

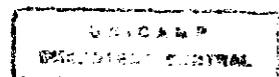
Excitações Rotacionais de Moléculas Poliatômicas pelo Impacto de Elétrons de Baixa Energia

Márcio Teixeira do Nascimento Varella

Orientador: Prof. Marco Aurélio Pinheiro Lima

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin"
da Universidade Estadual de Campinas como parte dos
requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em
em Física - UNICAMP - julho de 1997.

Este exemplar corresponde à redação final da tese de
Mestrado defendida pelo aluno Márcio TEIXEIRA do Nascimento
Varella e aprovada pela comissão julgadora
7/08/97





INSTITUTO DE FÍSICA
GLEB WATAGHIN

PARECER DE APROVAÇÃO
DEFESA DE TESE DE MESTRADO DE
MÁRCIO TEIXEIRA DO NASCIMENTO VARELLA

DATA : 04 / 07 / 97

BANCA EXAMINADORA:

A handwritten signature in black ink, appearing to be "Marco Aurélio Pinheiro Lima".

- Prof. Dr. Marco Aurélio Pinheiro Lima (Orientador do Candidato)

A handwritten signature in black ink, appearing to be "Vanderlei Salvador Bagnato".

- Prof. Dr. Vanderlei Salvador Bagnato

A handwritten signature in black ink, appearing to be "Luiz Guimarães Ferreira".

- Prof. Dr. Luiz Guimarães Ferreira

Resumo

Neste trabalho, o Método Multicanal de Schwinger com Pseudopotenciais (SMCPP) foi aplicado, em conjunto com a Aproximação de Rotação Adiabática dos Núcleos (ANR), ao estudo de excitações rotacionais de XH_4 (X: C, Si, Ge, Sn, Pb), XH_3 (X: N, P, As, Sb), CX_4 (X: F, Cl), SiX_4 (X: Cl, Br, I), $CClF_3$ e CCl_3F pelo impacto de elétrons (7,5 a 30 eV). Para CH_4 , SiH_4 e NH_3 , as seções de choque rotacionalmente resolvidas mostraram boa concordância com outros cálculos previamente publicados. (O único sistema para o qual há dados experimentais reportados é o metano, tendo havido acordo razoável.) Para os demais sistemas, esta é a primeira tentativa de resolução rotacional das colisões. Comparações entre seções de choque rotacionalmente somadas e elásticas apresentaram a esperada concordância, para todas as moléculas. Três aspectos mostraram-se relevantes na obtenção de grandes seções de choque rotacionalmente inelásticas: (i) a esfericidade do potencial de interação e^- -alvo (no caso de moléculas do grupo de simetria T_d); (ii) a existência de momentos de dipolo permanentes (no caso de moléculas do grupo de simetria C_{3v}); (iii) a presença de átomos pesados (em geral). A magnitude das seções de choque rotacionalmente inelásticas é relevante do ponto de vista tecnológico, pois é uma medida da facilidade com que os sistemas se tornam rotacionalmente quentes em meios de descarga. Para alvos com momentos de dipolo permanentes, ondas parciais do SMCPP foram completadas com outras, calculadas pelo primeiro termo de Born (PTB), a fim de melhor descrever as seções de choque na região de pequenos ângulos de espalhamento.

Abstract

In the present work, the Schwinger Multichannel Method with Pseudopotentials (SMCPP) was applied, along with the Adiabatic Nuclei Rotation (ANR) approximation, to study rotational excitations of XH_4 (X: C, Si, Ge, Sn, Pb), XH_3 (X: N, P, As, Sb), CX_4 (X: F, Cl), SiX_4 (X: Cl, Br, I), CClF_3 and CCl_3F by electron impact (7.5 to 30 eV). For CH_4 , SiH_4 and NH_3 , our rotationally resolved cross sections showed good agreement with previously reported results. (Methane is the only polyatomic system with available rotationally resolved experimental data. The agreement was encouraging.) For the other molecules, this is the first effort of rotational resolution of the collisions. Comparison between rotationally summed and unresolved (elastic) cross sections showed the expected good agreement. It was found that three aspects play relevant roles in determining the magnitude of rotationally inelastic cross sections: (i) the sphericity of the e^- -target interaction potential (in the case of T_d molecules); (ii) permanent dipole moments (in the case of C_{3v} molecules); (iii) the presence of heavy atoms (in general). The magnitude of rotationally inelastic cross sections is relevant for technological purposes since it gives an idea of how fast the systems would get rotationally hot in discharge environments. For targets presenting permanent dipole moments, the first Born approximation (FBA) was used along with the SMCPP to improve the quality of the cross sections near the forward scattering direction.

*Este trabalho é dedicado aos meus pais,
Chico e Dilupe,
incentivadores e sustentadores incondicionais desta escolha.*

Agradecimentos

Registro, neste canto, meus sinceros *obrigados* àqueles que, de um ou outro modo, fizeram-se merecedores. Em especial, agradeço

- ao Prof. Marco Aurélio, orientador, amigo e incentivador. Exemplar respeitador de opiniões alheias, partam elas de quem saiba mais ou menos do que ele próprio;
- à Alexandra, “co-orientadora” dos tempos de ignorância profunda;
- ao Xará Bettega, parceiro do meu primeiro artigo na Física;
- aos demais professores e colegas, Guima, Bresca, Fernando, Euclimar, Claudião, Roberto, David, Jorge, Silvério, Cláudia, Oliveira, ..., do Grupo de Física Atômica e Molecular;
- à Letícia, pelos bons últimos tempos (e pelos próximos...);
- ao Bola e ao Ângelo, porque é sempre bom lembrar deles;
- a todos os meus queridos e queridas. Muito especialmente, beijos para Dudu e Eneida, e para as queridíssimas da Casa Amarela;
- ao CNPq, afinal de contas, pela grana.

“E – e não se esquecer que a estrutura do átomo não é vista, mas sabe-se dela. Sei de muita coisa que não vi. E vós também. Não se pode dar uma prova da existência do que é mais verdadeiro, o jeito é acreditar. Acreditar chorando.”

(Clarice Lispector. Extraído de *A Hora da Estrela*.)

Em meio a tantas e penosas dúvidas, tentado pela grana, judiado por bolsas, prazos e afins,

atropelado na corrida das publicações e desmotivado por toda essa merda,

resiste o gosto de visitar, mentalmente, nosso mundo inalcançável aos sentidos. Sem cores ou formas, é menor que o mais ínfimo ponto do outro mundo, o observável. Nessas visitas, cumprimos a trilha da crença em nossos meios e ferramentas. Seguimos à guia da matemática (infalível), mas limitados por movediças simplificações. Pretendemos interpretar os esplêndidos fenômenos que ali têm lugar. Renovamos assim nossa fé e a ilusão de poder compreender o pequenino mundo; já ansiando, portanto, tornar a visitá-lo.

Índice

Índice	i
Índice de Figuras	v
Índice de Tabelas	vii
1. Introdução	1
2. Aspectos de Espalhamento Elétron-Molécula	3
2.1 A Hamiltoniana de Espalhamento	3
2.2 A Equação de Lippmann-Schwinger	5
3. O Método Multicanal de Schwinger com	
Pseudopotenciais (SMCPP)	8
3.1 O Método Multicanal de Schwinger (SMC)	8
3.2 A Utilização de Pseudopotenciais <i>Norm-Conserving</i>	9
4. A Aproximação de Rotação adiabática dos Núcleos	12
4.1 Expressão para a Amplitude de Espalhamento	
Rotacionalmente Inelástica	12
4.1.1 Validade da Aproximação	15
5. Teoria de Momento Angular Aplicada ao Espalhamento	
Elétron-Molécula	18
5.1 Transformação das Autofunções dos Operadores de Momento Angular	
Frente a Rotações do Sistema de Coordenadas	19
5.1.1 Operadores de Rotação	19
5.1.2 Transformação das Autofunções dos Operadores de Momento Angular	21

5.1.3	rotações Eulerianas	22
5.1.4	Matrizes de Wigner	24
5.2	As Matrizes de Wigner como Autofunções dos Operadores de Momento Angular	26
5.3	A Hamiltoniana Rotacional	32
5.3.1	Piões Simétricos	33
5.3.2	Piões Esféricos	35
6.	Seções de Choque Rotacionais para Colisões Elétron-Molécula	38
6.1	Seções de Choque para Piões Esféricos	40
6.2	Seções de Choque para Piões Simétricos	41
6.2.1	Moléculas com Momentos de Dipolo Permanentes	41
6.3	Relação entre as Seções de Choque Elástica e Rotacionalmente Somada	45
7.	Resultados: Seções de Choque Rotacionais para Piões Esféricos – Moléculas do Grupo de Simetria T_d	47
7.1	CH_4 , SiH_4 , GeH_4 , SnH_4 e PbH_4	47
7.2	CF_4 , CCl_4 , $SiCl_4$, $SiBr_4$ e SiI_4	62
8.	Resultados: Seções de Choque Rotacionais para Piões Simétricos – Moléculas do Grupo de Simetria C_{3v}	82
8.1	NH_3 , PH_3 , AsH_3 e SbH_3	82
8.2	$CClF_3$ e CCl_3F	104
9.	Conclusões	117
10.	Apêndice A: Métodos Variacionais Aplicados ao Espalhamento Multicanal de Elétrons por Moléculas Poliatômicas	119
A.1	O Método de Kohn Complexo (CKM)	119

A.1.1	Condição Severa de Ortogonalidade	127
A.2	O Método Multicanal de Schwinger (SMC)	129
A.2.1	A Função Tentativa de Espalhamento no Limite Assintótico	138
A.3	Discussão	139
11.	Apêndice B: Propriedades Importantes das Matrizes de Wigner	141
B.1	Matrizes Simplificadas de Wigner	141
B.1.1	Propriedades de Simetria	141
B.1.2	Relações com Polinômios de Legendre e Harmônicos Esféricos	141
B.1.3	Relação de Recorrência	142
B.1.4	Ortogonalidade	142
B.1.5	Fórmula Explícita	142
B.2	Matrizes de Wigner	143
B.2.1	Propriedades de Simetria	143
B.2.2	Relações com Harmônicos Esféricos	143
B.2.3	Relações de Ortogonalidade	143
12.	Apêndice C: A Aproximação do Primeiro Termo de Born	
	Aplicada ao Espalhamento Elétron Molécula	144
C.1	O PTB no Espalhamento Elástico	144
C.1.1	Divergência da Seção de Choque Elástica para Molécula com Momentos de Dipolo Permanentes	145
C.2	Regras de Seleção para Excitações Rotacionais de Alvos Poliatômicos pelo Impacto de Elétrons	146
C.2.1	Moléculas do Grupo de Simetria C_{3v}	148
	Potencial do Momento de Dipolo	149
C.2.2	Moléculas do Grupo de Simetria T_d	149

C.3 Comentário a Respeito da Distribuição Angular da Seção de Choque Rotacional	150
13. Bibliografia	154

Índice de Figuras

Figura 5.1	23
Figura 6.1	39
Figura 7.1	51
Figura 7.2	52
Figura 7.3	53
Figura 7.4	54
Figura 7.5	55
Figura 7.6	56
Figura 7.7	57
Figura 7.8	58
Figura 7.9	59
Figura 7.10	65
Figura 7.11	66
Figura 7.12	67
Figura 7.13	68
Figura 7.14	69
Figura 7.15	70
Figura 7.16	71
Figura 7.17	72
Figura 7.18	73
Figura 7.19	74
Figura 7.20	75

Figura 7.21	76
Figura 7.22	77
Figura 7.23	78
Figura 7.24	79
Figura 8.1	91
Figura 8.2	92
Figura 8.3	93
Figura 8.4	94
Figura 8.5	95
Figura 8.6	96
Figura 8.7	97
Figura 8.8	98
Figura 8.9	99
Figura 8.10	100
Figura 8.11	101
Figura 8.12	109
Figura 8.13	110
Figura 8.14	111
Figura 8.15	112
Figura 8.16	113
Figura 8.17	114
Figura 8.18	115
Figura C.1	153

Índice de Tabelas

Tabela 5.1	34
Tabela 5.2	37
Tabela 6.1	44
Tabela 7.1	60
Tabela 7.2	61
Tabela 7.3	80
Tabela 7.4	81
Tabela 8.1	84
Tabela 8.2	102
Tabela 8.3	103
Tabela 8.4	104
Tabela 8.5	104
Tabela 8.6	105
Tabela 8.7	106
Tabela 8.8	116
Tabela 8.9	116

Capítulo 1

Introdução

A aplicação de plasmas frios em processos industriais cresceu incrivelmente nos últimos anos, tendo sido alvo de investimentos vultosos [1]. Apesar disso, a base do conhecimento industrial é essencialmente empírica, clamando pelo desenvolvimento, teórico e experimental, da física dos processos de colisão, característicos desses ambientes de descarga. Nesse contexto, aumenta o interesse por seções de choque de excitações de moléculas poliatômicas pelo impacto de elétrons, pois estas constituem informações valiosas à modelagem de plasmas frios.

A obtenção de seções de choque *ab initio* envolve a eficiente descrição do alvo molecular, além do espalhamento propriamente dito. Assim, na medida em que cresce o número de elétrons do centro espalhador, aumentam as dificuldades, muitas vezes proibitivas, de ordem computacional. Para contornar esse obstáculo, o Método Multicanal de Schwinger (SMC), adequado ao estudo do espalhamento multicanal, tem sido combinado com o uso de pseudopotenciais, os quais substituem os elétrons de caroço do alvo, implicando substancial redução do esforço computacional.

Os cálculos até hoje realizados para alvos pesados foram obtidos na aproximação estático-troca (ET), constituindo o passo primordial para aplicações mais sofisticadas do método, nas quais polarização e excitações eletrônicas serão consideradas. No entanto, amplitudes elásticas de espalhamento permitem a contabilização de seções de choque rotacionalmente inelásticas, por meio da aproximação de rotação adiabática dos núcleos (ANR). Excitações rotacionais são

relevantes na física dos plasmas frios [2], bem como no desenvolvimento de *lasers*, e nos estudos do meio interestelar e de ionosferas, inclusive a terrestre [2, 3]. A literatura disponível, contudo, é extremamente pobre em seções de choque rotacionais, sejam elas teóricas ou experimentais. Cálculos teóricos esbarram nas limitações anteriormente expostas, enquanto experimentalistas deparam-se com problemas de capacidade de resolução de seus dispositivos: níveis rotacionais de moléculas poliatômicas são muito próximos, exibindo separações tipicamente da ordem de $10^{-4} - 10^{-6}$ eV.

Este trabalho constitui a primeira estimativa de seções de choque rotacionais para algumas moléculas poliatômicas correntemente utilizadas em plasmas frios, podendo encorajar grupos experimentais a desenvolver as técnicas de medida. Por outro lado, pretende sistematizar a abordagem teórica dessas excitações, reunindo um método para estudo do espalhamento multi-canal (SMCPP), um meio simples para sua extensão a cálculos rotacionais (aproximação ANR) e a teoria quântica de momento angular pertinente à obtenção de auto-estados rotacionais, e à correta descrição da orientação molecular. Embora a literatura disponha de todo o formalismo das rotações, este envolve uma série de convenções arbitrárias, levando a diversas formulações equivalentes que, freqüentemente, geram confusões. Mais ainda, o ferramental matemático envolvido vale-se de notação intrinsecamente carregada, propiciando equívocos sutis, embora relevantes, muitas vezes de natureza tipográfica. Assim sendo, a apresentação do método ambicionará ser concisa, explicitando de maneira clara e inequívoca as convenções adotadas e, principalmente, procurando situar a teoria de momento angular no âmbito do problema de espalhamento rotacionalmente inelástico.

Capítulo 2

Aspectos do Espalhamento Elétron-Molécula

Este Capítulo abordará de maneira breve o problema do espalhamento multicanal de elétrons por moléculas poliatômicas neutras, sem pretender um tratamento completo ou aprofundado ¹. A intenção é situar o leitor, apresentando as equações básicas e introduzindo a nomenclatura e a notação convencionadas. Em todo o trabalho, serão adotadas unidades atômicas.

2.1 A Hamiltoniana de Espalhamento

Consideremos a situação em que um elétron incide, ao longo de uma direção \vec{k}_i , sobre uma molécula de camada fechada com M núcleos e N elétrons. Se denominarmos V o potencial de interação entre a partícula e o alvo, teremos:

$$H_{N+1} = T_{N+1} + H_N + V \quad (2.1)$$

Na hamiltoniana acima, T_{N+1} é o operador de energia cinética do elétron incidente, e H_N , a hamiltoniana eletrônica do alvo, no nível da aproximação de Born-Oppenheimer (núcleos fixos) ²:

¹Melhores abordagens podem ser encontradas nas Refs. [4, 5]. Para um estudo inicial, são recomendadas as Refs. [4, 6, 7].

²A rigor, a hamiltoniana do alvo contém toda a física da molécula, $H'_N = H_N + H_{rotacional} + H_{vibracional}$, podendo ainda incluir qualquer outro termo que exprima o grau de aproximação utilizado. No presente trabalho, empregaremos apenas o termo eletrônico, tratando as rotações adiabaticamente (ver Cap. 4).

$$H_N = \sum_{i=1}^N \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} \right\} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.2)$$

O potencial tem a expressão

$$V = \sum_{A=1}^M \frac{-Z_A}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{R}_A|} + \sum_{j=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_j|} \quad (2.3)$$

Na colisão, variados fenômenos poderão ocorrer, tais como:

a) *Espalhamento elástico*, no qual o alvo não tem qualquer de suas variáveis internas alteradas, mantendo-se no estado inicial. Sempre é possível, entretanto, a ocorrência de *troca*, processo no qual o elétron incidente passa a ocupar um orbital ligado, liberando um dos N elétrons do alvo para o orbital de espalhamento;

b) *Espalhamento Inelástico*, em que o choque induz a alguma mudança no estado físico da molécula (excitação eletrônica, rotacional, vibracional etc.);

c) *Polarização do alvo*;

d) *Ionização do alvo*.

Cada um dos possíveis modos de desdobramento do sistema é denominado *canal*. A conservação de energia, aplicada ao espalhamento, impõe

$$E = \frac{k_\Gamma^2}{2} + \varepsilon_\Gamma = \frac{k_{\Gamma'}^2}{2} + \varepsilon_{\Gamma'} \quad (2.4)$$

Na equação acima, ε_Γ ($\varepsilon_{\Gamma'}$) é a energia do estado inicial (final) do alvo,

$$H_N |\Phi_\Gamma\rangle = \varepsilon_\Gamma |\Phi_\Gamma\rangle \quad (2.5)$$

enquanto k_Γ ($k_{\Gamma'}$), o módulo do vetor de onda inicial (final) do elétron incidente. Os canais energeticamente acessíveis são ditos *abertos*, ao passo que os não permitidos pela Eq. 2.4, *fechados*.

A solução do problema consiste na obtenção das autofunções do operador H_{N+1} ³:

$$H_{N+1}\Psi_{\vec{k}_\Gamma}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}) = E\Psi_{\vec{k}_\Gamma}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}) \quad (2.6)$$

As autofunções de espalhamento devem ainda satisfazer a condição assintótica

$$\Psi_{\vec{k}_\Gamma}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}) \xrightarrow{r_{N+1} \rightarrow \infty} S_\Gamma + \sum_{\Gamma'}^{\text{abertos}} f_{\Gamma, \Gamma'} \Phi_\Gamma \otimes \frac{\exp(i k_\Gamma r_{N+1})}{r_{N+1}} \quad (2.7)$$

onde S_Γ é uma solução do problema sem interação,

$$S_\Gamma \equiv \Phi_\Gamma \otimes \exp(i \vec{k}_\Gamma \cdot \vec{r}_{N+1}) \quad (2.8)$$

A *amplitude de espalhamento*, $f_{\Gamma, \Gamma'}$, modula a onda esférica associada ao canal Γ' , estando diretamente relacionada à seção de choque do processo:

$$\frac{d\sigma^{\Gamma \rightarrow \Gamma'}}{d\Omega}(\vec{k}_\Gamma, \vec{k}_{\Gamma'}) = \frac{k_{\Gamma'}}{k_\Gamma} |f_{\Gamma, \Gamma'}(\vec{k}_\Gamma, \vec{k}_{\Gamma'})|^2 \quad (2.9)$$

2.2 A Equação de Lippmann-Schwinger

A hamiltoniana definida na Eq. 2.1 pode ser reescrita na forma

$$H_{N+1} = H_0 + V \quad (2.10)$$

$$H_0 = T_{N+1} + H_N \quad (2.11)$$

com

$$H_0 |S_\Gamma\rangle = \left(\epsilon_\Gamma + \frac{k_\Gamma^2}{2} \right) |S_\Gamma\rangle \quad (2.12)$$

³As auto-energias ($0 \leq E \leq \infty$) são dadas pelas condições iniciais do problema: energia incidente e estado original do alvo.

A solução geral da equação de Schrödinger de espalhamento (Eq. 2.6) consistirá da solução da equação homogênea associada (S_m), somada a uma solução particular. Esta pode ser obtida pelo método da função de Green,

$$|\Psi_\Gamma^{(\pm)}\rangle_P = G_0^{(\pm)} V |\Psi_\Gamma^{(\pm)}\rangle_P \quad (2.13)$$

onde o superíndice (\pm) diz respeito à condição de contorno adotada: $(+)$ relaciona-se a uma onda esférica divergente no limite assintótico, estando em acordo com a realidade física. Já $(-)$, na qual a onda esférica é convergente, denota uma solução que, embora não física, tem valor formal [4].

O operador de Green associado a H_0 pode ser formalmente expresso como

$$G_0^{(\pm)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{E - H_0 \pm i\epsilon} \quad (2.14)$$

O espaço no qual a hamiltoniana livre, H_0 , está definida é dado pela soma direta dos espaços expandidos pelos auto-estados do alvo, Φ_Γ ⁴, e do elétron incidente, $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_{N+1})$:

$$\begin{aligned} \mathbf{1}_{H_0} &= \mathbf{1}_N \otimes \mathbf{1}_{\vec{k}} = \\ &= \sum_{\Gamma} \int d^3k |\Phi_\Gamma \vec{k}\rangle \langle \vec{k} \Phi_\Gamma| \end{aligned} \quad (2.15)$$

A função de Green será dada, portanto, pelas Eqs. 2.14 e 2.15:

$$G_0^{(\pm)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \sum_{\Gamma} \int d^3k \frac{|\Phi_\Gamma \vec{k}\rangle \langle \vec{k} \Phi_\Gamma|}{E - \epsilon_\Gamma - \frac{k^2}{2} \pm i\epsilon} \quad (2.16)$$

Utilizando a Eq. 2.4, teremos:

$$G_0^{(\pm)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \sum_{\Gamma} \int d^3k \frac{|\Phi_\Gamma \vec{k}\rangle \langle \vec{k} \Phi_\Gamma|}{\frac{k_\Gamma^2}{2} - \frac{k^2}{2} \pm i\epsilon} \quad (2.17)$$

⁴Não só os auto-estados ligados, mas também os do contínuo.

A função de onda de espalhamento poderá ser obtida pela equação integral

$$|\Psi_{\Gamma}^{(\pm)}\rangle = |S_{\Gamma}\rangle + G_0^{(\pm)}V|\Psi_{\Gamma}^{(\pm)}\rangle \quad (2.18)$$

denominada *equação de Lippmann-Schwinger*, que é equivalente à equação de Schrödinger (2.6) com uma das condições de contorno incluída.

Capítulo 3

O Método Multicanal de Schwinger com Pseudopotenciais (SMCPP)

O Método Multicanal de Schwinger (SMC) e o Método de Kohn Complexo (CKM) são as ferramentas disponíveis mais poderosas para descrição do espalhamento de elétrons por moléculas poliatômicas. Sua apresentação conjunta foi tema do Exame de Qualificação para o Mestrado, estando disponível no Apêndice A. O CKM não faz parte do presente trabalho, sendo sua leitura perfeitamente dispensável. No entanto, a compreensão de ambos os métodos é útil para ilustração das dificuldades inerentes ao estudo do processo de espalhamento. Nas duas próximas Seções, serão apresentadas as principais características do SMC e da utilização de pseudopotenciais *norm-conserving*.

3.1 O Método Multicanal de Schwinger (SMC)

O SMC é um método variacional destinado ao estudo do espalhamento de elétrons de baixa energia (de 0 a ~ 40 eV) por moléculas de geometria arbitrária. Sua expressão para a amplitude de espalhamento tem a forma

$$[f_{m,n}] = -\frac{1}{2\pi} \frac{\langle S_m | V | \Psi_n^{(+)} \rangle \langle \Psi_m^{(-)} | V | S_n \rangle}{\langle \Psi_m^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_n^{(+)} \rangle} \quad (3.1)$$

com

$$A^{(+)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(+)}V + \frac{1}{(N+1)} \left[\hat{H} - \frac{(N+1)}{2}(\hat{H}P + P\hat{H}) \right] \quad (3.2)$$

Na equação acima, $\hat{H} = (E - H_{N+1})$, P é o operador de projeção sobre o espaço de canais abertos do alvo, e $G_P^{(+)}$, a função de Green projetada. As principais características desse funcional são:

(i). A função de Green projetada contém apenas os canais energeticamente acessíveis, sendo implementável computacionalmente. Apesar disso, o funcional dispõe de toda a informação física concernente aos canais fechados (ver Seção A.2 do Apêndice A).

(ii). A condição de contorno de espalhamento (Eq. 2.7) é incluída via função de Green, desobrigando a função de onda a apresentar comportamento assintótico correto.

(iii). A função de onda de espalhamento sempre aparece multiplicada pelo potencial, só havendo necessidade de descrevê-la precisamente na região de interação.

As duas últimas características implicam a principal propriedade do método, qual seja a possibilidade de expansão da função de onda de espalhamento numa base de funções L^2 ¹ (no caso de alvos poliatômicos, Gaussianas Cartesianas constituem a escolha natural).

3.2 A Utilização de Pseudopotenciais *Norm-Conserving*

A versão mais recente do SMC emprega o uso de pseudopotenciais *norm conserving*, sendo denominada SMCPP. Essa combinação tem se mostrado eficiente para estudar o espalhamento de elétrons por alvos com considerável número de elétrons (ver, por exemplo, as Refs. [26, 27, 29]). A vantagem do emprego dos pseudopotenciais (PP) reside na diminuição do esforço

¹A demonstração do CKM (Seção A.1 do Apêndice A) revela que integrais envolvendo a parte assintótica da função de onda, não quadraticamente integrável, demandam considerável esforço computacional.

computacional. No SMC, há um grande número de integrais de dois elétrons envolvendo três Gaussianas e uma onda livre,

$$\langle \alpha\beta | V | \gamma \vec{k} \rangle = \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \alpha(\vec{r}_1) \beta(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \gamma(\vec{r}_2) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_2} \quad (3.3)$$

as quais necessitam ser calculadas para várias direções e magnitudes do vetor de onda \vec{k} , e para todas as combinações possíveis das funções α, β, γ . Os pseudopotenciais substituem os elétrons de caroço, fazendo com que apenas os de valência sejam descritos por métodos de muitos corpos (no presente caso, o de Hartree-Fock). A redução do número de elétrons descritos possibilita a utilização de bases menores, além de diminuir o número de integrais do tipo 3.3. Quando há elétrons de caroço envolvidos, procedemos à avaliação de integrais de um elétron combinado com o pseudopotencial,

$$\langle \alpha | V^{PP} | \vec{k} \rangle = \int d^3 r \alpha(\vec{r}) V^{PP} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (3.4)$$

Vale perceber que, para N funções de base, teremos N^3 integrais do tipo 3.3, e apenas N do tipo 3.4, implicando sensível redução da demanda computacional. Há, entretanto, outra vantagem, talvez ainda mais relevante, relacionada aos pseudopotenciais *norm-conserving*: o fato de originarem pseudofunções de onda suaves (sem nós), as quais podem ser bem representadas por poucas funções de base (a descrição de nós requer, em geral, grande número de Gaussianas). A combinação desses aspectos leva a drástica redução do tempo de processamento.

Os pseudopotenciais *norm conserving* foram introduzidos por Hamann, Schlüter e Chiang [24]², e apresentam três propriedades fundamentais:

1) A pseudo auto-energia concorda com a real para uma configuração atômica escolhida.

²Também são recomendadas para estudo as Refs. [25, 26, 71, 72].

2) A pseudofunção de onda concorda com a real a partir de um determinado raio de caroço (r_c), tipicamente escolhido como 0,5 a 1,0 vez o raio do pico mais externo da parte radial da função de onda real.

3) A integral de 0 a r da pseudodensidade de carga e da densidade de carga real concordam para $r > r_c$.

A última propriedade implica a concordância entre as derivadas logarítmicas, bem como entre as primeiras derivadas, das funções de onda (pseudo e real).

O SMC utiliza, conforme afirmação anterior, Gaussianas Cartesianas como funções de base para a aproximação Hartree-Fock. O desenvolvimento do SMCPP, por outro lado, adotou os pseudopotenciais BHS [25],³ obtidos na aproximação LDA. Desse modo, a literatura não dispunha de bases de Gaussianas apropriadas aos pseudopotenciais, tendo sido necessária a adoção do seguinte esquema para adaptação ao método Hartree-Fock. As funções de onda (LDA) do átomo, $u_l(r)$, são obtidas numa rede de pontos. A seguir, funções tentativa radiais são construídas a partir de Gaussianas Cartesianas,

$$\tilde{u}_l(r) = \sum_i D_i r^l \exp(-\gamma_i r^2) \quad (3.5)$$

sendo realizados ajustes variacionais entre $u_l(r)$ e $\tilde{u}_l(r)$, como descrito na Ref. [28], nos quais são determinados os coeficientes D_i e os expoentes γ_i . Os resultados deste trabalho foram obtidos com Gaussianas geradas dessa forma.

³Os PP BHS levam em conta efeitos relativísticos, importantes em alguns átomos pesados.

Capítulo 4

A Aproximação de Rotação Adiabática dos Núcleos

Amplitudes de espalhamento obtidas através do SMCPP podem ser aplicadas a cálculos de seções de choque rotacionalmente inelásticas, por meio da aproximação de rotação adiabática dos núcleos (ANR). Esse procedimento, embora simples, leva a bons resultados sempre que sua aplicação é viável, constituindo-se, por isso, no meio mais largamente empregado para obtenção de seções de choque rotacionais de alvos poliatômicos.

4.1 Expressão para a Amplitude de Espalhamento Rotacionalmente Inelástica

A hamiltoniana de espalhamento (Eq. 2.1) pode ser modificada, de modo a incluir a possibilidade de rotação do alvo ¹ :

$$H'_{N+1} = T_{N+1} + H_N + V + H_{rot} \quad (4.1)$$

A hamiltoniana rotacional, assim como suas autofunções e energias, serão abordadas em detalhe no Cap. 5. Por hora, basta estabelecer

¹A aplicação da aproximação adiabática não se restringe às rotações. Qualquer grau de liberdade interno do alvo pode ser tratado adiabaticamente. Para lidar com vibrações, por exemplo, basta substituir H_{rot} por H_{lib} , bem como os respectivos auto-estados e energias, e proceder em analogia à demonstração do caso rotacional.

$$H_{rot} \Psi_{\Gamma}(\Omega) = \varepsilon_{rot} \Psi_{\Gamma}(\Omega) \quad (4.2)$$

onde Γ denota um conjunto completo de observáveis associados à descrição de rotações, e Ω representa um conjunto de variáveis suficientes para determinar a orientação de um sistema de referência fixo na molécula em relação a outro, fixo no espaço.

Em geral, o potencial de interação depende da orientação molecular,

$$V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}; \Omega) \quad (4.3)$$

acoplando as variáveis rotacionais e eletrônicas. Vamos redefinir a hamiltoniana não perturbada,

$$H'_0 = T_{N+1} + H_N + H_{rot} \quad (4.4)$$

cujas soluções passam a ser:

$$S_{m,\Gamma} \equiv \Psi_{\Gamma} \otimes S_m = \Psi_{\Gamma} \otimes \Phi_m \otimes \exp(i \vec{k}_m \cdot \vec{r}_{N+1}) \quad (4.5)$$

Denotando por $\psi_{m,\Gamma}^{(+)}$ a função de onda de espalhamento, poderemos, em analogia à Eq. 2.7, escrever:

$$\psi_{m,\Gamma}^{(+)} \xrightarrow{r_{N+1} \rightarrow \infty} S_{m,\Gamma} + \sum_{n,\Gamma'}^{abertos} f_{m,n}^{\Gamma,\Gamma'} \Psi_{\Gamma'} \otimes \Phi_n \otimes \frac{\exp(i k_{n,\Gamma'} r_{N+1})}{r_{N+1}} \quad (4.6)$$

com amplitudes de espalhamento formalmente expressas por

$$f_{m,n}^{\Gamma,\Gamma'} = -\frac{1}{2\pi} \langle S_{m,\Gamma'} | V | \psi_{n,\Gamma}^{(+)} \rangle \quad (4.7)$$

No presente trabalho, os canais eletrônicos são tratados na aproximação estático-troca (ET), de modo que

$$\psi_{m,\Gamma}^{ET} \xrightarrow{r_{N+1} \rightarrow \infty} S_{m,\Gamma} + \Phi_m \otimes \sum_{\Gamma'}^{abertos} f^{\Gamma \rightarrow \Gamma'} \Psi_{\Gamma'} \otimes \frac{\exp(i k_{\Gamma'} r_{N+1})}{r_{N+1}} \quad (4.8)$$

com

$$f^{\Gamma \rightarrow \Gamma'} = -\frac{1}{2\pi} \langle S_{m,\Gamma'} | V | \psi_{m,\Gamma}^{ET} \rangle \quad (4.9)$$

Vamos considerar agora a hipótese de que a orientação da molécula se mantenha essencialmente constante enquanto o elétron atravessa a região de interação. Em outras palavras, vamos assumir que o período da excitação rotacional do alvo seja muito maior que o tempo dispendido pelo elétron para ultrapassar a região na qual o potencial se faz efetivo. Nessa condição, não mais haverá acoplamento das variáveis $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}$ com Ω , valendo:

$$|\psi_{m,\Gamma}^{ET}\rangle = |\psi_m^{ET}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1})\rangle \otimes |\Psi_\Gamma(\Omega)\rangle \equiv |\psi_m^{ET} \Psi_\Gamma\rangle \quad (4.10)$$

onde $|\psi_m^{ET}\rangle$ é uma solução de H_{N+1} (Eq. 2.1) na aproximação ET. Das Eqs. 4.9 e 4.10, teremos:

$$f^{\Gamma \rightarrow \Gamma'} = -\frac{1}{2\pi} \langle S_{m,\Gamma'} | V | \psi_m^{ET} \Psi_\Gamma \rangle \quad (4.11)$$

Substituindo a Eq. 4.5, chegaremos a:

$$f^{\Gamma \rightarrow \Gamma'} = \langle \Psi_{\Gamma'} | \otimes -\frac{1}{2\pi} \langle S_m | V | \psi_m^{ET} \rangle \otimes | \Psi_\Gamma \rangle \quad (4.12)$$

Reconhecendo a amplitude elástica (ET),

$$f^{ET} = -\frac{1}{2\pi} \langle S_m | V | \psi_m^{ET} \rangle \quad (4.13)$$

na Eq. 4.12, obteremos a expressão adiabática para a amplitude de espalhamento da excitação rotacional $\Gamma \rightarrow \Gamma'$:

$$f^{\Gamma \rightarrow \Gamma'} = \langle \Psi_{\Gamma'} | f^{ET} | \Psi_\Gamma \rangle \quad (4.14)$$

ou

$$f^{\Gamma \rightarrow \Gamma'} = \int d\Omega \Psi_{\Gamma'}^*(\Omega) f^{ET}(\vec{k}_i, \vec{k}_f; \Omega) \Psi_\Gamma(\Omega) \quad (4.15)$$

4.1.1 Validade da Aproximação

O argumento, apresentado na Seção anterior, de que o período da excitação rotacional do alvo deva ser muito maior que o intervalo de permanência do elétron na região de interação, pode ser expresso matematicamente:

$$\frac{\tau_{ele}}{\tau_{rot}} \ll 1 \quad (4.16)$$

O período da excitação rotacional pode ser estimado pelo princípio de incerteza,

$$\tau_{rot} \simeq \frac{1}{\Delta\varepsilon_{rot}} \quad (4.17)$$

enquanto

$$\tau_{ele} \simeq \frac{R_{efe}}{k} \quad (4.18)$$

onde R_{efe} é o alcance efetivo do potencial e $k = \frac{1}{2}(|\vec{k}_i| + |\vec{k}_f|)$, o vetor de onda médio do elétron.

A condição de validade da aproximação poderá, portanto, ser expressa na forma

$$\frac{R_{efe} \Delta\varepsilon_{rot}}{k} \ll 1 \quad (4.19)$$

Para demonstrar a legitimidade da aproximação ANR no presente estudo, vamos imaginar uma situação hipotética, na qual as condições mais restritivas estejam reunidas. Para tanto, consideremos as três variáveis da Eq. 4.19:

a) *Separação entre os níveis de energia:* Alvos poliatômicos, em virtude dos grandes momentos de inércia, apresentam estados rotacionais muito próximos. Assim, mesmo para NH_3 - molécula mais leve dentre as estudadas, apresentando, portanto, níveis mais separados - encontramos ²

²Ver Tabs. 5.1 e 5.2.

$$\Delta\varepsilon_{rot} \sim 10^{-4}ua \quad (4.20)$$

b) *Vetor de onda médio*: De acordo com o argumento apresentado acima,

$$|\vec{k}_\Gamma| \cong |\vec{k}_{\Gamma'}| \cong k \quad (4.21)$$

A situação restritiva para aplicabilidade da expressão adiabática (Eq. 4.15) é o limite de elétrons muito lentos. A menor energia incidente considerada no estudo foi $E_{inc} = 7,5$ eV, de forma que

$$k \sim 10^0ua \quad (4.22)$$

c) *Alcance do potencial*: O potencial de mais longo alcance, uma vez que nos restringimos a alvos neutros, é o do momento de dipolo. De fato, serão apresentadas seções de choque rotacionais de diferentes moléculas com momentos de dipolo permanentes, dentre as quais encontramos, no máximo, $D \sim 0,6$ ua (Tab. 6.1). Para estimar R_{efe} , vamos seguir a sugestão da Ref. [23] e nos basear na distância clássica de maior aproximação, R_0 :

$$E_{inc} = \frac{D}{R_0^2} \implies R_0 = \sqrt{\frac{D}{E_{inc}}} \quad (4.23)$$

Para $E_{inc} = 7,5$ eV, e estipulando $R_{efe} \equiv 10 R_0$, encontraremos ³:

$$R_{efe} \sim 10^1 a_0 \quad (4.24)$$

Das Eqs. 4.19, 4.20, 4.22 e 4.24, teremos:

$$\frac{R_{efe} \Delta\varepsilon_{rot}}{k} \sim 10^{-3} \ll 1 \quad (4.25)$$

³De fato, na Ref. [2], é encontrada a afirmação de que o alcance tem a ordem de grandeza aqui inferida.

Devemos concluir que a aproximação adiabática é perfeitamente aplicável nas condições do estudo realizado. É importante observar, porém, que a ocorrência de ressonância no processo de espalhamento pode reter o elétron por algum tempo na região de interação, restringindo ou mesmo impossibilitando a utilização dessa aproximação. Contudo, o estudo das seções de choque integrais das moléculas tratadas aqui [30, 40, 42] não acusou a existência de ressonâncias em qualquer das energias consideradas para cálculos rotacionais.

Capítulo 5

Teoria de Momento Angular Aplicada ao Espalhamento Elétron-Molécula

Até o momento, dispomos de um meio eficiente para obtenção de amplitudes elásticas de espalhamento, o SMCPP, e de uma expressão adiabática simples, capaz de nos conduzir prontamente a seções de choque rotacionalmente inelásticas. Há, entretanto, dois passos mais a cumprir antes de estarmos aptos a fazer uso da Eq. 4.15. Preliminarmente, é preciso conhecer as autofunções rotacionais dos alvos poliatômicos considerados no trabalho, sendo ainda necessário transformar a expressão de f^{ET} , originalmente obtida no referencial fixo na molécula, para o referencial fixo no laboratório ¹.

Como será mostrado, ambos relacionam-se às matrizes de rotação, D_{KM}^J , não havendo maiores dificuldades a superar. No entanto, o estudo dessas matrizes, bem como a sua definição, demanda o arbítrio de algumas convenções, como, por exemplo, o sentido de uma rotação positiva. Dependendo das escolhas realizadas, poderemos chegar a diferentes expressões para os auto-estados rotacionais e para as amplitudes transformadas. No que concerne às matrizes D_{KM}^J , todo o desenvolvimento a seguir será fiel às convenções de Rose [8]. A transformação BF \rightarrow LF, entretanto, seguirá a proposição das Refs. [30, 34, 40, 42], ponto este a ser detalhado no momento conveniente.

¹O sistema de referência fixo no laboratório será denominado LF (*lab-frame*), enquanto o fixo na molécula, BF (*body-frame*).

5.1 Transformação das Autofunções dos Operadores de Momento Angular Frente a Rotações do Sistema de Coordenadas

5.1.1 Operadores de Rotação

Consideremos dois referenciais $Oxyz$ e $Ox'y'z'$, que, num primeiro instante, têm origens e eixos coincidentes. Promovamos então uma rotação infinitesimal ² $\delta\phi$ do segundo, em torno da direção genérica \hat{n} . Teremos, portanto, dois sistemas com origens comuns, mas com eixos não mais coincidentes. Uma partícula de coordenadas $\vec{r} \equiv (x, y, z)$ em $Oxyz$ terá, em $Ox'y'z'$, coordenadas

$$\vec{r}' = \vec{r} - \delta\phi \hat{n} \times \vec{r} \quad (5.1)$$

A correspondente transformação da função de onda da partícula será:

$$R_{\hat{n}}^{\delta\phi} \psi(\vec{r}) \equiv \psi(\vec{r} - \delta\phi \hat{n} \times \vec{r}) = (1 - \delta\phi \hat{n} \times \vec{r} \cdot \nabla) \psi(\vec{r}) \quad (5.2)$$

Utilizando a propriedade do produto misto,

$$\hat{n} \times \vec{r} \cdot \nabla = \hat{n} \cdot \vec{r} \times \nabla$$

e a definição do operador de momento angular,

$$\vec{J} = -i \vec{r} \times \nabla \quad (5.3)$$

chegaremos a

$$R_{\hat{n}}^{\delta\phi} \psi(\vec{r}) = (1 - i \delta\phi \hat{n} \cdot \vec{J}) \psi(\vec{r}) \quad (5.4)$$

²Será convencionado que rotações positivas ocorrem no sentido anti-horário, enquanto as negativas, no horário.

5.1 Transformação das Autofunções dos Operadores de Momento Angular Frente a Rotações do Sistema de Coordenadas

5.1.1 Operadores de Rotação

Consideremos dois referenciais $Oxyz$ e $Ox'y'z'$, que, num primeiro instante, têm origens e eixos coincidentes. Promovamos então uma rotação infinitesimal ² $\delta\phi$ do segundo, em torno da direção genérica \hat{n} . Teremos, portanto, dois sistemas com origens comuns, mas com eixos não mais coincidentes. Uma partícula de coordenadas $\vec{r} \equiv (x, y, z)$ em $Oxyz$ terá, em $Ox'y'z'$, coordenadas

$$\vec{r}' = \vec{r} - \delta\phi \hat{n} \times \vec{r} \quad (5.1)$$

A correspondente transformação da função de onda da partícula será:

$$R_{\hat{n}}^{\delta\phi} \psi(\vec{r}) \equiv \psi(\vec{r} - \delta\phi \hat{n} \times \vec{r}) = (1 - \delta\phi \hat{n} \times \vec{r} \cdot \nabla) \psi(\vec{r}) \quad (5.2)$$

Utilizando a propriedade do produto misto,

$$\hat{n} \times \vec{r} \cdot \nabla = \hat{n} \cdot \vec{r} \times \nabla$$

e a definição do operador de momento angular,

$$\vec{J} = -i \vec{r} \times \nabla \quad (5.3)$$

chegaremos a

$$R_{\hat{n}}^{\delta\phi} \psi(\vec{r}) = (1 - i \delta\phi \hat{n} \cdot \vec{J}) \psi(\vec{r}) \quad (5.4)$$

²Será convencionalizado que rotações positivas ocorrem no sentido anti-horário, enquanto as negativas, no horário.

A equação anterior nos oferece a expressão para o operador de rotações infinitesimais ³:

$$R_{\hat{n}}^{\delta\phi} \equiv \left(1 - i \delta\phi \hat{n} \cdot \vec{J}\right) \quad (5.5)$$

Resta, porém, obter sua forma para rotações finitas $R_{\hat{n}}^{\phi}$. Com esse intuito, vamos considerar, no limite $N \rightarrow \infty$, N rotações infinitesimais sucessivas, cada uma de ϕ/N :

$$R_{\hat{n}}^{\phi} = \lim_{N \rightarrow \infty} \left[1 - i \left(\frac{\phi}{N}\right) (\hat{n} \cdot \vec{J})\right]^N \quad (5.6)$$

Portanto:

$$R_{\hat{n}}^{\phi} \equiv e^{-i\phi\hat{n}\cdot\vec{J}} \quad (5.7)$$

É interessante perceber que o operador acima é unitário, condição indispensável à conservação da norma da função de onda frente a rotações:

$$\langle\psi|\psi\rangle = \langle\psi'|\psi'\rangle = \langle\psi|R^{\dagger}R|\psi\rangle \implies R^{\dagger}R = 1 \quad (5.8)$$

Antes de prosseguir, vale esclarecer um ponto que, embora simples, pode originar confusão, em decorrência das diferentes convenções e notações encontradas na literatura. Do ponto de vista físico, girar o sistema de referência de um ângulo $+\phi$ em torno de uma dada direção é equivalente a girar a partícula de $-\phi$ em torno da mesma direção. Dessa forma,

$$R_{part} = e^{+i\phi\hat{n}\cdot\vec{J}} = R_{ref}^{-1} \quad (5.9)$$

Ao longo deste Capítulo, a não ser quando giros de partículas forem explicitamente mencionados, estaremos lidando com rotações do sistema de coordenadas.

³Na demonstração apresentada, \vec{J} é o momento angular orbital da partícula. A Eq. 5.5, na realidade, é mais geral, sendo válida para $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, ou seja, para o momento angular total [7]. Uma vez que o tratamento de partícula sem spin, $\vec{J} \equiv \vec{L}$, é suficiente no contexto deste trabalho, optou-se pelo argumento baseado nas Eqs. 5.1 e 5.3 por sua elegância.

5.1.2 Transformação das Autofunções dos Operadores de Momento Angular

As autofunções dos operadores de momento angular (harmônicos esféricos) são conhecidas:

$$Y_{lm}(\Omega) = \langle \Omega | j, m \rangle \quad (5.10)$$

$$\vec{J}^2 |j, m\rangle = j(j+1) |j, m\rangle \quad (5.11)$$

$$J_z |j, m\rangle = m |j, m\rangle \quad (5.12)$$

As equações acima, em conjunto com as usuais regras de comutação entre as componentes do operador de momento angular,

$$[J_i, J_j] = \epsilon_{ijk} J_k$$

nos levam a

$$[\vec{J}^2, R_{\hat{n}}^\phi] = \sum_{\alpha=0}^{\infty} \frac{(-i)^\alpha}{\alpha!} [\vec{J}^2, (\hat{n} \cdot \vec{J})^\alpha] = 0 \quad (5.13)$$

mas, em geral,

$$[J_z, R_{\hat{n}}^\phi] = \sum_{\alpha=0}^{\infty} \frac{(-i)^\alpha}{\alpha!} [J_z, (\hat{n} \cdot \vec{J})^\alpha] \neq 0 \quad (5.14)$$

As relações de comutação acima expressam o fato de que o módulo do momento angular, \vec{J} , ao contrário de suas componentes, é um invariante rotacional. Assim sendo, a função rodada $R_{\hat{n}}^\phi |j, m\rangle$ não diagonaliza o operador J_z , sendo representada por uma combinação de autofunções com diferentes projeções m' :

$$\begin{aligned} R_{\hat{n}}^\phi |j, m\rangle &= \sum_{m'=-j}^j |j, m'\rangle \langle j, m' | R_{\hat{n}}^\phi |j, m\rangle \implies \\ \implies R_{\hat{n}}^\phi |j, m\rangle &= \sum_{m'=-j}^j \langle j, m' | R_{\hat{n}}^\phi |j, m\rangle |j, m'\rangle \end{aligned} \quad (5.15)$$

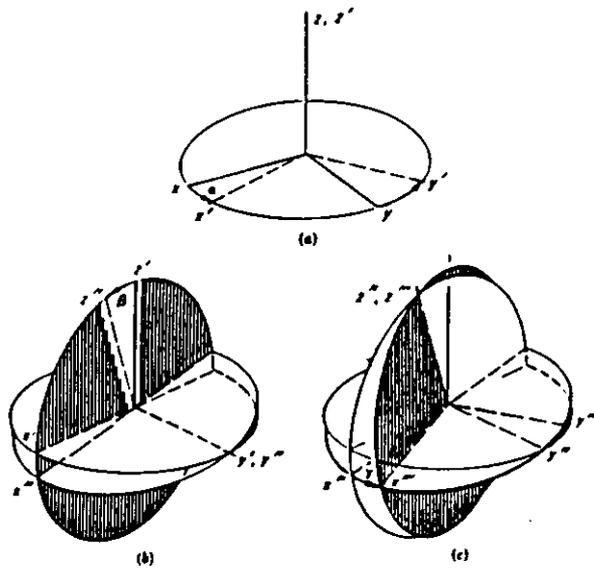


Figura 5.1: Ângulos de Euler (α, β, γ) .

5.1.3 Rotações Eulerianas

A caracterização de uma rotação ϕ ao redor da direção \hat{n} envolve três parâmetros: os ângulos azimutal e polar, definidores da direção \hat{n} , e o próprio ângulo ϕ . Se desejarmos, poderemos optar por estabelecer as três componentes cartesianas do vetor $\vec{\phi} = \phi\hat{n}$. Uma parametrização mais conveniente, entretanto, é obtida através dos *ângulos de Euler* (α, β, γ) , especificados a seguir:

a) Partindo do sistema original $Oxyz$, como mostrado na Fig. 5.1, tomamos uma rotação, caracterizada pelo ângulo α ($0 \leq \alpha \leq 2\pi$), em torno do eixo Oz , de modo a gerar um outro referencial, $Ox'y'z'$.

b) A seguir, giramos o novo sistema de um ângulo β ($0 \leq \beta \leq \pi$) ao redor do eixo Oy' ,

originando o sistema $Ox''y''z''$.

c) As operações anteriores definem o eixo Oz'' , em torno do qual procedemos à rotação final, dada por γ ($0 \leq \gamma \leq 2\pi$).

O operador de rotação poderá, portanto, ser expresso na forma

$$R_n^\phi \equiv R(\alpha, \beta, \gamma) = R_\gamma'' R_\beta' R_\alpha = e^{-i\gamma J_z''} e^{-i\beta J_{y'}} e^{-i\alpha J_z} \quad (5.16)$$

Uma rotação ao redor do eixo Oy' relaciona-se a outra, em torno de Oy , através de uma transformação de similaridade, dada a unitariedade dos operadores:

$$e^{-i\beta J_{y'}} = e^{-i\alpha J_z} e^{-i\beta J_y} e^{i\alpha J_z} \quad (5.17)$$

Observando mais uma vez a Fig. 5.1, poderemos perceber que o efeito da rotação de β em torno do eixo Oy' é equivalente ao seguinte procedimento: retornar o sistema $Ox'y'z'$ à configuração de coincidência com $Oxyz$, girando de $-\alpha$ ao redor de $Oz \equiv Oz'$. A seguir, rodar de β ao redor de Oy , obtendo o sistema $Ox'y'z'$ numa posição diferente da representada na Fig. 5.1(b). Finalmente, retornar esse sistema à posição (b), através de um giro de $+\alpha$. Essa sucessão de operações constitui o significado físico da Eq. 5.17. De maneira análoga:

$$e^{-i\gamma J_z''} = e^{-i\beta J_{y'}} e^{-i\gamma J_z'} e^{i\beta J_{y'}} \quad (5.18)$$

Das Eqs. 5.16 e 5.18, teremos:

$$R(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-i\beta J_{y'}} e^{-i\gamma J_z'} e^{-i\alpha J_z} \quad (5.19)$$

Substituindo a Eq. 5.17 na Eq. 5.19, obteremos o operador de rotação numa forma bastante conveniente, com as rotações de Euler tomadas num mesmo referencial:

$$R(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-i\alpha J_z} e^{-i\beta J_y} e^{-i\gamma J_z} \quad (5.20)$$

5.1.4 Matrizes de Wigner

A expressão final para a transformação dos harmônicos esféricos mediante rotações pode ser prontamente obtida através das Eqs. 5.15, 5.16 e 5.20:

$$\langle \Omega' | j, m \rangle \equiv R(\alpha, \beta, \gamma) | j, m \rangle = \sum_{m'} \langle j, m' | e^{-i\alpha J_z} e^{-i\beta J_y} e^{-i\gamma J_z} | j, m \rangle \langle \Omega | j, m' \rangle \quad (5.21)$$

A equação acima introduz uma convenção a ser adotada daqui por diante: as coordenadas no sistema fixo são denotadas por $\vec{r} \equiv (r, \Omega)$, enquanto as do referencial girado, por $\vec{r}' \equiv (r, \Omega')$. A utilização do resultado expresso na Eq. 5.12 nos leva a

$$\langle \Omega' | j, m \rangle \equiv R(\alpha, \beta, \gamma) | j, m \rangle = \sum_{m'} D_{m',m}^j(\alpha, \beta, \gamma) \langle \Omega | j, m' \rangle \quad (5.22)$$

onde

$$D_{m',m}^j(\alpha, \beta, \gamma) \equiv e^{-im'\alpha} \langle j, m' | e^{-i\beta J_y} | j, m \rangle e^{-im\gamma} \quad (5.23)$$

são denominadas *matrizes de Wigner* ou *matrizes de rotação*. É usual definir ainda as *matrizes simplificadas de Wigner*,

$$d_{m',m}^j(\beta) \equiv \langle j, m' | e^{-i\beta J_y} | j, m \rangle \quad (5.24)$$

de forma que

$$D_{m',m}^j(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-im'\alpha} d_{m',m}^j(\beta) e^{-im\gamma} \quad (5.25)$$

O Apêndice B lista propriedades importantes dessas matrizes. A amplitude elástica, f^{ET} , a ser utilizada na expressão rotacional adiabática (Eq. 4.15), é primordialmente calculada no BF, havendo, portanto, a necessidade de transformá-la para o LF. Os referenciais têm origens comuns, o centro de massa do sistema e⁻-alvo, mas um está girado em relação ao outro: o

LF é definido pela direção de incidência do elétron, $\hat{z}' \equiv \hat{k}_i$, enquanto a orientação molecular estabelece o BF. Uma vez que partimos do BF, será adotada a convenção de que os ângulos de Euler (α, β, γ) definem a transformação deste referencial, considerado fixo, para o LF:

$$BF \xrightarrow{\alpha, \beta, \gamma} LF$$

Essa escolha, obviamente, não é a única capaz de descrever o problema. De fato, é perfeitamente cabível a convenção, fiel à realidade física, na qual o LF é entendido com um referencial fixo, e o BF, girante. Nesse caso, (α, β, γ) levariam o LF ao BF, o que faria a transformação $BF \rightarrow LF$ inversa à anterior:

$$LF \xrightarrow{\alpha, \beta, \gamma} BF \implies BF \xrightarrow{-\gamma, -\beta, -\alpha} LF$$

Tendo em mente essas considerações, as coordenadas no BF serão denotadas por $\vec{r} \equiv (r, \Omega)$, ao passo que as do LF, por $\vec{r}' \equiv (r, \Omega')$. A transformação dos harmônicos esféricos, em consistência com o esquema aqui adotado, seguirá:

1) $BF \rightarrow LF$:

$$\langle \Omega' | j, m \rangle = \sum_{m'} D_{m'm}^j(\alpha, \beta, \gamma) \langle \Omega | j, m' \rangle \quad (5.26)$$

2) $LF \rightarrow BF$: Multiplicando ambos os lados da igualdade anterior por $D_{m''m}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma)$, e tomando o somatório em m , teremos:

$$\sum_m D_{m''m}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) \langle \Omega' | j, m \rangle = \sum_{m'} \sum_m D_{m''m}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) D_{m'm}^j(\alpha, \beta, \gamma) \langle \Omega | j, m' \rangle \quad (5.27)$$

A utilização da propriedade B.21 (ver Apêndice B) leva-nos à transformação inversa:

$$\langle \Omega | j, m \rangle = \sum_{m'} D_{mm'}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) \langle \Omega' | j, m' \rangle \quad (5.28)$$

De acordo com a relação B.18 do Apêndice B, a expressão anterior pode ser reescrita na forma

$$\langle \Omega | j, m \rangle = \sum_{m'} D_{m',m}^j(-\gamma, -\beta, -\alpha) \langle \Omega' | j, m' \rangle \quad (5.29)$$

A Eq. 5.29 e, conseqüentemente, a Eq. 5.28 poderia ter sido deduzida por um argumento físico. Se o BF é levado ao LF por $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ (Eq. 5.26), é claro que o LF será levado ao BF por $-\gamma \rightarrow -\beta \rightarrow -\alpha$ (Eq. 5.29).

5.2 As Matrizes de Wigner (D_{KM}^J) como Autofunções dos Operadores de Momento Angular

Os resultados a serem demonstrados nesta Seção seguem o argumento de Davydov [9], embora em notação consistente com a de Rose [8]. Vamos considerar um corpo rígido de momento angular \vec{L} , o qual, no contexto do problema de espalhamento, pode ser entendido como uma molécula descrita na aproximação de núcleos fixos; e uma partícula auxiliar, cujo momento angular será denotado por \vec{J} . Como afirmado na seção anterior, o BF está solidariamente ligado ao corpo rígido (molécula).

Considerando o momento angular da partícula, serão válidas:

BF:

$$\vec{J}^2 \langle \Omega | j, k \rangle = j(j+1) \langle \Omega | j, k \rangle \quad (5.30)$$

$$J_z \langle \Omega | j, k \rangle = k \langle \Omega | j, k \rangle \quad (5.31)$$

LF:

$$\vec{J}^2 \langle \Omega' | j, m \rangle = j(j+1) \langle \Omega' | j, m \rangle \quad (5.32)$$

$$J_{z'} \langle \Omega' | j, m \rangle = m \langle \Omega' | j, m \rangle \quad (5.33)$$

É oportuno perceber que as equações acima ilustram a invariância rotacional do módulo de \vec{J} . Por sua vez, as projeções sobre os respectivos eixos de quantização, k e m , são diferentes (a menos que os sistemas coincidam). A Eq. 5.28 estabelece

$$\langle \Omega | j, k \rangle = \sum_m D_{km}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) \langle \Omega' | j, m \rangle \quad (5.34)$$

Imaginemos que a partícula esteja *fixa no LF*, e giremos o BF de um ângulo infinitesimal δ em torno da direção arbitrária \hat{n} . Conforme as Seções anteriores, a transformação das funções presentes na equação acima, frente a essa rotação, seguirá:

$$[\langle \Omega | j, k \rangle]' = (1 - i \delta \hat{n} \cdot \vec{J}) \langle \Omega | j, k \rangle \quad (5.35)$$

$$[\langle \Omega' | j, m \rangle]' = \langle \Omega' | j, m \rangle \quad (5.36)$$

$$[D_{km}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma)]' = (1 - i \delta \hat{n} \cdot \vec{L}) D_{km}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) \quad (5.37)$$

Vale observar que a Eq. 5.36 decorre da fixação da partícula no LF, tornando-a indiferente a rotações do BF. A substituição das Eqs. 5.35, 5.36 e 5.37 na Eq. 5.34 traz

$$(1 - i \delta \hat{n} \cdot \vec{J}) \langle \Omega | j, k \rangle = \sum_m (1 - i \delta \hat{n} \cdot \vec{L}) D_{km}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) \langle \Omega' | j, m \rangle \implies$$

$$\langle \Omega | j, k \rangle - \sum_m D_{km}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) \langle \Omega' | j, m \rangle = 0 = i \delta \left[\hat{n} \cdot \vec{J} \langle \Omega | j, k \rangle - \sum_m \hat{n} \cdot \vec{L} D_{km}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) \langle \Omega' | j, m \rangle \right] \quad (5.38)$$

Tomando $\hat{n} = \hat{z}$:

$$k \langle \Omega | j, k \rangle = \sum_m L_z D_{km}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) \langle \Omega' | j, m \rangle \quad (5.39)$$

Utilizando 5.34:

$$\sum_m \left[k D_{km}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) - L_z D_{km}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) \right] \langle \Omega' | j, m \rangle = 0 \quad (5.40)$$

A ortogonalidade dos harmônicos esféricos implica

$$L_z D_{km}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) = k D_{km}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) \quad (5.41)$$

ou seja, $D_{km}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma)$ é uma autofunção do operador L_z (componente z de \vec{L} no BF) associada ao autovalor k .

Repetindo a operação de girar o BF infinitesimalmente, com a partícula, desta feita, *solidária ao próprio BF*, teremos:

$$[\langle \Omega | j, k \rangle]' = \langle \Omega | j, k \rangle \quad (5.42)$$

$$[\langle \Omega' | j, m \rangle]' = (1 + i \delta \hat{n} \cdot \vec{J}) \langle \Omega' | j, m \rangle \quad (5.43)$$

$$\left[D_{km}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) \right]' = (1 - i \delta \hat{n} \cdot \vec{L}) D_{km}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) \quad (5.44)$$

Perceba-se que um observador fixo no LF vê a partícula girar infinitesimalmente, pois ela está presa ao BF. Conforme a relação 5.9, o operador que descreve essa operação é

$$R_{part} = e^{+i \delta \hat{n} \cdot \vec{J}}$$

justificando o sinal positivo em 5.43. A substituição das equações acima em 5.34 leva a:

$$\langle \Omega | j, k \rangle = \sum_m (1 - i \delta \hat{n} \cdot \vec{L}) D_{km}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) (1 + i \delta \hat{n} \cdot \vec{J}) \langle \Omega' | j, m \rangle \implies$$

$$\langle \Omega | j, k \rangle - \sum_m D_{km}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) \langle \Omega' | j, m \rangle = 0 = i \delta \sum_m \left[D_{km}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) \hat{n} \cdot \vec{J} - \hat{n} \cdot \vec{L} D_{km}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) \right] \langle \Omega' | j, m \rangle \quad (5.45)$$

onde foi desprezado o termo $O(\delta^2)$. Impondo $\hat{n} = \hat{z}'$:

$$\sum_m \left[m D_{km}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) - L_{z'} D_{km}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) \right] \langle \Omega' | j, m \rangle = 0 \implies$$

$$L_{z'} D_{km}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) = m D_{km}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) \quad (5.46)$$

Concluimos assim que $D_{km}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma)$ também é autofunção da componente z de \vec{L} no LF, estando associada ao autovalor m .

Pretendendo estudar a ação de \vec{L}^2 sobre as funções de Wigner, vamos lembrar a definição dos operadores escada

$$J'_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(J_{x'} \pm i J_{y'}) \quad (5.47)$$

$$J'_- |j, m+1\rangle = \sqrt{\frac{1}{2}(j-m)(j+m+1)} |j, m\rangle \quad (5.48)$$

$$J'_+ |j, m\rangle = \sqrt{\frac{1}{2}(j-m)(j+m+1)} |j, m+1\rangle \quad (5.49)$$

e definir

$$J_{-1} \equiv J'_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(J_{x'} - i J_{y'}) \quad (5.50)$$

$$J_1 \equiv -J'_+ = -\frac{1}{\sqrt{2}}(J_{x'} + i J_{y'}) \quad (5.51)$$

Analogamente:

$$L'_{\pm 1} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}}(L_{x'} \pm i L_{y'}) \quad (5.52)$$

A Eq. 5.45 afirma

$$\sum_m |j, m\rangle (\hat{n} \cdot \vec{L}) D_{km}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) = \sum_m D_{km}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) (\hat{n} \cdot \vec{J}) |j, m\rangle \quad (5.53)$$

A Eq. 5.53 pode ser reescrita em função dos operadores J'_1 e L'_1 :

$$\sum_m |j, m\rangle L'_1 D_{km}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) = \sum_m D_{km}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) J'_1 |j, m\rangle \quad (5.54)$$

Utilizando 5.51 e 5.49:

$$\sum_m |j, m\rangle L'_1 D_{km}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) = - \sum_m D_{km}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) \sqrt{\frac{1}{2}(j-m)(j+m+1)} |j, m+1\rangle \quad (5.55)$$

Trocando o índice do somatório do lado direito de m para $m' = m + 1$, chegaremos a:

$$L'_1 D_{km}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) = - \sqrt{\frac{1}{2}(j+m)(j-m+1)} D_{k, m-1}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) \quad (5.56)$$

De modo inteiramente análogo, é possível obter

$$L'_{-1} D_{km}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) = \sqrt{\frac{1}{2}(j-m)(j+m+1)} D_{k, m+1}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) \quad (5.57)$$

As Eqs. 5.56 e 5.57 fornecem

$$L'_1 L'_{-1} D_{km}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) = -\frac{1}{2}(j-m)(j+m+1) D_{km}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) \quad (5.58)$$

$$L'_{-1} L'_1 D_{km}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) = -\frac{1}{2}(j+m)(j-m+1) D_{km}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) \quad (5.59)$$

donde

$$[L'_1 L'_{-1} + L'_{-1} L'_1] D_{km}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) = -[j(j+1) - m^2] D_{km}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) \quad (5.60)$$

Por outro lado, segue de 5.52:

$$L'_1 L'_{-1} + L'_{-1} L'_1 = -(L_{x'}^2 + L_{y'}^2) \quad (5.61)$$

As duas últimas equações levam a:

$$j(j+1) D_{km}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) = (L_{x'}^2 + L_{y'}^2 + m^2) D_{km}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) \quad (5.62)$$

O resultado final é obtido através da Eq. 5.46:

$$\vec{L}^2 D_{km}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) = j(j+1) D_{km}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) \quad (5.63)$$

A dedução dos resultados desta Seção, embora cansativa, é de extrema importância no contexto do trabalho, pois, como será mostrado a seguir, as hamiltonianas rotacionais das moléculas estudadas podem ser escritas em função de \vec{L}^2 e L_z . Em suma:

$$L_{z'} D_{km}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) = m D_{km}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) \quad (5.64)$$

$$L_z D_{km}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) = k D_{km}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) \quad (5.65)$$

$$\vec{L}^2 D_{km}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) = j(j+1) D_{km}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) \quad (5.66)$$

5.3 A Hamiltoniana Rotacional

A Mecânica Clássica afirma que o movimento genérico de um corpo rígido pode ser decomposto no movimento translacional de seu centro de massa, O_{CM} , e no de rotação em torno deste centro. Para um sistema cartesiano fixo no espaço, com origem em O_{CM} , a hamiltoniana do movimento rotacional é dada por

$$\mathcal{H}_{rot} = \frac{1}{2} (I_{xx}\omega_x^2 + I_{yy}\omega_y^2 + I_{zz}\omega_z^2) - (I_{xy}\omega_x\omega_y + I_{xz}\omega_x\omega_z + I_{yz}\omega_y\omega_z) \quad (5.67)$$

onde I_{ii} , ($i = x, y, z$) e I_{ij} ($i \neq j$) são, respectivamente, momentos e produtos de inércia do corpo rígido, enquanto $\vec{\omega} \equiv (\omega_x, \omega_y, \omega_z)$, sua velocidade angular. É sempre possível escolher um referencial, também com origem em O_{CM} mas solidário ao próprio corpo girante, no qual o tensor de inércia seja diagonal,

$$I_{xy} = I_{xz} = I_{yz} = 0 \quad (5.68)$$

de modo que

$$\mathcal{H}_{rot} = \frac{1}{2} (I_{xx}\omega_x^2 + I_{yy}\omega_y^2 + I_{zz}\omega_z^2) \quad (5.69)$$

Nesse caso, diz-se que os eixos cartesianos coincidem com os eixos principais de inércia do corpo rígido. Lembrando a relação entre momentos de inércia e momentos angulares,

$$\frac{1}{2} I_{ii}\omega_i^2 = \frac{\mathcal{L}_i^2}{2I_{ii}} \quad (i = x, y, z)$$

poderemos reescrever a hamiltoniana 5.69:

$$\mathcal{H}_{rot} = \left(\frac{\mathcal{L}_x^2}{2I_{xx}} + \frac{\mathcal{L}_y^2}{2I_{yy}} + \frac{\mathcal{L}_z^2}{2I_{zz}} \right) \quad (5.70)$$

Retornando nossa atenção à descrição do espalhamento e^- -molécula, perceberemos que a orientação mais conveniente para o BF é justamente a de coincidência com os eixos principais de inércia do alvo, pois a hamiltoniana acima pode ser imediatamente representada por meio de operadores quânticos de momento angular ⁴:

$$H_{rot} = \left(\frac{L_x^2}{2I_{xx}} + \frac{L_y^2}{2I_{yy}} + \frac{L_z^2}{2I_{zz}} \right) \quad (5.71)$$

⁴Na Seção 5.1.4 foi afirmado que a origem do BF seria o centro de massa do sistema e^- -alvo, e não o centro de massa da molécula, como posto nesta Seção. Cabe observar, todavia, que a massa de um e^- é irrisória se comparada à de qualquer alvo poliatômico. A molécula mais leve considerada neste estudo (NH_3) é cerca de $2,6 \cdot 10^4$ vezes mais pesada que um elétron. Assim, introduzimos um erro desprezível ao considerar os centros de massa do sistema e do alvo coincidentes.

5.3.1 Piões Simétricos

Parte dos alvos moleculares tratados neste trabalho pertencem ao grupo de simetria C_{3v} , possuindo, portanto, um eixo C_3 , convencionado como o eixo Oz do BF. Conseqüentemente, as moléculas desse grupo apresentam dois momentos de inércia degenerados

$$I_{xx} = I_{yy} \equiv I \quad (5.72)$$

Um corpo rígido, cujos momentos de inércia gozem da propriedade acima, é denominado *pião simétrico*.

Com base na Eq. 5.72, será possível obter uma hamiltoniana rotacional (Eq. 5.71) simplificada

$$H_{rot} = \frac{\vec{L}^2}{2I} + \left(\frac{1}{2I_{zz}} - \frac{1}{2I} \right) L_z^2 \quad (5.73)$$

A comparação das Eqs. 5.65 e 5.66 com 5.73 revela-nos que as matrizes de Wigner são autofunções rotacionais de piões simétricos (no presente caso, moléculas C_{3v}). De fato:

$$H_{rot} D_{KM}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma) = \left[\frac{1}{2I} J(J+1) + \left(\frac{1}{2I_{zz}} - \frac{1}{2I} \right) K^2 \right] D_{KM}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma) \quad (5.74)$$

A energia dos estados rotacionais é dada pelo autovalor acima:

$$\epsilon_{JK} = \frac{1}{2I} J(J+1) + \left(\frac{1}{2I_{zz}} - \frac{1}{2I} \right) K^2 \quad (5.75)$$

Desse modo, as autofunções apresentam degenerescência $(2J+1)$ associada à projeção do momento angular sobre o LF (M), e dupla degenerescência associada ao sinal da projeção sobre o BF ($\pm K$). Cada auto-estado é $2(2J+1)$ vezes degenerado. A separação entre níveis rotacionais será portanto

$$\Delta\epsilon_{JK}^{J'K'} = A[J'(J'+1) - J(J+1)] + (B-A)(K'^2 - K^2) \quad (5.76)$$

Tabela 5.1: Constantes Rotacionais (A e B) e Comprimentos de Ligação (R) para Moléculas do Grupo C_{3v} .

	Ligação	$R(\text{Å})$	$A(10^{-5}\text{eV})$	$B(10^{-5}\text{eV})$
NH_3	N-H	0.880	122.7	78.03
PH_3	P-H	1.415	55.58	48.97
AsH_3	As-H	1.519	46.51	43.54
SbH_3	Sb-H	1.707	36.41	34.79
CCl_3F	C-F	1.440	0.985	0.684
	C-Cl	1.760		
CClF_3	C-F	1.328	1.368	2.365
	C-Cl	1.751		

com

$$A \equiv \frac{1}{2I} \quad (5.77)$$

$$B \equiv \frac{1}{2I_{zz}} \quad (5.78)$$

A Tab. 5.1 mostra as constantes rotacionais, A e B , em conjunto com os comprimentos das ligações atômicas, para os piões simétricos estudados. Finalmente, devemos observar que auto-estados normalizados têm a forma (ver Eq. B.20)

$$\Psi_{JKM}(\alpha, \beta, \gamma) = \left(\frac{2J+1}{8\pi^2} \right)^{1/2} D_{KM}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma) \quad (5.79)$$

Antes de prosseguir, cabe aqui um esclarecimento. À página 55 da Ref. [8], encontra-se a afirmação de que as autofunções rotacionais de um pião simétrico seriam dadas por

$$\Psi_{JKM}(\alpha, \beta, \gamma) = \left(\frac{2J+1}{8\pi^2} \right)^{1/2} D_{-K, -M}^J(\alpha, \beta, \gamma)$$

e não pela Eq. 5.79. Vale observar que Rose prefere adotar a convenção de transformação

$$BF^{-\gamma, -\beta, -\alpha} LF$$

ao invés de

$$BF \xrightarrow{\alpha, \beta, \gamma} LF$$

Seguindo a escolha de Rose, o desenvolvimento da Seção 5.2 deveria alicerçar-se em

$$\langle \Omega' | j, k \rangle = \sum_m D_{mk}^j(\alpha, \beta, \gamma) \langle \Omega | j, m \rangle$$

e não na Eq. 5.34. Esse procedimento nos faria concluir que as autofunções seriam

$$\Psi_{JKM}(\alpha, \beta, \gamma) = \left(\frac{2J+1}{8\pi^2} \right)^{1/2} D_{-M, -K}^J(\alpha, \beta, \gamma) \quad (5.80)$$

Sendo assim, esta expressão, e não a de Rose, estaria correta. Respeitadas as diferentes convenções, a Eq. 5.80 está em acordo com a de Davydov [9] (página 163).

5.3.2 Piões Esféricos

Se um corpo rígido apresentar três momentos de inércia degenerados,

$$I_{xx} = I_{yy} = I_{zz} \equiv I \quad (5.81)$$

será denominado *pião esférico*. Moléculas pertencentes ao grupo de simetria T_d , abordadas neste estudo, gozam dessa propriedade. A hamiltoniana rotacional passa a ser

$$H_{rot} = \frac{\tilde{L}^2}{2I} \quad (5.82)$$

constituindo um caso particular da hamiltoniana do pião simétrico, com $I = I_z$. É imediato afirmar, portanto, que seus auto-estados também são dados por

$$\Psi_{JKM}(\alpha, \beta, \gamma) = \left(\frac{2J+1}{8\pi^2} \right)^{1/2} D_{KM}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma) \quad (5.83)$$

apresentando degenerescência $(2J+1)^2$, relacionada aos números quânticos K e M . A expressão para as energias rotacionais é

Tabela 5.2: Constantes Rotacionais (B) e Comprimentos de Ligação (R) para Moléculas do Grupo T_d .

	Ligação	$R(\text{Å})$	$B(10^{-5}\text{eV})$
CH_4	C-H	1.085	65.5
SiH_4	Si-H	1.480	35.5
GeH_4	Ge-H	1.527	33.3
SnH_4	Sn-H	1.711	26.5
PbH_4	Pb-H	1.754	25.2
CF_4	C-F	1.32	2.37
CCl_4	C-Cl	1.77	1.23
SiCl_4	Si-Cl	2.02	0.541
SiBr_4	Si-Br	2.15	0.185
SiI_4	Si-I	2.43	0.104

$$\epsilon_J = \frac{1}{2I} J(J+1) \quad (5.84)$$

enquanto a da separação entre níveis rotacionais,

$$\Delta\epsilon_J^{J'} = B[J'(J'+1) - J(J+1)] \quad (5.85)$$

com

$$B \equiv \frac{1}{2I} \quad (5.86)$$

As constantes rotacionais (B) e os comprimentos de ligação são mostrados na Tab. 5.2.

Capítulo 6

Seções de Choque Rotacionais para Colisões Elétron-Molécula

O Capítulo anterior nos deixou em posição de efetivar o cálculo de seções de choque rotacionais. Antes de obter expressões finais, contudo, restam alguns comentários a respeito das variáveis envolvidas. A amplitude elástica de espalhamento, f^{ET} , é função dos vetores de onda inicial (\vec{k}_i) e final (\vec{k}_f) da partícula de espalhamento ¹. Explicitamente:

$$f^{ET} \equiv f^B(k, \hat{k}_i, \hat{k}_f) \quad (6.1)$$

O superíndice B indica que a amplitude é obtida no BF. Tendo em vista a transformação para o LF, vamos expandir a dependência em \hat{k}_f numa série de harmônicos esféricos:

$$f^B(k, \hat{k}_i, \hat{k}_f) = \sum_{l,m} f_{lm}^B(k, \hat{k}_i) Y_{lm}(\hat{k}_f) \quad (6.2)$$

Antes de proceder à rotação BF \rightarrow LF propriamente dita, vamos explicitar a relação existente entre os ângulos de Euler (α, β) e a direção de incidência, $\hat{k}_i = (\theta_i, \phi_i)$. Por definição, (Seção 5.1.4), a direção de incidência determina o eixo Oz' do LF:

$$\hat{k}_i \equiv \hat{z}'$$

¹Por tratar-se de uma amplitude elástica, $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f| = k$.

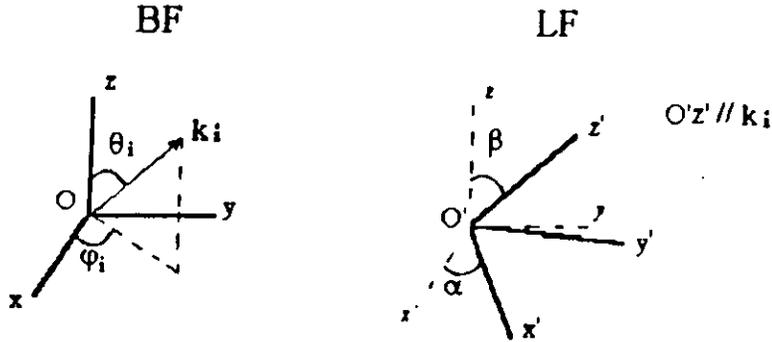


Figura 6.1: Relação entre a direção de incidência, \hat{k}_i , e os ângulos eulerianos α e β .

Por outro lado, na transformação $BF \xrightarrow{\alpha, \beta, \gamma} LF$, α e β levam o eixo Oz (BF) à posição de coincidência com Oz' (LF)², como mostrado na Fig. 6.1. Dessa forma:

$$\begin{cases} \alpha = \phi_i \\ \beta = \theta_i \end{cases} \implies \hat{k}_i = (\beta, \alpha) \quad (6.3)$$

Uma vez que realizaremos uma integração nas variáveis (α, β, γ) , a Eq. 6.2 fica mais convenientemente escrita na forma

$$f^B(k, \beta, \alpha, \hat{k}_f) = \sum_{l, m} f_{lm}^B(k, \beta, \alpha) Y_{lm}(\hat{k}_f) \quad (6.4)$$

Para obter a expressão da amplitude no LF, onde a direção de espalhamento é denotada por \hat{k}'_f , faremos uso da Eq. 5.28:

$$f^{lab}(k, \hat{k}'_f; \alpha, \beta, \gamma) = \sum_{l, \mu} f_{l\mu}^{lab}(k; \alpha, \beta, \gamma) Y_{l\mu}(\hat{k}'_f) \quad (6.5)$$

com

²Ver definição dos ângulos de Euler na Seção 5.1.3.

$$f_{l\mu}^{lab}(k; \alpha, \beta, \gamma) = \sum_m D_{m\mu}^{l*}(\alpha, \beta, \gamma) f_{lm}^B(k, \beta, \alpha) \quad (6.6)$$

A amplitude rotacionalmente inelástica $f(\hat{k}'_f; JKM \rightarrow J'K'M')$ fica estabelecida pelas Eqs. 4.15, 5.79, 6.5 e 6.6:

$$f(\hat{k}'_f; JKM \rightarrow J'K'M') = \int d\Omega \Psi_{J'K'M'}^*(\Omega) f^{lab}(k, \hat{k}'_f; \Omega) \Psi_{JKM}(\Omega) \quad (6.7)$$

onde Ω denota as variáveis (α, β, γ) coletivamente. A seção de choque da transição rotacional $JKM \rightarrow J'K'M'$ é expressa como

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta'_f; JKM \rightarrow J'K'M') = \frac{1}{2\pi} \frac{k_{J'K'M'}}{k_{JKM}} \int_0^{2\pi} d\phi'_f |f(\hat{k}'_f; JKM \rightarrow J'K'M')|^2 \quad (6.8)$$

6.1 Seções de Choque para Piões Esféricos

A fim de possibilitar a comparação entre seções de choque teóricas e experimentais, necessitamos, além de tomar a média sobre o ângulo polar (ϕ'_f) expressa na Eq. 6.8, considerar a degenerescência dos estados rotacionais. Em piões esféricos, esta diz respeito aos números quânticos K e M (Eq. 5.84), sendo preciso considerar transições $J \rightarrow J'$. Para tanto, deveremos somar sobre K' e M' , e tomar médias sobre K e M , pois, num meio de descarga gasoso, a orientação dos alvos é aleatória. Portanto:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta'_f; J \rightarrow J') = \frac{1}{(2J+1)^2} \sum_{\substack{KM \\ K'M'}} \frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta'_f; JKM \rightarrow J'K'M') \quad (6.9)$$

ou

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta'_f; J \rightarrow J') = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{(2J+1)^2} \frac{k_{J'}}{k_J} \sum_{\substack{KM \\ K'M'}} \int_0^{2\pi} d\phi'_f |f(\hat{k}'_f; JKM \rightarrow J'K'M')|^2 \quad (6.10)$$

6.2 Seções de Choque para Piões Simétricos

No caso de piões simétricos, a degenerescência diz respeito apenas ao número quântico M (Eq. 5.75), fazendo com que excitações $JK \rightarrow J'K'$ devam ser consideradas. Assim:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta'_f; JK \rightarrow J'K') = \frac{1}{(2J+1)} \sum_{MM'} \frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta'_f; JKM \rightarrow J'K'M') \quad (6.11)$$

ou

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta'_f; JK \rightarrow J'K') = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{(2J+1)} \frac{k_{J'K'}}{k_{JK}} \sum_{MM'} \int_0^{2\pi} d\phi'_f |f(\hat{k}'_f; JKM \rightarrow J'K'M')|^2 \quad (6.12)$$

6.2.1 Moléculas com Momentos de Dipolo Permanentes

A amplitude elástica de espalhamento, estimada na aproximação de núcleos fixos, diverge formalmente na origem, ($\theta'_f = 0$), se o alvo apresenta momento de dipolo permanente (ver Apêndice C), sendo este o caso de todas as moléculas estudadas pertencentes ao grupo C_{3v} .³ Dada sua natureza numérica, o SMCPP não conseguirá jamais computar infinitas ondas parciais. Haverá, portanto, convergência da seção de choque, ligada à limitação do método. A fim de recuperar a informação física contida nas ondas parciais mais altas, vamos distinguir três tipos de interação e^- -molécula, para uma dada energia incidente ($E = \frac{1}{2}k^2$):

1. *Interação de Curto Alcance*: Ocorre no interior da esfera definida pelo parâmetro de impacto

$$b_1(k) = \frac{\sqrt{l_1(l_1+1)}}{k} \quad (6.13)$$

O valor de l_1 será determinado *a posteriori*. Por hora, é suficiente observar que, nessa região, o elétron sente fortemente a presença do alvo, condenando a utilização de métodos pouco sofisticados, como o da aproximação de Born, para estimativa da função de onda de espalhamento.

³Como afirmado na Seção 5.3.1, o eixo C_3 é tomado coincidente com o eixo Oz do BF, sendo esta a direção do momento de dipolo.

O emprego do SMCPP, portanto, é inescapável. (Vale lembrar que o potencial de troca é importante aqui.)

2. Interação de Longo Alcance: É definida no limite de grandes ondas parciais, correspondendo ao exterior da esfera de raio

$$b_2(k) = \frac{\sqrt{l_2(l_2 + 1)}}{k} \quad (6.14)$$

O valor de l_2 também permanece, por enquanto, indefinido. Nessa região, apenas o potencial do momento de dipolo é efetivo. O espalhamento pode assim ser descrito por meio de uma aproximação extremamente simples: o primeiro termo de Born (PTB) do potencial do momento de dipolo.

3. Interação Intermediária: É naturalmente definida na casca esférica não abrangida pelas anteriores:

$$b_1(k) < b(k) < b_2(k) \quad (6.15)$$

Merecerá tratamento com grau de sofisticação intermediário: o PTB do potencial completo.

Na prática, vamos proceder da maneira detalhada a seguir. Em primeira aproximação, vamos considerar o alvo um dipolo girante, e estimar a amplitude elástica de espalhamento como descrito em 2:

$$f^{ET}(k, \hat{k}_i, \hat{k}_f) = \int d^3r e^{-i(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \cdot \vec{r}} \frac{\vec{D} \cdot \hat{r}}{r^2} \quad (6.16)$$

onde \vec{D} é o momento de dipolo da molécula. A integral acima pode ser resolvida analiticamente, tendo como resultado,

$$f^{ET}(k, \hat{k}_i, \hat{k}_f) = -2i \frac{\vec{D} \cdot (\vec{k}_f - \vec{k}_i)}{|\vec{k}_f - \vec{k}_i|^2} \quad (6.17)$$

A expressão acima é pobre para a descrição geral do espalhamento, mas, por ser analítica, contém *todas* as ondas parciais, $0 \leq l \leq \infty$, constituindo boa opção para a região de longo alcance. Antes de prosseguir, é válido perceber que devemos nos situar no LF, onde, por definição ⁴:

$$\hat{k}_i = \hat{z}' \implies \vec{D} \equiv (D, -\beta, -\gamma) \quad (6.18)$$

de modo que

$$f^{lab}(k, \hat{k}_i, \hat{k}'_f) \equiv f^D(k, \gamma, \beta; \hat{k}'_f) = -2i \frac{\vec{D}(\gamma, \beta) \cdot (\vec{k}'_f - k_i \hat{z}')}{|\vec{k}'_f - k_i \hat{z}'|^2} \quad (6.19)$$

A fim de melhorar a estimativa da amplitude de espalhamento, vamos expandir a dependência em \hat{k}'_f da expressão acima,

$$f^D(k, \gamma, \beta; \hat{k}'_f) = \sum_{l,m} a_{lm}^D(k, \gamma, \beta) Y_{lm}(\hat{k}'_f) \quad (6.20)$$

e subtrair as l_2 ondas parciais mais baixas,

$$f^{D1}(k, \gamma, \beta; \hat{k}'_f) = f^D(k, \gamma, \beta; \hat{k}'_f) - \sum_{l=0}^{l_2} \sum_{m=-l}^l a_{lm}^D(k, \gamma, \beta) Y_{lm}(\hat{k}'_f) \quad (6.21)$$

as quais serão substituídas por outras calculadas pelo SMCPP ($0 \leq l \leq l_1$) e pelo PTB do potencial completo ($l_1 < l \leq l_2$). Explicitamente ⁵:

$$f^{lab}(k, \Omega; \hat{k}'_f) = f^{D1}(k, \gamma, \beta; \hat{k}'_f) + \sum_{l=0}^{l_1} a_{lm}^{SMC}(\Omega) Y_{lm}(\hat{k}'_f) + \sum_{l=l_1+1}^{l_2} a_{lm}^{PTB}(\Omega) Y_{lm}(\hat{k}'_f) =$$

⁴Lembrar que a direção \hat{D} coincide com a do eixo Oz do BF.

⁵As ondas parciais do SMCPP, a_{lm}^{SMC} , e do PTB do potencial completo, a_{lm}^{PTB} , são previamente calculadas no BF, e transformadas de acordo com 6.5 e 6.6

Tabela 6.1: Momentos de Dipolo Experimentais e Calculados.

	Experimental (D)	Calculado (D)	$\Delta\%$
NH ₃	1.47	1.637	10,2
PH ₃	0.58	0.728	20,3
AsH ₃	0.20	0.261	23,4
SbH ₃	0.12	0.332	63,8
CClF ₃	0.50	0.745	32,9
CCl ₃ F	0.45	0.487	7,6

$$= f^D(k, \gamma, \beta; \hat{k}'_f) + \sum_{\substack{l=0 \\ m}}^{l_1} \left[a_{lm}^{SMC}(\Omega) - a_{lm}^D(k, \gamma, \beta) \right] Y_{lm}(\hat{k}'_f) + \sum_{\substack{l=l_1+1 \\ m}}^{l_2} \left[a_{lm}^{PTB}(\Omega) - a_{lm}^D(k, \gamma, \beta) \right] Y_{lm}(\hat{k}'_f) \quad (6.22)$$

Uma vez obtida a amplitude elástica bem descrita nas três regiões de espalhamento, basta utilizar as Eqs. 6.7 e 6.12. O critério utilizado para as escolhas de l_1 e l_2 será apresentado no momento oportuno. Antes de finalizar a Seção, devemos observar que as regras de seleção para o potencial do momento de dipolo (Eq. C.25 do Apêndice C) implicam, para alvos inicialmente no estado fundamental,

$$K' = 0 \quad ; \quad J' = 1$$

sendo $00 \rightarrow 10$ a única transição permitida para o dipolo. No tratamento das demais excitações, o procedimento da Seção 6.2 é suficiente, não havendo necessidade de construção da amplitude mista de espalhamento (SMCPP + PTB potencial completo + PTB dipolo).

A Tab. 6.1 mostra os momentos de dipolo das moléculas estudadas ⁶.

⁶Os valores experimentais foram extraídos das Refs. [20, 21].

6.3 Relação entre as Seções de Choque Elástica e Rotacionalmente Somada

Em geral, a seção de choque elástica, descrita no LF, depende da orientação do alvo molecular, Ω . Num meio de descarga, as moléculas do gás estão aleatoriamente orientadas, não permitindo ao experimentalista a escolha de uma orientação particular. A comparação entre resultados teóricos e experimentais, portanto, exige não só a transformação da amplitude f^{ET} para o LF, bem como o cálculo da média sobre todas as orientações possíveis do alvo. Explicitamente:

$$\frac{d\sigma^{ET}}{d\Omega}(\hat{k}'_f) = \int d\Omega |\Psi_{JKM}(\Omega)|^2 \frac{d\sigma^{ET}}{d\Omega}(\hat{k}'_f; \Omega) \quad (6.23)$$

onde deve ser observado que a probabilidade de encontrar a molécula orientada entre Ω e $\Omega + d\Omega$ é dada por

$$\mathcal{P}(\Omega) = |\Psi_{JKM}(\Omega)|^2 d\Omega \quad (6.24)$$

A Eq. 6.23 pode ser escrita na forma alternativa

$$\frac{d\sigma^{ET}}{d\Omega}(\hat{k}'_f) = \int d\Omega |\Psi_{JKM}(\Omega)|^2 f^{ET}(\hat{k}'_f; \Omega) f^{ET*}(\hat{k}'_f; \Omega) \quad (6.25)$$

Considerando um gás suficientemente frio para tornar razoável a hipótese de que as moléculas se encontrem no estado rotacional fundamental, $\Psi_{000}(\Omega)$, poderemos utilizar a relação de completeza das autofunções

$$\sum_{JKM} \Psi_{JKM}^*(\Omega) \Psi_{JKM}(\Omega') = \delta(\Omega - \Omega')$$

para obter

$$\frac{d\sigma^{ET}}{d\Omega}(\hat{k}'_f) = \sum_{JKM} \int d\Omega [\Psi_{JKM}^*(\Omega) f^{ET}(\hat{k}'_f; \Omega) \Psi_{000}(\Omega)] \int d\Omega' [\Psi_{000}^*(\Omega') f^{ET*}(\hat{k}'_f; \Omega') \Psi_{JKM}(\Omega')] =$$

$$= \sum_{JKM} f(000 \rightarrow JKM; \hat{k}'_f) f^*(000 \rightarrow JKM; \hat{k}'_f) = \sum_{JKM} \frac{d\sigma}{d\Omega}(000 \rightarrow JKM; \hat{k}'_f) \quad (6.26)$$

ou seja, a média sobre todas as orientações da seção de choque elástica é dada pela soma sobre todos os estados rotacionais finais da excitação $000 \rightarrow JKM$. Essa propriedade é bastante útil para estimativa da qualidade dos resultados rotacionais, originando o conceito de seção de choque rotacionalmente somada (SCRS):

$$\frac{d\sigma^{RS}}{d\Omega}(\hat{k}'_f) = \sum_{JKM} \frac{d\sigma}{d\Omega}(000 \rightarrow JKM; \hat{k}'_f) \quad (6.27)$$

Capítulo 7

Resultados: Seções de Choque Rotacionais para Piões Esféricos - Moléculas do Grupo de Simetria T_d

Este Capítulo apresenta resultados finais, correspondentes às Refs. [30, 40], sendo dividido em duas Seções: a primeira trata de moléculas com um átomo (central) pesado, no qual pseudopotenciais (PP) são utilizados, enquanto a segunda, de moléculas com cinco desses átomos.

7.1 CH_4 , SiH_4 , GeH_4 , SnH_4 e PbH_4

Dentre todas as moléculas tratadas aqui, o metano é, de longe, a mais estudada. Nos limites do levantamento bibliográfico realizado, não só é o único sistema para o qual existem medidas de seções de choque rotacionais [37], como também é o que dispõe do maior número de cálculos teóricos [31, 33, 34, 35, 36]. De resto, há um trabalho teórico que apresenta resultados rotacionais para o silano[35]. As seções de choque apresentadas aqui são as primeiras disponíveis para GeH_4 , SnH_4 e PbH_4 .

As bases escolhidas são detalhadas na Ref. [30]. Nos cálculos efetuados, as amplitudes elásticas (ET) foram truncadas em $l = 7$, e as integrações utilizaram quadraturas de Gauss-Legendre com 392 pontos (14 para $0 \leq \theta \leq \pi$ e 28 para $0 \leq \phi \leq 2\pi$).

Visando ilustrar a eficiência do SMCPP, comparamos, na Fig. 7.1, seções de choque integrais

(SCI) e de transferência de momentum (SCTM), obtidas com e sem PP, dos sistemas mais leves (metano e silano). A concordância é excelente em todas as energias e excitações consideradas. Já na Fig. 7.2, seções de choque diferenciais do metano (com e sem PP) são mostradas em conjunto com outros cálculos publicados [31, 33, 34, 35, 36] e com resultados experimentais [37], nas energias incidentes de 7,5 e 10 eV. De maneira geral, as seções de choque teóricas concordam bem, quantitativa e qualitativamente. Apenas as de Gianturco *et al.* [36] são discrepantes, apresentando inesperado comportamento oscilatório nas transições inelásticas, e ordem de magnitude muito alta na excitação $0 \rightarrow 4$. A coincidência com os dados experimentais também é razoável, havendo dissonância significativa apenas na transição $0 \rightarrow 3$. Todos os trabalhos teóricos apresentam um mínimo na região 110° - 120° (10 eV) e grande queda perto da origem (7,5 eV), fatos esses não confirmados pela experiência. Artigos anteriores [34, 35], discutiram tais discrepâncias, tendo apontado para dificuldades do método experimental. Na Fig. 7.3, seções de choque diferenciais do silano, obtidas com todos os elétrons e com PP (7,5 e 20 eV), são comparadas com as da Ref. [35] (7,5 eV). Existe bom acordo, especialmente qualitativo, na transição $0 \rightarrow 3$, embora isso não seja verificado em $0 \rightarrow 4$. Mais uma vez, há plena concordância entre os procedimentos com e sem PP.

Os resultados (diferenciais) de toda a família XH_4 (X: C, Si, Ge, Sn e Pb) aparecem nas Figs. 7.4 (7,5 e 10 eV), 7.5 (15 e 20 eV) e 7.6 (25 e 30 eV), para as transições $0 \rightarrow 0, 3, 4$. De maneira geral, as moléculas apresentam seções de choque semelhantes, com exceção do metano. Essa característica, por ter sido observada nas seções de choque elásticas [27], era esperada. Nas energias mais baixas, 7,5 e 10 eV, observamos um aspecto interessante concernente às moléculas mais pesadas (todas menos a de metano): nos grandes ângulos de espalhamento ($\theta \simeq 180^\circ$), as seções de choque são tanto menores quanto maiores forem as moléculas. Essa regularidade, no entanto, desaparece nas energias mais altas. O comportamento das seções de choque na região do retroespalhamento pode ser determinado por efeitos interferenciais, de natureza quântica, e também pela geometria molecular, pois moléculas maiores apresentam grandes momentos

de inércia. Lembrando que o retroespalhamento deve-se majoritariamente às ondas parciais mais baixas, perceberemos algo que poderia ser esperado classicamente: se o projétil apresentar pequeno parâmetro de impacto (espalhamento por baixas ondas parciais), terá dificuldade para fazer girar um alvo com grandes momentos de inércia (moléculas pesadas). A fim de investigar a relevância da geometria molecular no processo de espalhamento, foram geradas amplitudes elásticas de CH_4 nas posições atômicas do PbH_4 , e vice-versa, ¹ com resultados mostrados na Fig. 7.7. Para ambas as moléculas, as curvas obtidas com geometrias trocadas diferem significativamente das anteriores, com posições corretas. Além disso, em 10 eV, a seção de choque do metano com posições atômicas trocadas é algo semelhante à do PbH_4 (posições corretas), e vice-versa, indicando que a geometria molecular é um fator importante. Contudo, ele não basta para a compreensão do retroespalhamento, pois irregularidades foram encontradas em energias incidentes maiores que 10 eV (além disso, o CH_4 é dessemelhante em todas as energias estudadas).

Finalmente, a Fig. 7.8, além das Tabs. 7.1 e 7.2, trazem SCI e SCTM da família XH_4 , em todas as energias estudadas (excitações $0 \rightarrow 0,3,4$). As seções de choque inelásticas, mais uma vez com exceção do metano, são sempre grandes (comparáveis, em magnitude, com as respectivas transições rotacionalmente elásticas). Assim, em ambientes de descarga contendo XH_4 (X: Si, Ge, Sn e Pb) as excitações rotacionais devem ser mais significativas que em ambientes com CH_4 . Esse aspecto pode ser interpretado, levando-se em conta a esfericidade do potencial de interação e^- -alvo. Na Fig. 7.9, é mostrada a densidade eletrônica [39] ($0,02 a_0^{-3}$) de diferentes sistemas (átomo de Ne, CH_4 , SiH_4 e GeH_4). Os cálculos de densidade eletrônica foram realizados num procedimento Hartree-Fock similar ao utilizado na geração das amplitudes elásticas. Fica claro que o metano é uma molécula consideravelmente mais esférica que SiH_4 ou GeH_4 , constituindo um sistema menos friccional, no que diz respeito a excitações rotacionais. Em outras palavras, como a interação e^- - CH_4 dá-se através de um potencial quase esférica-

¹Lembrar que nessa família as moléculas diferem apenas no átomo central, pois os periféricos são sempre hidrogênios.

mente simétrico, as excitações rotacionais têm baixas seções de choque. (Vale lembrar que, se o potencial de interação for esfericamente simétrico, o momento angular do projétil - e, por consequência, do alvo - será uma constante do movimento, impedindo transições rotacionais.)

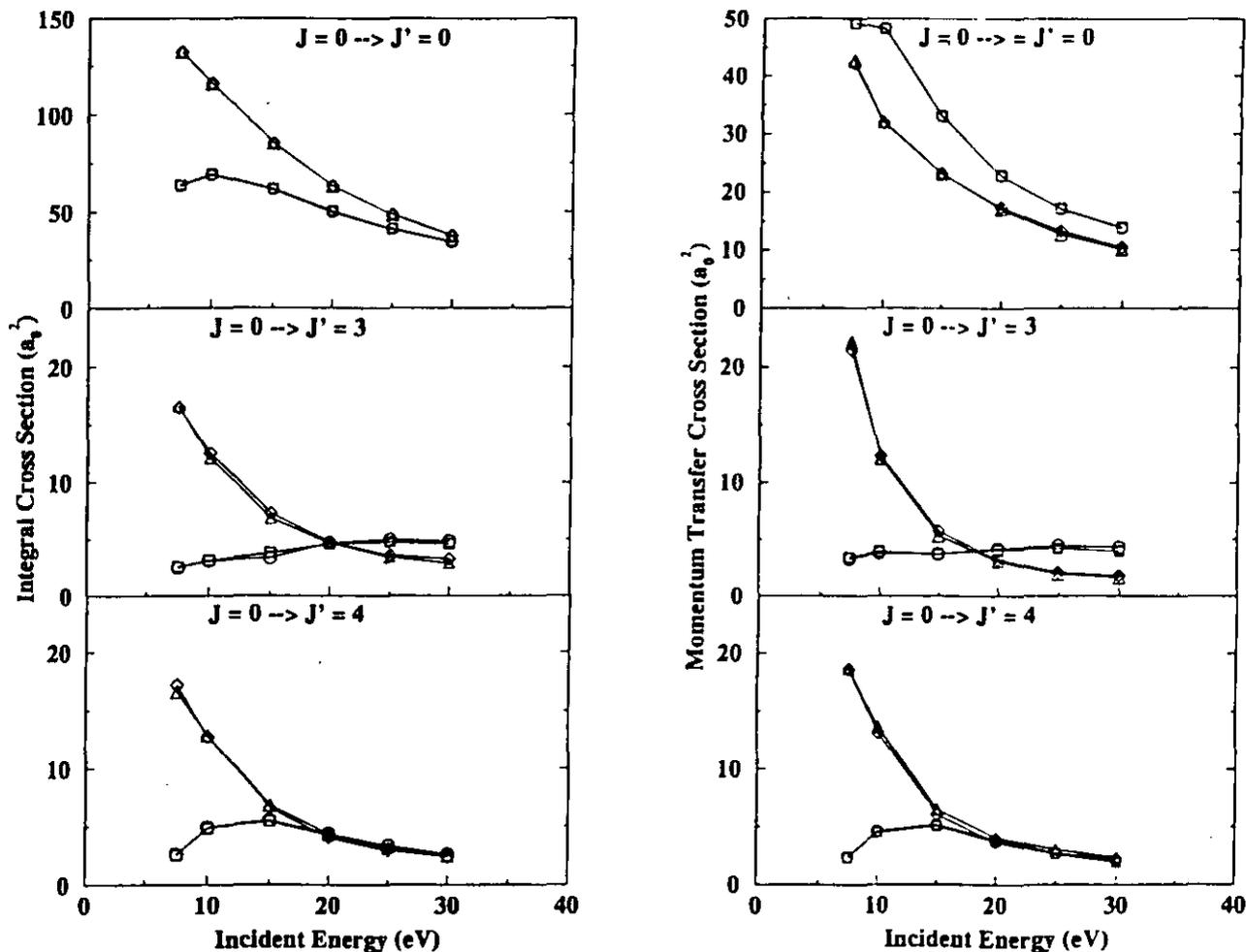


Figura 7.1: Seções de Choque Integrais e de Transferência de Momentum de CH₄ e SiH₄ para as Excitações Rotacionais 0 → 0, 3, 4. *Círculos*: CH₄ (com PP); *Quadrados*: CH₄ (sem PP); *Losangos*: SiH₄ (com PP); *Triângulos*: SiH₄ (sem PP).

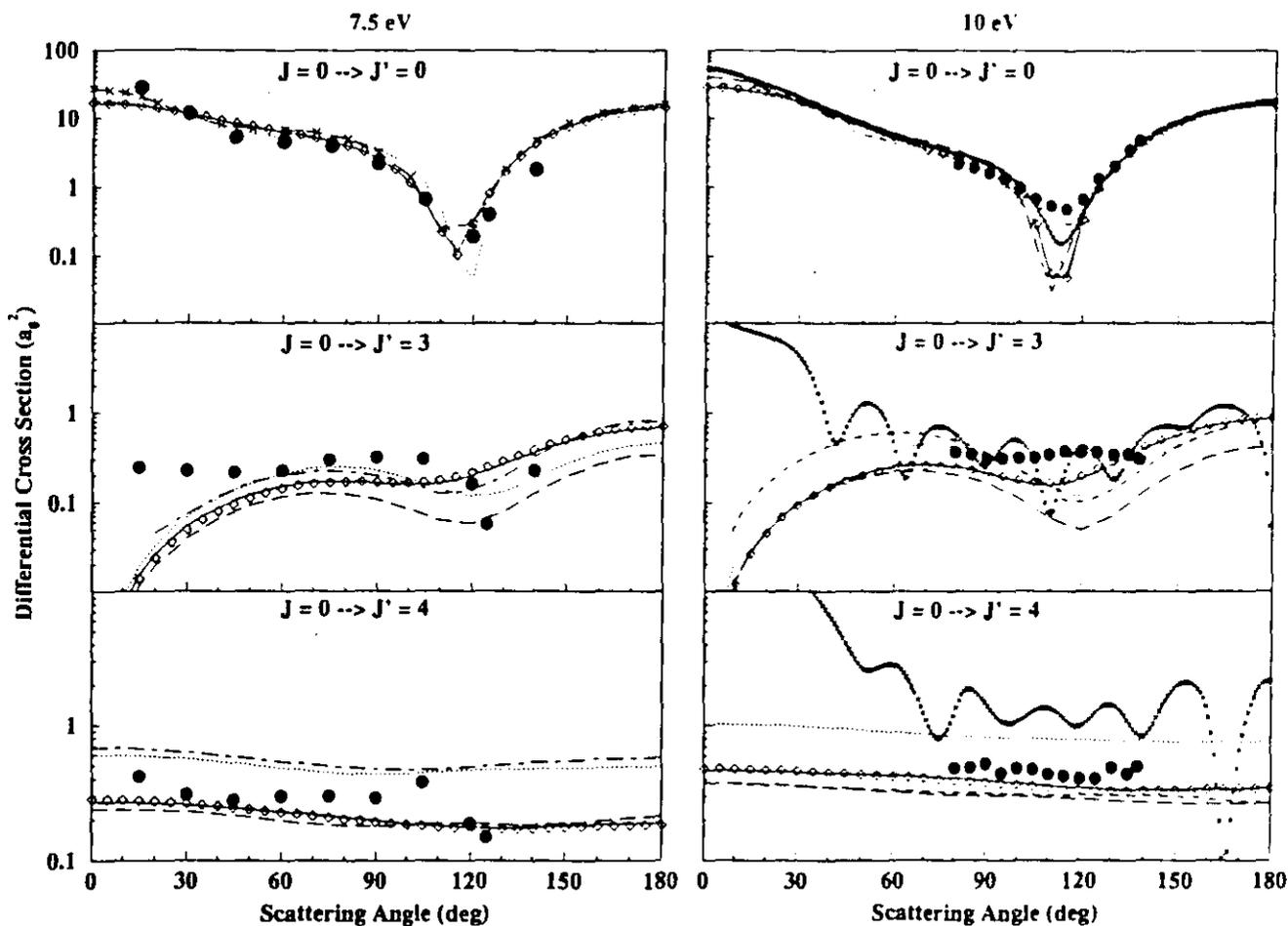


Figura 7.2: Seções de Choque Diferenciais de CH_4 para as Excitações Rotacionais $0 \rightarrow 0, 3, 4$ nas Energias 7,5 e 10 eV. *Linha Cheia*: com PP; *Losangos*: sem PP; *Linha Pontilhada*: Ref. [34]; *Linha de Traços Curtos*: Ref. [33]; *Linha de Traços Longos*: Ref. [31]; *Linha Traço-Ponto*: Ref. [35]; *Cruzes*: Ref. [36]; *Círculos*: Ref. [37] (Experimental).

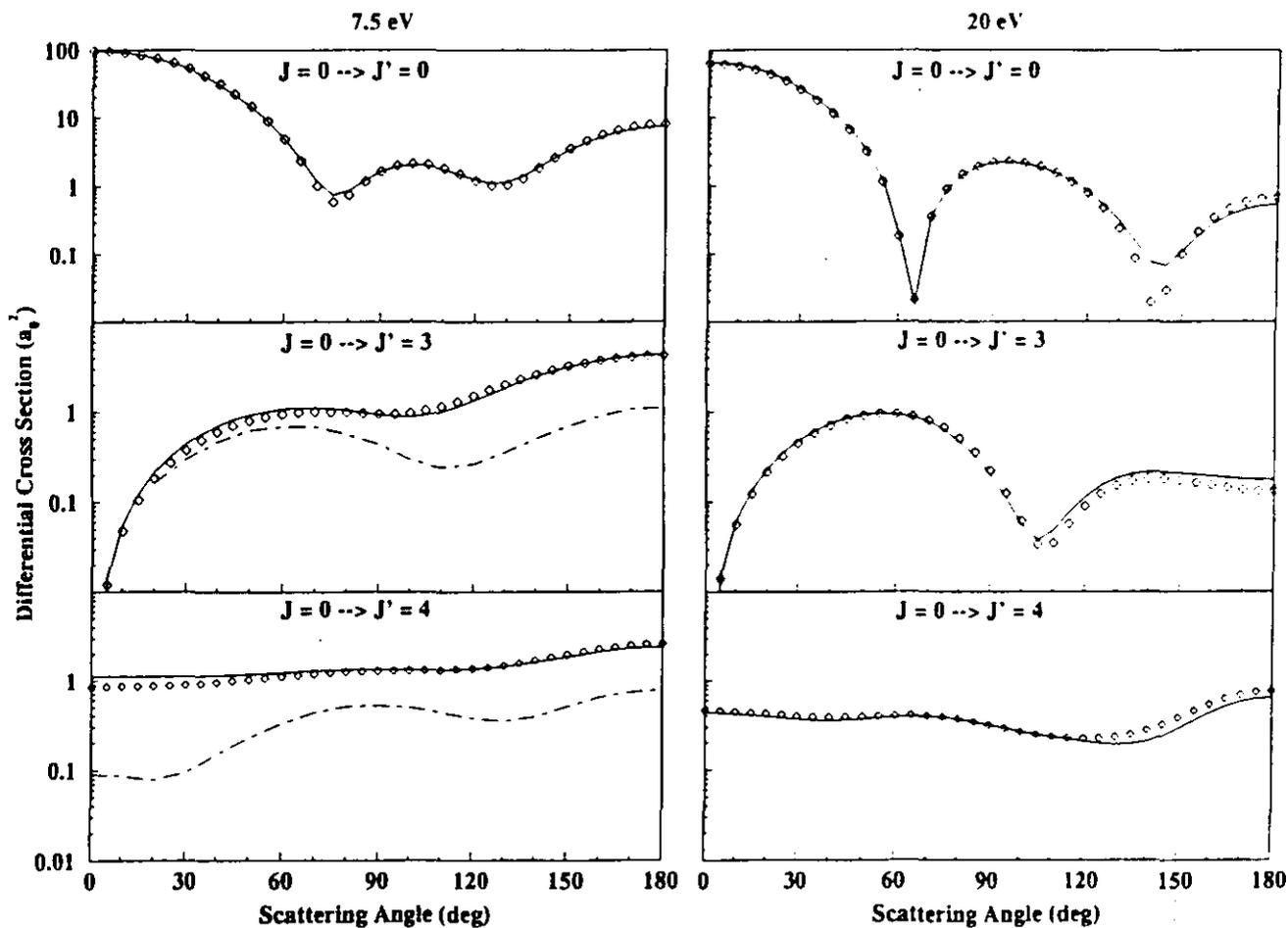


Figura 7.3 :Seções de Choque Diferenciais de SiH_4 para as Excitações Rotacionais $0 \rightarrow 0, 3, 4$ nas Energias 7,5 e 20 eV. Linha Cheia: com PP; Losangos: sem PP; Linha Traço-Ponto: Ref. [35].

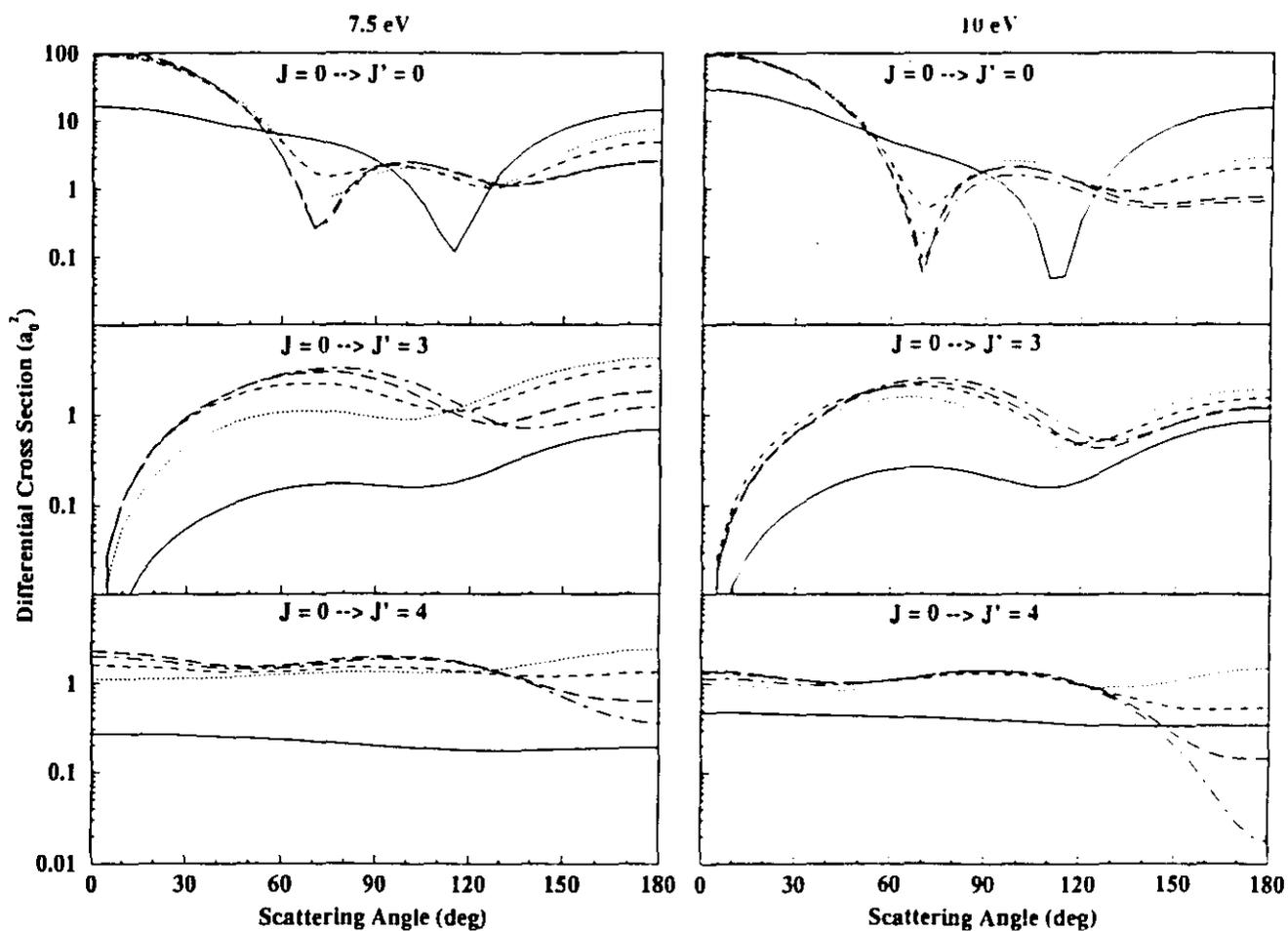


Figura 7.4: Seções de Choque Diferenciais da Família XH_4 para as Excitações Rotacionais $0 \rightarrow 0, 3, 4$ nas Energias 7,5 e 10 eV. *Linha Cheia:* CH_4 ; *Linha Pontilhada:* SiH_4 ; *Linha de Traços Curtos:* GeH_4 ; *Linha de Traços Longos:* SnH_4 ; *Linha Traço-Ponto:* PbH_4 .

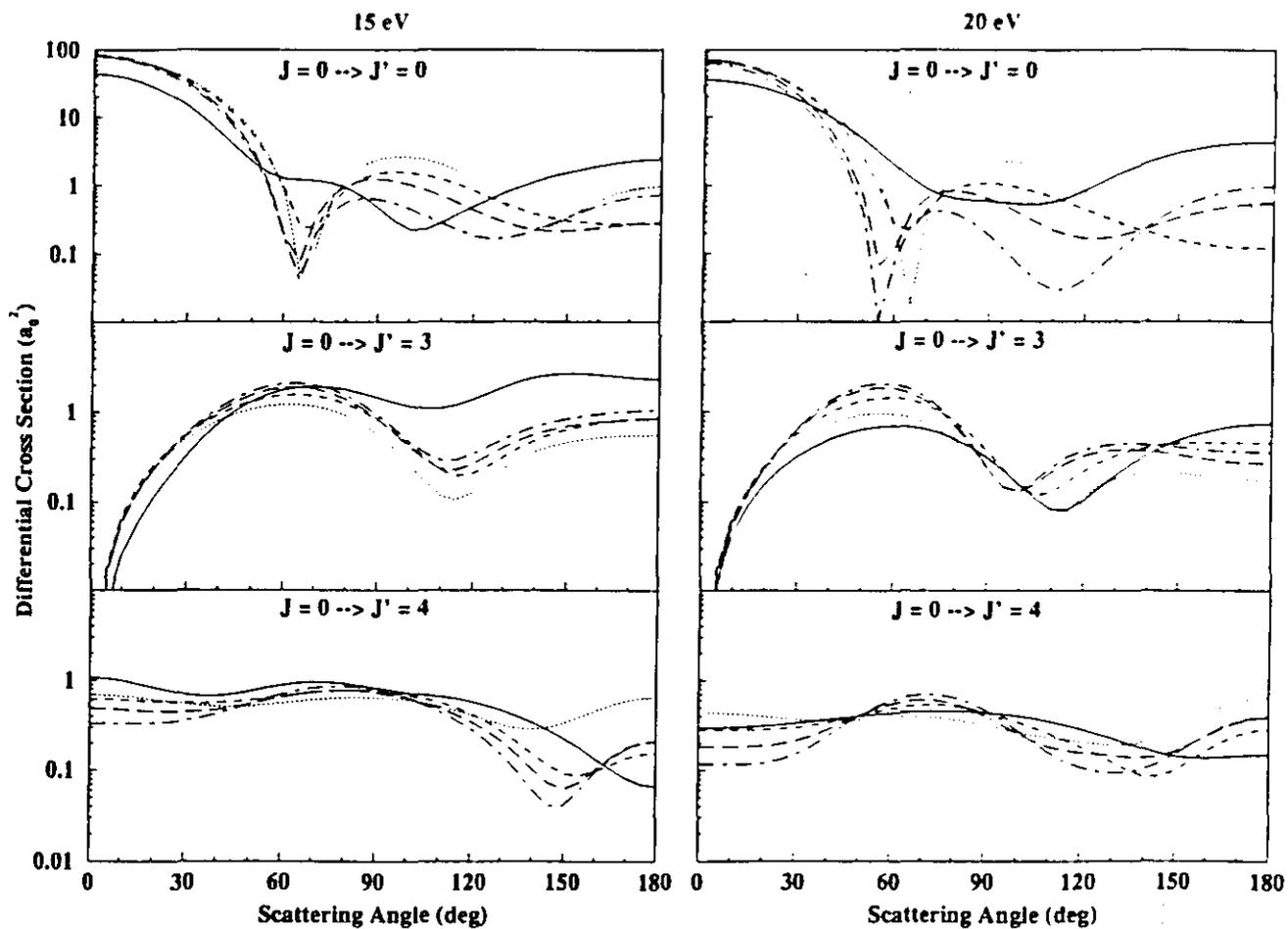


Figura 7.5: Idem Fig. 7.4 nas Energias 15 e 20 eV.

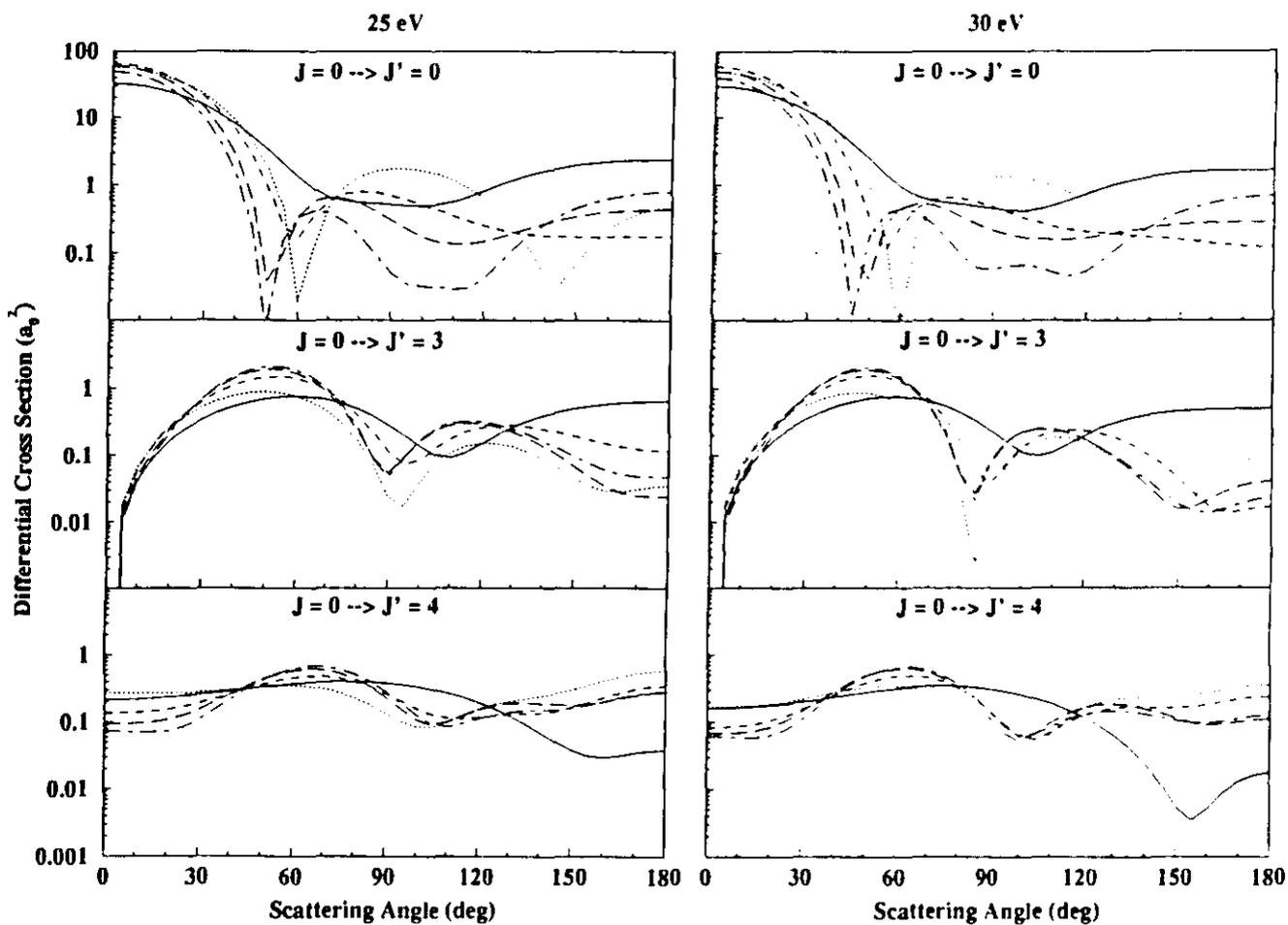


Figura 7.6: Idem Fig. 7.4 nas Energias 25 e 30 eV.

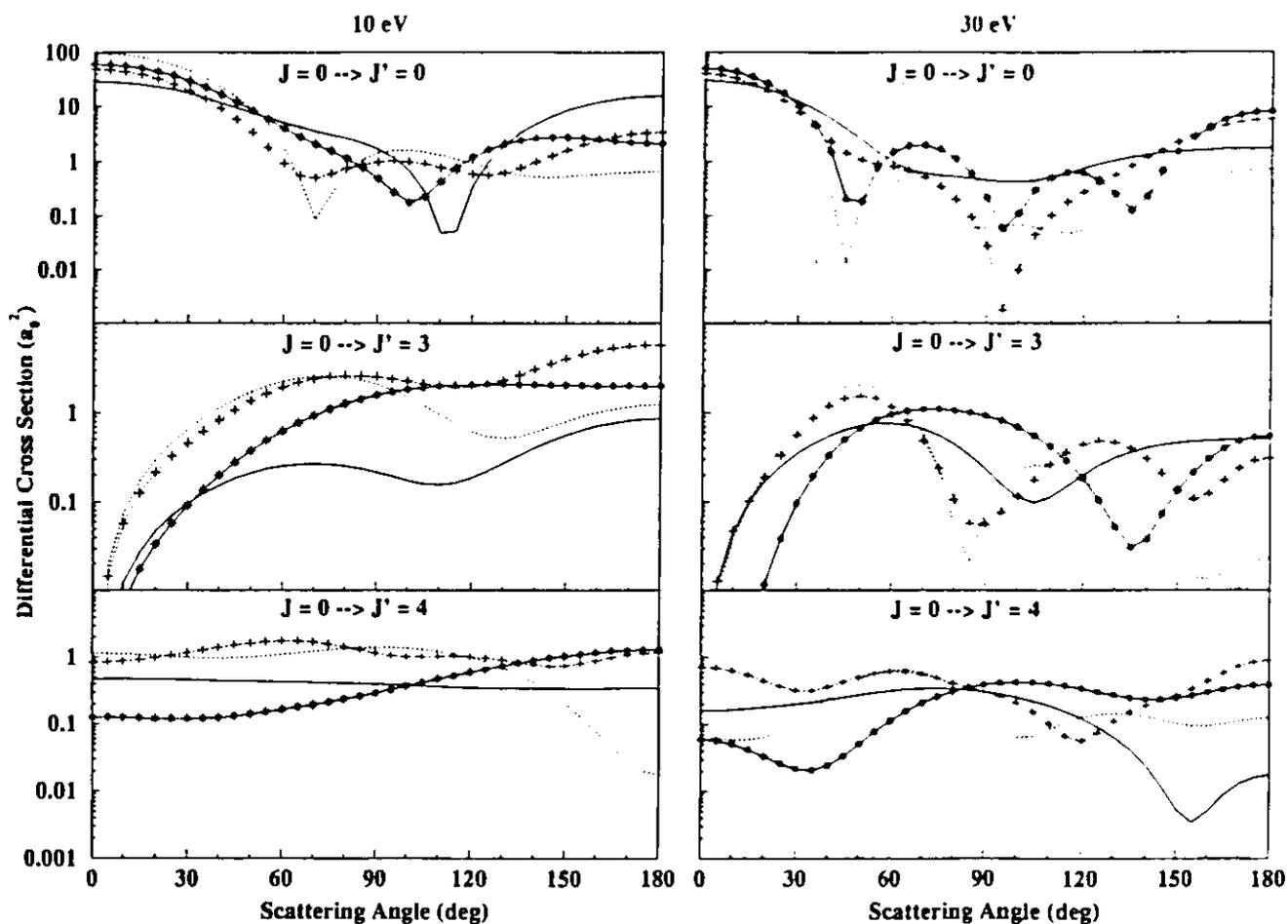


Figura 7.7: Seções de Choque Diferenciais de CH₄ e PbH₄ para as Excitações Rotacionais $0 \rightarrow 0, 3, 4$ nas Energias 10 e 30 eV. *Linha Cheia*: CH₄; *Linha Cheia com Estrelas*: PbH₄ nas Posições Atômicas de CH₄; *Linha Pontilhada*: PbH₄; *Linha Pontilhada com Cruzes*: CH₄ nas Posições Atômicas de PbH₄.

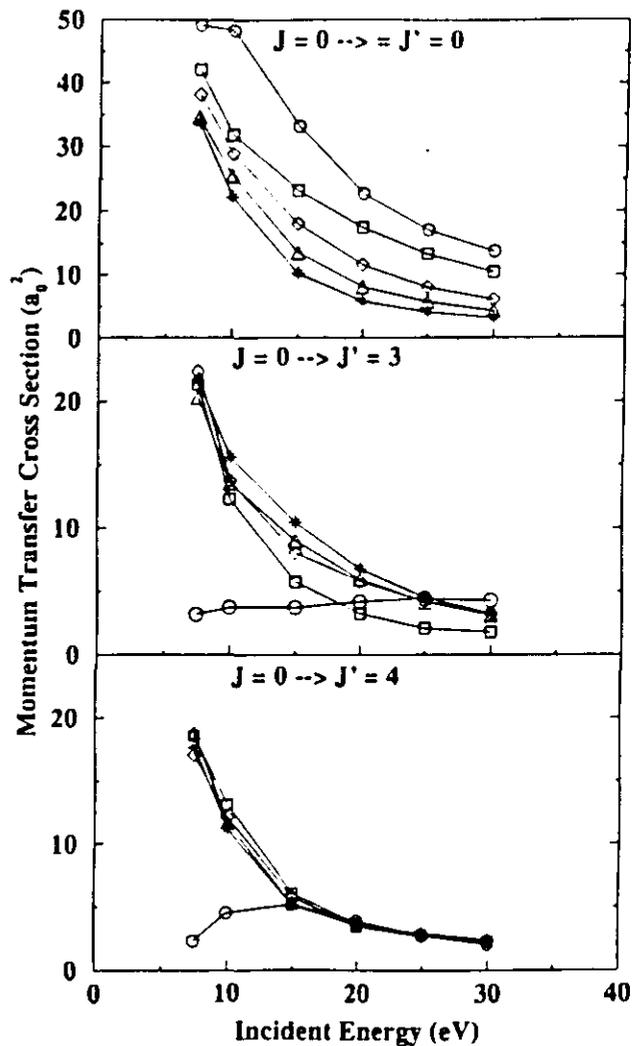
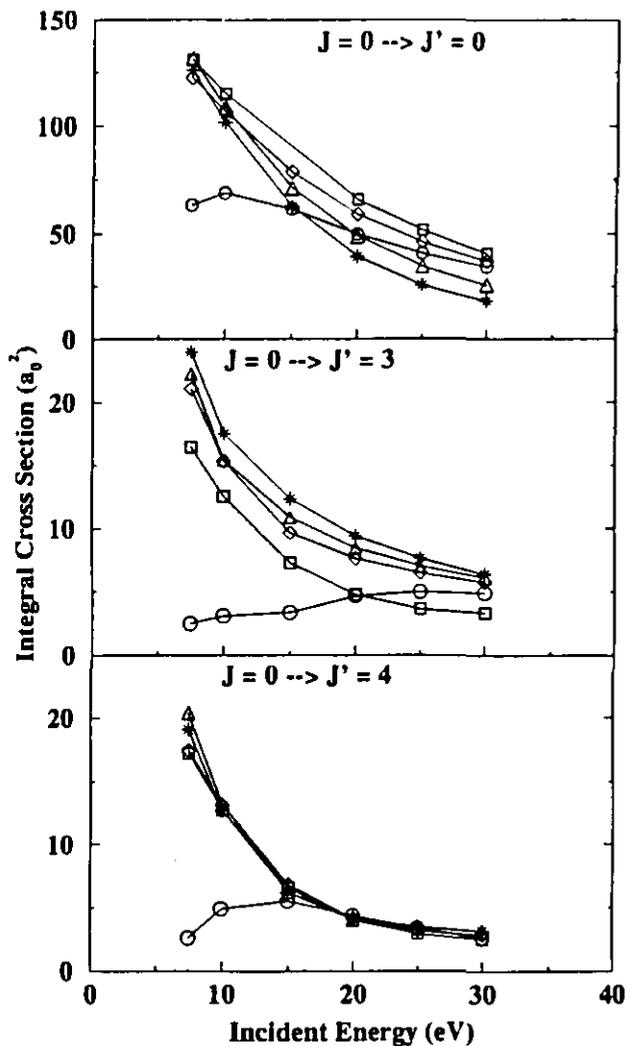


Figura 7.8: Seções de Choque Integrais e de Transferência de Momentum da Família XH_4 para as Excitações Rotacionais $0 \rightarrow 0, 3, 4$. *Círculos:* CH_4 ; *Quadrados:* SiH_4 ; *Losangos:* GeH_4 ; *Triângulos:* SnH_4 ; *Estrelas:* PbH_4 .

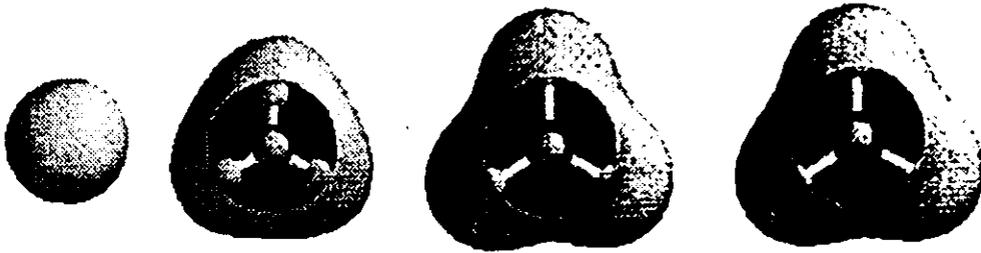


Figura 7.9: Densidades Eletrônicas em $0,02 a_0^{-3}$ de Diferentes Sistemas. Partindo da Superfície Esférica: Átomo de Ne; CH_4 ; SiH_4 ; GeH_4 .

Tabela 7.1: Seções de Choque Integrais (a_0^2) para as Transições $0 \rightarrow 0, 3, 4$ da Família XH_4 .

Energia (eV)	Sistema	$0 \rightarrow 0$	$0 \rightarrow 3$	$0 \rightarrow 4$
7.5	CH ₄	63.47	2.520	2.610
	SiH ₄	131.3	16.47	17.21
	GeH ₄	122.4	21.07	17.42
	SnH ₄	131.9	22.26	20.38
	PbH ₄	126.2	23.99	19.06
10	CH ₄	69.03	3.140	4.920
	SiH ₄	115.3	12.54	12.73
	GeH ₄	106.9	15.36	13.16
	SnH ₄	108.5	15.46	13.21
	PbH ₄	101.8	17.50	12.69
15	CH ₄	61.51	3.831	5.553
	SiH ₄	86.03	7.298	6.581
	GeH ₄	78.54	9.708	6.838
	SnH ₄	71.21	10.92	6.227
	PbH ₄	62.77	12.38	6.169
20	CH ₄	49.77	4.705	4.381
	SiH ₄	65.85	4.809	4.024
	GeH ₄	59.02	7.641	4.154
	SnH ₄	48.79	8.452	4.074
	PbH ₄	39.34	9.398	4.152
25	CH ₄	40.66	5.023	3.367
	SiH ₄	51.55	3.659	2.949
	GeH ₄	45.96	6.513	3.169
	SnH ₄	34.61	7.054	3.478
	PbH ₄	25.58	7.644	3.531
30	CH ₄	33.97	4.883	2.631
	SiH ₄	40.43	3.270	2.449
	GeH ₄	36.73	5.733	2.792
	SnH ₄	25.23	6.079	3.077
	PbH ₄	17.68	6.352	3.077

Tabela 7.2: Seções de Choque de Transferência de Momentum (a_0^2) para as Transições $0 \rightarrow 0, 3, 4$ da Família XH_4 .

Energia (eV)	Sistema	$0 \rightarrow 0$	$0 \rightarrow 3$	$0 \rightarrow 4$
7.5	CH ₄	49.26	3.295	2.408
	SiH ₄	42.17	21.39	18.61
	GeH ₄	38.23	22.45	17.06
	SnH ₄	34.81	20.36	18.84
	PbH ₄	33.96	21.67	17.66
10	CH ₄	48.39	3.837	4.615
	SiH ₄	31.96	12.34	13.13
	GeH ₄	28.99	13.77	12.13
	SnH ₄	25.59	13.60	11.73
	PbH ₄	22.31	15.62	11.23
15	CH ₄	33.20	3.726	5.213
	SiH ₄	23.26	5.795	6.080
	GeH ₄	18.03	8.069	5.772
	SnH ₄	13.52	9.003	5.229
	PbH ₄	10.28	10.45	5.132
20	CH ₄	22.74	4.219	3.884
	SiH ₄	17.42	3.283	3.629
	GeH ₄	11.62	5.817	3.446
	SnH ₄	8.184	5.991	3.496
	PbH ₄	5.862	6.782	3.518
25	CH ₄	17.04	4.483	2.784
	SiH ₄	13.28	2.104	2.761
	GeH ₄	8.069	4.272	2.688
	SnH ₄	5.726	4.183	2.953
	PbH ₄	4.092	4.588	2.929
30	CH ₄	13.75	4.326	2.062
	SiH ₄	10.50	1.841	2.230
	GeH ₄	6.089	3.272	2.328
	SnH ₄	4.346	3.179	2.410
	PbH ₄	3.228	3.297	2.371

7.2 CF₄, CCl₄, SiCl₄, SiBr₄ e SiI₄

Os resultados aqui apresentados, nos limites da bibliografia pesquisada, constituem as primeiras estimativas de seções de choque rotacionalmente inelásticas dessas moléculas. Para CF₄, entretanto, há dados experimentais disponíveis de seções de choque elásticas [41], tornando viável a comparação com seções de choque rotacionalmente somadas (SCRS).

As bases escolhidas podem ser encontradas na Ref. [40]. Os cálculos foram realizados mediante quadraturas numéricas semelhantes às descritas na Seção anterior (7.1), e as amplitudes elásticas, truncadas em $l = 7$ (CF₄ e CCl₄) e $l = 9$ (SiCl₄, SiBr₄ e SiI₄).

Nas Figs. 7.10 a 7.14, são apresentadas SCRS, em conjunto com seções de choque não resolvidas (elásticas), de todas as moléculas XY₄ (X: C, Si ; Y: F, Cl, Br, I), nas energias 7,5, 10, 15, 20, 25 e 30 eV. Para cada molécula, são mostradas duas curvas de SCRS: uma considera as transições $0 \rightarrow 0, 3, 4$, ao passo que a outra soma $0 \rightarrow 6$ às anteriores. Os resultados podem ser considerados muito bons, atendendo integralmente às expectativas. Em todas as Figuras, a SCRS apresenta-se próxima, porém sempre inferior, à não resolvida rotacionalmente. Além disso, a inclusão da transição $0 \rightarrow 6$ traz melhores resultados, nos quais a concordância entre as seções de choque (elástica e rotacionalmente somada) aumenta, em todos os casos, não só no que diz respeito à magnitude, mas também à forma (as curvas de SCRS tornam-se mais lisas). Percebe-se ainda que a soma das transições mais baixas é suficiente para descrever o espalhamento em $\theta < 60^\circ$, mas persistem discrepâncias na região do retroespalhamento mesmo após a inclusão da excitação $0 \rightarrow 6$. Esse comportamento já era esperado, pois transições para estados rotacionais mais altos tendem a privilegiar grandes ângulos de espalhamento (ver Seção C.3 do Apêndice C). É também possível observar que a dissonância é mais significativa nas energias mais altas (25 e 30 eV) e no caso de moléculas mais pesadas (em especial, SiBr₄ e SiI₄). Esse aspecto pode ser entendido, se nos lembrarmos de que altas energias permitem o espalhamento de maior número de ondas parciais, e também que a presença de átomos periféricos pesados viabiliza o acoplamento de estados rotacionais mais altos. Embora ambos os fatores

contribuam para o comportamento apresentado, o tamanho dos átomos periféricos deve ser mais importante, pois moléculas com apenas um átomo pesado mostram boa concordância entre seções de choque elásticas e rotacionalmente somadas em todo o intervalo de energia estudado (ver próxima Seção).

Nas Figs. 7.15 a 7.20, são mostradas as seções de choque diferenciais das transições $0 \rightarrow 0, 3, 4$, nas mesmas energias anteriores. As seções de choque de CH_4 e SiH_4 foram incluídas para fins de comparação. A observação das Figs. 7.15 a 7.17, que tratam das moléculas CX_4 (X: H, F, Cl), revela que o aumento do tamanho dos átomos periféricos implica o surgimento de estruturas nas seções de choque. Por outro lado, encontramos, para um dado sistema, seções de choque mais lisas nas menores energias. Esses aspectos também são verificados nas Figs. 7.18 a 7.20, referentes às moléculas SiY_4 (Y: H, Cl, Br, I). Ao compararmos os sistemas CX_4 com os SiY_4 , no entanto, nos deparamos com uma significativa diferença: CH_4 , CF_4 e CCl_4 apresentam seções de choque marcadamente distintas. Já SiCl_4 , SiBr_4 e SiI_4 , ao contrário de SiH_4 , têm seções de choque um tanto semelhantes. Esse fato é confirmado pelas SCI, tratadas nas Figs. 7.21 (CX_4) e 7.22 (CY_4), em companhia das SCTM. (Ver também Tabs. 7.3 e 7.4.) Se o argumento da esfericidade do potencial de interação, exposto na seção anterior, também for válido aqui, poderemos afirmar que SiCl_4 , SiBr_4 e SiI_4 têm formas semelhantes, ao passo que todas as CX_4 são significativamente distintas. Uma observação mais cuidadosa das SCI rotacionalmente inelásticas traz suporte a esse argumento: na Fig 7.21, vale a regra $\sigma_{\text{CH}_4} < \sigma_{\text{CF}_4} < \sigma_{\text{CCl}_4}$. Por outro lado, na Fig. 7.22, não há distinção clara entre as três moléculas mais pesadas. Apenas SiH_4 , que é indubitavelmente o sistema mais esférico, destaca-se sempre, com SCI inelásticas menores.

Um outro ponto relevante é o fato de que todas as moléculas, excetuando-se metano e silano, têm seções de choque rotacionalmente inelásticas muito grandes, indicando que, em ambientes de descarga, estas sofreriam excitações rotacionais com facilidade ainda maior que as XH_4 (X: Si, Ge, Sn e Pb). Essa diferença, certamente, está relacionada à existência de átomos periféricos

pesados, os quais, ao contrário do H, atuam marcadamente como centros espalhadores.

Finalizando, vale ressaltar que na brevíssima discussão apresentada no final da Seção C.3 do Apêndice C, é afirmado que transições para estados com altos momentos angulares devem ser acompanhadas de grandes SCTM. É oportuno notar, entretanto, que a Eq. C.37 tem uma constante de proporcionalidade implícita, que carrega a ordem de grandeza da seção de choque de cada excitação. Assim, definimos uma seção de choque de transferência de momento relativa (SCTMR) como o quociente entre a SCTM e a SCI de cada transição. As Figs. 7.23 e 7.24 mostram as SCTMR dos sistemas XY_4 , onde pode ser verificada a tendência a maiores transferências de momentum linear nas transições para altos níveis rotacionais.

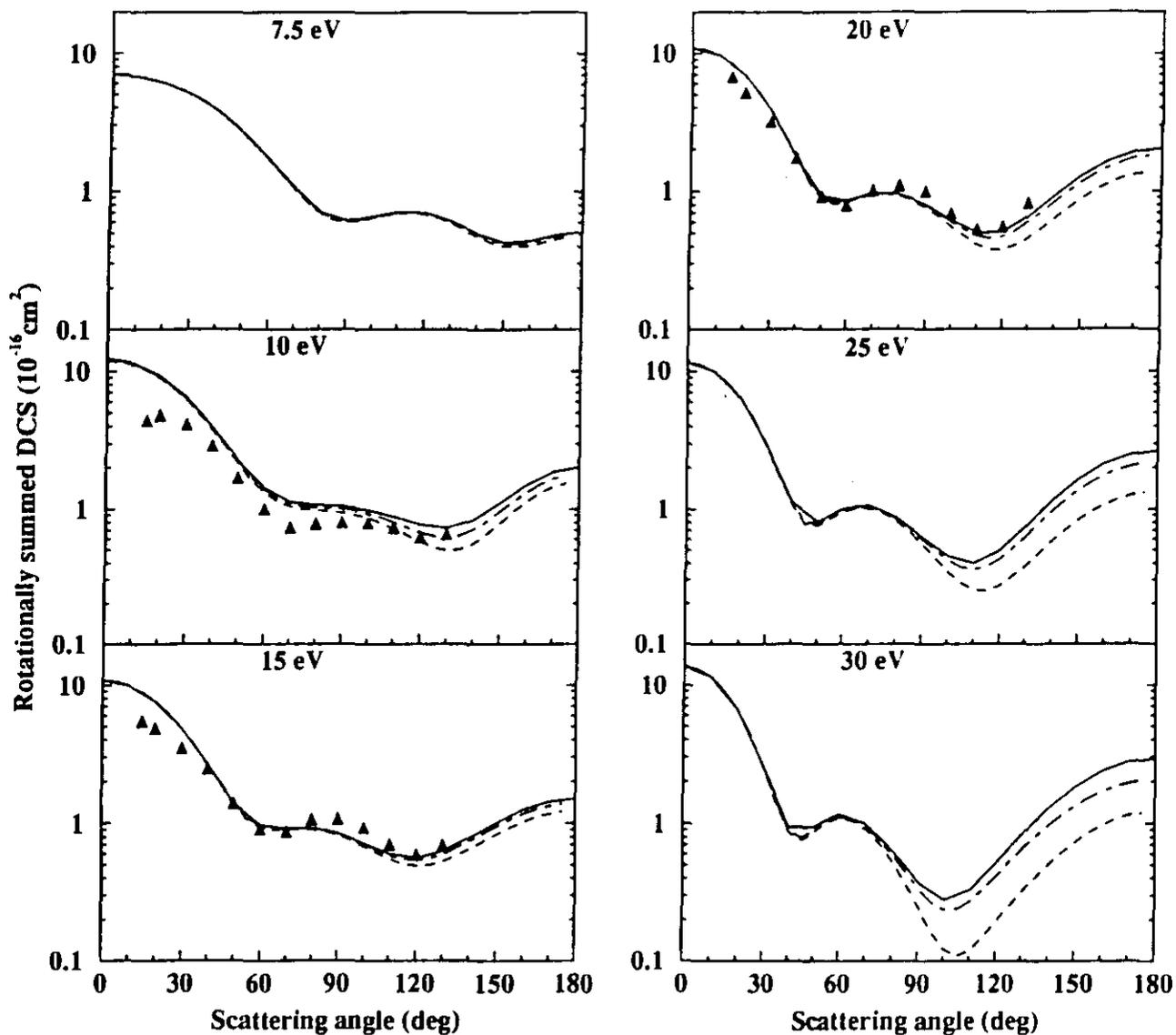


Figura 7.10: Seção de Choque Rotacionalmente Somada de CF_4 . *Linha Cheia*: Não Resolvida (Elástica); *Linha Tracejada*: Soma das Excitações Rotacionais $0 \rightarrow 0, 3, 4$; *Linha Traço-Ponto*: Soma das Excitações Rotacionais $0 \rightarrow 0, 3, 4, 6$; *Triângulos*: Ref. [41] (Experimental).

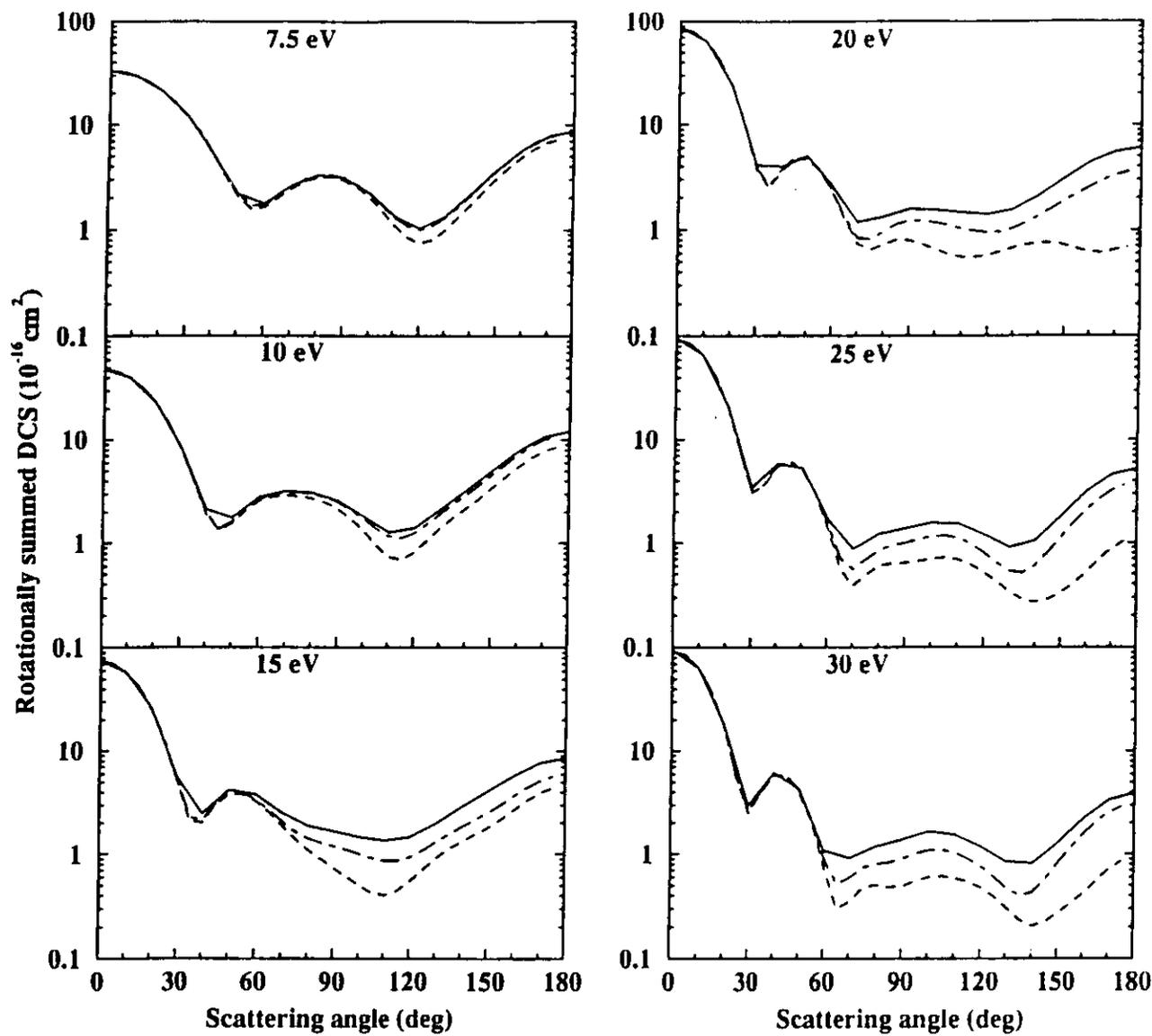


Figura 7.11: Idem Fig. 7.10 para CCl_4 .

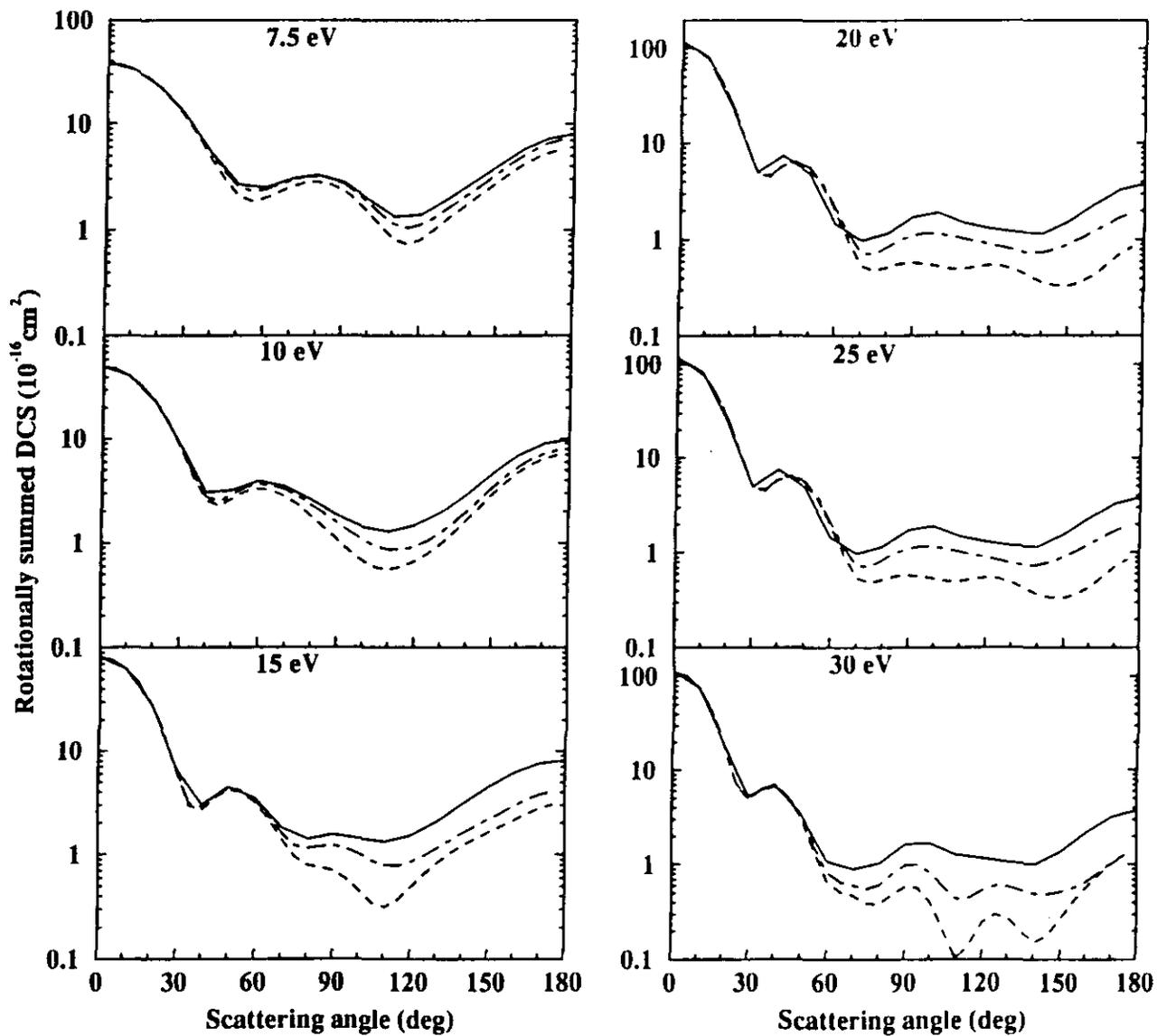


Figura 7.12: Idem Fig. 7.10 para SiCl_4 .

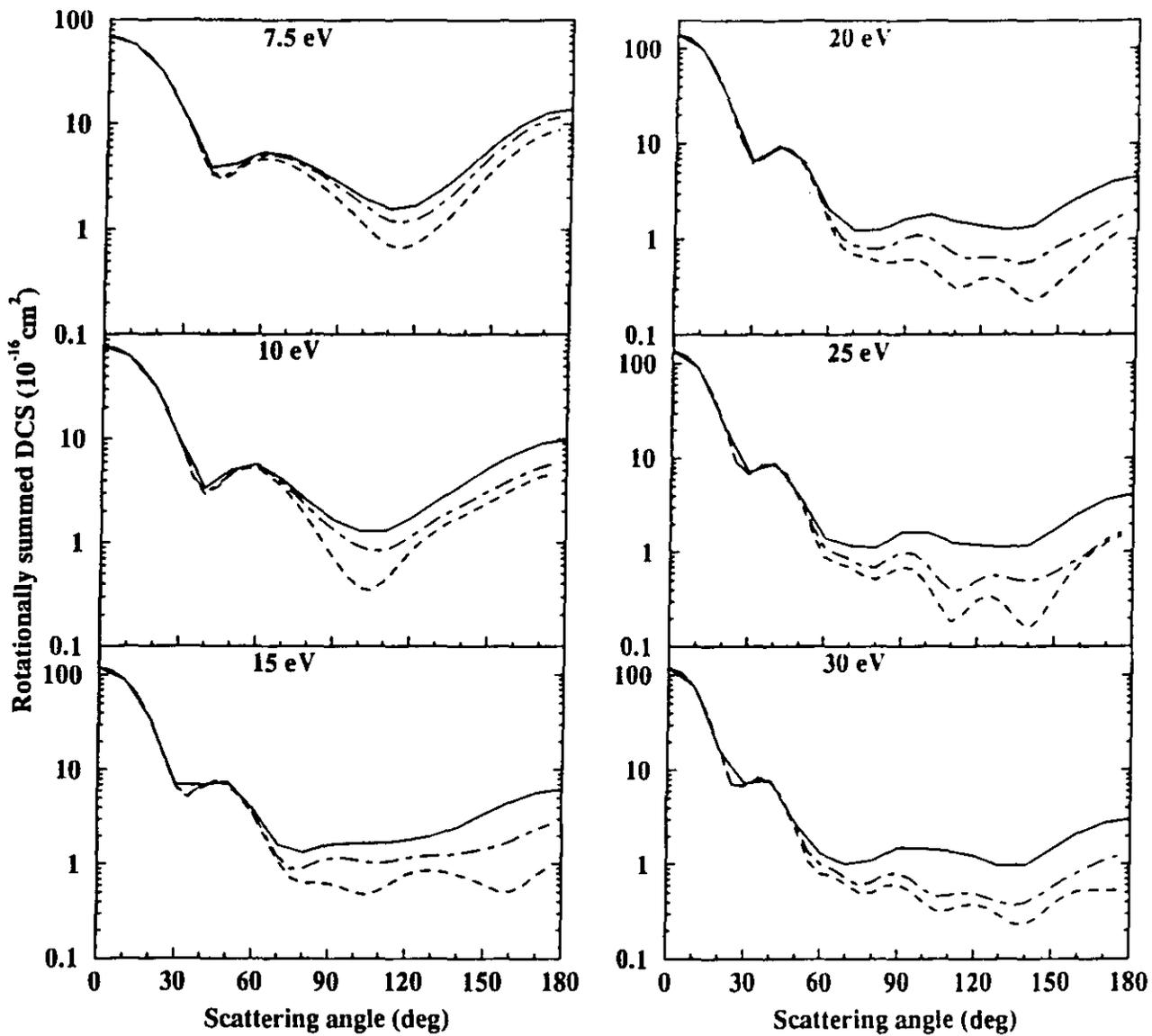


Figura 7.13: Idem Fig. 7.10 para SiBr_4 .

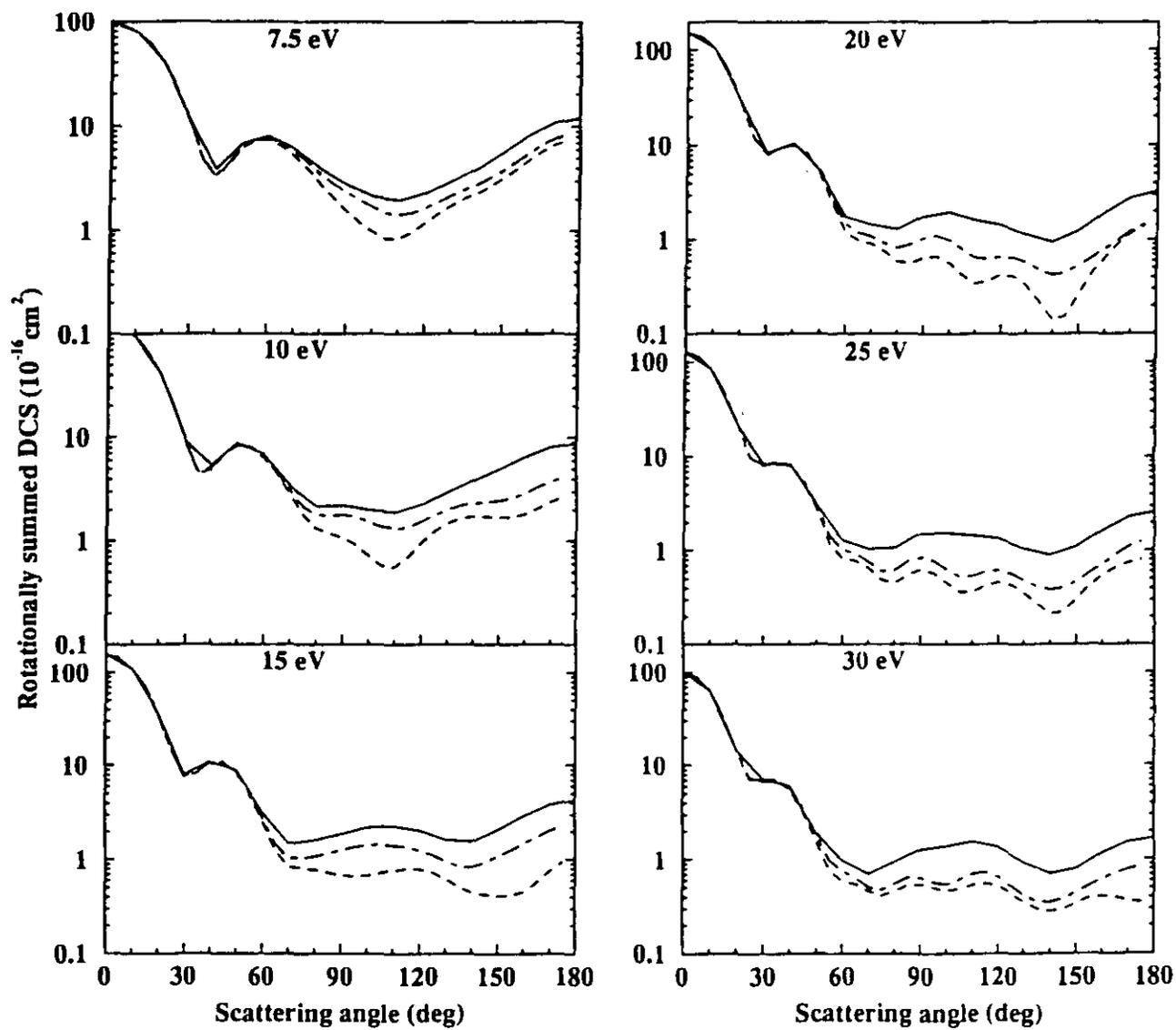


Figura 7.14: Idem Fig. 7.10 para SiI_4 .

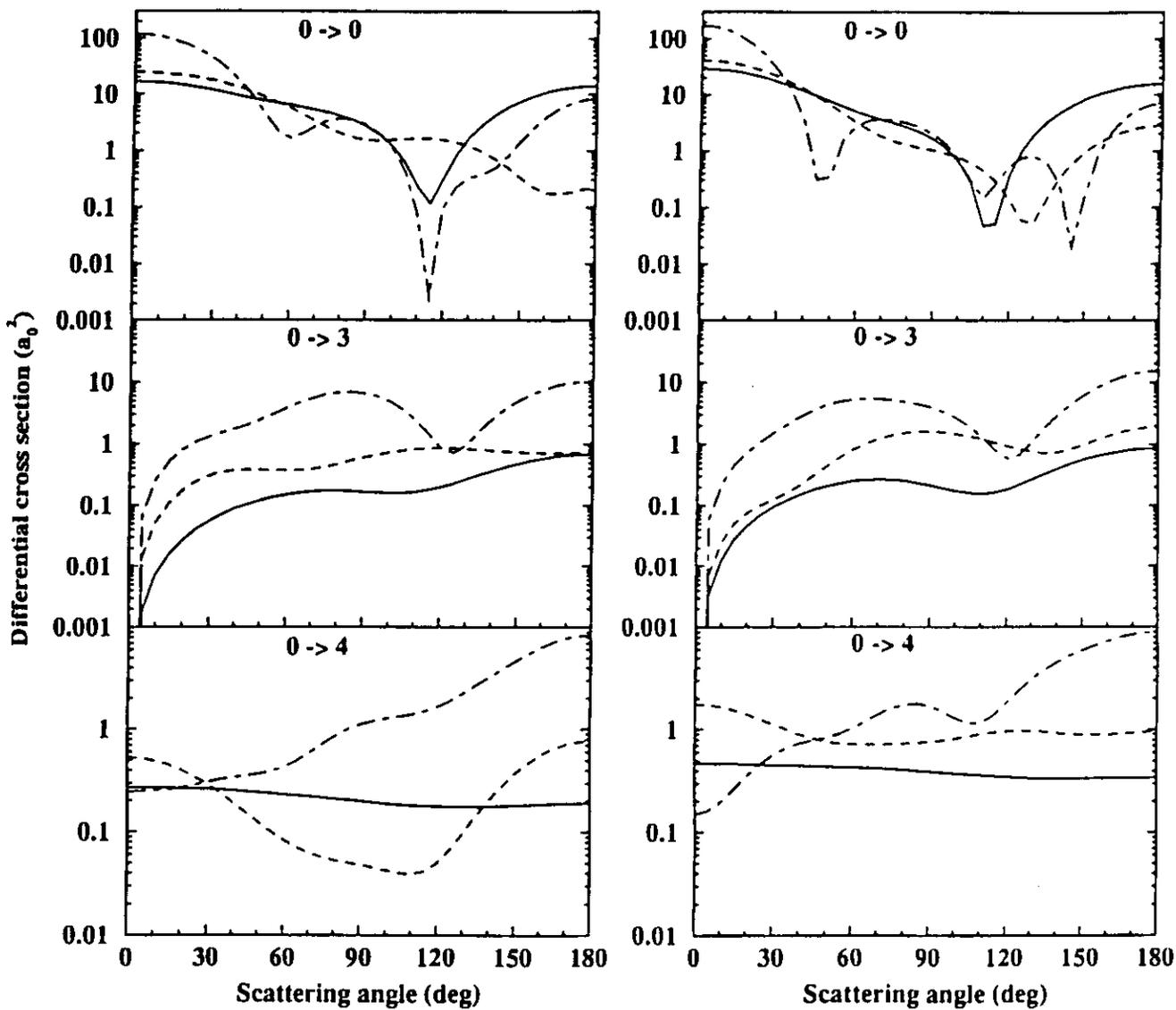


Figura 7.15: Seções de Choque Diferenciais de CX_4 para as Excitações Rotacionais $0 \rightarrow 0, 3, 4$ nas Energias 7,5 eV (Esquerda) e 10 eV (Direita). *Linha Cheia:* CH_4 ; *Linha Tracejada:* CF_4 ; *Linha Traço-Ponto:* CCl_4 .

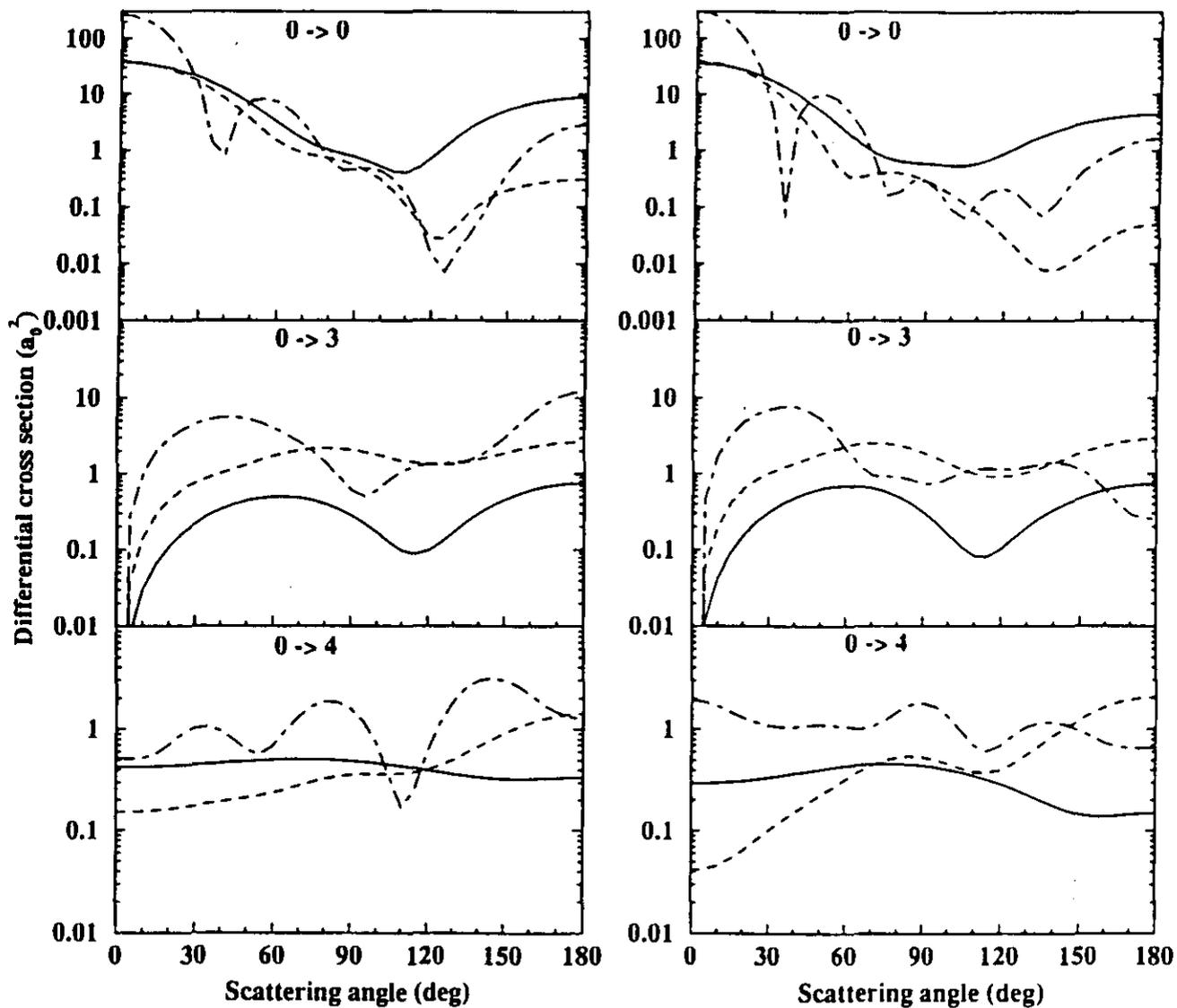


Figura 7.16: Idem Fig. 7.15 nas Energias 15 eV (Esquerda) e 20 eV (Direita).

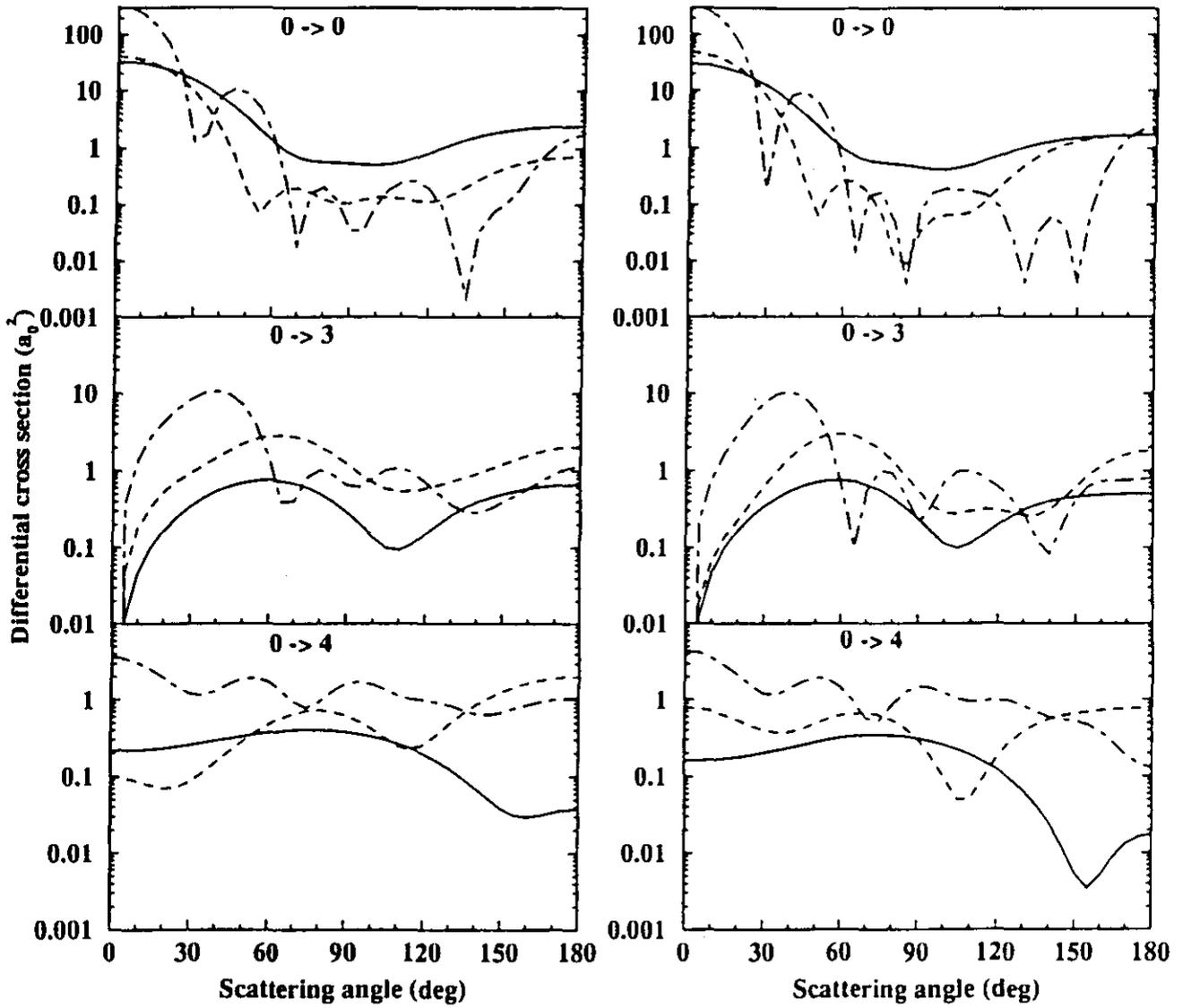


Figura 7.17: Idem Fig. 7.15 nas Energias 25 eV (Esquerda) e 30 eV (Direita).

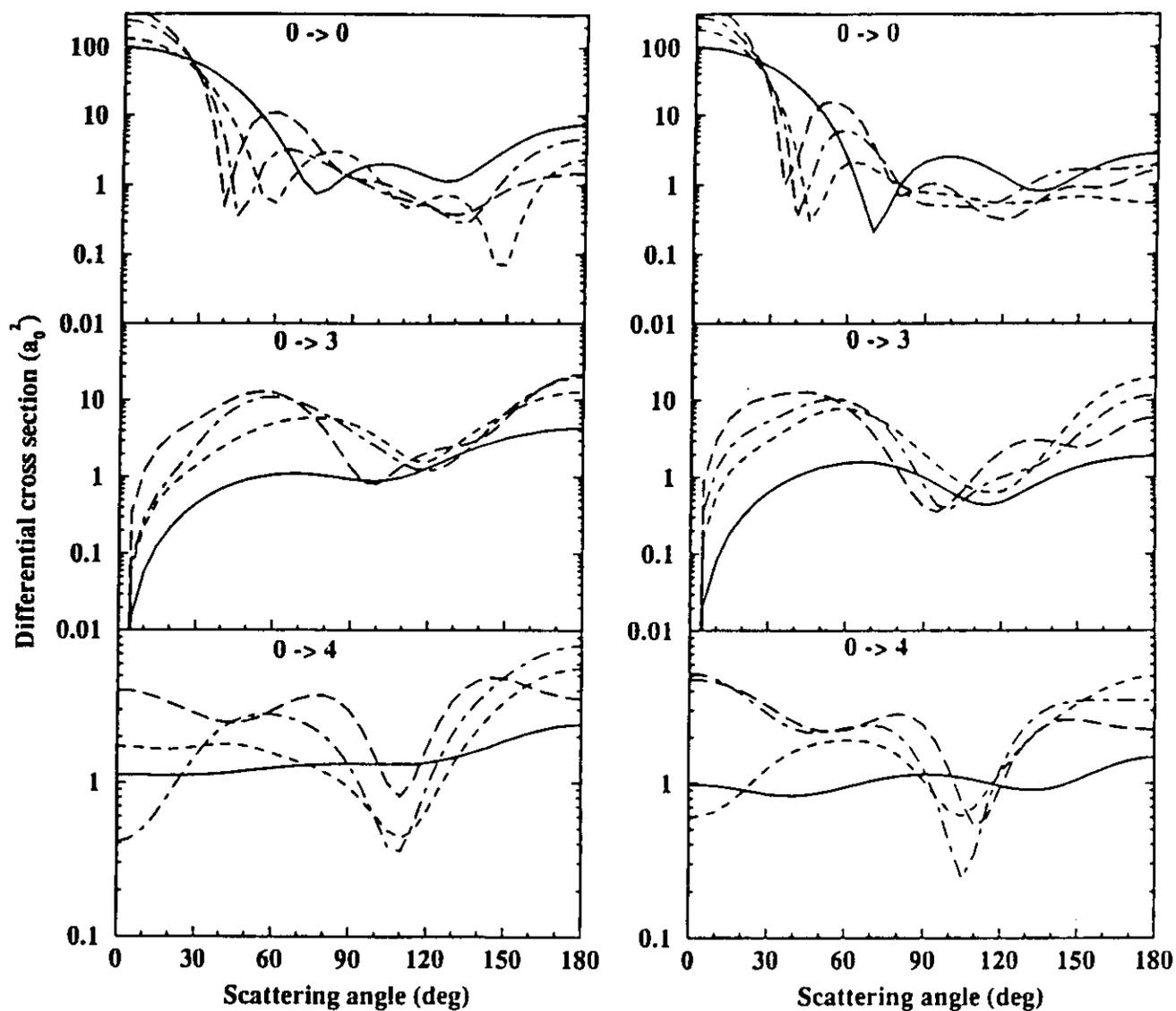


Figura 7.18: Seções de Choque Diferenciais de SiY_4 para as Excitações Rotacionais $0 \rightarrow 0, 3, 4$ nas Energias 7,5 eV (Esquerda) e 10 eV (Direita); *Linha Cheia*: SiH_4 ; *Linha de Traços Curtos*: SiCl_4 ; *Linha Traço-Ponto*: SiBr_4 ; *Linha de Traços Longos*: SiI_4 .

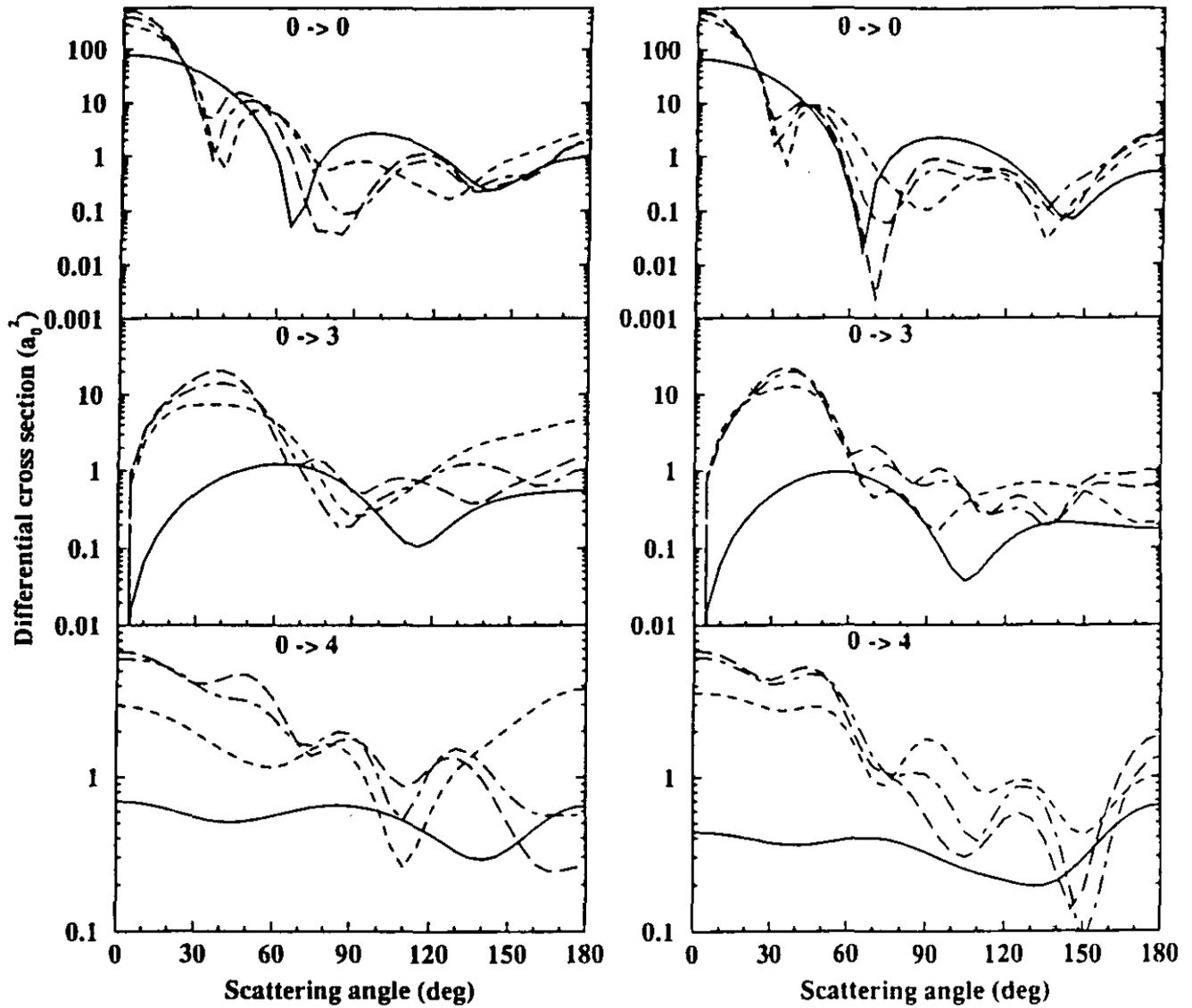


Figura 7.19: Idem Fig. 7.18 nas Energias 15 eV (Direita) e 20 eV (Esquerda).

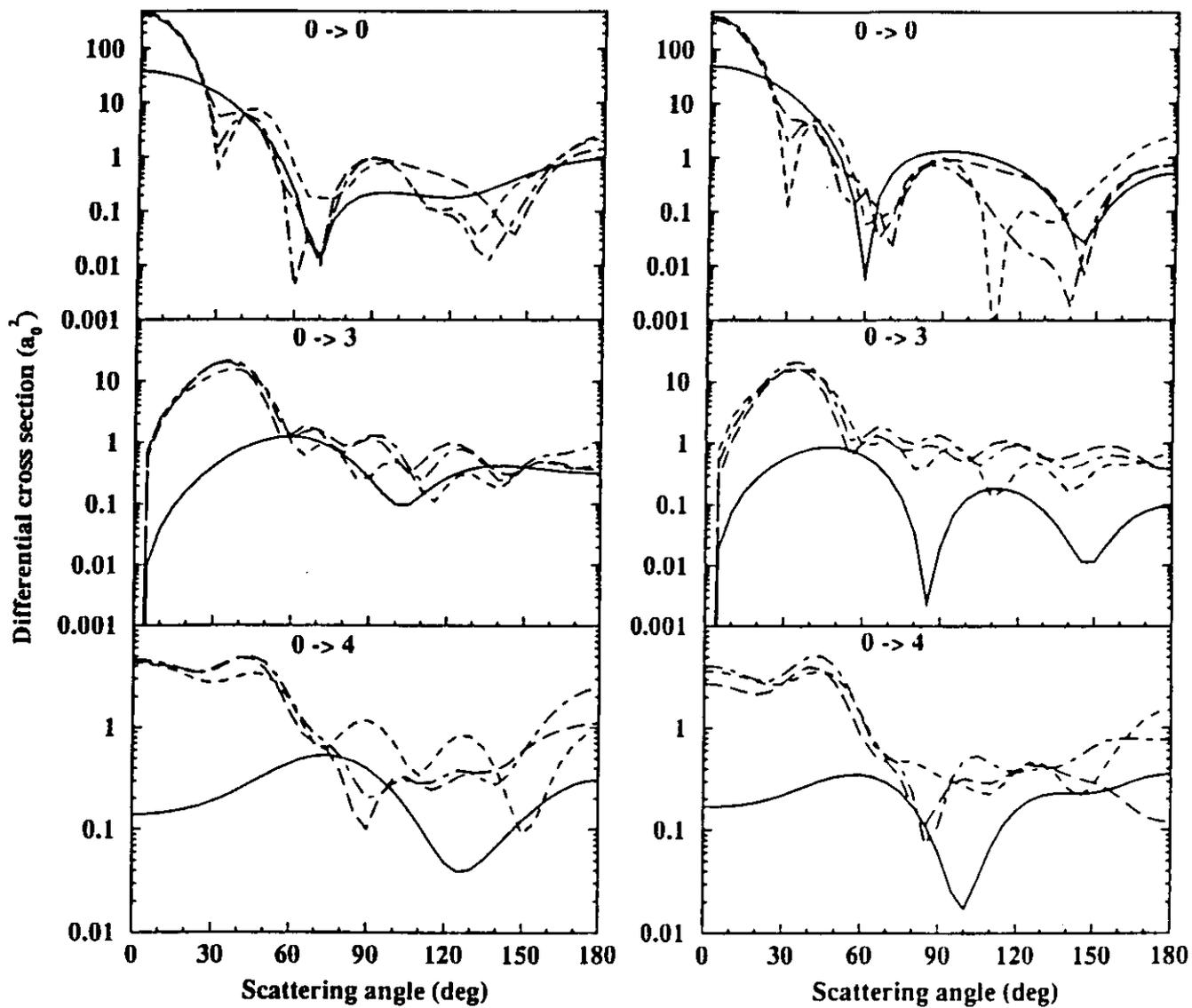


Figura 7.20: Idem Fig. 7.18 nas Energias 25 eV (Esquerda) e 30 eV (Direita).

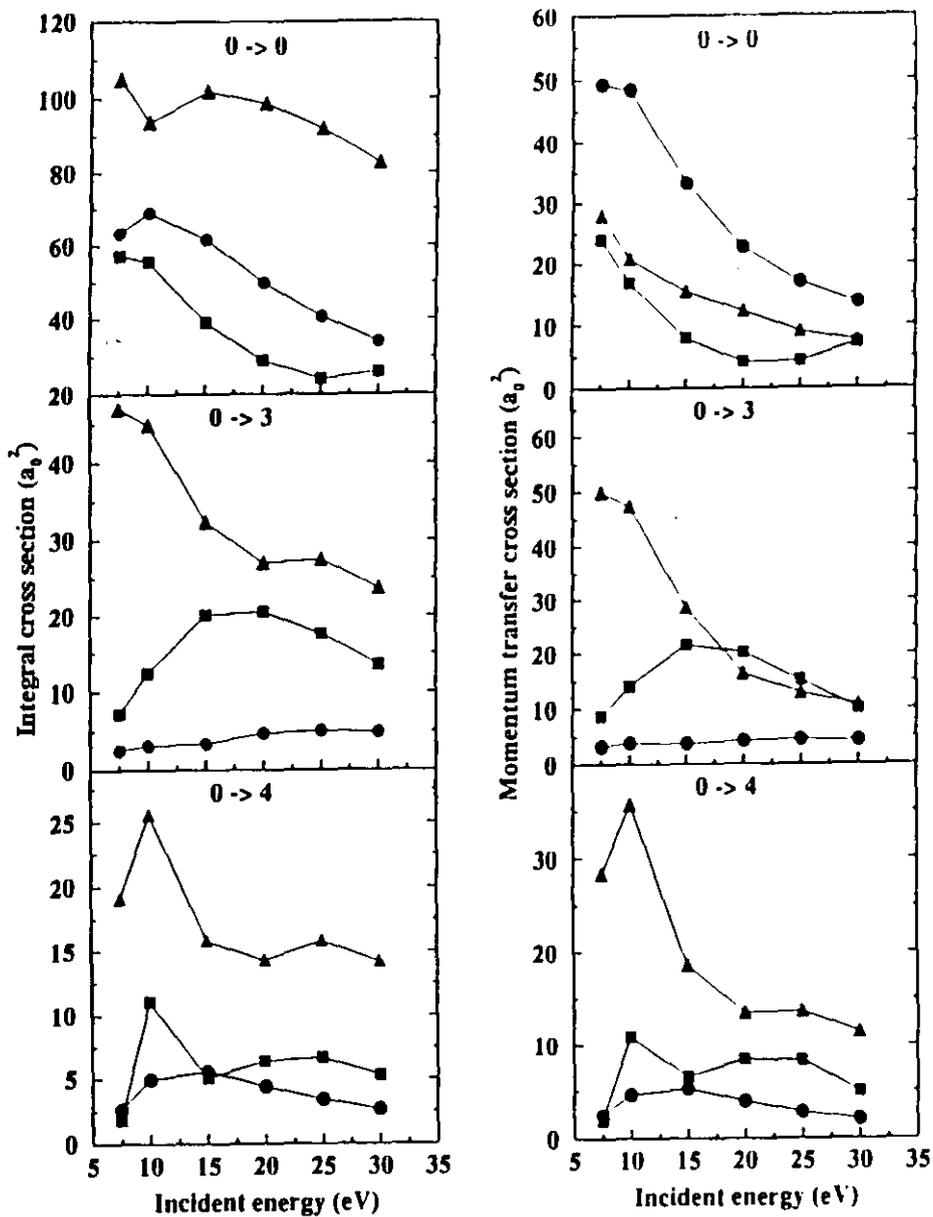


Figura 7.21: Seções de Choque Integrais (Esquerda) e de Transferência de Momentum (Direita) de CX_4 para as Excitações Rotacionais $0 \rightarrow 0, 3, 4$. *Círculos:* CH_4 ; *Quadrados:* CF_4 ; *Triângulos:* CCl_4 .

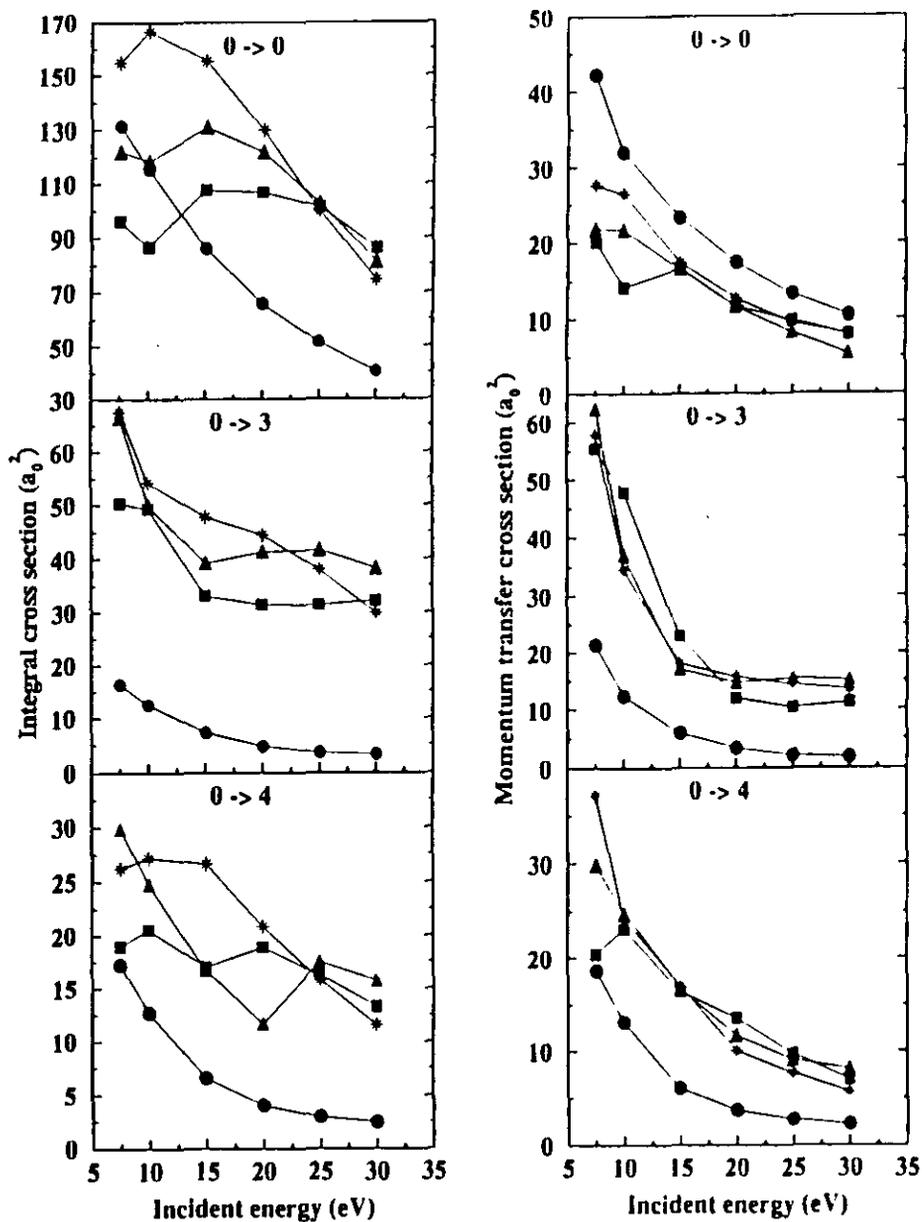


Figura 7.22: Seções de Choque Integrais (Esquerda) e de Transferência de Momentum (Direita) de SiY₄ para as Excitações Rotacionais 0 → 0, 3, 4. Círculos: SiH₄; Quadrados: SiCl₄; Triângulos: SiBr₄; Estrelas: SiL₄.

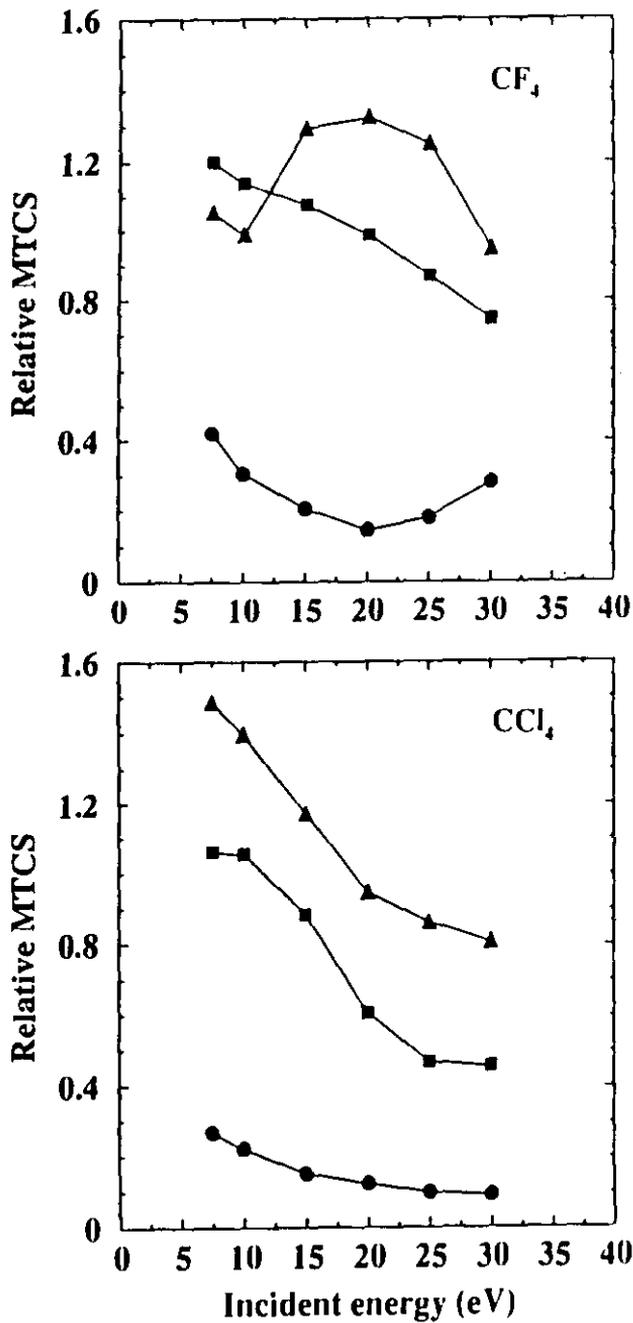


Figura 7.23: Seções de Choque de Transferência de Momentum Relativas de CX_4 para as Excitações Rotacionais $0 \rightarrow 0,3,4$. *Círculos:* $0 \rightarrow 0$; *Quadrados:* $0 \rightarrow 3$; *Triângulos:* $0 \rightarrow 4$.

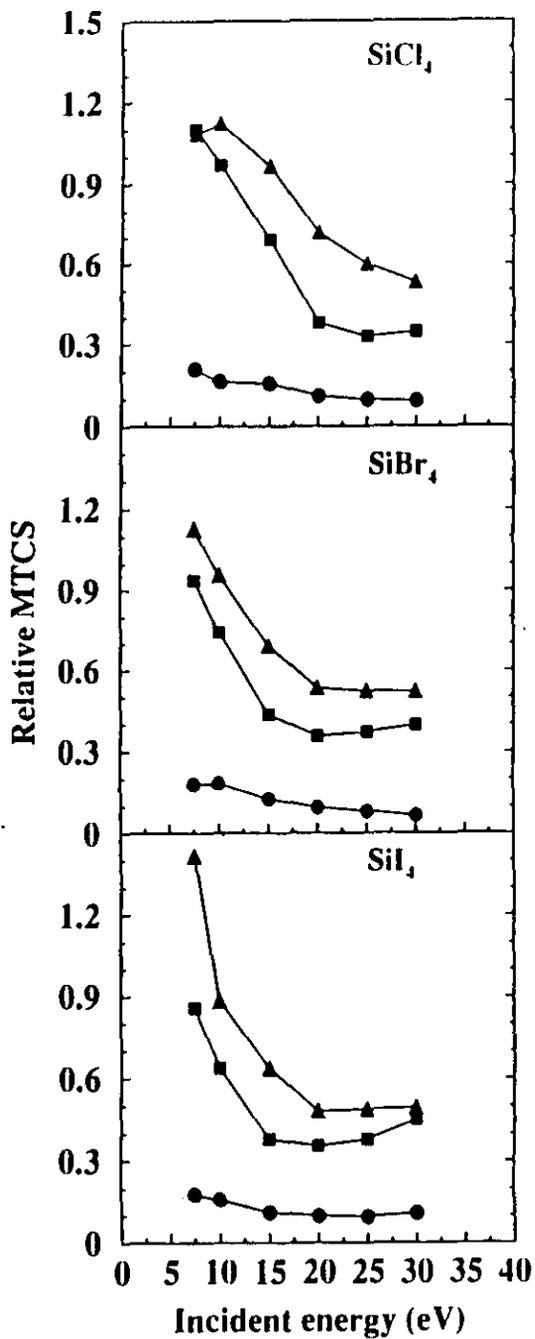


Figura 7.24: Seções de Choque de Transferência de Momento Relativas de SiY_4 para as Excitações Rotacionais $0 \rightarrow 0, 3, 4$. *Círculos:* $0 \rightarrow 0$; *Quadrados:* $0 \rightarrow 3$; *Triângulos:* $0 \rightarrow 4$.

Tabela 7.3: Seções de Choque Integrais (a_0^2) para as Transições $0 \rightarrow 0, 3, 4$ de XY_4 .

Energia (eV)	Sistema	$0 \rightarrow 0$	$0 \rightarrow 3$	$0 \rightarrow 4$
7.5 eV	CF ₄	57.15	7.252	1.825
	CCl ₄	105.1	47.06	19.11
	SiCl ₄	95.95	50.32	18.76
	SiBr ₄	121.9	66.42	26.45
	SiI ₄	154.9	67.52	36.22
10 eV	CF ₄	55.56	12.39	11.02
	CCl ₄	93.73	44.90	25.58
	SiCl ₄	86.67	49.23	20.57
	SiBr ₄	118.4	49.91	25.84
	SiI ₄	166.6	54.22	27.18
15 eV	CF ₄	38.95	20.12	5.011
	CCl ₄	101.8	32.35	15.81
	SiCl ₄	107.5	33.10	17.00
	SiBr ₄	130.9	39.22	24.25
	SiI ₄	155.4	47.77	26.61
20 eV	CF ₄	28.86	20.53	6.351
	CCl ₄	98.71	27.00	14.24
	SiCl ₄	106.8	31.48	18.88
	SiBr ₄	121.8	41.35	21.93
	SiI ₄	129.9	44.45	20.89
25 eV	CF ₄	24.12	17.55	6.650
	CCl ₄	92.00	27.49	15.81
	SiCl ₄	101.3	31.39	16.25
	SiBr ₄	102.8	41.68	17.50
	SiI ₄	99.56	38.01	15.80
30 eV	CF ₄	26.07	13.46	5.233
	CCl ₄	82.70	23.72	14.14
	SiCl ₄	86.22	32.19	13.29
	SiBr ₄	80.98	38.24	15.69
	SiI ₄	74.43	29.92	11.56

Tabela 7.4: Seções de Choque de Transferência de Momentum (a_0^2) para as Transições $0 \rightarrow 0, 3, 4$ de XY_4 .

Energia (eV)	Sistema	$0 \rightarrow 0$	$0 \rightarrow 3$	$0 \rightarrow 4$
7.5 eV	CF ₄	24.03	8.695	1.923
	CCL ₄	28.00	49.94	28.37
	SiCl ₄	20.12	55.39	20.36
	SiBr ₄	21.89	62.31	29.81
	SiI ₄	27.64	57.89	37.10
10 eV	CF ₄	16.87	14.10	10.90
	CCL ₄	20.81	47.39	35.72
	SiCl ₄	14.13	47.73	23.08
	SiBr ₄	21.63	37.04	24.76
	SiI ₄	26.45	34.54	24.02
15 eV	CF ₄	7.993	21.62	6.484
	CCL ₄	45.41	28.59	18.51
	SiCl ₄	16.72	22.90	16.41
	SiBr ₄	16.51	17.09	16.70
	SiI ₄	17.41	18.05	16.89
20 eV	CF ₄	4.194	20.26	8.414
	CCL ₄	12.29	16.38	13.48
	SiCl ₄	11.64	11.91	13.56
	SiBr ₄	11.58	14.52	11.70
	SiI ₄	12.71	15.71	10.06
25 eV	CF ₄	4.335	15.24	8.318
	CCL ₄	9.052	12.85	13.64
	SiCl ₄	9.849	10.31	9.720
	SiBr ₄	8.223	15.44	9.112
	SiI ₄	9.454	14.36	7.695
30 eV	CF ₄	7.285	10.02	4.949
	CCL ₄	7.369	10.84	11.43
	SiCl ₄	7.899	11.14	7.037
	SiBr ₄	5.320	15.17	8.156
	SiI ₄	8.044	13.49	5.718

Capítulo 8

Resultados: Seções de Choque Rotacionais para Piões Simétricos – Moléculas do Grupo de Simetria C_{3v}

Este Capítulo, à semelhança do anterior, tratará de moléculas com um átomo pesado na primeira Seção, correspondendo à Ref. [42], e, na segunda, de moléculas com cinco desses átomos.

8.1 NH_3 , PH_3 , AsH_3 e SbH_3

Todas as moléculas abordadas nesta Seção, bem como na próxima, apresentam momentos de dipolo permanentes. Assim, ambicionando melhores resultados na região de pequenos ângulos de espalhamento para a excitação $00 \rightarrow 10$, permitida para o potencial do momento de dipolo, foi adotado o procedimento descrito na Seção 6.2.1, o qual emprega a utilização do SMCPP para calcular as ondas parciais mais baixas ($l \leq l_1$), o primeiro termo de Born (PTB) do potencial completo para as ondas intermediárias ($l_1 < l \leq l_2$), e o PTB do potencial do momento de dipolo para as mais altas ($l > l_2$). O critério utilizado para a escolha de l_1 e l_2 foi o seguinte: inicialmente, estudou-se a convergência da seção de choque integral (SCI) (transição $00 \rightarrow 10$) do SMCPP, para $l = 0, 1, 2, 3, \dots$. Desse modo, l_1 corresponde à onda parcial para a qual foi obtida convergência da SCI (quatro algarismos significativos). Para determinar l_2 , estudou-se

a convergência da SCI obtida pela combinação do PTB dos potenciais completo e do momento de dipolo; ou seja, as menores ondas parciais do dipolo foram substituídas gradativamente ($l = 0, 1, 2, 3, \dots$) por outras calculadas pelo PTB do potencial completo, até que fosse obtida a convergência (também para quatro algarismos significativos da SCI). Vale observar que, em virtude da divergência na origem, a seção de choque diferencial foi integrada no intervalo $10^{-5} \leq \theta'_f \leq 180^\circ$ (Regra de Simpson em quadratura de 37 pontos). O argumento sustentador dessa escolha é simples: o SMCPP é um método bem mais sofisticado que o PTB, mas seu alcance é limitado, não indo além de $l = l_1$. Assim, preservamos suas ondas parciais, deixando as do PTB do potencial completo responsáveis pela região exterior a $b_1 = \frac{\sqrt{l_1(l_1+1)}}{k}$. Porém, na medida em que aumenta o parâmetro de impacto, as ondas parciais do PTB dos potenciais completo e do momento de dipolo aproximam-se cada vez mais, até tornarem-se equivalentes em $l = l_2$.

Os resultados, mostrados na Tab. 8.1, revelam um fato curioso: salvo para SbH_3 , encontramos $l_1 \geq l_2$ em praticamente todas as energias; ou seja, o alcance do SMCPP é suficiente para cobrir as regiões de alcance curto e intermediário em várias situações. Como conseqüência, sua combinação com o PTB do dipolo é suficiente nesses casos. O comportamento discrepante da molécula de SbH_3 pode relacionar-se à estimativa pobre obtida para o valor do momento de dipolo (ver Tab. 6.1). O valor calculado é exageradamente alto (maior que o estimado para AsH_3), tendo ainda havido inversão do sentido do vetor \vec{D} . Essa anomalia, entretanto, é inerente ao procedimento Hartree-Fock e, infelizmente, resta-nos conviver com ela (ou utilizar aproximações mais sofisticadas, como por exemplo um CI).

As bases utilizadas encontram-se na Ref. [42]. As integrais angulares foram realizadas de maneira análoga à descrita nas seções anteriores (moléculas XH_4 e XY_4), e as amplitudes elásticas, para as demais excitações, truncadas em $l = 9$. É interessante observar que, embora haja resultados rotacionalmente resolvidos para a amônia [43, 45], a seção de choque diferencial (SCD) da transição $00 \rightarrow 10$ não foi reportada. Há seções de choque elásticas disponíveis

Tabela 8.1: Valores de l_1 (convergência da SCI do SMCPP) e l_2 (convergência da SCI do PTB dos potenciais completo e do momento de dipolo) para a Família XH_3 .

Energia (eV)	Sistema	l_1	l_2
7.5	NH ₃	4	3
	PH ₃	4	4
	AsH ₃	4	4
	SbH ₃	4	5
10	NH ₃	5	4
	PH ₃	4	4
	AsH ₃	4	4
	SbH ₃	4	6
15	NH ₃	5	4
	PH ₃	4	4
	AsH ₃	5	5
	SbH ₃	5	6
20	NH ₃	5	4
	PH ₃	5	5
	AsH ₃	5	5
	SbH ₃	5	7
25	NH ₃	5	5
	PH ₃	5	5
	AsH ₃	5	6
	SbH ₃	6	8
30	NH ₃	5	5
	PH ₃	5	6
	AsH ₃	6	6
	SbH ₃	6	8

para NH_3 [44, 47, 48, 49], PH_3 [46, 47] e AsH_3 [46], possibilitando comparações com SCRS. Assim, este trabalho, salvo falha no levantamento bibliográfico, fornece os primeiros resultados rotacionais para PH_3 , AsH_3 e SbH_3 , sendo ainda pioneiro, no que tange a SCD da excitação permitida para o dipolo, inclusive no caso da amônia.

As SCRS são mostradas nas Figs. 8.1 (NH_3), 8.2 (PH_3), 8.3 (AsH_3) e 8.4 (SbH_3) (energias de 7.5, 10, 15, 20, 25 e 30 eV, somando as excitações $00 \rightarrow 00, 10, 20, 30, 3 \pm 3, 40, 4 \pm 3$). Em todas elas, há três representações dos resultados obtidos: (i) SCRS com complemento de ondas parciais (SMCPP + PTB), (ii) SCRS sem complemento (SMCPP), e (iii) seção de choque não resolvida rotacionalmente (elástica), também sem complemento (apenas SMCPP). A concordância entre (ii) e (iii) é excelente em todos os casos. Já o acordo entre (i) e as duas outras curvas (ii) e (iii) depende da molécula: acontece a partir de $\theta'_f \simeq 20^\circ$ para NH_3 ; a partir de $\theta'_f \simeq 10^\circ$ para PH_3 ; e a partir de $\theta'_f \simeq 5^\circ$ para AsH_3 e SbH_3 . Esse comportamento está em acordo com o fato de NH_3 e PH_3 apresentarem maiores momentos de dipolo, cujo potencial domina o espalhamento nas proximidades da direção de incidência. Percebe-se, entretanto, que, principalmente no caso das duas moléculas mais pesadas, a seção de choque (i) explode abruptamente em $\theta'_f \simeq 5^\circ$, formando um “cotovelo”. Esse aspecto será abordado adiante. Por hora, vale ressaltar que, em geral, a concordância com outros resultados, teóricos e experimentais, é bastante satisfatória. (Os de Gianturco [45] correspondem a SCRS, enquanto os demais, a seções de choque elásticas.)

As Figs. 8.5 (NH_3), 8.6 (PH_3), 8.7 (AsH_3) e 8.8 (SbH_3) mostram SCD para a excitação $00 \rightarrow 10$, nas energias de 7.5, 10, 15, 20, 25 e 30 eV. Há, mais uma vez, três resultados diferentes: (i) obtidos com SMCPP ($l \leq l_1$) + PTB do potencial completo - se necessário - ($l_1 < l \leq l_2$) + PTB do dipolo ($l > l_2$); (ii) obtidos apenas com SMCPP; (iii) obtidos com SMCPP ($l \leq l_1$) + PTB do dipolo ($l > l_1$). A comparação de (i) e (iii) oferece uma estimativa da contribuição do PTB do potencial completo. A observação das Figuras, mesmo para SbH_3 , revela que tal contribuição é sempre muito pequena. As curvas (i) e (iii) são

praticamente coincidentes e, no âmbito das aproximações utilizadas (núcleos fixos, estático-troca, rotação adiabática etc), a diferença é irrelevante. Desse modo, dado o considerável custo computacional do PTB do potencial completo, deveremos concluir que este não vale o esforço, sendo o procedimento SMCPP + PTB do dipolo suficiente. Comparando (i) e (ii), perceberemos comportamento análogo ao da SCRS: para as moléculas com maiores momentos de dipolo, a concordância é apenas razoável (ocorre a partir de $\theta'_f \simeq 60^\circ$ para NH_3 , e a partir de $\theta'_f \simeq 30^\circ$ para PH_3), melhorando consideravelmente (a partir de $\theta'_f \simeq 10^\circ - 15^\circ$) para AsH_3 e SbH_3 . Além disso, a discrepância é sempre maior nas menores energias (7.5, 10 e 15 eV), o que também constitui resultado esperado, pois a contribuição de longo alcance é mais importante nessas energias. Há ainda um outro aspecto intrigante nas curvas (ii), qual seja a acentuada queda na origem, existente em todos os casos. O SMCPP tem, como é sabido, a limitação de não descrever corretamente a interação de longo alcance, não apresentando comportamento correto, na transição permitida para o dipolo, perto da origem. Entretanto, não há, em princípio, qualquer razão para esperar a queda observada, independentemente do sistema ou da energia. Acreditamos tratar-se de alguma propriedade de simetria dos elementos de matriz envolvendo as matrizes D_{KM}^J e as amplitudes do SMC, que se manifesta em $\theta = 0$. Como o comportamento também se verifica em cálculos com todos os elétrons, não deve estar relacionado ao uso de PP.

Na Fig. 8.9, é mostrada a excitação rotacionalmente elástica para toda a família XH_3 , nas mesmas energias anteriores. Assim como observado no estudo da família XH_4 , a molécula mais leve (amônia) tem comportamento destacado das demais. De fato, tal dessemelhança é útil para entender a natureza do “cotovelo” presente nas SCRS em $\theta'_f \simeq 5^\circ$. Perto da origem, a SCRS tem duas contribuições principais, das excitações $00 \rightarrow 00$ e $00 \rightarrow 10$, se completada com o PTB. (Vale notar que as seções de choque não resolvidas rotacionalmente - não completadas com o PTB - têm praticamente o mesmo valor, em $\theta'_f = 0$, que as rotacionalmente elásticas.) Para melhor expor o argumento, vamos nos concentrar nos dois casos extremos: NH_3 em 7,5 eV e SbH_3 em 30 eV. No primeiro, não há “cotovelo” na SCRS. A transição rotacionalmente

elástica (Fig. 8.9) tem valor relativamente baixo perto da origem ($\simeq 10 a_0^2$), e, dado o grande momento de dipolo, a contribuição do PTB na excitação $00 \rightarrow 10$ (Fig. 8.5) eleva a seção de choque acima de $1 a_0^2$ na região $\theta'_f \leq 30^\circ$. Ao somarmos as duas contribuições ($00 \rightarrow 00$ e $00 \rightarrow 10$), teremos comportamento suave nas proximidades da origem, pois, já em $\theta'_f = 30^\circ$, a excitação do dipolo acresce valor significativo à rotacionalmente elástica. No outro extremo (SbH₃ em 30 eV), o cotovelo é acentuado. A transição $00 \rightarrow 00$ (Fig. 8.9) tem magnitude considerável na origem ($\simeq 60 a_0^2$), e, por outro lado, a Fig. 8.8 mostra que na transição $00 \rightarrow 10$ as curvas SMCPP e SMCPP + PTB só diferem na região $\theta'_f \leq 5^\circ$. Assim, a seção de choque cresce brutalmente, indo de $\simeq 0,3 a_0^2$, em $\theta'_f \simeq 5^\circ$, a infinito, em $\theta'_f = 0$. Isso se faz sentir na SCRS, pois a excitação rotacionalmente elástica domina amplamente o comportamento em $\theta'_f > 5^\circ$, ponto em que a contribuição do PTB do dipolo explode, formando o “cotovelo”. Esse argumento, embora revele coerência entre os resultados mostrados, não explica o porquê da anomalia (Ninguém espera encontrar, experimentalmente, uma seção de choque elástica com um “cotovelo” nas proximidades da origem!) A primeira hipótese investigada questionou o alcance do SMCPP, e será ilustrada com o caso particular de AsH₃ em 30 eV. De acordo com a Tab. 8.1, foi obtido $l_1 = 6$ na convergência da SCI ($00 \rightarrow 10$) do SMCPP. Sendo este um método cujo alcance é limitado, é possível que apenas algumas das ondas parciais, digamos $l \leq 4$, sejam bem descritas, de modo que as correspondentes a $l = 5, 6$, embora contribuam para a SCI, o façam com estimativas muito pobres, obtidas no limite de confiabilidade do método. Se isso for verdade, esperaremos que o PTB do potencial completo nos leve a melhores ondas parciais ($l = 5, 6$) que elevem a SCRS na região $\theta'_f \leq 30^\circ$, eliminando o “cotovelo”. A fim de investigar a veracidade desse argumento, comparamos, na Fig. 8.10, SCD (excitação $00 \rightarrow 10$) de AsH₃, calculadas segundo: (i) SMCPP + PTB do dipolo, e (ii) PTB completo + dipolo. Fica evidente que o PTB do potencial completo não pode melhorar a SCRS de maneira significativa. Mesmo em 7,5, onde a curva do PTB encontra-se acima da curva do SMCPP em $\theta'_f \leq 30^\circ$, vemos que a diferença entre ambas está aquém de $1 a_0^2$, valor muito

pequeno se comparado à magnitude da correspondente transição rotacionalmente elástica. Pior ainda, na região angular em que ocorre o “cotovelo” ($\simeq 5^\circ$), praticamente não há diferença entre o SMCPP e o PTB completo. A situação é idêntica para NH_3 , PH_3 e SbH_3 . A fim de melhor compreender o problema, é necessário remeter ao emprego das aproximações estático-troca (ET) e de núcleos fixos (NF). A divergência da seção de choque da transição permitida para o dipolo é formal, decorrente da dureza da descrição do alvo, e constitui resultado não físico. Assim, a contribuição do PTB do dipolo, levada em conta nas aproximações ET e NF, deve melhorar o cálculo do SMCPP, em $0^\circ < \theta'_f \leq 30^\circ$, mas, nas proximidades da origem ($\theta'_f \simeq 0^\circ$), nos leva a um resultado “patológico”. No caso da amônia, dado o grande momento de dipolo, encontramos, de fato, contribuição substancial do PTB do dipolo já em $\theta'_f \simeq 30^\circ$, justificando sua aplicação. Já as demais moléculas, por apresentarem menores momentos de dipolo, praticamente não mostram contribuição do potencial do momento de dipolo até $\theta'_f \simeq 5^\circ$, ponto em que passa a dominar o comportamento divergente. Assim, o PTB do dipolo apenas acresce informação não física à seção de choque, não sendo válida sua utilização. Em situação real, o potencial de polarização, mesmo em energias intermediárias, apresenta contribuição que, assintoticamente, é proporcional a r^{-4} , influenciando a seção de choque justamente na região de pequenos ângulos espalhamento. Tratando de colisões elásticas entre elétrons e C_2H_2 , Mu-Tao *et al.* [50] abordaram esse ponto. Inicialmente, estudaram colisões por meio de um esquema semelhante ao aqui adotado: as ondas parciais de um método variacional (Método Variacional de Schwinger Iterativo - SVIM) foram completadas com o PTB, na aproximação ET. A seguir, adicionaram um potencial de polarização semi-empírico dado por

$$V_{pol} = - \left(\frac{\alpha_0}{2r^4} + \frac{\alpha_2}{2r^4} P_2(\cos\theta) \right) \{1 - \exp[-(r/r_c)^n]\}$$

onde α_0 e α_2 são, respectivamente, as partes simétrica e assimétrica da polarizabilidade do dipolo, enquanto r_c e n , fatores empíricos. Como consequência, houve aumento da seção de choque em $\theta'_f < 30^\circ$ mesmo na energia incidente de 200 eV. Em 10 eV, houve contribuição significativa da polarização em praticamente todas as direções de espalhamento, quase triplicando a

seção de choque em $\theta'_f = 5^\circ$. Assim, acreditamos que a anomalia da SCRS deva-se à rigidez da descrição dos alvos, que preveniu qualquer flexibilização da nuvem eletrônica. Se quiséssemos nos livrar da divergência, teríamos de ir ainda mais longe, e permitir alterações nas posições atômicas durante o espalhamento. De qualquer forma, o procedimento SMCPP + PTB do dipolo, na aproximação ET, leva a bons resultados para NH_3 , sistema com maior momento de dipolo. Para as demais moléculas, o SMCPP basta. É importante lembrar, entretanto, que as seções de choque obtidas (para toda a família XH_3) são válidas na região $\theta'_f > 5^\circ$. Isso não constitui deficiência grave, pois os experimentalistas têm dificuldades para realizar medidas nas proximidades da direção do feixe incidente, estando limitados, em geral, à região angular $\theta'_f > 15^\circ$.

A Fig. 8.11 mostra SCI para a família XH_3 (SCI rotacionalmente elástica e SCI inelástica rotacionalmente somada, incluindo as excitações $00 \rightarrow 10, 20, 30, 3 \pm 3, 40, 4 \pm 3$). Observa-se que, em oposição às moléculas XH_4 e XY_4 , o sistema mais leve é o que apresenta maior SCI inelástica. A explicação é evidente: NH_3 tem o maior momento de dipolo, cuja seção de choque domina o espalhamento inelástico. A Tab. 8.2 mostra a SCI para cada transição ¹, evidenciando que a seção de choque da transição $00 \rightarrow 10$ é bem maior para a amônia que para os demais sistemas. Dessa forma, o maior momento de dipolo faz com que NH_3 seja a molécula mais apta a sofrer excitações rotacionais num meio de descarga. A Tab. 8.4 compara as SCI obtidas para NH_3 com as Gianturco [45] (10 e 20 eV), enquanto a Tab. 8.5 o faz para SCTM (10 eV), incluindo também resultados de Jain e Thompson [43]. Os valores são discrepantes tanto para SCI quanto para SCTM. É difícil identificar a natureza dessas discrepâncias, pois as Refs.[45, 43] utilizam diferentes potenciais modelo, inclusive de polarização. Gianturco [45] completa ondas parciais variacionais com o PTB, mas o faz na seção de choque, e não na amplitude de espalhamento. Como nenhuma das referências mostra SCD, a discussão é ainda mais dificultada. Percebe-se, no entanto, que as SCI da excitação do dipolo aqui obtidas são

¹A Tab. 8.3 mostra SCTM.

sempre maiores que as de Gianturco, invertendo-se a situação nas SCTM. Isso é um indicativo de distribuições angulares significativamente diferentes.

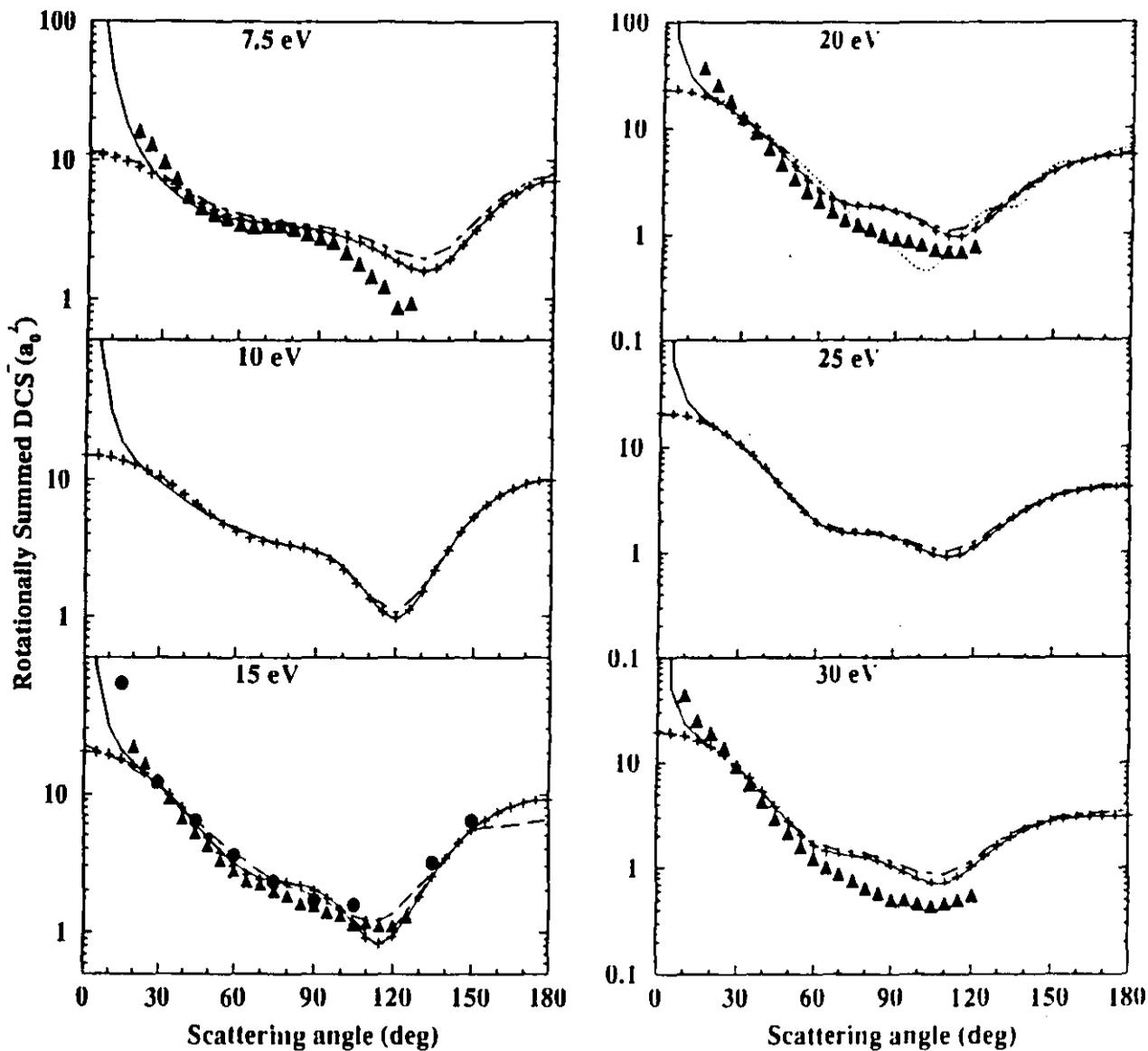


Figura 8.1: Seção de Choque Rotacionalmente Somada de NH_3 . *Linha Cheia*: SM-CPP + PTB; *Cruzes*: SMCPP; *Linha Traço-Ponto*: Não Resolvida (Elástica); *Linha Pontilhada*: Ref. [45]; *Linha de Traços Longos*: Ref. [44]; *Círculos*: Ref. [48] (Experimental); *Triângulos*: Ref. [49] (Experimental).

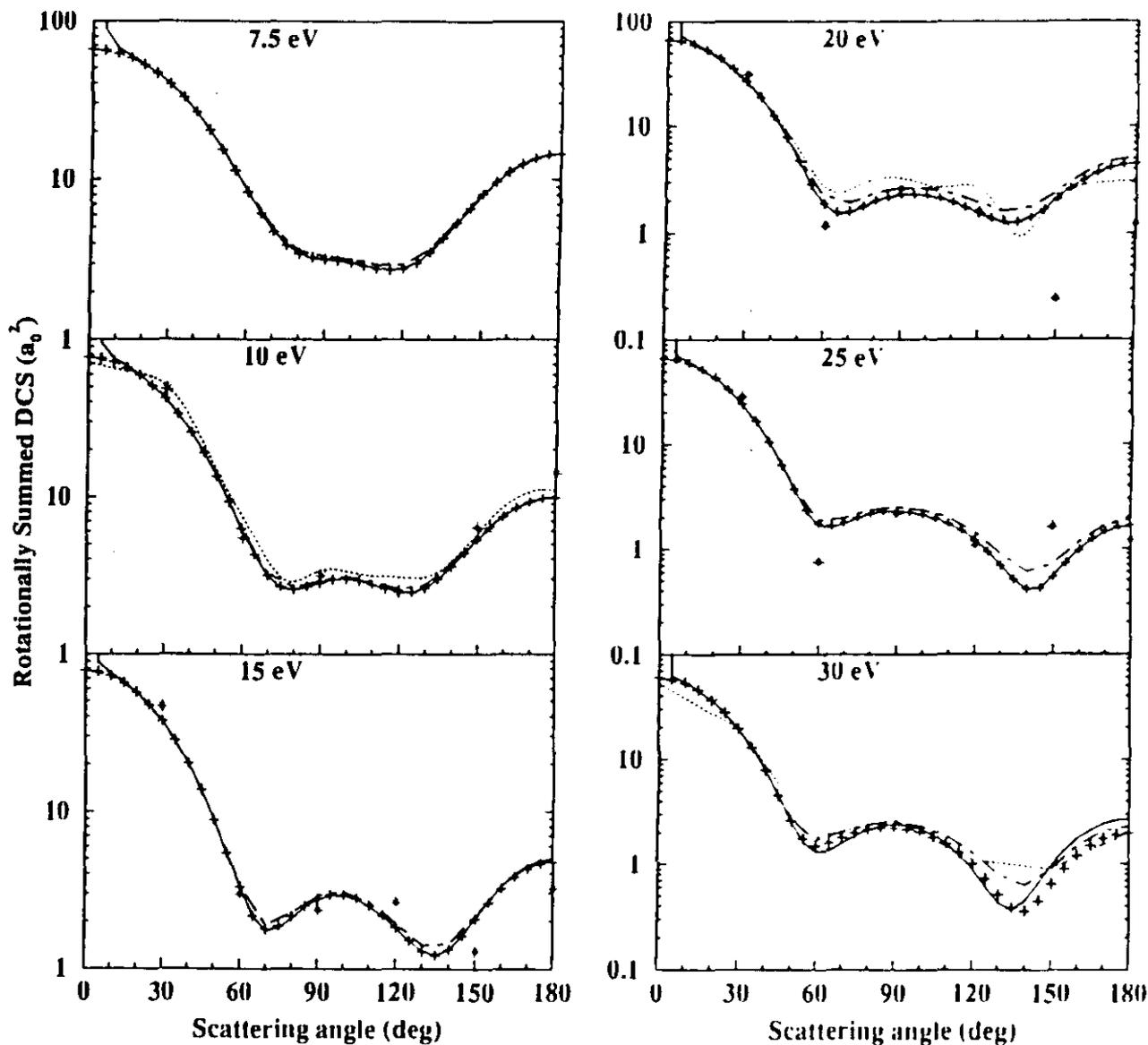


Figura 8.2: Seção de Choque Rotacionalmente Somada de PH_3 . *Linha Cheia*: SMCPP + PTB; *Cruzes*: SMCPP; *Linha Traço-Ponto*: Não Resolvida (Elástica); *Linha Pontilhada*: Ref. [46]; *Estrelas*: Ref. [47].

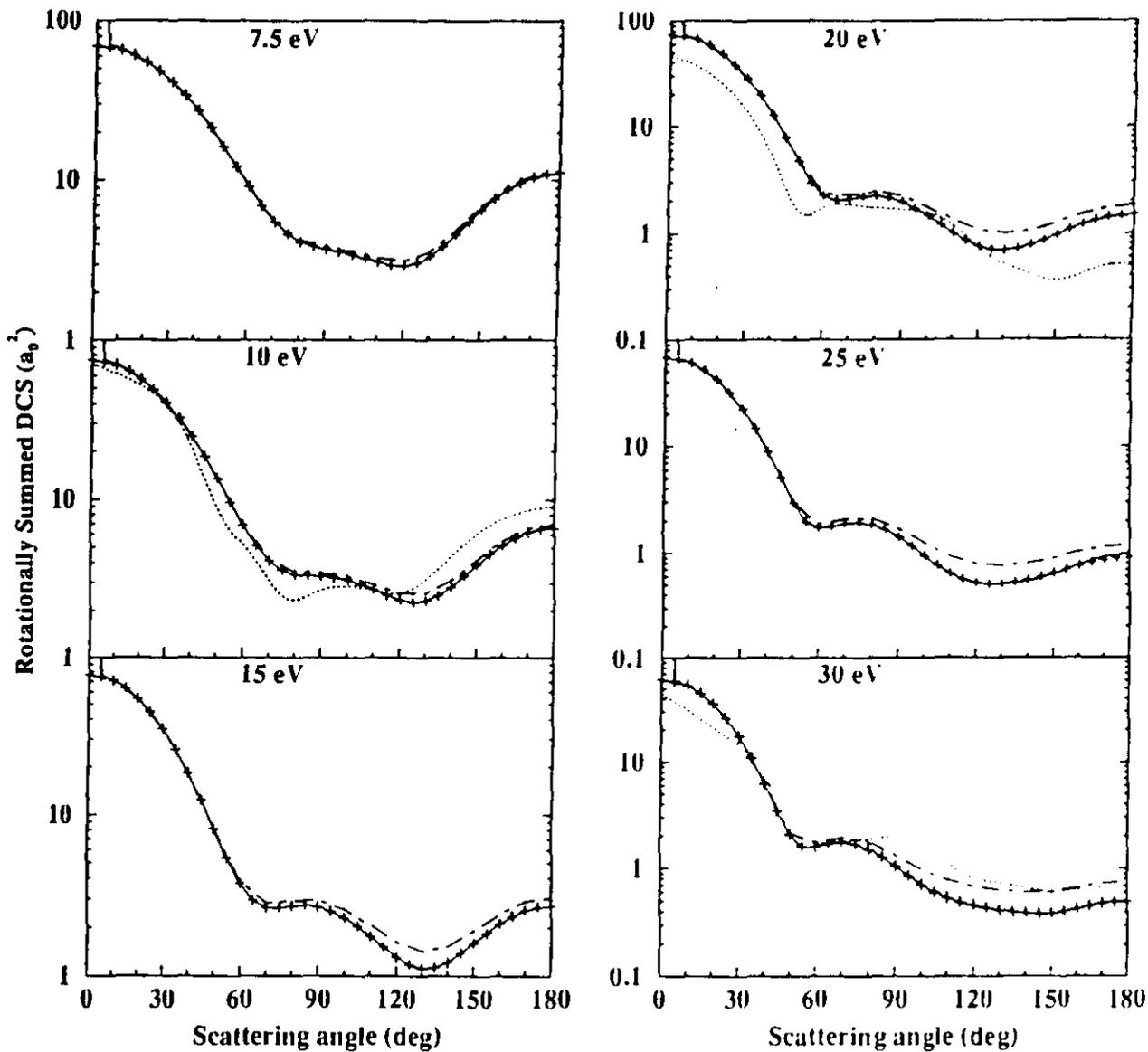


Figura 8.3: Seção de Choque Rotacionalmente Somada de AsH_3 . *Linha Cheia*: SMCPP + PTB; *Cruzes*: SMCPP; *Linha Traço-Ponto*: Não Resolvida (Elástica); *Linha Pontilhada*: Ref. [46].

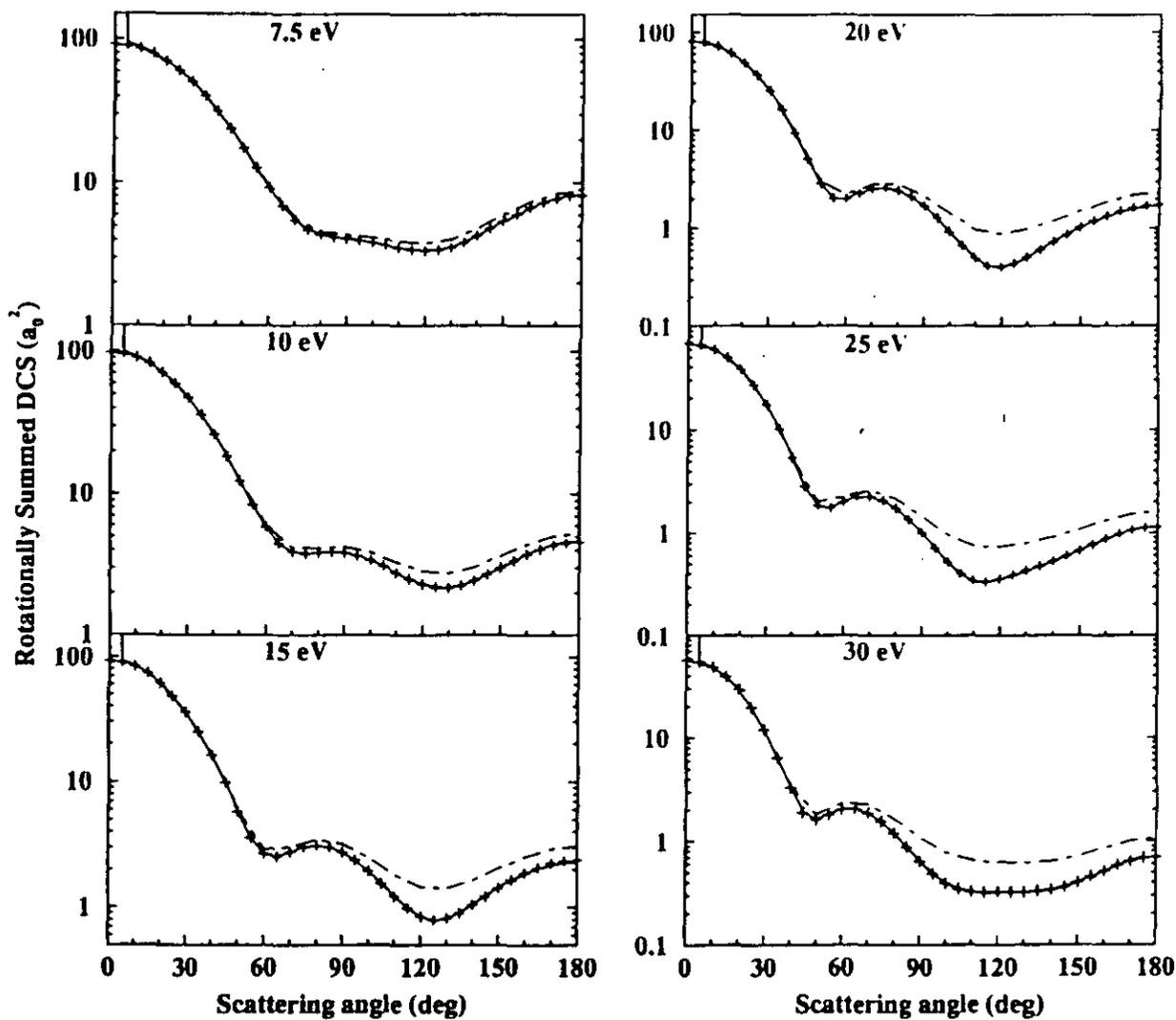


Figura 8.4: Seção de Choque Rotacionalmente Somada de SbH_3 . *Linha Cheia*: SMCPP + PTB; *Cruzes*: SMCPP; *Linha Traço-Ponto*: Não Resolvida (Elástica).

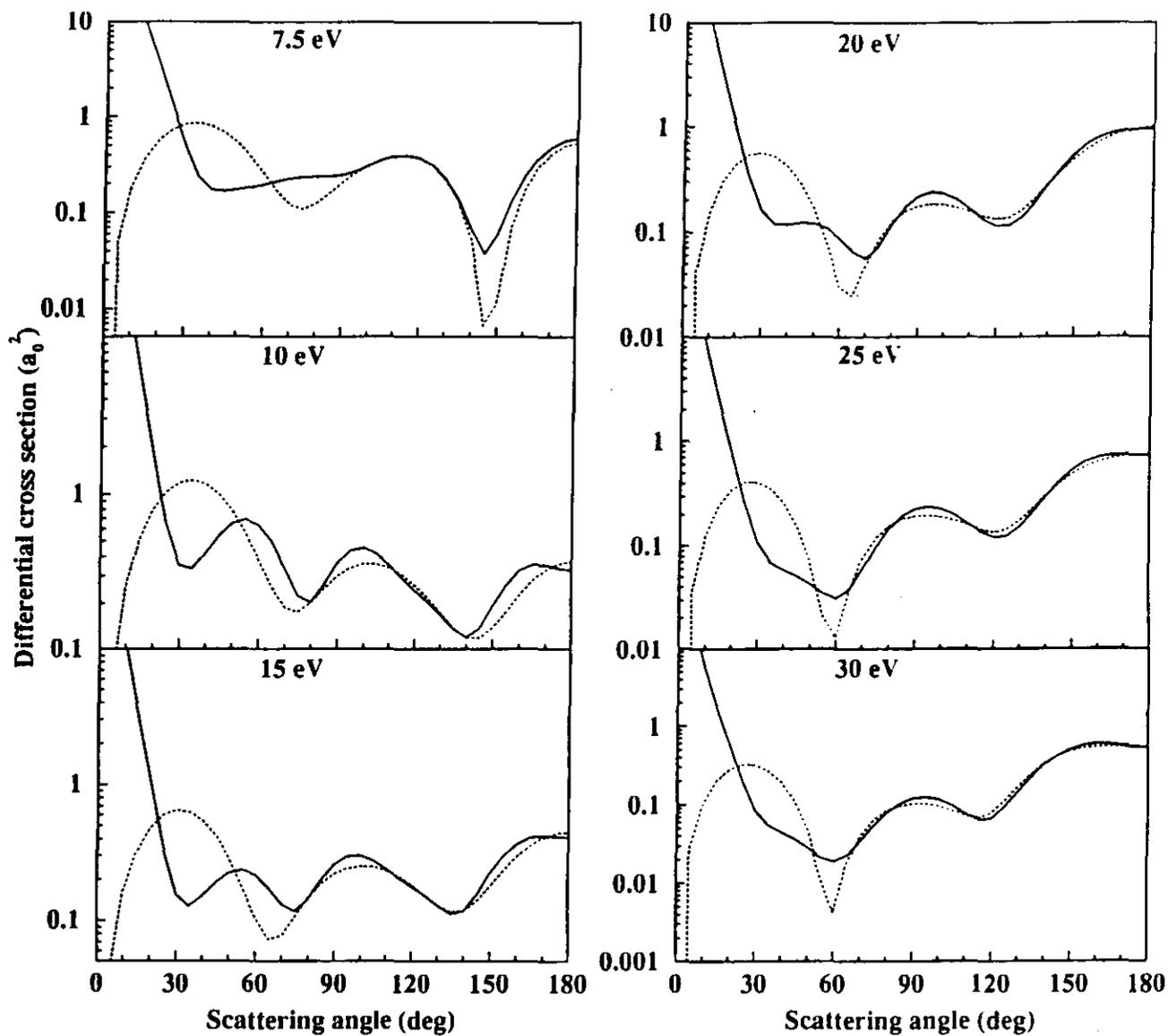


Figura 8.5: Seção de Choque Diferencial de NH_3 para a Excitação Rotacional $00 \rightarrow 10$. *Linha Cheia:* SMCPP + PTB do dipolo; *Linha Pontilhada:* SMCPP.

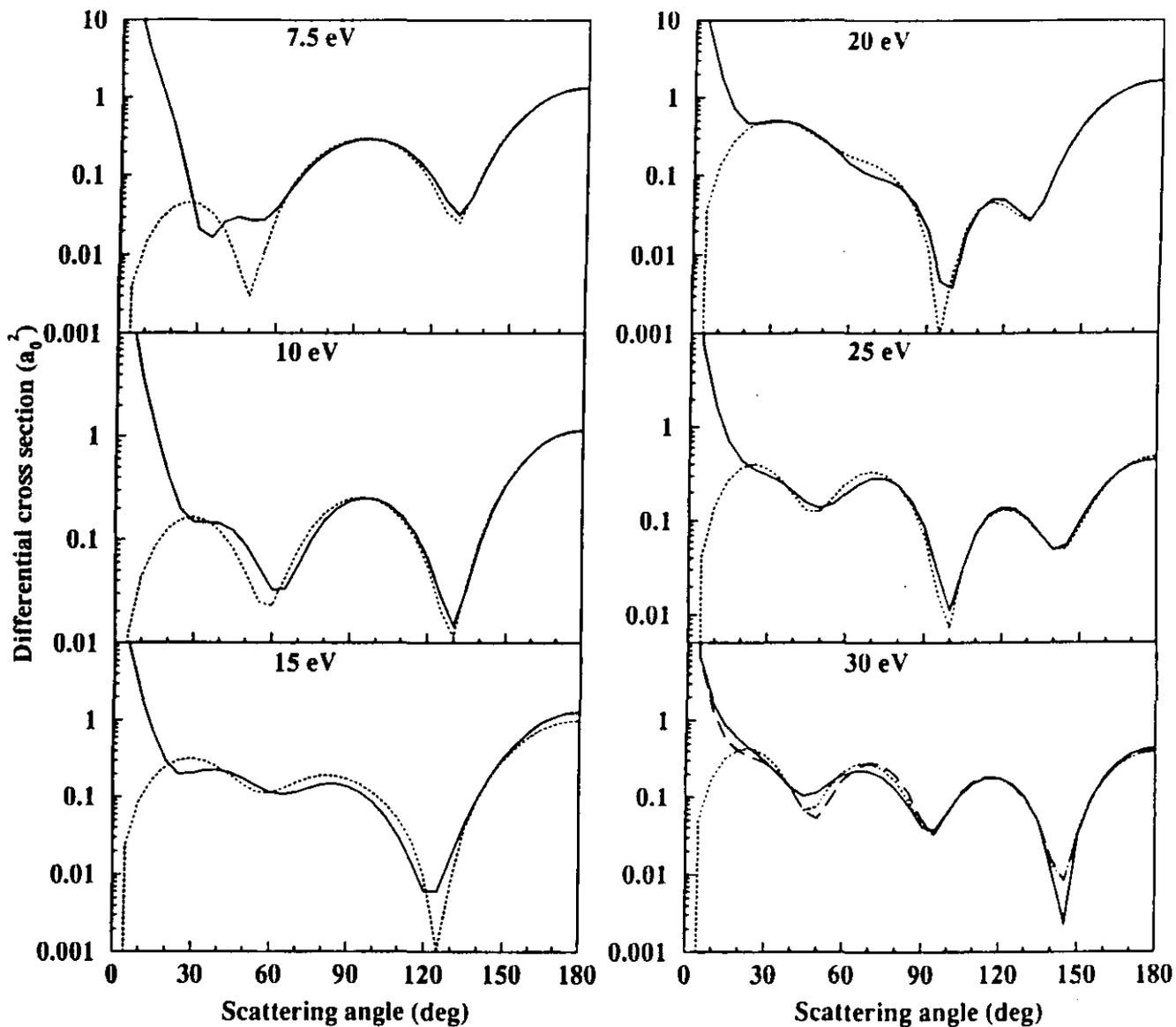


Figura 8.6: Seção de Choque Diferencial de PH_3 para a Excitação Rotacional $00 \rightarrow 10$. *Linha Cheia*: SMCPP + PTB do Potencial Completo + PTB do dipolo; *Linha Pontilhada*: SMCPP; *Linha de Traços Longos*: SMCPP + PTB do dipolo.

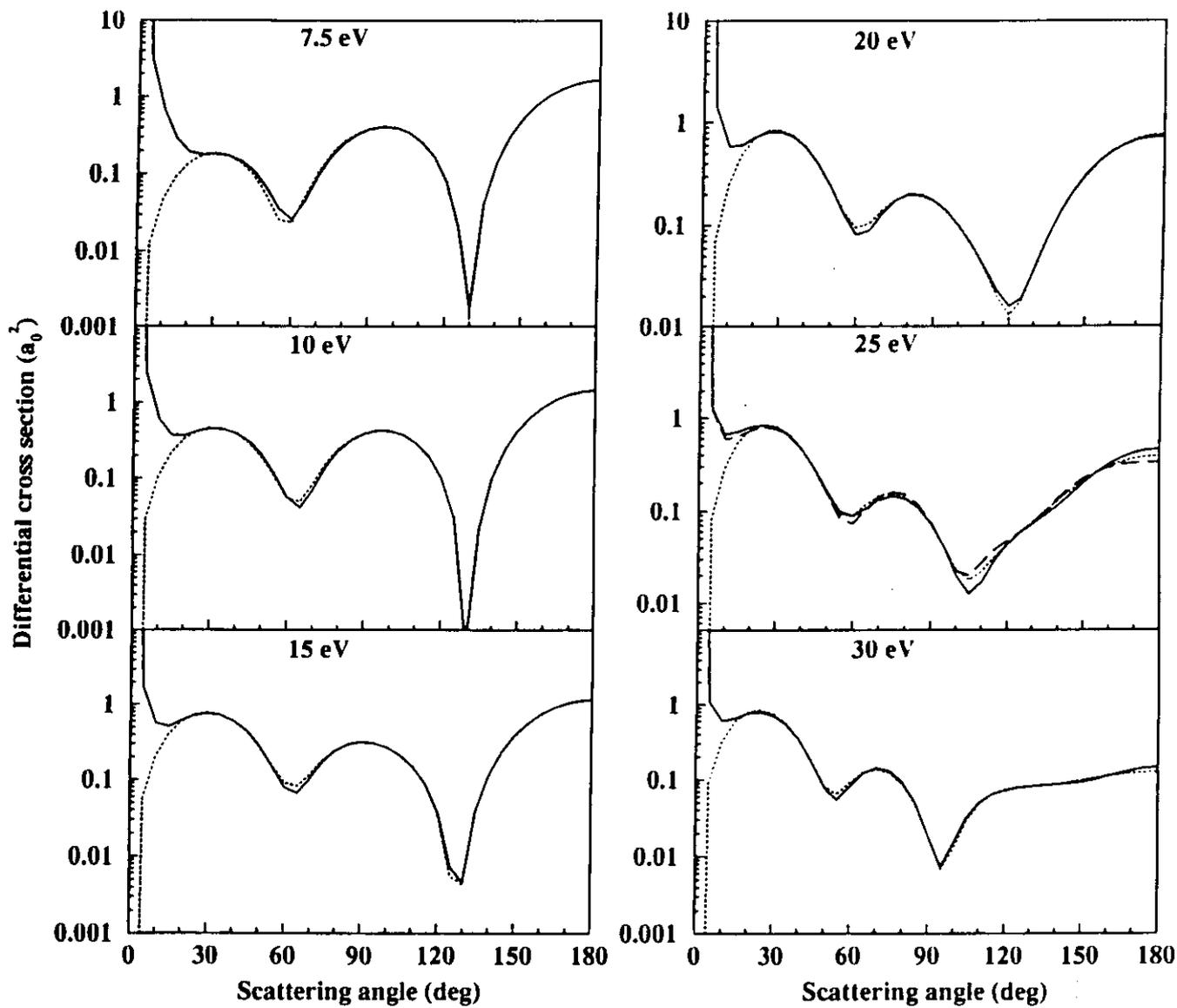


Figura 8.7: Idem Fig. 8.6 para AsH₃.

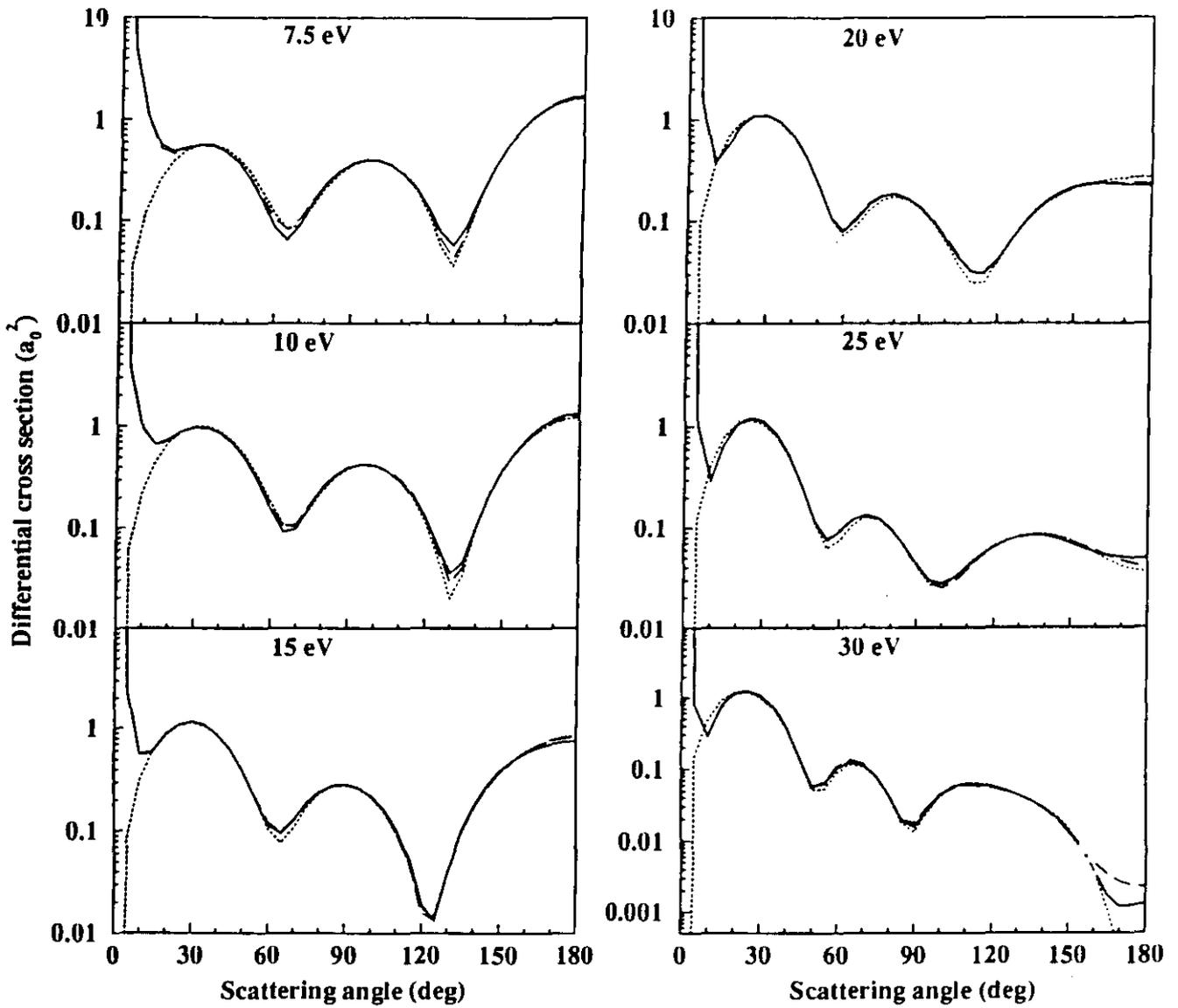


Figura 8.8: Idem Fig. 8.6 para SbH_3 .

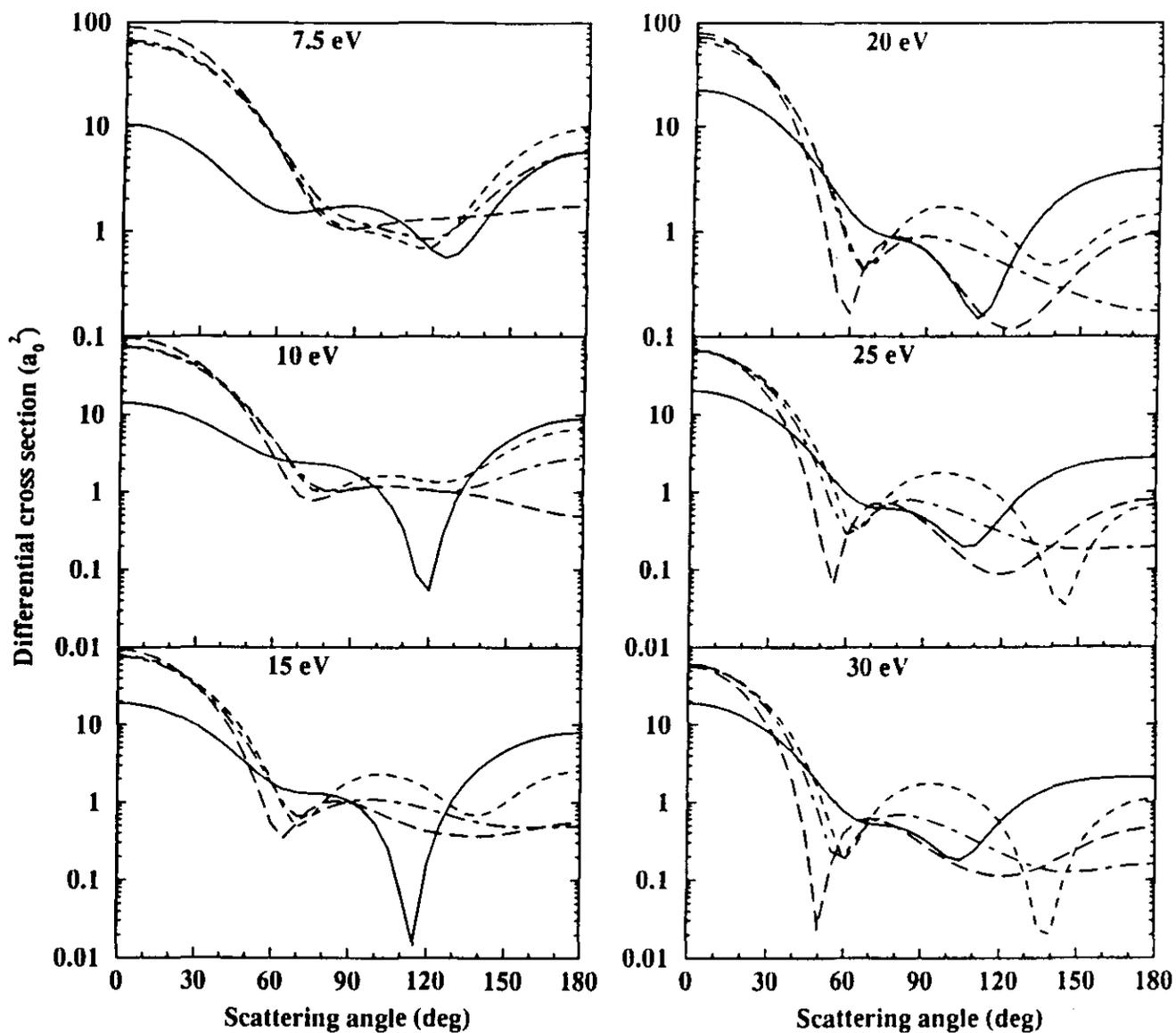


Figura 8.9: Seção de Choque Diferencial de XH_3 para a Excitação Rotacional $00 \rightarrow 00$. Linha Cheia: NH_3 ; Linha de Traços Curtos: PH_3 ; Linha Traço-Ponto: AsH_3 ; Linha de Traços Longos: SbH_3 .

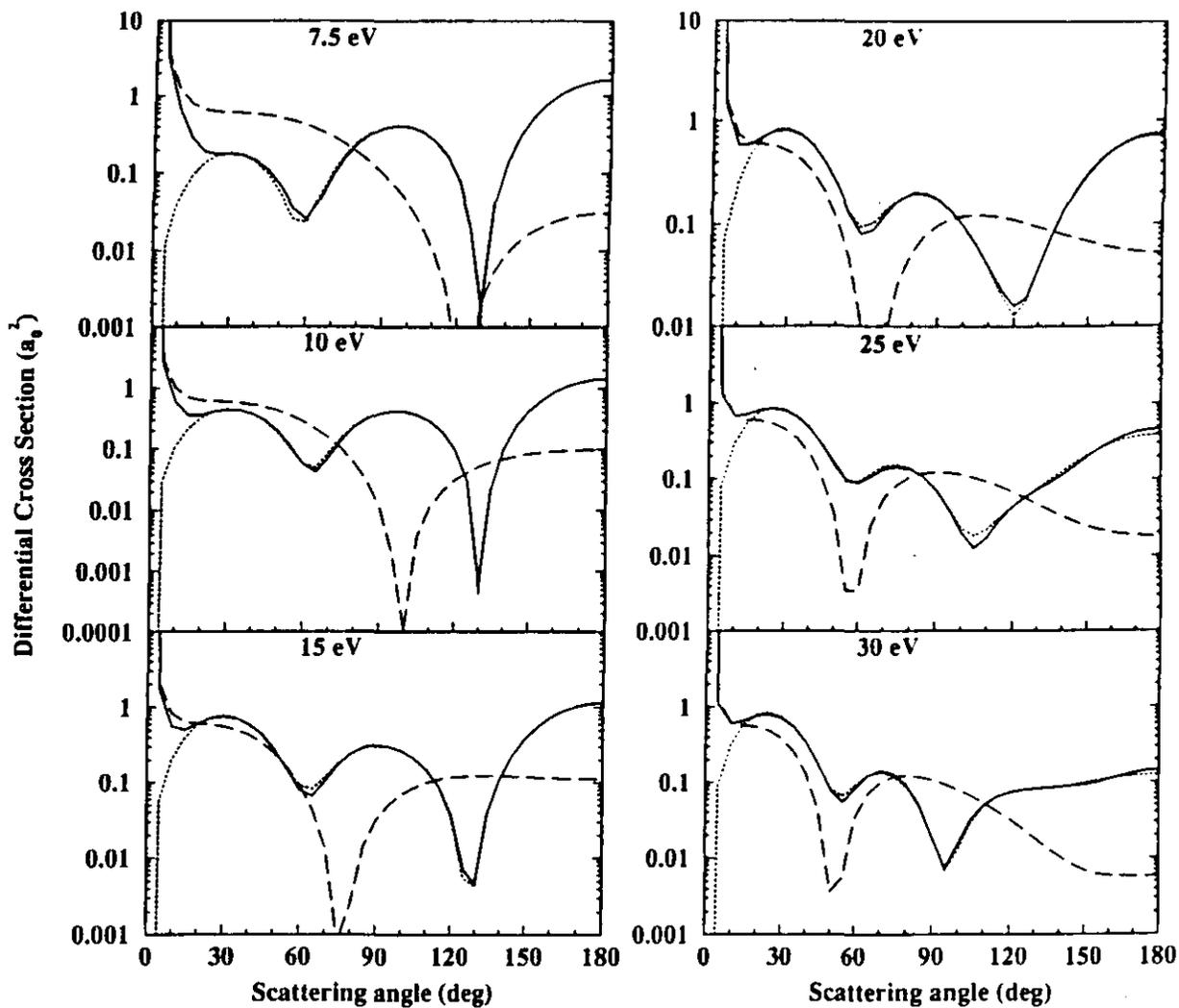


Figura 8.10: Seção de Choque Diferencial de AsH_3 para a Excitação Rotacional $00 \rightarrow 10$. *Linha Cheia*: SMCPP + PTB do dipolo; *Linha Pontilhada*: SMCPP; *Linha de Traços Longos*: PTB completo + dipolo.

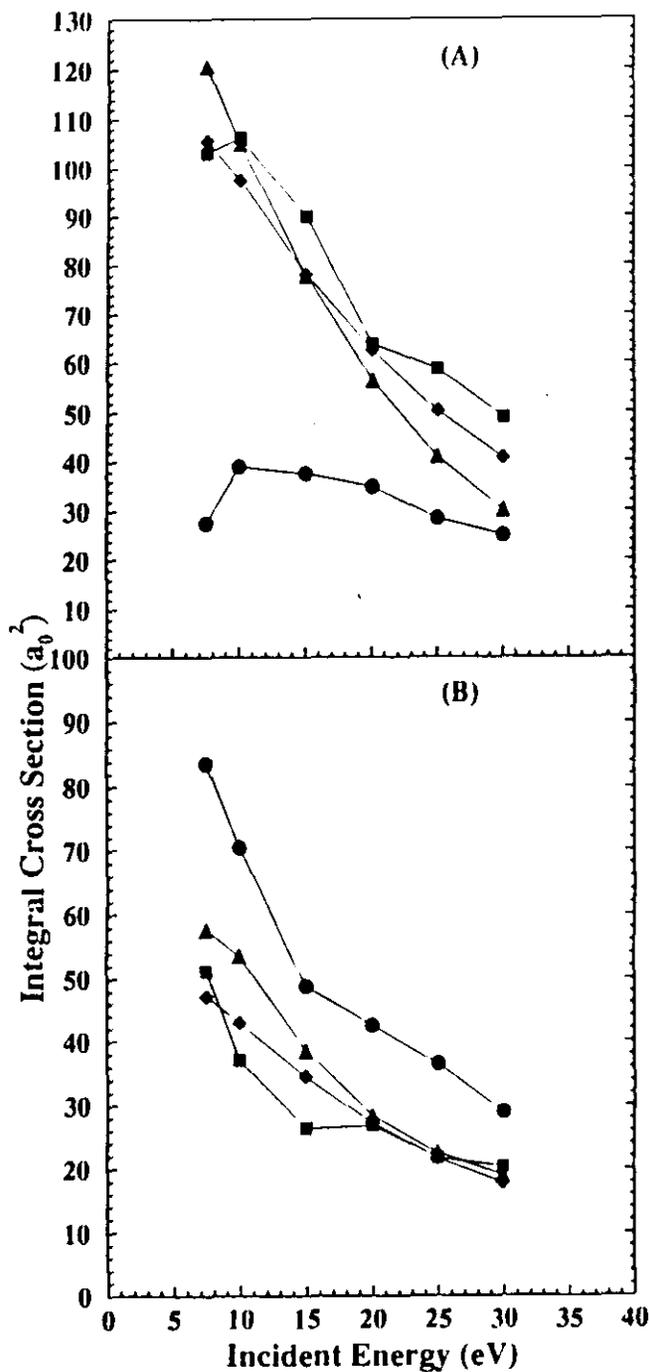


Figura 8.11: Seções de Choque Integrais de XH_3 : (A) Rotacionalmente Elástica; (B) Inelástica Rotacionalmente Somada. *Círculos*: NH_3 ; *Quadrados*: PH_3 ; *Losangos*: AsH_3 ; *Triângulos*: SbH_3 .

Tabela 8.2: Seções de Choque Integrais (a_0^2) para as Transições $00 \rightarrow 00, 10, 20, 30, 3 \pm 3, 40, 4 \pm 3$ de XH_3 .

Energia (eV)	Sistema	$00 \rightarrow 00$	$00 \rightarrow 10$	$00 \rightarrow 20$	$00 \rightarrow 30$	$00 \rightarrow 3 \pm 3$	$00 \rightarrow 40$	$00 \rightarrow 4 \pm 3$
7.5	NH_3	27.51	69.12	7.792	2.769	0.298	1.966	0.699
	PH_3	103.2	22.32	1.194	1.338	1.981	2.897	9.701
	AsH_3	105.7	18.96	0.845	2.107	1.706	3.852	8.986
	SbH_3	120.7	25.63	0.755	3.402	2.800	4.318	8.943
10	NH_3	39.02	60.79	4.107	1.045	0.652	0.335	1.447
	PH_3	106.2	19.77	0.969	1.107	1.571	1.587	5.223
	AsH_3	97.55	21.18	0.685	2.434	2.021	2.439	5.989
	SbH_3	105.0	29.06	0.523	3.484	2.808	2.683	6.075
15	NH_3	37.55	37.89	4.049	0.972	1.030	0.087	1.816
	PH_3	89.99	16.88	0.614	1.509	1.577	0.531	1.805
	AsH_3	78.06	21.18	0.343	2.358	1.709	1.227	3.284
	SbH_3	77.84	24.26	0.183	2.472	1.672	1.717	3.624
20	NH_3	34.85	32.48	2.981	1.010	1.315	0.138	1.593
	PH_3	63.81	17.49	1.212	2.092	1.145	0.701	1.530
	AsH_3	62.48	17.50	0.177	1.766	1.150	1.020	2.204
	SbH_3	56.41	17.89	0.129	1.587	1.046	1.683	2.441
25	NH_3	28.48	27.62	2.211	1.189	1.356	0.081	1.381
	PH_3	58.66	14.71	0.286	1.319	0.976	0.499	1.508
	AsH_3	50.29	14.00	0.124	1.300	0.811	1.043	1.788
	SbH_3	40.99	14.14	0.118	1.105	0.713	1.471	2.154
30	NH_3	25.13	21.57	1.653	0.912	1.291	0.040	1.063
	PH_3	49.05	13.45	0.233	1.270	0.833	0.712	1.546
	AsH_3	40.78	11.22	0.095	1.034	0.613	1.021	1.616
	SbH_3	30.28	11.96	0.090	0.851	0.542	1.218	1.974

Tabela 8.3: Seções de Choque de Transferência de Momentum (a_0^2) para as Transições $00 \rightarrow 00, 10, 20, 30, 3 \pm 3, 40, 4 \pm 3$ de XH_3 .

Energia (eV)	Sistema	$00 \rightarrow 00$	$00 \rightarrow 10$	$00 \rightarrow 20$	$00 \rightarrow 30$	$00 \rightarrow 3 \pm 3$	$00 \rightarrow 40$	$00 \rightarrow 4 \pm 3$
7.5	NH ₃	21.46	3.161	5.552	3.027	0.273	1.717	0.734
	PH ₃	40.96	2.836	1.257	1.560	1.497	2.761	9.696
	AsH ₃	36.97	3.540	0.851	2.266	2.056	3.663	9.021
	SbH ₃	33.82	3.999	0.628	3.767	2.902	4.233	9.379
10	NH ₃	28.95	3.749	3.034	1.163	0.550	0.346	1.550
	PH ₃	37.94	2.367	0.645	1.099	1.717	1.262	5.163
	AsH ₃	28.87	3.411	0.496	2.076	1.961	2.294	5.972
	SbH ₃	24.33	3.712	0.623	3.285	2.537	2.650	5.917
15	NH ₃	25.55	2.618	2.063	1.094	0.877	0.063	1.964
	PH ₃	26.83	1.915	0.347	1.154	1.418	0.412	1.832
	AsH ₃	18.08	0.259	0.130	1.824	1.420	1.080	2.910
	SbH ₃	14.38	2.720	0.082	1.925	1.364	1.564	2.757
20	NH ₃	17.83	3.143	2.131	1.101	1.185	0.164	1.620
	PH ₃	18.27	6.171	1.292	2.358	0.896	0.770	1.599
	AsH ₃	12.40	2.025	0.065	1.325	0.875	0.872	1.812
	SbH ₃	9.356	1.698	0.086	1.147	0.755	1.373	1.911
25	NH ₃	14.56	2.983	1.080	1.473	1.259	0.080	1.323
	PH ₃	15.03	1.567	0.206	0.831	0.677	0.458	1.436
	AsH ₃	9.056	15.91	0.067	0.829	0.540	0.851	1.398
	SbH ₃	6.558	1.020	0.114	0.698	0.436	1.109	1.560
30	NH ₃	12.77	2.314	0.851	1.046	1.170	0.039	1.007
	PH ₃	13.30	1.416	0.182	0.704	0.516	0.702	1.431
	AsH ₃	6.999	1.003	0.068	0.559	0.349	0.802	1.191
	SbH ₃	4.817	0.703	0.095	0.452	0.286	0.848	1.275

Tabela 8.4: Seções de Choque Integrais (a_0^2) para as Transições $00 \rightarrow 00, 10, 20$ de NH_3 .

Energia (eV)	Transição	Obtidos	Ref. [45]
10	$00 \rightarrow 00$	39.02	52.92
	$00 \rightarrow 10$	60.8	10.7
	$00 \rightarrow 20$	4.107	3.57
20	$00 \rightarrow 00$	34.85	43.6
	$00 \rightarrow 10$	17.49	5.61
	$00 \rightarrow 20$	1.212	2.53

Tabela 8.5: Seções de Choque de Transferência de Momentum (a_0^2) para as Transições $00 \rightarrow 00, 10, 20$ de NH_3 .

Energia (eV)	Transição	Obtidos	Ref. [45]	Ref. [43]
10	$00 \rightarrow 00$	28.95	35.1	31.0
	$00 \rightarrow 10$	3.749	4.68	7.61
	$00 \rightarrow 20$	3.034	3.64	6.36

8.2 CClF_3 e CCl_3F

O modelo aplicado nesta Seção, bem como os procedimentos computacionais, são em tudo semelhantes aos da anterior. Apresentamos resultados a serem publicados brevemente, em conjunto com os de outras moléculas ainda em estudo, para as quais não foram encontradas seções de choque rotacionais - ou elásticas - na literatura. As bases utilizadas são explicitadas na Tab. 8.6. Foi observado, para a família XH_3 , que a utilização do PTB do potencial completo é dispensável. Isso também pode ser concluído no estudo de CCl_3F , além de CH_3F , CH_3Cl e CH_3I ². Assim, julgamos lícito o procedimento $\text{SMCPP} + \text{PTB}$ do dipolo. A convergência da excitação $00 \rightarrow 10$ é apresentada na Tab. 8.7.

²Os resultados de CH_3F , CH_3Cl e CH_3I foram excluídos desta apresentação porque ainda não foram finalizados os cálculos dos "pares" CHF_3 , CHCl_3 e CHI_3 . Como será mostrado adiante, o estudo desses "pares" é bastante interessante. De qualquer forma, seções de choque para todos os sistemas serão apresentados em publicação futura.

Tabela 8.6: Expoentes das Gaussianas Cartesianas Utilizadas no Estudo de CClF_3 , CCl_3F .

Átomo	Tipo	Expoente	Coefficiente
C	<i>s</i>	12.55600	1.000000
		2.518151	1.000000
		0.575694	1.000000
		0.164591	1.000000
		0.040000	1.000000
	<i>p</i>	3.464281	1.000000
		0.724850	1.000000
		0.156792	1.000000
		0.060000	1.000000
	<i>d</i>	0.750000	1.000000
F	<i>s</i>	6.566553	1.000000
		1.325552	1.000000
		0.369395	1.000000
		0.050000	1.000000
	<i>p</i>	9.227683	1.000000
		1.927834	1.000000
		0.394868	1.000000
		0.060000	1.000000
	<i>d</i>	1.288000	1.000000
Cl	<i>s</i>	8.059605	1.000000
		2.631167	1.000000
		0.328956	1.000000
		0.050000	1.000000
	<i>p</i>	3.906221	1.000000
		0.639527	1.000000
		0.178773	1.000000
		0.060000	1.000000
	<i>d</i>	0.457000	1.000000

Tabela 8.7: Valores de l_1 (convergência da SCI do SMCPP) para CClF_3 e CCl_3F .

Energia (eV)	Sistema	l_1
7.5 eV	CClF_3	4
	CCl_3F	4
10 eV	CClF_3	5
	CCl_3F	5
15 eV	CClF_3	6
	CCl_3F	6
20 eV	CClF_3	6
	CCl_3F	7
25 eV	CClF_3	7
	CCl_3F	7
30 eV	CClF_3	7
	CCl_3F	7

As Fig. 8.12 e 8.13 mostram SCRS de ambas as moléculas, nas energias usuais. Para cada sistema, constam quatro curvas: (i) SCRS obtida com SMCPP + PTB (soma das excitações $00 \rightarrow 00, 10, 20, 30, 3 \pm 3, 40, 4 \pm 3$); (ii) SCRS obtida apenas com o SMCPP (soma das mesmas excitações anteriores); (iii) idem (ii) com inclusão das excitações $00 \rightarrow 50, 5 \pm 3, 60, 6 \pm 3, 6 \pm 6$; (iv) seção de choque elástica obtida com SMCPP. Os resultados atendem às expectativas, sendo coerentes com os obtidos nas Seções anteriores. Em todas as situações, a inclusão das transições para estados mais altos ($00 \rightarrow 5K', 6K'$) melhorou a SCRS, aproximando-a da seção de choque elástica. Percebe-se ainda a existência de “cotovelos” na SCRS. Como as moléculas têm momentos de dipolo comparáveis aos de PH_3 e AsH_3 (ver Tab. 6.1), acreditamos na coerência dos resultados.

As seções de choque da excitação do dipolo, $00 \rightarrow 10$, são mostradas nas Figs. 8.14 e 8.15, enquanto as da transição rotacionalmente elástica, na Fig. 8.16. Fica evidenciada uma tendência já observada nos piões eféricos: o maior número de centros efetivos de espalhamento (átomos pesados) implica aumento de estruturas (oscilações e mínimos) nas seções de choque. Além disso, a complementação com o PTB se faz sentir, para a transição $00 \rightarrow 10$, em $\theta'_f < 15^\circ$.

As SCI elásticas e inelásticas rotacionalmente somadas ($00 \rightarrow 10, 20, 30, 3 \pm 3, 40, 4 \pm 3$) são mostradas na Fig. 8.17, enquanto as Tabs. 8.8 e 8.9 trazem, respectivamente, SCI e SCTM de cada excitação. As somas das seções de choque rotacionalmente inelásticas superam, em geral, as respectivas seções de choque elásticas, revelando que essas moléculas tendem a gerar meios de descarga altamente reativos, pois sofrem excitações rotacionais com facilidade. À luz dos resultados anteriores, percebemos que esse comportamento deve-se a duas características fundamentais: a existência de momentos de dipolo permanentes, e a presença de cinco átomos pesados, que aproximam os níveis rotacionais.

Um outro aspecto interessante desse estudo diz respeito a excitações para estados finais com $K' \neq 0$. Este número quântico revela a projeção do momento angular sobre o eixo de quantização do BF. Assim, CClF_3 e CCl_3F terão componentes de rotação não nulas, ao redor do eixo C_3 de simetria, quando $K' \neq 0$. Em particular, se $K' = J'$, todo o movimento rotacional será dado ao redor desse eixo. Consideremos, agora, o par CXY_3 e CX_3Y , tal que Y seja mais pesado que X ($A_Y > A_X$). No limite $A_Y \gg A_X$, os momentos de inércia serão:

$$\bullet \text{CXY}_3 : I_{ZZ} \gg I_{XX} = I_{YY}$$

$$\bullet \text{CX}_3\text{Y} : I_{ZZ} \ll I_{XX} = I_{YY}$$

Assim, o tensor de inércia de CX_3Y será semelhante ao de um corpo unidimensional ou, mais especificamente, ao de um dipolo girante, já que essa molécula tem momento de dipolo ao longo do eixo Oz' . Em outras palavras, o sistema CX_3Y tem praticamente toda a sua massa concentrada no eixo de simetria, enquanto CXY_3 possui grande distribuição de massa em torno desse eixo. Ora, se um corpo não tem massa distribuída ao redor de um dado eixo, não poderá girar em torno dele. (Um dipolo não gira em torno de seu próprio eixo, como posto pela regra de seleção C.25.) Assim, no que concerne a CClF_3 e CCl_3F , a segunda deverá apresentar maior tendência a girar em torno do eixo C_3 , pois tem menor concentração de massa sobre ele³. Para

³A Eq. 5.76 mostra que, para um dado J' , estados com $K' \neq 0$ terão maior energia que o com $K' = 0$, se

verificar essa assertiva, tomamos, para essas moléculas, as razões entre as SCI das transições $00 \rightarrow 30$ e $00 \rightarrow 33$, bem como entre $00 \rightarrow 40$ e $00 \rightarrow 43$, denotando-as, respectivamente, por σ_{30}/σ_{33} e σ_{40}/σ_{43} , e denominando-as seções de choque relativas. Se o argumento for válido, teremos σ_{30}/σ_{33} e σ_{40}/σ_{43} menores para CCl_3F que para CClF_3 . Os resultados são mostrados na Fig. 8.18. O comportamento observado está inteiramente em acordo com a argumentação acima, em todas as energias. O fato de o quociente $\sigma_{J'0}/\sigma_{J'3}$ ser pequeno indica que, para um dado momento angular final J' , o sistema “prefere” um estado rotacional em que gire em torno do eixo de simetria ($K' = 3$) a outro no qual o movimento rotacional não tenha componente sobre esse eixo ($K' = 0$). Assim, CCl_3F , que seria mais propensa a girar em torno do eixo de simetria, pelo argumento da distribuição de massa, confirma essa tendência, apresentando menores seções de choque relativas.

$I_{zz} < I$; o contrário acontecendo se $I_{zz} > I$.

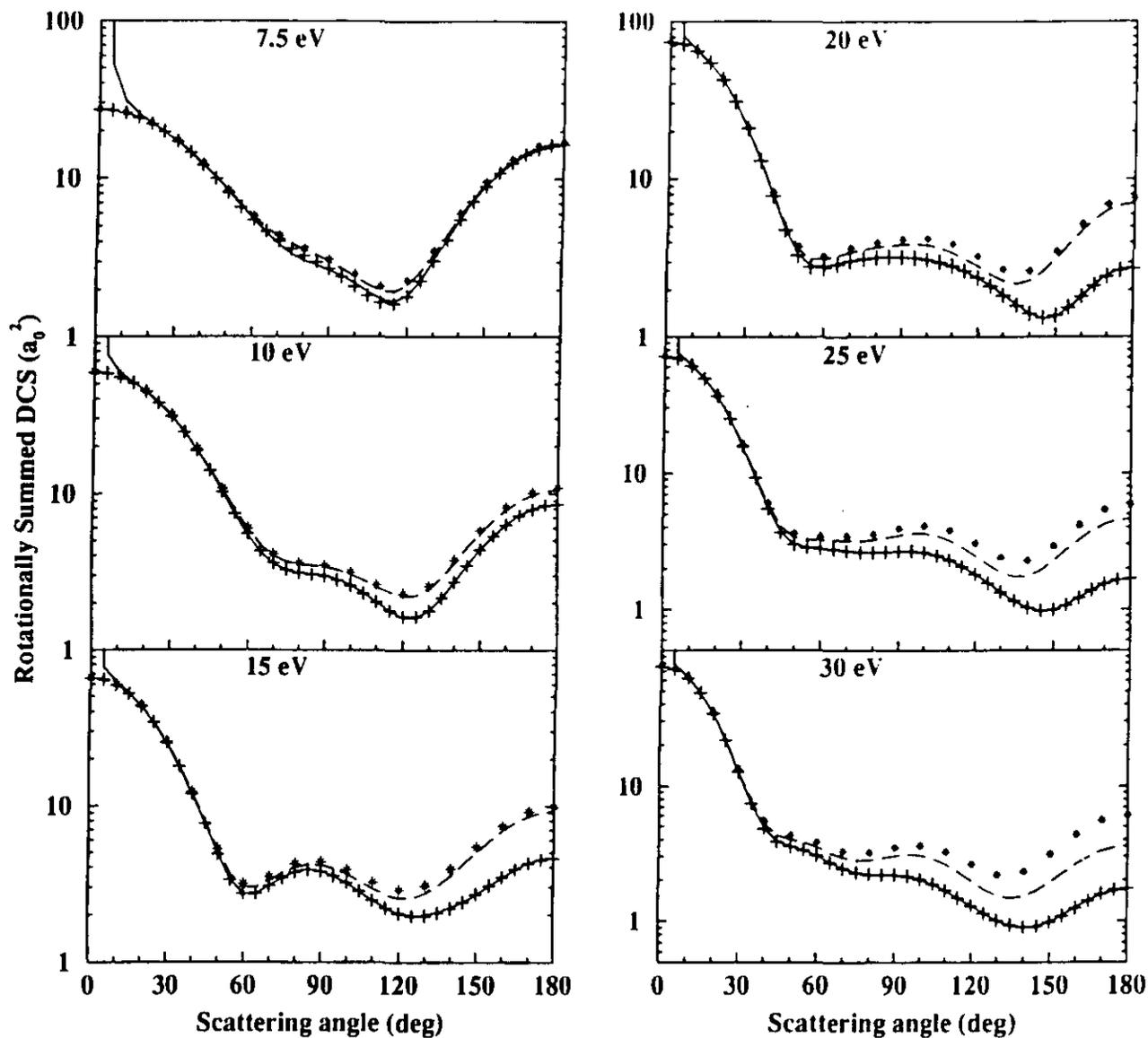


Figura 8.12: Seção de Choque Rotacionalmente Somada de CCIF_3 . *Linha Cheia*: SMCPP + PTB; *Cruzes*: SMCPP; *Linha de Traços Longos*: SMCPP (com inclusão das excitações $00 \rightarrow 5K', 6K'$); *Estrelas*: Não Resolvida (Elástica).

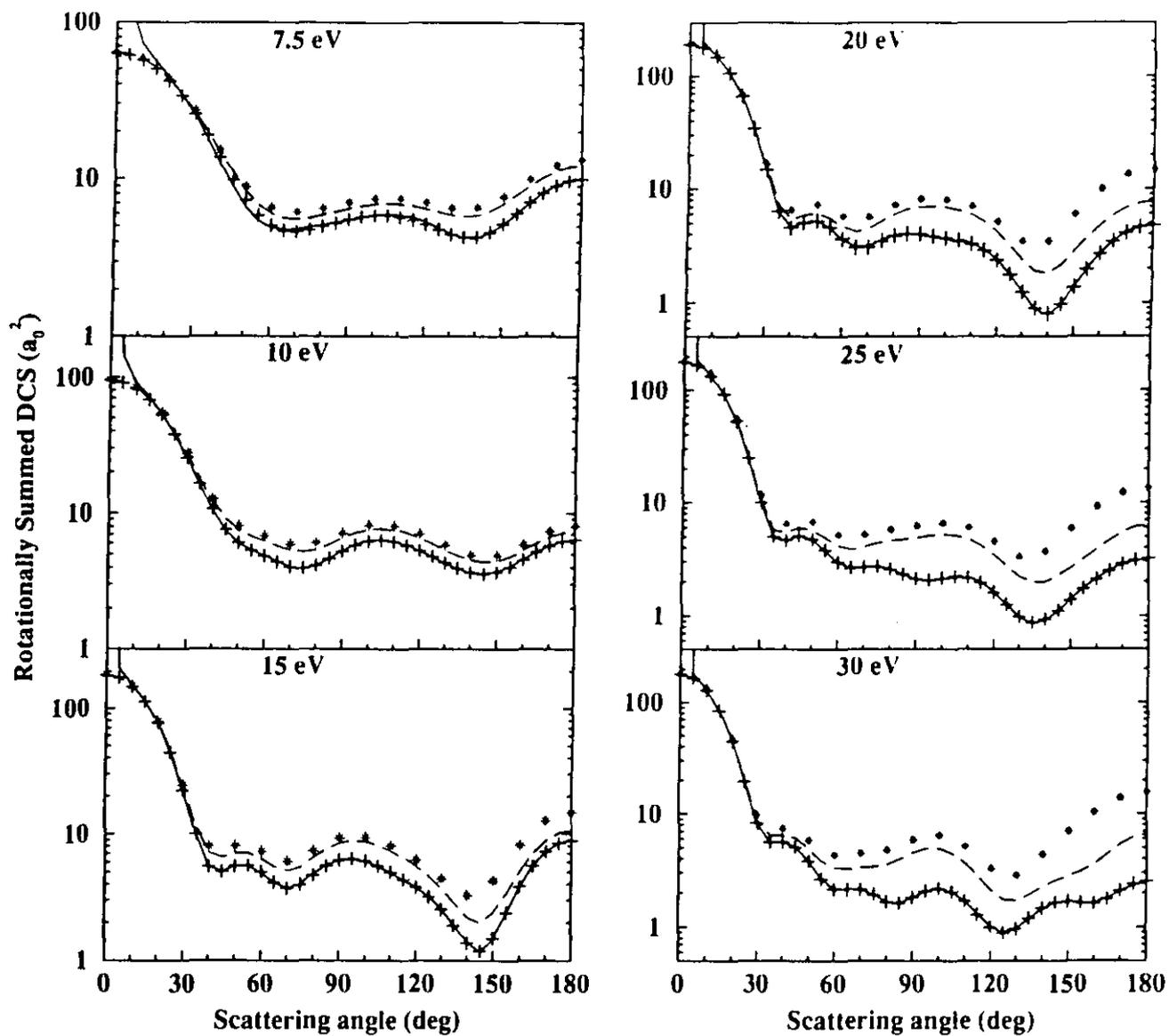


Figura 8.13: Idem Fig. 8.12 para CCl_3F .

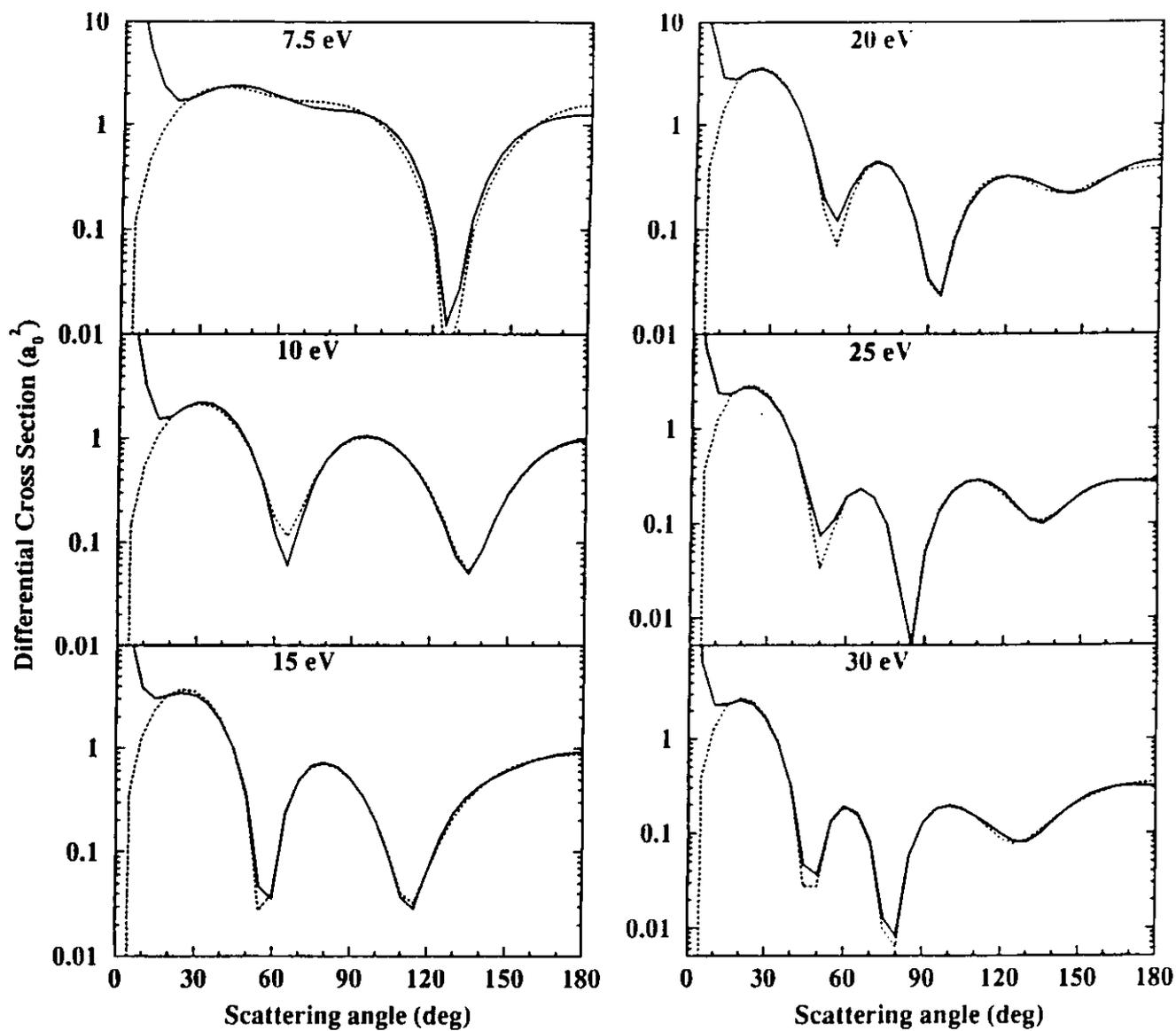


Figura 8.14: Seção de Choque Diferencial de CCIF_3 para a Excitação Rotacional

$00 \rightarrow 10$. *Linha Cheia:* SMCPP + PTB; *Linha Pontilhada:* SMCPP.

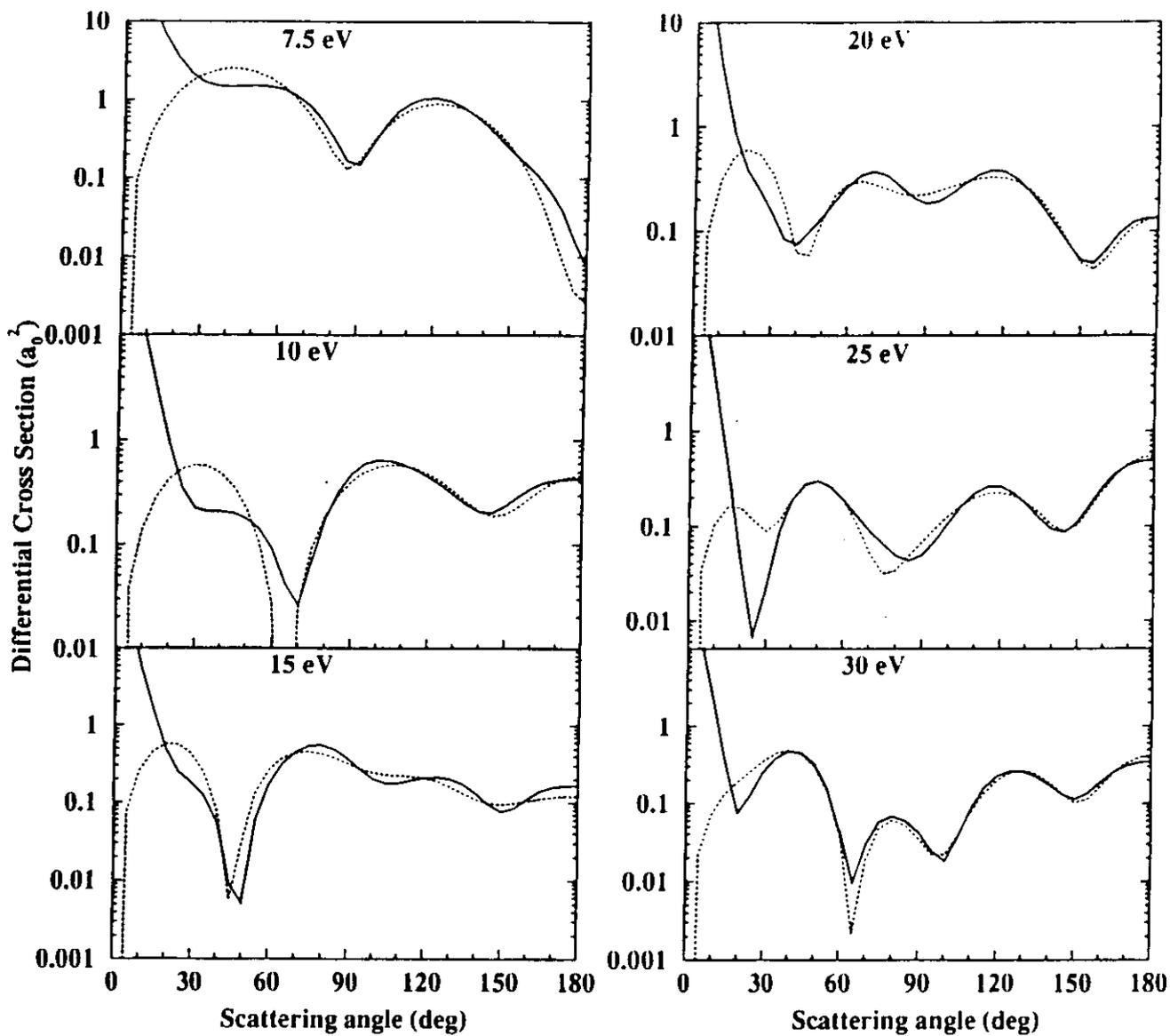


Figura 8.15: Idem Fig. 8.14 para CCl_3F .

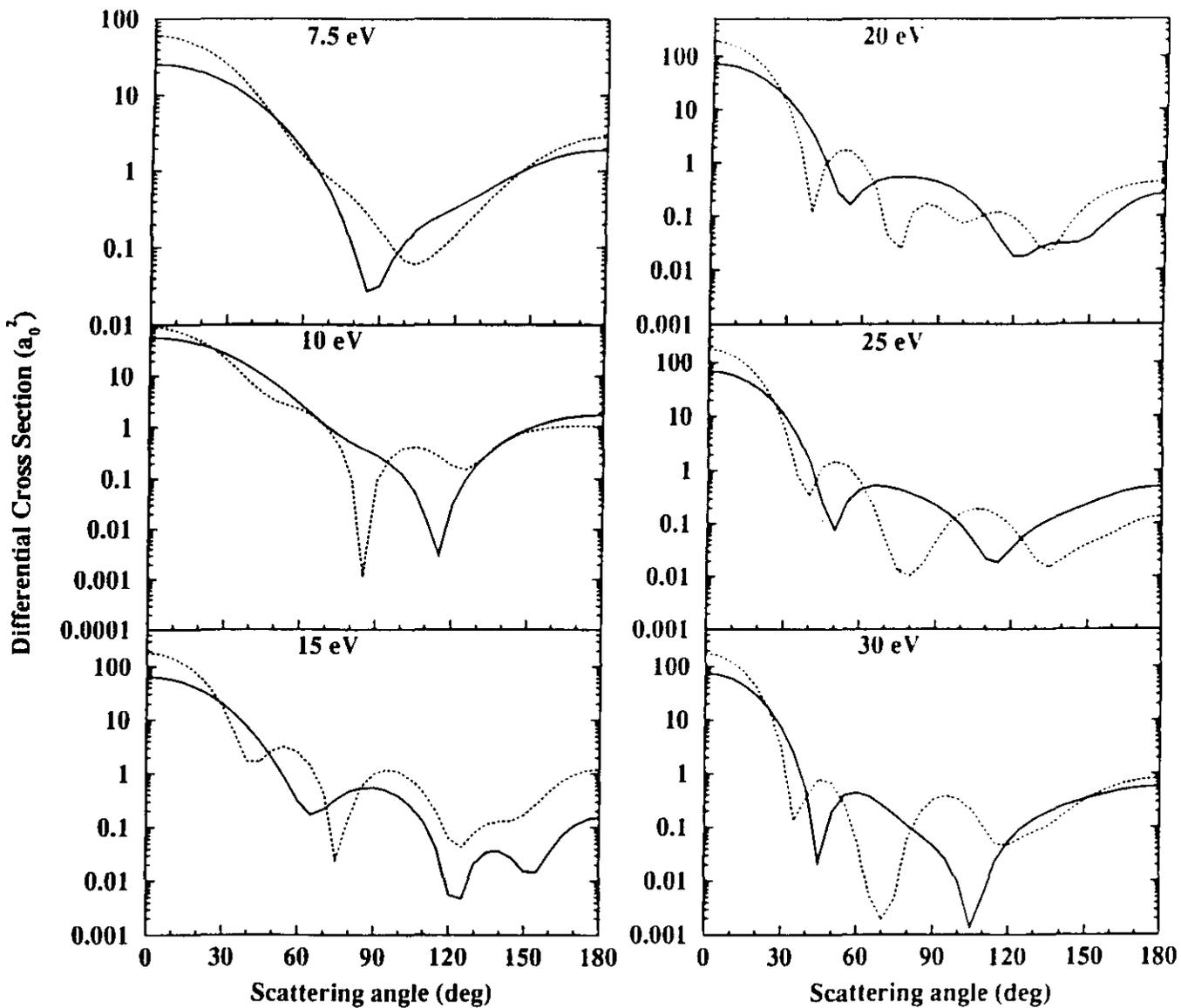


Figura 8.16: Seção de Choque Diferencial para a Excitação Rotacional $00 \rightarrow 00$.

Linha Cheia: CClF_3 ; Linha Pontilhada: CCl_3F .

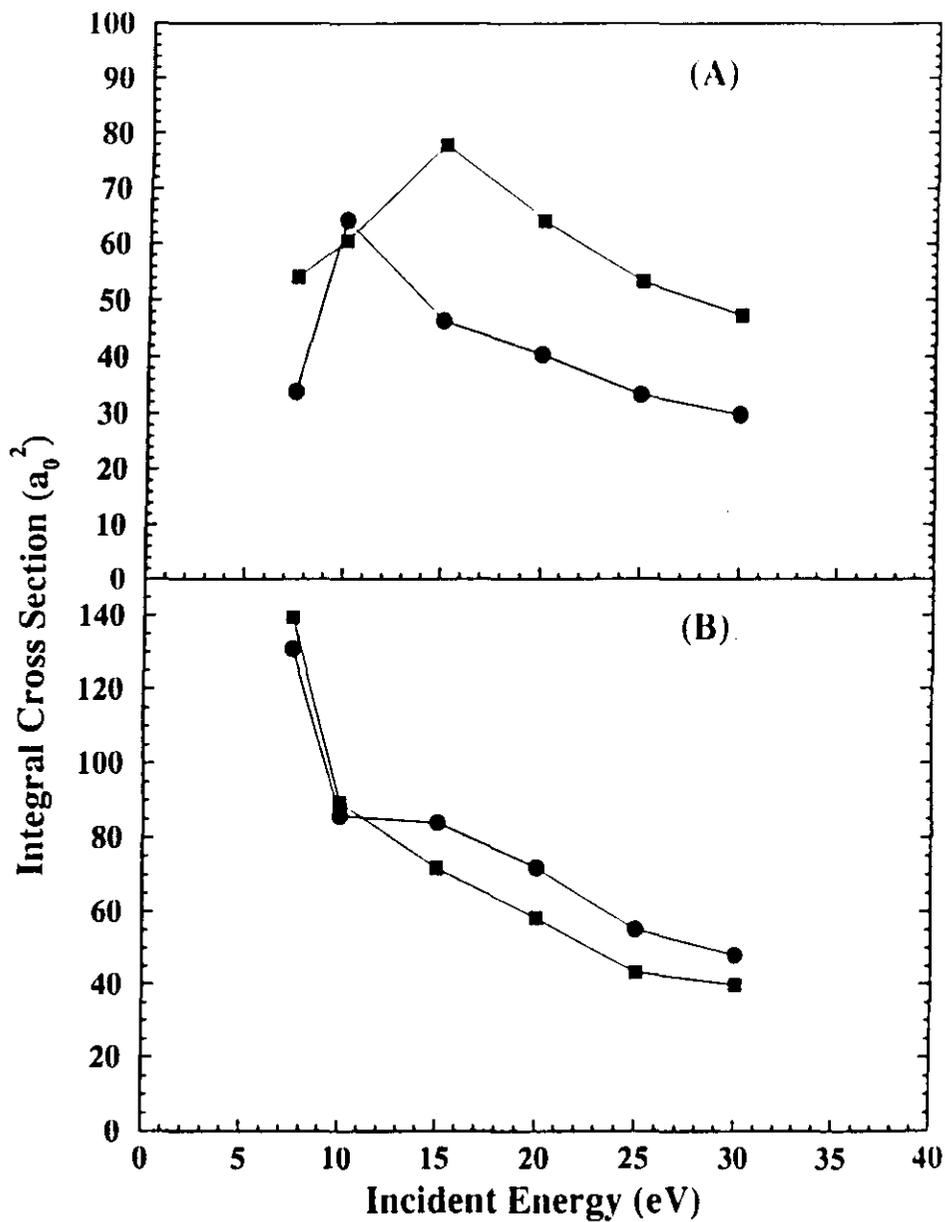


Figura 8.17: Seções de Choque Integrais: (A) Rotacionalmente Elástica; (B) Inelástica Rotacionalmente Somada. *Círculos: CClF₃; Quadrados: CCl₃F.*

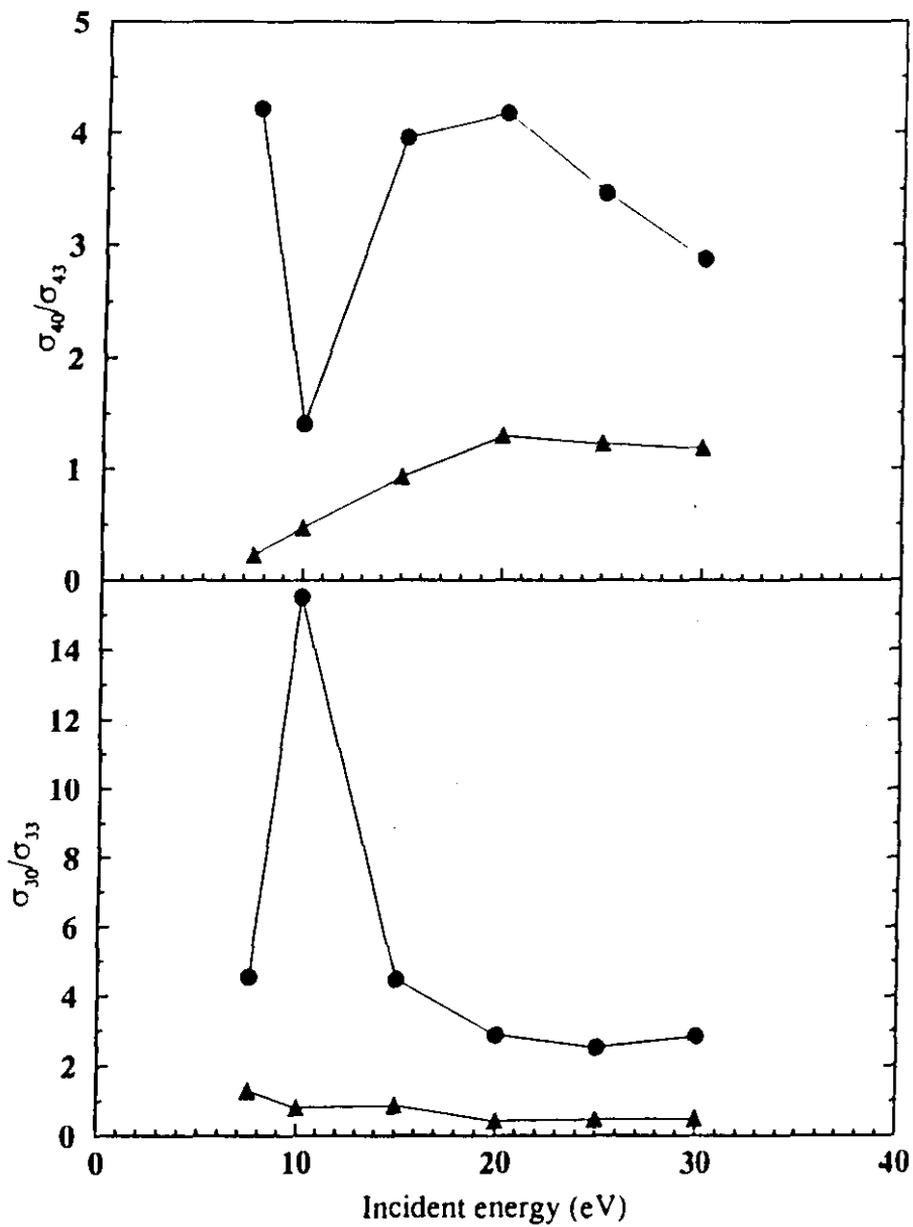


Figura 8.18: Seções de Choque Relativas σ_{30}/σ_{33} e σ_{40}/σ_{43} . Círculos: CClF_3 ;

Triângulos: CCl_3F .

Tabela 8.8: Seções de Choque Integrais (a_0^2) para as Transições $00 \rightarrow 00, 10, 20, 30, 3 \pm 3, 4 \pm 3$ de CClF_3 e CCl_3F .

Energia (eV)	Sistema	$00 \rightarrow 00$	$00 \rightarrow 10$	$00 \rightarrow 20$	$00 \rightarrow 30$	$00 \rightarrow 3 \pm 3$	$00 \rightarrow 40$	$00 \rightarrow 4 \pm 3$
7.5	CClF_3	33.86	99.96	15.44	5.443	1.197	5.103	1.210
	CCl_3F	54.02	95.04	14.46	6.769	5.239	1.300	5.667
10	CClF_3	64.31	60.09	8.151	8.560	0.552	3.239	2.310
	CCl_3F	60.49	42.45	5.976	5.605	6.943	4.105	8.717
15	CClF_3	46.34	55.20	6.698	9.362	2.092	5.720	1.445
	CCl_3F	77.81	29.42	7.931	7.059	8.149	3.522	3.787
20	CClF_3	40.44	44.27	5.769	6.781	2.355	7.057	1.690
	CCl_3F	64.19	25.64	6.205	3.405	7.835	3.336	2.560
25	CClF_3	33.32	30.49	5.183	5.247	2.088	6.335	1.827
	CCl_3F	53.29	17.28	4.404	2.977	6.143	2.416	1.965
30	CClF_3	29.84	24.32	5.960	5.133	1.796	5.298	1.550
	CCl_3F	47.25	16.30	3.727	2.755	5.491	2.253	1.893

Tabela 8.9: Seções de Choque de Transferência de Momentum (a_0^2) para as Transições $00 \rightarrow 00, 10, 20, 30, 3 \pm 3, 4 \pm 3$ de CClF_3 e CCl_3F .

Energia (eV)	Sistema	$00 \rightarrow 00$	$00 \rightarrow 10$	$00 \rightarrow 20$	$00 \rightarrow 30$	$00 \rightarrow 3 \pm 3$	$00 \rightarrow 40$	$00 \rightarrow 4 \pm 3$
7.5	CClF_3	10.95	10.16	20.08	7.770	1.624	7.030	0.728
	CCl_3F	12.71	8.083	16.11	9.262	6.910	1.183	5.455
10	CClF_3	14.17	6.382	6.796	10.04	0.769	4.514	1.856
	CCl_3F	11.28	4.388	4.520	5.979	9.096	4.167	8.414
15	CClF_3	6.437	4.863	4.245	9.149	2.476	7.115	1.577
	CCl_3F	10.47	2.762	7.242	7.246	8.616	2.833	3.2461
20	CClF_3	4.997	3.417	2.498	5.580	2.612	8.434	1.908
	CCl_3F	5.035	2.815	4.288	3.529	7.283	2.606	2.301
25	CClF_3	4.244	2.394	1.804	3.731	2.102	6.917	1.851
	CCl_3F	3.679	1.944	2.727	2.939	5.092	1.724	1.851
30	CClF_3	3.535	1.907	2.457	3.056	1.685	5.443	1.550
	CCl_3F	4.231	1.712	2.261	1.936	3.937	1.750	1.759

Capítulo 9

Conclusões

O SMCPP, em combinação com a aproximação ANR, mostrou-se uma ferramenta eficaz para o estudo de excitações rotacionais de moléculas poliatômicas pelo impacto de elétrons. Os resultados obtidos mostraram, de modo geral, boa concordância com os dados disponíveis na literatura, tendo sido também obtidas seções de choque rotacionais para moléculas pesadas, sem similares disponíveis.

Foi observado que, entre piões esféricos com um átomo pesado (família XH_4), a esfericidade do potencial de interação e^- -alvo tem importante papel nas excitações rotacionais, determinando, em larga medida, a magnitude das excitações inelásticas. Do ponto de vista tecnológico, essa magnitude talvez seja a informação mais relevante, pois indica a tendência dos sistemas a sofrer excitações rotacionais em meios de descarga. Vale notar que as seções de choque aqui reportadas, que consideram transições partindo do estado fundamental, permitem o cálculo de seções de choque em gases a temperatura ambiente, onde vários estados rotacionais encontram-se populados [35].

Em relação às moléculas do grupo de simetria C_{3v} , com momentos de dipolo permanentes, foi constatado que o PTB do potencial do momento de dipolo pode ser utilizado para completar ondas parciais do SMCPP, sem a necessidade de uso do PTB do potencial completo. Mais ainda, o procedimento SMCPP + PTB, na aproximação ET, mostrou-se eficaz apenas no caso

da amônia, sistema com maior momento de dipolo ¹. Para as demais moléculas, o SMCPP é bastante, ainda no âmbito da aproximação ET. É provável que a polarização do dipolo tenha contribuição significativa, fazendo com que o procedimento SMCPP + PTB do dipolo seja válido para moléculas com momentos de dipolo modestos, desde que deformações nas nuvens eletrônicas sejam admitidas.

A comparação das seções de choque relativas de CClF_3 e CCl_3F confirmou a previsão, baseada na distribuição de massa das moléculas, de que o segundo tem maior tendência a girar ao redor do eixo de simetria (Oz'). Essas moléculas apresentam, dentre todas as estudadas, as maiores seções de choque rotacionalmente inelásticas, devido a dois fatores: existência de momentos de dipolo permanentes e grande número de átomos pesados.

Em relação a aplicações futuras da combinação SMCPP-ANR, é possível citar o estudo de CH_3F , CHF_3 , CH_3Cl , CHCl_3 , CH_3I , CHI_3 , já em andamento, além de outros envolvendo procedimentos mais sofisticados, nos quais polarização e excitações eletrônicas serão considerados.

¹Estudo preliminares de CH_3F e CH_3Cl indicam que a combinação SMCPP + PTB do dipolo leva a bons resultados quando o momento de dipolo calculado é maior que 1 Debye.

Apêndice A

Métodos Variacionais Aplicados ao Espalhamento Multicanal de Elétrons por Moléculas Poliatômicas

O estudo do espalhamento multicanal de elétrons por moléculas poliatômicas é extremamente complexo, só tendo sido viabilizado no final dos anos oitenta. Durante essa década, foram desenvolvidos o Método Multicanal de Schwinger (SMC) e o Método de Kohn Complexo (CKM), ambos variacionais e *ab initio*, que constituem as únicas alternativas a abordagens amplas e satisfatórias, não estando restritos a moléculas lineares. ¹.

A seguir, os métodos serão apresentados comparativamente. Essa comparação, no entanto, não pretenderá classificá-los; apenas apontará os diferentes caminhos tomados para contornar a complexidade do problema.

A.1 O Método de Kohn Complexo (CKM)

O método baseia-se no Princípio Variacional de Kohn (PVK) [53], originalmente deduzido para o problema de espalhamento por um potencial. Sua generalização para o espalhamento multicanal não apresenta dificuldades e será, portanto, omitida. O ponto de partida desse princípio é a Equação de Schrödinger ²:

¹Recentemente, o método da Matriz R foi aplicado a CH_4 [51] e N_2O [52].

²Para qualquer esclarecimento a respeito da notação adotada, consultar o Cap. 2 (*Aspectos do Espalhamento e^- -Molécula*).

$$(H - E)\Psi_i = 0 \quad (\text{A.1})$$

$$H \equiv H_{N+1} = T_{N+1} + H_N + V \quad (\text{A.2})$$

e sua expressão variacional é dada por [54]³

$$[T_{ij}] = T_{ij} - 2 \langle \Psi_i | (H - E) | \Psi_j \rangle \quad (\text{A.3})$$

onde $\Psi_{i,j}$ são funções tentativa de espalhamento, cuja estrutura é

$$\Psi_i = \sum_j^{\text{abertos}} A(\chi_j F_{ji}) + \sum_\mu d_\mu^i \Theta_\mu \quad (\text{A.4})$$

Na equação acima, A é o operador de antissimetrização de $(N + 1)$ partículas, F_{ji} , orbitais de espalhamento e χ_j , auto-estados do alvo. O primeiro somatório deve abranger todos os canais energeticamente acessíveis no espalhamento. Além disso, Θ_μ são funções quadraticamente integráveis de $(N + 1)$ elétrons destinadas, em princípio, à descrição de efeitos de polarização do alvo. d_μ^i são coeficientes variacionais.

Os orbitais F_{ji} têm a seguinte estrutura:

$$F_{ji} = \delta_{ij} f_j + T_{ji} g_j + \sum_k c_k^j \phi_k^j \quad (\text{A.5})$$

As funções f_j e g_j correspondem, assintoticamente, a funções regulares de Ricatti-Bessel,

$$f_j(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{1}{\sqrt{k_j}} \text{sen} \left(k_j r - \frac{\pi}{2} l_j \right) \quad (\text{A.6})$$

³Ao longo desse trabalho, o símbolo f tem sido utilizado para denotar amplitudes de espalhamento. No entanto, com o intuito de ser fiel à convenção adotada nos textos originais, o espalhamento nesta Seção será descrito através da Matriz de Colisão (Matriz T), cujos elementos são proporcionais à amplitude de espalhamento [4]: $f_{ij} = -2\pi^2 T_{ij}$.

$$r g_j(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{1}{\sqrt{k_j}} \exp \left[i \left(k_j r - \frac{\pi}{2} l_j \right) \right] \quad (\text{A.7})$$

descrevendo o comportamento da função de onda nesse limite. Por esse motivo, serão referidas como funções assintóticas de espalhamento (FAE) ⁴. É necessária a inclusão de uma função de corte para tornar o comportamento da parte real de g_j regular na origem ⁵, tendo sido convencionada [54, 55]

$$c(r) = [1 - \exp(-\alpha r)]^{(2l+1)} \quad (\text{A.8})$$

Observe-se ainda que ϕ_k^j são orbitais L^2 de um elétron ⁶ (*ortogonais aos utilizados na construção dos auto-estados do alvo*) destinados à descrição do orbital de espalhamento na região de interação, enquanto T_{ji} e c_k^j são coeficientes variacionais.

Tendo em vista a implementação computacional do método, é de grande interesse que trabalhem com bases ortogonais. Os orbitais dos auto-estados do alvo e o conjunto ϕ_k^j já satisfazem essa condição. Poderemos ainda ortogonalizar as FAE às funções ϕ_k^j . Como exemplo, vamos tomar uma das funções f_j e construir f'_j da seguinte maneira ⁷:

$$|f'_j\rangle = |f_j\rangle - \sum_k |\phi_k^j\rangle \langle \phi_k^j | f_j \rangle \quad (\text{A.9})$$

de modo que

$$\langle \phi_i^j | f'_j \rangle = \langle \phi_i^j | f_j \rangle - \sum_k \delta_{ki} \langle \phi_k^j | f_j \rangle = 0 \quad (\text{A.10})$$

As funções tentativa (Eqs. A.4 e A.5) e, por conseqüência, o funcional do PVK (Eq. A.3) são invariantes frente ao procedimento exemplificado acima ⁸. Basta perceber que o orbital de

⁴O PVK utiliza a *hipótese* de que as funções tentativa têm comportamento assintótico correto [53]. Assim, a inclusão de FAE no CKM é *imprescindível*.

⁵Posteriormente, o método passou a incluir outra função de corte $h(r) = [1 - \exp(-\gamma r)]^n$, com o intuito de excluir as FAE da região de interação [56].

⁶Combinações lineares de Gaussianas.

⁷Ortogonalização de Schimidt.

⁸Essa característica é comumente referida como *transfer invariance* [5].

espalhamento definido a partir de f' será dado por

$$|F'_{ji}\rangle = \delta_{ij} |f'_j\rangle + T_{ji} |g_j\rangle + \sum_k c_k^j |\phi_k^j\rangle = \quad (\text{A.11})$$

$$= \delta_{ij} |f_j\rangle + T_{ji} |g_j\rangle + \sum_k c_k^j |\phi_k^j\rangle - \sum_k |\phi_k^j\rangle \langle \phi_k^j | f_j \rangle \quad (\text{A.12})$$

Assim:

$$F'_{ji} = \delta_{ij} f_j + T_{ji} g_j + \sum_k c_k^{j'} \phi_k^j \quad (\text{A.13})$$

com

$$c_k^{j'} \equiv c_k^j - \langle \phi_k^j | f_j \rangle \quad (\text{A.14})$$

Uma vez que c_k^j e $c_k^{j'}$ são coeficientes variacionais, as funções de onda correspondentes aos orbitais definidos pelas Eqs. A.5 e A.13 são equivalentes.

Até agora, não houve qualquer problema para que fossem obtidos f_j , g_j , ϕ_k^j e os orbitais $\phi \in \chi_j$ mutuamente ortogonais. Também não há, *a priori*, qualquer dificuldade em estender essa condição aos orbitais constituintes das configurações Θ_μ , bastando aplicar o procedimento de Schimidt. No entanto, o espalhamento de elétrons por alvos de camada aberta *exige* o relaxamento da condição severa de ortogonalidade (CSO),⁹ quando há acoplamento singleto entre os elétrons de camada aberta e incidente [54, 55, 58]. Esse aspecto pode ser entendido por um argumento físico: se o elétron incidente e o da camada aberta apresentarem diferentes estados de spin - assertiva sempre verificada no acoplamento singleto - nada os impedirá de ocupar o mesmo estado orbital. Se, por exemplo, um e^- incide sobre um átomo de H em seu estado fundamental, não haverá empecilho para que, durante o processo de espalhamento, o orbital $1s$ seja compartilhado, dadas as diferentes projecções de spin.

A Seção A.1.1 discute essa questão para um caso simples, possibilitando melhor compreensão. Por hora, é suficiente afirmar que a função tentativa de espalhamento deverá conter,

⁹Por *condição severa de ortogonalidade* entenda-se a situação em que todas as funções de um elétron utilizadas na implementação do método são mutuamente ortogonais.

eventualmente, termos de relaxamento da CSO. Essa necessidade é profundamente indesejável, pois levaria a substancial aumento do esforço computacional, que é o principal obstáculo ao estudo do espalhamento multicanal por alvos poliatômicos. O meio utilizado para contornar essa dificuldade baseia-se no emprego da partição de Feshbach [59, 60], detalhada a seguir:

Preliminarmente, vamos deslocar todas as configurações eletrônicas que constituam quebra da CSO para o somatório das funções Θ_μ (ver Eq. A.4). Poderemos então definir o espaço

$$Q \equiv \sum_\mu |\Theta_\mu\rangle \langle \Theta_\mu| \quad (\text{A.15})$$

$$Q\Psi_i \equiv \Psi_i^Q \quad (\text{A.16})$$

que contém toda a informação a respeito de canais fechados (polarização) e não ortogonalidade.

¹⁰ A seguir, definiremos seu espaço complementar

$$P \equiv (1 - Q) \quad (\text{A.17})$$

$$P\Psi_i \equiv \Psi_i^P \quad (\text{A.18})$$

e reescreveremos a equação de Schrödinger:

$$(H - E)(P + Q)(\Psi_i^P + \Psi_i^Q) = 0 \quad (\text{A.19})$$

Projetando a expressão acima sobre P e Q , obteremos, respectivamente ¹¹:

$$(H - E)_{PP}\Psi_i^P = (H - E)_{PQ}\Psi_i^Q \quad (\text{A.20})$$

$$\begin{aligned} (H - E)_{QQ}\Psi_i^Q &= (H - E)_{QP}\Psi_i^P \Rightarrow \\ \Rightarrow \Psi_i^Q &= \frac{1}{(H - E)_{QQ}}(H - E)_{QP}\Psi_i^P \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

¹⁰A quebra de ortogonalidade relaciona-se ao fato de os elétrons incidente e de camada aberta poderem compartilhar um mesmo orbital, no acoplamento singleto. Por isso, é comum encontrar na literatura a afirmação de que o espaço Q descreve efeitos de *correlação eletrônica* (além dos de polarização). É importante frisar que não se trata de correlação entre elétrons do alvo, que viria a corrigir distorções provocadas pelo tratamento de campos médios, inerente a procedimentos do tipo Hartree-Fock.

¹¹A notação adotada é $H_{PP} \equiv PHP$, e assim por diante.

Substituindo a segunda expressão na primeira, obteremos uma equação de Schrödinger modificada:

$$(H_{efe} - E) \Psi_i^P = 0 \quad (\text{A.22})$$

$$H_{efe} \equiv H_{PP} + V_{opt} \quad (\text{A.23})$$

$$V_{opt} \equiv (H - E)_{PQ} \frac{1}{(E - H)_{QQ}} (H - E)_{QP} \quad (\text{A.24})$$

Partindo de A.22 ao invés de A.1, chegaremos a uma nova expressão para o PVK,

$$[T_{ij}] = T_{ij} - 2 \langle \Psi_i^P | (H_{efe} - E) | \Psi_j^P \rangle \quad (\text{A.25})$$

envolvendo apenas a parte ortogonal das funções tentativa. Toda a não ortogonalidade fica assim contida no potencial ótico (V_{opt}). Além disso, não mais aparecem os coeficientes variacionais d_μ^i .

A aplicação da condição estacionária aos coeficientes c_k^j e T_{ji} , seguida da substituição das expressões obtidas na Eq. A.25, leva a:

$$[T_{ij}] = -2 \left(N_{00} - \sum_{qq'} N_{0q} N_{qq'} N_{0q'} \right) \quad (\text{A.26})$$

onde

$$N_{00} = \langle A(\chi_i f_i) | (H_{efe} - E) | A(\chi_j f_j) \rangle \quad (\text{A.27})$$

Os termos $N_{qq'}$ e N_{0q} são definidos de modo análogo, com os diferentes valores do índice q denotando os subespaços expandidos pelas funções g_f e ϕ_k^j . Os elementos de matriz N podem ser divididos em grupos distintos:

1. *ligado - ligado*: Envolve apenas funções pertencentes a L^2 (Gaussianas Cartesianas). Podem ser reduzidas a integrais de um ou dois elétrons e implementadas através de códigos usuais de química quântica. Não constituem grandes dificuldades, sendo semelhantes aos elementos de matriz do SMC que não envolvem a função de Green.

2. *livre-ligado*: Envolve uma função L^2 e uma FAE. A avaliação dessas integrais, em conjunto com as do tipo *livre-livre*, corresponde à etapa de maior demanda computacional do CKM. São calculadas mediante o emprego de sofisticada técnica de integração numérica, exigindo milhares de pontos de quadratura para cada integral [56]. Entretanto, é possível reduzir o número de elementos de matriz calculados. Convencionando que q_i denote uma FAE (f_j ou g_j), teremos:

$$\begin{aligned} & \langle A(\chi_i q_i) | (H_{efe} - E) | A(\chi_j \phi_k^j) \rangle = \\ & = \langle A(\chi_i q_i) | (H_{PP} - E) | A(\chi_j \phi_k^j) \rangle + \langle A(\chi_i q_i) | V_{opt} | A(\chi_j \phi_k^j) \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.28})$$

Concentrando-nos inicialmente no elemento do operador H_{PP} , vamos separar os termos direto e de troca ¹². O primeiro, lembrando que $P = (1 - Q)$, será:

$$\begin{aligned} & \langle A(\chi_i q_i) | [(1 - Q)H(1 - Q) - E] | A(\chi_j \phi_k^j) \rangle_{DIR} = \langle A(\chi_i q_i) | (H - E) | A(\chi_j \phi_k^j) \rangle_{DIR} = \\ & = \langle A(\chi_i q_i) | (T_{N+1} + H_N + V - E) | A(\chi_j \phi_k^j) \rangle_{DIR} = \\ & = \delta_{ij} \langle q_i | (T_{N+1} + \epsilon_i - E) | \phi_k^j \rangle + \langle q_i | V_{ij} | \phi_k^j \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.29})$$

onde

$$V_{ij} = \langle \chi_i | V | \chi_j \rangle \quad (\text{A.30})$$

¹²Por *termo direto* entenda-se a integral onde a(s) FAE(s) descreve(m) o $(N + 1)$ -ésimo elétron. Por *termo de troca*, aquela em que o operador de antissimetriação permuta o $(N + 1)$ -ésimo elétron, levando-o a ocupar um orbital ligado.

Em relação ao termo de troca, observa-se que o curto alcance característico dessa interação permite sua expansão numa série separável de configurações quadraticamente integráveis de $(N + 1)$ elétrons, Λ_M [54, 61, 62]. Para uma dada precisão, essa série converge rapidamente, com número relativamente pequeno de termos:

$$\begin{aligned} & \langle A(\chi_i q_i) | (H_{PP} - E) | A(\chi_j \phi_k^j) \rangle_{TROCA} \cong \\ & \cong \sum_{M,N}^{\text{finito}} \langle A(\chi_i q_i) | \Lambda_M \rangle \langle \Lambda_M | (H_{PP} - E) | \Lambda_N \rangle \langle \Lambda_N | A(\chi_j \phi_k^j) \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.31})$$

A expressão acima não é uma igualdade rigorosa, mas pode ser tão exata quanto se deseje, bastando aumentar o número de termos da série. É importante ressaltar que não foi feita qualquer exigência em relação aos orbitais utilizados na construção das configurações Λ_M , a não ser a de integrabilidade. Nada nos impede, portanto, de utilizar os orbitais ϕ_k^j , os quais, por serem ortogonais aos auto-estados do alvo, levam à afirmação

$$\langle A(\chi_i q_i) | (H_{PP} - E) | A(\chi_j \phi_k^j) \rangle_{TROCA} \cong 0 \quad (\text{A.32})$$

dentro de precisão estabelecida. A expressão acima permite-nos prescindir do cálculo das integrais de troca para os elementos de matriz desse tipo.

Sendo o potencial ótico também de curto alcance, o mesmo argumento [54, 55] conduz a

$$\langle A(\chi_i q_i) | V_{opt} | A(\chi_j \phi_k^j) \rangle \cong 0 \quad (\text{A.33})$$

desprezando também os elementos do potencial ótico.

Vale salientar que as Eqs. A.32 e A.33 implicam considerável redução do tempo de processamento em cálculos do CKM.

3. livre-livre: Envolvem duas FAE. São em tudo similares aos anteriores (*livre-ligado*), ou seja, ignoram-se os elementos de matriz do potencial ótico e os termos de troca do operador H_{PP} .

A implementação numérica obedece ao mesmo esquema [56].

O procedimento descrito indica que, no CKM, os potenciais de troca e polarização têm apenas a contribuição oriunda dos elementos tipo *ligado-ligado* levada em consideração. Essas integrais têm a forma:

$$N_{qq}^{kl} = \langle A(\chi_i \phi_k^i) | (H + V_{opt} - E) | A(\chi_j \phi_l^j) \rangle \quad (\text{A.34})$$

$$V_{opt} = \sum_{\mu\nu} (H - E) | \Theta_\mu \rangle \langle \Theta_\mu | (E - H) | \Theta_\nu \rangle^{-1} \langle \Theta_\nu | (H - E) \quad (\text{A.35})$$

As expressões finais das integrais N_{00} e N_{0q} correspondem, respectivamente, às Eqs. A.27 e A.29. Os elementos $N_{qq'}$ envolvendo duas FAE também são dados pela Eq. A.29, bastando substituir ϕ_k^j por q_j .

A.1.1 Condição Severa de Ortogonalidade (CSO) no Espalhamento $e^- - \text{H}$

O exemplo mais simples de alvo de camada aberta corresponde ao átomo de H, sendo de grande utilidade para ilustração da necessidade de relaxamento da CSO no acoplamento singlete. Os elementos de matriz pertinentes ao CKM envolvem, por exemplo, a avaliação de integrais do tipo (ver Eq. A.34):

$$\langle A(\chi_i \phi_k^i) | T_{N+1} | A(\chi_j \phi_l^j) \rangle \quad (\text{A.36})$$

Consideremos o alvo em seu estado fundamental e adotemos a aproximação estático-troca, de modo que:

$$\chi_i = \chi_j = \phi_{1s} \quad (\text{A.37})$$

Para relaxar a CSO, vamos fazer com que um dos orbitais utilizados na construção do orbital de espalhamento ¹³ seja o próprio estado 1s:

$$\phi_l^j \equiv \varphi \quad (\text{A.38})$$

$$\phi_k^i = \phi_{1s} \quad (\text{A.39})$$

onde a primeira das equações anteriores é apenas uma simplificação de notação. É interessante perceber que a Eq. A.39 relaxa a CSO em acordo com o argumento físico de que elétrons com diferentes estados de spin possam ocupar o mesmo orbital. Além disso, ela previne uma sobrecarga de esforço computacional, pois o orbital 1s é ortogonal aos orbitais excitados do alvo ¹⁴.

Assumindo o acoplamento singleto, teremos

$$A(\chi_i \phi_k^i) = [\phi_{1s}(1)\bar{\phi}_{1s}(2) - \bar{\phi}_{1s}(1)\phi_{1s}(2)] \quad (\text{A.40})$$

$$A(\chi_j \phi_l^j) = [\phi_{1s}(1)\bar{\varphi}(2) - \bar{\phi}_{1s}(1)\varphi(2) + \varphi(1)\bar{\phi}_{1s}(2) - \bar{\varphi}(1)\phi_{1s}(2)] \quad (\text{A.41})$$

Nas expressões acima, a barra distingue os estados de spin. Das Eqs. A.36, A.40 e A.41, chegaremos a

$$\langle A(\chi_i \phi_k^i) | T_{N+1} | A(\chi_j \phi_l^j) \rangle = 2 \langle \phi_{1s} | \phi_{1s} \rangle \langle \phi_{1s} | T_{N+1} | \varphi \rangle \quad (\text{A.42})$$

Termos como esse “surgem” do relaxamento da CSO pois, se no lugar de ϕ_{1s} , na Eq. A.39, houvesse uma função ortogonal a ela (ϕ_{2s} , por exemplo), a integral A.42 seria nula. Contribuições desse tipo são significativas para a seção de choque [54, 55, 58], devendo ser consideradas nos cálculos. A CSO, nesse caso, constitui uma restrição que deve ser evitada.

¹³Ver Eq. A.5.

¹⁴Na prática, escolheremos uma base contendo, digamos, K funções para descrição do alvo, e obteremos igual número de orbitais. Um deles corresponderá ao estado fundamental (1s), e os demais ($K - 1$) auto-estados (excitados) do alvo serão utilizados para construir o conjunto ϕ_k^j . A imposição de que um de seus elementos seja o próprio orbital 1s (Eq. A.39) quebra a CSO, mas garante que este termo de relaxamento seja ortogonal às demais ($K - 1$) autofunções do alvo. Essa ortogonalidade previne a sobrecarga computacional.

Finalmente, vamos considerar o acoplamento tripleto, cujas configurações de spin são simétricas. Para obter funções de onda antissimétricas, tomaremos o produto de uma configuração tripleto por um estado orbital antissimétrico:

$$\begin{aligned} A(\chi_i \phi_k^i) &= \psi^A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \otimes \xi^S(\sigma_1, \sigma_2) = \\ &= [\phi_{1s}(1)\phi_{1s}(2) - \phi_{1s}(2)\phi_{1s}(1)] \otimes \xi^S(\sigma_1, \sigma_2) = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.43})$$

Fica assim evidente que o termo de quebra da CSO não afeta o acoplamento tripleto. O caso de um alvo de camada aberta é, sob este aspecto, inteiramente análogo.

A.2 O Método Multicanal de Schwinger (SMC)

O método baseia-se no Princípio Variacional de Schwinger (PVS), cuja dedução, de extrema simplicidade, será mostrada a seguir.

Ao contrário do PVK, que tem embasamento na equação de Schrödinger com condição de contorno adequada ao problema de espalhamento, o PVS toma a equação de Lippmann-Schwinger como ponto de partida ¹⁵

$$\Psi_m^{(\pm)} = S_m + G_0^{(\pm)} V \Psi_m^{(\pm)} \quad (\text{A.44})$$

Se a equação acima for multiplicada pelo potencial, poderemos reescrevê-la na forma:

$$A^{(\pm)} \Psi_m^{(\pm)} = V S_m \quad (\text{A.45})$$

¹⁵Vale lembrar que a equação de Lippmann-Schwinger inclui a condição assintótica de contorno através da função de Green. Dessa forma, as funções tentativa não devem, obrigatoriamente, apresentar comportamento assintótico adequado.

$$A^{(\pm)} \equiv V - VG_0^{(\pm)}V \quad (\text{A.46})$$

Lembrando que há duas definições formais para a amplitude de espalhamento, baseadas nas duas possíveis condições de contorno [4]

$$f_{m,n} = -\frac{1}{2\pi} \langle S_m | V | \Psi_n^{(+)} \rangle \quad (\text{A.47})$$

$$f_{m,n} = -\frac{1}{2\pi} \langle \Psi_m^{(-)} | V | S_n \rangle \quad (\text{A.48})$$

poderemos obter uma terceira expressão através das Eqs. A.45 e A.48:

$$f_{m,n} = -\frac{1}{2\pi} \langle \Psi_m^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_n^{(+)} \rangle \quad (\text{A.49})$$

Somando as duas primeiras definições para a amplitude de espalhamento, e subtraindo a terceira, estaremos, mais uma vez, escrevendo-a numa forma exata:

$$[f_{m,n}] = -\frac{1}{2\pi} [\langle S_m | V | \Psi_n^{(+)} \rangle + \langle \Psi_m^{(-)} | V | S_n \rangle - \langle \Psi_m^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_n^{(+)} \rangle] \quad (\text{A.50})$$

O funcional acima, usualmente referido como forma bilinear do PVS ¹⁶, apresenta três características essenciais:

P1: Sua estabilidade variacional requer [4]

$$A^{(+)\dagger} = A^{(-)} \quad (\text{A.51})$$

Esse fato pode ser facilmente verificado. Ao tomarmos variações arbitrárias do *bra*, concluiremos que o funcional da Eq. A.50 será variacionalmente estável se o *ket* satisfizer a equação de Lippmann-Schwinger:

$$\langle \Psi_m^{(-)} | \rightarrow \langle \Psi_m^{(-)} | + \langle \delta \Psi_m^{(-)} | \Rightarrow [f_{m,n}] = 0 \quad \text{se} \quad A^{(+)} | \Psi_m^{(+)} \rangle = V | S_m \rangle \quad (\text{A.52})$$

¹⁶É interessante ter em mente que a construção do funcional do PVS requer apenas as definições firmadas nas Eqs. A.47 e A.48, e a equação de Lippmann-Schwinger na forma da Eq. A.45.

Por outro lado, a estabilidade em relação a variações arbitrárias do *ket* levará à seguinte condição para o *bra*:

$$|\Psi_n^{(+)}\rangle \rightarrow |\Psi_n^{(+)}\rangle + |\delta\Psi_n^{(+)}\rangle \Rightarrow [f_{m,n}] = 0 \quad \text{se} \quad \langle \Psi_m^{(-)} | A^{(+)} = \langle S_m | V \quad (\text{A.53})$$

cujo conjugado hermiteano é:

$$A^{(+)\dagger} |\Psi_m^{(-)}\rangle = V |S_m\rangle \quad (\text{A.54})$$

A expressão acima corresponderá à equação de Lippmann-Schwinger com condição de contorno (-) se a Eq. A.51 for verificada.

P2: É indispensável que a função de Green inclua os auto-estados do contínuo do alvo, a fim de garantir a antissimetrização da função de onda de espalhamento [11]:

$$G_0^{(\pm)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \sum_N \int d^3k \frac{|\Phi_N \vec{k}\rangle \langle \Phi_N \vec{k}|}{\frac{k_N^2}{2} - \frac{k^2}{2} \pm i\epsilon} \quad (\text{A.55})$$

P3: A função de onda de espalhamento sempre apresenta-se multiplicada pelo potencial na Eq. A.50. Uma vez que não há compromisso com seu comportamento assintótico, poderemos expandi-la numa série de funções L^2 , a qual deverá ser suficiente para descrevê-la na região de interação:

$$|\Psi_m^{(\pm)}\rangle = \sum_{\mu} a_{\mu}^{(\pm)} |\psi_{\mu}\rangle \quad (\text{A.56})$$

A determinação variacional dos coeficientes $a_{\mu}^{(\pm)}$ leva à expressão de trabalho do PVS:

$$[f_{m,n}] = -\frac{1}{2\pi} \sum_{\mu,\nu} \langle S_m | V | \psi_{\mu} \rangle (d^{-1})_{\mu\nu} \langle \psi_{\nu} | V | S_n \rangle ; \quad d_{\mu\nu} = \langle \psi_{\mu} | A^{(+)} | \psi_{\nu} \rangle \quad (\text{A.57})$$

O desenvolvimento até aqui apresentado parece suficiente para iniciar o estudo do espalhamento multicanal, pois o funcional do PVS (Eq. A.50) é formalmente correto, e a expansão da função de onda de espalhamento numa série de funções L^2 (Eq. A.56) constitui uma alternativa computacionalmente interessante. No entanto, a condição P2, que exige a contabilização dos auto-estados do contínuo do alvo na função de Green, torna sua implementação inviável. A Eq. A.55 nos alerta para a possibilidade de ionização do alvo no processo de espalhamento, o que levaria à existência de dois elétrons na região assintótica, submetidos ao potencial coulômbico do íon. É razoável supor, no entanto, que a ocorrência desse fenômeno seja muito pouco provável, se comparada à dos canais de excitação eletrônica, ao menos para energias incidentes da ordem de $10^0 - 10^1$ eV. Poderíamos assim negligenciar a existência de ionização, fazendo com que a função de Green acople apenas os canais *energeticamente acessíveis do alvo*, ou seja, os canais abertos. Essencialmente, estaremos truncando a função de Green, o que pode ser levado a cabo através de um operador de projeção:

$$P \equiv \sum_l^{\text{abertos}} |\Phi_l(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)\rangle \langle \Phi_l(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)| \quad (\text{A.58})$$

Vale a pena ressaltar que o projetor acima está definido num espaço N -dimensional, não sendo de forma alguma equivalente ao do formalismo de Feshbach (Eq. A.17).

Projetando a equação de Lippmann-Schwinger (Eq. A.44) sobre o espaço P , e multiplicando em seguida pelo potencial, vamos chegar à expressão:

$$A^{(+)} |\Psi_m^{(+)}\rangle = V |S_m\rangle \quad (\text{A.59})$$

sendo o operador $A^{(+)}$ dado por

$$A^{(+)} = VP - VG_P^{(+)}V \quad (\text{A.60})$$

A função de Green projetada, $G_P^{(+)}$, inclui apenas os auto-estados do alvo pertencentes ao

espaço de canais abertos ¹⁷:

$$G_P^{(+)} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \sum_l^{abertos} \int d^3k \frac{|\Phi_l \vec{k}\rangle \langle \Phi_l \vec{k}|}{\frac{k_l^2}{2} - \frac{k^2}{2} \pm i\varepsilon} \quad (\text{A.61})$$

À primeira vista, parece oportuno reescrever o PVS (Eq. A.50), utilizando a Eq. A.59 no lugar da Eq. A.45: continuamos a dispor das definições formais para a amplitude de espalhamento (Eqs. A.47 e A.48), e de uma expressão (Eq. A.59) formalmente idêntica à Eq. A.45, com o operador da Eq. A.60 substituindo vantajosamente o da Eq. A.46, por nos libertar dos inconvenientes auto-estados do alvo ionizado. Uma apreciação mais cautelosa, entretanto, revela que a condição P1 (Eq. A.51) não se verifica para o operador da Eq. A.60, pois

$$A^{(+)\dagger} = A^{(-)} \iff VP = PV$$

e, em geral,

$$[V, P] \neq 0$$

Deixando de lado o argumento matemático, perceberemos que soaria estranha a possibilidade de construir o PVS por meio da Eq. A.59. Ao projetarmos a equação de Lippmann-Schwinger sobre o espaço P , não apenas desprezamos a ocorrência de espalhamento com ionização, mas também jogamos fora toda a informação física pertinente ao espaço de canais fechados. Como seria possível obter um funcional suficiente para o estudo do espalhamento multicanal alicerçado em expressões tão restritas quanto as Eqs. A.59 e A.60? Não há escolha, portanto, senão recuperar a informação física de que nos privamos ao empregar o projetor P . Para tanto, vamos recorrer à equação de Schrödinger (Eq. A.1), reecreando-a na forma

$$(E - H)[aP + (1 - aP)]|\Psi_m^{(+)}\rangle = 0 \quad (\text{A.62})$$

¹⁷No presente trabalho, as amplitudes de espalhamento foram obtidas na aproximação estático-troca, que leva em conta apenas um termo no somatório da Eq. A.61, correspondente ao estado fundamental do alvo.

onde a é um parâmetro arbitrário a ser determinado. A Eq. A.62 contém toda a informação física pertinente ao problema, pois

$$aP + (1 - aP) = 1, \quad \forall a \in \mathbb{C} \quad (\text{A.63})$$

Após entediante manipulação algébrica da Eq. A.62, detalhada nas Refs. [63, 70], chegaremos a

$$A^{(+)} |\Psi_m^{(+)}\rangle = V |S_m\rangle \quad (\text{A.64})$$

com

$$A^{(+)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(+)}V + \frac{1}{a} \left[\hat{H} - \frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H}) \right] \quad (\text{A.65})$$

Na equação acima, $\hat{H} = (E - H)$.

Ao repetirmos todo o procedimento iniciado na Eq. A.62, utilizando a condição de contorno $(-)$, obteremos, de forma semelhante

$$A^{(-)} |\Psi_m^{(-)}\rangle = V |S_m\rangle \quad (\text{A.66})$$

com

$$A^{(-)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(-)}V + \frac{1}{a} \left[\hat{H} - \frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H}) \right] \quad (\text{A.67})$$

Mais uma vez, chegamos a um ponto em que parece possível construir o PVS, empregando, desta feita, a Eq. A.65 ao invés da Eq. A.46: As Eqs. A.45 e A.64 são formalmente idênticas, e ainda dispomos das definições da amplitude de espalhamento (Eqs. A.47 e A.48). Melhor ainda, o operador da Eq. A.65 não carece de informações pertinentes ao espaço de canais fechados, e contém a função de Green projetada. Resta apenas que satisfaça a condição P1. Se consideramos apenas elementos de matriz dos operadores $A^{(\pm)}$ entre duas funções L^2 , não

haverá qualquer tipo de problema. A função de onda, no entanto, apresenta, formalmente, um orbital de espalhamento não quadraticamente integrável, que no limite assintótico comporta-se como as funções assintóticas de espalhamento (FAE) (Eqs. A.6 e A.7) ¹⁸. Assim, o operador \hat{H} , por conter o operador T_{N+1} , não será hermiteano em integrais que envolvam dois orbitais de espalhamento. A solução desse problema, único obstáculo à construção do PVS com base nas Eqs. A.64 e A.65, é alcançada por intermédio do parâmetro a , cujo valor será escolhido pela imposição da condição

$$\langle \Psi_m^{(-)} | \frac{1}{a} \left[\hat{H} - \frac{a}{2} (\hat{H}P + P\hat{H}) \right] | \Psi_n^{(+)} \rangle = 0 \quad (\text{A.68})$$

em elementos de matriz nos quais o $(N + 1)$ -ésimo elétron ocupe orbitais de espalhamento em $\Psi_m^{(-)}$ e $\Psi_n^{(+)}$. (Ou seja, em integrais nas quais o operador T_{N+1} acople dois orbitais de espalhamento.)

Antes de fazê-lo, são necessárias algumas considerações a respeito da normalização da função de onda de espalhamento. Como demonstrado na seção A.2.1, a função tentativa, no limite $r_{N+1} \rightarrow \infty$, tem a forma

$$|\Psi_m^{(+)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1})\rangle \xrightarrow{r_{N+1} \rightarrow \infty} \frac{1}{\sqrt{(N+1)}} \left[|\Phi_m(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \vec{k}_m \rangle + \sum_l f_{m,l} |\Phi_l(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \frac{\exp(i k_l r_{N+1})}{r_{N+1}} \right] \quad (\text{A.69})$$

Assim, o limite $V \rightarrow 0$ implica

$$|\Psi_m^{(+)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1})\rangle \xrightarrow{r_{N+1} \rightarrow \infty} \frac{1}{\sqrt{(N+1)}} |\Phi_m(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \vec{k}_m \rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{(N+1)}} |S_m \rangle \quad (\text{A.70})$$

No limite de partícula livre, a função de onda de espalhamento deveria reduzir-se à solução do problema sem interação (equação homogênea), $|S_m \rangle$. No entanto, a Eq. A.70 difere do valor

¹⁸Como afirmado anteriormente, a presença da função de Green na expressão do PVS, em conjunto com o fato de esta sempre apresentar a função de onda de espalhamento multiplicada pelo potencial de interação, permite uma expansão na forma da Eq. A.56. Esse procedimento, entretanto, é um artifício de ordem prática. Formalmente, a função de onda de espalhamento tem comportamento assintótico correto.

esperado por um fator $\frac{1}{\sqrt{(N+1)}}$. Essa diferença deriva da distinguibilidade do $(N + 1)$ -ésimo elétron *no limite* $r_{N+1} \rightarrow \infty$ ¹⁹. A solução S_m consiste no produto tensorial de um determinante de Slater de N partículas (auto-estado do alvo) por uma onda livre. Sua normalização, portanto, é obtida através do fator $\frac{1}{\sqrt{N!}}$. $\Psi_m^{(\pm)}$ é uma função de $(N + 1)$ elétrons, à qual é aplicado um fator de normalização $\frac{1}{\sqrt{(N+1)}}$. Quando tomamos o limite assintótico, a distinguibilidade acima referida a reduz a um produto tensorial semelhante ao da solução do problema sem interação, mas sobrevive o fator $\frac{1}{\sqrt{(N+1)}}$, em virtude da convenção de normalização adotada. Para superar essa inconveniência, poderemos renormalizar a função de onda de espalhamento²⁰ [72]:

$$\langle \Psi_m^{(\pm)} | \Psi_n^{(\pm)} \rangle = \delta(\vec{k}_m - \vec{k}_n)(N + 1) \quad (\text{A.71})$$

Esse procedimento é oportuno, pois a expressão de trabalho do PVS (Eq. A.57) é fracionária e, por isso, independente da normalização convencionada. A condição expressa na Eq. A.71 é facilmente alcançada pela renormalização do operador de antissimetrização de $(N + 1)$ partículas, A_{N+1} :

$$|\Psi_m^{(+)}\rangle = \frac{A_{N+1}}{\sqrt{N!}} |\chi_m \varphi_m\rangle \equiv \mathcal{A} |\chi_m \varphi_m\rangle \quad (\text{A.72})$$

onde χ_m é um auto-estado não antissimetrizado do alvo,

$$\chi_m(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \phi_1(\vec{r}_1) \dots \phi_N(\vec{r}_N)$$

$$\Phi_m(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{A_N}{\sqrt{N!}} \chi_m(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

e φ_m , um orbital de espalhamento. Com base nas equações acima, poderemos concluir que

$$\langle \Psi_m^{(-)} | \hat{H} | \Psi_n^{(+)} \rangle = (N + 1) \langle \chi_m \varphi_m | A_N \hat{H} | \chi_n \varphi_n \rangle \quad (\text{A.73})$$

e

$$\langle \Psi_m^{(-)} | P \hat{H} + \hat{H} P | \Psi_n^{(+)} \rangle = 2 \langle \chi_m \varphi_m | A_N \hat{H} | \chi_n \varphi_n \rangle \quad (\text{A.74})$$

¹⁹Os elétrons ligados encontram-se confinados numa "caixa" cujas dimensões são determinadas pelo orbital ocupado mais externo. Assim, o elétron detectado fora da "caixa" será, certamente, o $(N + 1)$ -ésimo.

²⁰Diferentes soluções são sugeridas nas referências [64, 72].

As Eqs. A.73 e A.74 permitem que o parâmetro a seja facilmente determinado:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_m^{(-)} | \frac{1}{a} \left[\hat{H} - \frac{a}{2} (\hat{H}P + P\hat{H}) \right] | \Psi_n^{(+)} \rangle = 0 &\implies \frac{1}{a} (N+1) - \frac{1}{2} 2 = 0 \implies \\ &\implies a = (N+1) \end{aligned} \quad (\text{A.75})$$

Substituindo o valor de a nas Eqs. A.65 e A.67, obteremos

$$A^{(\pm)} = \frac{1}{2} (PV + VP) - VG_P^{(\pm)} V + \frac{1}{(N+1)} \left[\hat{H} - \frac{(N+1)}{2} (\hat{H}P + P\hat{H}) \right] \quad (\text{A.76})$$

com $A^{(+)\dagger} = A^{(-)}$. O SMC fica, portanto, estabelecido pelas Eqs. A.57 e A.76. Antes de finalizar a apresentação do método, vale salientar dois aspectos relacionados à Eq. A.68. O primeiro consiste em observar que a condição imposta, embora arbitre a nulidade de alguns elementos de matriz, não implica qualquer perda de informação física. Basta perceber que, em virtude da Eq. A.63, a Eq. A.62 é exata para qualquer valor do parâmetro a . Além disso, as integrais envolvendo dois orbitais não quadraticamente integráveis constituiriam a principal contribuição de FAE eventualmente incluídas nas funções tentativa do SMC. Ora, se a principal contribuição é identicamente nula, em decorrência da escolha $a = (N+1)$, o argumento de que o SMC dispensa o uso de FAE estará solidamente reforçado.

Finalizando, será interessante perceber que todos os elementos de matriz da Eq. A.57, com exceção daqueles que envolvam a função de Green, poderão ser analiticamente reduzidos a integrais de um ou dois elétrons envolvendo Gaussianas e ondas planas, facilmente implementáveis por meio de códigos usuais de química quântica. A etapa de maior gasto computacional dirá respeito aos elementos da função de Green, avaliados através de quadraturas numéricas de Gauss-Legendre, após a separação das contribuições do valor principal de Cauchy e do resíduo:

$$\langle \psi_m | VG_P^{(+)} V | \psi_n \rangle = \langle \psi_m | VG_P^P V | \psi_n \rangle + \langle \psi_m | VG_P^R V | \psi_n \rangle \quad (\text{A.77})$$

onde

$$\langle \psi_m | V G_P^R V | \psi_n \rangle = i\pi \sum_l^{\text{abertos}} k_l g_{mn}^l(k_l) \quad (\text{A.78})$$

e

$$\langle \psi_m | V G_P^P V | \psi_n \rangle = \sum_l^{\text{abertos}} \mathcal{P} \int_0^\infty dk \frac{k^2}{\frac{1}{2}k_l^2 - \frac{1}{2}k^2} g_{mn}^l(k) \quad (\text{A.79})$$

com

$$g_{mn}^l(k) = \int d\Omega_k \langle \psi_m | V | \Phi_l \vec{k} \rangle \langle \vec{k} \Phi_l | V | \psi_n \rangle \quad (\text{A.80})$$

O considerável esforço computacional deve-se à necessidade de avaliação da integral angular (Eq. A.80) para cada um dos pontos de quadratura da integral radial do espaço k (Eq. A.79).

A.2.1 A Função Tentativa de Espalhamento no Limite Assintótico

Partindo de um orbital φ , com comportamento assintótico adequado,

$$|\varphi\rangle \xrightarrow{r_{N+1} \rightarrow \infty} |\vec{k}\rangle + f \left| \frac{\exp(i k r_{N+1})}{r_{N+1}} \right\rangle \quad (\text{A.81})$$

construiremos a função tentativa de espalhamento combinando-o, num determinante de Slater de $(N + 1)$ partículas, com N orbitais do alvo (ϕ_i)²¹:

$$|\Psi_m^{(+)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{(N+1)!}} \begin{vmatrix} |\phi_1(\vec{r}_1)\rangle & |\phi_2(\vec{r}_1)\rangle & \dots & |\varphi(\vec{r}_1)\rangle \\ |\phi_1(\vec{r}_2)\rangle & |\phi_2(\vec{r}_2)\rangle & \dots & |\varphi(\vec{r}_2)\rangle \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ |\phi_1(\vec{r}_{N+1})\rangle & |\phi_2(\vec{r}_{N+1})\rangle & \dots & |\varphi(\vec{r}_{N+1})\rangle \end{vmatrix} \quad (\text{A.82})$$

A equação acima revela que, do ponto de vista formal, as funções tentativa do SMC e do CKM são equivalentes (ver Eqs. A.4, A.18 e A.25). Ambas seguem o espírito da aproximação

²¹O espalhamento multicanal requer uma combinação linear de determinantes de Slater, com cada termo correspondendo a um dos canais abertos do alvo (e seus respectivos orbitais de espalhamento). Por questão de simplicidade, apenas um canal será tratado nesta Seção (aproximação estático-troca). A generalização para um maior número de canais é imediata.

Hartree-Fock, qual seja o de justapor orbitais ortogonais de um elétron ²². Utilizando a $(N + 1)$ -ésima coluna, poderemos expandir o determinante numa combinação linear de *menores*:

$$\begin{aligned} |\Psi_m^{(+)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{(N+1)}} \left\{ \sum_{J=1}^N (-1)^{J+N+1} |\varphi(\vec{r}_J)\rangle \otimes |\Phi_J(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{J-1}, \vec{r}_{J+1}, \dots, \vec{r}_{N+1})\rangle + \right. \\ \left. + |\varphi(\vec{r}_{N+1})\rangle \otimes |\Phi_{N+1}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)\rangle \right\} \quad (\text{A.83}) \end{aligned}$$

onde o fator $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ normaliza implicitamente os determinantes de Slater de N partículas, Φ_J . Nos N termos do somatório da Eq. A.83, o $(N + 1)$ -ésimo elétron ocupa um orbital ligado, caracterizado por:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \phi(\vec{r}) = 0$$

Portanto, ao tomarmos o limite assintótico $r_{N+1} \rightarrow \infty$, teremos

$$|\Psi_m^{(+)}\rangle \longrightarrow \frac{1}{\sqrt{(N+1)}} |\varphi(\vec{r}_{N+1})\rangle \otimes |\Phi_{N+1}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)\rangle \quad (\text{A.84})$$

A.3 Discussão

Não houve, até hoje, qualquer trabalho que se propusesse a comparar o CKM e o SMC ²³. No entanto, alguns comentários podem ser feitos à luz do discorrido nas Seções anteriores. O primeiro aspecto a ser salientado é o fato de que os métodos só diferem, efetivamente, no tratamento da condição de contorno. Se desconsiderarmos os elementos de matriz das FAE no CKM e os da função de Green no SMC, estaremos deparando-nos, essencialmente, com os mesmos tipos de integrais (envolvendo Gaussianas Cartesianas) em ambos os casos. Uma reflexão mais cuidadosa revela ainda que o fator limitante da aplicabilidade dos métodos reside justamente no tratamento da condição de contorno: as integrais envolvendo FAE têm

²²Não há qualquer empecilho, a não ser o custo computacional, à utilização de um nível mais sofisticado de aproximação (CI, por exemplo) na descrição do alvo e, conseqüentemente, da função tentativa de espalhamento.

²³Na referência [69], o PVS e o PVK são comparados. Demonstra-se que, para uma mesma função tentativa, o PVS leva a resultados superiores. A extensão dessa conclusão aos métodos multicanais, contudo, não é de forma alguma imediata.

alta demanda computacional. Poderemos nos dispensar do compromisso com essas funções, incluindo a condição assintótica via função de Green. Contudo, esse artifício não nos poupa do considerável esforço inerente ao cálculo de $G_p^{(+)}$.

Os métodos também tratam diferenciadamente os canais fechados (polarização). O CKM o faz através do potencial ótico (V_{opt}), empregando códigos computacionais disponíveis. O SMC, por outro lado, utiliza a inclusão de pseudo-estados de polarização na função de onda de espalhamento.

No que concerne a resultados publicados, é possível afirmar que as as seções de choque para alvos poliatômicos, na aproximação estático-troca, são equivalentes, bem como os cálculos para H_2 com dois canais ²⁴. Essa concordância, porém, não tem se verificado em seções de choque de excitações eletrônicas de alvos poliatômicos. Contudo, trata-se de publicações recentes, com questões em aberto que não serão abordadas aqui.

²⁴O SMC tem sido aplicado a alvos mais pesados, o que poderia indicar que o método demanda menor esforço computacional.

Apêndice B

Propriedades Importantes das Matrizes de Wigner

As propriedades listadas a seguir foram extraídas das Refs. [4, 8, 10].

B.1 Matrizes Simplificadas de Wigner

B.1.1 Propriedades de Simetria

$$d_{m'm}^j(\beta) = d_{mm'}^j(-\beta) \quad (\text{B.1})$$

$$d_{m'm}^j(-\beta) = (-1)^{m'-m} d_{m'm}^j(\beta) \quad (\text{B.2})$$

$$d_{m'm}^j(\beta) = (-1)^{m'-m} d_{mm'}^j(\beta) \quad (\text{B.3})$$

$$d_{m'm}^j(\beta) = d_{-m-m'}^j(\beta) \quad (\text{B.4})$$

$$d_{m'm}^j(\beta) = (-1)^{m'-m} d_{-m'-m}^j(\beta) \quad (\text{B.5})$$

$$d_{m'm}^j(\pi - \beta) = (-1)^{j-m'} d_{m'-m}^j(\beta) \quad (\text{B.6})$$

$$d_{m'm}^j(\pi) = (-1)^{j-m} \delta_{m',-m} \quad (\text{B.7})$$

B.1.2 Relações com Polinômios de Legendre e Harmônicos Esféricos

Para $j = l$ inteiro:

$$d_{00}^l(\beta) = P_l(\cos\beta) \quad (\text{B.8})$$

$$d_{m0}^l(\beta) = (-1)^m d_{0m}^l(\beta) = \left(\frac{4\pi}{2l+1}\right)^{1/2} e^{-im\phi} Y_{lm}(\beta, \phi) \quad (\text{B.9})$$

$$d_{10}^l(\beta) = -\frac{\text{sen}\beta}{\sqrt{l(l+1)}} P_l'(\cos\beta) \quad (\text{B.10})$$

$$d_{20}^l(\beta) = \frac{2P_{l-1}'(\cos\beta) - l(l-1)P_l(\cos\beta)}{\sqrt{l(l-1)(l+1)(l+2)}} \quad (\text{B.11})$$

$$d_{m1}^l(\beta) = \frac{1}{\sqrt{l(l+1)}} \left[-m \left(\frac{1+\cos\beta}{\text{sen}\beta} \right) d_{m0}^l(\beta) - [(l-m)(l+m+1)]^{1/2} d_{m+1,0}^l(\beta) \right] \quad (\text{B.12})$$

onde

$$P_l'(\cos\beta) = \frac{dP_l(\cos\beta)}{d(\cos\beta)}$$

B.1.3 Relação de Recorrência

$$2[(j+m)(j+m-1)]^{1/2} d_{m'm}^j(\beta) = [(j+m')(j+m'-1)]^{1/2} (1+\cos\beta) d_{m'-1,m-1}^{j-1}(\beta) + 2(j^2 - m'^2)^{1/2} \text{sen}\beta d_{m',m-1}^{j-1}(\beta) + [(j-m')(j-m'-1)]^{1/2} (1-\cos\beta) d_{m'+1,m-1}^{j-1}(\beta) \quad (\text{B.13})$$

B.1.4 Ortogonalidade

$$\int_0^\pi d\beta \text{sen}\beta d_{m'm}^j(\beta) d_{m''m}^{j'}(\beta) = \frac{2}{2j+1} \delta_{jj'} \quad (\text{B.14})$$

B.1.5 Fórmula Explícita

$$d_{m'm}^j(\beta) = \sum_k (-1)^{k-m-m'} \frac{\sqrt{(j+m)!(j-m)!(j+m')!(j-m')!}}{(j+m-k)!k!(j-k-m')!(k-m+m')!} \left(\cos\frac{\beta}{2}\right)^{2j-2k+m-m'} \left(\text{sen}\frac{\beta}{2}\right)^{2k-m+m'} \quad (\text{B.15})$$

B.2 Matrizes de Wigner

B.2.1 Propriedades de Simetria

$$D_{m'm}^{j*}(-\gamma, -\beta, -\alpha) = D_{mm'}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) \quad (\text{B.16})$$

$$D_{m'm}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) = (-1)^{m'-m} D_{-m'-m}^j(\alpha, \beta, \gamma) \quad (\text{B.17})$$

$$D_{m'm}^j(-\gamma, -\beta, -\alpha) = D_{mm'}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) \quad (\text{B.18})$$

B.2.2 Relação com Harmônicos Esféricos

$$D_{m0}^l(\alpha, \beta, 0) = \left(\frac{4\pi}{2l+1} \right)^{1/2} Y_{lm}^*(\beta, \alpha) \quad (\text{B.19})$$

B.2.3 Relações de Ortogonalidade

$$\int d\Omega D_{\mu_1 m_1}^{j_1*}(\Omega) D_{\mu_2 m_2}^{j_2}(\Omega) = \frac{8\pi^2}{2j_1+1} \delta_{\mu_1 \mu_2} \delta_{m_1 m_2} \delta_{j_1 j_2} \quad (\text{B.20})$$

$$\sum_m D_{m'm}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) D_{m''m}^j(\alpha, \beta, \gamma) = \delta_{m'm''} \quad (\text{B.21})$$

$$\sum_m D_{mm'}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) D_{m''m}^j(\alpha, \beta, \gamma) = \delta_{m'm''} \quad (\text{B.22})$$

$$\int d\Omega D_{\mu_3 m_3}^{j_3*}(\Omega) D_{\mu_1 m_1}^{j_1}(\Omega) D_{\mu_2 m_2}^{j_2} = \frac{8\pi^2}{2j_3+1} \delta_{\mu_1+\mu_2, \mu_3} \delta_{m_1+m_2, m_3} C(j_1 j_2 j_3; \mu_1 \mu_2) C(j_1 j_2 j_3; m_1 m_2) \quad (\text{B.23})$$

onde $C(j_1 j_2 j_3; m_1 m_2)$ é um coeficiente de Clebsch-Gordan:

$$|j_3, m_3\rangle = \sum_{m_1, m_2} \delta_{m_3, m_1+m_2} C(j_1 j_2 j_3; m_1 m_2) |j_1, m_1\rangle |j_2, m_2\rangle$$

Apêndice C

A Aproximação do Primeiro Termo de Born Aplicada ao Espalhamento Elétron-Molécula

Serão abordados aqui alguns aspectos relevantes da aproximação do primeiro termo de Born (PTB). Embora constitua um procedimento pobre, se comparado ao SMCPP ou ao CKM, o PTB pode levar a resultados razoáveis, obtidos por expressões substancialmente mais simples, quando nos depararmos com grandes parâmetros de impacto

$$b_l(k) = \frac{\sqrt{l(l+1)}}{k}$$

no processo de espalhamento. Além disso, essa aproximação mostra-se útil para derivação de regras de seleção de excitações rotacionais.

C.1 O PTB no Espalhamento Elástico

Mais uma vez, estaremos lidando com um alvo molecular de camada fechada com N elétrons e M núcleos. Se o considerarmos no estado fundamental, $\Phi_0(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$, a expressão do PTB será

$$f^{PTB}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = -\frac{1}{2\pi} \langle S_f | V | S_i \rangle = -\frac{1}{2\pi} \langle \exp(i \vec{k}_f \cdot \vec{r}_{N+1}) \Phi_0 | V | \Phi_0 \exp(i \vec{k}_i \cdot \vec{r}_{N+1}) \rangle \quad (C.1)$$

Resolvendo a integral acima, chegaremos a

$$f^{PTB}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = \frac{1}{2\pi} \sum_{A=1}^M \int d^3 r_{N+1} Z_A \frac{e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_{N+1}}}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{R}_A|} - \frac{1}{\pi} \sum_{i=1}^{N/2} \int d^3 r_{N+1} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_{N+1}} \int d^3 r_1 \frac{|\phi_i(\vec{r}_1)|^2}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_1|} \quad (\text{C.2})$$

Na equação acima, o primeiro somatório corresponde à contribuição da interação com os núcleos, enquanto o segundo representa a interação eletrônica ($N/2$ é o número de orbitais ocupados, e ϕ_i , $i = 1, \dots, N/2$, cada um desses orbitais). $\vec{q} \equiv (\vec{k}_f - \vec{k}_i)$ é o vetor de variação de momentum linear.

C.1.1 Divergência da Seção de Choque Elástica para Moléculas com Momentos de Dipolo Permanentes

O potencial do momento de dipolo é o de maior alcance possível, se considerarmos espalhamento por alvos neutros. Na aproximação de núcleos fixos, amplitudes elásticas para moléculas com momentos de dipolo permanentes divergem na origem, $\theta'_f = 0$. Na região $\theta'_f \simeq 0$, o comportamento da seção de choque é determinado, majoritariamente, pelas ondas parciais mais altas, $l \rightarrow \infty$, limite no qual o PTB é aplicável. Assim:

$$\theta'_f \simeq 0 \implies e^{-i\vec{q}\cdot\vec{\xi}} \simeq 1 - iq(\hat{q} \cdot \vec{\xi}) - \frac{q^2}{2}(\hat{q} \cdot \vec{\xi})^2 \quad (\text{C.3})$$

onde $\vec{\xi} = \vec{R}_A$ ou \vec{r}_1 .

Ao invés de substituir C.3 em C.2 diretamente, vamos utilizar a propriedade

$$\frac{1}{|\vec{r} - \vec{\xi}|} = \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{d^3 k}{k^2} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}-\vec{\xi})} \quad (\text{C.4})$$

para obter

$$f^{PTB}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = 2 \left[\sum_{A=1}^M Z_A \frac{e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}_A}}{q^2} - 2 \sum_{i=1}^{N/2} \int d^3 r_1 |\phi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_1}}{q^2} \right] \quad (\text{C.5})$$

Utilizando C.3 e C.5, e desprezando o termo $O(q^2)$, obteremos:

$$\begin{aligned}
f^{PTB}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) &= \frac{2}{q^2} \left[\sum_{A=1}^M Z_A - 2 \sum_{i=1}^{N/2} \int d^3 r_1 |\phi_i(\vec{r}_1)|^2 \right] - \\
&\quad - \frac{2i}{q} \hat{q} \cdot \left[\sum_{A=1}^M Z_A \vec{R}_A - 2 \sum_{i=1}^{N/2} \int d^3 r_1 |\phi_i(\vec{r}_1)|^2 \vec{r}_1 \right] \implies \\
f^{PTB}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) &= -\frac{2i}{q} \hat{q} \cdot \left[\sum_{A=1}^M Z_A \vec{R}_A - 2 \sum_{i=1}^{N/2} \int d^3 r |\phi_i(\vec{r})|^2 \vec{r} \right] \quad (C.6)
\end{aligned}$$

pois o primeiro termo entre colchetes representa a carga da molécula (neutra). Por definição, o momento de dipolo molecular é dado por

$$\vec{p} = \int d^3 r \rho(\vec{r}) \vec{r} \quad (C.7)$$

sendo a densidade de carga, para moléculas de camada fechada,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{A=1}^M Z_A \delta(\vec{r} - \vec{R}_A) - 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (C.8)$$

Das Eqs. C.6, C.7 e C.8, teremos

$$f^{PTB}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = -\frac{2i}{q} \hat{q} \cdot \vec{p} \quad (C.9)$$

Desse modo, se o alvo apresenta momento de dipolo permanente:

$$\theta'_f \rightarrow 0 \implies q \rightarrow 0 \implies f^{PTB}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) \rightarrow \infty \quad (C.10)$$

C.2 Regras de Seleção para Excitações Rotacionais de Alvos Poliatômicos por Impacto de Elétrons

Uma vez que a amplitude elástica de espalhamento carrega a simetria do potencial de interação, podemos utilizar o PTB para deduzir regras de seleção. A expressão da densidade molecular de carga (Eq. C.8), permite a obtenção da Eq. C.2 numa forma alternativa:

$$f^{PTB}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = \frac{1}{2\pi} \int d^3 r_{N+1} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_{N+1}} \int d^3 r \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}_{N+1}|} \equiv -\frac{1}{2\pi} \int d^3 r_{N+1} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_{N+1}} V(\vec{r}_{N+1}) \quad (C.11)$$

O teorema de adiç3o de harm4nicos esf3ricos conduz 3 express3o assint3tica ($r_{N+1} > r$):

$$f^{PTB}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = -\frac{1}{2\pi} \sum_{l,m} \int d^3 r_{N+1} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_{N+1}} v_{lm}(r_{N+1}) Y_{lm}(\hat{r}_{N+1}) \quad (C.12)$$

onde

$$v_{lm}(r_{N+1}) = -\frac{4\pi}{(2l+1)} \frac{1}{(r_{N+1})^{l+1}} \int d^3 r r^l \rho(\vec{r}) Y_{lm}^*(\hat{r}) \quad (C.13)$$

Seguindo o argumento de Itikawa [67], segundo o qual a express3o C.12 pode substituir C.11 com boa aproximaç3o, vamos escrever o potencial no LF,

$$Y_{lm}(\hat{r}_{N+1}) = \sum_{\mu} D_{m\mu}^{l*}(\alpha, \beta, \gamma) Y_{l\mu}(\hat{r}'_{N+1}) \quad (C.14)$$

para obter a express3o rotacional adiab3tica:

$$f^{PTB}(JKM \rightarrow J'K'M') = \langle J'K'M' | f^{PTB}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) | JKM \rangle = -\frac{\sqrt{(2J+1)(2J'+1)}}{16\pi^3} \times \\ \times \sum_{l,m} \int d^3 r'_{N+1} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}'_{N+1}} v_{lm}(r_{N+1}) Y_{l\mu}(\hat{r}'_{N+1}) \int d\Omega D_{K'M'}^{J'}(\Omega) D_{m\mu}^{l*}(\Omega) D_{KM}^J(\Omega) \quad (C.15)$$

Utilizando as propriedades B.17 e B.23, chegaremos a:

$$f^{PTB}(JKM \rightarrow J'K'M') = -\frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{(2J'+1)}{(2J+1)}} \delta_{K,K'-m} \delta_{M,M'-\mu} \times \\ \times \sum_{l,m} (-1)^{m-\mu} C(JlJ'; K'-m) C(JlJ'; M'-\mu) \int d^3 r'_{N+1} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}'_{N+1}} v_{lm}(r_{N+1}) Y_{l\mu}(\hat{r}'_{N+1}) \quad (C.16)$$

Dessa maneira, foram obtidas as seguintes regras de seleção

$$m = K' - K \quad (\text{C.17})$$

$$\mu = M' - M \quad (\text{C.18})$$

A propriedade triangular dos coeficientes de Clebsch-Gordan fornece ainda

$$|J - J'| \leq l \leq J + J' \quad (\text{C.19})$$

C.2.1 Moléculas do Grupo de Simetria C_{3v}

A existência de um eixo C_3 , ao longo de Oz , introduz nova regra de seleção (ver Eq. C.13):

$$v_{lm}(r_{N+1}) \neq 0 \implies Y_{lm}^*(\theta, \phi + \frac{n\pi}{3}) = Y_{lm}^*(\theta, \phi) \implies m = 3n \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (\text{C.20})$$

Assim, para moléculas do grupo C_{3v} , a combinação dos resultados C.17 e C.20, afirma que excitações com $K' \neq K$ apenas serão possíveis para

$$K' = K + 3n \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (\text{C.21})$$

Se considerarmos alvos inicialmente no estado fundamental ($J = K = M = 0$), as transições permitidas apresentarão

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(J = 0, K = 0 \rightarrow J' K') \neq 0 \implies K' = 3n \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (\text{C.22})$$

Potencial do Momento de Dipolo

As moléculas do grupo C_{3v} apresentam momentos de dipolo permanentes ao longo do eixo de simetria Oz ,

$$v_{11}(r) = v_{1,-1}(r) = 0 \quad (\text{C.23})$$

$$v_{10}(r) = -\frac{4\pi}{3} \frac{1}{r^2} \int d^3r' r' \rho(\vec{r}') Y_{10}^*(\hat{r}') \quad (\text{C.24})$$

Será interessante averiguar regras de seleção relacionadas ao potencial do momento de dipolo, ou seja, ao termo $v_{10}(r)$. Ao fixarmos $l = 1, m = 0$, as regras C.17 e C.19 implicam

$$K' = K$$

$$|J' - J| \leq 1 \leq J' + J$$

Se o alvo parte do estado fundamental,

$$\begin{cases} K = 0 \implies K' = 0 \\ J = 0 \implies J' = 1 \end{cases} \quad (\text{C.25})$$

C.2.2 Moléculas do Grupo de Simetria T_d

De acordo com a Ref. [68], moléculas pertencentes a este grupo de simetria apresentam

$$\begin{cases} l \leq 2 \\ l = 5 \end{cases} \implies v_{lm}(r_{N+1}) = 0 \quad (\text{C.26})$$

Assim, ao considerarmos $J = K = M = 0$, teremos:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(0 \rightarrow J' = 1, 2, 5) = 0 \quad (\text{C.27})$$

C.3 Comentário a Respeito da Distribuição Angular da Seção de Choque Rotacional

Nesta Seção, nossa atenção recairá sobre transições para estados com altos momentos angulares ($J = 0 \rightarrow J' \geq 3$), o que torna a aplicação do PTB lícita. De acordo com a Eq. C.16, a amplitude da excitação $JKM \rightarrow J'K'M'$ pode ser expressa como

$$f^{PTB}(JKM \rightarrow J'K'M') = \kappa \sum_{l,m} \int d^3 r'_{N+1} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}'_{N+1}} v_{lm}(r_{N+1}) Y_{lm}(\hat{r}'_{N+1}) \quad (C.28)$$

onde a constante κ representa todos os termos multiplicativos envolvidos. O somatório acima é restringido pelas regras de seleção C.17, C.18 e C.19. Se nos ocuparmos apenas de processos nos quais o alvo parte do estado fundamental, a última das regras traz

$$J = 0 \implies J' = l \quad (C.29)$$

Assim, impondo $(K' - K) \equiv \alpha$ e $(M' - M) \equiv \beta$, e denotando JKM coletivamente por Γ , teremos:

$$f^{PTB}(0 \rightarrow \Gamma') = \kappa \int d^3 r'_{N+1} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}'_{N+1}} v_{J'\alpha}(r_{N+1}) Y_{J'\beta}(\hat{r}'_{N+1}). \quad (C.30)$$

Utilizando a propriedade

$$e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}'_{N+1}} = 4\pi \sum_{l,m} j_l(q r_{N+1}) Y_{lm}^*(\hat{r}'_{N+1}) Y_{lm}(\hat{q})$$

e a ortogonalidade dos harmônicos esféricos, chegaremos a

$$f^{PTB}(0 \rightarrow \Gamma') = \kappa' \left[\int_0^\infty r_{N+1}^2 j_{J'}(q r_{N+1}) v_{J'\alpha}(r_{N+1}) dr_{N+1} \right] Y_{J'\beta}(\hat{q}) \quad (C.31)$$

Utilizando a expressão C.13 para os coeficientes da expansão do potencial, obteremos ¹

¹A Eq. C.30 mostra que, na aproximação do PTB, a transição rotacionalmente elástica é identicamente nula para alvos neutros.

$$f^{PTB}(0 \rightarrow \Gamma') = \kappa'' q^{(J'-2)} Y_{J'\beta}(\hat{q}) \quad J' \geq 1 \quad (\text{C.32})$$

onde a constante κ'' contém a integração radial. No LF, $\hat{k}_i \equiv Oz' \Rightarrow \hat{q} = \hat{k}_f$, de modo que

$$q(\theta'_f) = \left[k_i^2 + k_f^2 - 2 k_i k_f \cos(\theta'_f) \right]^{1/2} \quad (\text{C.33})$$

Tomando a média sobre ϕ'_f , calcularemos a seção de choque:

$$\frac{d\sigma^{PTB}}{d\Omega} (0 \rightarrow \Gamma'; \theta'_f) = \kappa''' q^{2(J'-2)} \left[P_{J'\beta}(\theta'_f) \right]^2 \quad (\text{C.34})$$

onde $P_{J'\beta}(\theta'_f)$ é um polinômio associado de Legendre.

A proximidade entre os níveis rotacionais de moléculas poliatômicas permite-nos escrever

$$k_i = k_f + O\left(\frac{\delta}{k_i}\right) \quad (\text{C.35})$$

onde δ tem a ordem de magnitude da separação entre os estados rotacionais. De C.35,

$$q(\theta'_f)^{2(J'-2)} = \left[2k_i^2(1 - \cos(\theta'_f)) \right]^{(J'-2)} + O\left(\frac{\delta}{k_i}\right) \quad (\text{C.36})$$

e, portanto,

$$\frac{d\sigma^{PTB}}{d\Omega} (0 \rightarrow \Gamma'; \theta'_f) \propto \left[1 - \cos(\theta'_f) \right]^{(J'-2)} \left[P_{J'\beta}(\theta'_f) \right]^2 \quad (\text{C.37})$$

se termos da ordem $\left(\frac{\delta}{k_i}\right)$ forem negligenciados. É imediato notar que a seção de choque é modulada pela função

$$\zeta^{J'}(\theta'_f) \equiv \left[1 - \cos(\theta'_f) \right]^{(J'-2)} \quad (\text{C.38})$$

cujo comportamento é mostrado para alguns valores de $J' \geq 3$ na Fig. C.1. Transições para estados mais altos tendem, claramente, a privilegiar grandes ângulos de espalhamento ($\theta' \geq 90^\circ$). Dada a definição de seção de choque de transferência de momentum,

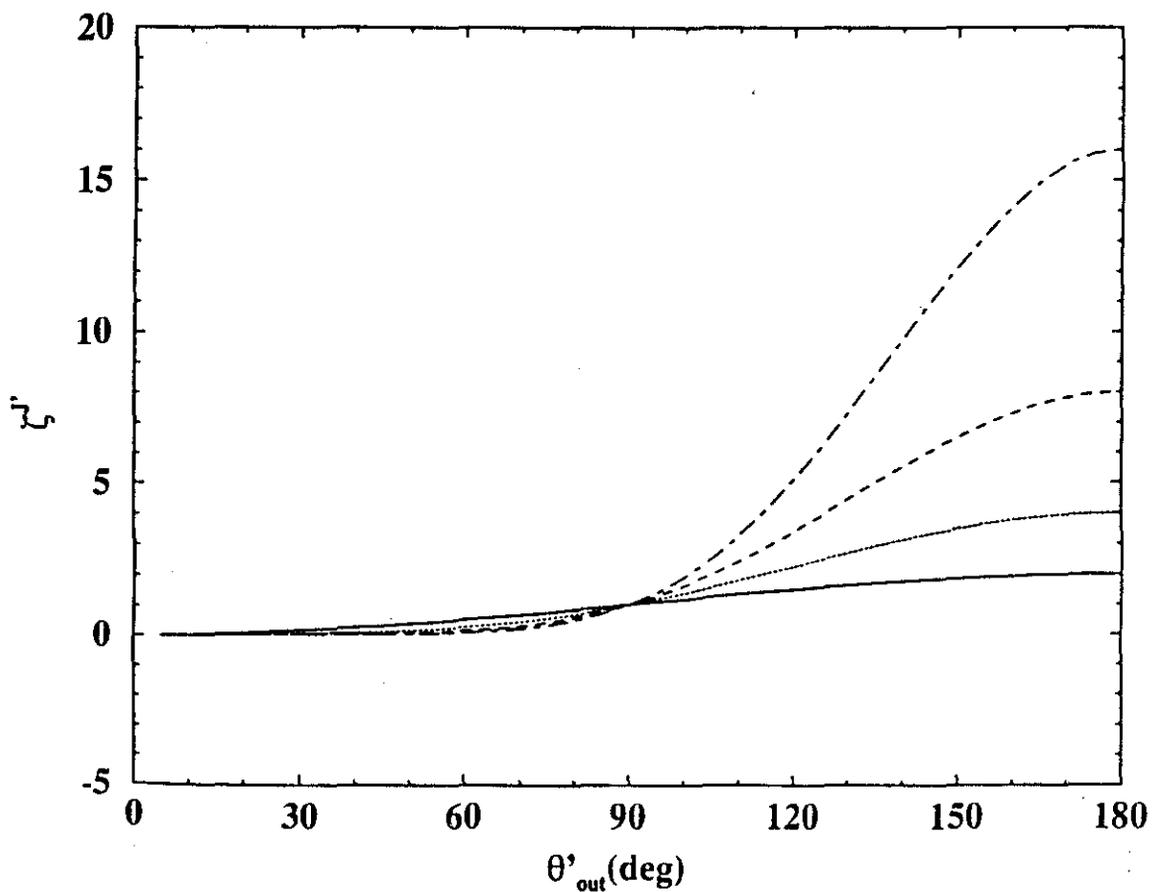


Figura C.1: Função $\zeta^{J'}(\theta'_f)$. Linha Cheia: $J' = 3$; Linha Pontilhada: $J' = 4$; Linha Tracejada: $J' = 5$; Linha Traço-Ponto: $J' = 6$.

$$\frac{d\sigma^{TM}}{d\Omega} = \int_0^\pi \text{sen}(\theta'_f) d\theta'_f (1 - \cos(\theta'_f)) \frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta'_f, 0 \rightarrow \Gamma')$$

concluiremos que as excitações para grandes J' trazem consigo substanciais transferências de momentum linear, em virtude da propensão a drásticas mudanças de direção no processo de espalhamento ².

²Perceba-se que o fator de ponderação da seção de choque de transferência de momentum pode ser expresso como $\zeta^{J'=3}$.

Bibliografia

- [1] A. Garscadden, *Z. Phys. D*, **24**, 97 (1992).
- [2] K. Takayanagi & Y. Itikawa, *Adv. Atom. Mol. Phys.*, **VI**, 105 (1970).
- [3] D. W. Norcross & L. A. Collins, *Adv. Atom. Mol. Phys.*, **18**, 341 (1982).
- [4] C. J. Joachain, *Quantum Collision Theory*, North-Holland, Amsterdam, 1975.
- [5] R. K. Nesbet, *Variational Methods in Electron-Atom Scattering Theory*, Plenum, New York, 1980.
- [6] C. Cohen-Tanoudji, B. Diu & F. Lalöe, *Quantum Mechanics, vol. 1 e 2*, Hermann, Paris, 1977.
- [7] J. J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*, Addison-Wesley, Oxford, 1994.
- [8] M. E. Rose, *Elementary Theory of Angular Momentum*, John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1957.
- [9] A. S. Davydov, *Quantum Mechanics*, Addison-Wesley, Oxford, 1968.
- [10] E. P. Wigner, *Group Theory and its Applications to Quantum Mechanics of Atomic Spectra*, Academic Press, Nova Iorque, 1959.
- [11] S. Geltman, *Topics in Atomic Collision Theory*, Academic, New York, 1969, p. 99.

- [12] M. L. Goldberger & K. M. Watson, *Collision Theory*, John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1967.
- [13] M. Karplus & R. N. Porter, *Atoms & Molecules: An Introduction for Students of Physical Chemistry*, Benjamin, 1970.
- [14] A. Szabo & N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Mcmillian, Nova Iorque, 1982.
- [15] F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, Wiley Interscience, Nova Iorque, 1963.
- [16] J. K. Ferraro & J. S. Ziomek, *Introductory Group Theory*, Plenum Press, Nova Iorque, 1975.
- [17] H. Goldstein, *Classical Mechanics*, Addison-Wesley, 1980.
- [18] G. Arfken, *Mathematical Methods for Physicists*, Academic Press, Nova Iorque.
- [19] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1975.
- [20] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Editor: R. C. Weast, Chemical Rubber Publishing Co., 1981.
- [21] *Lange's Handbook of Chemistry*, Editor: J. A. Dean, McGraw Hill, 1985.
- [22] D. M. Chase, *Phys. Rev.*, **104**, 838 (1956).
- [23] S. Altshuler, *Phys. Rev.*, **107**, 114 (1957).
- [24] D. R. Hamann, M. Schlüter & C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.*, **43**, 1494 (1979).
- [25] G. B. Bachelet, D. R. Hamann & M. Schlüter, *Phys. Rev. B*, **26**, 4199 (1982).
- [26] M. H. F. Bettega, L. G. Ferreira and M. A. P. Lima, *Phys. Rev. A* **47**, 1111 (1993).

- [27] M. H. F. Bettega, A. P. P. Natalense, M. A. P. Lima and L. G. Ferreira, *J. Chem. Phys.* **103**, 10566 (1995).
- [28] M. H. F. Bettega, A. P. P. Natalense, M. A. P. Lima & L. G. Ferreira, *Int. J. Quant. Chem.*, **60**, 821 (1996).
- [29] A. P. P. Natalense, M. H. F. Bettega, L. G. Ferreira and M. A. P. Lima, *Phys. Rev. A* **52**, R1 (1995).
- [30] M. T. do N. Varella, M. H. F. Bettga & M. A. P. Lima, *Z. Phys. D*, **39**, 59 (1997).
- [31] A. Jain and D. G. Thompson, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **16**, 3077 (1983).
- [32] N. Abulsabi, R. A. Eades, T. Nam, D. Thirumalai, D. A. Dixon, D. G. Truhlar and M. Dupuis, *J. Chem. Phys.* **78**, 1213 (1983).
- [33] F. A. Gianturco, *Physica Scripta* **T23**, 141 (1988).
- [34] L. M. Brescansin, M. A. P. Lima and V. McKoy, *Phys. Rev. A* **40**, 5577 (1989).
- [35] A. Jain, *Z. Phys. D* **21**, 153 (1991).
- [36] F. A. Gianturco, J. A. Rodriguez-Ruiz and N. Sanna, *Phys. Rev. A* **52**, 1257 (1995).
- [37] R. Müller, K. Jung, K-H. Kochem, W. Sohn, and H. Ehrhardt, *J. Phys. B: At Mol Phys* **18**, 3971 (1985).
- [38] I. Shimamura, *Electron-Molecule Collisions*, edited by I. Shimamura and K. Takayanagi (Plenum, New York, 1984).
- [39] The calculations were done with the program Spartan Version 4.0, Wavefunction, Inc., 18401 Von Karman Ave., # 370 Irvine, CA 92715 U.S.A.

- [40] A. P. P. Natalense, M. T. do N. Varella, M. H. F. Bettega & M. A. P. Lima, Phys. Rev. A, submetido para publicação (1997).
- [41] L. Boesten, H. Tanaka, A. Kobayashi, M. A. Dillon & M. Kimura, J. Phys. B **25**, 1607 (1992).
- [42] M. T. do N. Varella, M. H. F. Bettega & M. A. P. Lima, "Rotational Excitation of NH_3 , PH_3 , AsH_3 e SbH_3 by Slow Electron Impact", não publicado.
- [43] A. Jain & D. G. Thompson, Phys. Rev. B, **16**, 2593 (1983).
- [44] H. P. Pritchard, M. A. P. Lima & V. McKoy, Phys. Rev. A, **39**, 2392 (1989).
- [45] F. A. Gianturco, J. Phys. B, **24**, 4627 (1991).
- [46] C. Winstead, Q. Sun, V. McKoy, J. L. da S. Lino and M. A. P. Lima, Z. Phys. D **24**, 141 (1992)
- [47] J. Yuan and Z. Zhang, Z. Phys. D. **28**, 207 (1993).
- [48] T. W. Shyn, comunicação particular.
- [49] D. T. Alle, R. J. Gulley, S. J. Buckman & M. J. Brunger, J. Phys. B, **25**, 1533 (1992).
- [50] L. Mu-Tao, L. M. Brescansin, M. A. P. Lima, L. E. Machado & E. P. Leal, J. Phys. B, **23**, 4331 (1990).
- [51] B. M. Netsmann, K. Pfingst & S. D. Peyerimhoff, J. Phys. B, **27**, 2297 (1994).
- [52] B. K. Sarpal, B. M. Netsmann & S. D. Peyerimhoff, J. Phys. B, **29**, 857 (1996).
- [53] W. Kohn, Phys. Rev, **74**, 1763 (1948).
- [54] T. N. Rescigno & B. I. Schneider, Phys. Rev. A, **37**, 1044 (1988).

- [55] B. I. Schneider & T. N. Rescigno, Phys. Rev. A, **37**, 3749 (1988).
- [56] C. W. McCurdy & T. N. Rescigno, Phys. Rev. A, **39**, 4487 (1989).
- [57] T. N. Rescigno, B. H. Lengsfeld, C. W. McCurdy & S. D. Parker, Phys. Rev. A, **45** (1992).
- [58] T. N. Rescigno, J. Chem. Phys., **66**, 5355 (1977).
- [59] H. Feschbach, Ann. Phys., **5**, 357 (1958)
- [60] H. Feschbach, Ann. Phys., **19**, 287 (1962)
- [61] T. N. Rescigno & A. E. Orel, Phys. Rev. A, **23**, 1134 (1981).
- [62] B. I. Schneider & L. A. Collins, Phys. Rev. A, **24**, 1264 (1981).
- [63] K. Takatsuka & V. McKoy, Phys. Rev. A, **24**, 2473 (1981).
- [64] K. Takatsuka & V. McKoy, Phys. Rev. A, **30**, 1734 (1984).
- [65] M. A. P. Lima & V. McKoy, Phys. Rev. A, **38**, 501 (1988).
- [66] M. A. P. Lima, L. M. Brescansin, A. J. R. da Silva, K. Winstead & V. McKoy, Phys. Rev. A, **41**, 327 (1990).
- [67] Y. Itikawa, J. Phys. Soc. Japan, **30**, 835 (1971).
- [68] D. E. Stogryn & A. P. Stogryn, Mol. Phys., **11**, 371 (1966).
- [69] K. Takatsuka, R. R. Lucchese & V. McKoy, Phys. Rev. A, **24**, 1812 (1981).
- [70] J. S. E. Germano, *Espalhamento de Pósitrons de Baixa Energia por Moléculas de Geometria Arbitrária*, Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Física "Gleb-Wataghin", UNICAMP.

- [71] M. H. F. Bettega, *Espalhamento de Elétrons por Moléculas Através de Pseudo-Potenciais "Local-Density"*, Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Física "Gleb-Wataghin", UNICAMP.
- [72] A. P. P. Natalense, *Espalhamento Elástico de Elétrons de Baixa Energia por CF_4 , CCl_4 , $SiCl_4$, $SiBr_4$ e SiI_4* , Tese de Mestrado apresentada ao Instituto de Física "Gleb-Wataghin", UNICAMP.