle + |F_1\rangle \left( \frac{\mathbf{D}_B}{\mathbf{D}_B - \mathbf{K}_1} \right) \quad (3.58)$$

que, substituída em (3.49), resulta:

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}_B + \mathbf{K}_1 \left( \frac{\mathbf{D}_B}{\mathbf{D}_B - \mathbf{K}_1} \right). \quad (3.59)$$

As equações (3.58) e (3.59) permitem calcular a função de estado  $|F\rangle$  e a matriz- $\mathbf{K}$  de espalhamento, sendo necessário determinar as matrizes  $\mathbf{D}_B$  e  $\mathbf{K}_1$ . Da expressão (3.53-b), obtém-se:

$$|F_1\rangle = |\mu_1\rangle + \hat{G}_0 \hat{U}^{(1)} |F_1\rangle \quad (3.60)$$

ou seja,  $|F_1\rangle$  satisfaz uma equação de Lippmann-Schwinger do mesmo tipo que (3.47) com o vetor de estado  $|\mu_0\rangle$  e o potencial  $\hat{U}^{(0)}$  substituídos, respectivamente, pelo vetor de estado  $|\mu_1\rangle$  e pelo potencial enfraquecido  $\hat{U}^{(1)}$  dado por (3.51). Seguindo os passos anteriores, obtemos

$$\begin{aligned} \hat{U}^{(2)} &= \hat{U}^{(1)} - \frac{\hat{U}^{(1)}|\mu_1\rangle\langle\mu_1|\hat{U}^{(1)}}{\langle\mu_1|\hat{U}^{(1)}|\mu_1\rangle} \quad (\text{a}) \\ |\mu_2\rangle &= \hat{G}_0 \hat{U}^{(1)} |\mu_1\rangle \quad (\text{b}) \\ |F_2\rangle &= \left[ 1 - \hat{G}_0 \hat{U}^{(2)} \right]^{-1} |\mu_2\rangle \quad (\text{c}) \end{aligned} \quad (3.61)$$

e, como por definição do potencial enfraquecido  $\hat{U}^{(2)}|\mu_0\rangle = \hat{U}^{(2)}|\mu_1\rangle = 0$  e  $\langle\mu_0|\hat{U}^{(2)} = \langle\mu_1|\hat{U}^{(2)} = 0$ , temos

$$|F_1\rangle = |\mu_1\rangle + |F_2\rangle \frac{\langle\mu_1|\hat{U}^{(1)}|\mu_1\rangle}{\langle\mu_1|\hat{U}^{(1)}|\mu_1\rangle - \langle\mu_1|\hat{U}^{(1)}|F_2\rangle} \quad (3.62)$$

e

$$|F_2\rangle = |\mu_2\rangle + \hat{G}_0 \hat{U}^{(2)} |F_2\rangle. \quad (3.63)$$

Continuando o desenvolvimento chega-se, após  $n$  passos, a:

$$|F_n\rangle = |\mu_n\rangle + |F_{n+1}\rangle \frac{\langle\mu_n|\hat{U}^{(n)}|\mu_n\rangle}{\langle\mu_n|\hat{U}^{(n)}|\mu_n\rangle - \langle\mu_n|\hat{U}^{(n)}|F_{n+1}\rangle} \quad (\text{a})$$

$$|F_{n+1}\rangle = |\mu_{n+1}\rangle + \hat{G}_0 \hat{U}^{(n+1)} |F_{n+1}\rangle \quad (\text{b}) \quad (3.64)$$

$$|\mu_{n+1}\rangle = \hat{G}_0 \hat{U}^{(n)} |\mu_n\rangle \quad (\text{c})$$

e o potencial enfraquecido será dado por:

$$\hat{U}^{(n)} = \hat{U}^{(n-1)} - \frac{\hat{U}^{(n-1)} |\mu_{n-1}\rangle \langle \mu_{n-1}| \hat{U}^{(n-1)}}{\langle \mu_{n-1}| \hat{U}^{(n-1)} |\mu_{n-1}\rangle} \quad (3.65)$$

com

$$\hat{U}^{(n)} |\mu_i\rangle = |\mu_i\rangle \hat{U}^{(n)} = 0, \quad (i = 0, 1, \dots, n-1). \quad (3.66)$$

Definindo

$$D_{ij} = \langle \mu_i | \hat{U}^{(i)} | \mu_j \rangle, \quad (3.67)$$

a Eq. (3.65) é escrita como

$$\hat{U}^{(n)} = \hat{U}^{(n-1)} - \frac{\hat{U}^{(n-1)} |\mu_{n-1}\rangle \langle \mu_{n-1}| \hat{U}^{(n-1)}}{\mathbf{D}_{(n-1, n-1)}}. \quad (3.68)$$

À medida que  $n$  aumenta, o potencial  $\hat{U}^{(n)}$  é tornado mais fraco tal que, para um número  $m$  de passos tem-se  $\hat{G}_0 \hat{U}^{(m)} |F_m\rangle \simeq 0$ , ou seja, por (3.64-b):

$$|F_m\rangle \simeq |\mu_m\rangle. \quad (3.69)$$

Usando recursivamente (3.64-a) determina-se  $|F_1\rangle$  que, utilizada em (3.56), permite determinar  $|F\rangle$ . Para determinar a matriz  $\mathbf{K}$ , usa-se (3.64-a) em (3.57) resultando, para  $n$  passos:

$$\mathbf{K}_n = \langle \mu_{n-1} | \hat{U}^{(n-1)} | F_n \rangle = \langle \mu_{n-1} | \hat{U}^{(n-1)} | \mu_n \rangle + \frac{\langle \mu_{n-1} | \hat{U}^{(n-1)} | F_{n+1} \rangle \langle \mu_n | \hat{U}^{(n)} | \mu_n \rangle}{\left[ \langle \mu_n | \hat{U}^{(n)} | \mu_n \rangle - \mathbf{K}_{n+1} \right]}$$

e, como por (3.69)  $|F_{n+1}\rangle \simeq |\mu_{n+1}\rangle$ , obtém-se:

$$\mathbf{K}_n = \langle \mu_{n-1} | \hat{U}^{(n-1)} | \mu_n \rangle + \frac{\langle \mu_{n-1} | \hat{U}^{(n-1)} | \mu_{n+1} \rangle \langle \mu_n | \hat{U}^{(n)} | \mu_n \rangle}{\left[ \langle \mu_n | \hat{U}^{(n)} | \mu_n \rangle - \mathbf{K}_{n+1} \right]}. \quad (3.70)$$

De (3.64-c) e (3.66), temos:

$$\langle \mu_n | \hat{U}^{(n)} | \mu_{n+2} \rangle = \langle \mu_{n+1} | \hat{U}^{(n+1)} | \mu_{n+1} \rangle,$$

isto é:

$$\mathbf{D}_{(n, n+2)} = \mathbf{D}_{(n+1, n+1)}$$

e

$$\mathbf{D}_{(n,n+m)} = 0 \quad (m \geq 3)$$

resultando, de (3.70), que a matriz  $\mathbf{K}_n$  pode ser expressa na forma de uma fração continuada:

$$\mathbf{K}_n = \mathbf{D}_{(n-1,n)} + \frac{\mathbf{D}_{(n,n)}\mathbf{D}_{(n,n)}}{[\mathbf{D}_{(n,n)} - \mathbf{K}_{n+1}]}, \quad (3.71)$$

ou seja

$$\mathbf{K}_1 = \mathbf{D}_{(0,1)} + \frac{\mathbf{D}_{(1,1)}\mathbf{D}_{(1,1)}}{\mathbf{D}_{(1,1)} - \left[ \mathbf{D}_{(1,2)} + \frac{\mathbf{D}_{(2,2)}\mathbf{D}_{(2,2)}}{\mathbf{D}_{(2,2)} - \left[ \mathbf{D}_{(2,3)} + \frac{\mathbf{D}_{(3,3)}\mathbf{D}_{(3,3)}}{\mathbf{D}_{(3,3)} - [\dots]} \right]} \right]}, \quad (3.72)$$

o que justifica o nome do método.

Em resumo, no processo iterativo, para uma certa interação  $n$  faz-se  $\mathbf{K}_{n+1} = 0$  e, recursivamente, usando (3.71), determinam-se as correções de ordens inferiores  $\mathbf{K}_n, \mathbf{K}_{n-1}, \mathbf{K}_2, \mathbf{K}_1$ ; utilizando então as expressões (3.50) e (3.59) determina-se a matriz  $\mathbf{K}$ . De forma similar, pode-se determinar a função de espalhamento  $|F\rangle$ , usando (3.58).

O processo iterativo é interrompido quando a convergência, testada pela comparação entre as matrizes  $\mathbf{K}$  de duas iterações consecutivas, é atingida dentro de determinado critério estabelecido previamente.

# Capítulo IV

## Correlação Eletrônica do Alvo no Espalhamento Elástico

Neste capítulo será apresentado o formalismo para incluir a correlação eletrônica do alvo no processo de espalhamento elástico de elétrons por moléculas, utilizando o método de Interação de Configurações (CI). Com o objetivo de explicitar a diferença entre a abordagem usual e a nossa proposta, inicialmente apresentaremos a aproximação Hartree-Fock (HF) e as expressões do potencial de interação elétron-molécula neste formalismo (seção 4.1). Na seção (4.2) desenvolveremos o Método CI para obter as expressões do potencial de interação usando funções do alvo correlacionadas. Na seção (4.3) apresentaremos nossos resultados fazendo uma análise comparativa com outros resultados teóricos e experimentais e, na seção (4.4) serão apresentadas as conclusões deste capítulo.

### 4.1 Formulação usual com Funções Hartree-Fock

Nesta seção apresentaremos o desenvolvimento para obter as equações Hartree-Fock e Hartree-Fock-Roothaan [68] e a forma dos potenciais de interação obtida com o alvo descrito pela função monodeterminantal Hartree-Fock [30].

### 4.1.1 Método Hartree-Fock

A aproximação Hartree-Fock consiste em usar um campo médio determinado a partir do funcional:

$$E[\Phi] = \frac{\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle}$$

com  $\hat{H}$  o Hamiltoniano do sistema, para determinar os  $N$  spin-orbitais moleculares de mais baixa energia  $\{|\chi_i\rangle\}$ , com os quais construímos o determinante de Slater  $|\Phi_0\rangle$ , isto é:

$$|\Phi_0\rangle = |\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_i, \dots, \chi_j, \dots, \chi_N\rangle, \quad (4.1)$$

para um sistema atômico ou molecular de  $N$  elétrons (ver Apêndice B). Em nossos cálculos de espalhamento são considerados sistemas de camada fechada; nesses casos pode-se usar o método Hartree-Fock restrito com os spin-orbitais  $\{|\chi_i\rangle\}$ , para um par de elétrons, descritos pela mesma função espacial  $\{|\varphi_i\rangle\}$ , ou seja:

$$\langle x | \chi_{2i} \rangle = \langle \vec{r} | \varphi_i \rangle \beta \quad (i = 1, 2, \dots, n = N/2) \quad (4.2)$$

$$\langle x | \chi_{2i-1} \rangle = \langle \vec{r} | \varphi_i \rangle \alpha$$

em que  $x$  representa coletivamente as coordenadas espaciais ( $\vec{r}$ ) e de spin ( $w$ ). As equações de Hartree-Fock são, então:

$$\hat{F}(\vec{r}_1; \vec{R}) \langle \vec{r}_1 | \varphi_i \rangle = \mathcal{E}_i \langle \vec{r}_1 | \varphi_i \rangle, \quad i = 1, 2, \dots, n = N/2, \quad (4.3)$$

com  $\mathcal{E}_i$  as energias orbitais, e  $\varphi_i$  os orbitais moleculares.  $\hat{F}(\vec{r}_1; \vec{R})$  é o Hamiltoniano efetivo denominado operador de Fock, obtido para uma disposição dos núcleos definida pelas posições  $(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \equiv (\vec{R})$  e dado, em unidades atômicas, por:

$$\begin{aligned} \hat{F}(\vec{r}_1; \vec{R}) &= -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} + \sum_{j=1}^n \left\{ \int d\vec{r}_2 \varphi_j^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j(\vec{r}_2) - \int d\vec{r}_2 \varphi_j^*(\vec{r}_2) \frac{\hat{P}_{12}}{r_{12}} \varphi_j(\vec{r}_2) \right\} \\ &= \hat{h}(\vec{r}_1) + \sum_{j=1}^n \left\{ 2\hat{J}_j(\vec{r}_1) - \hat{K}_j(\vec{r}_1) \right\}. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Na expressão acima,  $\hat{h}(\vec{r}_1)$  contém os termos de energia cinética e a interação entre os núcleos e o elétron de coordenada  $\vec{r}_1$ ,  $\hat{J}_j$  é o operador de Coulomb,  $\hat{K}_j$  é o operador de troca (exchange) e  $\hat{P}_{12}$  é o operador de permutação de duas partículas.

Resolvidas as equações (4.3) obtém-se os  $\varphi_i$  e os  $\mathcal{E}_i$ ; com os orbitais  $\varphi_i$  forma-se então o determinante de Slater  $|\Phi_0\rangle$  para o estado fundamental da molécula.

### 4.1.2 As equações de Hartree-Fock-Roothaan

No estudo de moléculas o procedimento variacional Hartree-Fock-Roothaan [68] parte de funções ( $\varphi_i$ 's), expressas como combinações lineares de  $m \geq N/2$  funções atômicas conhecidas  $\xi_\mu$ , ou seja:

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^m \xi_\mu c_{\mu i}, \quad (i = 1, 2, \dots, n = N/2), \quad (4.5)$$

sendo  $c_{\mu i}$  os coeficientes da expansão. Os orbitais moleculares ( $\varphi_i$ ) expandidos na forma acima são denominados *LCAO-MO*<sup>1</sup>.

Com a expansão (4.5), o operador de Fock na base  $\{|\xi_\mu\rangle\}$  tem a representação matricial:

$$\mathbf{F} = \mathbf{h} + \sum_j^n (2\mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j), \quad (4.6)$$

onde  $\mathbf{h}$ ,  $\mathbf{J}_j$  e  $\mathbf{K}_j$  são as respectivas representações matriciais dos operadores  $\hat{h}$ ,  $\hat{J}_j$  e  $\hat{K}_j$ ;  $\hat{J}_j$  e  $\hat{K}_j$  são definidos, pela ação sobre  $\varphi_i$ , por (ver Apêndice B):

$$\hat{J}_j(\mu)\varphi_i(\mu) = \left[ \int \varphi_j^*(\nu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \varphi_j(\nu) d\tau(\nu) \right] \varphi_i(\mu) \quad (4.7)$$

e

$$\hat{K}_j(\mu)\varphi_i(\mu) = \left[ \int \varphi_j^*(\nu) \left| \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right| \varphi_i(\nu) d\tau(\nu) \right] \varphi_j(\mu). \quad (4.8)$$

Segue, então, que a equação(4.3) é equivalente a:

$$\mathbf{F}(\mathbf{c})\mathbf{c}_i = \mathcal{E}_i\mathbf{S}\mathbf{c}_i, \quad (i = 1, 2, \dots, n = N/2), \quad (4.9)$$

em que  $\mathbf{c}_i = [c_{\mu i}]$  e  $\mathbf{S} = [S_{\mu\nu}]$ , com  $S_{\mu\nu} = \langle \xi_\mu | \xi_\nu \rangle$ .

As expressões (4.9) são conhecidas como equações de Hartree-Fock-Roothaan, cuja resolução fornece as energias orbitais  $\varepsilon_i$ , coeficientes  $\mathbf{c}_i$  e daí os orbitais  $\{\varphi_i\}$  que compõem o determinante de Slater  $|\Phi_0\rangle$  dado pela Eq.(4.1), correspondente ao estado fundamental da molécula.

<sup>1</sup>Linear Combination of Atomic Orbitals - Molecular Orbital

### 4.1.3 Potencial de Interação com Funções Hartree-Fock

Na aproximação Hartree-Fock o potencial de interação na equação (3.14), para a colisão de elétrons com moléculas de camada fechada, é separado em duas partes ou seja,

$$\hat{U}_{00} = 2\hat{V}_{HF}^S + 2\hat{V}_{HF}^E, \quad (4.10)$$

com

$$\hat{V}_{HF}^S(\vec{r})F(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n \left( 2 \int d\vec{r}' \frac{\varphi_i^*(\vec{r}')\varphi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} \right) F(\vec{r}) \quad (4.11)$$

e

$$\hat{V}_{HF}^E(\vec{r})F(\vec{r}) = - \sum_{i=1}^n \left( \int d\vec{r}' \frac{\varphi_i^*(\vec{r}')F(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \varphi_i(\vec{r}) \quad (4.12)$$

sendo  $F(\vec{r})$  a função de estado de espalhamento que será determinada resolvendo a equação de Lippmann-Schwinger (3.15). Na expressão (4.10)  $\hat{V}^S$  é conhecido como termo direto (*static*) e  $\hat{V}^E$  é o termo de troca (*exchange*) do potencial .

## 4.2 Formulação com o Método de Interação de Configurações

Na seção anterior apresentamos a formulação usual da teoria de espalhamento elétron-molécula na qual o potencial de interação é determinado usando uma função de estado Hartree-Fock para descrever o alvo. Sabe-se, de cálculos atômicos e moleculares, que a aproximação HF embora forneça bons resultados em um grande número de casos, apresenta limitações uma vez que não considera a correlação eletrônica [69, 70]. Na realidade, em cálculos mais recentes, a aproximação Hartree-Fock é importante como ponto de partida para métodos mais precisos que incluem a correlação eletrônica [30] como, por exemplo, o Método de Interação de Configurações (CI) e a Teoria de Perturbação de Muitos Corpos (MBPT). Nesta seção será apresentada uma proposta por nós desenvolvida para o estudo do espalhamento elástico de elétrons por moléculas em que, em lugar da função de estado HF, o alvo é descrito por uma função de estado resultante de um cálculo CI completo ou truncado; em conseqüência, novas expressões para o operador  $U$  na equação



de Lippmann-Schwinger serão obtidas. Com o objetivo de explicitar os pontos básicos do método e também estabelecer a notação utilizada, apresentaremos a seguir um resumo do método CI.

### 4.2.1 O método de Interação de Configurações

O método de Interação de Configurações permite, em princípio, recuperar a parte da energia eletrônica de átomos e moléculas não considerada no tratamento monodeterminantal constituindo-se, dentre outros métodos, uma abordagem precisa e de formulação direta e geral. O método consiste essencialmente na diagonalização da matriz Hamiltoniana  $\mathbf{H}_{mol}$ , escrita em uma base composta de diferentes configurações do sistema molecular ou atômico. Assim, neste método, a função de estado  $|\Psi\rangle$  do sistema de  $N$ -elétrons é construída como uma combinação linear de  $|\psi_i\rangle$  “funções de estado configuracionais” ( $CSF^2$ ), ou seja:

$$|\Psi_{CI}\rangle \equiv |\Psi\rangle = \sum_i C_i |\psi_i\rangle, (i = 1, 2, \dots). \quad (4.13)$$

Especificamente, a expressão acima em termos das  $CSF$  formadas a partir da referência Hartree-Fock  $|\psi_0\rangle$  é dada por:

$$|\Psi\rangle = C_0 |\psi_0\rangle + \sum_a^{oc} \sum_r^{virt} C_a^r |\psi_a^r\rangle + \sum_{a<b}^{oc} \sum_{r<s}^{virt} C_{ab}^{rs} |\psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{a<b<c}^{oc} \sum_{r<s<t}^{virt} C_{abc}^{rst} |\psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots \quad (4.14)$$

onde  $C_0, C_a^r, C_{ab}^{rs}, \dots$  são os coeficientes a determinar,  $|\psi_a^r\rangle$  são as respectivas  $CSF$  correspondentes a excitações simples,  $|\psi_{ab}^{rs}\rangle$  correspondem a  $CSF$  duplamente excitadas, ..., ou seja:

$$\begin{aligned} |\psi_0\rangle &= |\varphi_1, \varphi_2, \varphi_a, \dots, \varphi_b, \dots, \varphi_n| \\ |\psi_a^r\rangle &= |\varphi_1, \varphi_2, \varphi_r, \dots, \varphi_b, \dots, \varphi_n| \\ |\psi_{ab}^{rs}\rangle &= |\varphi_1, \varphi_2, \varphi_r, \dots, \varphi_s, \dots, \varphi_n| \\ &\vdots \end{aligned} \quad (4.15)$$

com  $1, 2, \dots, a, b, \dots, n$  referindo-se a orbitais moleculares ocupados, e  $r, s, t, \dots$  referindo-se a orbitais moleculares desocupados (virtuais) no estado fundamental Hartree-Fock. Para

---

<sup>2</sup> *Configuration State Functions*

a determinação dos coeficientes  $C_0, C_a^r, C_{ab}^{rs} \dots$  usa-se o princípio variacional aplicado ao funcional

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{H}_{mol} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}. \quad (4.16)$$

Supondo que as equações Hartree-Fock-Roothaan (4.9) tenham sido resolvidas em uma base *LCAO* finita com  $2K$  spins orbitais moleculares (*MSO's*)<sup>3</sup> ( $2K \geq N$ ), o determinante de Slater formado com os  $N$  *MSO's* de mais baixas energias orbitais  $\mathcal{E}_i$  é o  $|\Phi_0\rangle \equiv |\psi_0\rangle$ , solução Hartree-Fock do estado fundamental para esta base. Por outro lado, em adição a  $|\psi_0\rangle$ , pode-se formar um grande número de outros determinantes  $|\psi_i\rangle$ , com  $N$  spins orbitais moleculares envolvendo orbitais ocupados e virtuais no estado fundamental. Especificamente, o número total desses determinantes para um sistema de  $N$  elétrons e  $2K$  spin-orbitais na base atômica, é dado por [30]:

$$\binom{2K}{N} = \frac{(2K)!}{(N)!(2K - N)!}. \quad (4.17)$$

Além disso, observando a multiplicidade de spin, tem-se as *CSF's*, combinações de determinantes adaptadas à simetria espacial e de spin da molécula [30]. O número destas *CSF's* é dado pela fórmula de Weyl [71]:

$$n_{CSF} = \frac{2S + 1}{K + 1} \binom{K + 1}{\frac{N}{2} - S} \binom{K + 1}{\frac{N}{2} + S + 1} \quad (4.18)$$

onde  $S$  é o valor do spin total do sistema molecular.

A função de onda do CI-completo é a expressão (4.13) contendo  $n_{CSF}$  funções de estado configuracionais conhecidas  $|\psi_i\rangle$  e, na base atômica empregada, representa a solução exata do problema. Para a determinação dos parâmetros  $C_i$  encontram-se os pontos de extremo do funcional (4.16), na classe de funções  $|\Psi\rangle$  definida pela Eq. (4.13), com a condição subsidiária de normalização sobre as funções, ou seja:

$$\mathcal{G}[\Psi] = \langle \Psi | \Psi \rangle - 1 = 0. \quad (4.19)$$

Introduzindo os multiplicadores de Lagrange ( $-\lambda$ ) tem-se, então, o funcional [72]:

---

<sup>3</sup>*Molecular Spin Orbital*

$$E' [\Psi] = E [\Psi] - \lambda \mathcal{G} [\Psi] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle - \lambda (\langle \Psi | \Psi \rangle - 1) \quad (4.20)$$

e a equação de condição necessária de extremos é obtida, da maneira padrão, a partir da primeira variação de  $E' [\Psi]$ , isto é,  $\delta E' = 0$  [72].

No caso em que as  $p$  *CSF's* constituintes da base CI são ortonormalizadas, ou seja,  $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$  ( $i, j = 1, 2, \dots, p$ ), e definindo-se as matrizes:

$$\psi \equiv [\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_p] \quad (a)$$

$$\mathbf{C}^t \equiv [C_1, C_2, \dots, C_p] \quad (b) \quad (4.21)$$

$$\mathbf{H} \equiv \left[ \langle \psi_i | \hat{H}_{mol} | \psi_j \rangle \right] \quad (c)$$

obtém-se, de (4.13) e (4.20), que:

$$\delta E' = (\delta \mathbf{C}^\dagger)(\mathbf{H}\mathbf{C} - \lambda \mathbf{C}) + (\mathbf{C}^\dagger \mathbf{H} - \lambda \mathbf{C}^\dagger)(\delta \mathbf{C}). \quad (4.22)$$

Como a matriz  $\mathbf{H}$  é hermitiana e os incrementos  $(\delta \mathbf{C}^\dagger)$  e  $(\delta \mathbf{C})$  são arbitrários e independentes, decorre de  $\delta E' = 0$  (4.22), que:

$$\mathbf{H}\mathbf{C} - \lambda \mathbf{C} = \mathbf{0} \quad (4.23)$$

e

$$\mathbf{C}^\dagger \mathbf{H} - \lambda \mathbf{C}^\dagger = \mathbf{0}. \quad (4.24)$$

Subtraindo (4.23) da adjunta de (4.24), obtém-se que  $\lambda$  é real e as duas equações acima são equivalentes, o que permite escrever:

$$\mathbf{H}\mathbf{C} = \lambda \mathbf{C}. \quad (4.25)$$

Esta é a condição necessária para a existência de extremo do funcional  $E [\Psi]$ , na classe de funções (4.13), e sua solução permite determinar  $\lambda$  e a correspondente  $\mathbf{C}$ .

A multiplicação de (4.25) à esquerda por  $\mathbf{C}^\dagger$  resulta em:

$$\mathbf{C}^\dagger \mathbf{H} \mathbf{C} = \lambda \mathbf{C}^\dagger \mathbf{C}. \quad (4.26)$$

Usando (4.13) e  $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$ , temos

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_{i,j} C_i^* \langle \psi_i | H | \psi_j \rangle C_j = \mathbf{C}^\dagger \mathbf{H} \mathbf{C} \quad (4.27)$$

e

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \sum_{i,j} C_i^* \langle \psi_i | \psi_j \rangle C_j = \mathbf{C}^\dagger \mathbf{C} = \mathbf{1}. \quad (4.28)$$

Assim, substituindo (4.27) e (4.28) em (4.26), obtemos

$$\lambda = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (4.29)$$

ou seja,  $\lambda$  é o valor médio de  $\hat{H}$  no estado representado por  $|\Psi\rangle$ .

A determinação de  $\lambda$  é feita considerando a equação secular:

$$\det |\mathbf{H} - \lambda \mathbf{1}| = 0 \quad (4.30)$$

que dará  $n$  raízes  $\lambda_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ). A raiz de menor valor é um limite superior para a energia exata do estado fundamental. A determinação da função correspondente é feita substituindo o valor desta raiz na Eq. (4.25) obtendo-se os coeficientes  $C_0, C_a^r, C_{ab}^{rs}, \dots$ , que são então usados na expansão (4.14). As outras  $(n - 1)$  raízes são limites superiores para as energias exatas dos estados excitados [73] e as funções correspondentes são obtidas pelo mesmo processo adotado para o estado fundamental.

## 4.2.2 Potencial de Interação com Funções CI

Levando a expressão (4.14), correspondente ao estado fundamental do alvo, na Eq. (3.9) obtemos, para o termo  $\sum_{k=1}^N \hat{V}(|\vec{r} - \vec{r}_k|)$  da expressão (3.7),

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \sum_k \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_k|} \hat{A} \{ |\Psi \rangle \otimes |F \rangle \} &= \sum_{\substack{a < b < \dots < f \\ r < s < \dots < v}} \sum_{\substack{a' < b' < \dots < f' \\ r' < s' < \dots < v'}} \sum_{k=1}^N C_{ab\dots f}^{*rs\dots v} C_{a'b'\dots f'}^{r's'\dots v'} \\ &\cdot \langle \psi_{ab\dots f}^{rs\dots v} | \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_k|} \hat{A} \{ | \psi_{a'b'\dots f'}^{r's'\dots v'} \rangle \otimes |F \rangle \} . \end{aligned} \quad (4.31)$$

Assim, para um número  $n_{\text{det}}$  de determinantes da Eq.(4.14), a Eq.(4.31) terá  $n_{\text{det}}^2$  termos do operador  $\sum_k \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_k|}$  e cada um deles será integrado nas coordenadas espaciais  $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$ , e de spin.

De forma similar, para o termo  $\sum_{A=1}^M V(|\vec{r} - \vec{R}_A|)$  teremos a contribuição:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} \hat{A} \{ |\Psi\rangle \otimes |F\rangle \} &= \sum_{\substack{a < b < \dots < f \\ r < s < \dots < v}} \sum_{\substack{a' < b' < \dots < f' \\ r' < s' < \dots < v'}} \sum_{A=1}^M C_{ab\dots f}^{*rs\dots v} C_{a'b'\dots f'}^{r's'\dots v'} \\ &\cdot \langle \psi_{ab\dots f}^{rs\dots v} | \frac{Z_A}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} \hat{A} \{ |\psi_{a'b'\dots f'}^{r's'\dots v'}\rangle \otimes |F\rangle \} . \end{aligned} \quad (4.32)$$

A expressão (4.17) mostra que, mesmo com uma base de orbitais atômicos de tamanho moderado, o número de determinantes de um sistema molecular com  $N$  elétrons torna-se extremamente grande. Isto repercute no cálculo das expressões (4.31) e (4.32), e traz dificuldades para a determinação de  $\hat{U}_{00}$  mesmo usando funções de cálculos CI truncados como SDCI (expansão contendo no máximo excitações duplas) e SDTCI (no máximo excitações triplas). Entretanto, uma análise por nós realizada mostrou ser possível reduzir as expressões (4.31) e (4.32) a uma soma de termos envolvendo integrais a um elétron. Com efeito, encontramos que essas expressões podem ser reduzidas, pelo uso das regras de Condon-Slater [30], a fórmulas para as contribuições do potencial de troca  $V^E$  e do potencial direto  $V^S$ , dadas por:

$$V_{CI}^E(\vec{r}) |F\rangle = \sum_{i,j=1}^{2K} \mathbf{g}(i,j) \langle \chi_i | \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} |F\rangle \chi_j(x) \quad (4.33)$$

$$V_{CI}^S(\vec{r}) F(\vec{r}) = \left( \hat{v}_{CI} + \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} \right) F(\vec{r}), \quad (4.34)$$

com

$$\hat{v}_{CI} = \sum_{i,j=1}^{2K} \mathbf{f}(i,j) \langle \chi_i | \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} | \chi_j \rangle . \quad (4.35)$$

Nas expressões (4.33 - 4.35) as integrais são efetuadas sobre as coordenadas espaciais  $\vec{r}'$  e de spin. Os fatores numéricos  $\mathbf{f}(i,j)$  e  $\mathbf{g}(i,j)$  são dependentes dos coeficientes  $C_{ab\dots f}^{rs\dots v}$  da expansão de  $|\Psi\rangle$ , dada por (4.31), isto é:

$$\mathbf{g}(i,j) = \mathbf{g}_{ij}(C_0, C_{a'}^{r'}, C_{a'b'}^{r's'}, \dots, C_0^*, C_a^{*r}, C_{ab}^{*rs}, \dots) \quad (4.36)$$

e

$$\mathbf{f}(i,j) = \mathbf{f}_{ij}(C_0, C_{a'}^{r'}, C_{a'b'}^{r's'}, \dots, C_0^*, C_a^{*r}, C_{ab}^{*rs}, \dots) \quad (4.37)$$

e, para sua determinação, elaboramos um código computacional que, ao longo do cálculo CI, calcula seus valores para cada par de  $MSO$ .

A formulação desenvolvida também permite determinar a densidade eletrônica do alvo, a partir da relação

$$\rho(\vec{r}_1) = \int dw_1 \Psi^*(x_1, x_2, \dots, x_n) \Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_2, dx_3, \dots, dx_n \quad (4.38)$$

o que, usando a função CI (4.14), resulta em:

$$\rho(\vec{r}_1) = \sum_{\substack{a < b < \dots < f \\ r < s < \dots < v}} \sum_{\substack{a' < b' < \dots < f' \\ r' < s' < \dots < v'}} \int dw_1 C_{ab\dots f}^{*rs\dots v} C_{a'b'\dots f'}^{r's'\dots v'} \psi_{ab\dots f}^{rs\dots v}(x_1, x_2, \dots, x_n) \cdot \psi_{a'b'\dots f'}^{r's'\dots v'}(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_2, dx_3, \dots, dx_n$$

e daí, com o processo de redução, tem-se:

$$\rho(\vec{r}_1) = \sum_{i,j} d_{ij} (C_0, C_{a'}^{r'}, C_{a'b'}^{r's'}, \dots, C_0^*, C_a^{*r}, C_{ab}^{*rs}, \dots) \langle \chi_i | \chi_j \rangle, \quad (4.39)$$

sendo os coeficientes  $d_{ij}$  calculados ao longo do processo CI. A densidade é de interesse no cálculo da contribuição de polarização-correlação para o potencial de espalhamento. Neste trabalho utilizamos o modelo de Padial e Norcross [33] para esta contribuição. Segundo estes autores as expressões para os potenciais de correlação ( $V_C(\vec{r})$ ) e de polarização ( $V_P(\vec{r})$ ) são, respectivamente:

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

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

sendo  $P_2(\cos \theta)$  polinômio de Legendre [115],  $\alpha_0$  e  $\alpha_2$  as polarizabilidades da molécula, e  $\gamma = -0,1423$ ,  $\beta_1 = 1,0529$ ,  $\beta_2 = 0,3334$ . As contribuições  $V_C$  e  $V_P$  são combinadas na forma

$$V_{CP}|F\rangle = \begin{cases} V_C|F\rangle, & \text{para } r < r_c \\ V_P|F\rangle, & \text{para } r \geq r_c \end{cases}$$

e  $r_c$  é o primeiro ponto da coordenada radial onde os dois potenciais se cruzam. A densidade é usada no cálculo do raio de Wigner-Seitz [75]:

$$r_s = \left[ \frac{3}{4\pi\rho(r)} \right]^{\frac{1}{3}}. \quad (4.40)$$

Para a região de baixas energias do elétron incidente, que é a faixa de energia de interesse neste trabalho, os efeitos de absorção podem ser desprezados.

### 4.3 Resultados e Análise

Nesta seção apresentaremos alguns dos resultados que obtivemos para a seção de choque diferencial no espalhamento elástico elétron-molécula, com a inclusão de funções de estado CI. Para efeito de comparação, calculamos também a seção de choque usando funções Hartree-Fock.

Na implementação computacional do método proposto desenvolvemos um conjunto de programas para determinar, a partir do cálculo CI, os fatores  $\mathbf{f}(i, j)$ ,  $\mathbf{g}(i, j)$  e  $\mathbf{d}(i, j)$  correspondentes, respectivamente, às contribuições estática (S), de troca (E) e de correlação-polarização (P), ao potencial de interação com funções CI. A utilização destes fatores na resolução da equação de Lippmann-Schwinger foi implementada através de modificações no programa MCF3d [25] e no conjunto de programas SVIM-linear [76] e SVIM-não linear [77]. A escolha desses programas foi motivada pelo fato que os mesmos têm sido amplamente empregados no estudo do espalhamento de elétrons por moléculas na aproximação Hartree-Fock; o SVIM-linear e o SVIM-não linear têm sido usados no espalhamento por moléculas lineares e não lineares com simetria  $C_{2v}$ , respectivamente, enquanto o MCF3d, embora exija um maior esforço computacional, pode ser usado para o espalhamento de elétrons por qualquer molécula, sem restrição de simetria. As funções de estado CI e HF do alvo foram obtidas com o programa GAMESS<sup>4</sup> [78].

Estudamos o espalhamento elástico de elétrons com energia entre 0,5 eV e 30 eV. Para uma melhor análise dos resultados agrupamos as moléculas estudadas em dois conjuntos: na seção (4.3.1) abordaremos as moléculas lineares e na seção (4.3.2) as moléculas não lineares.

---

<sup>4</sup>*General Atomic and Electronic Structure System*

### 4.3.1 Moléculas Lineares

As moléculas lineares estudadas no espalhamento elástico de elétrons foram  $H_2$ , CO e  $N_2$ . A equação de Lippmann-Schwinger para o processo  $e^- - H_2$  foi resolvida pelos métodos SVIM e MCF enquanto que, no espalhamento de elétrons por CO e  $N_2$ , utilizamos o SVIM. Na tabela (IV.1) estão listados dados relativos ao estado fundamental para as moléculas  $H_2$  e CO, como: base atômica usada [79], valores (em unidades atômicas) para energia Hartree-Fock ( $E_{HF}$ ), energia CI ( $E_{SDCI}$ ), energia limite HF ( $E_{lim HF}$ ) [80, 81] e geometria de equilíbrio ( $R_{núcleos}$ ); em relação ao cálculo SDCI (CI com configurações até duplas excitações) são dados nesta tabela o número de configurações ( $n_{CSF}$ ) e o número de determinantes ( $n_{DET}$ ), que foram utilizados em nossos cálculos.

	<b>Base Atômica</b>	$E_{HF}$	$E_{SDCI}$	$n_{DET}$	$n_{CSF}$	$R_{núcleos}$	$E_{lim HF}$
$H_2$	$(4s3p)/[2s3p]$	-1, 1336	-1, 1697	484	254	1, 4006	-1, 136
CO	$(10s5p)/[3s2p]$	-112, 684	-112, 873	3774	969	2, 1370	-112, 789

Tabela IV.1: Dados relativos às moléculas  $H_2$  e CO.

Para analisar a dependência da seção de choque diferencial, com a base atômica e com a base CI usadas, estudamos o espalhamento elástico  $e^- - N_2$  utilizando duas bases atômicas, DZV<sup>5</sup> e DZVd<sup>6</sup>, e cálculos SDCI e SDTCI (contendo até excitações triplas). As informações referentes às bases atômicas e cálculos HF e CI para  $N_2$ , na geometria de equilíbrio ( $R_{N-N} = 1,037$  u.a.), estão listadas na tabela (IV.2).

<b>Base Atômica</b>	$E_{HF}$ (u.a.)	<i>Cálculo CI</i>	$E_{CI}$ (u.a.)	$n_{DET}$	$n_{CSF}$
<b>DZV</b>	-108, 878	<i>SD</i>	-109, 082	1928	508
$(10s5p)/[3s2p]$		<i>SDT</i>	-109, 087	67168	7760
<b>DZVd</b>	-108, 959	<i>SD</i>	-109, 252	8270	1996
$(10s5p1d)/[3s2p1d]$					

Tabela IV.2: Dados relativos à molécula  $N_2$ .

<sup>5</sup>Double Zeta Valence

<sup>6</sup>DZV acrescida de uma função d



## Espalhamento elástico $e^- - \text{H}_2$

Resultados do nosso estudo de Seção de Choque Diferencial (SCD) no espalhamento elástico  $e^- - \text{H}_2$  estão nas figuras (4.1) e (4.2) onde foram usados, respectivamente, os métodos MCF e SVIM. Nos cálculos com o MCF a expansão em ondas parciais foi truncada em  $l_{\max} = 4$  para as funções de espalhamento sendo atingida a convergência, no processo iterativo, com seis iterações. Nos cálculos com o SVIM, para a expansão das funções de espalhamento em  $l_{\max} = 16$  foi obtida convergência após cinco iterações, partindo-se do conjunto-base inicial  $R_0$  (tabela IV.3). Nos dois casos foi usada a expansão de  $l_{\max} = 20$  para o potencial estático e funções do alvo, e uma grade suficientemente estendida para descrever a região assintótica.

Simetria (M)	Funções	Expoentes
$\sigma(0)$	$s$	8,0; 4,0; 2,0; 1,0; 0,5; 0,2
	$pz$	4,0; 2,0; 1,0; 0,3
$\pi(1)$	$px$	8,0; 4,0; 2,0; 1,0; 0,5; 0,2
	$dxz$	4,0; 2,0; 1,0; 0,3
$\delta(2)$ e superiores	$dxy$	8,0; 4,0; 2,0; 1,0; 0,5; 0,2

Tabela IV.3: Conjunto base de funções iniciais de espalhamento:  $\text{H}_2$

Em nossos cálculos para a seção de choque diferencial, no nível estático-troca-polarização com funções CI (CISEP), utilizamos o MCF e os valores  $\alpha_0 = 5,18$  u.a. e  $\alpha_2 = 1,20$  u.a. para as polarizabilidades de  $\text{H}_2$  [82]. A figura (4.1) mostra, para a energia de 1eV, nosso resultado CISEP, o resultado teórico no nível estático-troca-polarização com função Hartree-Fock (HFSEP) de Ribeiro *et al.* [25], o resultado com o MCF multicanal (MCFMC) de Machado e Lee [26], e o resultado experimental de Brunger *et al.* [83]. A análise desta figura mostra que nosso resultado está, em geral, em melhor concordância com os dados experimentais do que os demais resultados teóricos citados; esta observação é mais nítida para ângulos menores que  $50^\circ$  no caso de HFSEP, e menores que  $90^\circ$  no caso do MCFMC. Em particular, observa-se que as discrepâncias entre as seções de choque CISEP, HFSEP e MCFMC são mais significativas para  $\theta \leq 40^\circ$ , sendo as seções de choque CISEP mais próximas dos valores experimentais.

Com o objetivo de analisar o comportamento das SCD, calculadas com funções HF e CI, para o espalhamento elástico de elétrons por  $H_2$ , apresentamos na figura (4.2) nossos resultados de seção de choque diferencial, no nível de aproximação estático-troca (SE), para as energias de 0,5 eV e 10 eV. Esses resultados HFSE e CISE mostram que, embora a contribuição da correlação eletrônica para as SCD à energia de 10 eV só seja significativa para ângulos menores que  $45^\circ$ , à energia de 0,5 eV esta contribuição ainda é significativa mesmo a ângulos grandes, entre  $90^\circ$  e  $115^\circ$  e, para ângulos próximos de  $0^\circ$  tal contribuição pode alterar o valor HFSE por fatores maiores que 2. Notamos também que à energia de 0,5 eV as SCD para pequenos ângulos, obtidas com funções HF, são maiores que para funções CI, ocorrendo o contrário para ângulos maiores. Já para  $E_0 = 10$  eV notamos que, para ângulos menores, as SCD calculadas com funções CI são maiores ou iguais àsquelas usando funções HF, em todo o intervalo angular.

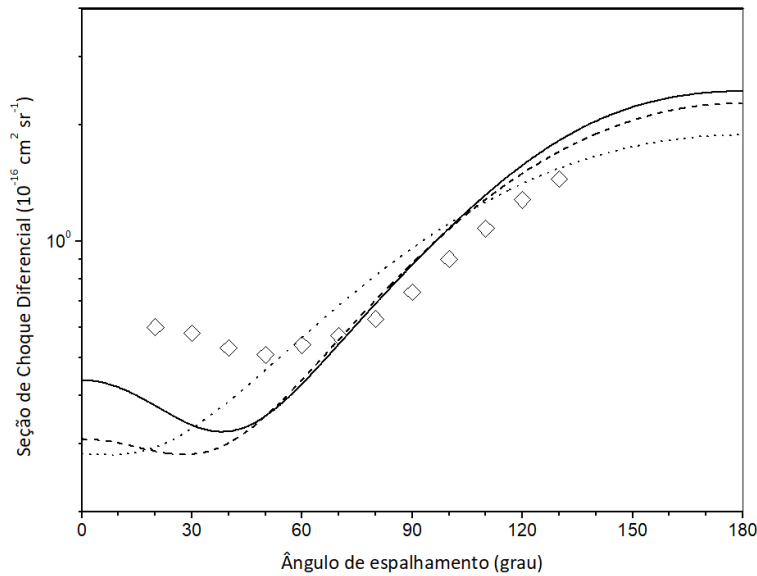


Figura 4.1: Seção de Choque Diferencial do espalhamento elástico  $e^- - H_2$  a 1 eV:  
 — CISEP; --- Ribeiro *et al.* [25]; ..... Machado e Lee [26];  $\diamond$  Brunger *et al.* [83].

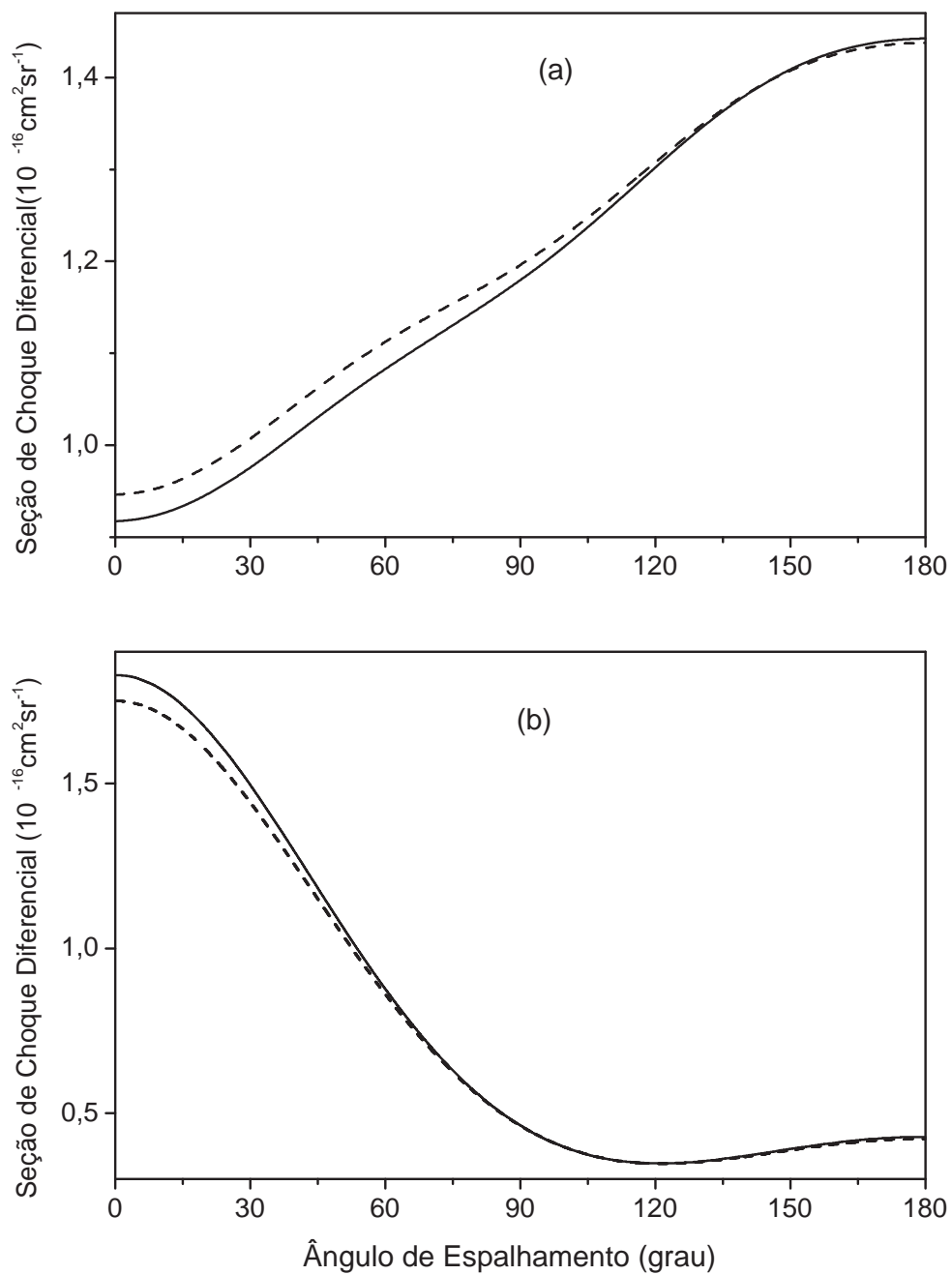


Figura 4.2: Seção de Choque Diferencial do espalhamento elástico  $e^- - H_2$ . (a) 0,5 eV e (b) 10 eV: — CISE; --- HFSE.

## Espalhamento elástico $e^- - \text{CO}$

O processo elástico  $e^- - \text{CO}$  foi analisado no intervalo de energia de 5 eV a 20 eV e a convergência do processo iterativo foi atingida em cinco iterações; o conjunto base inicial  $R_0$ , utilizado em nossos cálculos, é apresentado na tabela (IV.4). As expansões em ondas parciais foram truncadas em  $l_{\max} = 20$  para o potencial estático e funções do alvo, e  $l_{\max} = 12$  para as funções de espalhamento, sendo usadas funções do contínuo com  $M = 10$  (11 simetrias).

Simetria (M)	Funções	Expoentes
$\sigma(0)$	$s$	8,0; 4,0; 2,0; 1,0; 0,5; 0,2
	$pz$	4,0; 2,0; 1,0; 0,3
$\pi(1)$	$px$	8,0; 4,0; 2,0; 1,0; 0,5; 0,2
	$dxz$	4,0; 2,0; 1,0; 0,3
$\delta(2)$ e superiores	$dxy$	8,0; 4,0; 2,0; 1,0; 0,5; 0,2

Tabela IV.4: Conjunto base de funções iniciais de espalhamento: CO

Mostramos nas figuras (4.3 - 4.5), a seguir, nossos resultados para as SCD com funções CI e HF, no nível estático-troca, para energias ( $E_0$ ) de: 5; 7,5; 10; 15 e 20 eV do elétron incidente, juntamente com os resultados experimentais de Gibson *et al.* [84], Tanaka *et al.* [85] e Nickel *et al.* [87], e o resultado teórico de Rolles *et al.* [86].

Analisando nossos resultados, observamos que as discrepâncias entre as seções de choque CISE e HFSE são mais significativas para as energias mais baixas do elétron incidente. Em particular, para  $E_0 \leq 10$  eV as diferenças são maiores quando  $\theta < 60^\circ$  e tendem a diminuir para  $E_0 > 10$  eV.

Comparando com os resultados experimentais [84, 85], observamos que nossos cálculos CI para  $E_0 \leq 10$  eV, mesmo no nível SE, descrevem muito bem as seções de choque diferenciais a partir de  $\theta = 60^\circ$ . Para  $E_0 > 10$  eV essa melhor descrição do nosso cálculo com funções CI é também observada para  $\theta < 60^\circ$ . Com relação aos resultados experimentais nossos resultados CI, comparados aos resultados HF, dão sempre uma melhor descrição.

Observa-se para  $E_0 = 15$  eV que, comparado ao resultado teórico de Rolles *et al.* [86] que inclui polarização no potencial, nosso resultado CISE concorda bastante bem em toda

a faixa angular.

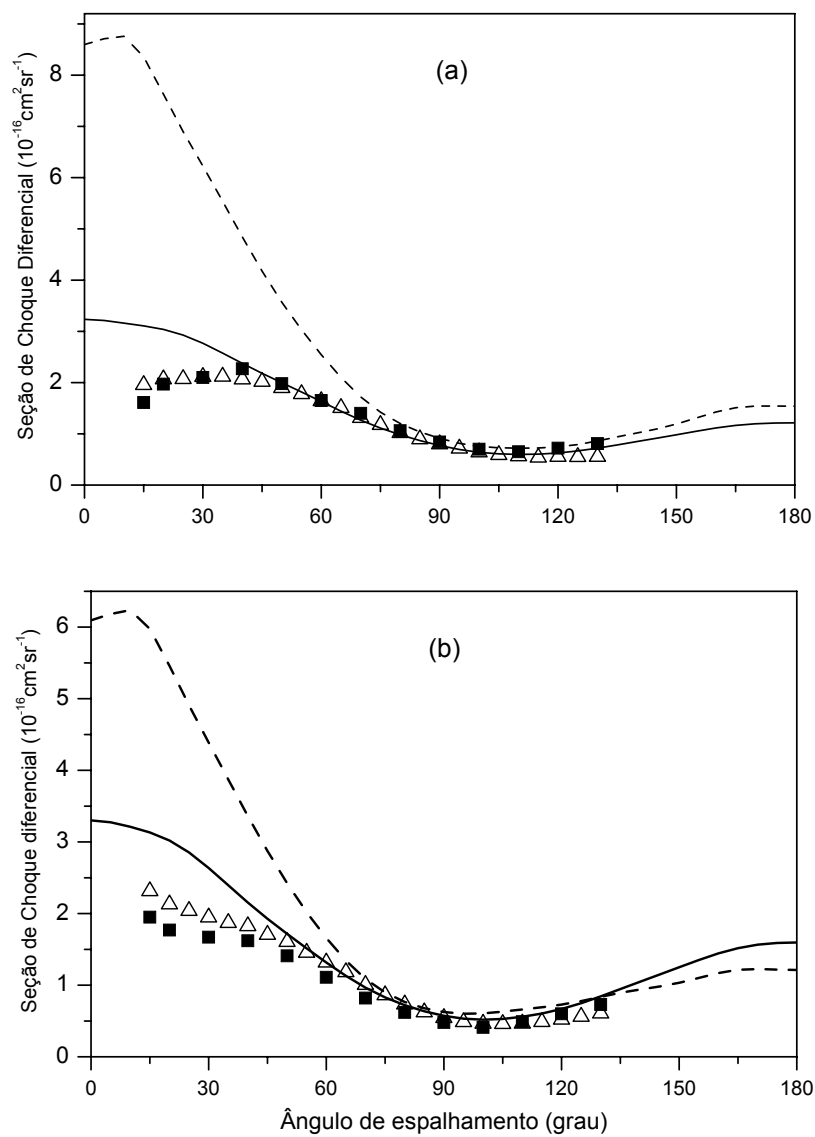


Figura 4.3: Seção de Choque Diferencial do espalhamento elástico  $e^-$ –CO. (a) 5 eV e (b) 7,5 eV: — CISE; - - - HFSE;  $\triangle$  Gibson *et al.* [84];  $\blacksquare$  Tanaka *et al.* [85].

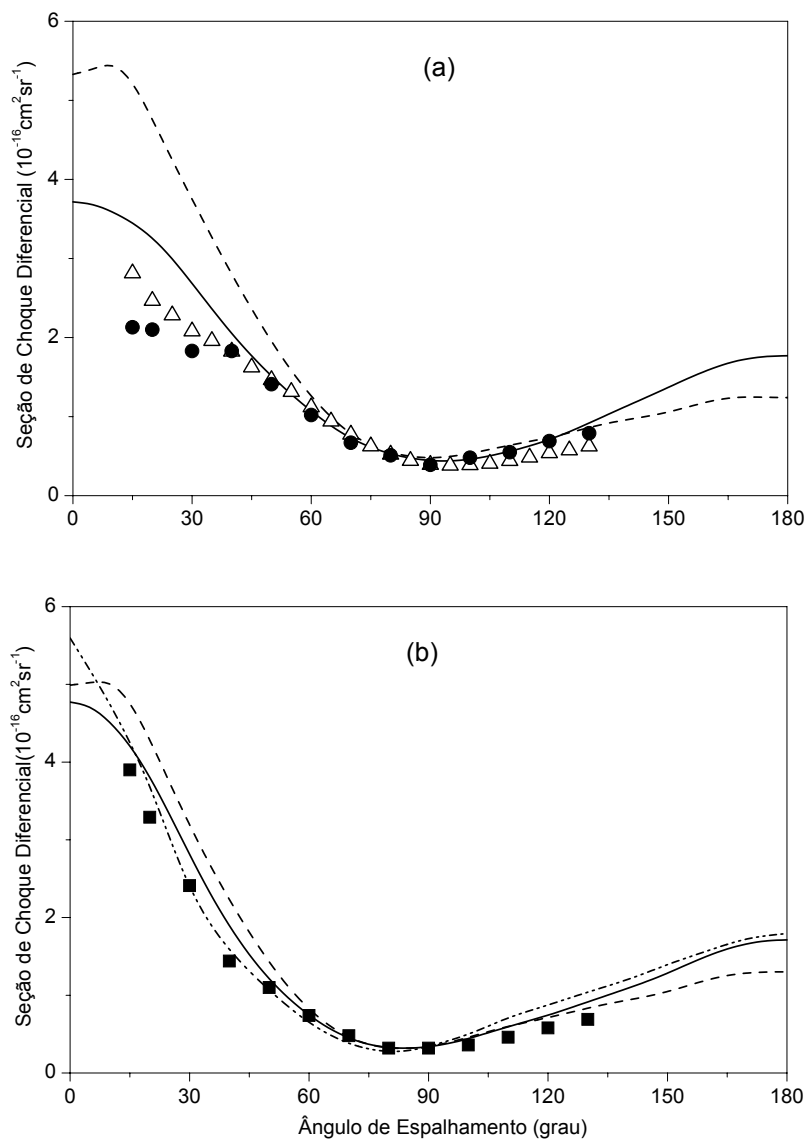


Figura 4.4: Seção de Choque Diferencial do espalhamento elástico  $e^-$ -CO. (a) 10 eV e (b) 15 eV: — CISE; — — HFSE;  $\triangle$  Gibson *et al.* [84];  $\blacksquare$  Tanaka *et al.* [85];  $\cdots$  Rolles *et al.* [86].

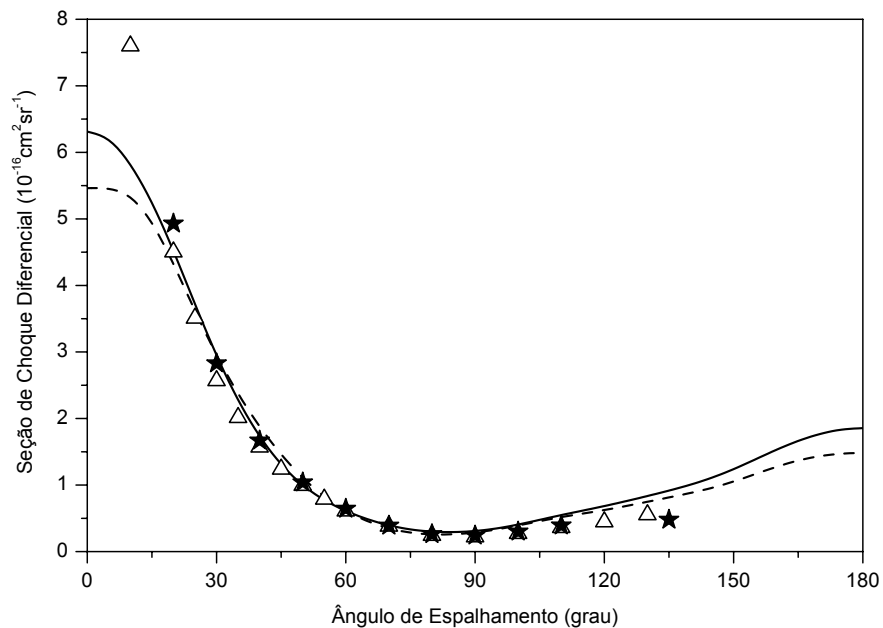


Figura 4.5: Seção de Choque Diferencial do espalhamento elástico  $e^-$ -CO a 20eV.

— CISE; — — — HFSE;  $\triangle$  Gibson *et al.* [84];  $\star$  Nickel *et al.* [87].

A figura (4.5) apresenta nossos resultados HF e CI, para  $E_0 = 20$  eV, juntamente com os valores experimentais de Gibson *et al.* [84] e Nickel *et al.* [87]. Nossos resultados comparados àqueles para  $E_0 \leq 10$  eV mostram que, à medida que a energia do elétron incidente aumenta, diminuem as discrepâncias entre as seções de choque calculadas na aproximação Hartree-Fock e aquelas determinadas usando funções de onda CI.

## Espalhamento elástico $e^- - N_2$

O estudo do processo  $e^- - N_2$  foi realizado com o objetivo não só de comparar as seções de choque diferenciais usando funções HF e CI, mas também analisar a influência de diferentes bases atômicas [79] e de diferentes bases CI no cálculo da seção de choque.

Nos cálculos de espalhamento, utilizamos expansões em ondas parciais com  $l_{\max} = 40$  para o potencial estático, e  $l_{\max} = 10$  para as funções de espalhamento. O processo iterativo atingiu a convergência em cinco iterações, para um conjunto de funções-tentativa inicial ( $R_o$ ) com  $M = 10$  (22 simetrias g e u) listado abaixo (tabela IV.5).

Simetria	Funções	Expoentes
$\sigma$	$s$	8,0; 4,0; 2,0; 1,0; 0,5; 0,2; 0,05
	$pz$	4,0; 2,0; 1,0; 0,3
$\pi$	$px$	8,0; 4,0; 2,0; 1,0; 0,5; 0,2
	$dxz$	4,0; 2,0; 1,0; 0,3
$\delta$ e superiores	$dxy$	8,0; 4,0; 2,0; 1,0; 0,5; 0,2

Tabela IV.5: Conjunto base de funções iniciais de espalhamento:  $N_2$

Nas figuras (4.6) a (4.10), mostramos nossos resultados de SCD na faixa de 5 eV a 20 eV para a energia do elétron incidente, juntamente com resultados experimentais de Nickel *et al.* [87], Shyn e Carignan [88], Srivastava *et al.* [89], Zubek *et al.* [90] e Brennam *et al.* [91], e teóricos de Rolles *et al.* [86], Sun *et al.* [92], Siegel *et al.* [93], Gillan *et al.* [94] e Huo *et al.* [95].

Para a base atômica DZV calculamos as seções de choque HF, SDCI e SDTCI, com as correspondentes seções de choque (SCD) notadas, respectivamente por HF-DZV, SDCI-DZV e SDTCI-DZV. Usando a base atômica DZVd fizemos cálculos HF e SDCI, com as correspondentes SCD notadas por HF-DZVd e SDCI-DZVd respectivamente.



Nas figuras (4.6a) a (4.10a) estão nossos resultados para as SCD calculadas com funções CI obtidas de três formas, isto é: SDCI-DZV, SDTCI-DZV e SDCI-DZVd. A comparação entre elas e os resultados experimentais mostra que SDCI-DZVd fornece uma melhor descrição indicando que a melhoria da base atômica é provavelmente mais relevante que a inclusão de excitações de ordem superior na função CI, em um conjunto-base atômico mais modesto.

Nas figuras (4.6b) a (4.10b) comparamos nossos resultados com a base DZVd, para HF e CI, aos resultados teóricos e experimentais acima citados. Observamos que há uma boa concordância entre nossos resultados SDCI-DZVd e os dados experimentais, para todas as energias escolhidas, no intervalo angular de  $10^\circ$  a  $130^\circ$ . Em particular, para as energias de 10 eV e 15 eV, há concordância muito boa entre nossos resultados CI e aqueles de Shyn e Carignan [88] e Srivastava *et al.* [89], para todo intervalo angular.

A comparação de nossos resultados CI com resultados teóricos mostra boa concordância, em 5eV com Huo *et al.* [95], em 5, 7 e 10 eV com Sun *et al.* [92] e, em 10 eV, com Gillan *et al.* [94]. É interessante observar que estes são os únicos resultados teóricos para esta molécula, que temos conhecimento, incluindo efeitos de correlação de alvo: Sun *et al.* [92] empregam o acoplamento de canais, Gillan *et al.* [94] usam a matriz-R e Huo *et al.* [95] utilizam o método de Schwinger multicanal. Para os outros resultados teóricos [86,93,94] há também concordância mas notam-se discrepâncias que podem ser devido à falta de correlação eletrônica do alvo nos cálculos daqueles autores: Rolles *et al.* [86] usam Hartree-Fock incluindo a contribuição de polarização, e Siegel *et al.* [93] empregam o método MS- $X_\alpha$ .

A comparação de nossos resultados SDCI-DZVd e HF-DZVd mostra que todas as SCD calculadas com funções CI estão em melhor concordância, qualitativa e quantitativa, com os dados experimentais, do que as obtidas com funções de onda Hartree-Fock. Observa-se que, em geral, à medida que a energia aumenta a diferença entre as seções de choque CI e HF tende a diminuir. Em particular, para  $E = 5, 7$  e  $10\text{eV}$ , as SCD obtidas usando função HF são superestimadas para pequenos ângulos ( $\theta < 60^\circ$ ) e apresentam grande discrepância com os dados experimentais; em contrapartida, os equivalentes resultados CI estão em muito boa concordância com estes resultados experimentais. Para  $E = 5$

eV, as SCD obtidas com função HF são também superestimadas para ângulos maiores ( $\theta > 100^\circ$ ) e, à medida que a energia aumenta, a razão entre as seções de choque CI e HF nesta faixa angular se inverte sendo que, para  $E > 10$  eV as SCD-HF são subestimadas com relação às SCD-CI.

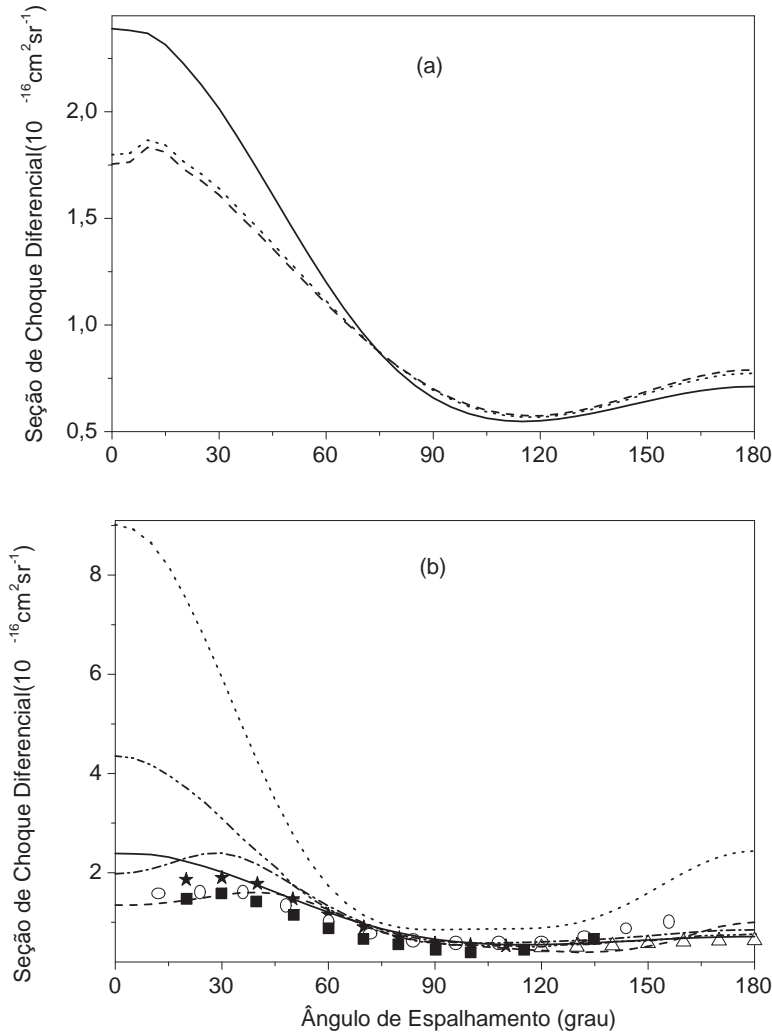


Figura 4.6: Seção de Choque Diferencial do espalhamento elástico  $e^- - \text{N}_2$  a 5 eV.

(a) — SDCI-DZVd; ..... SDCI-DZV; --- SDTCI -DZV. (b) — SDCI-DZVd; ..... HF-DZVd; — · — Sun *et al.* [92]; --- Huo *et al.* [95]; — · · — Gillan *et al.* [94]; ○ Shyn e Carignan [88]; ■ Srivastava *et al.* [89]; ★ Brennan *et al.* [91]; △ Zubek *et al.* [90].

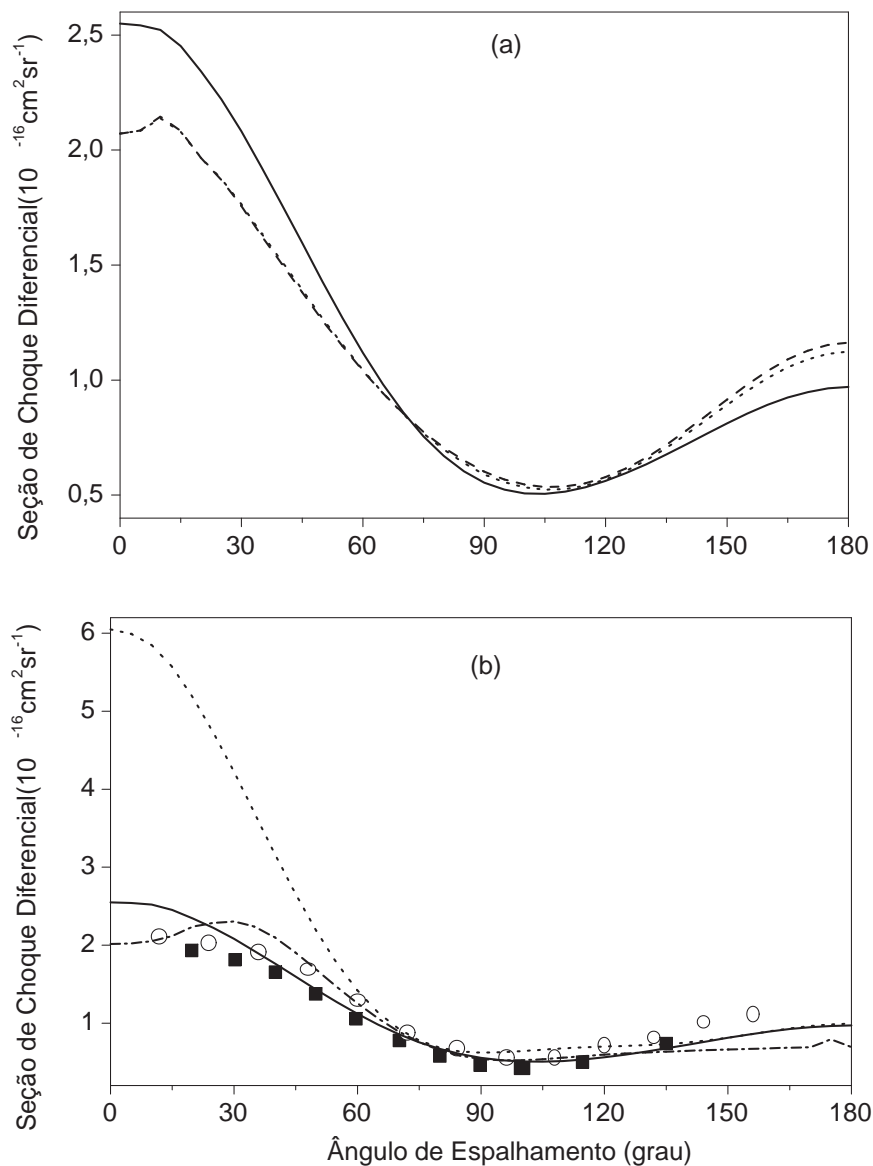


Figura 4.7: Seção de Choque Diferencial do espalhamento elástico  $e^- - N_2$  a 7 eV.

(a) — SDCI-DZVd; ..... SDCI-DZV; --- SDTCI -DZV. (b) — SDCI-DZVd; ..... HF-DZVd; — · — Sun *et al.* [92]; ○ Shyn e Carignan [88]; ■ Srivastava *et al.* [89].

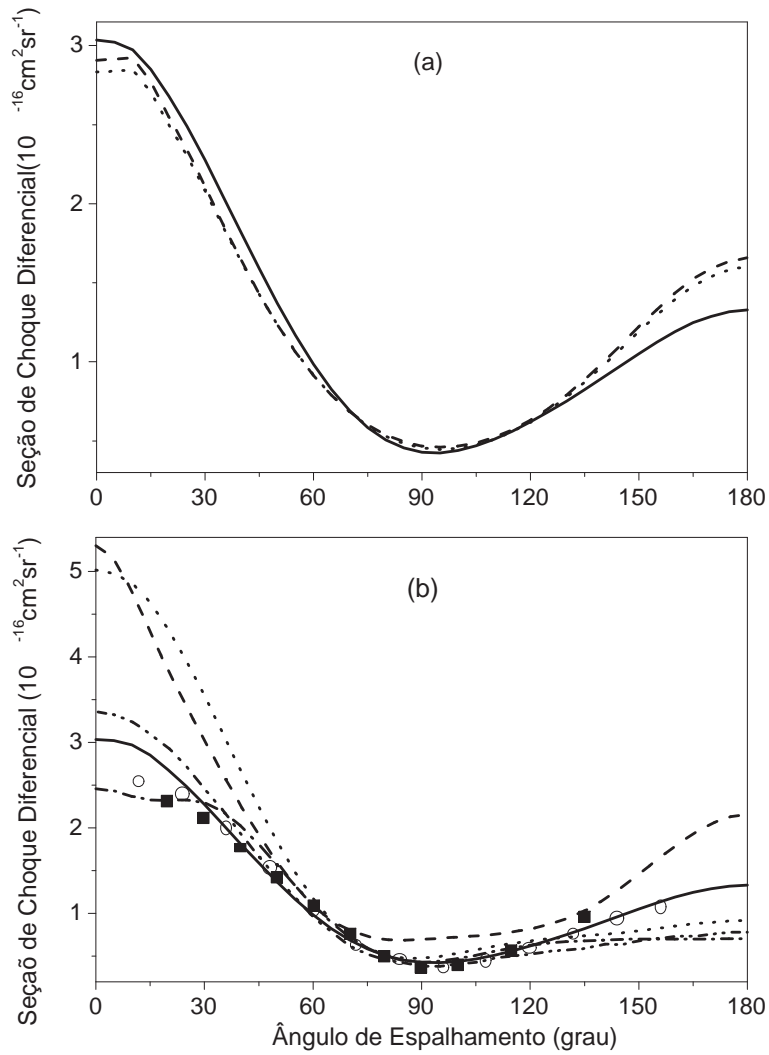


Figura 4.8: Seção de Choque Diferencial do espalhamento elástico  $e^- - N_2$  a 10 eV.  
 (a) — SDCI-DZVd; ..... SDCI-DZV; --- SDTCI -DZV. (b) — SDCI-DZVd;  
 ..... HF-DZVd; - · - Sun *et al.* [92]; --- Siegel *et al.* [93]; - · · - Gillan *et al.* [94];  
 ○ Shyn e Carignan [88]; ■ Srivastava *et al.* [89].

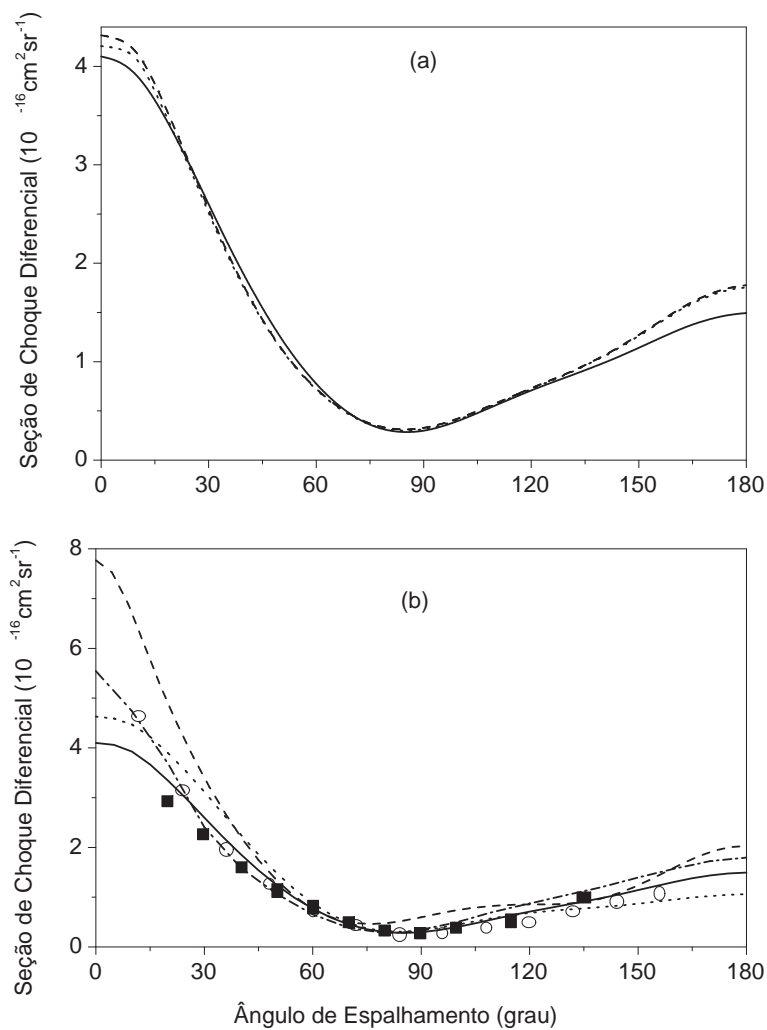


Figura 4.9: Seção de Choque Diferencial do espalhamento elástico  $e^- - N_2$  a 15 eV.

(a) — SDCI-DZVd; ..... SDCI-DZV; --- SDTCI -DZV. (b) — SDCI-DZVd; ..... HF-DZVd; - · - Rolles *et al.* [86]; --- Siegel *et al.* [93]; ○ Shyn e Carignan [88]; ■ Srivastava *et al.* [89].

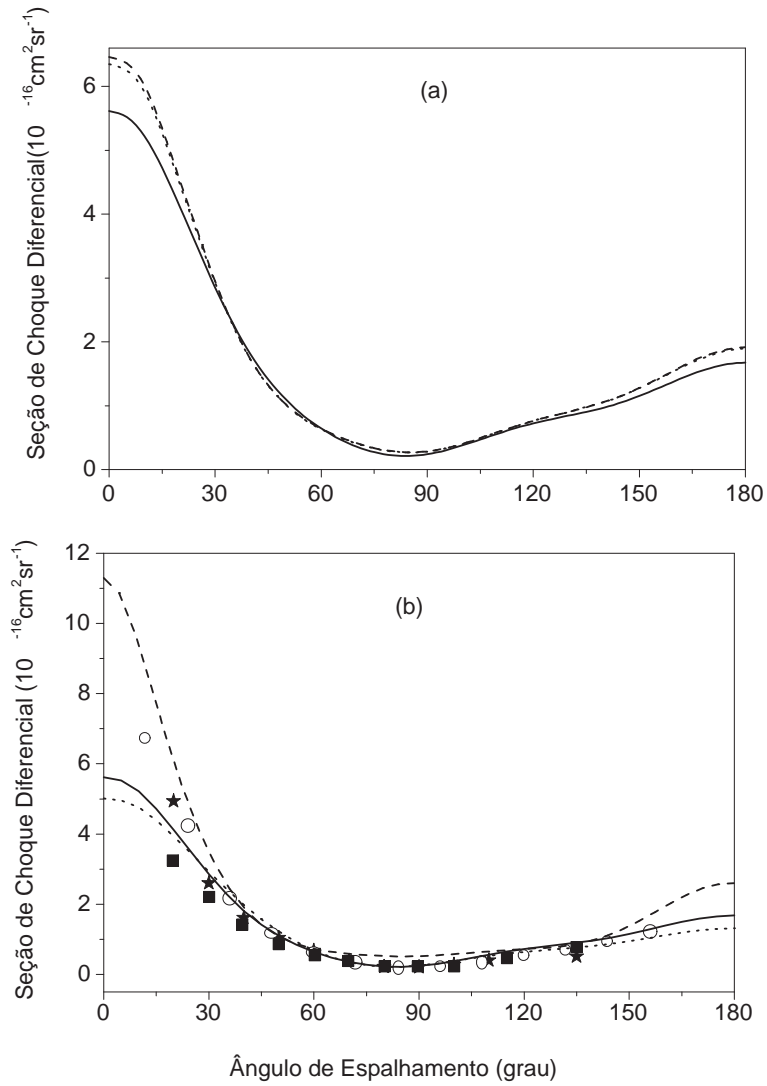


Figura 4.10: Seção de Choque Diferencial do espalhamento elástico  $e^- - N_2$ ; 20 eV.  
 (a) — SDCI-DZVd; ..... SDCI-DZV; --- SDTCI -DZV. (b) — SDCI-DZVd;  
 ..... HF-DZVd; --- Siegel *et al.* [93]; ○ Shyn e Carignan [88]; ■ Srivastava *et al.* [89];  
 ★ Nickel *et al.* [87].

### 4.3.2 Moléculas Não Lineares

Estudamos o espalhamento elástico de elétrons por  $\text{CH}_4$ , molécula apolar de simetria  $T_d$ , e  $\text{H}_2\text{O}$  que é uma molécula polar que apresenta simetria  $C_{2v}$ . Realizamos cálculos usando os métodos Hartree-Fock e CI com excitações simples e duplas (SDCI), para o estado fundamental de ambas as moléculas. Na tabela (IV.6) encontram-se as informações relativas á base atômica [79] e energias (em unidades atômicas) Hartree-Fock ( $E_{HF}$ ) e SDCI ( $E_{SDCI}$ ). São também listados o número de determinantes ( $n_{DET}$ ) e o número de configurações ( $n_{CSF}$ ) utilizados nos cálculos CI.

	Base Atômica	$E_{HF}$	$E_{SDCI}$	$n_{DET}$	$n_{CSF}$
<b>CH<sub>4</sub></b>	( <i>dzv</i> )				
	C: (10 <i>s5p</i> )/[3 <i>s2p</i> ] H: (4 <i>s</i> )/[2 <i>s</i> ]	-40,185	-40,294	2191	587
<b>H<sub>2</sub>O</b>	O: (10 <i>s5p1d</i> )/[3 <i>s2p1d</i> ] H: (4 <i>s</i> )/[2 <i>s</i> ]	-76,019	-76,176	5823	1468

Tabela IV.6: Dados relativos às moléculas  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}$

#### Espalhamento elástico $e^-$ - $\text{CH}_4$

O estudo de espalhamento elástico  $e^-$ - $\text{CH}_4$  [29] foi realizado utilizando o método MCF, com a expansão em ondas parciais truncada em  $l_{\max} = 20$  para o potencial estático e funções do alvo (normalização melhor que 0,999), e  $l_{\max} = 4$  para as funções de espalhamento; o processo iterativo convergiu em seis iterações. As funções do alvo foram determinadas na geometria de equilíbrio [96] ( $R_{Núcleos} = 2,05$  u.a.).

Na figura (4.11) encontram-se os gráficos com resultados de espalhamento elástico para elétrons incidentes com energia de 5eV. Nesta figura, comparamos nosso cálculo SDCI, no nível de aproximação estático-troca-polarização (CISEP), com os resultados teóricos HFSEP de Ribeiro *et al.* [25], e com os resultados experimentais de Sohn *et al.* [97], e Boesten e Tanaka [98].

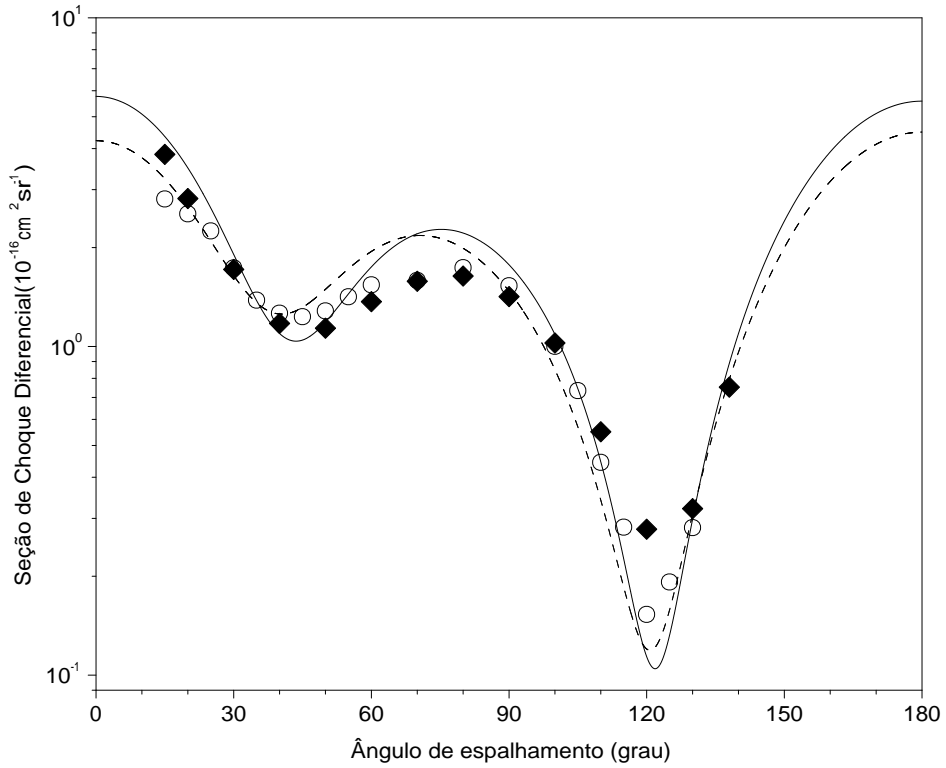


Figura 4.11: Seção de Choque Diferencial do espalhamento elástico  $e^- - \text{CH}_4$  a 5 eV.  
 — CISEP; - - - Ribeiro *et al.* [25]; ■ Sohn *et al.* [97]; ○ Boesten and Tanaka [98].

A análise desta figura mostra uma excelente concordância de nossos resultados com ambos resultados experimentais. A comparação com os resultados de Ribeiro *et al.* [25] mostra que a diferença entre as seções de choque CISEP e HFSEP é maior para ângulos  $\theta < 20^\circ$  e para ângulos  $\theta > 150^\circ$ .

Na figura (4.12) encontram-se nossos resultados de SCD, no nível estático-troca, para funções CI (CISE) e HF (HFSE) para elétrons incidentes com energias 1 e 10 eV. Observamos que as discrepâncias entre os resultados CISE e HFSE são mais significativas para a energia mais baixa (1eV) e ângulos de espalhamento menores ( $\theta \leq 60^\circ$ ).



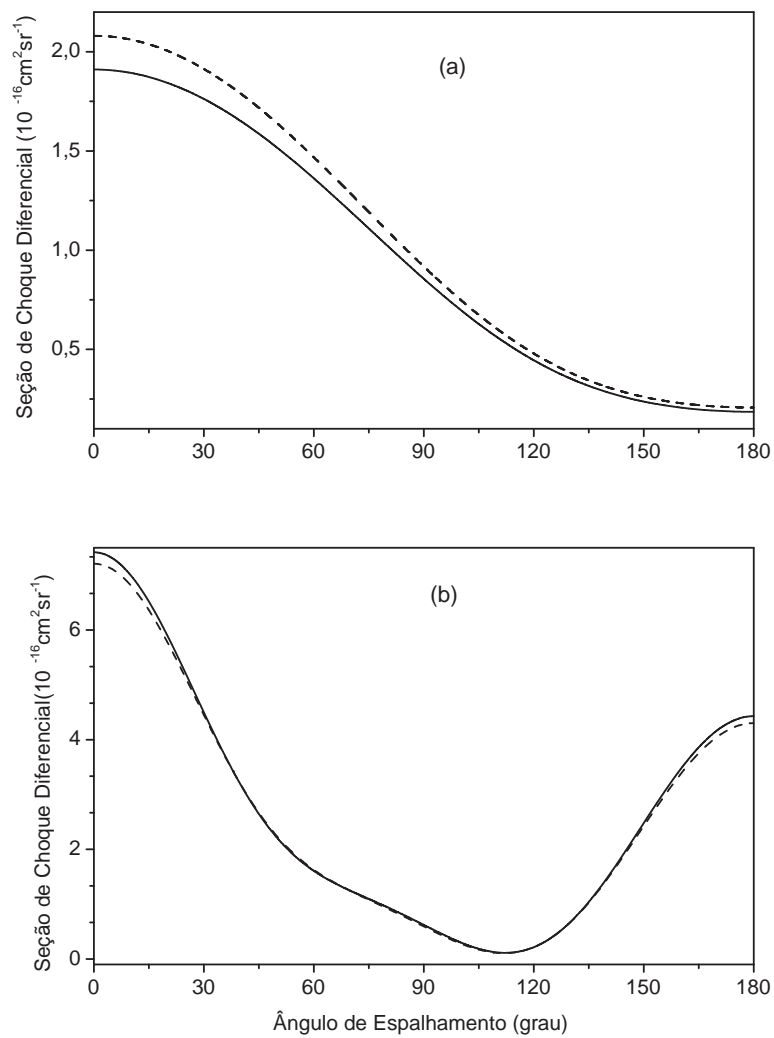


Figura 4.12: Seção de Choque Diferencial do espalhamento elástico  $e^- - \text{CH}_4$ .  
 (a) 1 eV e (b) 10 eV: — CISE; --- HFSE.

## Espalhamento elástico $e^-$ -H<sub>2</sub>O

Para analisar o espalhamento  $e^-$ -H<sub>2</sub>O usamos o método variacional iterativo de Schwinger (SVIM). A expansão em ondas parciais foi truncada em  $l_{\max} = 20$  para o potencial estático e, para as funções de espalhamento  $l_{\max} = 10$ , obtendo-se a convergência no processo iterativo com cinco iterações. As funções do alvo foram determinadas na geometria de equilíbrio [96] ( $R_{Núcleos} = 1,43$  u.a.,  $\alpha = 105,2^\circ$ ); as funções do contínuo foram determinadas a partir do conjunto de funções-base  $R_0$  dadas na tabela (IV.7). A expansão em ondas parciais para as amplitudes de espalhamento foi complementada através da relação de fechamento de Born [99,100].

Átomo	Simetria (funções)	Expoentes
$O$	$a_1(s, z); b_1(y); b_2(x)$	8,0; 4,0; 2,0; 1,0; 0,5
	$a_1(x^2, y^2, z^2)$	0,2
	$a_2(xy)$	4,0; 2,0; 1,0; 0,5; 0,1
	$b_1(yz); b_2(xz)$	2,0; 1,0; 0,5; 0,1
$H$	$a_1(s, z); a_2(y); b_1(y); b_2(x)$	2,0; 1,0; 0,5

Tabela IV.7: Conjunto base de funções iniciais de espalhamento: H<sub>2</sub>O

Os resultados dos nossos cálculos de SCD no nível estático-troca, com funções CISD (CISE), são mostrados nas figuras (4.13) e (4.14), para energias de 6, 8, 15 e 20 eV, juntamente com resultados experimentais de Johnstone e Newell [101], e Shyn e Cho [102] e resultados teóricos de outros autores, a saber: os resultados no nível estático-troca-polarização com função HF (HFSEP) de Ribeiro *et al.* [25], os valores obtidos, no mesmo nível de aproximação SEP, por Greer e Thompson [103] que usaram um método algébrico baseado em proposta de Seaton [104], os resultados de Gianturco *et al.* [105] também no nível SEP e que usaram, para incluir o efeito de correlação-polarização, um modelo baseado no teoria do funcional da densidade, os resultados SEP de Rescigno e Lengsfeld [99] que usaram o princípio variacional complexo de Kohn, e os valores de Varella *et al.* [106] que empregaram o método multicanal de Schwinger com pseudopotencial, combinado com a relação de fechamento de Born.

A figura (4.13a), para  $E_0 = 6$  eV, mostra que nossos resultados CISE apresentam, no

intervalo angular  $15^\circ < \theta < 105^\circ$  uma melhor concordância com os dados experimentais de Johnstone e Newell [101] que os demais resultados teóricos; em particular há uma nítida diferença em todo intervalo entre os resultados CISE e HFSEP, sendo os primeiros mais próximos do experimental.

Na figura (4.13b), para  $E_0 = 8$  eV, nossos resultados CISE apresentam concordância muito boa com os valores experimentais de Shyn e Cho [102] no intervalo de  $5^\circ < \theta < 105^\circ$  e reproduzem qualitativamente o comportamento desses resultados experimentais no intervalo  $105^\circ < \theta < 150^\circ$ . Comparados com os resultados de Varela *et al.* [106] e com os valores SEP de Rescigno e Lengsfeld [99], nossos cálculos CISE mostram-se melhores em relação aos experimentais.

A figura (4.14a) para  $E_0 = 15$  eV também mostra uma concordância muito boa de nossos resultados CISE com os experimentais de Shyn e Cho [102] e de Johnstone e Newell [101] em todo o intervalo angular; para ângulos  $\theta > 105^\circ$  os valores CISE e HFSEP apresentam uma diferença maior, com os resultados CISE mais próximos do experimental e praticamente coincidentes com os valores multicanal de Gianturco *et al.* [105].

Na figura (4.14b) estão nossos resultados CISE para  $E_0 = 20$  eV comparados com dados experimentais e valores SEP de Gianturco *et al.* [105]. Observa-se que, com exceção do intervalo  $10^\circ < \theta < 30^\circ$ , os valores CISE reproduzem os resultados experimentais de Johnstone e Newell [101], e Shyn e Cho [102], tão bem quanto os de Gianturco *et al.* [105].

A análise dos resultados para  $H_2O$  mostra, no geral, que nosso método CI mesmo no nível estático-troca, apresenta resultados para SCD em muito boa concordância com os valores experimentais, tendo em alguns casos mais proximidade com esses valores que os outros métodos teóricos citados e que incluem o termo de correlação-polarização no potencial.

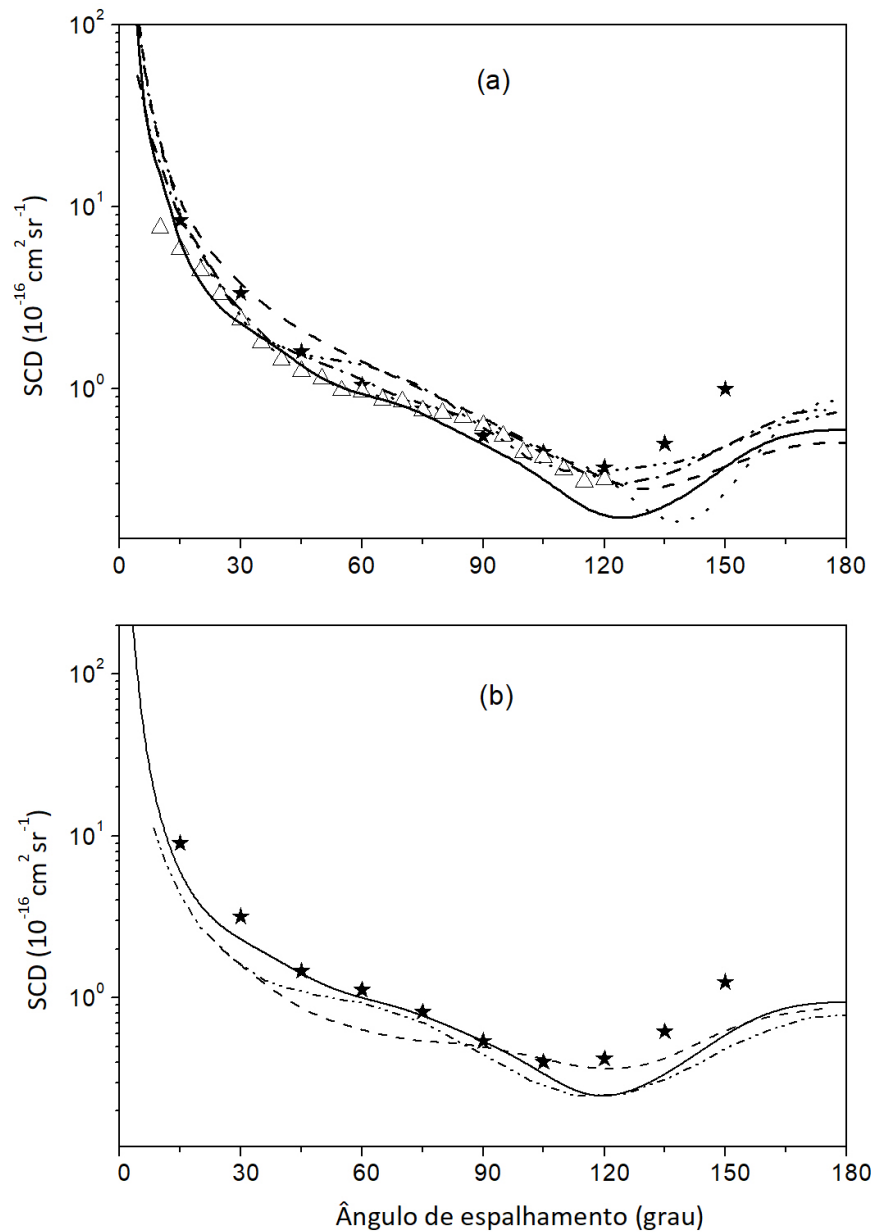


Figura 4.13: Seção de Choque Diferencial do espalhamento elástico  $e^- - H_2O$ . (a) 6 eV: — CISE; --- Ribeiro *et al.* [25]; ..... Greer and Thompson [103]; — · — Gianturco *et al.* [105]; — · · — Varella *et al.* [106]; \* Shyn *et al.* [102];  $\triangle$  Johnstone and Newel [101] (b) 8 eV: — CISE; --- Rescigno and Lengsfeld [99]; — · · — Varella *et al.* [106]; \* Shyn and Cho [102].

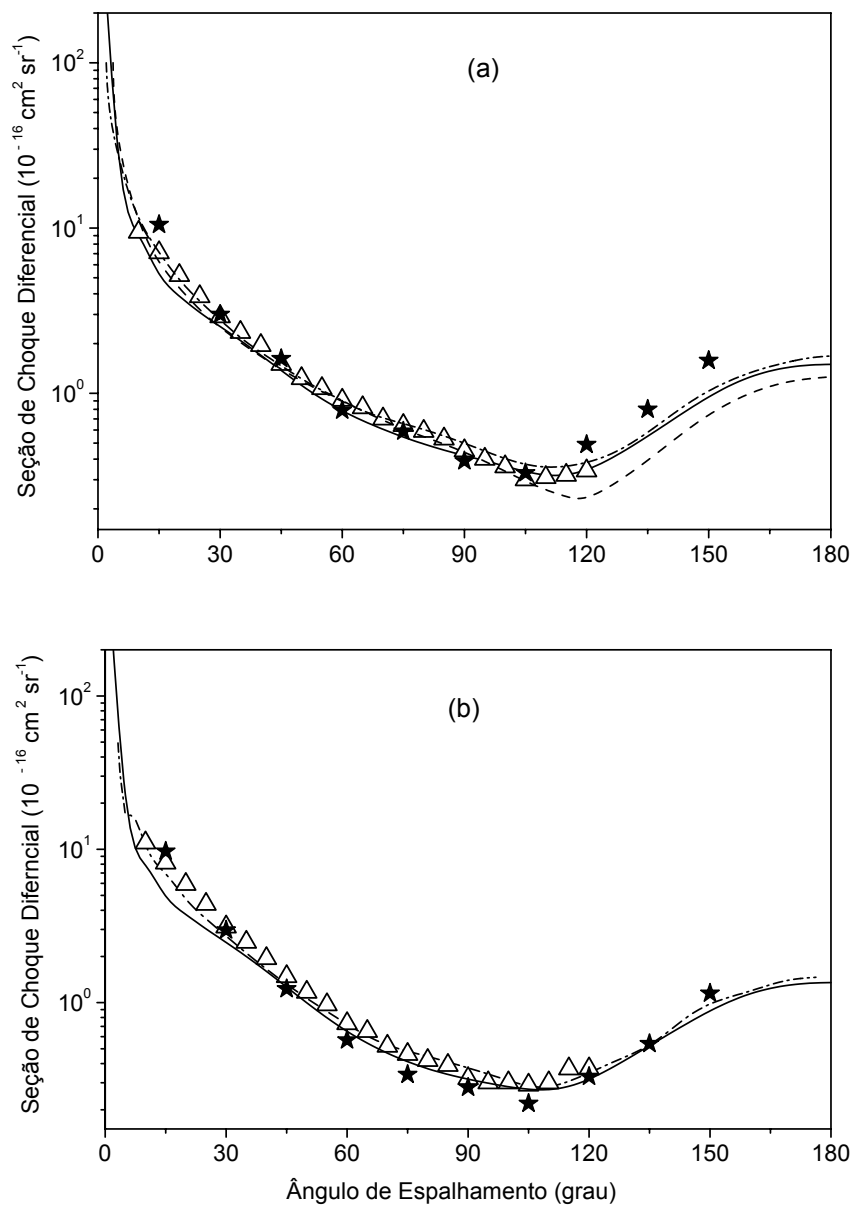


Figura 4.14: Seção de Choque Diferencial do espalhamento elástico  $e^- - \text{H}_2\text{O}$ .  
 (a) 15 eV e (b) 20 eV: — CISE; --- Ribeiro *et al.* [25]; — · — Gianturco *et al.* [105];  
 ★ Shyn and Cho [102]; △ Johnstone and Newel [101].

## 4.4 Conclusões

Neste capítulo tratamos do espalhamento elástico elétron-molécula. Construímos inicialmente a formulação usual em que o alvo é tratado na aproximação Hartree-Fock. Em seguida, apresentamos o método que desenvolvemos usando funções de onda CI para descrever o alvo. Por esse método as contribuições estática e de troca do potencial de interação são determinadas diretamente do Hamiltoniano do sistema elétron-alvo. A polarização é introduzida através do modelo de Padial e Norcross [33], usando a densidade de uma partícula obtida da função CI. Uma das vantagens do nosso método é que essas contribuições ao potencial podem ser escritas em termos dos spin-orbitais moleculares, multiplicados por fatores  $\mathbf{f}(i, j)$ ,  $\mathbf{g}(i, j)$  e  $\mathbf{d}(i, j)$  que dependem dos coeficientes da função CI; isto permite que um grande número de CSF possa ser usado no cálculo CI, sem acarretar aumento considerável de esforço computacional no cálculo de espalhamento, independentemente de que métodos (SVIM e MCF) utilizemos na resolução da equação de Lippmann-Schwinger.

O método proposto foi utilizado para estudar o espalhamento elástico de elétrons pelas moléculas:  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , para energias do elétron incidente entre 0,5 eV e 30 eV; os resultados obtidos para a seção de choque diferencial foram comparados com nossos cálculos com funções HF, outros resultados teóricos e dados experimentais.

Os cálculos para o processo  $e^- - \text{N}_2$  usando diferentes bases atômicas e diferentes bases CI mostram, no que se refere à determinação de seções de choque diferenciais, que é mais importante melhorar a base atômica e usar uma base CI com excitações de ordem menor (no caso simples e duplas) do que empregar uma base atômica mais simples com uma base CI envolvendo excitações de ordem superior (no caso simples, duplas e triplas).

A comparação de nossos resultados CI com os correspondentes valores HF mostra que todas as seções de choque diferenciais obtidas com CI estão, em geral, em melhor concordância tanto qualitativa quanto quantitativa com os dados experimentais, que aquelas calculadas com HF. Essa constatação é significativa pois mostra a validade de nossa descrição tanto com o potencial estático-troca como com o potencial estático-troca-polarização. Notamos também que as diferenças de comportamento entre as seções de

choque CI e HF são mais pronunciadas para energias incidentes menores que 10 eV, o que confirma que a correlação eletrônica do alvo é mais importante para baixas energias.

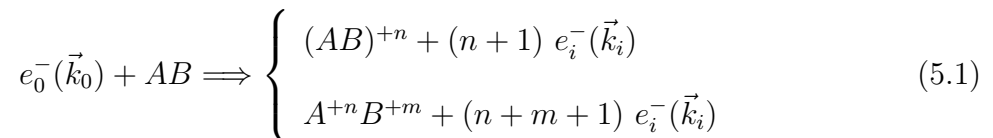
# Capítulo V

## Ionização por Impacto de Elétrons

Neste capítulo abordaremos o processo de ionização de um alvo por impacto de elétrons. Considerando a aproximação de caroço congelado analisaremos o processo onde, a partir da interação com um elétron incidente de energia  $E_0$ , o alvo é ionizado e dois elétrons são espalhados. Na seção (5.1) determinaremos as expressões para as funções dos estados inicial e final e, a partir delas serão deduzidas, na sessão seguinte, as expressões para o potencial de interação. Na seção (5.3) apresentaremos a aproximação de Ondas Distorcidas e a expressão da matriz  $\mathbf{T}$  para ionização nessa aproximação. A determinação das expressões para a seção de choque, utilizando as funções encontradas em (5.2), é apresentada na seção (5.4). Na seção (5.5) discutiremos as modificações implementadas no MCF para permitir o estudo de Ionização por este método; ainda nessa seção apresentamos os resultados obtidos. A seção (5.7) contém as nossas conclusões.

### 5.1 O Processo de Ionização

A ionização é um dos processos que podem resultar da colisão entre elétrons e átomos ou moléculas. O esquema geral pode ser simbolizado como:





em que  $e_0$  representa o elétron incidente de momento  $\vec{k}_0$ ,  $e_i$  são os elétrons ejetados de momento  $\vec{k}_i$ , e  $AB$  é a molécula constituída dos átomos  $A$  e  $B$ .

Um processo de ionização simples, comumente chamado processo ou arranjo (e, 2e) de uma molécula  $M$ , pode ser esquematizado por:

$$e^-(\vec{k}_0) + M \implies e^-(\vec{k}_1) + e^-(\vec{k}_2) + M^+, \quad (5.2)$$

onde  $\vec{k}_0$ ,  $\vec{k}_1$  e  $\vec{k}_2$  são respectivamente os momenta lineares do elétron incidente e dos dois elétrons espalhados, e  $M^+$  representa a molécula (alvo) ionizada.

Considerando a conservação dos momenta lineares e da energia, tem-se que:

$$E_0 = E_1 + E_2 + E_r^{(M^+)} + PI \quad (5.3)$$

e

$$\vec{k}_0 = \vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{q}_r \quad (5.4)$$

em que:  $E_0$  é a energia do elétron incidente,  $E_1$  e  $E_2$  são as energias dos elétrons de saída,  $PI$  é o potencial de ionização da molécula,  $E_r^{(M^+)}$  e  $\vec{q}_r$  são, respectivamente, a energia e o momentum linear de recuo do íon molecular.

No processo representado pela expressão (5.2) onde o elétron incidente de momento  $\vec{k}_0$  ioniza o alvo  $M$ , e os elétrons espalhados, de momentos  $\vec{k}_1$  e  $\vec{k}_2$ , são detectados nos ângulos sólidos  $d\Omega_1$  e  $d\Omega_2$ , a seção de choque triplamente diferencial (SCTD) é dada por [107]:

$$\frac{d^3\sigma}{d\Omega_1 d\Omega_2 dE} = \left(\frac{k_1 k_2}{k_0}\right) (2\pi)^4 \frac{1}{N_i} \sum |T_{fi}|^2. \quad (5.5)$$

Na expressão acima,  $dE$  é um intervalo de energia de um dos elétrons espalhados,  $\left(\frac{k_1 k_2}{k_0}\right)$  é um fator decorrente da normalização das funções de estado [1],  $N_i$  é o número de estados iniciais do sistema, e  $T_{fi}$  são os elementos de matriz de transição entre os canais inicial e final, sendo tomada uma média ponderada sobre todos os estados populados inicialmente.

## 5.2 Determinação das Funções de Onda

Para determinar a seção de choque de ionização (eq. 5.5), considerando o processo esquematizado em (5.2), é necessário obter as funções que descrevem os estados inicial e final do sistema, com as possíveis contribuições de spin representadas nos diagramas abaixo (para a molécula  $H_2$ ):

$$(I) \equiv (\uparrow) e_0 + (\uparrow\downarrow) a \longrightarrow \begin{cases} (\uparrow) a^* + (\uparrow) e_1 + (\downarrow) e_2 & (a) \\ (\uparrow) a^* + (\downarrow) e_1 + (\uparrow) e_2 & (b) \\ (\downarrow) a^* + (\uparrow) e_1 + (\uparrow) e_2 & (c) \end{cases} \quad (5.6)$$

$$(II) \equiv (\downarrow) e_0 + (\uparrow\downarrow) a \longrightarrow \begin{cases} (\uparrow) a^* + (\downarrow) e_1 + (\downarrow) e_2 & (a) \\ (\downarrow) a^* + (\downarrow) e_1 + (\uparrow) e_2 & (b) \\ (\downarrow) a^* + (\uparrow) e_1 + (\downarrow) e_2 & (c) \end{cases} \quad (5.7)$$

onde “ $(\uparrow)$ ” e “ $(\downarrow)$ ” correspondem, respectivamente, às funções  $\alpha$  e  $\beta$  de spin; “ $(\uparrow\downarrow) a$ ” denota os spins dos dois elétrons da camada ativa do alvo  $a$ ;  $e_0$ ,  $e_1$  e  $e_2$  representam, respectivamente, o elétron incidente e os dois elétrons espalhados; o alvo ionizado é notado por  $a^*$ . Nos diagramas (5.6), (5.7), e no que se segue, limitamo-nos a alvos de camada fechada, com spin do estado fundamental do alvo  $S_a = 0$ ; o spin total do sistema (alvo + elétron), no estado inicial, é  $S_i = 1/2$ .

### 5.2.1 Funções de Onda dos Estados Iniciais

Os processos apresentados nos diagramas (5.6) e (5.7) têm as funções de onda dos estados iniciais dados, respectivamente, pelos determinantes de Slater (B.3):

$$\Psi_1^i(\mathbf{r}, \alpha) = |\phi_{1S} \bar{\phi}_{1S} \phi_{\vec{k}_0}| \quad (5.8)$$

e

$$\Psi_2^i(\mathbf{r}, \beta) = |\phi_{1S} \bar{\phi}_{1S} \bar{\phi}_{\vec{k}_0}| \quad (5.9)$$

onde  $\phi_{\vec{k}_0} = \phi_{\vec{k}_0}(\vec{r})\alpha$  e  $\bar{\phi}_{\vec{k}_0} = \phi_{\vec{k}_0}(\vec{r})\beta$  são as funções do elétron incidente, e  $\phi_{1S} = \phi_{1S}(\vec{r})\alpha$  e  $\bar{\phi}_{1S} = \phi_{1S}(\vec{r})\beta$  são as funções do elétron do alvo; na notação  $\Psi^i(\mathbf{r},\sigma)$ ,  $\sigma$  refere-se ao spin do elétron incidente.

## 5.2.2 Funções de Onda dos Estados Finais

A função de onda do estado final, considerando a aproximação de “caroço” congelado, envolve três partículas (elétron do alvo e os dois elétrons espalhados); tal estado pode ser determinado a partir da combinação do spin de dois elétrons (p.ex. os espalhados) conduzindo a duas possibilidades de spin parcial ( $S_p$ ):

$$S_p = \begin{cases} 0 & (\textit{singleto}) \\ 1 & (\textit{tripletto}), \end{cases}$$

de forma que o spin total (das três partículas), no estado final ( $S_f$ ), é obtido da combinação do spin parcial com o spin do terceiro elétron, devendo-se observar que

$$S_f = S_i = 1/2,$$

pela conservação do spin total.

### 5.1.2.1 Função de Onda Parcial

Usando as regras de adição de momento angular [65] chega-se às funções parciais (partes espacial e spin) representando as possibilidades de acoplamento (singleto ou tripletto) entre as funções dos dois elétrons espalhados. Notando as funções dos elétrons espalhados por  $\phi_{\vec{k}_1}$  e  $\phi_{\vec{k}_2}$  tem-se as funções parciais do acoplamento  $\Psi_{S,M_s}^p$  entre esses dois elétrons, com o devido fator de normalização, dadas por:

i) Singleto :  ${}^s\Psi_{S,M_s}^p \rightarrow S_p = 0$  ,  $M_{S_p} = 0$

$${}^s\Psi_{0,0}^p = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\phi_{\vec{k}_1}\bar{\phi}_{\vec{k}_2}| - |\bar{\phi}_{\vec{k}_1}\phi_{\vec{k}_2}|); \quad (5.10)$$

$$\text{ii) Tripleto: } {}^t\Psi_{S,M_s}^p \rightarrow S_p = 1 \left\{ \begin{array}{l} M_{S_p} = 1 \\ M_{S_p} = 0 \\ M_{S_p} = -1 \end{array} \right.$$

$$M_{S_p} = 1 : \quad {}^t\Psi_{1,1}^p = |\phi_{\vec{k}_1} \phi_{\vec{k}_2}| \quad (5.11)$$

$$M_{S_p} = -1 : \quad {}^t\Psi_{1,-1}^p = |\bar{\phi}_{\vec{k}_1} \bar{\phi}_{\vec{k}_2}| \quad (5.12)$$

$$M_{S_p} = 0 : \quad {}^t\Psi_{1,0}^p = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\phi_{\vec{k}_1} \bar{\phi}_{\vec{k}_2}| + |\bar{\phi}_{\vec{k}_1} \phi_{\vec{k}_2}|). \quad (5.13)$$

### 5.1.2.2 Função de Onda Total

Os possíveis estados finais são construídos com o acoplamento [65] da função de onda dos dois elétrons espalhados  $\Psi_{S,M_s}^p$  (singleto ou tripleto) (5.10 - 5.13) com a função do elétron do alvo  $\phi_{1S}$ . Assim, para os processos representados nos diagramas (5.6) e (5.7), temos as funções:

$$\Psi_1^f(\mathbf{r}, \sigma) \equiv \langle \mathbf{r}, \sigma | f, \alpha \rangle_{S_p=0} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\phi_{1S} \phi_{\vec{k}_1} \bar{\phi}_{\vec{k}_2}| - |\phi_{1S} \bar{\phi}_{\vec{k}_1} \phi_{\vec{k}_2}| \} \quad (5.14)$$

$$\Psi_2^f(\mathbf{r}, \sigma) \equiv \langle \mathbf{r}, \sigma | f, \beta \rangle_{S_p=0} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\bar{\phi}_{1S} \phi_{\vec{k}_1} \bar{\phi}_{\vec{k}_2}| - |\bar{\phi}_{1S} \bar{\phi}_{\vec{k}_1} \phi_{\vec{k}_2}| \} \quad (5.15)$$

$$\Psi_3^f(\mathbf{r}, \sigma) \equiv \langle \mathbf{r}, \sigma | f, \alpha \rangle_{S_p=1} = \frac{1}{\sqrt{6}} \{ 2 |\bar{\phi}_{1S} \phi_{\vec{k}_1} \phi_{\vec{k}_2}| - |\phi_{1S} \bar{\phi}_{\vec{k}_1} \phi_{\vec{k}_2}| - |\phi_{1S} \phi_{\vec{k}_1} \bar{\phi}_{\vec{k}_2}| \} \quad (5.16)$$

$$\Psi_4^f(\mathbf{r}, \sigma) \equiv \langle \mathbf{r}, \sigma | f, \beta \rangle_{S_p=1} = \frac{1}{\sqrt{6}} \{ -2 |\phi_{1S} \bar{\phi}_{\vec{k}_1} \bar{\phi}_{\vec{k}_2}| + |\bar{\phi}_{1S} \bar{\phi}_{\vec{k}_1} \phi_{\vec{k}_2}| + |\bar{\phi}_{1S} \phi_{\vec{k}_1} \bar{\phi}_{\vec{k}_2}| \}, \quad (5.17)$$

que serão usadas no cálculo dos elementos da matriz de transição para a determinação da seção de choque [58, 108]. A cada uma dessas funções de onda corresponde uma forma específica do operador de interação a ser usado na equação de Lippmann-Schwinger, Eq.(3.37). A determinação final da Seção de Choque Triplamente Diferencial (SCTD) é feita somando-se sobre todos os estados finais e fazendo uma média sobre os estados iniciais possíveis.

Na notação das funções de onda  $\Psi^f(\mathbf{r}, \sigma)$ , a variável de spin  $\sigma$  refere-se à componente  $z$  ( $M_{S_T}$ ) do spin total ( $S_T$ ). De fato, sendo o spin do terceiro elétron  $S = 1/2$ , tem-se:

(i) para o caso  $S_p = 0$  :

$$S_T = 1/2 \rightarrow M_{S_T} = \pm 1/2;$$

(ii) para o caso  $S_p = 1$  :

$$1/2 \leq S_T \leq 3/2.$$

Como o spin total é conservado,  $S_T = S_i$ , ou seja,  $S_T = 1/2$  e assim  $M_{S_T} = \pm 1/2$ .

### 5.3 Potencial de Interação

Tendo determinado a forma das funções que descrevem os possíveis estados finais, dada pelas expressões (5.14 -5.17), precisamos encontrar a forma do potencial de interação para cada uma destas funções. Considerando a função (5.14), ( $S_p = 0$ ,  $M_{S_T} = 1/2$ ), ou seja:

$$\Psi_1^f(\mathbf{r}, \sigma) \equiv \langle \mathbf{r}, \sigma | f, \alpha \rangle_{S_p=0} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\phi_{1S} \phi_{\vec{k}_1} \bar{\phi}_{\vec{k}_2}| - |\phi_{1S} \bar{\phi}_{\vec{k}_1} \phi_{\vec{k}_2}| \}$$

pode-se obter a equação de uma partícula para o elétron espalhado, usando:

$$\langle \delta \Psi_{\vec{k}} | \hat{H} - E | \Psi_{\vec{k}} \rangle = 0, \quad (5.18)$$

com a variação na função (eq. 5.14) dada pelas expressões:

$$\delta \Psi_{\vec{k}_1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\phi_{1S} \delta \phi_{\vec{k}_1} \bar{\phi}_{\vec{k}_2}| - |\phi_{1S} \delta \bar{\phi}_{\vec{k}_1} \phi_{\vec{k}_2}| \} \quad (5.19)$$

e

$$\delta \Psi_{\vec{k}_2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\phi_{1S} \phi_{\vec{k}_1} \delta \bar{\phi}_{\vec{k}_2}| - |\phi_{1S} \bar{\phi}_{\vec{k}_1} \delta \phi_{\vec{k}_2}| \}. \quad (5.20)$$

Na expressão (5.18) a energia total do sistema é dada como  $E = E_{mol} + E_{el.incidente}$ , e  $\hat{H}$  é o hamiltoniano eletrônico do sistema (elétron + alvo), dado por:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N+1} \hat{h}(\vec{r}_i) + \sum_{j>i}^{N+1} \hat{g}(r_{ij}) \quad (5.21)$$

onde  $N = 2n$  é o número de elétrons do alvo e, diferentemente de (3.3),  $\hat{h}(\vec{r}_i)$  e  $\hat{g}(r_{ij})$  referem-se a todos os elétrons do sistema. Em (5.21) tem-se que:

$$\hat{h}(\vec{r}_i) = \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} \right)$$

é o operador de uma partícula em que a primeira parcela do membro direito representa a energia cinética do elétron  $i$ , e a segunda é a interação entre o  $i$ -ésimo elétron e os núcleos de carga  $Z_A$ . Ainda em (5.21),  $\hat{g}(r_{ij}) = \frac{1}{r_{ij}}$  é a interação elétron-elétron, com  $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$  a distância entre o  $i$ -ésimo e o  $j$ -ésimo elétron.

Usando a variação (5.19) na expressão (5.18), obtemos:

$$\begin{aligned} \langle \delta\Psi_{\vec{k}_1} | \hat{H} - E | \Psi_{\vec{k}_1} \rangle = & \{ (|\phi_{1S}\delta\phi_{\vec{k}_1}\bar{\phi}_{\vec{k}_2}| - |\phi_{1S}\delta\bar{\phi}_{\vec{k}_1}\phi_{\vec{k}_2}|) \left| \sum_{i=1}^3 \hat{h}(\vec{r}_i) + \sum_{i>j}^3 \hat{g}(r_{ij}) - E \right| \\ & \cdot (|\phi_{1S}\phi_{\vec{k}_1}\bar{\phi}_{\vec{k}_2}| - |\phi_{1S}\bar{\phi}_{\vec{k}_1}\phi_{\vec{k}_2}|) \} = 0. \end{aligned} \quad (5.22)$$

Por outro lado, utilizando em (5.18) a variação (5.20) chega-se a uma expressão similar para  $\delta\Psi_{\vec{k}_2}$ , o que nos permite considerar a ortogonalidade entre as funções  $\phi_{\vec{k}_1}$  e  $\phi_{\vec{k}_2}$  [64], ou seja<sup>1</sup>:

$$\langle \phi_{\vec{k}_1} | \phi_{\vec{k}_2} \rangle = \langle \phi_{\vec{k}_2} | \phi_{\vec{k}_1} \rangle = 0. \quad (5.23)$$

Desenvolvendo a expressão (5.22) obtém-se um grande número de termos, número este que pode ser reduzido pela utilização da condição de ortogonalidade entre as funções  $|\phi_{\vec{k}_i}\rangle$  ( $i = 1, 2$ ) e o orbital  $\phi_{1S}$ , e integração na parte espinorial; para tanto usamos o procedimento utilizado por Lucchese *et al.* [76] para o estudo da fotoionização. A ortogonalidade pode ser garantida introduzindo-se o operador de projeção:

$$\hat{P} = 1 - \sum_{i=1}^n |\phi_i\rangle \langle \phi_i|,$$

resultando em

$$\left( \hat{h} + \hat{J}_{\phi_{1S}} - \frac{1}{2}\hat{K}_{\phi_{1S}} + \hat{J}_{\phi_{\vec{k}_2}} + \hat{K}_{\phi_{\vec{k}_2}} + \frac{1}{2}E_{11} - E \right) \left| \hat{P}\phi_{\vec{k}_1} \right\rangle + E_{12} \left| \hat{P}\phi_{\vec{k}_2} \right\rangle = 0, \quad (5.24)$$

com

$$\begin{aligned} E_{11} &= \left\langle \hat{P}\phi_{\vec{k}_2} \left| 2\hat{h} + 2\hat{J}_{\phi_{1S}} - \hat{K}_{\phi_{1S}} \right| \hat{P}\phi_{\vec{k}_2} \right\rangle \\ E_{12} &= \left\langle \hat{P}\phi_{\vec{k}_2} \left| 2\hat{h} + 2\hat{J}_{\phi_{1S}} - \hat{K}_{\phi_{1S}} \right| \hat{P}\phi_{\vec{k}_1} \right\rangle, \end{aligned} \quad (5.25)$$

---

<sup>1</sup>autofunções do mesmo operador, com autovalores distintos.

onde, para simplificar a notação, estamos usando  $\hat{P}|\phi_{\vec{k}}\rangle \equiv |\hat{P}\phi_{\vec{k}}\rangle$ . Nessas expressões,  $\hat{J}_\phi$  e  $\hat{K}_\phi$  são os operadores de Coulomb e troca, respectivamente, que surgem na formulação Hartree-Fock (ver Apêndice B) e, portanto, são dados por:

$$\hat{J}_{\phi_{1S}}(r)\phi_{\vec{k}_i}(r) = \left( \int \frac{\phi_{1S}^*(r')\phi_{1S}(r')}{|r-r'|} dr' \right) \phi_{\vec{k}_i}(r)$$

$$\hat{J}_{\phi_{\vec{k}_i}}(r)\phi_{\vec{k}_j}(r) = \left( \int \frac{\phi_{\vec{k}_i}^*(r')\phi_{\vec{k}_i}(r')}{|r-r'|} dr' \right) \phi_{\vec{k}_j}(r)$$

$$\hat{K}_{\phi_{1S}}(r)\phi_{\vec{k}_i}(r') = \left( \int \frac{\phi_{1S}^*(r')\phi_{\vec{k}_i}(r')}{|r-r'|} dr' \right) \phi_{1S}(r)$$

$$\hat{K}_{\phi_{\vec{k}_i}}(r)\phi_{\vec{k}_j}(r') = \left( \int \frac{\phi_{\vec{k}_i}^*(r')\phi_{\vec{k}_j}(r')}{|r-r'|} dr' \right) \phi_{\vec{k}_i}(r)$$

Como o sistema é simétrico nas duas funções de espalhamento ( $\phi_{k_1}$  e  $\phi_{k_2}$ ) temos, além de (5.24), uma segunda equação acoplada:

$$\left( \hat{h} + \hat{J}_{\phi_{1S}} - \frac{1}{2}\hat{K}_{\phi_{1S}} + \hat{J}_{\phi_{\vec{k}_1}} + \hat{K}_{\phi_{\vec{k}_1}} + \frac{1}{2}E_{22} - E \right) |\hat{P}\phi_{\vec{k}_2}\rangle + E_{21} |\hat{P}\phi_{\vec{k}_1}\rangle = 0 \quad (5.26)$$

onde,

$$E_{22} = \langle \hat{P}\phi_{\vec{k}_1} | 2\hat{h} + 2\hat{J}_{\phi_{1S}} - \hat{K}_{\phi_{1S}} | \hat{P}\phi_{\vec{k}_1} \rangle \quad (5.27)$$

$$E_{21} = \langle \hat{P}\phi_{\vec{k}_1} | 2\hat{h} + 2\hat{J}_{\phi_{1S}} - \hat{K}_{\phi_{1S}} | \hat{P}\phi_{\vec{k}_2} \rangle.$$

Rearrmando os termos em (5.24) e (5.26), obtemos:

$$\left( \frac{1}{2}\hat{\nabla}_{\vec{k}_1}^2 - \frac{Z}{r} - \frac{k_1^2}{2} \right) |\hat{P}\phi_{\vec{k}_1}\rangle = -\hat{U}_{11} |\hat{P}\phi_{\vec{k}_1}\rangle - \hat{U}_{12} |\hat{P}\phi_{\vec{k}_2}\rangle \quad (5.28)$$

e

$$\left( \frac{1}{2}\hat{\nabla}_{\vec{k}_2}^2 - \frac{Z}{r} - \frac{k_2^2}{2} \right) |\hat{P}\phi_{\vec{k}_2}\rangle = -\hat{U}_{22} |\hat{P}\phi_{\vec{k}_2}\rangle - \hat{U}_{21} |\hat{P}\phi_{\vec{k}_1}\rangle \quad (5.29)$$

com:

$$\hat{U}_{11} = -(\hat{J}_{\phi_{1S}} + \frac{Z}{r} + \hat{V}_N - \frac{1}{2}\hat{K}_{\phi_{1S}} + \hat{J}_{\phi_{\vec{k}_2}} + \hat{K}_{\phi_{\vec{k}_2}} + \frac{1}{2}E_{11} - E + \frac{k_1^2}{2})$$

$$\hat{U}_{22} = -(\hat{J}_{\phi_{1S}} + \frac{Z}{r} + \hat{V}_N - \frac{1}{2}\hat{K}_{\phi_{1S}} + \hat{J}_{\phi_{\vec{k}_1}} + \hat{K}_{\phi_{\vec{k}_1}} + \frac{1}{2}E_{22} - E + \frac{k_2^2}{2})$$

$$\hat{U}_{12} = E_{12}; \quad \hat{U}_{21} = E_{21}.$$

As equações (5.28) e (5.29) têm como soluções:

$$\phi_{\vec{k}_1}^-(r_1) = \varphi_{\vec{k}_1}^c(r_1) + \langle r_1 | \hat{G}_1^c \hat{U}_{11} | \phi_{\vec{k}_1}^- \rangle + \langle r_1 | \hat{G}_1^c \hat{U}_{12} | \phi_{\vec{k}_2}^- \rangle \quad (5.30)$$

e

$$\phi_{\vec{k}_2}^-(r_2) = \varphi_{\vec{k}_2}^c(r_2) + \langle r_2 | \hat{G}_2^c \hat{U}_{21} | \phi_{\vec{k}_1}^- \rangle + \langle r_2 | \hat{G}_2^c \hat{U}_{22} | \phi_{\vec{k}_2}^- \rangle \quad (5.31)$$

com  $\varphi_k^c$  as funções de Coulomb e  $\hat{G}^c$  o operador de Green de Coulomb. As equações acima, que descrevem a situação em que  $S_p = 0$  e  $M_{S_T} = \pm \frac{1}{2}$ , estão relacionadas através de termos do potencial ( $U_{12}$  e  $U_{21}$ ) que representam os efeitos da interação dos elétrons de espalhamento (pós-colisão). Desenvolvimento similar é feito utilizando as funções para o caso em que  $S_p = 1$  e  $M_{S_T} = \pm \frac{1}{2}$  (expressões 5.16 e 5.17), resultando em:

$$\left( \hat{h} + \hat{J}_{\phi_{1S}} + \frac{1}{2} \hat{K}_{\phi_{1S}} + \hat{J}_{\phi_{\vec{k}_1}} + \hat{K}_{\phi_{\vec{k}_1}} + \frac{1}{2} E_{11} - E \right) | \hat{P} \phi_{\vec{k}_1}^- \rangle - E_{12} | \hat{P} \phi_{\vec{k}_2}^- \rangle = 0 \quad (5.32)$$

com

$$E_{11} = \langle \hat{P} \phi_{\vec{k}_2}^- | 2\hat{h} + 2\hat{J}_{\phi_{1S}} + \hat{K}_{\phi_{1S}} | \hat{P} \phi_{\vec{k}_2}^- \rangle \quad (5.33)$$

$$E_{12} = \langle \hat{P} \phi_{\vec{k}_2}^- | 2\hat{h} + 2\hat{J}_{\phi_{1S}} + \hat{K}_{\phi_{1S}} | \hat{P} \phi_{\vec{k}_1}^- \rangle.$$

A correspondente equação acoplada é

$$\left( \hat{h} + \hat{J}_{\phi_{1S}} + \frac{1}{2} \hat{K}_{\phi_{1S}} + \hat{J}_{\phi_{\vec{k}_1}} + \hat{K}_{\phi_{\vec{k}_1}} + \frac{1}{2} E_{22} - E \right) | \hat{P} \phi_{\vec{k}_2}^- \rangle - \frac{1}{2} E_{21} | \hat{P} \phi_{\vec{k}_1}^- \rangle = 0 \quad (5.34)$$

onde,

$$E_{22} = \langle \hat{P} \phi_{\vec{k}_1}^- | 2\hat{h} + 2\hat{J}_{\phi_{1S}} + \hat{K}_{\phi_{1S}} | \hat{P} \phi_{\vec{k}_1}^- \rangle \quad (5.35)$$

$$E_{21} = \langle \hat{P} \phi_{\vec{k}_1}^- | 2\hat{h} + 2\hat{J}_{\phi_{1S}} + \hat{K}_{\phi_{1S}} | \hat{P} \phi_{\vec{k}_2}^- \rangle.$$

As relações (5.24, 5.26, 5.32 e 5.34) são as expressões gerais para o problema de ionização de um alvo ( $H_2$ ) por impacto de elétrons, incluindo a interação entre os elétrons espalhados (efeito pós-colisão). No caso em que esses efeitos não são considerados, elas são reduzidas a:

$$\left( \hat{h} + \hat{J}_{\phi_{1S}} - \frac{1}{2} \hat{K}_{\phi_{1S}} - E \right) | \hat{P} \phi_{\vec{k}_{1,2}}^- \rangle = 0 \quad (5.36)$$



e

$$\left( \hat{h} + J_{\phi_{1S}} + \frac{1}{2} \hat{K}_{\phi_{1S}} - E \right) \left| \hat{P} \phi_{\vec{k}_{1,2}} \right\rangle = 0. \quad (5.37)$$

As equações para o tratamento geral (5.24, 5.26, 5.32 e 5.34), pelo tipo de acoplamento que apresentam, são de difícil implementação tanto pelo Método Variacional Iterativo de Schwinger como pelo Método das Frações Continuadas. As equações (5.36) e (5.37) têm sido resolvidas para o caso de molécula linear [58], usando o SVIM, mas ainda não o foram utilizando o MCF. Este é o objetivo desta parte do nosso trabalho. Isto exigiu modificações nos códigos computacionais para permitir o cálculo das matrizes  $\mathbf{K}$  para ionização e também a determinação das funções de espalhamento  $F(\vec{r})$ . Para tanto, desenvolvemos e adaptamos ao programa MCF linear uma sub-rotina (VORT) que, baseada no potencial de Phillips-Kleinman [61], garante a ortogonalização entre as funções de espalhamento ( $\phi_{\vec{k}_{1,2}}$ ) e a função do alvo ( $\phi_{1S}$ ). Modificamos também o programa MCF para determinar as funções de espalhamento que são utilizadas no cálculo da matriz de transição  $\mathbf{T}$ , utilizando a aproximação de ondas distorcidas.

## 5.4 A Aproximação de Ondas Distorcidas

A Aproximação de Born de Ondas Distorcidas (*DWBA*)<sup>2</sup> pode ser aplicada quando for possível separar o potencial de interação em duas partes:

$$\hat{V} = \hat{V}_1 + \hat{V}_2, \quad (5.38)$$

onde a amplitude de espalhamento  $f$ , referente ao potencial  $\hat{V}_1$ , pode ser determinada exatamente (ou com muito boa aproximação), e o efeito do potencial  $\hat{V}_2$  sobre a amplitude pode ser considerado pequeno. Sob estas condições pode-se, então, expandir a amplitude em potências de  $\hat{V}_2$  e os primeiros dois termos de tal expansão chamados de *DWBA* [109]. Para a descrição do método, consideremos a matriz  $\mathbf{T}$ :

$$\mathbf{T}_{fi} = \langle \phi_f | \hat{V} | \Theta_i^+ \rangle = \langle \Theta_f^- | \hat{V} | \phi_i \rangle, \quad (5.39)$$

---

<sup>2</sup> *Distorted-Wave Born Approximation*

onde  $|\Theta^\pm\rangle$  são os estados de espalhamento para o potencial  $\hat{V}$ , e  $\phi$  são soluções da equação homogênea. Denotemos por

$$\mathbf{T}_{1fi} = \langle \phi_f | \hat{V}_1 | \Theta_{1i}^+ \rangle = \langle \Theta_{1f}^- | \hat{V}_1 | \phi_i \rangle \quad (5.40)$$

as quantidades correspondentes ao espalhamento por  $\hat{V}_1$ , assumidas conhecidas.

### 5.4.1 Teorema de Watson

Usando a equação de Lippmann-Schwinger (3.37) para o potencial  $\hat{V}_1$ , podemos escrever:

$$|\Theta_1^-\rangle = |\phi\rangle + \hat{G}_0^- \hat{V}_1 |\Theta_1^-\rangle \quad (5.41)$$

ou

$$|\phi\rangle = |\Theta_1^-\rangle - \hat{G}_0^- \hat{V}_1 |\Theta_1^-\rangle,$$

e daí

$$\langle \phi | = \langle \Theta_1^- | - \langle \Theta_1^- | \hat{V}_1 \hat{G}_0^+. \quad (5.42)$$

Substituindo (5.42) na primeira das expressões (5.39), obtemos:

$$\mathbf{T}_{fi} = \langle \Theta_{1f}^- | \hat{V} | \Theta_i^+ \rangle - \langle \Theta_{1f}^- | V_1 \hat{G}_0^+ \hat{V} | \Theta_i^+ \rangle. \quad (5.43)$$

A equação de Lippmann-Schwinger para o potencial completo  $\hat{V}$ , é:

$$|\Theta^+\rangle = |\phi\rangle + \hat{G}_0^+ \hat{V} |\Theta^+\rangle$$

que, substituindo no segundo termo de (5.43), leva a:

$$\begin{aligned} \mathbf{T}_{fi} &= \langle \Theta_{1f}^- | \hat{V} | \Theta_i^+ \rangle - \langle \Theta_{1f}^- | \hat{V}_1 | \Theta_i^+ \rangle + \langle \Theta_{1f}^- | \hat{V}_1 | \phi_i \rangle \\ &= \langle \Theta_{1f}^- | \hat{V}_1 | \Theta_i^+ \rangle + \langle \Theta_{1f}^- | \hat{V}_2 | \Theta_i^+ \rangle - \langle \Theta_{1f}^- | \hat{V}_1 | \Theta_i^+ \rangle + \langle \Theta_{1f}^- | \hat{V}_1 | \phi_i \rangle \\ &= \langle \Theta_{1f}^- | \hat{V}_2 | \Theta_i^+ \rangle + \langle \Theta_{1f}^- | \hat{V}_1 | \phi_i \rangle \end{aligned}$$

ou seja:

$$\mathbf{T}_{fi} = \mathbf{T}_{1fi} + \langle \Theta_{1f}^- | \hat{V}_2 | \Theta_i^+ \rangle, \quad (5.44)$$

que é a expressão do Teorema de Watson [1].

O Teorema de Watson<sup>3</sup> (5.44) é um resultado exato que fornece a matriz  $\mathbf{T}$  como a soma da matriz  $\mathbf{T}$  para o potencial  $\hat{V}_1$  apenas, mais o elemento de matriz de  $\hat{V}_2$  que envolve o estado de espalhamento  $|\Theta^-\rangle$  para o potencial  $\hat{V}_1$ , e o estado de espalhamento  $|\Theta^+\rangle$  para o potencial completo.

A aproximação *DWBA* consiste em usar na expressão (5.44), em lugar de  $|\Theta_i^+\rangle$ , a função de espalhamento  $|\Theta_1^+\rangle$ , ou seja, ignorar os efeitos do potencial  $\hat{V}_2$  no estado  $|\Theta_i^+\rangle$ . Em consequência, tem-se:

$$\mathbf{T}_{fi} \simeq \mathbf{T}_{1fi} + \langle \Theta_{1f}^- | \hat{V}_2 | \Theta_{1i}^+ \rangle \quad (5.45)$$

isto é, o segundo termo é o elemento de matriz de  $\hat{V}_2$  entre ondas “distorcidas” pelo potencial  $\hat{V}_1$ .

Na descrição do processo de ionização, onde se considera o potencial  $\hat{V}_1$  como estático-troca, o primeiro termo de (5.45) é nulo [53], resultando em:

$$\mathbf{T}_{fi} \simeq \langle \Theta_{1f}^- | \hat{V}_2 | \Theta_{1i}^+ \rangle, \quad (5.46)$$

com os vetores de espalhamento  $|\Theta\rangle$  determinados através da resolução da equação de Lippmann-Schwinger para o potencial  $\hat{V}_1$ . No nosso problema as funções  $\Theta_{1f}^-(r)$  são os estados finais dados pelas expressões (5.14 - 5.17), os estados iniciais  $\Theta_{1i}^+(r)$  são dados por (5.8) e (5.9), com a matriz  $\mathbf{T}$  sendo então determinada por

$$\mathbf{T}_{jk} = \left\langle \Psi_j^f \left| \sum_{n=1}^2 \frac{1}{|\vec{r}_3 - \vec{r}_n|} \right| \Psi_k^i \right\rangle, \quad (5.47)$$

onde  $j = 1, 2, 3, 4$  e  $k = 1, 2$ .

## 5.4.2 Seções de Choque

As seções de choque para o processo de ionização (5.5) são determinadas a partir dos elementos da matriz de transição (5.47), considerando as funções para os estados iniciais (5.8 e 5.9) e finais (5.14 - 5.17).

Para o acoplamento parcial singlete, expressões (5.14) e (5.15), obtemos o elemento

---

<sup>3</sup>também conhecido como resultado de Gell-Mann-Goldberger ou fórmula de dois potenciais.

de matriz  $\mathbf{T}_{11}$  como:

$$\mathbf{T}_{11} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \langle \phi_{1S} \phi_{\vec{k}_1} \bar{\phi}_{\vec{k}_2} | \frac{1}{|\vec{r}_{31}|} | \phi_{1S} \bar{\phi}_{1S} \phi_{\vec{k}_0} \rangle + \langle \phi_{1S} \phi_{\vec{k}_1} \bar{\phi}_{\vec{k}_2} | \frac{1}{|\vec{r}_{32}|} | \phi_{1S} \bar{\phi}_{1S} \phi_{\vec{k}_0} \rangle \right. \\ \left. - \langle \phi_{1S} \phi_{\vec{k}_1} \bar{\phi}_{\vec{k}_2} | \frac{1}{|\vec{r}_{31}|} | \phi_{1S} \bar{\phi}_{1S} \phi_{\vec{k}_0} \rangle - \langle \phi_{1S} \phi_{\vec{k}_1} \bar{\phi}_{\vec{k}_2} | \frac{1}{|\vec{r}_{32}|} | \phi_{1S} \bar{\phi}_{1S} \phi_{\vec{k}_0} \rangle \right\} \quad (5.48)$$

que, desenvolvendo, resulta em:

$$\mathbf{T}_{11} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \langle \phi_{\vec{k}_1} \phi_{\vec{k}_2} | \frac{1}{|\vec{r}_{32}|} | \phi_{1S} \phi_{\vec{k}_0} \rangle + \langle \phi_{\vec{k}_2} \phi_{\vec{k}_1} | \frac{1}{|\vec{r}_{32}|} | \phi_{1S} \phi_{\vec{k}_0} \rangle \right\}. \quad (5.49)$$

Por desenvolvimento similar determinamos os demais elementos de matriz  $\mathbf{T}_{jk}$ , a partir dos estados iniciais para o acoplamento parcial singleto, como:

$$\mathbf{T}_{22} = \mathbf{T}_{11} \quad (5.50)$$

e

$$\mathbf{T}_{12} = \mathbf{T}_{21} = 0. \quad (5.51)$$

Definindo as parcelas da expressão (5.49) como termos direto ( $f$ ) e de troca ( $g$ ) da matriz de transição, ou seja:

$$f = \langle \phi_{\vec{k}_1} \phi_{\vec{k}_2} | \frac{1}{|\vec{r}_{12}|} | \phi_{1S} \phi_{\vec{k}_0} \rangle \quad (5.52)$$

e

$$g = \langle \phi_{\vec{k}_2} \phi_{\vec{k}_1} | \frac{1}{|\vec{r}_{12}|} | \phi_{1S} \phi_{\vec{k}_0} \rangle, \quad (5.53)$$

obtemos

$$\mathbf{T}_{11} = \mathbf{T}_{22} = \frac{1}{\sqrt{2}}(f + g). \quad (5.54)$$

Para o acoplamento parcial tripleto (5.16 e 5.17) podemos escrever o elemento  $\mathbf{T}_{31}$  da matriz de transição como:

$$\mathbf{T}_{31} = \frac{1}{\sqrt{6}} \langle (2 |\bar{\phi}_{1S} \phi_{\vec{k}_1} \phi_{\vec{k}_2}| - |\phi_{1S} \bar{\phi}_{\vec{k}_1} \phi_{\vec{k}_2}| - |\phi_{1S} \phi_{\vec{k}_1} \bar{\phi}_{\vec{k}_2}|) | \frac{1}{|\vec{r}_{31}|} + \frac{1}{|\vec{r}_{32}|} | | \phi_{1S} \bar{\phi}_{1S} \phi_{\vec{k}_0} | \rangle. \quad (5.55)$$

Desenvolvendo e usando (5.52 e 5.53), obtemos:

$$\mathbf{T}_{31} = \sqrt{\frac{3}{2}}(f - g) \quad (5.56)$$

e, para os demais elementos da matriz, teremos:

$$\mathbf{T}_{42} = \mathbf{T}_{31} \quad (5.57)$$

e

$$\mathbf{T}_{32} = \mathbf{T}_{41} = 0. \quad (5.58)$$

Substituindo as expressões dos elementos  $\mathbf{T}_{jk}$  da matriz de transição na expressão da seção de choque (5.5), obtemos:

$$\frac{d^3\sigma}{d\Omega_1 d\Omega_2 dE} = (2\pi)^4 \left( \frac{k_1 k_2}{k_0} \right) \left\{ \frac{1}{2} |(f+g)|^2 + \frac{3}{2} |(f-g)|^2 \right\}. \quad (5.59)$$

Como os elementos de matriz que contém os termos  $(f+g)$  e  $(f-g)$  foram obtidos a partir dos acoplamentos iniciais singleto ( $S$ ) e tripleto ( $T$ ), respectivamente, definimos:

$$T^S = f^S + g^S \quad (5.60)$$

e

$$T^T = f^T - g^T \quad (5.61)$$

e reescrevemos a expressão (5.59) como:

$$\frac{d^3\sigma}{d\Omega_1 d\Omega_2 dE} = (2\pi)^4 \left( \frac{k_1 k_2}{k_0} \right) \left\{ \frac{1}{2} |T^S|^2 + \frac{3}{2} |T^T|^2 \right\}. \quad (5.62)$$

Experimentalmente o processo de ionização é estudado usando diferentes geometrias: coplanar, plano perpendicular e plano inclinado. Na geometria coplanar, os elétrons incidente e os dois elétrons espalhados estão todos em um mesmo plano. Nesse caso, quando os dois elétrons do contínuo têm mesma energia ( $E_1 = E_2$ ) e são espalhados com mesmo ângulo ( $\cos\theta_1 = \cos\theta_2$ ) com relação à direção de incidência, tem-se a geometria coplanar simétrica. No caso em que uma dessas condições (ou ambas) é relaxada, tem-se a geometria coplanar assimétrica. Nas geometrias plano perpendicular e plano inclinado os elétrons de saída encontram-se em planos perpendicular e inclinado à direção do feixe incidente, respectivamente. Em nosso trabalho estudamos a ionização determinando a seção de choque triplamente diferencial (SCTD) nas geometrias coplanar simétrica e coplanar assimétrica. No caso de ionização molecular, para comparar as seções de choque obtidas teoricamente no referencial do corpo com resultados experimentais, é preciso fazer uma transformação das grandezas para o referencial do laboratório, de acordo com a seção (2.1.3).

## 5.5 Aplicação do MCF à Ionização Molecular

Nesta seção apresentamos as implementações realizadas no programa MCF linear para torná-lo aplicável ao processo de ionização por impacto de elétrons. Analisamos, também, nossos resultados para SCTD de ionização da molécula  $H_2$ , comparando-os com outros resultados teóricos e experimentais disponíveis na literatura [39, 53, 56–58].

### 5.5.1 Implementação Computacional

Como visto na seção (3.3), o Método das Frações Continuadas (MCF) resolve iterativamente a equação de Lippmann-Schwinger (3.15). No caso de ionização, esta equação pode ser escrita como:

$$|F^{(\pm)}\rangle = |\mu_c\rangle + G_c^{(\pm)}\hat{U}|F^{(\pm)}\rangle \quad (5.63)$$

em que  $|\mu_c\rangle$  é um vetor de estado puramente Coulombiano que satisfaz a equação:

$$\left[ \nabla_r^2 + \frac{2}{r} + k^2 \right] |\mu_k^c\rangle = 0, \quad (5.64)$$

e  $G_c^{(\pm)}$  é a função de Green Coulombiana definida por

$$G_c^{(\pm)} = \left[ \nabla_r^2 + \frac{2}{r} + k^2 \pm i\varepsilon \right]^{-1}. \quad (5.65)$$

Em (5.63) o potencial  $\hat{U}$  contém, devido à interação Coulombiana, além do termo de curto alcance um termo de longo alcance ( $\frac{2}{r}$ ). A função  $F^{(\pm)}(r)$ , solução de espalhamento, satisfaz a condição de contorno emergente (+) ou convergente (-), devendo-se impor sobre ela a condição de ortogonalidade com os orbitais ocupados do alvo. Essa imposição é necessária pois as funções de espalhamento ( $|F^{(\pm)}\rangle$ ) e os orbitais que descrevem a molécula com  $N$  elétrons ( $|\varphi_i\rangle$ , seção 4.1) não são autofunções do mesmo Hamiltoniano mas, em nosso desenvolvimento, assumimos que

$$\langle F^{(\pm)} | \varphi_i \rangle = 0, \quad i = 1, 2, \dots, N/2. \quad (5.66)$$

Em nossos cálculos obtivemos a solução da equação (5.63), sujeita à condição (5.66), usando o pseudopotencial do tipo Phillips-Kleinman [61] em lugar do potencial estático-troca usual.

A primeira modificação que realizamos no programa MCF linear foi então programar o potencial de Phillips-Kleinman (ver Apêndice C) criando uma sub-rotina VORT.

O segundo desenvolvimento que efetivamos no MCF foi de sub-rotinas para obter a função final que descreve o elétron espalhado. O MCF assim construído, MCF/Ionização, fornece as funções e as matrizes  $\mathbf{K}$  que serão utilizadas no programa DWM [58] para determinar as matrizes  $\mathbf{T}$ . As seções de choque são calculadas então através do programa DWC .

### 5.5.2 Resultados e Análise

Usamos em nossos cálculos de seção de choque, no processo de Ionização de  $\text{H}_2$ , as geometrias coplanar simétrica e assimétrica. No caso simétrico, a equação de Lippmann-Schwinger foi resolvida pelos métodos MCF e SVIM e, no caso assimétrico, com o MCF. Foi usada a base atômica [8s6p]/(5s4p) obtida do conjunto base de Huzinaga [30], acrescido de 3 funções  $s$  e 3 funções  $p$  não contraídas. A função molecular para  $\text{H}_2$  foi obtida no nível Hartree-Fock (HF) com o programa GAMESS [78] e a energia HF, na geometria de equilíbrio (1,4006 u.a.) foi -1,133026 u.a., sendo o limite Hartree-Fock de -1,1336 u.a. [80]; o potencial de ionização usado é 15,4 eV [110].

A expansão em ondas parciais, para os cálculos usando tanto o SVIM como o MCF, foi truncada em  $l_{\max} = 20$  para o potencial estático e funções do alvo, e  $l_{\max} = 16$  para as funções de espalhamento; com  $m_{\max} = 6$ , a convergência foi atingida em cinco iterações. Em ambos os cálculos, utilizamos uma grade estendida o suficiente para descrever a região assintótica. O conjunto-base inicial para o processo iterativo do SVIM é mostrado na tabela (IV.3).

#### Geometria Coplanar Simétrica

Usando inicialmente a geometria coplanar simétrica ( $E_1 = E_2$  e  $\theta_1 = \theta_2$ ), estudamos o processo (e, 2e) para a molécula  $\text{H}_2$ . Com o objetivo de analisar a precisão e eficácia dos nossos cálculos com o MCF realizamos cálculos também com o SVIM, que é um método bem estabelecido em cálculos de ionização, e os comparamos. Analisamos nesse processo as matrizes  $\mathbf{K}$  e as funções de espalhamento, e determinamos a seção de choque

triplamente diferencial (SCTD) para ionização, por elétrons incidentes com energias de 150, 200 e 250 eV.

A seguir, nas figuras (5.1) e (5.2), apresentamos nossos resultados de SCTD de ionização para  $H_2$ , para a geometria coplanar simétrica. Observamos uma concordância muito boa entre os dois métodos, qualitativa e quantitativa, para as energias e intervalo angular estudados. As pequenas diferenças observadas para ângulos maiores que  $100^\circ$  correspondem provavelmente a características numéricas de cada método, já que os valores de seção de choque neste intervalo angular são muito pequenos. Constatamos, portanto, a equivalência entre os dois métodos para estudos de seção de choque de ionização neste intervalo de energia.



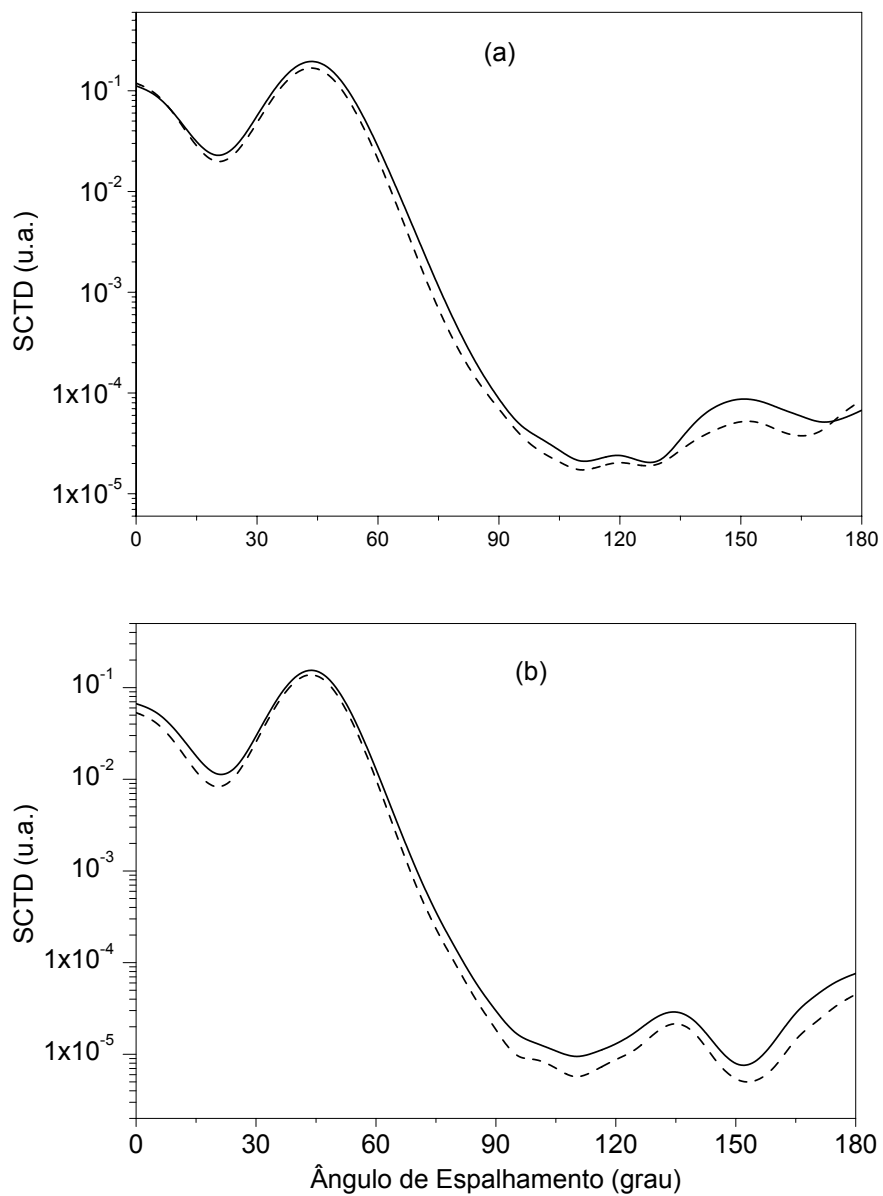


Figura 5.1: SCTD para a Ionização de  $H_2$  - Geometria coplanar simétrica  
(a)  $E_0 = 150$  eV e (b)  $E_0 = 200$  eV:— MCF; --- SVIM.

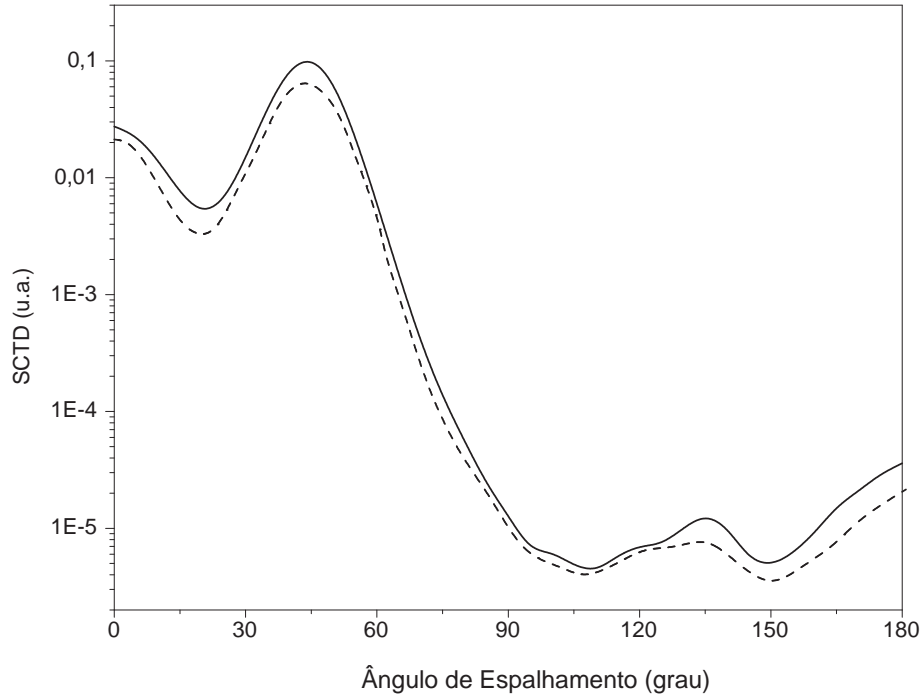


Figura 5.2: SCTD para Ionização de  $H_2$  - Geometria coplanar simétrica  
 $E_0 = 250\text{eV}$ : — MCF; - - - SVIM.

### Geometria Coplanar Assimétrica

Constatada a confiabilidade da versão adaptada do MCF para o estudo da seção de choque de ionização por impacto de elétrons, na faixa de energia 150 - 250 eV, aplicamos a seguir esta nova versão ao estudo da ionização de  $H_2$  com a geometria coplanar assimétrica. Determinamos as SCTD nesta geometria, onde as energias e os ângulos dos elétrons espalhado ( $E_1$ ) e ejetado ( $E_2$ ) são diferentes, ou seja,  $E_1 \neq E_2$  e  $\cos\theta_1 \neq \cos\theta_2$ . Nesses cálculos, o ângulo ( $\theta_1$ ) do elétron com maior energia é fixo e a posição angular do outro elétron é variada em toda a grade angular, como no experimento de Jung *et al* [39]. Fizemos cálculos para a energia do elétron incidente de  $E_0 = 250$  eV, considerando os seguintes casos:

- (i)  $E_2 = 9$  eV, com  $\theta_1 = 4^\circ, 8^\circ$  e  $12^\circ$
- (ii)  $E_2 = 4,5$  eV, com  $\theta_1 = 4^\circ, 8^\circ$  e  $12^\circ$

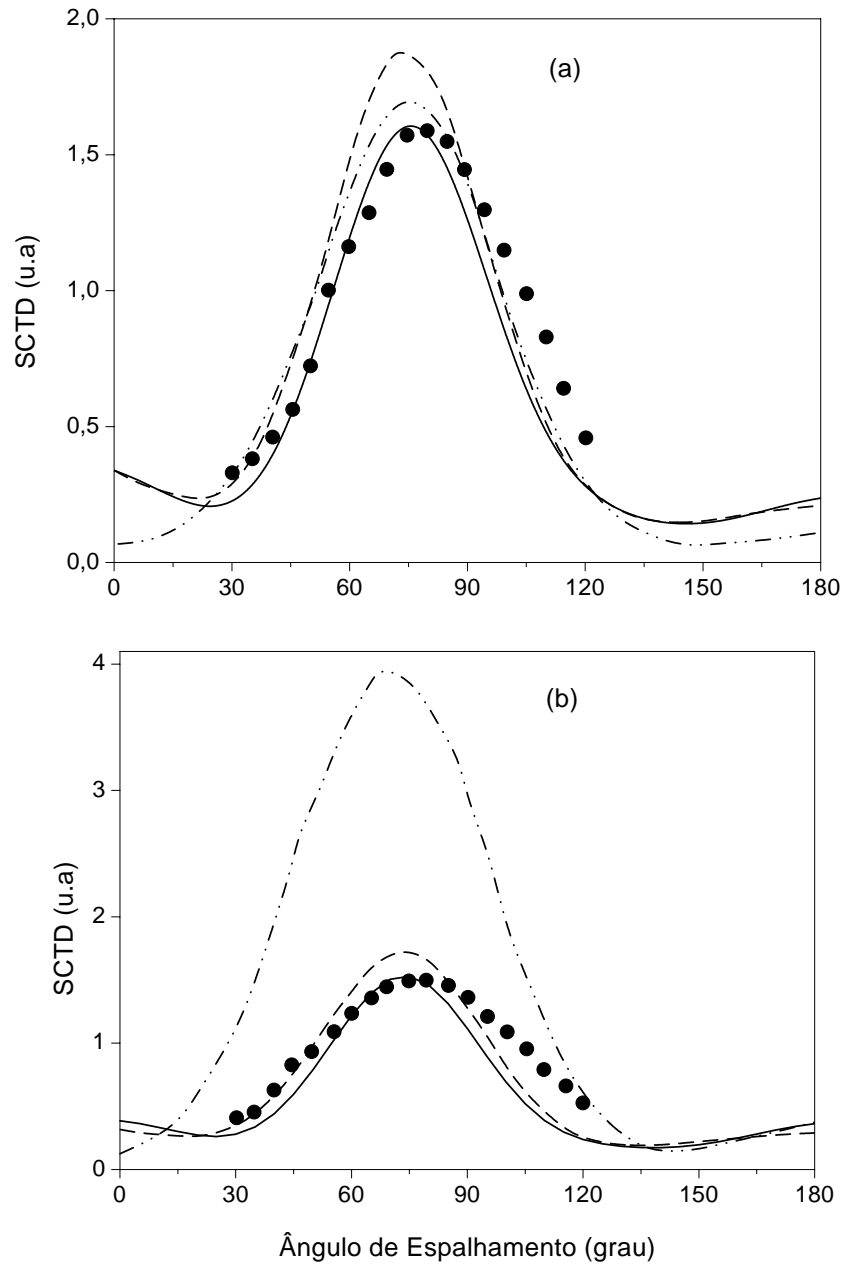


Figura 5.3: SCTD para a ionização de H<sub>2</sub> - Geometria coplanar assimétrica a  $E_0 = 250$  eV e  $E_2 = 9$  eV. (a)  $\theta_1 = 12^\circ$ ; (b)  $\theta_1 = 8^\circ$ : — nossos resultados; - - - Monzani *et al.* [53]; - · - Stia *et al.* [57]; ● Jung *et al.* [39].

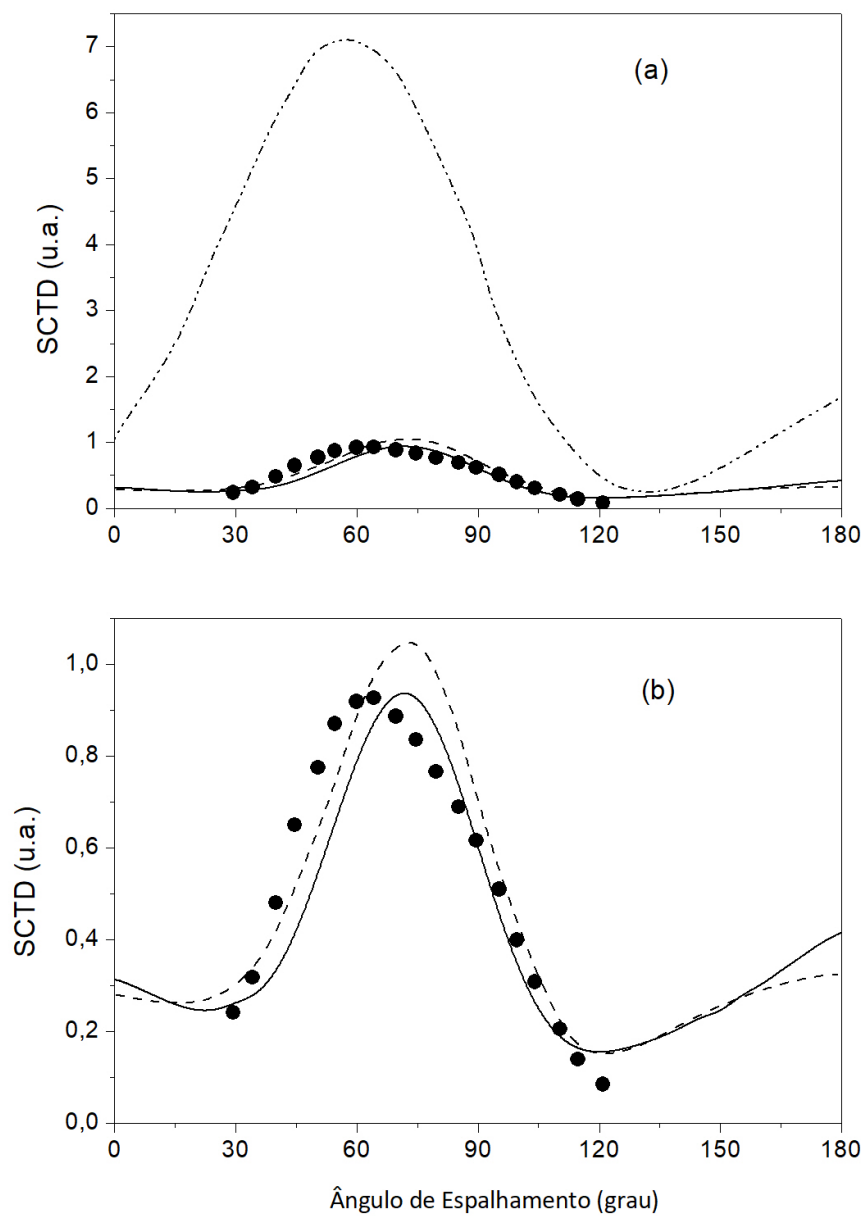


Figura 5.4: SCTD para a ionização de  $H_2$  - Geometria coplanar assimétrica a  $E_0 = 250$  eV,  $E_2 = 9$  eV e  $\theta_1 = 4^\circ$ . (a): — nossos resultados; - - - Monzani [58]; — · · — Stia *et al.* [57]; ● Jung *et al.* [39]; (b): mesma legenda, com escala estendida, retirados os dados de Stia *et al.* [57]

Nas figuras (5.3) e (5.4) apresentamos, para o caso (i), os nossos resultados de SCTD, os resultados teóricos de Monzani [58] obtidos usando SVIM-DWBA, e os resultados de Stia *et al.* [57] que utilizam a MBBK<sup>4</sup>, em que a função de onda do estado final é obtida como um produto de três funções de Coulomb. São também apresentados os resultados experimentais relativos de Jung *et al.* [39] normalizados aos nossos resultados, nos seus máximos. Observamos na figura (5.3a), onde  $\theta_1 = 12^\circ$ , que há muito boa concordância tanto qualitativa como quantitativa do nosso resultado com os demais resultados teóricos, e uma boa concordância qualitativa com os dados experimentais.

Na figura (5.3b), ( $\theta_1 = 8^\circ$ ), observamos muito boa concordância entre nosso resultado e o de Monzani [58] e também uma razoável concordância qualitativa com o resultado experimental. Em particular, a posição do máximo nos dados experimentais está deslocada cerca de  $5^\circ$  à direita das posições, quase coincidentes, dos máximos dos resultados teóricos. Além disso, a forma da curva experimental, para ângulos maiores que o de seu máximo, discorda da forma das curvas teóricas. A comparação com o resultado de Stia *et al.* [57] mostra excelente concordância para ângulos grandes ( $\theta > 130^\circ$ ) e concordância apenas qualitativa para o restante da faixa angular.

Na figura (5.4a), onde  $\theta_1 = 4^\circ$ , estão mostrados os nossos resultados, os resultados teóricos de Stia *et al.* [57] e de Monzani [58], juntamente com os resultados experimentais de Jung *et al.* [39]. Nota-se uma grande discrepância (exceto numa pequena região angular em torno de  $135^\circ$ ) entre os valores de Stia *et al.* [57], os nossos e os de Monzani [58], devido provavelmente à interação pós-colisão entre os elétrons espalhados, considerada nos cálculos de Stia *et al.* [57] e não nos outros dois teóricos. Qualitativamente, observa-se que a estrutura na curva de Stia *et al.* [57] está centrada em  $\theta_2 = 55^\circ$  enquanto nossos resultados e os de Monzani têm máximos em  $\theta_2 = 70^\circ$ . Como a comparação entre os nossos resultados, os de Monzani [58] e os de Jung *et al.* [39], a partir da figura (5.4a), fica comprometida pela escala utilizada, rerepresentamos na figura (5.4b) os mesmos dados (exceto os de Stia *et al.* numa escala estendida. Nessa figura (5.4b), pode-se notar muito boa concordância entre os nossos resultados e os de Monzani [58], exceto para  $\theta_2 > 160^\circ$ . A concordância qualitativa entre os dados experimentais e ambos resultados teóricos é

---

<sup>4</sup>Molecular BBK (Brauner, Briggs and Klar)-type

bastante boa, embora a estrutura experimental esteja centrada em  $\theta = 60^\circ$ , em melhor concordância com a posição prevista por Stia *et al.* [57] que com as previstas nos outros resultados teóricos.

Na figuras (5.5), (5.6) e (5.7) encontram-se nossos resultados de SCTD para o caso em que  $E_2 = 4,5$  eV, e  $\theta_1 = 12^\circ$ ,  $8^\circ$  e  $4^\circ$ , respectivamente. Apresentamos também na figura (5.5a) os resultados experimentais de Jung *et al.* [39], e teóricos de Monzani [58], e Zurales e Lucchese [56], este último utilizando DWVA<sup>5</sup>.

Nas figuras (5.6a) e (5.7a), além dos resultados apresentados em (5.5a), incluímos os resultados de Stia *et al.* [57]. A exemplo do caso (i), apresentamos nas figuras (5.5b), (5.6b) e (5.7b) apenas os nossos resultados, os de Monzani [58] e experimentais de Jung *et al.* [39], em uma escala estendida, para melhor comparação.

Comparado aos outros resultados teóricos observa-se que, na figura (5.5a), nosso resultado reproduz qualitativamente o comportamento de SCTD obtido por Zurales e Lucchese [56], para  $30^\circ < \theta < 140^\circ$ .

As figuras (5.6a) e (5.7a) mostram uma melhor concordância qualitativa dos nossos resultados com os resultados de Stia *et al.* [57], no que se refere à localização do pico, devendo-se observar que, sob este aspecto, os resultados de Stia *et al.* [57] estão em melhor concordância com o experimental que os obtidos por Zurales e Lucchese [56].

As figuras (5.5b), (5.6b) e (5.7b) mostram muito boa concordância, para todo intervalo angular estudado, entre os nossos resultados e os de Monzani [58] como era esperado, já que esses cálculos utilizam o mesmo nível de aproximação ou seja, estático-troca, sem inclusão da interação pós-colisão entre os elétrons. Comparados ao experimental verificamos, em todos os casos, que nossos resultados concordam qualitativamente, havendo um pequeno deslocamento na posição do pico.

---

<sup>5</sup>*distorted-wave velocity approximation*

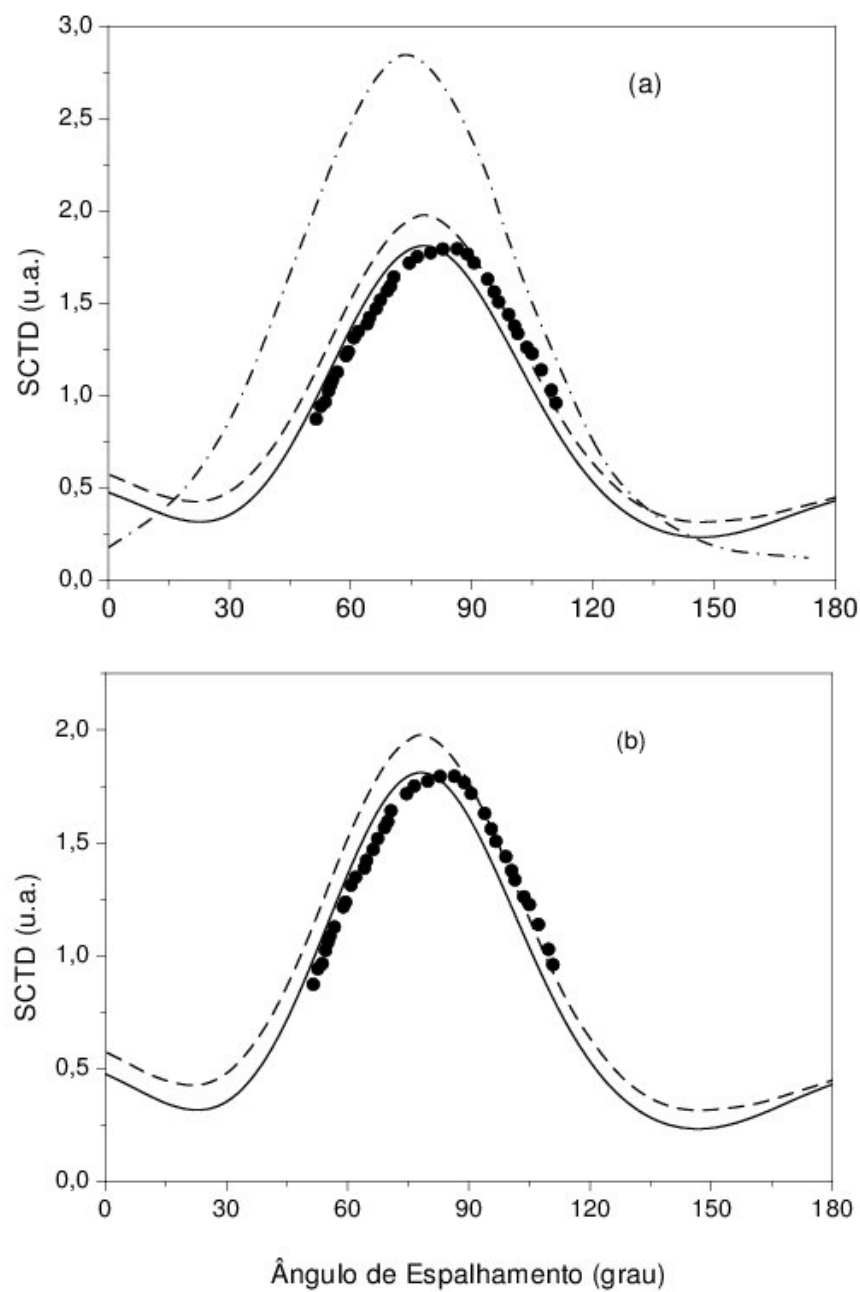


Figura 5.5: SCTD para a ionização de  $H_2$  - Geometria coplanar assimétrica a  $E_0 = 250$  eV,  $E_2 = 9$  eV e  $\theta_1 = 12^\circ$ . (a): — nossos resultados; - - - Monzani [58]; — · — Zurales e Lucchese [56]; ● Jung *et al.* [39]. (b): mesma legenda, com escala estendida, retirados os dados de Zurales e Lucchese [56]

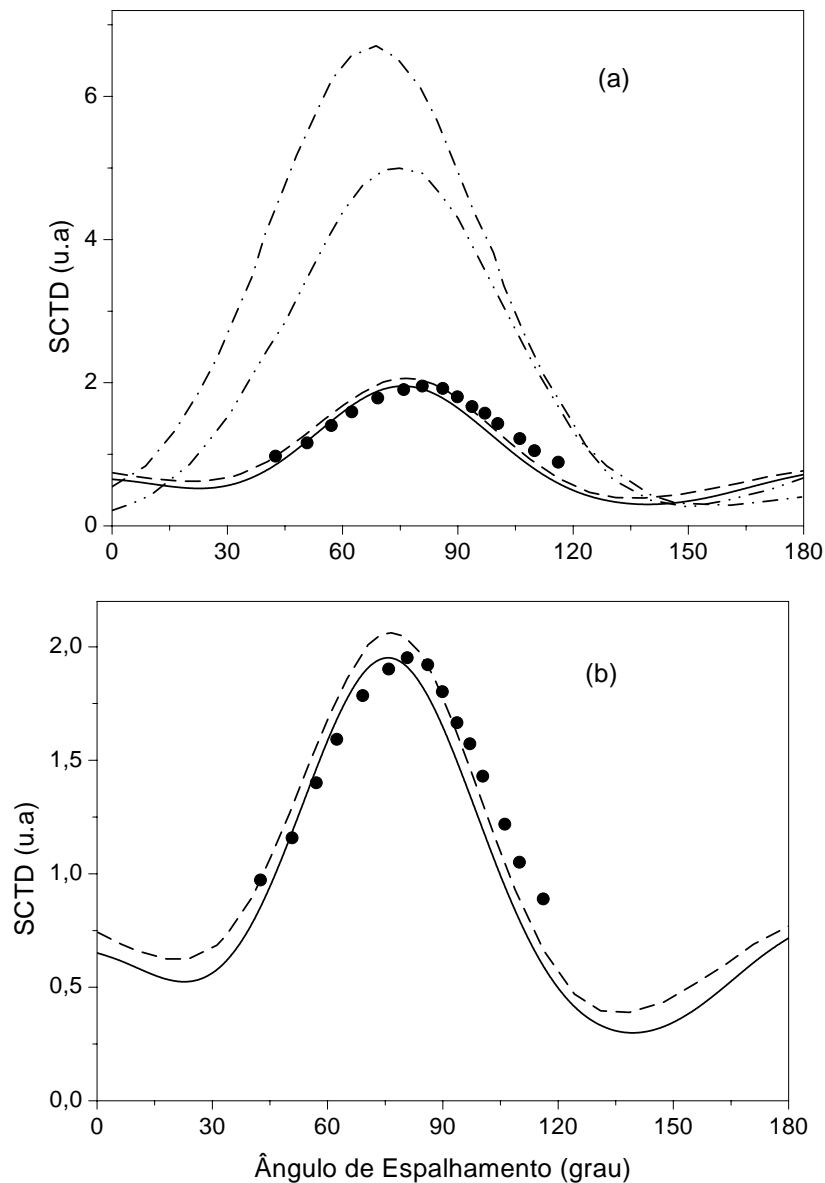


Figura 5.6: SCTD para a ionização de  $H_2$  - Geometria coplanar assimétrica a  $E_0 = 250$  eV,  $E_2 = 4,5$  eV e  $\theta_1 = 8^\circ$ . (a) — nossos resultados; -- -- Monzani [58]; — · — Zurales e Lucchese [56]; — · · — Stia *et al.* [57]; ● Jung *et al.* [39]. (b) mesma legenda, em escala estendida, retirados os dados de Zurales e Lucchese [56] e Stia *et al.* [57].



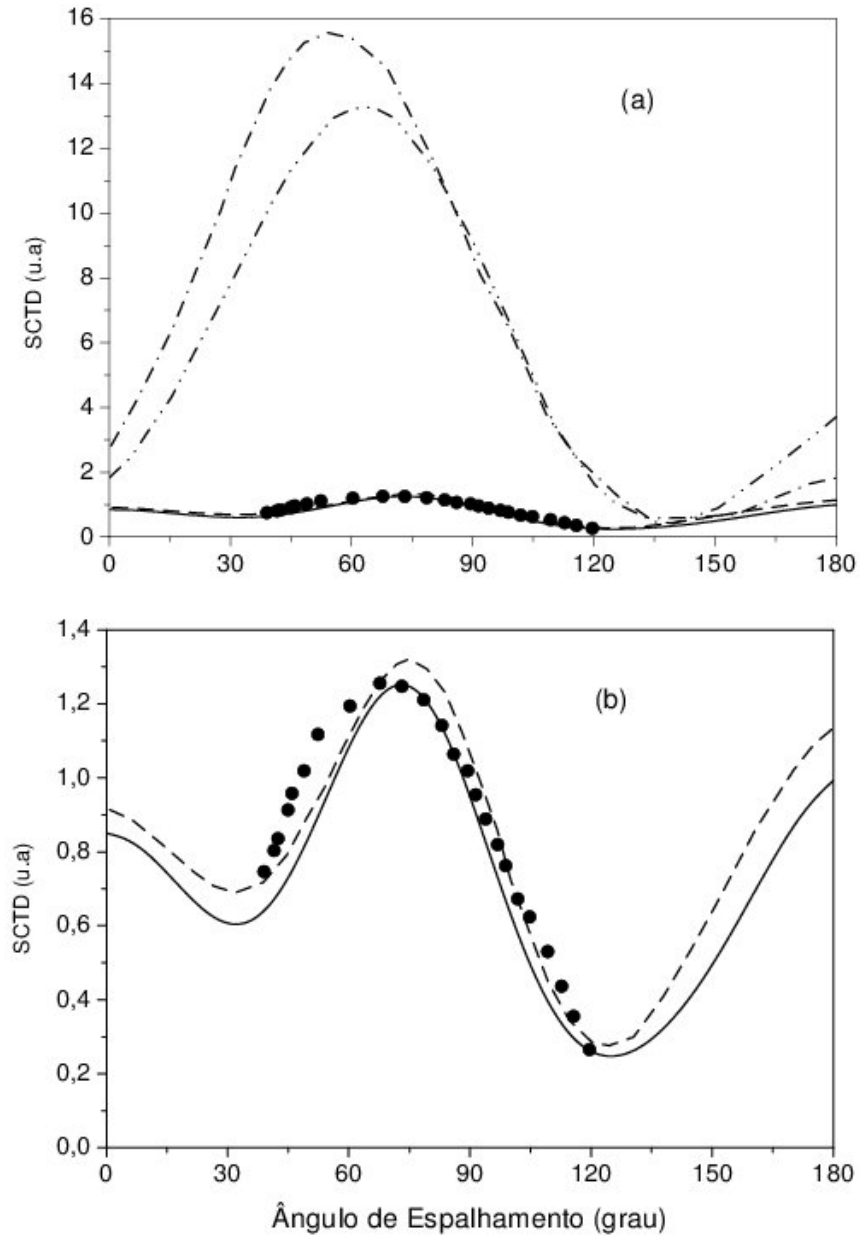


Figura 5.7: SCTD para a Ionização de  $H_2$  - Geometria coplanar assimétrica a  $E_0 = 250$  eV,  $E_2 = 4,5$  eV e  $\theta_1 = 4^\circ$ . (a): — nossos resultados; - - - Monzani *et al* [58]; — · — Zurales e Lucchese [56]; — · · — Stia *et al.* [57]; ● Jung *et al.* [39]. (b): mesma legenda, em escala estendida, retirados os dados de Zurales e Lucchese [56] e Stia *et al.* [57].

### 5.5.3 Conclusões

Neste capítulo apresentamos o desenvolvimento teórico relativo ao estudo de ionização por impacto de elétrons e as modificações que realizamos para a utilização do conjunto de programas MCF neste estudo. Primeiramente discutimos a construção das funções de onda e, a partir delas, deduzimos as expressões para os potenciais de interação. A aproximação de ondas distorcidas foi desenvolvida na seqüência, bem como a expressão para a seção de choque. Relatamos as implementações computacionais efetuadas no programa MCF, como a inclusão do pseudo potencial de Phillips-Kleinman [61] para garantir a ortogonalidade entre as funções de espalhamento e do alvo, assim como sub-rotinas que permitem obter a função de espalhamento.

Inicialmente aplicamos o método MCF ao estudo de ionização de  $H_2$  na geometria coplanar simétrica para as energias do elétron incidente de 150, 200 e 250 eV; os resultados evidenciaram que o MCF é equivalente ao SVIM e reproduz bem as SCTD.

Aplicamos então o MCF ao estudo de ionização de  $H_2$  para a geometria coplanar assimétrica, considerando a energia do elétron incidente de 250 eV, em duas diferentes situações para posições angulares e energias dos elétrons espalhados. Nossos resultados mostraram excelente concordância com os resultados publicados no mesmo nível de aproximação [53] e reproduziram qualitativamente bem o resultado experimental de Jung *et al.* [39]. Com relação aos resultados teóricos de Zuraes e Lucchese [56] e Stia *et al.* [57], observamos que há uma melhor concordância entre os nossos resultados e aqueles de Stia *et al.* [57] sendo que, para  $E_2 = 9$  eV e  $\theta_1 = 12^\circ$  essa concordância é muito boa em toda a faixa angular. As diferenças encontradas podem ser devido à falta, em nossos cálculos, dos efeitos da interação entre os elétrons espalhados (pós-colisão), uma vez que tais efeitos são considerados nos trabalhos de Stia *et al.* [57], e Zuraes e Lucchese [56].

# Capítulo VI

## Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho abordamos a Teoria de Colisões estudando o espalhamento elástico de elétrons por moléculas e a ionização de moléculas por impacto de elétrons.

Considerando que a inclusão da correlação eletrônica do alvo é um fator importante para a descrição correta dos processos de espalhamento, principalmente em baixas energias, desenvolvemos um método que permite tratar essa correlação com o uso de funções de estado CI. Nosso método, apresentado no Capítulo IV, parte de uma função CI que descreve o alvo e considera o Hamiltoniano completo (alvo + elétron) de onde obtemos diretamente as contribuições estática e de troca do potencial de interação. A contribuição de polarização é determinada a partir da densidade de uma partícula obtida com função CI. Essas contribuições do potencial aparecem como uma soma de termos dependentes dos spin-orbitais moleculares multiplicados por fatores que dependem dos coeficientes  $C_0, C_a^r, C_{ab}^{rs}, \dots$  da função CI. Este fato torna possível a implementação do nosso método para incluir a correlação eletrônica do alvo, no estudo do espalhamento elástico, ao conjunto de programas utilizados para resolver a equação de Lippmann-Schwinger na aproximação Hartree-Fock.

O método foi aplicado aos processos de espalhamento elástico  $e^- - \text{H}_2$ ,  $e^- - \text{CH}_4$ ,  $e^- - \text{CO}$ ,  $e^- - \text{N}_2$  e  $e^- - \text{H}_2\text{O}$ . Na resolução da equação de Lippmann-Schwinger para os processos envolvendo as moléculas  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  usamos o SVIM e, para o espalhamento pelas moléculas  $\text{H}_2$  e  $\text{CH}_4$  utilizamos o MCF. A análise das seções de choque diferenciais permite, entre as conclusões, afirmar que:

(i) o uso de funções de estado CI para descrever o alvo é mais relevante em baixas energias ( $E < 10$  eV), o que confirma observações de alguns autores [111, 112];

(ii) as discrepâncias entre as seções de choque obtidas com funções CI e HF são mais significativas para ângulos pequenos ( $\theta < 30^\circ$ ) e ângulos maiores ( $\theta > 130^\circ$ );

(iii) para moléculas com maior número de elétrons, a exemplo de CO e N<sub>2</sub>, verifica-se que a introdução da correlação eletrônica no tratamento do alvo é mais significativa em comparação com o correspondente cálculo Hartree-Fock, do que para o caso de moléculas com menor número de elétrons (H<sub>2</sub>).

Fizemos, no caso do processo  $e^- - \text{N}_2$ , uma análise do comportamento da seção de choque quando se usa a expansão CI com a inclusão de até excitações triplas e até excitações duplas, considerando dois tipos de base atômica. Os nossos resultados permitem afirmar que é mais relevante, para o estudo do espalhamento elástico de elétrons com energias baixas por moléculas, o uso de melhor base atômica com uma base CI mais modesta, do que o aumento do número de configurações CI para uma base atômica mais pobre.

Comparando com o método proposto por Meyer *et al* [113] nosso potencial de interação CI apresenta-se mais geral, uma vez que não se restringe a uma expressão do tipo Hartree-Fock como o apresentado por aqueles autores; além disso, nossa formulação segue de primeiros princípios e permite o uso de bases CI com um grande número de configurações, sem acréscimo significativo no esforço computacional necessário para a resolução da equação de espalhamento.

Um dos processos básicos na teoria de colisões é aquele que trata da ionização de moléculas por impacto de elétrons. Embora esse fenômeno tenha sido bastante estudado para átomos (principalmente gases raros), o que permitiu o desenvolvimento de métodos específicos, o caso de moléculas tem sido menos explorado e conseqüentemente dispõe-se de um número menor de métodos para seu tratamento. No Capítulo V tratamos desse tema desenvolvendo a teoria e relatando as implementações necessárias e realizadas para permitir seu estudo com o Método das Frações Continuadas, até então usado para o estudo de espalhamento [16, 21, 25, 111] e fotoionização [60]. Partindo da teoria geral, construímos as funções de estado e deduzimos os potenciais de interação. Desenvolvemos o formalismo de ondas distorcidas e a expressão da seção de choque triplamente diferencial (SCTD).

Como no processo de Ionização as funções de espalhamento e do alvo não são autofunções do mesmo Hamiltoniano, contruímos uma sub-rotina que, usando o pseudopotencial de Phillips-Kleinman, assegura a ortogonalidade entre essas funções. Além disso, devido à necessidade de, no processo de ionização usar-se as funções de espalhamento para o cálculo da matriz de transição, desenvolvemos e implementamos no MCF sub-rotinas para obter estas funções. Este código computacional adaptado, MCF/Ionização, foi então aplicado ao estudo da ionização de  $H_2$  nas geometrias coplanar simétrica e coplanar assimétrica. Os resultados que obtivemos com o MCF e o SVIM, para o caso simétrico, mostraram a equivalência entre esses cálculos, evidenciando a eficácia da nossa implementação computacional.

Na seqüência aplicamos o MCF/Ionização para a geometria coplanar assimétrica e comparamos nossos cálculos com os resultados teóricos de Monzani [58], Zurales e Lucchese [56], Stia *et al.* [57], e experimental de Jung *et al.* [39]. Essa comparação mostrou concordância excelente dos nossos resultados com os de Monzani [58] e muito boa concordância qualitativa com o resultado experimental. A comparação com os outros resultados teóricos mostra muito boa concordância com Stia *et al.* [57] para  $E_2 = 9$  eV e  $\theta_1 = 12^\circ$  e, em geral, boa concordância qualitativa com Zurales e Lucchese [56], e Stia *et al.* [57].

Em relação às perspectivas referentes ao método proposto para a inclusão da correlação eletrônica do alvo no estudo de espalhamento, há várias possibilidades. Por exemplo, podemos estendê-lo de forma a permitir a aplicação a alvos de camada aberta, continuar a análise da relação base atômica/base CI na determinação da seção de choque diferencial, analisar os potenciais modelo de polarização/correlação mais usados na literatura visando determinar uma expressão específica para ser usada em conjunto com nosso método e, por fim, aplicá-lo ao estudo de espalhamento de elétrons para outros sistemas como  $O_3$ ,  $CO_2$ ,  $N_2O$ .

Quanto à ionização, uma das causas de discrepâncias entre os nossos resultados e os de Zurales e Lucchese [56], e Stia *et al.* [57] pode ser a ausência em nossos cálculos dos efeitos de pós-colisão. Nesse sentido, uma das perspectivas nessa linha é a inclusão desse efeito, sendo uma das direções possíveis a abordagem multicanal. Faz parte também de nossas perspectivas o uso do MCF/Ionização para estudar a ionização de  $H_2$  por impacto

de elétrons em outras geometrias, bem como a ionização por impacto de elétrons de outros sistemas como  $N_2$  e  $CO$ , nas diversas geometrias de interesse, além da aplicação a íons [114].

# Apêndice A

## A Equação Integral de Lippmann-Schwinger

Consideremos a equação de Schrödinger para uma partícula não-relativística, de massa  $m$ , sem spin, sujeita ao potencial  $\hat{V}$  :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \hat{V}(\vec{r})\right)\Psi(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m}\Psi(\vec{r}), \quad (\text{A.1})$$

onde se considera  $\hat{V}(\vec{r})$  de alcance finito, e  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ , com  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$  o momentum da partícula na região em que  $V(\vec{r}) \simeq 0$ .

Introduzindo o potencial reduzido:

$$U(\vec{r}) = \frac{2m}{\hbar^2}V(\vec{r}) \quad (\text{A.2})$$

tem-se, de (A.1):

$$(\nabla^2 + k^2)\Psi(\vec{r}) = U(\vec{r})\Psi(\vec{r}). \quad (\text{A.3})$$

O lado direito de (A.3) pode ser considerado formalmente como um termo de não-homogeneidade para a equação de Schrödinger homogênea:

$$(\nabla^2 + k^2)\varphi(\vec{r}) = 0 \quad (\text{A.4})$$

ou seja, introduzindo:

$$\rho(\vec{r}) = -U(\vec{r})\Psi(\vec{r}). \quad (\text{A.5})$$

Em (A.5),  $\rho(\vec{r})$  pode ser visto como uma “densidade” definindo  $\Psi(\vec{r})$  [4]. Segue então, pela teoria das equações diferenciais não-homogêneas [115], que a solução de (A.3) pode ser escrita como:

$$\Psi(\vec{r}) = \varphi(\vec{r}) - \int G(\vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') \Psi(\vec{r}') d^3 r' \quad (\text{A.6})$$

onde  $\varphi$  é uma solução arbitrária da equação homogênea (A.4) e  $G$  é a função de Green do operador diferencial  $(\nabla^2 + k^2)$ , ou seja,  $G(\vec{r})$  satisfaz a equação:

$$(\nabla^2 + k^2) G(\vec{r}) = -\delta(\vec{r}) \quad (\text{A.7})$$

A equação (A.6) não é uma solução explícita de (A.3) mas sim uma equação integral equivalente à equação de Schrödinger (A.3); ela é denominada equação de Lippmann-Schwinger. Sua solução exige o conhecimento de  $\varphi(\vec{r})$  e de  $G(\vec{r})$ ; em particular,  $G(\vec{r})$  tem de ser selecionada de modo que expresse as condições de contorno exigidas para  $\Psi(\vec{r})$  ser a solução procurada. A teoria quântica de espalhamento tem na Eq.(A.6) um dos seus pontos básicos, havendo métodos específicos para tratá-la [1, 66].



# Apêndice B

## Aproximação Hartree-Fock

### B.1 Equações de Hartree-Fock

A Aproximação Hartree-Fock (HF) de um sistema de  $N$  elétrons considera o funcional

$$E[\Phi] = \frac{\langle \Phi | \hat{H}_{mol} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \quad (\text{B.1})$$

com  $\hat{H}_{mol}$  dado pela expressão (3.3), e  $\Phi$  pertencente à classe de funções monodeterminantis (determinante de Slater), ou seja:

$$\Phi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det | \chi_1(x_1) \cdot \chi_2(x_2) \dots \chi_N(x_N) | \quad (\text{B.2})$$

ou

$$|\Phi\rangle = | \chi_1, \chi_2, \dots, \chi_N | \quad (\text{B.3})$$

onde  $\chi_i(x)$  são os spins orbitais moleculares (*MSO's*), e  $x = (\vec{r}, w)$  denota as coordenadas espacial ( $\vec{r}$ ) e espinorial ( $w$ ).

Uma vez que  $\hat{H}_{mol}$ , definido na Eq.(3.3), não contém termos de spin, é possível usar a separação de variáveis (espacial e espinorial) e escrever os *MSO's* como:

$$\chi_k(\vec{r}, w) = \varphi_k(\vec{r})\eta_k(w) \quad (\text{B.4})$$

sendo  $\varphi_k$  o orbital molecular (*MO*), função dependente apenas das coordenadas espaciais do elétron, e  $\eta_k$  a função de spin ( $\eta_k(w) = \alpha$  se  $k$  for par, e  $\eta_k(w) = \beta$  no caso de  $k$  ímpar).

Para um sistema de camada fechada ( $N = 2n$ ), considera-se os spin-orbitais  $\{\chi_i\}$  para um par de elétrons descritos pela mesma função espacial  $\varphi_i$ , ou seja:

$$\begin{cases} \langle x | \chi_{2i} \rangle = \langle \vec{r} | \varphi_i \rangle \langle w | \eta_{2i} \rangle \varphi_i(\vec{r}) \beta(w) \\ \langle x | \chi_{2i-1} \rangle = \langle \vec{r} | \varphi_i \rangle \langle w | \eta_{2i-1} \rangle \varphi_i(\vec{r}) \alpha(w) \end{cases} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (\text{B.5})$$

e tem-se o determinante de Slater dado por:

$$|\Phi\rangle = |\varphi_1\alpha, \varphi_1\beta, \varphi_2\alpha, \varphi_2\beta, \dots, \varphi_n\alpha, \varphi_n\beta|. \quad (\text{B.6})$$

Considerando os *MSO's* normalizados  $\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij}$  segue, da ortogonalidade das funções de spin, que os *MO's*<sup>1</sup> também formam um conjunto ortonormal, satisfazendo as condições:

$$\gamma_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle - \delta_{ij} = 0, \quad (i, j = 1, 2, \dots, n). \quad (\text{B.7})$$

Com a função normalizada  $|\Phi\rangle$ , o funcional (B.1) pode ser escrito, usando (3.3), como:

$$E[\Phi] = \langle \Phi | \hat{H}_{mol} | \Phi \rangle = \langle \Phi | \left\{ \sum_{i=1}^{2n} \hat{h}(r_i) + \sum_{i,j=1}^{2n} \hat{g}(r_{ij}) \right\} | \Phi \rangle \quad (\text{B.8})$$

ou,

$$E[\{\varphi\}] = 2 \sum_{i=1}^n \langle \varphi_i | \hat{h}(r_i) | \varphi_i \rangle + \sum_{i,j=1}^n 2 \langle \varphi_i \varphi_j | \hat{g}(r_{ij}) | \varphi_i \varphi_j \rangle - \sum_{i,j=1}^n \langle \varphi_i \varphi_j | \hat{g}(r_{ij}) | \varphi_j \varphi_i \rangle. \quad (\text{B.9})$$

De acordo com o cálculo variacional [72], introduzindo-se os multiplicadores indeterminados de Lagrange ( $-2\varepsilon_{ji}$ ) para incluir as condições de vínculo (B.7), define-se um novo funcional  $E'$ ,

$$E'[\{\varphi_i\}] = E[\{\varphi_i\}] + \sum_{\text{vínculos}} (-2\varepsilon_{ji}\gamma_{ij}). \quad (\text{B.10})$$

Calculando-se a primeira variação de (B.10), igualando a zero e observando que os incrementos  $\delta\varphi_i$  e  $\delta\varphi_i^*$  são arbitrários, obtém-se:

$$\left[ \hat{h} + \sum_j^n (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right] \varphi_i = \sum_j^n \varphi_j \varepsilon_{ji} \quad (a)$$

$$\left[ \hat{h}^* + \sum_j^n (2\hat{J}_j^* - \hat{K}_j^*) \right] \varphi_i^* = \sum_j^n \varphi_j^* \varepsilon_{ji} \quad (b)$$

---

<sup>1</sup>Atomic Orbitals

onde  $\hat{K}_j$  e  $\hat{J}_j$  são os operadores de Troca e de Coulomb, respectivamente, definidos por:

$$\hat{K}_j(\mu)\varphi(\mu) = \left[ \int \varphi_j^*(\nu) \left| \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right| \varphi(\nu) d\tau(\nu) \right] \varphi_j(\mu) \quad (\text{B.12})$$

$$\hat{J}_j(\mu)\varphi(\mu) = \left[ \int \varphi_j^*(\nu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \varphi_j(\nu) d\tau(\nu) \right] \varphi(\mu) \quad (\text{B.13})$$

e, para simplificar a notação, representamos  $\varphi_i(r_\nu)$  por  $\varphi_i(\nu)$  ( $\nu = 1, 2, \dots, N$ ).

Mostra-se [30] que a matriz  $\varepsilon$  formada pelos multiplicadores de Lagrange é hermitiana ( $\varepsilon_{ji} = \varepsilon_{ij}^*$ ), o que leva à equivalência das expressões (B.11) e permite definir o operador de Fock  $\hat{F}$ , função dos  $MO$ 's  $\varphi_i$  a determinar, como:

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_j^n \left( 2\hat{J}_j - \hat{K}_j \right). \quad (\text{B.14})$$

Tem-se, assim, as equações Hartree-Fock para o problema de camada fechada:

$$\hat{F}\varphi_i = \sum_j^n \varphi_j \varepsilon_{ji}, \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (\text{B.15})$$

que, após o uso de uma matriz unitária  $\mathbf{U}$  que diagonaliza  $\varepsilon$ , torna-se:

$$\hat{F}(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n)\varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i; \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (\text{B.16})$$

conhecidas como equações canônicas de Hartree-Fock.

## B.2 As equações de Hartree-Fock-Roothaan

As equações de Hartree-Fock (B.16) são de difícil resolução quando aplicadas a moléculas devido à ausência de simetria central. Para o tratamento molecular Roothaan [68] introduziu um procedimento variacional considerando os orbitais moleculares como combinações lineares de  $m$  funções conhecidas  $\xi_\mu$  ( $m \geq n$ ) chamadas orbitais atômicos ( $AO$ ), ou seja:

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^m \xi_\mu c_{\mu i}, \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (\text{B.17})$$

onde os  $AO$ 's são funções centradas nos diversos átomos da molécula e normalizadas, mas não necessariamente ortogonais.

Usando (B.17) em (B.10) obtém-se o funcional energia eletrônica, na aproximação *LCAO*, como:

$$E_{ele} = E[\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2, \dots, \mathbf{c}_n] = 2 \sum_i^n \mathbf{c}_i^\dagger \mathbf{h} \mathbf{c}_i + \sum_{i,j}^n \mathbf{c}_i^\dagger (2\mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j) \mathbf{c}_i \quad (\text{B.18})$$

onde [68],  $\mathbf{c}_i = [c_{\mu i}]$  e  $\mathbf{h}$ ,  $\mathbf{J}_j$  e  $\mathbf{K}_j$  são as respectivas representações matriciais dos operadores  $\hat{h}$ ,  $\hat{J}_j$  e  $\hat{K}_j$  definidos, pela ação sobre  $\varphi_i$ , na seção anterior. O funcional correspondente a (B.10) é, neste caso,

$$\begin{aligned} E' &= 2 \sum_i^n \mathbf{c}_i^\dagger \mathbf{h} \mathbf{c}_i + \sum_{i,j}^n \mathbf{c}_i^\dagger (2\mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j) \mathbf{c}_i + \sum_{i,j}^n (-2\varepsilon_{ji}) (\mathbf{c}_i^\dagger \mathbf{S} \mathbf{c}_j - \delta_{ij}) \\ &= E[\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2, \dots, \mathbf{c}_n] + \sum_{i,j}^n (-2\varepsilon_{ji}) (\mathbf{c}_i^\dagger \mathbf{S} \mathbf{c}_j - \delta_{ij}) \end{aligned} \quad (\text{B.19})$$

onde  $\mathbf{S} = [S_{\mu\nu}]$  com  $S_{\mu\nu} = \langle \xi_\mu | \xi_\nu \rangle$ . Considerando a hermiticidade das matrizes  $\mathbf{h}$ ,  $\mathbf{J}_j$  e  $\mathbf{K}_j$ , e definindo a matriz de Hartree-Fock-Roothaan como:

$$\mathbf{F} = \mathbf{h} + \sum_j^n (2\mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j), \quad (\text{B.20})$$

que é a representação matricial do operador de Fock na base  $\{|\xi_\mu\rangle\}$ , tem-se:

$$\delta E' = 2 \sum_i^n (\delta \mathbf{c}_i^\dagger) \left( \mathbf{F} \mathbf{c}_i - \sum_j^n \mathbf{S} \mathbf{c}_j \varepsilon_{ji} \right) + 2 \sum_i^n (\delta \mathbf{c}_i^t) \left( \mathbf{F}^* \mathbf{c}_i^* - \sum_j^n \mathbf{S}^* \mathbf{c}_j^* \varepsilon_{ij} \right) \equiv 0. \quad (\text{B.21})$$

Como os incrementos  $\delta \mathbf{c}_i^\dagger$  e  $\delta \mathbf{c}_i^t$  são arbitrários, chega-se então a:

$$\mathbf{F}(\mathbf{c}) \mathbf{c}_i = \varepsilon_i \mathbf{S} \mathbf{c}_i \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (\text{B.22})$$

que são as equações de Hartree-Fock-Roothaan.

# Apêndice C

## Ortogonalização entre as Funções do Contínuo e do Alvo

### C.1 Método de Ortogonalização usando o Pseudopotencial Generalizado de Phillips-Kleinman

A equação de Schrödinger (em unidades atômicas) para a função de espalhamento pode ser expressa como:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla_r^2 - \varepsilon + V(\vec{r}) \right] F_{\vec{k}}(\vec{r}) = 0 \quad (\text{C.1})$$

onde  $-\frac{1}{2}\nabla_r^2$  é o operador energia cinética,  $\varepsilon = -\frac{1}{2}k^2$  com  $k$  momento linear do elétron do contínuo, e  $V(\vec{r})$  é o operador potencial de interação entre elétron e alvo.

Para garantir a ortogonalidade entre as funções do alvo  $|\varphi_i\rangle$  e de espalhamento  $F_{\vec{k}}$ , quando elas não forem autofunções do mesmo Hamiltoniano, pode-se usar um pseudopotencial do tipo Phillips-Kleinman [61] em lugar do potencial  $V(\vec{r}) \equiv V$ , ou seja:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla_r^2 - \varepsilon + V^{ort}(\vec{r}) \right] F_{\vec{k}}(\vec{r}) = 0 \quad (\text{C.2})$$

sendo

$$V^{ort} = V - LQ - QL + QLQ \quad (\text{C.3})$$

com  $L$  e  $Q$  definidos por:

$$L = -\frac{1}{2}\nabla_r^2 - \varepsilon + V(\vec{r}) \quad (\text{C.4})$$

$$Q = \sum_{i=1}^n |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i|. \quad (\text{C.5})$$

Considerando o procedimento iterativo do MCF, seja  $\mu_k$  função de onda do contínuo em certa iteração. Então,

$$V^{ort} |\mu_k\rangle = V |\mu_k\rangle - LQ |\mu_k\rangle - QL |\mu_k\rangle + QLQ |\mu_k\rangle \quad (\text{C.6})$$

que, usando (C.4) e (C.5), nos dá:

$$LQ |\mu_k\rangle = \sum_{i=1}^n \left\{ \left( -\frac{1}{2} \nabla_r^2 \right) |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i | \mu_k\rangle - \varepsilon |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i | \mu_k\rangle + V |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i | \mu_k\rangle \right\} \quad (\text{C.7})$$

$$QL |\mu_k\rangle = \sum_{i=1}^n \left\{ |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i | \left( -\frac{1}{2} \nabla_r^2 \right) |\mu_k\rangle - \varepsilon |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i | \mu_k\rangle + |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i | V |\mu_k\rangle \right\} \quad (\text{C.8})$$

$$QLQ |\mu_k\rangle = \sum_{i,j=1}^n \left\{ |\varphi_j\rangle \langle \varphi_j | \left( -\frac{1}{2} \nabla_r^2 \right) |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i | \mu_k\rangle - \varepsilon |\varphi_j\rangle \langle \varphi_j | \varphi_i\rangle \langle \varphi_i | \mu_k\rangle + |\varphi_j\rangle \langle \varphi_j | V |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i | \mu_k\rangle \right\}, \quad (\text{C.9})$$

e a expressão (C.6) pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} V^{ort} |\mu_k\rangle &= V |\mu_k\rangle + \sum_{i=1}^n \left\{ \frac{1}{2} (\nabla^2) |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i | \mu_k\rangle + \frac{1}{2} (|\varphi_i\rangle \langle \varphi_i | \nabla^2 |\mu_k\rangle) \right. \\ &\quad \left. \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n |\varphi_j\rangle \langle \varphi_j | \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 \right) |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i | \mu_k\rangle + \varepsilon |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i | \mu_k\rangle - V |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i | \mu_k\rangle \right. \\ &\quad \left. |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i | V |\mu_k\rangle + \sum_{j=1}^n |\varphi_j\rangle \langle \varphi_j | V |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i | \mu_k\rangle \right\}. \end{aligned} \quad (\text{C.10})$$

Usando em (C.10) as expansões em ondas parciais para as funções  $\mu_k$  e  $\varphi_i$ , isto é:

$$\mu_k(\vec{r}) = \frac{1}{r} \sum_{lm'l'm'} [\mu_k(r)]_{lm'l'm'} Y_{lm}(\hat{r}) Y_{l'm'}^*(\hat{k}) \quad (\text{C.11})$$

$$\varphi_i(\vec{r}) = \frac{1}{r} \sum_{lm'l'm'} [\varphi_i(r)]_{lm} Y_{lm}(\hat{r}), \quad (\text{C.12})$$

temos

$$\begin{aligned}
[V^{ort} \mu_k]_{lm} &= [V \mu_k(r)]_{lm'l'm'} + \frac{1}{r} \sum_i \{(\varepsilon [\varphi_i]_{lm} - [V \varphi_i]_{lm}) \\
&\quad - \left[(-\frac{1}{2} \nabla^2) \varphi_i\right]_{lm}\} [S_{ik}]_{l'm'} + \frac{1}{r} \sum_i \{[\varphi_i]_{lm} [g_{ik}]_{l'm'} - [\varphi_i]_{lm} [f_{ik}]_{l'm'}\} \\
&\quad + \frac{1}{r} \sum_{i,j} \{[\varphi_j]_{lm} (g_{ji}) [S_{ik}]_{l'm'} + [\varphi_j]_{lm} (f_{ji}) [S_{ik}]_{l'm'}\}, \tag{C.13}
\end{aligned}$$

onde:

$$[S_{ik}]_{lm} = \sum_{l'm'} \int [\varphi_i(r)]_{l'm'}^* [\mu_k(r)]_{lm'l'm'} dr \tag{C.14}$$

$$[g_{ik}]_{lm} = \sum_{l'm'} \int \left[(-\frac{1}{2} \nabla^2) \varphi_i(r)\right]_{l'm'}^* [\mu_k(r)]_{lm'l'm'} dr \tag{C.15}$$

$$[f_{ik}]_{lm} = \sum_{l'm'} \int [\varphi_i(r)]_{l'm'}^* [V \mu_k(r)]_{lm'l'm'} dr \tag{C.16}$$

$$g_{ji} = \sum_{lm} \int [\varphi_i(r)]_{lm}^* \left[(-\frac{1}{2} \nabla^2) \varphi_j(r)\right]_{lm} dr \tag{C.17}$$

$$f_{ji} = \sum_{lm} \int [\varphi_i(r)]_{lm}^* [V \varphi_j(r)]_{lm} dr \tag{C.18}$$

As expressões acima não contém restrição quanto à simetria da molécula-alvo. No caso de moléculas lineares, as expansões das funções (C.11) e (C.12) são feitas para um valor  $m$  fixo, ou seja:

$$\mu_k(\vec{r}) = \frac{1}{r} \sum_{l_1 l_2} [\mu_k(r)]_{l_1 l_2}^m Y_{l_1}^m(\hat{r}) Y_{l_2}^m(\hat{k}) \tag{C.19}$$

e

$$\varphi_i(\vec{r}) = \frac{1}{r} \sum_{l_3} [\varphi_i(r)]_{l_3}^{m'} Y_{l_3}^{m'}(\hat{r}). \tag{C.20}$$

# Referências

- [1] Joachain, C. J. - *Quantum Collision Theory* - North-Holland Physics Publishing, Amsterdam (1975).
- [2] Newton, R. G. - *Scattering Theory of Waves and Particles* - 2th ed. Springer-Verlag, New York (1982).
- [3] Messiah, A - *Mecânica Quântica*, Tomo 1, Editorial Tecnos S.A., Madrid (1965).
- [4] Roman, R - *Advanced Quantum Theory* - Addison-Wesley Publishing Corp. (1965).
- [5] Massey, H. S.W. and Burhop, E. - *Electronic and Ionic Impact Phenomena*, Vol. I, 2ªEd., Oxford University Press, London (1969).
- [6] Massey, H. S. W. and Bates, D. (Eds.) - *Atmospheric Physics and Chemistry, in: Applied Atomic Collisions Physics*, Vol. I, Academic Press, New York (1982).
- [7] W. E. and Nigham (Eds.) - *Gas Lasers, in: Applied Atomic Collisions Physics*, Vol. III, Academic Press, New York (1982).
- [8] Massey, H. S. W., McDaniel, E. W. and Bederson, B (Eds.) - *Special Topics, in: Applied Atomic Collisions Physics*, Vol. IV, Academic Press, New York (1982).
- [9] Pitchford, L., McKoy, V., Chutjian, A. and Trajmar, S. (eds.) - *Proceedings of the Meeting of the Fourth International Swarm Seminar and the Inelastic Electron-Molecule Symposium* (1986).
- [10] Tanaka, H., Boesten, L., Sato, H., Kimura, M. Dillon, M. G. and Spence, D. - *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **23**, 557 (1990).
- [11] Lee, M.-T, Brescansin, L.M. and Machado, L.E. - *Phys. Rev. A* **59**,1208 (1999).
- [12] Christophorou, L. G., Olthoff, J. K. and Rao, M. V. V. S. - *J. Chem. Phys. Ref. Data* **25**, 1341 (1996).
- [13] Gulley, R. J. and Bukman, S. J. - *Contributions and Abstracts of the International Symposium on Electron-Molecule Collisions and Swarms* - Tokyo (1999).



- [14] Sakamoto, Y., Hoshino, M., Watanabe, S., Okamoto, M., Kitajima, M., Tanaka, H. and Kimura, M. - *Contributions and Abstracts of the International Symposium on Electron-Molecule Collisions and Swarms* - Tokyo (1999).
- [15] Baluja, K. L., Noble, C. J. and Tennyson, J - *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **18**, L851 (1985).
- [16] Lima, M. A. P., Gibson, T. L., Huo, W. M and McKoy, V. - *Phys. Rev. A* **38**, 4527 (1988).
- [17] Winstead, C., Sun, Q. and McKoy, V. - *J. Chem. Phys.* **98**, 1105 (1993).
- [18] Natalense, A. P. P., Bettega, M. H. F., Ferreira, L. G. and Lima, M. A. P - *Phys. Rev. A* **59**, 879 (1999).
- [19] Gianturco, F. A. and Lucchese, R. R. - *J. Chem. Phys.* **108**, 6144 (1998).
- [20] Lucchese, R.R. and McKoy, V. *Phys. Rev. A* **21**,112 (1980).
- [21] Machado, L. E., Ribeiro, E. M. S., Lee, M.-T., Fujimoto, M. M. and Bescansin, L. M. - *Phys. Rev. A* **60**, 1199 (1999).
- [22] Iga, I., Lee, M.-T., Homem, M. G. P., Machado, L. E. and Bescansin, L. M. - *Phys. Rev. A* **61**, 22708 (2000).
- [23] Horáček, J. and Sasakawa, T. - *Phys. Rev. A* **28**, 2151 (1983).
- [24] Horáček, J. and Sasakawa, T. - *Phys. Rev. A* **30**, 2274 (1984).
- [25] Ribeiro, E.M.S., Machado, L. E. , M.-T. Lee and Bescansin L. M. - *Comp. Phys. Communication* **136**, 117 (2001).
- [26] Machado, A. M. and Lee, M.-T. - *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **32**, L81 (1999).
- [27] Machado, A.M., Fujimoto, M. M., Taveira, A.M.A., Bescansin, L. M. and Lee, M.-T. - *Phys. Rev. A* **63**, 32707 (2001).
- [28] Sarpal, B. K., Pflingist, K., Nestmann, B. M. and Peyerimhoff, S. D. - *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **29**, 857 (1996).
- [29] Vianna, J.D.M., Martins, M.G.R., Maniero, A.M., Ribeiro, E.M.S. and Machado, L.E. - *J.Phys.B: At. Mol.Opt. Phys.* **34** L617 (2001).
- [30] Szabo, A. and Ostlund, N. S. - *Modern Quantum Chemistry* - McGraw-Hill Co., N.Y. (1996).
- [31] Shavit, I. - *Mol. Phys.* **94**, 3 (1998).

- [32] Martins, M.G.R - *Estudo do Momento de Dipolo Elétrico de Moléculas Usando um Método de Interação de Configurações Multi-Referência* - Dissertação de Mestrado - Instituto de Física -UFBa (1999).
- [33] Padial, N.T. and Norcross, D. W. *Phys. Rev A* **29** 1742 (1984).
- [34] Langmuir, E. and Jones, R. - *Phys. Rev.* **31**, 357 (1928).
- [35] Rudberg, E. - *Prod. Roy. Soc. A* - **129**, 628 (1930).
- [36] Ehrhardt, H., Schulz, M., Tekaath, T. and Willmann, K. - *Phys. Rev. Lett.* **22**, 89 (1969).
- [37] Inokuti, M. - *Rev. Mod. Phys.* **43**, 297 (1971).
- [38] Lahmam-Bennani, A. - *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **24**, 2401 (1991).
- [39] Jung, K., Schubert, E., Paul, D. A. L. and Ehrhardt, H. - *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **8**, 1330 (1975).
- [40] Dey, S., Dixon, A. J., Lasseby, K. R., McCarthy, I. E., Teubner, P. J. O., Weigold, E., Bagus, P. S. and Viinikka, E. K. - *Phys. Rev. A* **15**, 102 (1977).
- [41] Chérid, M., Lahmam-Bennani, A., Duguet, A., Zurales, R. W., Lucchese, R. R., Dal Cappello, M. C. and Dal Cappello, C. - *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **22**, 3483 (1989).
- [42] Avaldi, L., Camilloni, R., Fainelli, E. and Stefani, G. - *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **25**, 3551 (1992).
- [43] Doering, J. P. and Yang, J. - *Phys. Rev. A* **54**, 3977 (1996).
- [44] Rioual, S., Nguyen Vien, G. and Pochat, A. - *Phys. Rev. A* **54**, 4968 (1996).
- [45] Byron Jr., F.W., Joachain, C. J. and Piraux, B. - *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **16**, L769 (1983).
- [46] Mota-Furtado, F. and O'Mahony, P. F. - *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **22**, 3295 (1989).
- [47] Zhang, X., Whelan, C. T. and Walters, H. R. J. - *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **22**, L173 (1990).
- [48] Zhang, X., Whelan, C. T. and Walters, H. R. J. - *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **22**, L509 (1990).
- [49] Schwienhorst, R., Raeker, A., Reid, R. H. G. and Bartschat, K. - *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **28**, 4651 (1995).

- [50] Nicolas, M., Tweed, R. J. and Robaux, O. - *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **29**, 791 (1996).
- [51] Bray, I., Fursa, D. V., Röder, J. and Ehrhardt, H. - *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **30**, L101 (1997).
- [52] McCarthy, I. E. and Weigold, E. - *Rep. Prog. Phys.* **51**, 299 (1988).
- [53] Monzani, A. L., Machado, L. E., Lee, M.-T. and Machado, A.M. - *Phys. Rev. A* **60**, R21 (1999).
- [54] Meneses, G. D., Pagan, C. B. and Machado, L. E. - *J. Phys. A* **41**, 4740 (1990).
- [55] Pan, C. and Starace, A. F. - *Phys. Rev. Lett.* **67**, 185 (1991).
- [56] Zuraes, R. W. and Lucchese, R. R. - *Phys. Rev. A* **37**, 1176 (1988).
- [57] Stia, C.R., Fojón, O.A., Weck, P. F., Hanssen, J., Joulakian, B. and Rivarola, R. D. - *Phys. Rev. A* **66**, 052709 (2002).
- [58] Monzani, A. L. - *Estudo de Processos de Ionização Atômica e Molecular por impacto de Elétrons* - Tese de Doutorado - Departamento de Física da UFSCar (1999).
- [59] Lippmann, P. A. and Schwinger, J. - *Phys. Rev.* **79**, 469 (1950).
- [60] Nascimento, E.M., Ribeiro, E.M.S., Brescansin, L.M., Lee, M.-T and Machado, L.E. - *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **36**, 3621 (2003).
- [61] Weeks, J. D., Hazi, A. and Rice, S. A. - *Advances in Chemical Physics* Vol. XVI (Interscience, New York, 1969), p.283.
- [62] Trajmar, S., Register, D.F and Chutjian, A. - *Physics Report* **97**, 219 (1983).
- [63] Dirac, P. A. M. - *The Principles of Quantum Mechanics*, The Clarendon Press, Oxford (1947).
- [64] Gottfried, K - *Quantum Mechanics, Vol.I: Fundamentals*, Addison-Wesley Publishing Co., Inc.
- [65] Varshalovich, D. A - *Quantum Theory of Angular Momentum*, World Scientific Publishing Co., Inc. USA (1988).
- [66] Lane, N.F. - *Rev. Mod. Phys.* **52**, 29 (1980).
- [67] Horáček, J. and Sasakawa, T. - *Phys. Rev. C* **32**, 70 (1985).
- [68] Roothaan, C. C. J. - *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).

- [69] Cade, P.E., Sales, K.D. and Wahl, A.C. - *J. Chem. Phys.* **44**, 1973 (1966).
- [70] Wahl, A.C. and Das, G - *Methods of Electronic Structure Theory* (New York: Plenum) (1977).
- [71] Paldus, J - *J. Chem. Phys.* **61**, 5321 (1974).
- [72] Elsgoltz, L. - *Equaciones Diferenciales y Cálculo Variacional* - Editora Mir, Moscou (1969).
- [73] Pauling, L. and Wilson Jr., E.B. - *Introduction to Quantum Mechanics with Applications to Chemistry*, McGraw-Hill Co., New York (1935).
- [74] Butkov, R - *Mathematical Physics*, Addison-Wesley Publishing Corp. (1968).
- [75] Wigner, E. and Seitz, F. - *Phys. Rev.* **43**, 804 (1933).
- [76] Lucchese, R. R., Raseev, G. and McKoy, V. - *Phys. Rev. A* **25**, 2572 (1982).
- [77] Braunstein, M., McKoy, V., Machado, L.E., Brescansin, L. M. and Lima, M. A. P. - *J. Chem. Phys.* **89**, 2998 (1988).
- [78] Schmidt M. N., Baldrige K. K., Boatz J. A., Elbert S. T., Gordon M. S., Jense J. H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen. K. A., Su S., Windus T. L., Dupuis M., Montgomery J. A. - *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).
- [79] Dunning, Jr. T. H. and Hay P. J. - *Methods of Electronic Structure Theory* - N. Y. Plenum (1977).
- [80] Kolos, W and Roothaan, C. C. J. - *Rev. Mod. Phys.* **32**, 219 (1960).
- [81] McLean, A. D. and Yoshimine, M. - *Int. J. Quantum Chem.* **1S**, 313 (1967).
- [82] Kolos, W. and Wolniewicz, L. - *J. Chem. Phys.* **46**, 1426 (1967).
- [83] Brunger, M. J., Buckman, S. J. Newman, D. S. and Alle, D. T. - *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **24**, 1435 (1991).
- [84] Gibson, J. C., Maorgan, L. A., Gulley, R. J., Brunger, M. J. Bundschu, C. T. and Buckman, S. J. - *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **29**, 3197 (1996).
- [85] Tanaka, H., Srivastava, S. K. and Chutjian, A. - *J. Chem. Phys.* **69**, 5329 (1978).
- [86] Rolles D., Muiño R. D., Garcia de Abajo F. J., Fadley C. S., Van Hove M. A. - *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **114**, 107 (2001).
- [87] Nickel J. C., Mott C., Nanik I. and McCollum D. C.- *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **21**, 1867 (1988).

- [88] Shyn T. W. and Carignan G. R. - *Phys. Rev. A* **22** 923 (1980).
- [89] Srivastava S. K., Chutjian A. and Trajmar S. - *J. Chem. Phys.* **64**, 1340 (1976).
- [90] Zubek M., Mielewska B. and King G. C. - *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **33**, L527 (2000).
- [91] Brennam M. J., Alle D. T., Euripides P., Buckman S. J. and Brunger M. J. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **25**, 2669 (1992).
- [92] Sun W., Morrison M. A., Isaacs W. A., Trail W. K., Alle D. T., Gulley R. J., Brennan M. J. and Buckman S. J. - *Phys. Rev. A* **52**, 1229 (1995).
- [93] Siegel J., Dehmer J. L. and Dill D. - *Phys. Rev. A* **21**, 85 (1980).
- [94] Gillan C. J., Nagy O., Burke P. G., Morgan L. A. and Noble C. J. - *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **20**, 4585 (1987).
- [95] Huo W. M., Lima M. A. P., Gibson T. L. and McKoy V. - *Phys. Rev. A* **36**, 1642 (1987).
- [96] Herzberg, G. - *Molecular Spectra and Molecular Structure* - Van Nostrand Reinhold Co., N.Y. (1966).
- [97] Sohn, W., Kochem, K-H., Scheuerlein, K-M., Jung, K. and Ehrhardt, H.- *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **19** 3625 (1986).
- [98] Boesten, L. and Tanaka, H. - *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **24** 821 (1991).
- [99] Rescigno, T. N. and Lengsfeld, B. H. - *Z. Phys. D* **24**, 117 (1992).
- [100] Machado L. E., Lee M.-T, Brescansin L.M., Lima Marco A. P. and McKoy V. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **28**, 467 (1995).
- [101] Johnstone, W.M. and Newell, W.R. - *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **24**, 3363 (1991).
- [102] Shyn, T.W. and Cho, S. Y. - *Phys. Rev. A* **36**, 5138 (1987).
- [103] Greer, R. and Thompson, D. - *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **27**, 3533 (1994).
- [104] Seaton, M. J. - *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **7**, 7817 (1974).
- [105] Gianturco, F.A., Meloni, S., Paoletti, P. Lucchese, R.R., and Sanna, N. - *J. Chem. Phys.* **108**, 4002 (1998).
- [106] Varella, M.T.N., Bettiga, M.H., Lima, M.A.P. and Ferreira, L.G. - *J. Chem. Phys.* **111**, 6396 (1999).

- [107] Zhang, X., Whelan, C. T. and Walters, H. R. J. - *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **23**, L509 (1990).
- [108] Sorokin, A. A., Shmaenok, L. A., Bobashev, S. V., Möbus, Richer, M. and Ulm, G. - *Phys. Rev. A* **61**, 227231 (2000).
- [109] Taylor, J. R. - *Scattering Theory: the quantum theory of non-relativistic collisions*, John Wiley, N. Y. (1972).
- [110] Rudd, M. E., Hollman, K. W. Lewis, J. K., Johnson, D. L., Porter, R. R. and Fagerquist E. L. - *Phys. Rev. A* **47**, 1866 (1993).
- [111] Lee, M.-T, Fujiwara, R., Mazon, K.T. and Fujimoto, M.M. - *J. Mol. Struct.* **541**, 51 (2001).
- [112] Azevedo, D.L., R. da Silva, A.J. and Lima, M. A. P. - *Phys. Rev. A* **61**, 42702 (2000).
- [113] Meyer, H-D., Pal, S. and Riss, U. V. - *Phys. Rev. A* **46**, 186 (1992).
- [114] Ancarani, L.U. and Hervieux, P-A. - *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **36**, 4447 (2003).
- [115] Butkov, R. - *Mathematical Physics*, Addison-Wesley Publishing Corp. (1968).