

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Física “Gleb Wataghin”

Polarização do Alvo Molecular no Espalhamento de Elétrons

Adriana do Rocio Lopes

orientador: Marco Aurélio Pinheiro Lima

co-orientador: Márcio Henrique Franco Bettega

Tese apresentada no Instituto de Física Gleb
Wataghin como parte dos requisitos ne-
cessários para à obtenção do título de Dou-
tor em Ciências

junho de 2007

Dedico essa tese à Deus, por tudo que fez por mim

É um erro capital teorizar antes de ter os dados. Insensivelmente, começa-se a distorcer os fatos para adaptá-los às teorias, em vez de fazer com que as teorias se adaptem aos fatos.

Sherlock Holmes, em *A scandal in Bohemia*, de Conan Doyle

Nós também sabemos o quanto a verdade é muitas vezes cruel, e nos perguntamos se a ilusão não é mais consoladora.

Henri Poincarè

Resumo

O objetivo principal desse trabalho foi a inclusão dos efeitos de polarização nos cálculos de seção de choque de espalhamento utilizando potenciais modelo. A implementação foi feita no método multicanal de Schwinger com pseudopotencial, utilizando uma descrição do potencial de polarização através de uma combinação de funções gaussianas. Com esse potencial, visamos diminuir o custo computacional existente na inclusão do efeito de polarização em um cálculo *ab-initio*. Utilizamos três potenciais conhecidos na literatura, sendo o primeiro o potencial que relaciona um efeito de curto alcance (correlação), derivado de um modelo de gás de elétrons livres, com o longo alcance (polarização). O segundo potencial possui a forma mais simples, constante para raios perto da origem, e decai como um potencial de polarização. O terceiro potencial possui um fator exponencial que faz o seu valor ser próximo de zero na origem e decai como um potencial de polarização. Apresentamos um modelo de polarização descrito pelo deslocamento da densidade de carga com um parâmetro calculado de forma *ab-initio*. Utilizando o terceiro potencial modelo calculamos a seção de choque integral, de transferência de momento e diferencial para as moléculas de CH₄, SiH₄, GeH₄, PbH₄, SnH₄, CF₄ e SiF₄. Os resultados obtidos foram comparados com os dados existentes na literatura e obtivemos uma boa concordância entre eles.

Abstract

The aim of this work is the inclusion of polarization effects in the calculations of scattering cross section by using model potentials. The implementation was made in the Schwinger multichannel method with pseudopotentials, using a description of polarization potential with gaussian functions. With this potential we intend to reduce the computational cost present in the inclusion of polarization effects through *ab-initio* calculation. We use three potentials that can be found in the literature. The first potential relates the short range effect (correlation) derived from a free electron gas model, with the long range effect (polarization). The second potential has the simplest form, for radius close to zero the potential tends to a constant, and for large r it decays like a polarization potential. The third potential has an exponential factor that is zero in the origin and it decays like a polarization potential for large r . We present a polarization model described by a displacement of an electric charge density with an *ab-initio* calculated parameter. Using the third model potential we calculated the integral, momentum transfer and differential cross section for CH_4 , SiH_4 , GeH_4 , PbH_4 , SnH_4 , CF_4 and SiF_4 molecules. Our results have been compared with experimental data and we have good agreement.

Agradecimentos

Fazer uma tese de doutorado não é fácil, mas o bom é que nunca estamos tão abandonados assim. Primeiramente, agradeço a Deus pela força e por tudo que faz na minha vida. Agradeço aos meus orientadores, os professores Luiz Guimarães Ferreira, sempre muito sábio; Marco Aurélio Pinheiro Lima, pelos conselhos e dicas fundamentais; Marcio Henrique Franco Bettega, meu co-orientador sempre presente; ao professor Luiz Marco Brescansim, por partilhar seus conhecimentos. Ao grupo de física atômica e molecular, principalmente ao Felipe, com quem tive longas conversas sobre espalhamento. Agradeço aos meus pais Olici e Sirlei, pelo apoio, aos meus irmãos Marcelo e Kelita. Agradeço aos meus queridos Fabiano, Cris, João, Manuel, Bella e Gui, e a toda minha família. Agradeço ao meu esposo André, por todo amor, carinho e compreensão. Agradeço à todos os amigos que fiz em Campinas, sem citar nomes, mas que tem um lugar no meu coração. Agradeço as secretárias do DFMC, Cris, Emília e Del Carmem, a secretaria da pós, Armando, Cássia e Maria Inez. Agradeço a Fapesp pelo apoio financeiro. Agradeço à todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização dessa tese. VALEU!!!!

Conteúdo

1	Introdução	1
2	Teoria de Espalhamento	6
2.1	Espalhamento por um potencial	7
2.2	Descrição do alvo	12
2.3	Método multicanal de Schwinger (SMC)	16
2.4	Implementação dos pseudopotenciais	23
3	Potenciais Modelo	26
3.1	Potencial de polarização mais correlação	27
3.2	Potencial modelo com parâmetro livre B	32
3.3	Potencial modelo com parâmetro livre r_c	37
3.4	Potencial modelo com parâmetro calculado D	41
4	Resultados para o Metano	52
4.1	Resultados	53
4.1.1	Detalhes computacionais	53
4.1.2	Seção de choque estático-troca	56
4.1.3	Seção de choque com polarização	58
5	Resultados para as Moléculas de XH_4 ($X= Si, Ge, Sn$ e Pb), CF_4 e SiF_4	72
5.1	Moléculas de XH_4 ($X=Si, Ge, Pb, Sn$)	73

5.2 Moléculas de SiF_4 e CF_4	81
6 Conclusão	89
A Seção de Choque de Excitação Rotacional	92
B Moléculas de CF_2X_2 e CFX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ e I)	95
B.1 Moléculas de CFX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ e I)	95
B.1.1 Resultados	98
B.2 Moléculas de CF_2X_2	102
B.2.1 Resultados	103
C Equação de Lippmann-Schwinger	109
D Mudança do Referencial da Molécula para o Referencial do Laboratório	113
E Determinação do <i>Fitting</i> para o Potencial de Polarização-Correlação	116
Referências Bibliográficas	117

Capítulo 1

Introdução

A física atômica e molecular teve um crescimento expressivo nos últimos anos, principalmente devido ao estudo de colisões entre partículas, elétrons e pósitrons [1, 2], e moléculas.

As colisões entre elétrons e moléculas têm um grande interesse científico e tecnológico. O conhecimento dos processos físicos e químicos que ocorrem nas descargas, geradas durante a colisão, é muito útil a pesquisas relacionadas a diversas áreas. Podemos citar estudos de auroras boreais [3], colisão em meios interestelares e atmosferas planetárias [4], colisão de elétrons na reentrada de satélites na nossa atmosfera [5], pesquisas em meio ambiente com gases poluentes [6] e na área tecnológica em plasmas frios ou de processamento [7]. Esses processos citados podem envolver elétrons de baixa energia.

Os plasmas de processamento são obtidos quando uma pequena quantidade de gás é introduzida numa câmara de vácuo e submetida a um campo eletromagnético alternado, no qual ocorre ionização desse gás. Os elétrons ganham energia do campo eletromagnético gerando outras espécies secundárias. Como as colisões são responsáveis por transferência de energia, nos meios de descargas serão geradas espécies químicas altamente reativas e responsáveis por processos de corrosão controlada (*etching*) e recobrimento de superfícies (*coating*), deposição de filmes poliméricos (*polimerization*), nitretação de superfícies (*nitriding*) e descontaminação e esterilização de materiais (*cleaning*) [8–10]. Essas técnicas mudam algumas características físicas e químicas das superfícies que são expostas ao plasma, como a dureza, resistência mecânica, permeabilidade, composição do material, entre outras.

Os plasmas de processamento são muito importantes do ponto de vista tecnológico. Os plasmas têm larga aplicação industrial na fabricação de semicondutores, fabricação de circuitos integrados na indústria eletrônica e em filmes finos [11], além de aplicações na indústria microeletrônica. A modelagem desses plasmas depende de

dados sobre os processos fundamentais que ocorrem na descarga do plasma [12].

Para obtermos dados sobre a modelagem de plasmas, precisamos de informações que ocorrem durante a colisão. Uma informação muito importante é a seção de choque de espalhamento do elétron incidente. Essa seção de choque pode ser obtida de modo experimental (medido durante o processo de colisão) ou através de métodos teóricos. Para algumas moléculas, obter seções de choque experimentalmente pode ser muito complicado. Por isso, simulações teóricas sobre a colisão se tornam importantes para esses compostos.

Cálculos envolvendo elétrons e moléculas podem ter muito custo computacional, devido aos processos envolvidos. A solução exata, contendo todas as informações relacionadas a essa interação é muito complicada, sendo necessária a utilização de muitas ferramentas da mecânica quântica [13]. Para diminuir as variáveis existentes no problema usamos algumas aproximações. Uma primeira aproximação é a de núcleos fixos, onde consideramos a molécula fixa no espaço, negligenciando os movimentos rotacional e vibracional, uma vez que o núcleo é mais pesado que o elétron e se move mais lentamente. Isto permite a separação entre as coordenadas nucleares e as coordenadas eletrônicas para resolver o problema, levando em conta somente os graus de liberdade eletrônicos. Não é uma boa aproximação quando surgem ressonâncias, onde o efeito de vibração ou rotação pode se tornar importante. Quando temos colisão de elétrons com moléculas, esse elétron pode ficar um longo tempo aprisionado num orbital virtual da molécula e após ele sair pode ocorrer a dissociação da molécula. Uma outra aproximação é considerar a molécula no estado fundamental durante todo o processo de colisão, sendo que o elétron permanece com a mesma energia antes e após a colisão elástica, os efeitos de troca são considerados devido a antissimetria da função de onda e a indistinguibilidade dos elétrons. Essa aproximação chamamos de estático-troca [14].

Para iniciarmos os cálculos de espalhamento, primeiro utilizamos a aproximação de Hartree-Fock-Roothaan [15] para descrevermos a molécula. Com a descrição feita, podemos calcular as interações do elétron incidente com a molécula. A seção de choque de espalhamento é calculada utilizando um método variacional. O método multicanal de Schwinger (SMC) [16–19] parte da equação de Lippmann-Schwinger, que carrega consigo as condições de contorno, sendo variacional na amplitude de espalhamento. Pode ser utilizado para moléculas com geometria arbitrária, permitindo cálculos para espalhamento elástico, inelástico, inclusão dos efeitos de troca e polarização de forma *ab-initio*.

Como estamos tratando de colisões de baixa energia, podemos considerar os elétrons mais perto do núcleo (do caroço) congelados, substituindo por pseudopotenciais. Assim, teremos que descrever somente os elétrons de valência no cálculo de espalhamento. Para esse cálculo, usamos os pseudopotenciais de norma conservada calculados por Bachelet, Hamann e Schlüter (BHS) [20]. Eles foram implementados no

método multicanal de Schwinger por Bettega *et al.* [21]. Desta forma, dependendo do tamanho da molécula, o número de integrais envolvendo um ou dois elétrons diminui consideravelmente, diminuindo o esforço e o tempo computacional.

Para espalhamento de elétrons de baixas energias, outro efeito muito importante deve ser considerado, que é a distorção da nuvem eletrônica devido ao campo elétrico do elétron incidente. Esse efeito, chamado de polarização, é muito importante para os cálculos de seção de choque. Em cálculos de seção de choque podemos incluir os efeitos de polarização de modo *ab-initio*, com excitações virtuais ou através de potenciais modelo de polarização, onde esse potencial é somado ao potencial estático-troca. No método multicanal de Schwinger, a polarização é levada em conta de forma *ab-initio* através de excitações virtuais simples do alvo molecular (canais energeticamente fechados). Em geral, o número de configurações que geram o espaço de canais fechados é muito elevado e os cálculos de espalhamento com polarização tornam-se muito caros computacionalmente, exigindo muita memória (RAM) e muito espaço para armazenamento de arquivos (disco). Existem alguns trabalhos na literatura cuja proposta é a de reduzir o número de configurações [22–24].

Para determinação dessas excitações virtuais do alvo, no método multicanal de Schwinger, uma das maneiras é modificar o espaço de configurações, e os cálculos são feitos através da equação [25, 26]:

$$|\chi_i\rangle = \mathcal{A}[|\Phi_j\rangle \otimes |\varphi_u\rangle]; j \geq 2, \quad (1.1)$$

onde \mathcal{A} é o operador de antissimetrização, $|\Phi_j\rangle$ são estados virtuais do alvo obtidos através de excitações simples, e $|\varphi_u\rangle$ é a função de um elétron. Como a utilização de todas as excitações é muito complicada, utilizamos uma aproximação, que não é válida para a simetria que possui ressonância, derivada da teoria de perturbação de primeira ordem [27]. Para construir os estados $|\Phi_j\rangle$, geramos um conjunto compacto de orbitais polarizados, definidos por:

$$|\varphi_{i,\mu}\rangle = \sum_{j \in \text{virtuais}} \frac{\langle \varphi_j | x_\mu | \varphi_i \rangle}{E_j - E_i} |\varphi_j\rangle, \quad (1.2)$$

onde φ_i são os orbitais ocupados, x_μ é a componente do momento de dipolo, que depende da polarizabilidade estática α da molécula, que é a contribuição da polarização para a distorção da geometria molecular. Em cálculos com polarização, o espaço de configurações aumenta de forma considerada e todos os orbitais virtuais e os orbitais de polarização são usados como orbital de espalhamento. Utilizando todos os orbitais nos cálculos, podemos ter um custo computacional gigantesco, além da necessidade de uma boa memória.

Usando o metano, uma molécula pequena, com 8 elétrons de valência, vamos ilustrar um cálculo com polarização *ab-initio*. Para os cálculos, vamos utilizar uma base com 100 funções. Como o metano tem 4 orbitais ocupados, então teremos que fazer um excitação para cada orbital virtual, sendo NBxNFxNF, ou, 4x96x96. Devido a antissimetria, podemos dividir esse cálculo por 2, mas teremos que multiplicar por 3, devido a existência de excitações singleto e tripleto. Sem levar em conta a simetria, teremos aproximadamente 55000 configurações para os cálculos. Para o metano com uma simetria com 4 representações irreduzíveis, teremos 13000 funções para calcular. Se aumentarmos o número de elétrons de valência ou o número de funções de espalhamento, teremos um aumento no custo e no tempo computacional.

Cálculos envolvendo moléculas com muitos elétrons de valência são possíveis devido à utilização de computação paralela [28], inclusive a inclusão de efeitos de polarização. Na área de biofísica, moléculas com muitos elétrons como o DNA vêm sendo estudadas. A observação que elétrons de baixa energia induzem rupturas nas fitas simples e duplas de DNA e RNA [29] estimulou estudos, tanto experimentais como teóricos, da interação de elétrons com sub-unidades ou bases de DNA e RNA. Na literatura encontramos estudos sobre o espalhamento de elétrons pelas bases timina, citosina, uracila [30], adenina e guanina [31]. Existem também estudos com a desoxirribose, purina, e outros derivados utilizando o método multicanal de Schwinger [32]. Os cálculos de seção de choque envolvem aproximação estático-troca e também a inclusão de efeitos de polarização *ab-initio*. Para esses cálculos precisamos de processadores e clusters com muita memória computacional, com isso surgiu a idéia de utilizar potenciais modelo para a inclusão dos efeitos de polarização.

O objetivo principal desse trabalho foi incluir um potencial de polarização modelo somado ao potencial no método variacional de Schwinger (SVM), colocando esse potencial modelo na base já existente do pseudopotencial. O potencial mais estudado na literatura, com trabalhos em espalhamento [33], é o potencial de polarização mais correlação, derivado de uma teoria de gás de elétrons livres [34]. Utilizamos um outro potencial que possui uma função que depende de um raio de corte, e que é muito utilizado para cálculos de seção de choque para espalhamento de elétrons [35–40] e pósitrons [41].

O pseudopotencial permite cálculos envolvendo gaussianas e gaussianas com ondas planas de forma analítica. Como o pseudopotencial foi calculado numa base formada por *gaussianas* e *gaussianas* vezes r^2 , podemos colocar o potencial de polarização na mesma base e calcular sua contribuição de forma analítica. Os cálculos envolvendo a inclusão dos efeitos de polarização envolveriam o mesmo número de funções de um cálculo estático-troca. Para implementação e teste, utilizamos uma molécula pequena, o metano, que possui somente 8 elétrons de valência. Além disso, o metano possui inúmeras fontes de dados de seções de choque, tanto experimentais quanto

teóricas, principalmente com o método multicanal de Schwinger [26, 42].

No capítulo 2 apresentamos a teoria sobre o espalhamento por um potencial, onde apresentamos a seção de choque de espalhamento e a descrição por ondas parciais. Na outra seção fazemos uma descrição do alvo, através do método de Hartree-Fock-Roothaan e na seção seguinte apresentamos o método multicanal de Schwinger. Na última seção do capítulo mostramos a implementação com pseudopotenciais.

No capítulo 3 apresentamos a nossa contribuição para o projeto, mostrando como foi incluído o potencial de polarização no cálculo de espalhamento, e apresentamos os três potenciais que foram testados. Na primeira seção apresentamos o potencial de polarização mais correlação [34], e comparamos nossos resultados com os dados experimentais e com o resultado obtido pelo grupo que utiliza o método de Schwinger iterativo [33]. Na segunda seção apresentamos um potencial modelo que possui uma parte constante para raios pequenos e mostramos os resultados obtidos. Na terceira seção utilizamos outro potencial modelo [36–40], muito utilizado na literatura. Na última seção apresentamos um potencial de polarização descrito pela diferença entre uma densidade de carga deslocada e uma não deslocada.

No capítulo 4 apresentamos os resultados dos cálculos de seção de choque para o metano. Na primeira seção, mostramos uma comparação da seção de choque na aproximação estático-troca, utilizando o método multicanal de Schwinger com pseudopotencial e também *all electron* (onde todos os elétrons da molécula são utilizados no cálculo de espalhamento). Apresentamos também os cálculos incluindo os efeitos de polarização, nas duas aproximações.

No capítulo 5 apresentamos uma aplicação do potencial de polarização com parâmetro livre, calculado de modo *ab-initio* para as moléculas de XH_4 ($X = \text{Ge}, \text{Si}, \text{Pb}$ e Sn), CF_4 e SiF_4 . Mostramos os cálculos da seção de choque integral, de transferência de momento e diferencial na aproximação estático-troca e estático-troca mais polarização.

No capítulo 6 apresentamos as conclusões finais e perspectivas futuras para uma continuidade no projeto. No apêndice A mostramos a teoria para o cálculo da seção de choque de excitação rotacional com o método multicanal de Schwinger, e no apêndice B apresentamos os resultados dos cálculos feitos para as moléculas de CF_2X_2 e CFX_3 ($X = \text{Cl}, \text{I}$ e Br). No apêndice C mostramos a dedução da equação de espalhamento de Lippmann-Schwinger, e no apêndice D mostramos transformação do referencial da molécula para o referencial do laboratório. No apêndice E mostramos como foi realizado o ajuste (*fitting*) para o potencial de polarização mais correlação com funções gaussianas. Anexamos cópias dos trabalhos publicados durante o doutorado.

Capítulo 2

Teoria de Espalhamento

O objetivo desse capítulo é introduzir a teoria de espalhamento e o cálculo da seção de choque. A interação entre um elétron e uma molécula pode ser considerada como um problema de $N + 1$ corpos. Todos os processos envolvidos e sua descrição são feitos através da mecânica quântica.

A descrição de colisões entre elétrons e moléculas envolve dificuldades formais e computacionais. Para entender o problema, devemos observar as possibilidades que podem ocorrer durante o processo de colisão. Podemos ter espalhamento elástico (sem transferência de energia entre elétron e alvo), inelástico (ocorre perda de energia cinética do elétron para o alvo, ocorrendo excitações eletrônica, rotacional ou vibracional), ionização (remoção de um ou mais elétrons do alvo) e dissociação.

Quando a colisão ocorre em baixa energia teremos a polarização, que é a deformação da nuvem eletrônica do alvo induzida pelo campo do elétron incidente. Podemos observar também o aparecimento de ressonâncias, caracterizadas pela formação de um íon negativo temporário.

Para entendermos os processos para a descrição do alvo e sua interação com o elétron do contínuo, vamos discutir brevemente o espalhamento por um potencial, introduzir a equação de Lippmann-Schwinger e o princípio variacional, que fornece uma equação para a amplitude de espalhamento.

Para obtermos a seção de choque de espalhamento, primeiro precisamos descrever o alvo, que é feito através da aproximação de Hartree-Fock. Depois vamos descrever o método multicanal de Schwinger (SMC) [16–19], com o qual determinamos a amplitude de espalhamento. Vamos discutir a implementação de pseudopotenciais, tanto no SMC quanto no método Hartree-Fock [21]. Os pseudopotenciais utilizados são de norma conservada, os quais incluem efeitos relativísticos, aperfeiçoados por Bachelet, Hamann, e Schlüter (BHS) [20].

2.1 Espalhamento por um potencial

Nessa seção vamos discutir espalhamento por um potencial e em nossos cálculos utilizaremos unidades atômicas, com $\hbar = e = m = 1$ (onde \hbar é a constante de Planck dividida por 2π , e é a carga do elétron e m é a massa do elétron). Considerando uma partícula livre com um momento inicial \mathbf{k}_i que interage com um potencial V , como mostra a figura 2.1 o Hamiltoniano do sistema pode ser escrito da forma [13]:

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}). \quad (2.1)$$

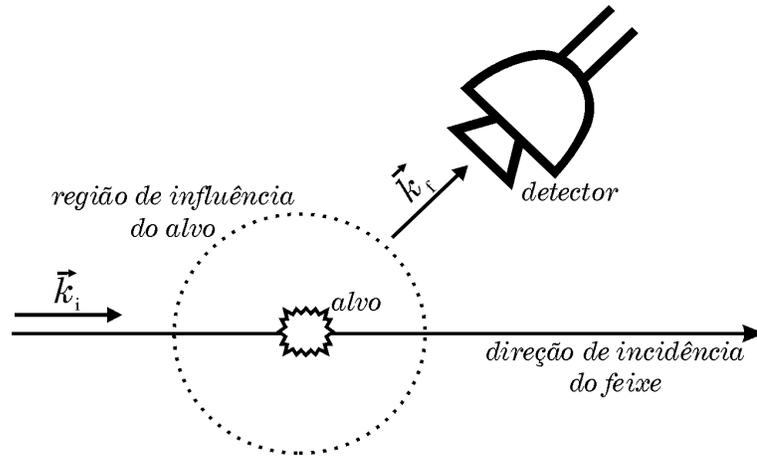


Figura 2.1: Descrição do sistema estudado, representando a colisão de uma partícula, com momento incidente \mathbf{k}_i e momento espalhado \mathbf{k}_f na direção do detector.

Os autoestados estacionários dessa partícula, após a interação com o potencial, são obtidos resolvendo a equação de Schroedinger independente do tempo,

$$H\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.2)$$

onde H é o hamiltoniano do sistema e $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ é a função de onda de espalhamento, com energia E . Considerando o comportamento assintótico (fazendo o r ir para o infinito no sistema de coordenadas da figura 2.2), a solução da equação é dada por:

$$\psi(\mathbf{r}) \rightarrow A\left\{e^{ikz} + f(\theta, \varphi)\frac{e^{ikr}}{r}\right\}. \quad (2.3)$$

A função de onda de espalhamento é descrita por uma superposição de uma onda plana (e^{ikz}) e de uma onda esférica (e^{ikr}/r) emergindo com uma amplitude f que depende de k , θ e φ , e A é uma constante de normalização.

Através da função de onda de espalhamento podemos determinar a quantidade que descreve a probabilidade de um determinado processo colisional, conhecida como seção de choque, que está relacionada com a amplitude de espalhamento f ,

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta, \varphi)|^2. \quad (2.4)$$

Para obtermos a seção de choque total devemos integrar em θ e φ , considerando todas as possíveis direções em que o feixe possa ter sido espalhado.

$$\sigma = \int |f(\theta, \varphi)|^2 d\Omega. \quad (2.5)$$

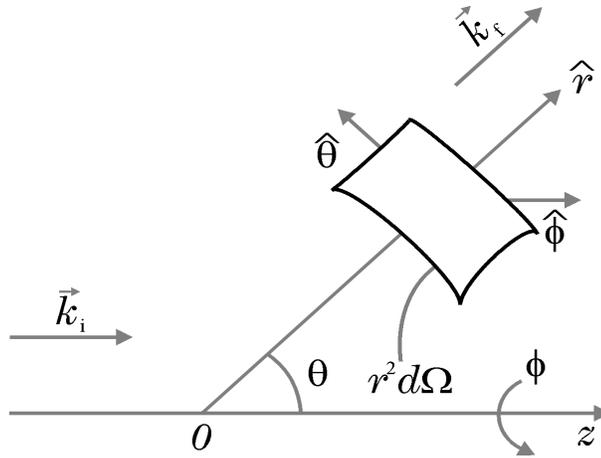


Figura 2.2: Sistema de coordenadas no referencial do laboratório para a colisão elétron-alvo, com vetor de onda incidente \mathbf{k}_i na direção z e vetor de onda espalhado \mathbf{k}_f , θ é o ângulo de espalhamento e $d\Omega$ é o ângulo sólido.

Quando a partícula sofre a ação de um potencial central, $V = V(r)$, podemos separar a equação de Schroedinger usando coordenadas esféricas [43]. Em outras palavras, vamos utilizar uma nova base $\{R_\ell(k, r), Y_\ell^m(\theta, \phi)\}$, onde $R_\ell(k, r)$ é a função radial e $Y_\ell^m(\theta, \phi)$ são os harmônicos esféricos.

No caso do potencial central, os autoestados são comuns para $\{H, L^2, L_z\}$. O operador de momento angular L^2 é agora uma constante de movimento e possui autofunções comuns com uma componente de \mathbf{L} , L_z :

$$L^2 Y_\ell^m(\theta, \phi) = \ell(\ell + 1) Y_\ell^m(\theta, \phi), \quad (2.6)$$

$$L_z Y_\ell^m(\theta, \phi) = m Y_\ell^m(\theta, \phi), \quad (2.7)$$

onde ℓ é o número quântico do momento angular e m é o número quântico magnético. Como os operadores H, L^2, L_z comutam, podemos expandir a função de onda de espalhamento $\psi(k, \mathbf{r})$ em ondas parciais, em termos de ℓ e m :

$$\psi(k, \mathbf{r}) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} C_{\ell m}(k) R_{\ell}(k, r) Y_{\ell}^m(\theta, \phi), \quad (2.8)$$

onde $C_{\ell m}(k)$ são coeficientes da expansão que dependem do módulo do vetor de onda k .

Substituindo essa função na equação de Schroedinger, podemos encontrar uma equação diferencial radial,

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + k^2 - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - U(r) \right] u_{\ell}(k, r) = 0, \quad (2.9)$$

onde $k^2/2$ é a energia da partícula, $\ell(\ell+1)/r^2$ é o termo de barreira de potencial centrífugo da partícula incidente associado ao momento angular ℓ , $U = 2V$ é o potencial reduzido do alvo e $u_{\ell}(k, r) = rR_{\ell}(k, r)$.

Aplicando as condições de contorno, para que a solução dessa equação satisfaça à condição assintótica e comparando com a equação 2.3, podemos obter uma equação para a amplitude de espalhamento em ondas parciais:

$$f_k(\theta) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{(2\ell+1)}{k} e^{i\delta_{\ell}} \sin \delta_{\ell} P_{\ell}(\cos \theta). \quad (2.10)$$

Onde δ_{ℓ} é o deslocamento de fase (*phase shift*) que depende de k e $P_{\ell}(\cos \theta)$ são polinômios de Legendre. Utilizando a expressão da amplitude de espalhamento, podemos obter uma expressão para a seção de choque integral total,

$$\sigma_t(k) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sigma_{\ell}(k), \quad (2.11)$$

onde $\sigma_{\ell}(k)$, que depende da energia k e do deslocamento de fase é escrito como:

$$\sigma_{\ell}(k) = \frac{4\pi}{k^2} (2\ell+1) \sin^2 \delta_{\ell}(k). \quad (2.12)$$

Podemos também obter uma representação da seção de choque na forma de transferência de momento linear, onde o fator $(1 - \cos \theta)$, como mostra a figura 2.3, é a fração inicial do momento perdido pela partícula incidente:

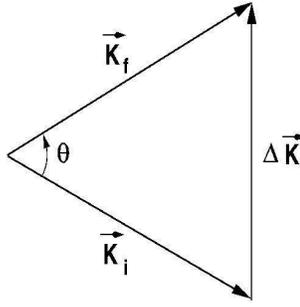


Figura 2.3: O vetor de onda inicial \mathbf{k}_i , o vetor de onda final \mathbf{k}_f , e o vetor de onda de transferência $\Delta\mathbf{k}$. Para espalhamento elástico $k = |\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_f|$ e $|\Delta\mathbf{k}| = k\sqrt{2(1 - \cos\theta)}$.

$$\sigma_M = \int d\Omega (1 - \cos\theta) |f_k(\theta)|^2 = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{\ell=0}^{\infty} (\ell + 1) \sin^2(\delta_{\ell+1} - \delta_{\ell}). \quad (2.13)$$

O deslocamento de fase, introduzido na equação para a amplitude de espalhamento, pode ser calculado através da equação,

$$\tan \delta_{\ell}(k) = -k \int_0^{\infty} j_{\ell}(kr) U(r) R_{\ell}(k, r) r^2 dr, \quad (2.14)$$

onde $j_{\ell}(kr)$ é a função esférica de Bessel, $U(r)$ é o potencial reduzido e $R_{\ell}(k, r)$ é a função radial. O limite superior da integral indica que podemos integrar essa equação na região de alcance do potencial. Através do estudo do deslocamento de fase, podemos obter a seção de choque e também informações sobre o sistema a ser estudado.

Uma das informações que podemos obter com o cálculo do deslocamento de fase é a variação que ocorre nas curvas da seção de choque para uma determinada energia E_R , que podemos descrever como um estado virtual ou uma ressonância [44]. A ressonância ocorre quando uma partícula fica presa num estado metaestável durante um certo tempo. Quanto maior for o tempo de aprisionamento da partícula, menor será a largura da ressonância numa curva de seção de choque.

Podemos citar um exemplo para o caso de espalhamento de elétrons por moléculas e que será discutido mais adiante: as ressonâncias de forma ocorrem quando o elétron do contínuo fica aprisionado num orbital vazio da molécula, devido a combinação do potencial molecular com as barreiras de momento angular, formando um íon temporário e aumentando o tempo de colisão. Depois de um certo tempo, esse elétron retorna ao contínuo.

Na figura 2.4 temos um exemplo bem simplificado de um caso, onde há a combinação de um poço de potencial quadrado mais uma barreira centrífuga, com $\ell > 0$, formando um potencial efetivo. Como a barreira tem alcance finito, quando a partícula

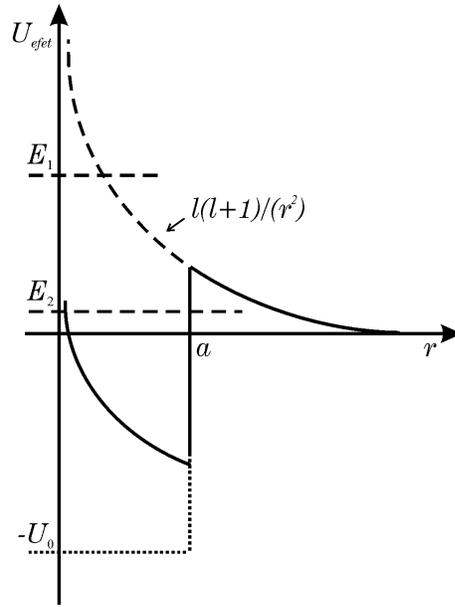


Figura 2.4: Gráfico que mostra a variação do potencial efetivo (U_{efet}) num determinado valor de r . Onde a linha sólida corresponde ao potencial efetivo, a linha tracejada corresponde a barreira de potencial centrífugo, e a linha pontilhada corresponde ao poço de potencial quadrado do alvo; a é a largura do poço, e E é a energia de incidência.

possuir energia (E_1), ela simplesmente vai passar pelo potencial. Quando possuir energia (E_2) vai criar um estado metaestável, durante um certo tempo. Essa partícula ficará aprisionada nesse potencial, devido ao efeito túnel, até escapar e voltar ao contínuo. Nesse período aprisionado, vai gerar uma ressonância.

Outra informação obtida pela análise do deslocamento de fase é o mínimo de Ramsauer-Townsend. Ele ocorre quando o potencial atrativo é muito forte, causando um deslocamento na fase da onda s ($\ell = 0$), sendo esse deslocamento de fase (δ_0) igual a π (ou 180°). Como estamos falando de espalhamento de baixa energia, quando temos a expansão de ondas parciais, temos uma maior contribuição da onda s para a seção de choque. Então, não temos contribuição no espalhamento por um potencial forte, passando por zero [43].

Se tivermos espalhamento de pósitrons, podemos ter esse efeito também. Considerando a aproximação no nível estático, um potencial repulsivo é esperado para todas as energias, onde dentro da nuvem eletrônica o potencial sentido pelo pósitron é positivo. De outro lado, se efeitos de polarização são levados em conta, então existirá um potencial de longo alcance atrativo na região assintótica. Como a polarização depende da energia de impacto, o potencial total pode tornar-se, na média, atrativo para baixas energias e repulsivo para energias superiores. Isso pode causar também um mínimo de Ramsauer-Townsend na seção de choque, fazendo a autofase da onda s

mudar de sinal numa determinada energia.

2.2 Descrição do alvo

O alvo a ser descrito no caso é uma molécula com camada fechada, constituída por M núcleos mais os N elétrons e a determinação da autofunção do estado fundamental é feita através da aproximação de Hartree-Fock [15]. O método de Hartree-Fock busca uma solução aproximada para o estado fundamental de um sistema com N elétrons, a energia dessa molécula é descrita por:

$$E_1 = \langle \Phi_1 | H_N | \Phi_1 \rangle, \quad (2.15)$$

onde H_N é o hamiltoniano que descreve o alvo molecular, dado por:

$$H_N = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_\alpha|} \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (2.16)$$

A função de onda antissimétrica que descreve o auto-estado do sistema de N -partículas, é um determinante de Slater formado por um conjunto de spin-orbitais,

$$|\Phi_1\rangle = |\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_i \varphi_j \dots \varphi_N\rangle. \quad (2.17)$$

Os spin-orbitais fornecem a posição espacial do elétron $\psi(\mathbf{r})$ e o seu spin (*up* para $\alpha(\omega) = \uparrow$ ou *down* para $\beta(\omega) = \downarrow$), podendo ser escrito na forma:

$$\varphi(\mathbf{x}) = \psi(\mathbf{r}) \begin{cases} \alpha(\omega) \\ \beta(\omega) \end{cases} \quad (2.18)$$

Como o orbital espacial molecular é o mesmo para duas possíveis configurações de spin, a aproximação é chamada de restrita. Para determinarmos o melhor conjunto de orbitais φ_i que tornam o valor da energia E_1 um mínimo, aplicamos um princípio variacional, utilizando pequenas variações de $\Phi_1 \rightarrow \Phi_1 + \delta\Phi_1$. O valor para a energia é determinado fazendo de E_1 um funcional dos orbitais φ_i , através da equação:

$$E[\Phi_1] = \langle \Phi_1 | H | \Phi_1 \rangle. \quad (2.19)$$

Para isso, a condição $\delta E = 0$ deve ser satisfeita, onde a energia total é estacionária com respeito a qualquer variação em Φ . Utilizando o método dos multiplicado-

res de Lagrange, encontramos um sistema de equações íntegro-diferenciais acopladas, que possui a forma:

$$f|\varphi_a\rangle = \varepsilon_a|\varphi_a\rangle, \quad (2.20)$$

onde f é o operador de Fock, que será descrito mais adiante e $a = 1, \dots, N$. A solução desse problema de autovalor é um conjunto ortonormal de spin orbitais com energia ε_a . Esses spin orbitais seguem a seguinte relação:

$$\langle\varphi_i|\varphi_j\rangle = \delta_{ij}, \quad (2.21)$$

esses orbitais podem estar ocupados ou vazios (orbitais virtuais). Os spin orbitais podem ser escritos em função dos orbitais moleculares espaciais $\{\psi_i\}$. Dessa forma, a função de onda pode ser reescrita como:

$$|\Phi_1\rangle = |\psi_1\bar{\psi}_1\dots\psi_{N/2}\bar{\psi}_{N/2}\rangle. \quad (2.22)$$

Os orbitais espaciais são duplamente ocupados (spin up ψ_1 e spin down $\bar{\psi}_1$), então a soma deve ir até $N/2$ (para sistemas de camada fechada). Esses orbitais moleculares, que são ortonormais, seguem também a relação:

$$\langle\psi_i|\psi_j\rangle = \delta_{ij}.$$

A energia do alvo em termos desses orbitais moleculares pode ser escrita como:

$$E_1 = 2 \sum_i^{N/2} h_{ii} + \sum_{i,j}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}). \quad (2.23)$$

O termo h_{ii} é a soma da energia cinética mais a atração nuclear do elétron, dado pela integral do elemento de matriz do hamiltoniano de um elétron:

$$h_{ii} = \int d\mathbf{r}_1 \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \left[-\frac{\nabla_1^2}{2} - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_\alpha|} \right] \psi_i(\mathbf{r}_1). \quad (2.24)$$

Os termos J_{ij} e K_{ij} são as integrais de dois elétrons de Coulomb e de troca, sendo definidas respectivamente por:

$$J_{ij} = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_i(\mathbf{r}_1) \psi_j(\mathbf{r}_2), \quad (2.25)$$

$$K_{ij} = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_i(\mathbf{r}_2) \psi_j(\mathbf{r}_1). \quad (2.26)$$

A integral de Coulomb é devida a repulsão entre os elétrons da nuvem eletrônica e a integral de troca ocorre devido a antissimetria da função de onda, relacionada a indistinguibilidade dos elétrons.

O operador de Fock f para moléculas com camada fechada ($S = 0$, singleto), pode ser escrito como,

$$f(1) = h(1) + \sum_j^{N/2} (2J_j(1) - K_j(1)), \quad (2.27)$$

onde $J_j(1)$ e $K_j(1)$ são os operadores de Coulomb e de troca que atuam nos orbitais moleculares.

$$J_j(1) = \int d\mathbf{r}_2 \psi_j^*(2) r_{12}^{-1} \psi_j(2), \quad (2.28)$$

$$K_j(1) \psi_i(1) = \left[\int d\mathbf{r}_2 \psi_j^*(2) r_{12}^{-1} \psi_i(2) \right] \psi_j(1). \quad (2.29)$$

O operador de Coulomb é um operador local e o operador de troca é um operador não-local que envolve a troca do elétron 1 com o elétron 2. Os índices 1 e 2 representam as coordenadas espaciais dos elétrons 1 e 2, e os índices $i, j = 1, 2, \dots, N/2$.

Para obtermos a solução da equação de Fock devemos escrever os orbitais moleculares como uma combinação linear de orbitais atômicos $\{\phi_\mu\}$ (LCAO-MO), ou *linear combination of atomic orbital - molecular orbital*:

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^k C_{\mu i} \phi_\mu. \quad (2.30)$$

Os orbitais ϕ_μ são representados por combinações lineares de funções gaussianas cartesianas, que estão descritas na seção seguinte. Como essas funções de base não são ortonormais, pode haver uma sobreposição entre elas, gerando uma matriz de sobreposição (*overlap*) que relaciona os orbitais atômicos dos elétrons,

$$S_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu(1) \phi_\nu(1). \quad (2.31)$$

A expansão em orbitais atômicos transforma o sistema de equações integro-diferenciais em uma equação matricial não linear, conhecida como equação de Hartree-Fock-Roothaan [45],

$$\sum_{\nu=1}^k F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu=1}^k S_{\mu\nu} C_{\nu i}, \quad (2.32)$$

onde $i = 1, 2, \dots, k$, $C_{\nu i}$ é uma matriz quadrada ($k \times k$) de coeficientes de expansão, ε_i é a energia do orbital i , S é a matriz de sobreposição e a matriz de Fock F é dada por:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{nucl} + G_{\mu\nu}, \quad (2.33)$$

com H sendo o hamiltoniano do núcleo, dado pela soma da integral da energia cinética mais a integral de atração nuclear e G é o operador de dois elétrons da matriz de Fock. O hamiltoniano do núcleo é dado pela equação:

$$H_{\mu\nu}^{nucl} = T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{nucl}. \quad (2.34)$$

O termo de energia cinética e o termo de energia potencial são, respectivamente,

$$T_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu(1) \left[-\frac{\nabla_1^2}{2} \right] \phi_\nu(1), \quad (2.35)$$

$$V_{\mu\nu}^{nucl} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu(1) \left[\sum_{\alpha} -\frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_{\alpha}|} \right] \phi_\nu(1). \quad (2.36)$$

O operador $G_{\mu\nu}$ de dois elétrons é dado por:

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu)], \quad (2.37)$$

onde P é a matriz da densidade de carga e está relacionada aos coeficientes, que são reais,

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} C_{\lambda i} C_{\sigma i}, \quad (2.38)$$

o termo $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ são integrais de dois elétrons, descritas por:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int d^3r_1 d^3r_2 \phi_\mu(1) \phi_\nu(1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_\lambda(2) \phi_\sigma(2). \quad (2.39)$$

A matriz de Fock é hermiteana, isto é, real e simétrica. Ela contém uma parte de um elétron (H^{nucl}) que é fixa dado um certo conjunto de bases e uma parte com dois elétrons que depende da matriz densidade P e do conjunto de integrais de dois

elétrons. O procedimento para resolver a equação de Hartree-Fock-Roothaan é através do método iterativo chamado campo autoconsistente (*Self-Consistent Field - SCF*) [14]. Os orbitais moleculares calculados através do método Hartree-Fock são utilizados pelo método multicanal de Schwinger, que constrói e diagonaliza a matriz de Fock, montando as configurações que serão utilizadas no cálculo de espalhamento[46].

2.3 Método multicanal de Schwinger (SMC)

O método multicanal de Schwinger é uma extensão do princípio variacional de Schwinger, sendo desenvolvido para estudos de espalhamento de elétrons e pósitrons por moléculas de geometria arbitrária. O método é *ab-initio* e permite cálculos de espalhamento elástico, a inclusão de efeitos de troca e a inclusão dos efeitos de polarização do alvo devido ao campo elétrico do elétron incidente. Aqui vamos mostrar somente o método para espalhamento de elétrons [16–19].

O problema de espalhamento consiste em um elétron do contínuo com energia incidente \mathbf{k}_i que colide com uma molécula alvo, retornando ao contínuo com energia \mathbf{k}_f . Esse elétron será deslocado de um certo ângulo θ , sendo que esse deslocamento vai depender da energia de colisão. Aqui estamos considerando somente colisões de baixa energia (de 0 até 50 eV), que é da ordem da energia cinética dos elétrons de valência da molécula. Considerando a aproximação de núcleos fixos, o hamiltoniano do sistema elétron-molécula, ou H_{N+1} , será escrito da seguinte maneira:

$$H_{N+1} = (H_N + T_{N+1}) + V = H_0 + V, \quad (2.40)$$

onde H_N é o hamiltoniano do alvo molecular (equação 2.16) e o operador de energia cinética do elétron incidente T_{N+1} é dado por:

$$T_{N+1} = -\frac{\nabla_{N+1}^2}{2} \quad (2.41)$$

e V é a soma do potencial de interação elétron-elétron e do potencial de interação elétron-núcleo,

$$V = \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{N+1}|} - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_{N+1}|}, \quad (2.42)$$

onde Z_α é a carga do núcleo α , \mathbf{r}_α é a sua posição, M é o número de núcleos da molécula alvo, \mathbf{r}_i são às coordenadas dos elétrons do alvo e \mathbf{r}_{N+1} corresponde às coordenadas do

elétron incidente. Nos cálculos serão utilizadas unidades atômicas ($\hbar = e = m = 1$).

Utilizando a equação integral de Lippmann-Schwinger:

$$\psi_m^{(\pm)} = S_m + G_0^{(\pm)} V \psi_m^{(\pm)}, \quad (2.43)$$

onde m é o índice relacionado ao canal e G_0 é a função de Green associada a $(E - H_0)$, sendo escrita como:

$$G_0^{(\pm)} = \frac{1}{E - H_0 \pm i\varepsilon}, \quad (2.44)$$

S_m é a solução de H_0 , escrita como um produto da autofunção do alvo com uma onda plana:

$$S_m = \Phi_m e^{i\mathbf{k}_m \cdot \mathbf{r}_{N+1}}. \quad (2.45)$$

O sinal (\pm) na equação de Lippmann-Schwinger indica que temos duas possíveis soluções no caso do elétron colidindo com uma molécula, com interpretações físicas diferentes. O sinal $(+)$ indica uma solução para a qual teremos uma condição assintótica de uma onda plana do elétron incidente mais uma onda esférica emergindo representando o fluxo espalhado. O sinal $(-)$ indica uma onda plana associada ao elétron com momento $-\mathbf{k}_f$ mais uma onda esférica convergindo.

Na equação 2.43 a função de onda $\psi_m^{(\pm)}$ é antissimétrica em relação à troca de partículas enquanto os termos S_m e $G_0^{(\pm)} V \psi_m^{(\pm)}$ não são. Como foi mostrado por Geltman [47], para garantir a antissimetria da função de onda de espalhamento devemos incluir os auto-estados do contínuo do alvo na representação da função de Green. Contudo, ao garantir a antissimetria estaríamos abrindo a possibilidade de ocorrer ionização do alvo no processo de colisão, onde após a colisão teríamos dois ou mais elétrons submetidos ao potencial de um íon, que é de longo alcance (potencial coulombiano). Isso implicaria na modificação da condição de contorno para a função de onda de espalhamento. Para que essa possibilidade não ocorra, projetamos a função de Green, considerando somente os canais abertos do alvo [48], utilizando o operador de projeção P que possui somente os autoestados acessíveis do alvo durante a colisão:

$$P = \sum_{\ell=1}^{N_0} |\Phi_\ell(1, 2, \dots, N)\rangle \langle \Phi_\ell(1, 2, \dots, N)|. \quad (2.46)$$

O operador P define o nível de aproximação do problema, definindo o acoplamento entre os canais abertos, com N_0 sendo o número de canais abertos. Para espalhamento elástico consideramos $N_0 = 1$ (estado fundamental).

Para acharmos uma expressão para a amplitude de espalhamento, o primeiro passo é multiplicar a equação de Lippmann-Schwinger pelo operador de projeção P :

$$P\psi_m^{(+)} = S_m + G_p^{(+)}V\psi_m^{(+)}. \quad (2.47)$$

Agora, a função de Green $G_p^{(+)}$ inclui apenas os canais abertos.

$$G_p^{(+)} = \sum_{\ell} \frac{|\Phi_{\ell}\rangle\langle\Phi_{\ell}|}{\frac{1}{2}k_{\ell}^2 - T_{N+1} + i\varepsilon}, \quad (2.48)$$

onde T_{N+1} é a energia do elétron incidente, $\frac{1}{2}k_{\ell}^2$ é a energia do elétron associado ao canal Φ_{ℓ} , sendo que ℓ representa os canais abertos. Reescrevendo a equação 2.47, multiplicada por V ,

$$(VP - VG_p^{(+)}V)\psi_m^{(+)} = VS_m. \quad (2.49)$$

A equação de Lippmann-Schwinger também pode ser escrita da seguinte forma:

$$A^{(+)}\psi_m^{(+)} = VS_m, \quad (2.50)$$

onde $A^{(+)} = VP - VG_p^{(+)}V$. Para construir um método variacional, impomos uma estabilidade variacional onde $A^{(+)} = A^{(-)\dagger}$. Para que essa condição seja satisfeita teremos que obter que o comutador $[V, P] = 0$, mas essa condição não é obtida. Vemos também que ao projetarmos a equação de Lippmann-Schwinger no espaço de canais abertos, estamos jogando fora informações físicas relacionadas ao espaço de canais fechados. Para recuperar essas informações, partimos do hamiltoniano total do sistema [18]:

$$\hat{H}\psi_m^{(+)} = (E - H_{N+1})\psi_m^{(+)} = 0. \quad (2.51)$$

Para obter uma equação multicanal para a função de onda total, projeta-se a equação de Schroedinger com o complemento de canal fechado $(1 - aP)$, onde a é um parâmetro a ser determinado,

$$\hat{H}[aP + (1 - aP)]\psi_m^{(+)} = 0, \quad (2.52)$$

utilizando a relação de comutação $P\hat{H}_0 = \hat{H}_0P$ e que $\hat{H}_0 = \hat{H} + V$, podemos substituir na equação acima:

$$\frac{1}{a}\hat{H}\psi_m^{(+)} + (-\hat{H}P + VP - PV)\psi_m^{(+)} = 0. \quad (2.53)$$

Substituindo a equação 2.49 na forma $VP\Psi_m = VS_m + VG_p^{(+)}V\Psi_m$ na equação acima, obtemos a expressão:

$$VS_m = \left[\frac{1}{2}(PV + VP) - VG_p^{(+)}V - \frac{1}{a} \left[\frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H}) - \hat{H} \right] \right] \Psi_m. \quad (2.54)$$

Comparando com a equação 2.50, encontramos $A^{(+)}$:

$$A^{(+)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_p^{(+)}V - \frac{1}{a} \left[\frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H}) - \hat{H} \right]. \quad (2.55)$$

Devemos determinar o fator a , de modo que a condição $A^{(+)} = A^{(-)\dagger}$ venha a ser satisfeita. Se utilizarmos funções de quadrado integrável, não teremos problema. O problema ocorre quando utilizamos funções que não são da forma L^2 , ou seja, a função de onda não se anula no infinito. Esse problema ocorre porque o operador hamiltoniano \hat{H} não é hermiteano em integrais que envolvem dois orbitais de espalhamento, devido ao operador de energia cinética T_{N+1} [49].

Para alcançar a condição de estabilidade variacional, impomos que os elementos de matriz abaixo sejam iguais a zero quando calculamos entre funções que não sejam de quadrado integrável:

$$\langle \chi_{\mathbf{k}_m} | \frac{1}{a}[\hat{H} - \frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H})] | \chi_{\mathbf{k}_n} \rangle = 0. \quad (2.56)$$

Na equação acima, somente estamos utilizando os termos que possuem o operador hamiltoniano \hat{H} , pois ele carrega o operador de energia cinética. Resolvendo essa equação, podemos determinar o valor do parâmetro a . Atuando \hat{H} nos kets, encontramos que $a = N + 1$. O operador A pode ser reescrito como:

$$A^{(+)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_p^{(+)}V - \frac{1}{2}(\hat{H}P + P\hat{H}) + \frac{\hat{H}}{N+1}, \quad (2.57)$$

como todos os termos de $A^{(+)}$ são hermiteanos, menos o termo que envolve a função de Green, temos que esse termo concorda com a condição $A^{(+)} = A^{(-)\dagger}$, devido a $G_0^{(+)} = G_0^{(-)\dagger}$. Considerando que $A^{(-)}|\psi_m^{(-)}\rangle$ e seguindo o mesmo procedimento utilizado para determinar $A^{(+)}$, obteremos para $A^{(-)}$:

$$A^{(-)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_p^{(-)}V - \frac{1}{2}(\hat{H}P + P\hat{H}) + \frac{\hat{H}}{N+1}. \quad (2.58)$$

Comparando com o elemento de matriz obtido no princípio variacional de Schwinger, temos um novo A e com isso um novo elemento de matriz d_{mn} a ser calculado. A equação que calcula a amplitude de espalhamento no SMC é descrita por:

$$f(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i) = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle S_{\mathbf{k}_f} | V | \chi_m \rangle (d^{-1})_{mn} \langle \chi_n | V | S_{\mathbf{k}_i} \rangle, \quad (2.59)$$

onde,

$$d_{mn} = \langle \chi_m | A^{(+)} | \chi_n \rangle. \quad (2.60)$$

O conjunto de bases conhecidas nesse caso é formado por determinantes de Slater de $(N+1)$ -elétrons, que são compostos por um conjunto de orbitais moleculares, expandidos em funções gaussianas cartesianas.

O conjunto $\{|\chi_m\rangle\}$ é chamado de espaço de configurações. Uma configuração é obtida de um produto antissimetrizado entre um estado do alvo $|\Phi_m\rangle$ e uma função de espalhamento $|\phi_i\rangle$ (representada por orbitais virtuais):

$$|\chi_n\rangle \equiv \mathcal{A}|\Phi_m\rangle|\phi_i\rangle. \quad (2.61)$$

onde \mathcal{A} é o operador de antissimetriação. Para a aproximação estático-troca, o operador de projeção é escrito como $P = |\Phi_1\rangle\langle\Phi_1|$. O espaço de configuração é descrito pelos orbitais virtuais $|\phi_m\rangle$ e o estado fundamental do alvo $|\Phi_1\rangle$:

$$|\chi_m\rangle \equiv \mathcal{A}|\Phi_1\rangle|\phi_m\rangle. \quad (2.62)$$

Com as relações acima, podemos obter todos os elementos de matriz do termo $A^{(+)}$ analiticamente, menos os termos que envolvem o operador $VG_p^{(+)}V$ (ou $VG V$), que é obtido numericamente. Para analisar esse termo, inserimos na equação 2.48 a relação de completeza de ondas planas [19],

$$\int d\mathbf{k} |\mathbf{k}\rangle\langle\mathbf{k}| = 1, \quad (2.63)$$

que fica da forma:

$$G_p^{(+)} = \sum_{\ell} \int d\mathbf{k} \frac{|\Phi_{\ell}\mathbf{k}\rangle\langle\mathbf{k}\Phi_{\ell}|}{(k_{\ell}^2 - k^2)/2 + i\varepsilon}, \quad (2.64)$$

onde utilizamos que $T_{N+1}|\mathbf{k}\rangle = k^2/2|\mathbf{k}\rangle$. Separando a parte real (principal) da parte imaginária (resíduo), podemos obter:

$$G_p^{(+)} = G_p^{(R)} + G_p^{(P_r)}. \quad (2.65)$$

Com as relações acima, o resíduo da função de Green pode ser descrito da seguinte forma:

$$G_p^{(R)} = i\pi \sum_{\ell} k_{\ell} \int d\Omega_{\hat{k}_{\ell}} |\Phi_{\ell} \mathbf{k}_{\ell}\rangle \langle \mathbf{k}_{\ell} \Phi_{\ell}|. \quad (2.66)$$

A parte principal da função de Green pode ser escrita como:

$$G_p^{(P_r)} = \sum_{\ell} P_r \int_0^{\infty} dk \frac{k^2}{\frac{1}{2}k_{\ell}^2 - \frac{1}{2}k^2} \int d\Omega_{\hat{k}_{\ell}} |\Phi_{\ell} \mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{k} \Phi_{\ell}|, \quad (2.67)$$

com $\Omega_{k_{\ell}}$ representando o elemento de ângulo sólido. O elemento de matriz que envolve o termo do VGV poderá ser reescrito da forma:

$$\langle \chi_m | V G_p^{(+)} V | \chi_n \rangle = \langle \chi_m | V G_p^{(R)} V | \chi_n \rangle + \langle \chi_m | V G_p^{(P_r)} V | \chi_n \rangle. \quad (2.68)$$

O elemento de matriz do resíduo, também denominado de *on-shell*, pois depende diretamente da energia incidente k_{ℓ} , pode ser escrito por,

$$\langle \chi_m | V G_p^{(R)} V | \chi_n \rangle = i\pi \sum_{\ell} k_{\ell} g_{mn}^{\ell}(k_{\ell}), \quad (2.69)$$

o elemento de matriz do valor principal de Cauchy, também denominado *off-shell*, que não depende diretamente da energia incidente k_{ℓ} , pode ser escrito como:

$$\langle \chi_m | V G_p^{(P_r)} V | \chi_n \rangle = \sum_{\ell} P_r \int_0^{\infty} dk \frac{k^2}{\frac{1}{2}k_{\ell}^2 - \frac{1}{2}k^2} g_{mn}^{\ell}(k), \quad (2.70)$$

onde o termo $g_{mn}^{\ell}(k)$ é:

$$g_{mn}^{\ell}(k) = \int d\Omega_{\hat{k}_{\ell}} \langle \chi_m | V | \Phi_{\ell} \mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{k} \Phi_{\ell} | V | \chi_n \rangle. \quad (2.71)$$

Os dois elementos de matriz podem ser calculados numericamente, utilizando uma quadratura numérica no espaço dos momentos. Contudo o tempo computacional utilizado é muito grande. Esse tempo depende da quadratura escolhida para as variáveis angulares (θ e ϕ), e para k . A integração radial é feita definindo uma rede de pontos k , onde o termo $g_{mn}^{\ell}(k)$ é calculado para cada ponto da rede.

Os cálculos desses elementos se tornam muito caros pois as integrais relacionadas a eles devem ser calculadas para cada ponto da rede. Devido a esse problema, os pseudopotenciais têm uma grande importância para problemas de espalhamento. Com a utilização somente dos elétrons de valência o número de integrais diminui, com isso é possível fazer cálculos de espalhamento para moléculas com átomos mais pesados. A implementação de pseudopotenciais será discutida mais adiante. Essas integrais primitivas que temos que calcular, as quais envolvem o potencial de repulsão elétron-elétron e atração elétron-núcleo [28], podem ser escritas da seguinte forma:

$$\langle \alpha\beta|V|\gamma\mathbf{k} \rangle = \int d^3r_1 \int d^3r_2 \alpha(\mathbf{r}_1)\beta(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \gamma(\mathbf{r}_2) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_2}, \quad (2.72)$$

$$\langle \alpha|V|\mathbf{k} \rangle = \int d^3r \alpha(\mathbf{r}) \frac{-Z_\alpha}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (2.73)$$

As funções que foram expandidas em gaussianas cartesianas, representadas nas equações 2.72 e 2.73 por α, β, γ , têm a forma geral:

$$\alpha(\mathbf{r}; \ell, m, n, \mathbf{R}) = N_\alpha (x - X)^\ell (y - Y)^m (z - Z)^n e^{-\alpha|\mathbf{r} - \mathbf{R}|^2}, \quad (2.74)$$

sendo caracterizadas por α que é o expoente do orbital gaussiano, por \mathbf{R} que é a coordenada do átomo e por (ℓ, m, n) que são os expoentes dos polinômios. Se a soma $\ell + m + n$ for 0 teremos gaussianas do tipo s , se for 1 teremos gaussianas do tipo p e se for 2 teremos gaussianas do tipo d . Essas gaussianas cartesianas são as mesmas utilizadas no método Hartree-Fock-Roothaan.

As integrais 2.72 devem ser calculadas para todas as combinações possíveis de gaussianas e todas as direções de \mathbf{k} . A integral de repulsão de dois elétrons é calculada com três gaussianas cartesianas mais uma onda plana. A integral de um elétron é calculada relacionando uma onda plana e uma gaussiana cartesiana. Como exemplo, na equação 2.72 que possui três gaussianas e uma onda plana, teremos $N_g^3 \times N_{\mathbf{k}}$ integrais, onde N_g é o número de gaussianas e $N_{\mathbf{k}}$ ($N_k \times N_\theta \times N_\phi$) é o número de ondas planas, que é definido por uma quadratura numérica.

Para a solução dessas integrais utilizamos a quadratura de Gauss-Legendre, transformando uma integral definida em uma soma ponderada:

$$\int_{x_1}^{x_2} f(x) dx = \sum_{i=1}^N w_i f(x_i), \quad (2.75)$$

onde N é o número de pontos, que podem ser aumentados para verificar a convergência do termo VGV . Em outras palavras, fixamos os pontos das quadraturas angulares θ

e ϕ e variamos os pontos em k . Se não for suficiente, pode-se aumentar os pontos na quadratura angular, o que pode aumentar o tempo gasto com o cálculo, mas pode melhorar o resultado obtido.

2.4 Implementação dos pseudopotenciais

Devido ao grande número de integrais de dois elétrons, como as equações 2.72 e 2.73, para serem calculadas, a capacidade computacional para o cálculo de seção de choque envolvendo moléculas formadas por átomos mais pesados é muito grande e o tempo consumido também. Para a diminuição tanto do número de elétrons como do número de funções gaussianas cartesianas usamos a implementação dos pseudopotenciais no método multicanal de Schwinger e na aproximação Hartree-Fock.

A descrição dos elétrons de valência e de caroço tem o mesmo custo computacional. Somente os elétrons de valência participam efetivamente do processo de espalhamento, pois não há troca de elétrons das camadas mais externas para as mais próximas do núcleo, ocorrendo uma blindagem dos elétrons de caroço. Com isso o Z efetivo é menor que o Z real do átomo. Teremos então uma substituição do átomo por um pseudoátomo, composto pelos elétrons de valência e pelo pseudopotencial, que substitui o núcleo e os elétrons mais próximos do núcleo.

Os pseudopotenciais que são utilizados foram primeiramente propostos por Hamann, Schlüter e Chiang [50], a partir de cálculos atômicos *ab-initio* realizados utilizando a *Local Density Approximation* (LDA). São independentes da energia e suaves na origem, sendo a função de onda de norma conservada. Essa conservação da norma possui algumas características, onde a integral de 0 a r da pseudodensidade de carga e da densidade de carga real são iguais para $r \geq R_c$ [51]. Além disso, as funções de onda de valência são idênticas às funções de onda de todos os elétrons a partir de um raio de corte R_c e os autovalores obtidos para os estados de valência atômicos devem ser por construção idênticos aos autovalores obtidos com o pseudopotencial.

Esses pseudopotenciais foram aperfeiçoados por Bachelet, Hamann e Schlüter (BHS) [20]. Em seus cálculos eles incluíram efeitos relativísticos e ajustaram os pseudopotenciais com funções analíticas (gaussianas e funções erro), facilitando o uso com bases envolvendo gaussianas e ondas planas, permitindo que os elementos de matriz que tivessem pseudopotenciais nessas bases sejam calculadas de forma fechada [46]. Como as funções de onda produzidas são suaves, sem nós, podemos utilizar um conjunto pequeno de funções de base para descrever a valência.

O operador \hat{V}_{pp} , que contém o pseudopotencial pode ser escrito como uma soma que relaciona o potencial do caroço com o potencial dos elétrons de valência:

$$\hat{V}_{pp} = \hat{V}_{caroco} + \hat{V}_{ion}, \quad (2.76)$$

onde o primeiro termo corresponde a um operador local e o segundo a um operador não local. A parte não local contribui apenas na região próxima à origem, sendo de curto alcance. Eles são descritos por:

$$\hat{V}_{caroco} = -\frac{Z_\nu}{r} \sum_{i=1}^2 c_i \mathbf{erf}(\rho_i^{\frac{1}{2}} r), \quad (2.77)$$

com c_i sendo um coeficiente linear que descreve o núcleo atômico, ρ_i uma constante de decaimento e \mathbf{erf} a função erro, sendo que estas constantes estão tabeladas no artigo de pseudopotenciais de (BHS) [20],

$$\hat{V}_{ion} = \sum_{n=0}^1 \sum_{j=1}^3 \sum_{l=0}^2 A_{njl} r^{2n} e^{-\sigma_{jl} r^2} \sum_{m=-l}^{+l} Y_\ell^m(\hat{r}) \int d\hat{r}' Y_\ell^m(\hat{r}'), \quad (2.78)$$

onde as constantes A_{njl} e σ_{jl} (constante de decaimento) também se encontram tabeladas no artigo já mencionado.

A implementação do pseudopotencial feita por Bettega *et al.* [21], consiste em mudar nas integrais que envolvem o potencial $-Z/r$, que é o potencial nuclear, pelo potencial \hat{V}_{pp} , que contém os elétrons de valência.

Na descrição do alvo feita pela aproximação de Hartree-Fock, a implementação do pseudopotencial ocorre na integral que calcula o potencial nuclear,

$$V_{\mu\nu}^{nucl} = \int d^3r \phi_\mu \left[-\frac{Z_c}{r} \right] \phi_\nu. \quad (2.79)$$

Tem-se o potencial nuclear (o termo entre colchetes), substituído pelo pseudopotencial, entre os dois orbitais atômicos,

$$V_{\mu\nu}^{pp} = \int d^3r \phi_\mu \hat{V}_{pp} \phi_\nu. \quad (2.80)$$

No método multicanal de Schwinger (SMC), além das integrais do tipo 2.79, ocorre uma substituição na maneira de calcular as integrais híbridas do potencial nuclear entre uma onda plana e um orbital atômico,

$$V_{k\nu}^{nucl} = \int d^3r e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \left[-\frac{Z_c}{r} \right] \phi_\nu, \quad (2.81)$$

para a forma com o pseudopotencial,

$$V_{k\nu}^{pp} = \int d^3r e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \hat{V}_{pp} \phi_\nu. \quad (2.82)$$

Além da diminuição do custo computacional, podemos realizar os cálculos utilizando bases pequenas na descrição das funções de espalhamento. Para altas energias essa implementação não é favorável, devido ao elétron incidente possuir mais energia para visitar a região mais próxima do núcleo.

Capítulo 3

Potenciais Modelo

No capítulo anterior descrevemos as etapas para o cálculo da seção de choque de espalhamento e a implementação dos pseudopotenciais. A proposta agora é incluir os efeitos de polarização através de potenciais modelo. O potencial de interação será escrito da seguinte maneira:

$$V = V_{se} + v_{pol}, \quad (3.1)$$

onde o potencial será dado pelo potencial estático-troca mais o potencial de polarização, que não será mais incluído através de cálculos usando excitações virtuais do alvo.

Para incluir esse potencial de polarização no método multicanal de Schwinger, a maneira escolhida foi colocar o potencial de polarização na base do pseudopotencial (apenas o termo iônico), para facilitar os cálculos, ou seja:

$$v_{pol} = \sum_{j=1}^{N_{gauss}} (A_j + A_{j+3}r^2)exp(-\alpha_j r^2), \quad (3.2)$$

onde N_{gauss} é o número de gaussianas. Como o pseudopotencial é a combinação de *gaussianas* e *gaussianas* vezes r^2 , o potencial de polarização será escrito através desse tipo de combinação. Para somar o potencial de polarização com o pseudopotencial, modificamos no termo V_{ion} (equação 2.78), a soma correspondente a j , que agora vai de $j = 1$ até 21. Como antes o conjunto de gaussianas do pseudopotencial possuía 3 gaussianas, aumentando para 21, podemos somar um potencial de polarização com até 18 gaussianas. Quanto maior o número de gaussianas que compõem o potencial de polarização, melhor será sua descrição. Essa modificação foi feita no código computacional do método multicanal de Schwinger.

Para essa nova proposta escolhemos potenciais modelo conhecidos na literatura,

utilizados em cálculos de espalhamento principalmente para o metano. Os potenciais modelo serão descritos nas seções seguintes. Na última seção vamos apresentar um potencial de polarização sem parâmetro livre.

3.1 Potencial de polarização mais correlação

O primeiro potencial modelo que será descrito já foi utilizado em outros trabalhos para o cálculo de seções de choque para o metano [33]. Como ocorreu uma boa concordância entre os resultados obtidos e os experimentais, resolvemos utilizar esse potencial para introduzir a polarização nos processos de espalhamento.

O potencial introduzido por Padial e Norcross [34] é obtido através de um modelo de gás de elétrons livres (FEG), derivado de uma densidade local de parâmetro livre, dependendo somente da densidade de carga molecular e das polarizabilidades. Esse potencial é composto de duas partes, uma de curto alcance (potencial de correlação) e outra de longo alcance (potencial de polarização). Esse modelo combina a correlação do alvo calculada de uma teoria local para um curto alcance com a forma assintótica do termo de polarização.

A inclusão desse potencial é para diminuir os custos computacionais gerados por cálculos que incluem os efeitos de polarização do alvo no método multicanal de Schwinger e servirá para cálculos de espalhamento com moléculas maiores. A implementação desse potencial foi feita anteriormente em outros métodos [33, 36, 37, 39].

O termo v_{pol} é descrito pela soma do potencial de correlação v_{co} mais o potencial de polarização $v_p(\mathbf{r})$. O potencial de correlação pode ser expandido em polinômios de Legendre [34]:

$$v_{co}(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda} v_{co}^{\lambda}(r) P_{\lambda}(\cos \theta). \quad (3.3)$$

Para grandes valores de r , obtemos o potencial de polarização de dipolo:

$$v_p(\mathbf{r}) = v_p^0(\mathbf{r}) + v_p^2(\mathbf{r}) P_2(\cos \theta) = -\frac{1}{2} \left[\frac{\alpha_0}{r^4} + \frac{\alpha_2}{r^4} P_2(\cos \theta) \right], \quad (3.4)$$

o potencial de polarização de dipolo é devido a interação mútua entre o momento de dipolo induzido do alvo com o momento de dipolo da interação da molécula com o elétron, onde temos uma distorção na distribuição de carga do alvo devido a presença desse elétron. O potencial de polarização decai com r^4 devido à combinação do momento de dipolo induzido μ (que é proporcional à $\alpha q/r^2$) com a energia potencial de interação do dipolo (proporcional à $-q\mu/r^2$) [52]. Os parâmetros α_0 e α_2 são as

polarizabilidades, que é o grau com que a nuvem eletrônica da molécula (ou átomo) é deformada sobre a influência de um campo elétrico externo. Através do tensor de polarizabilidade obtemos que :

$$\alpha_0 = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad \alpha_2 = \frac{2}{3}\left(\alpha_{zz} - \frac{1}{2}\alpha_{xx} - \frac{1}{2}\alpha_{yy}\right), \quad (3.5)$$

onde α_{xx} , α_{yy} e α_{zz} são as componentes da diagonal principal do tensor de polarizabilidade, calculada através da teoria de perturbação. Quando o r vai a zero, o potencial de correlação pode ser escrito como o fizeram Perdew and Zunger [53] que parametrizaram os resultados de Ceperley e Alder [54]. O potencial de correlação é então local e depende do raio de Wigner:

$$r_s = \left[\frac{3}{4\pi\rho(\mathbf{r})} \right]^{1/3}, \quad (3.6)$$

que é o raio da esfera que possui uma unidade de carga do elétron. Quando o raio r_s é grande temos um gás de baixa densidade, quando r_s é pequeno temos um gás de alta densidade [55]. A densidade de carga é dada por:

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_a^{N/2} |\psi_a(\mathbf{r})|^2, \quad (3.7)$$

onde ψ_a representa um orbital molecular e a soma é sobre os orbitais moleculares (duplamente) ocupados. Perdew e Zunger [53] fizeram um ajuste do potencial de Ceperley e Alder [54] na forma:

$$v_{co}(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0.0311 \ln r_s - 0.0584 + 0.00133r_s \ln r_s - 0.0084r_s, & r_s < 1 \\ \gamma(1 + \frac{7}{6}\beta_1 r_s^{1/2} + \frac{4}{3}\beta_2 r_s)/(1 + \beta_1 r_s^{1/2} + \beta_2 r_s)^2, & r_s \geq 1 \end{cases} \quad (3.8)$$

onde $\gamma = -0.1423$, $\beta_1 = 1.0529$ e $\beta_2 = 0.3334$, e r_s está relacionado com a densidade de carga. Desta forma:

$$v_{pol}(\mathbf{r}) = \begin{cases} v_p(\mathbf{r}), & r > r_0 \\ v_{co}(\mathbf{r}), & r < r_0 \end{cases} \quad (3.9)$$

onde r_0 é o menor raio onde v_p e v_{co} se igualam. Essa técnica é válida somente para moléculas esféricas.

Para implementar este potencial no método multicanal de Schwinger, a primeira etapa foi escrever a densidade de carga $\rho(\mathbf{r})$ em uma rede tridimensional (r, θ, ϕ)

e integrar em harmônicos esféricos para $(\ell, m) = (0, 0); (2, 0); (2, 2)$, de acordo com a referência [34]. A segunda etapa foi gerar o potencial de correlação (curto alcance) a partir da densidade e o termo de longo alcance em uma rede de pontos radial, e determinar o raio no qual os dois potenciais são iguais. O potencial é descrito por:

$$V = V_{elec} + V_{nucl} + v_{pol}, \quad (3.10)$$

onde o potencial utilizado para o cálculo da amplitude de espalhamento seria dado pela soma do potencial eletrônico, da componente nuclear relacionada com o pseudopotencial e a componente do potencial polarização-correlação.

Na figura 3.1 mostramos a forma do potencial de polarização mais correlação

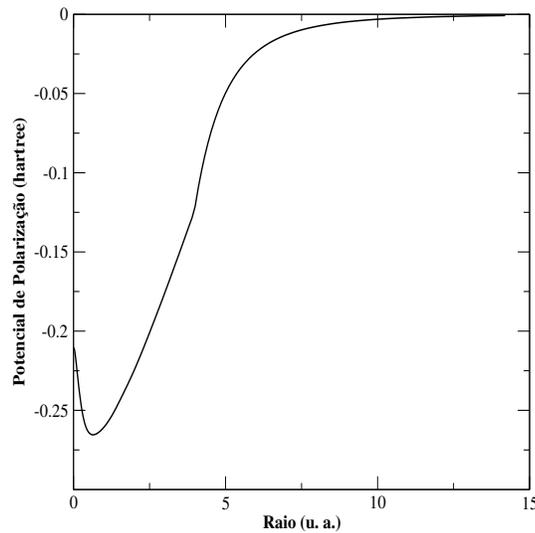


Figura 3.1: Forma do potencial de polarização mais correlação com pseudopotencial, onde o raio de cruzamento entre os potenciais foi $r = 4.1$ u.a.

calculado para o metano, onde a densidade de carga utilizada no cálculo do potencial de correlação foi calculada. Verificamos uma descontinuidade, na junção dos dois potenciais, em 4,1 u.a. Para descrever o potencial de polarização utilizamos um conjunto de gaussianas. Essas gaussianas foram geradas fazendo um ajuste do potencial. Que é bem descrito, sendo que se aproxima muito da curva do potencial, sendo diferente somente acima de 40 u.a. A região da descontinuidade é bem descrita pela curva do ajuste, não influenciando no resultado. O procedimento realizado para o cálculo do ajuste será descrito no apêndice E. Geramos um conjunto de 11 gaussianas cartesianas que foram somadas ao pseudopotencial do carbono. Com esses parâmetros calculamos a seção de choque integral para o metano.

Na figura 3.2 mostramos os cálculos feitos com o potencial de polarização mais correlação para o metano, usando três bases diferentes. Analizando as curvas,

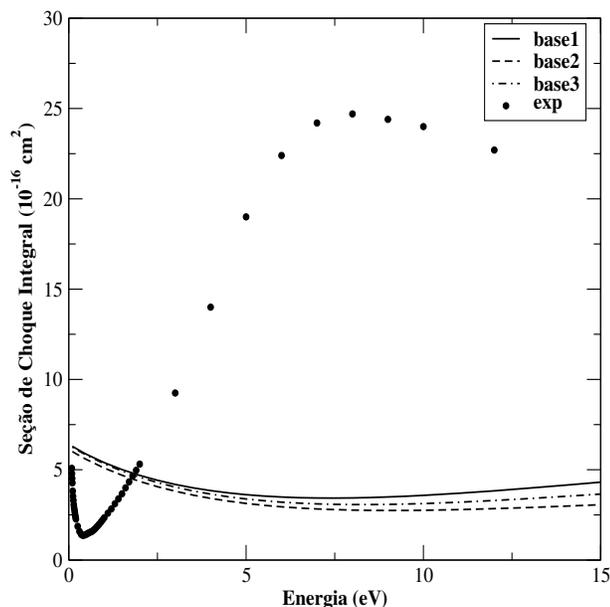


Figura 3.2: Seção de choque integral com polarização para três bases com pseudopotencial diferentes e dados experimentais [56].

verificamos que os resultados para as três bases (que serão descritas no capítulo seguinte) são parecidos. Contudo, quando comparados com o resultado experimental, verificamos que nosso resultado é muito diferente do esperado.

Na figura 3.3 apresentamos os cálculos feitos com o potencial de polarização mais correlação, com um cálculo *all electron*, que será simplificado para cálculo AE. Nossos cálculos foram feitos com duas bases diferentes (que serão descritas no capítulo seguinte), verificamos que os cálculos continuam muito diferentes dos dados experimentais.

Na figura 3.4 mostramos os cálculos feitos da seção de choque integral utilizando a mesma base de Machado *et al.*, que utilizou o mesmo potencial modelo e obteve excelentes resultados para o metano. Com essa base, geramos o potencial de correlação e o de polarização e fizemos um ajuste desse potencial. A simplificação *svmsep-ae* significa *Schwinger variational method* na aproximação estático-troca mais polarização para um cálculo AE (*all electron*). Verificamos que o resultado obtido para o cálculo com o SMC é o mesmo das figuras anteriores, uma curva bem diferente dos dados experimentais [56] e da curva teórica [33]. Mostramos também a seção de choque parcial para $\ell = 0$. Verificamos que a curva não apresenta mudança quando aumentamos a energia.

Nossos resultados, tanto para o cálculo com pseudopotencial quanto para o cálculo AE, ficaram muito diferentes dos dados experimentais e do cálculo teórico do método iterativo de Schwinger que usou o mesmo potencial de polarização. À medida

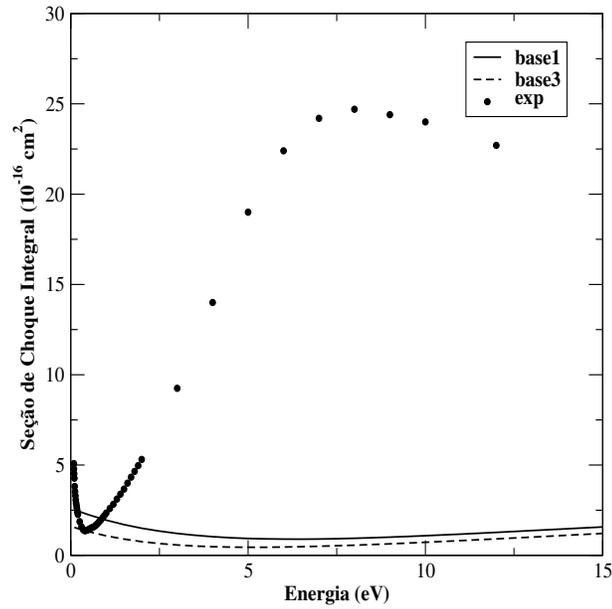


Figura 3.3: Seção de choque integral com polarização para um cálculo AE para duas bases diferentes e dados experimentais [56].

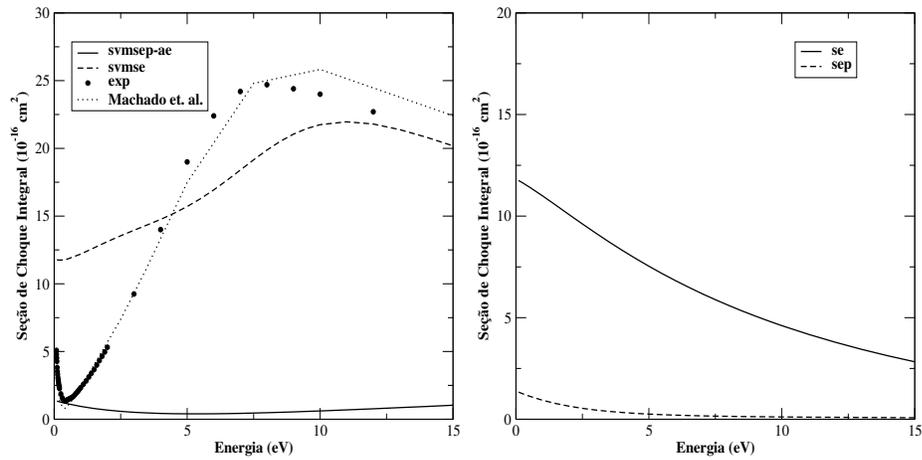


Figura 3.4: Seção de choque integral com polarização para a base da referência [33] no gráfico da esquerda. Componente de $\ell = 0$ com a inclusão de polarização no gráfico da direita.

que aumentamos a energia, a seção de choque continua sendo afetada pelo potencial, mesmo em regiões onde a polarização não é mais importante.

A implementação desse potencial seguiu algumas etapas, primeiro calculamos a densidade de carga numa rede tridimensional, depois geramos o potencial de correlação a partir da densidade, calculamos o potencial de polarização numa rede radial. Depois calculamos o ajuste para esse potencial encontrado. Por último, aumentamos o número de gaussianas para somar o potencial de polarização ao pseudopotencial no SMC. O potencial escolhido é o mesmo que foi utilizado na referência [33] e que apresenta um excelente resultado para o metano. De acordo com os resultados obtidos, verificamos que nossos resultados não estão bons. Em alguma etapa da implementação desse potencial há um erro. Esse erro pode ser computacional ou mesmo na parte de descrever o potencial na forma de gaussianas. Podemos também ter escolhido uma base, que apesar de descrever bem o pseudopotencial não seja adequada para o potencial de polarização. Como o objetivo era incluir um potencial modelo no SMC, decidimos não averiguar aonde estava o erro e escolher outros potenciais modelo.

3.2 Potencial modelo com parâmetro livre B

Como o potencial de polarização mais correlação não reproduziu o resultado esperado, procuramos um outro potencial para substituí-lo. Escolhemos um potencial modelo mais simples, quando r tende ao infinito decai como um potencial de polarização e para valores pequenos de r , o potencial é constante, tendo uma pequena contribuição de efeitos de correlação. Esse potencial pode ser descrito como:

$$v_{pol}(r) = \frac{A}{B + r^4}, \quad (3.11)$$

onde A está relacionado com a polarizabilidade esférica da molécula ($A = -\alpha_0/2$), que para o metano é $17,5 \text{ a}_0^3$ e B é o parâmetro escolhido de maneira arbitrária. Para fazer o ajuste usamos uma função generalizada, da mesma forma do potencial:

$$F(n, r) = \frac{1}{3n^4 + r^4}, \quad (3.12)$$

onde calculando a primeira derivada da função $v(r)$ determinamos que $B = 3n^4$, com $n = 1, 2, \dots$ (número de funções escolhidas para fazer o ajuste). Com isso fizemos o ajuste da função $F(1, r)$ com 9 gaussianas. Esse ajuste serve para qualquer sistema, o desenvolvimento está apresentado no apêndice E, e a diferença será determinada pelo valor de A e de B (que será escolhido de maneira arbitrária). Para isso usamos uma

escala, os valores para os parâmetro da escala α e β (definidos no apêndice E) podem ser determinados por:

$$\beta = \left(\frac{3}{B}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (3.13)$$

$$\alpha = A\beta^4 \quad (3.14)$$

Na figura 3.5 apresentamos a seção de choque integral utilizando esse potencial modelo para o metano, comparando nossos resultados com dados experimentais. Mostramos os cálculos para vários valores de B e notamos que para baixas energias, a curva apresenta muita diferença com a experimental. O potencial ainda está forte, afetando a curva também em altas energias.

Para descartar um possível problema com a base escolhida, na figura 3.6

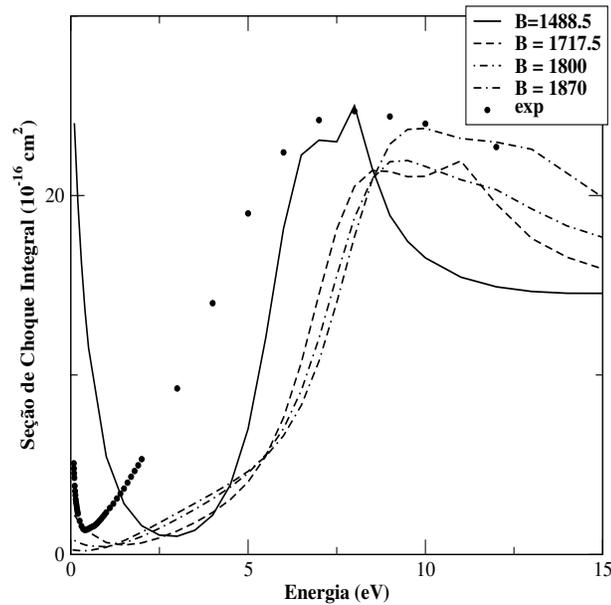


Figura 3.5: Seção de choque integral para o metano, com vários valores de $B= 1488,5$ (curva cheia), $1717,5$ (curva tracejada), 1800 (curva traço-ponto), 1870 (curva traço-trazo-ponto) e dados experimentais (círculos) [56].

mostramos uma comparação da seção de choque integral com duas bases diferentes. Verificamos que os resultados estão muito próximos, tirando um pico em torno de 12 eV, que deve ser problema numérico. Contudo, não obtivemos um resultado melhor.

Verificamos também se o problema não era falta de quadratura numérica na integração. Na figura 3.7 apresentamos uma comparação da seção de choque integral com quadratura com 14 pontos e com 18 pontos. Verificamos que acima de 10 eV,

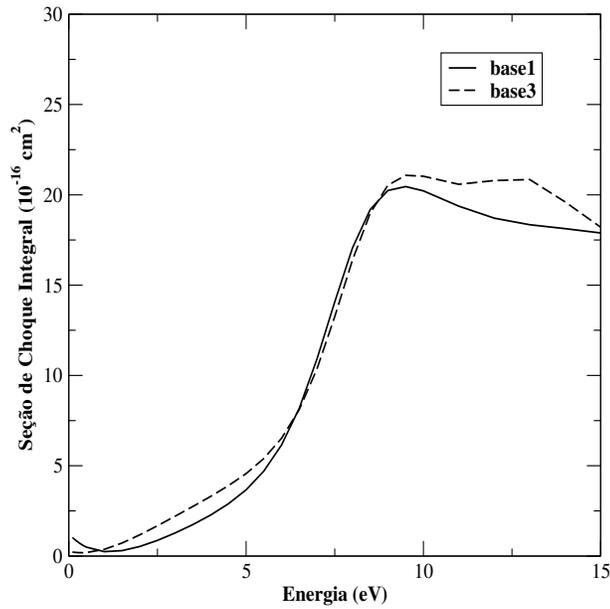


Figura 3.6: Comparação da seção de choque integral com duas bases diferentes.

a seção de choque teve um aumento, mas para energias menores, não ocorreram mudanças na seção de choque.

Para verificar se o problema não estava na base do pseudopotencial, fizemos um cálculo AE. Na figura 3.8 mostramos os cálculos da seção de choque para valores de B diferentes. Verificamos que os resultados são semelhantes aos cálculos com pseudopotencial. Colocamos o cálculo com $B=114,5$, que é o fator B que ajusta o potencial de polarização mais correlação da seção anterior. Essa curva mostra que a medida que deixamos o potencial mais forte, temos um resultado semelhante ao do potencial anterior.

Na figura 3.9 mostramos uma comparação com quadraturas numéricas diferentes para o cálculo AE, com 14 e 18 pontos. Verificamos que não ocorreram mudanças na seção de choque.

Na figura 3.10 mostramos uma comparação dos cálculos com pseudopotencial e AE. Na parte superior mostramos a seção de choque integral e na parte inferior a seção de choque de transferência de momento. Para baixas energias, as seções de choque, com pseudopotencial e AE, tiveram o mesmo comportamento, como era esperado. O problema foi para energias maiores que 5 eV, onde os resultados obtidos foram diferentes. Na aproximação estático-troca, as curvas foram iguais para todas as energias. Essa diferença pode estar relacionada a base, devido a inclusão do potencial de polarização através de gaussianas, o comportamento devido a soma deve ser diferente para cada base.

Na figura 3.11 mostramos uma comparação desses cálculos para a seção de

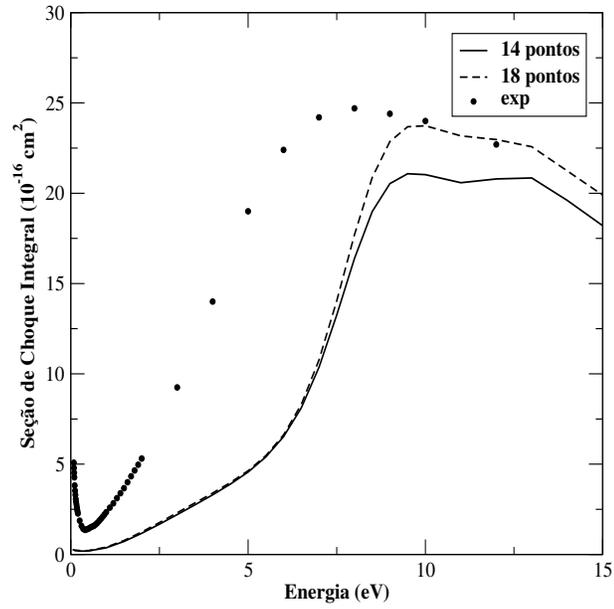


Figura 3.7: Comparação da seção de choque integral com duas quadraturas diferentes, 18 pontos (linha tracejada) e 14 pontos (linha cheia), dados experimentais (círculos) [56].

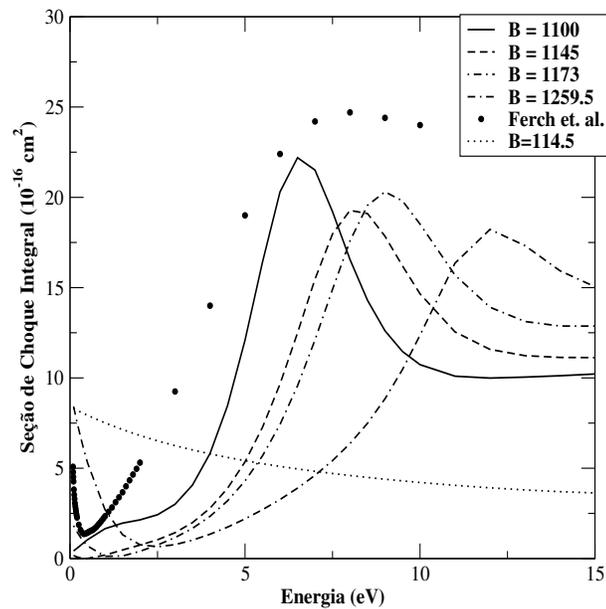


Figura 3.8: Seção de choque integral com cálculo AE para vários valores de $B=1100$ (linha cheia), $B=1145$ (linha tracejada), $B=1173$ (linha traço-ponto), $B=1259,5$ (linha traço-traço-ponto), $B=114,5$ (linha tracejada) e dados experimentais (círculos) [56].

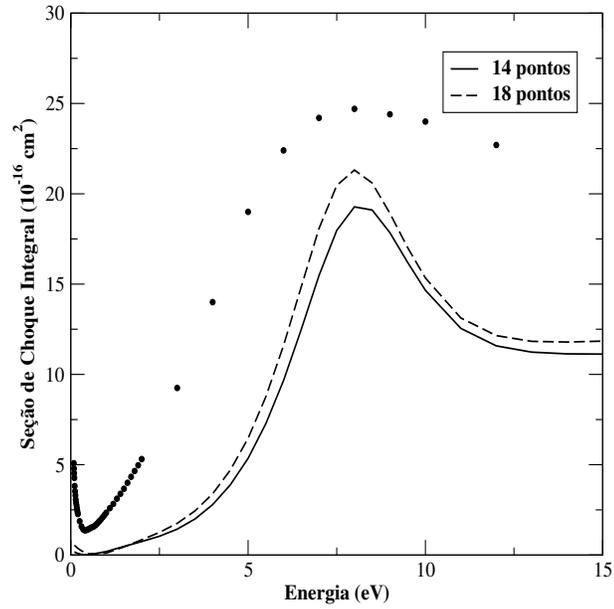


Figura 3.9: Seção de choque integral com polarização para duas quadraturas diferentes.

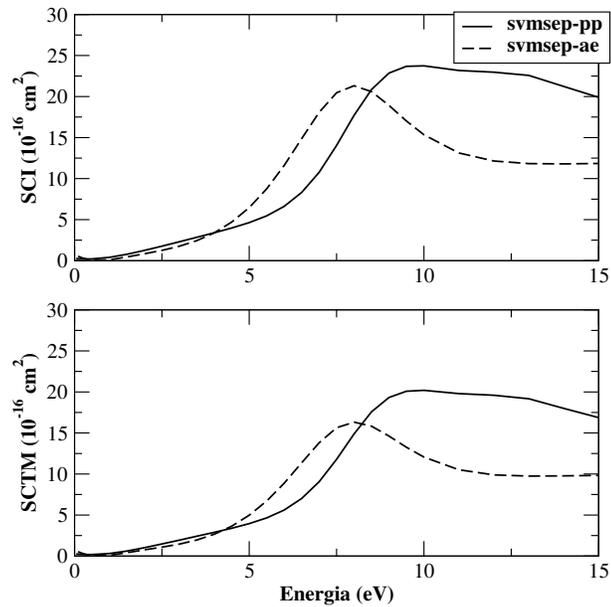


Figura 3.10: Comparação da seção de choque integral (parte superior) e de transferência de momento (parte inferior) para os cálculos com pseudopotencial (linha cheia) e AE (linha tracejada).

choque diferencial para as energias de 3, 5, 7,5 e 10 eV. Verificamos que para essas energias, nossos resultados ficam muito diferentes dos dados experimentais, como foi verificado na seção de choque integral. Isso sugere que ainda não temos um potencial de polarização adequado que reproduza resultados confiáveis.

Analisando os resultados obtidos com esse potencial, verificamos que eles

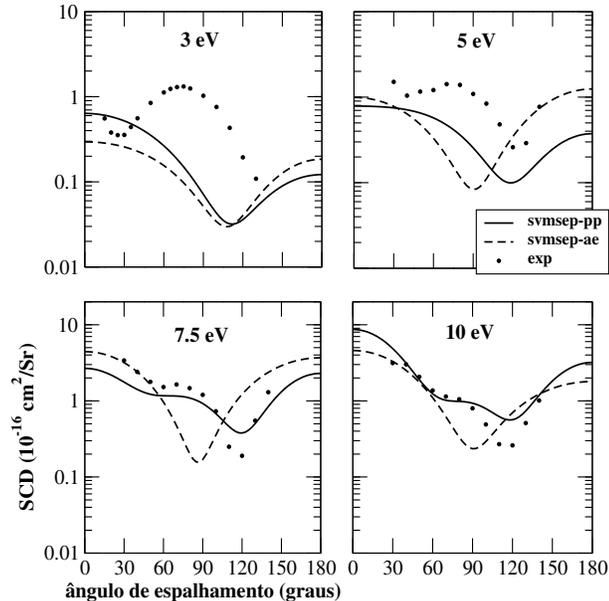


Figura 3.11: Seção de choque diferencial para as energias de 3, 5, 7,5 e 10 eV. Com pseudopotencial (linha cheia), AE (linha tracejada) e dados experimentais [58].

apresentam as mesmas estruturas descritas pelos resultados experimentais. O resultado obtido com o B que ajusta o potencial da seção anterior é semelhante aos resultados obtidos. Esse resultado mostra que aumentando o potencial (diminuindo o parâmetro B), mudamos o comportamento da seção de choque. Quando aumentamos a contribuição da correlação, estamos alterando o comportamento da seção de choque.

3.3 Potencial modelo com parâmetro livre r_c

Como os dois primeiros potenciais possuem contribuição para a região onde r é zero, onde a correlação é forte, uma solução seria escolher um potencial modelo que fosse zero nessa região, com uma contribuição pequena da correlação. Como o potencial de polarização depende das polarizabilidades, incluímos uma função empírica que possua um raio de corte para pequenas distâncias e assim obtemos [35]:

$$v_{pol} = - \left(\frac{\alpha_0}{2r^4} + \frac{\alpha_2}{2r^4} P_2(\cos \theta) \right) F_c(r, r_c) \quad (3.15)$$

Analisando os potenciais existentes na literatura, encontramos um utilizado por Gianturco *et al.* [36], no qual os autores mostram a decomposição por simetria para o metano. Na decomposição por simetria, eles mostram que o mínimo de Ramsauer-Townsend pertence a simetria A_1 e que a ressonância de forma pertence a simetria T_2 , que é três vezes degenerada. Esse potencial denominado fenomenológico é descrito por:

$$F_c(r, r_c) = [1 - \exp(-r/r_c)]^6. \quad (3.16)$$

Existem outras formas de F_c na literatura, podemos citar a utilizada por Burke *et al.* [57], para a molécula de N_2 , no qual ele determina o ajuste do parâmetro r_c através da posição da ressonância. Como primeiro vamos implementar somente para moléculas da simetria T_d , nosso potencial de polarização possui apenas o primeiro termo, sendo:

$$v_{pol} = -\frac{\alpha_0}{2r^4}[1 - \exp(-r/r_c)]^6. \quad (3.17)$$

Quando r vai para o infinito, esse potencial decai com r^4 , e na origem, podemos mostrar que a função vai a zero. Fazendo a expansão da exponencial, temos:

$$v_{pol} = -\frac{\alpha_0}{2r^4}\left[1 - \left(1 - \frac{r}{r_c} + \frac{r^2}{2r_c^2}\right)\right]^6, \quad (3.18)$$

simplificando a expressão acima, obtemos:

$$v_{pol} = -\frac{\alpha_0 r^2}{2r_c^6}, \quad (3.19)$$

para $r = 0$, o potencial de polarização é bem comportado, sendo igual a zero. Agora vamos utilizar a mesma técnica utilizada na seção anterior para determinar o conjunto de gaussianas cartesianas para esse potencial utilizando um ajuste, onde o único fator a variar seria o r_c , que é um parâmetro livre. Para isso, calculamos o valor máximo do potencial em relação a r :

$$\frac{dv}{dr} = 0 \rightarrow -\frac{4}{r}[1 - \exp(-r/r_c)] + \frac{6}{r_c}\exp(-r/r_c) = 0, \quad (3.20)$$

obtemos então uma relação entre r e o raio de corte r_c :

$$e^{r/r_c} = 1 + 1,5\frac{r}{r_c}. \quad (3.21)$$

Numericamente, a equação acima possui a seguinte solução:

$$r/r_c = 0,7627 \rightarrow \begin{cases} 1 + 1,5 \frac{r}{r_c} \\ e^{r/r_c} = 2,14406 \end{cases} \quad (3.22)$$

Definimos a partir dessa solução um valor do parâmetro e escrevemos a equação do potencial da forma:

$$F(0,7627, r) = \frac{1}{r^4} [1 - e^{-\frac{r}{0,7627}}]^6, \quad (3.23)$$

o ajuste com gaussianas cartesianas foi obtido com:

$$\sum_i (A_i + B_i r^2) e^{-\alpha_i r^2}. \quad (3.24)$$

Achamos uma relação de escala para o potencial $v(r_c, r)$, que poderá ser utilizado para qualquer sistema:

$$v(r_c, r) = A \frac{0,7627^4}{r_c^4} F(0,7627, 0,7627r/r_c), \quad (3.25)$$

Com essa equação fizemos um ajuste do potencial, usando $r_c = 0,7627$, com um conjunto de 8 gaussianas. Com essa curva, temos uma escala para o potencial, que dependerá somente do raio de corte e da polarizabilidade da molécula a ser calculada. A forma do potencial está mostrada na figura 3.12. Comparamos o potencial com r_c igual a 0,7627 com um ajuste de 8 gaussianas, e verificamos que as curvas dão iguais.

Na figura 3.13 mostramos a seção de choque integral na parte superior e de transferência de momento na parte inferior, utilizando esse potencial modelo. Para isso, usamos um raio de corte para determinar o potencial de polarização, de uma maneira arbitrária, ou seja, semi-empírica. Calculamos a seção de choque e obtivemos um resultado que concorda de maneira razoável com os dados experimentais. O mínimo de Ramsauer-Townsend não está bem definido, mas conseguimos determinar bem a posição da ressonância de forma, como vemos na figura.

Devemos salientar que o raio de corte utilizado (3,95 u.a.) é muito diferente do raio utilizado por Gianturco *et al.* [36], pois devemos levar em conta que o potencial estático-troca utilizado por ele na soma com o potencial modelo é expandido em funções de centro único, e a interação de troca é diferente da calculada pelo Hartree-Fock. Temos então potenciais estáticos diferentes, por isso o raio de corte é diferente. Esse resultado obtido, tanto para o cálculo AE quanto para o cálculo com pseudopotencial, gerou um estímulo para usar esse potencial de polarização.

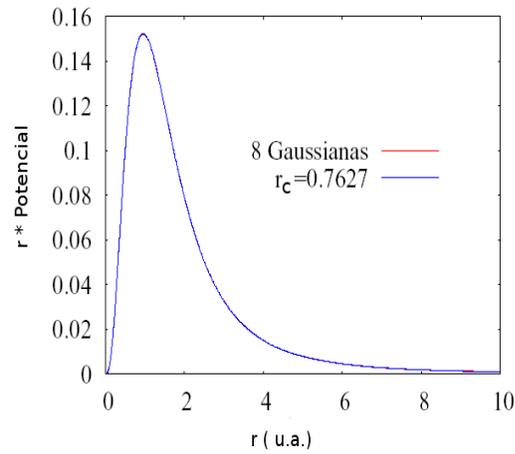


Figura 3.12: No gráfico mostramos o ajuste do potencial com $r_c=0,7627$.

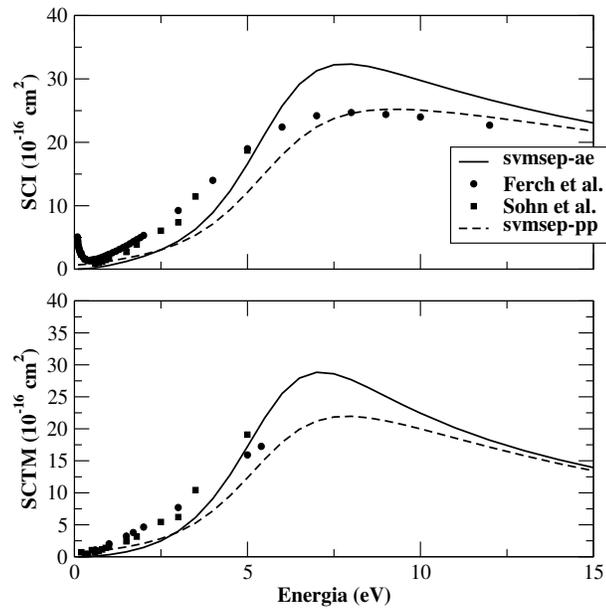


Figura 3.13: Seção de choque integral (parte superior) e de transferência de momento (parte inferior) usando o potencial com parâmetro livre, para $r_c = 3,95$ u.a., cálculo AE (linha cheia), com pseudopotencial (linha tracejada), dados experimentais Ferch *et al.* (círculos) [56] e Sohn *et al.* (quadrados) [58].

3.4 Potencial modelo com parâmetro calculado D

Obtivemos um resultado satisfatório com o potencial de polarização anterior, mas ainda havia um desafio, obter o raio de corte de maneira *ab-initio*. Átomos e moléculas ao serem submetidos a um campo elétrico adquirem um momento de dipolo induzido, deslocando as densidades de cargas positivas e negativas, modificando a sua distribuição eletrônica relativa à posição do núcleo e distorcendo sua geometria molecular. O efeito de polarização está relacionado a distorção da nuvem eletrônica, e haverá a formação de um dipolo temporário na molécula. O potencial de dipolo é conhecido como:

$$V(r) = \frac{\hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{D}}{r^2}, \quad (3.26)$$

onde \mathbf{D} é o momento de dipolo da molécula. Como ocorre um deslocamento da densidade de carga devido a presença de um campo externo devido ao elétron incidente, podemos descrever o problema através da eletrostática [59].

Consideramos o elétron com uma carga $-q$, o núcleo com carga $+Q$, a nuvem

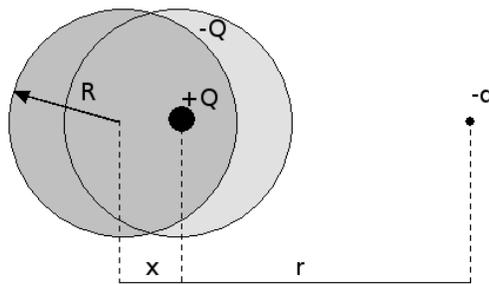


Figura 3.14: Modelo em que a densidade de carga foi deslocada de x .

eletrônica de valência com carga $-Q$, e o núcleo e o elétron separados por uma distância r , como mostra a figura 3.14. Devido à presença desse elétron, a densidade eletrônica foi deslocada da sua posição de x , deixando um buraco. Sem a presença do elétron a energia de interação seria zero. Primeiro vamos analisar o termo de interação relacionada com a força devido ao deslocamento x . Como a força de atração eletrostática

é proporcional a $F_{nucleo,valencia} = -\alpha x$, e como a força é igual a menos o gradiente do potencial ($F = -\nabla V$), temos que a energia será:

$$V = \frac{1}{2}\alpha x^2. \quad (3.27)$$

Para escrever a energia de interação do sistema, temos que relacionar a energia da densidade de carga deslocada menos a energia da densidade de carga não deslocada. Queremos um modelo no qual a nuvem eletrônica e o núcleo sejam distribuídos, da mesma forma que na teoria do pseudopotencial. A energia de interação do sistema será:

$$U(r) = \frac{1}{2}\alpha x^2 - \frac{qQ}{r}erf(Dr) + \frac{qQ}{r+x}erf[D(r+x)], \quad (3.28)$$

onde o primeiro termo é a energia derivada da força eletrostática, o segundo termo é a energia de interação do sistema, e o último termo é a energia de interação do sistema deslocado de x . Essa equação mostra a diferença de energia entre a densidade de carga deslocada de x e a não deslocada. O parâmetro D representa o inverso de R na figura 3.14. A função erro pode ser escrita em forma de uma integral:

$$erf(r) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^r e^{-u^2} du \quad (3.29)$$

Calculando o laplaciano da função erro, teríamos uma densidade de carga na forma de gaussianas. A primeira análise a ser feita desse modelo é ver o comportamento da energia na origem e no infinito, e comparar com o potencial modelo de variável r_c . O primeiro passo é determinar a derivada da energia em relação a x :

$$\frac{\partial U}{\partial x} = 0 = \alpha x + qQ \frac{2D}{\sqrt{\pi}(r+x)} \exp[-D^2(r+x)^2] - qQ \frac{erf[D(r+x)]}{(r+x)^2}. \quad (3.30)$$

Escrevendo o segundo e o terceiro termo da expressão acima como uma derivada, com $y = r+x$, e expandindo esse termo para obtermos $r+x \rightarrow 0$,

$$0 = \alpha x + \frac{d}{dy} \frac{qQ}{y} erf(Dy) \Big|_y = \alpha x + qQ \left[-\frac{4D^3}{3\sqrt{\pi}}y + \frac{4D^5}{5\sqrt{\pi}}y^3 - \frac{2D^7}{7\sqrt{\pi}}y^5 \dots \right]_y. \quad (3.31)$$

Com a equação acima, podemos aproximar a energia U quando r vai a zero e vai para o infinito. Primeiro vamos fazer r ir a zero e determinar o valor de x

$$x \rightarrow \frac{\frac{4D^3qQ}{3\sqrt{\pi}}}{\alpha - \frac{4D^3qQ}{3\sqrt{\pi}}}r, \quad (3.32)$$

as soluções são físicas quando:

$$\frac{\alpha}{qQD^3} > \frac{4}{3\sqrt{\pi}}, \quad (3.33)$$

se o α for igual ao segundo termo do denominador, x vai para o infinito. Agora, fazendo o r ir para o infinito, também obtemos uma expressão para x :

$$x \rightarrow \frac{qQ}{\alpha r^2}. \quad (3.34)$$

Como determinamos o valor de x , tanto na origem quanto no infinito, podemos substituir esse valor na equação da energia e fazer o r ir à zero e para o infinito. Primeiro, quando r vai para o infinito obtemos:

$$U \rightarrow \frac{1}{2}\alpha x^2 - \frac{qQ}{r} + \frac{qQ}{r+x} \rightarrow \frac{1}{2}\alpha x^2 - \frac{qQx}{r^2} \rightarrow -\frac{q^2Q^2}{2\alpha r^4}. \quad (3.35)$$

Para encontrar a energia quando r vai para zero, expandimos a equação da energia até segunda ordem, e usamos a relação para a função erro:

$$\frac{\text{erf}(by)}{by} \rightarrow \frac{2}{\sqrt{\pi}} - \frac{2b^2y^2}{3\sqrt{\pi}}, \quad (3.36)$$

usando o valor de x para quando r vai a zero e substituindo, achamos:

$$U_{r \rightarrow 0} = -\frac{\frac{8D^6q^2Q^2}{9\pi}}{\alpha - \frac{4D^3qQ}{3\sqrt{\pi}}}r^2. \quad (3.37)$$

Para a molécula de metano escolhemos $Q = 8$, $q = 1$, com isso o fator $\frac{q^2Q^2}{2\alpha}$ é igual a 31,017, e determinamos que o fator $\alpha = 1,0317$.

Já temos as duas expressões da energia do modelo para os dois extremos, agora vamos analisar o comportamento do potencial de polarização do modelo anterior para a origem e para o infinito. Como já foi definido na seção anterior, o potencial é da forma:

$$V(r_c, r) = -\frac{A}{r^4}[1 - \exp(-r/r_c)]^6, \quad (3.38)$$

agora precisamos fazer as mesmas aproximações feitas para a energia U , fazendo o r tender à zero e ao infinito obtemos:

$$V(r_c, r)_{r \rightarrow 0} = -\frac{A}{r_c^6} r^2 \quad V(r_c, r)_{r \rightarrow \infty} = -\frac{A}{r^4}. \quad (3.39)$$

Comparando as expressões para $r = 0$,

$$U_{r \rightarrow 0} = -\frac{\frac{8D^6 q^2 Q^2}{9\pi}}{\alpha - \frac{4D^3 q Q}{3\sqrt{\pi}}} r^2 \quad e \quad V(r_c, r)_{r \rightarrow 0} = -\frac{A}{r_c^6} r^2, \quad (3.40)$$

vemos que os potenciais dependem de r^2 , e para $r = 0$ possuem o mesmo comportamento. Podemos obter uma relação entre as constantes,

$$\frac{A}{r_c^6} = \frac{\frac{8D^6 q^2 Q^2}{9\pi}}{\alpha - \frac{4D^3 q Q}{3\sqrt{\pi}}}. \quad (3.41)$$

Vamos comparar as duas expressões para quando r vai para o infinito:

$$U_{r \rightarrow \infty} = -\frac{q^2 Q^2}{2\alpha r^4} \quad e \quad V(r_c, r)_{r \rightarrow \infty} = -\frac{A}{r^4}, \quad (3.42)$$

olhando para as duas expressões, vemos que a energia do novo modelo também se comporta com um potencial de polarização, pois decai com r^4 . Podemos tirar uma relação comparando os coeficientes que multiplicam os dois termos:

$$A = \frac{q^2 Q^2}{2\alpha}. \quad (3.43)$$

Verificamos que o modelo escolhido possui o mesmo comportamento, em zero e no infinito, que o potencial de polarização da seção anterior. Os dois potenciais têm um parâmetro livre, o r_c e o D . Como sabemos o valor da energia potencial para os dois modelos, vamos comparar graficamente a integral da energia para os dois casos.

Na figura 3.15 colocamos uma comparação entre o modelo de polarização do parâmetro r_c e do modelo de polarização D para a mesma integral da energia U . Verificamos que as duas curvas possuem o mesmo comportamento, a mesma forma. Na figura 3.16 mostramos a comparação agora dos dois modelos para o valor máximo de $-U$. Vemos que o comportamento para as duas curvas é o mesmo, as curvas possuem a mesma forma.

Como temos dois gráficos mostrando curvas com comportamento semelhante, vamos comparar as áreas dessas funções e verificar se os métodos são equivalentes. Para

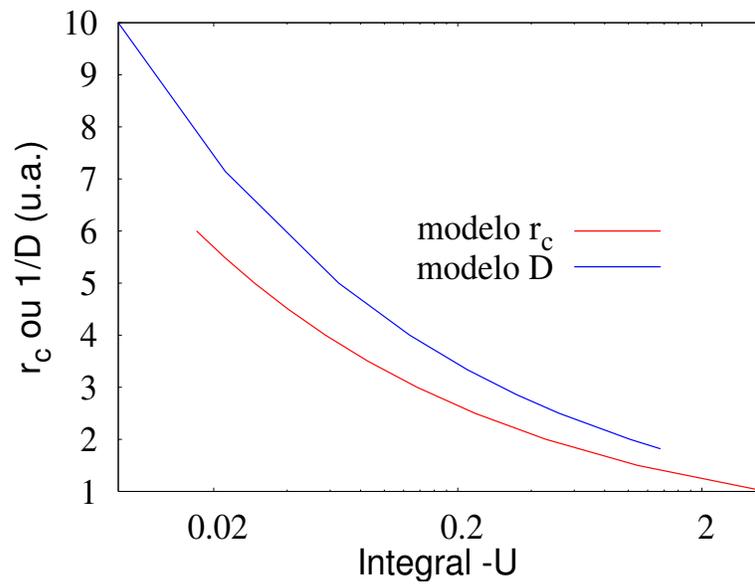


Figura 3.15: Comparação do modelo de polarização D com o modelo de r_c com integral da energia.

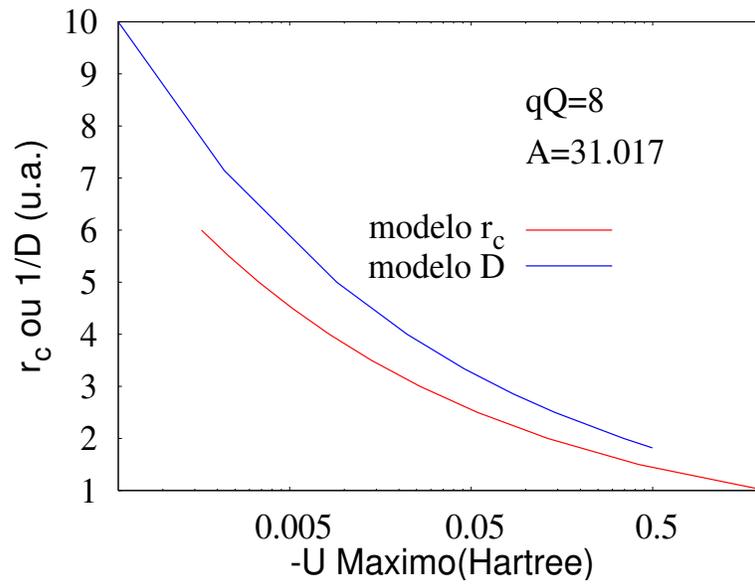


Figura 3.16: Comparação do modelo de polarização D com o modelo de r_c com o valor máximo da energia.

determinar a área, pegamos os valores de D e r_c que dão o mesmo valor de energia e calculamos a área equivalente para cada um. Essa seria uma maneira de determinar o valor de cada parâmetro, de uma forma não muito precisa.

Na figura 3.17 mostramos as duas integrais relacionadas aos dois modelos de

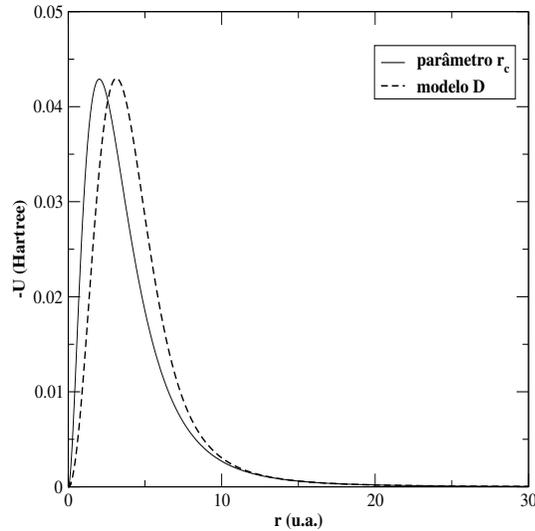


Figura 3.17: Comparação do modelo de polarização D com o modelo de polarização de r_c da área integral da energia U .

polarização. Os modelos dão potenciais de polarização muito parecidos. O objetivo agora é calcular o parâmetro D , e depois relacionar com o r_c . Vamos propor uma maneira para determinar o valor de D , para isso, partimos de um potencial com a forma:

$$\phi(r) = -\frac{Q}{r} \operatorname{erf}(Dr). \quad (3.44)$$

A equação de Poisson do potencial eletrostático é dada por:

$$\nabla^2 \phi(r) = -\frac{\rho}{\epsilon_0}, \quad (3.45)$$

onde ρ é a densidade de carga elétrica e ϵ_0 é a permissividade do vácuo. Relacionando as duas equações, podemos escrever a densidade de carga como:

$$\rho(r) = -\frac{1}{4\pi} \nabla^2 \phi = -\frac{QD^3}{\pi^{3/2}} e^{-D^2 r^2}, \quad (3.46)$$

onde usamos a relação para a função erro:

$$\frac{\partial}{\partial r} \operatorname{erf}(Dr) = \frac{2D}{\sqrt{\pi}} e^{-D^2 r^2}. \quad (3.47)$$

Colocamos um potencial externo $\phi(\mathbf{x})$, que na prática podem ser duas gaussianas com largura estreita,

$$\phi(\mathbf{x}) = -B\delta(\vec{r} - \vec{a}) + B\delta(\vec{r} + \vec{a}) \quad (3.48)$$

Utilizando a equação para a energia eletrostática de uma distribuição de cargas:

$$U = \frac{1}{2} \int \rho(\mathbf{x}) \phi(\mathbf{x}) d^3x, \quad (3.49)$$

onde $\rho(\mathbf{x})$ é a densidade de carga já calculada e $\phi(\mathbf{x})$ é o potencial externo escolhido, agora podemos determinar a energia de configuração do sistema, escrita da forma:

$$U = \frac{\alpha x^2}{2} + \frac{BQD^3}{\pi^{3/2}} \int dv \left[-e^{-D^2(\vec{r}+x\hat{x})^2} + e^{-D^2 r^2} \right] [-\delta(\vec{r} - a\hat{x}) + \delta(\vec{r} + a\hat{x})] \quad (3.50)$$

$$= \frac{\alpha x^2}{2} + \frac{BQD^3}{\pi^{3/2}} \left(e^{-D^2(a+x)^2} - e^{-D^2(a-x)^2} \right), \quad (3.51)$$

dividindo a energia pelo fator α e escrevendo as exponenciais como uma função de seno hiperbólico obtemos:

$$\frac{U}{\alpha} = \frac{x^2}{2} - \frac{2D^3\beta}{\pi^{3/2}} e^{-D^2(a^2+x^2)} \sinh(2D^2ax), \quad (3.52)$$

onde,

$$\beta = \frac{BQ}{\alpha}. \quad (3.53)$$

O mínimo da energia acontece para $\partial U/\partial x = 0$, em outras palavras, vamos determinar a energia mínima para qual o sistema nessa configuração vai estar mais próxima do seu equilíbrio,

$$0 = Dx - \frac{2D^5\beta}{\pi^{3/2}} e^{-D^2(a^2+x^2)} \left[-Dx \sinh(2D^2ax) + Da \cosh(2D^2ax) \right]. \quad (3.54)$$

Então para cada valor de $D^5\beta$ achamos Dx como função de Da . Agora substituimos,

$$x^2 = \frac{2D^5\beta}{\pi^{3/2}} e^{-D^2(a^2+x^2)} \left[-x^2 \sinh(2D^2ax) + ax \cosh(2D^2ax) \right], \quad (3.55)$$

na Eq. 3.52 para obter:

$$U = -\frac{2D^3BQ}{\pi^{3/2}} e^{-D^2(a^2+x^2)} \left[\sinh(2D^2ax) + D^2x^2 \sinh(2D^2ax) - D^2ax \cosh(2D^2ax) \right]. \quad (3.56)$$

Agora derivamos a equação da energia em função de Da :

$$\left. \frac{dU}{d(Da)} \right|_{\partial U/\partial D^2x=0} = -\frac{2D^3BQ}{\pi^{3/2}} e^{-D^2(a^2+x^2)} \left[-2Da \sinh(2D^2ax) + 2Dx \cosh(2D^2ax) \right]. \quad (3.57)$$

Para resolver a Eq. 3.54 precisamos da derivada do lado direito em relação a Dx . Chamando a equação de Y , temos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial Y}{\partial(Dx)} &= 1 - \frac{2D^5\beta}{\pi^{3/2}} e^{-D^2(a^2+x^2)} \left\{ [2D^2(a^2+x^2) - 1] \sinh(2D^2ax) \right. \\ &\quad \left. - 4D^2ax \cosh(2D^2ax) \right\} \end{aligned} \quad (3.58)$$

A idéia é comparar o valor de Da onde a energia U é mínima com o a de um cálculo molecular onde a energia é mínima. O valor de D será então

$$D = \frac{Da|_{\text{modelo}, U=\text{minimo}}}{a|_{\text{molecular}, U=\text{minimo}}} \quad (3.59)$$

Naturalmente o valor de D dependerá do valor de $D^5\beta$ suposto. Vamos desejar que a dependência seja fraca. Fazendo os cálculos, vemos que D varia muito pouco, e possui valor médio de $Da|_{U=\text{minimo}} = 0.7071626369$. O fator $a|_{\text{molecular}, U=\text{minimo}}$ é determinado simulando num programa de estrutura eletrônica um potencial na forma de funções gaussianas, colocando uma gaussiana em cada função (s, p, d), até obtermos a energia eletrônica mínima do sistema.

O procedimento para determinar $a|_{\text{molecular}, U=\text{minimo}}$ é muito simples. Colocamos dois potenciais em forma de gaussianas, com um valor para B (escolhemos $B=90$), com uma largura de gaussiana bem estreita, primeiro na direção dos hidrogênios, onde há densidade de carga. Começamos a variar a distância, e obtemos a curva apresentada na figura 3.18. A partir de uma certa distância a energia eletrônica vai diminuindo em relação à energia Hartree-Fock do sistema e depois volta a zero. Para essa configuração,

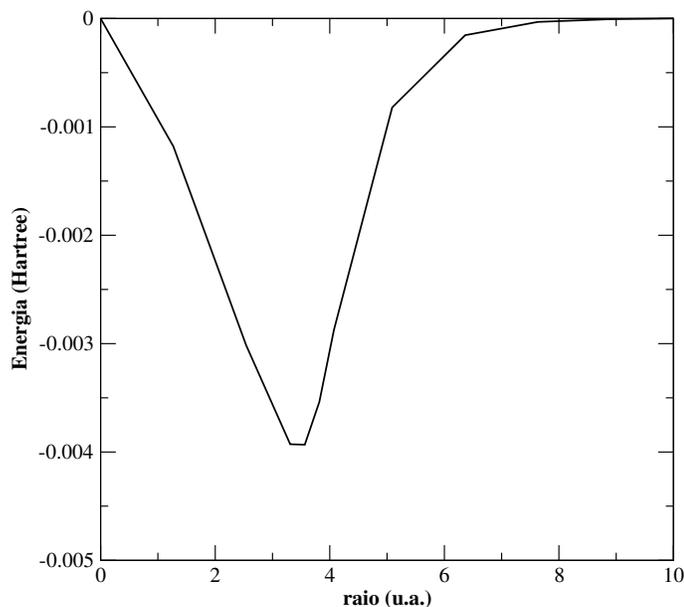


Figura 3.18: Variação da energia eletrônica em relação a distância.

a energia mínima ocorreu em $a = 3,56 \pm 0,01$ u.a. Esse foi o valor mínimo, variando para menos e para mais, verificamos que a energia mudou na sétima casa depois da vírgula.

Para esse sistema fizemos o teste colocando a carga na direção y , no plano entre os hidrogênios. Obtemos com essa configuração um valor de $a = 0,6 \pm 0,1$ u.a, significando que nessa direção, a energia mínima ocorre com a carga perto da densidade de carga do carbono. Também verificamos o que ocorria se variássemos a largura da gaussiana e o resultado obtido foi que a diferença de energia varia, mas que o parâmetro a fica na mesma posição. Com o valor de $a|_{molecular, U=minimo}$ e de $Da|_{U=minimo}$ obtidos, podemos obter o valor de D .

Já sabemos como determinar D através de primeiros princípios, agora temos que relacionar o parâmetro D ao parâmetro do potencial de polarização r_c . Utilizando a energia de polarização $U(r)$, procuramos D e r_c que reproduzam a mesma integral da energia em relação a r . Na figura 3.19, plotamos a integral da energia com uma função $1/D$. A curva que passa pelos pontos é uma função que os ajusta. Com um determinado valor de D , podemos obter a integral em qualquer ponto no intervalo.

A função utilizada foi:

$$-\int Udu = \exp(aD^4 + bD^3 + cD^2 + dD + e), \quad (3.60)$$

onde os valores das variáveis são $a = -94,3761$, $b = 169,644$, $c = -119,808$, $d = 46,0325$ e $e = -8,3513$.

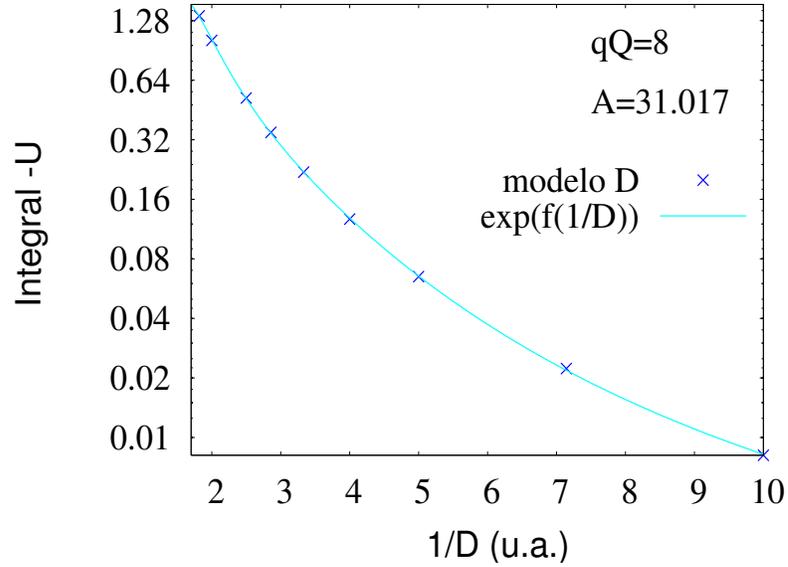


Figura 3.19: Gráfico da integral da energia $-U$ em função de $1/D$.

Na figura 3.20 agora plotamos r_c como função da integral. A curva que passa pelos pontos é um ajuste dado por:

$$r_c = a[\ln(-\int U du)]^4 + b[\ln(-\int U du)]^3 + c[\ln(-\int U du)]^2 + d[\ln(-\int U du)] + e \quad (3.61)$$

onde $a = 0,00214728$, $b = -0,0014967$, $c = 0,103724$, $d = -0,501132$ e $e = 1,54418$. Com esses dois resultados, podemos obter o produto $r_c * D$ em função de D . Na figura 3.21 mostramos essa relação, e encontramos qual o valor. Portanto, $r_c * D = 0,768$ para o intervalo calculado. Agora podemos determinar r_c .

Para o metano encontramos que o $a|_{molecular,U=minimum}$ determinado foi de $3,56 \pm 0,01$ u.a. Para calcular o D , usamos a equação com $a|_{molecular,U=minimum}$ e encontramos $D = 0,198418248$. Utilizamos a expressão $r_c * D = 0,768$, e encontramos o valor para $r_c = 3,87 \pm 0,01$, que será utilizado para calcular a seção de choque para o metano no capítulo seguinte. Para determinarmos o a utilizamos até a terceira casa depois da vírgula, com isso, o valor de r_c mudaria somente depois da terceira casa, não alterando os resultados obtidos da seção de choque, como vamos mostrar no capítulo seguinte.

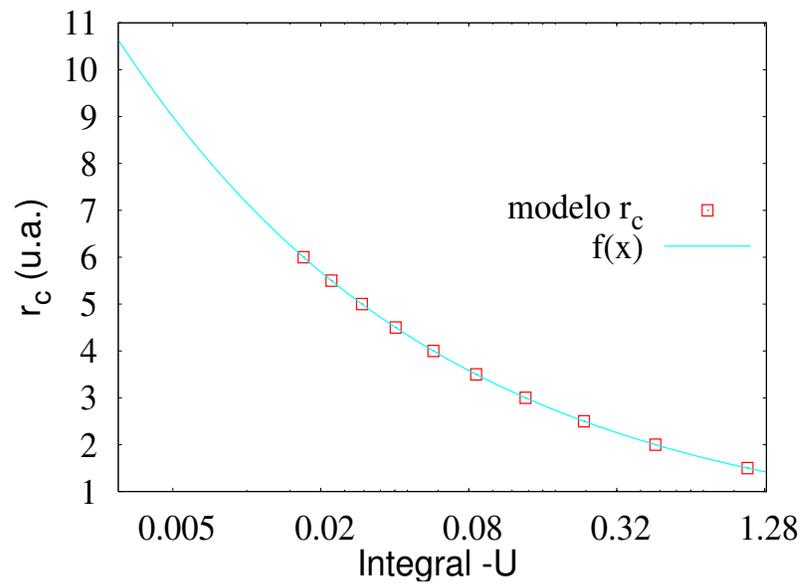


Figura 3.20: Gráfico do raio r_c pela integral da energia $-U$.

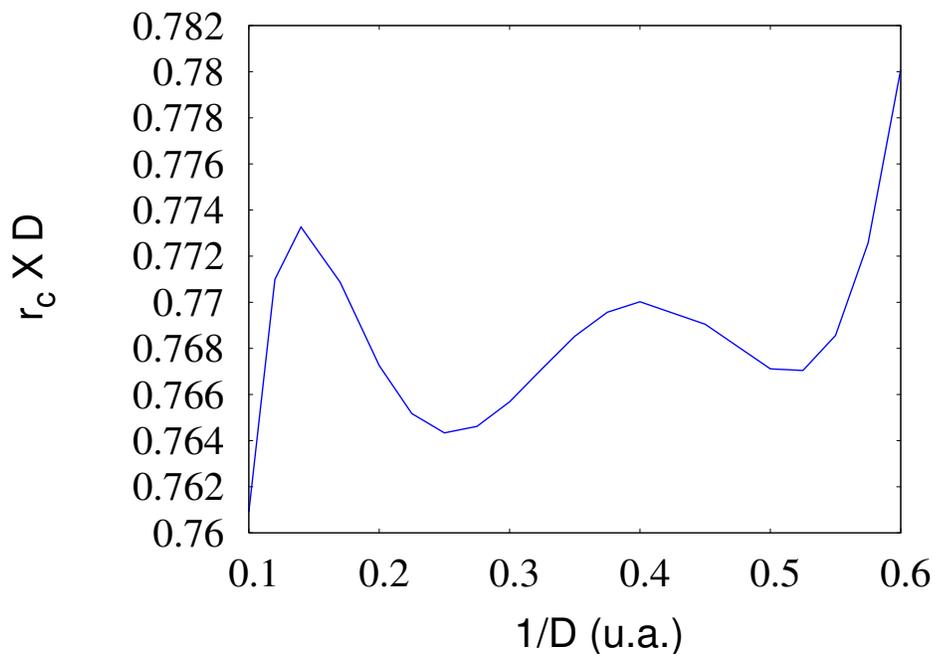


Figura 3.21: Produto de $r_c * D$ pelo inverso de D .

Capítulo 4

Resultados para o Metano

Nesse capítulo vamos apresentar os resultados obtidos para o metano, tanto para o cálculo estático-troca quanto para os cálculos com a inclusão da polarização. Vamos comparar os resultados do método multicanal de Schwinger com pseudopotencial e *all electron* (AE). Vamos apresentar os detalhes computacionais utilizados nos cálculos, assim como a análise dos resultados apresentados.

O metano é um importante constituinte da atmosfera de outros planetas e um dos elementos que mais alteram a atmosfera terrestre, sendo muito relevante seu estudo na astrofísica molecular. Tem interesse também em plasmas de processamento, principalmente em processos de deposição. Por ser uma molécula esférica e pequena, existem muitos dados experimentais e teóricos na literatura.

O metano é um hidrocarboneto que pertence ao grupo de simetria T_d , sendo

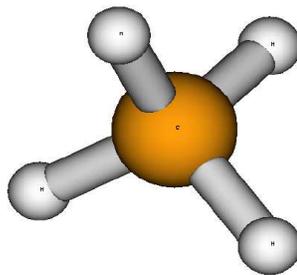


Figura 4.1: Esquema geométrico da molécula de CH_4 .

que a distância entre o carbono e um átomo de hidrogênio é $2,05 a_0$. A seção de choque integral apresenta um mínimo de Ramsauer-Townsend em torno de $0,45 \text{ eV}$ e uma ressonância de forma em torno de $7,5 \text{ eV}$. Na literatura existem muitos trabalhos

experimentais [56, 58, 60–62] e teóricos [26, 33, 36] sobre o metano, com vários dados sobre seção de choque de espalhamento. Em trabalhos anteriores com o SMC [26, 42] foram feitos cálculos incluindo os efeitos de polarização na seção de choque de espalhamento para o metano utilizando excitações virtuais simples do alvo molecular (via canais fechados).

4.1 Resultados

Nessa seção apresentamos os resultados para a seção de choque de espalhamento para o metano. Na primeira parte mostramos os detalhes computacionais, depois apresentamos os resultados na aproximação estático-troca (ou SE, de *static-exchange*), tanto para o cálculo com pseudopotencial como para o cálculo AE. Utilizamos seis bases para esses cálculos.

Para os cálculos com polarização, primeiro fizemos um estudo de convergência de bases para o pseudopotencial, para escolher qual das bases utilizadas apresentava o melhor resultado. Com um potencial de polarização fixo, variamos a base.

Com a base escolhida, nosso objetivo foi encontrar o raio de corte que apresentasse o melhor conjunto de resultados (posição do mínimo de Ramsauer-Townsend e da ressonância de forma) para o cálculo com pseudopotencial. Para o cálculo AE, escolhemos a base $6s5p3d$ por apresentar os melhores resultados.

4.1.1 Detalhes computacionais

Tabela 4.1: Funções gaussianas cartesianas para o átomo de hidrogênio.

tipo	expoente	coeficiente
4s	13.3615	0.130844
	2.0133	0.921539
	0.4538	1
	0.1233	1
	0.03	1
1p (pseudo)	0.75	1
1p (<i>all electron</i>)	1	1

Na figura 4.1 mostramos a estrutura do metano que pertence ao grupo de simetria T_d [63]. Essa figura foi gerada através do cálculo da geometria de equilíbrio usando os pacotes GAMESS (*General Atomic and Molecular Eletronic Structure System*) [64],

que é um programa para determinar a estrutura eletrônica molecular, e Molden (*Molecular Density*) [65], que é um programa gráfico, o qual processa a estrutura eletrônica (saída do GAMESS) e molecular gerando as estruturas.

O estado fundamental do metano é calculado através da aproximação de

Tabela 4.2: Expoente das gaussianas cartesianas para o átomo de carbono com pseudopotencial.

<i>base1</i>	<i>expoente</i>	<i>base2</i>	<i>expoente</i>	<i>base3</i>	<i>expoente</i>
<i>7s</i>	6.478172	<i>6s</i>	12.49408	<i>5s</i>	2.648201
	3.176489		2.470291		0.578047
	0.757806		0.614027		0.176324
	0.324699		0.184029		0.034012
	0.126313		0.036799		0.013014
	0.030553		0.013682		
	0.009427				
<i>8p</i>	5.506796	<i>5p</i>	5.228869	<i>4p</i>	3.823468
	1.796790		1.592058		0.835457
	0.651777		0.568612		0.193432
	0.240414		0.210326		0.042745
	0.086821		0.072250		
	0.026440				
	0.007507				
0.002151					
<i>3d</i>	0.831084	<i>3d</i>	0.831084	<i>2d</i>	0.662246
	0.229204		0.229204		0.171029
	0.075095		0.075095		

Hartree-Fock na geometria de equilíbrio. As bases utilizadas foram geradas de acordo com a referência [66]. Na tabela 4.2 mostramos as bases para o carbono com pseudopotencial, definidas por $7s8p3d$, $6s5p3d$ e $5s4p2d$, os coeficientes são todos iguais a 1. As três bases utilizadas possuem expoentes diferentes, a base $7s8p3d$ é a mais difusa, pois possui os menores expoentes, sendo as outras duas com menos expoentes difusos em s e p . Na tabela 4.3 mostramos as bases utilizadas para o carbono no cálculo AE, $5s4p3d$, $7s4p3d$ e $6s5p3d$, onde para o cálculo AE precisamos de expoentes maiores para descrever as gaussianas cartesianas. As bases AE são equivalentes em s e d , mas em p $6s5p3d$ possui coeficientes mais difusos. Na tabela 4.1 mostramos a base utilizada para o hidrogênio. Na tabela mostramos os expoentes e os coeficientes das gaussianas para a base com cálculos AE e com pseudopotencial. O expoente das tabelas corresponde ao α da equação das gaussianas, e as duas primeiras gaussianas para a função $4s$ do

hidrogênio são contraídas [45]. Também usamos funções contraídas para as gaussianas do carbono no cálculo AE. A escolha da base é de grande importância devido a convergência dos resultados de espalhamento.

Utilizamos 6 conjuntos de bases gaussianas para os cálculos, mas os apre-

Tabela 4.3: Expoente das gaussianas cartesianas para o átomo de carbono na aproximação *all electron*.

<i>expoente</i>	<i>coeficiente</i>	<i>expoente</i>	<i>coeficiente</i>	<i>expoente</i>	<i>coeficiente</i>
<i>5s</i>		<i>7s</i>		<i>6s</i>	
4563.240	0.001967	4232.61	0.006228	4232.61	0.006228
682.0240	0.015231	634.882	0.047676	634.882	0.047676
154.9730	0.076127	146.097	0.231439	146.097	0.231439
44.45530	0.260801	42.4974	0.789108	42.4974	0.789108
13.02900	0.616462	14.1892	0.791751	14.1892	0.791751
1.827730	0.221006	1.9666	0.321870	1.9666	0.321870
20.96420	0.114660	5.14773	1	5.1477	1
4.803310	0.919999	0.4962	1	0.4962	1
1.459330	-0.003031	0.1533	1	0.1533	1
0.483456	1	0.046	1	0.06132	1
0.145585	1	0.023	1		
0.043800	1				
<i>4p</i>		<i>4p</i>		<i>5p</i>	
20.9642	0.040249	18.1557	0.039196	18.1557	0.039196
4.80331	0.237594	3.9864	0.244144	3.9864	0.244144
1.45933	0.815854	1.1429	0.816775	1.1429	0.816775
0.483456	1	0.3594	1	0.3594	1
0.145585	1	0.1146	1	0.1146	1
0.0438	1	0.046	1	0.04584	1
				0.020	1
<i>3d</i>		<i>3d</i>		<i>3d</i>	
2.504	1	3.2	1	1.5	1
0.626	1	0.8	1	0.75	1
0.1565	1	0.2	1	0.3	1

sentados para o cálculo com pseudopotencial foi o $6s5p3d$, que gerou 60 funções de espalhamento e 4 orbitais ocupados (o metano tem 8 elétrons nos orbitais de valência com o pseudopotencial). Foram excluídos nos cálculos os orbitais com combinação de funções do tipo d , representados por $(x^2 + y^2 + z^2)e^{-\alpha r^2}$, que geram dependência linear com as funções do tipo s , podendo gerar picos espúrios na seção de choque. O conjunto

de base para o cálculo AE utilizado foi $6s5p3d$, gerando 58 funções de espalhamento e 5 orbitais ocupados (sem pseudopotencial, temos nos cálculos todos os elétrons de valência, que são 10). Os cálculos foram feitos na simetria C_{2v} , mas mostraremos a decomposição por simetria do grupo T_d do metano, que possui as simetrias A_1 , E (duas vezes degenerada) e T_2 (três vezes degenerada) que mais contribuem para o espalhamento.

A decomposição de ondas parciais para o cálculo das amplitudes de espalhamento elásticas foram truncadas em $\ell=10$. Para os testes de convergência da função de Green utilizamos quadraturas radial e angular (θ, ϕ) em 14 pontos e 18 pontos. O metano não possui momento de dipolo permanente, não sendo necessária a inclusão do efeito do dipolo. A inclusão dos efeitos de polarização foi feito através do potencial modelo, do ajuste com 8 gaussianas, que foram somadas ao pseudopotencial. Os resultados apresentados serão para vários valores do raio de corte. A base para o hidrogênio foi a mesma em todos os cálculos, só variamos a base para o átomo de carbono.

4.1.2 Seção de choque estático-troca

Nessa seção comparamos as seções de choque na aproximação estático-troca para o metano. Como estamos fazendo um estudo para convergência de bases, calculamos a seção de choque com todas elas. Os resultados obtidos foram iguais para todas as bases, então de forma aleatória escolhemos duas bases (uma com pseudopotencial e outra *all electron*) para apresentarmos os resultados aqui.

Na figura 4.2 mostramos uma comparação da seção de choque na aproximação estático-troca para as duas bases, com pseudopotencial e AE. Vemos que os resultados são idênticos, como o esperado. Mostramos assim que as bases, apesar de um pouco diferentes, apresentam o mesmo resultado para os cálculos. A base com pseudopotencial escolhida (base1) apresenta um pico espúrio para energias abaixo de 0,6 eV.

Na figura 4.3 mostramos a decomposição por simetria para o metano. Mostramos que a ressonância está na simetria T_2 , que é 3 vezes degenerada, a simetria E é duas vezes degenerada. Na simetria A_1 não vemos o mínimo de Ramsauer-Townsend pois estamos apresentando o resultado estático-troca.

Segundo a referência [36] a simetria A_1 contém contribuições de $\ell=0,3,4,6$ e 7, sendo que a predominância do espalhamento é da onda s . Para a simetria T_2 , as ondas parciais que contribuem são $\ell=1,2,3,4$ e 5, onde a ressonância possui $\ell = 2$, e para baixas energias, a predominância é de $\ell = 1$. Para a simetria E a onda parcial que mais contribui é $\ell = 2$.

Apesar do ℓ não ser um bom número quântico, vamos analisar o elétron que entra como uma onda plana (\mathbf{k}_i) e sai com $\ell = 0$, $\ell = 1$ e $\ell = 2$. Na figura 4.4 apresentamos a contribuição de cada ℓ da seção de choque parcial. Como já comentado,

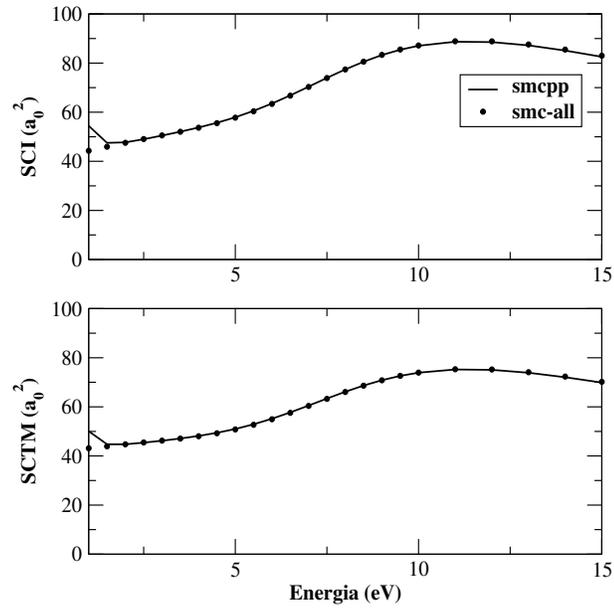


Figura 4.2: Comparamos os cálculos estáticos com a base pseudopotencial e AE. Na parte (a) mostramos a seção de choque integral e na parte (b) a seção de choque de transferência de momento.

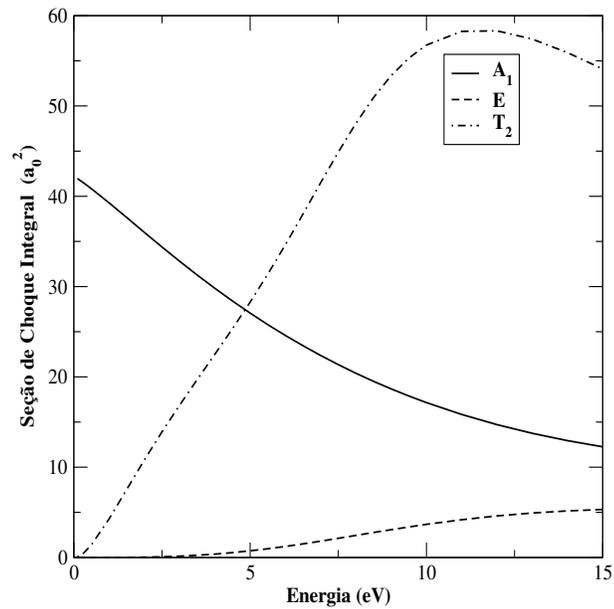


Figura 4.3: Decomposição por simetria da seção de choque integral elástica. Simetria A_1 (linha cheia), simetria E (linha tracejada) e simetria T_2 (linha traço-ponto).

a curva para $\ell = 0$ é muito semelhante a curva da simetria A_1 , que possui a maior contribuição desse valor de momento angular. A ressonância de forma está relacionada a $\ell = 2$, e aparece em 11 eV.

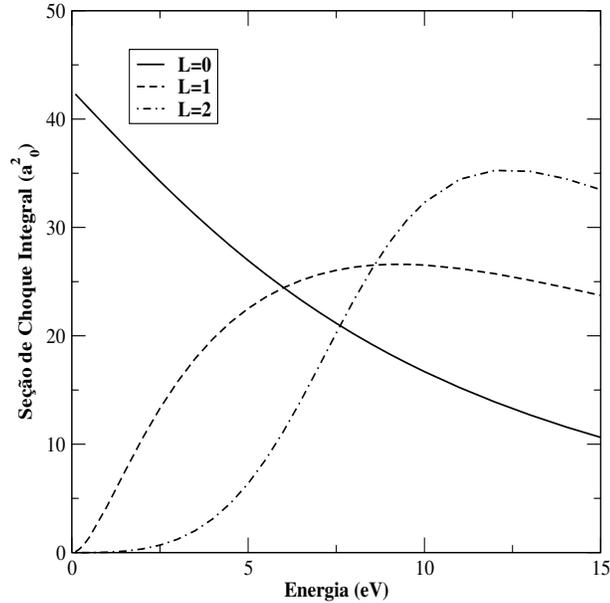


Figura 4.4: Seção de choque parcial por contribuição de momento angular. Para $\ell = 0$ (linha cheia), $\ell = 1$ (linha tracejada) e $\ell = 2$ (linha traço-ponto).

4.1.3 Seção de choque com polarização

Como foi comentado na seção anterior, para o cálculo estático-troca, todas as bases escolhidas apresentaram o mesmo resultado. Com a inclusão do potencial de polarização, estamos somando mais expoentes de gaussianas com o pseudopotencial, então devemos averiguar se o resultado obtido também será o mesmo.

Na figura 4.5 mostramos a seção de choque integral com polarização, utilizando as três bases para pseudopotencial descritas, com o mesmo potencial de polarização. Verificamos que a base1 (que é a mais difusa) está um pouco deslocada das outras duas para as energias maiores, mas para baixa energia, a base3 está muito acima dos dados experimentais. A base2 apresenta uma boa descrição para baixa energia e a base1 não apresenta um bom resultado.

Na figura 4.6 comparamos a seção de choque integral com o mesmo potencial de polarização para a base3. Aumentamos o número de funções de espalhamento nas contas, colocando mais funções difusas na base. Verificamos que ocorreu uma leve

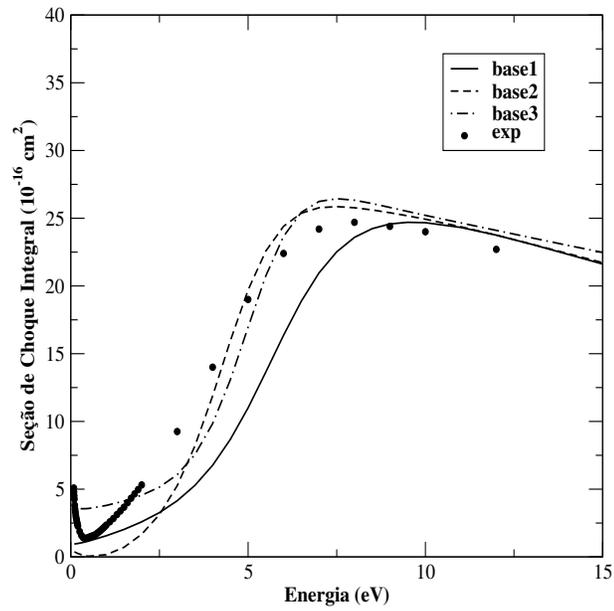


Figura 4.5: Comparação da seção de choque integral para as três bases diferentes com o mesmo potencial de polarização com os dados experimentais [56].

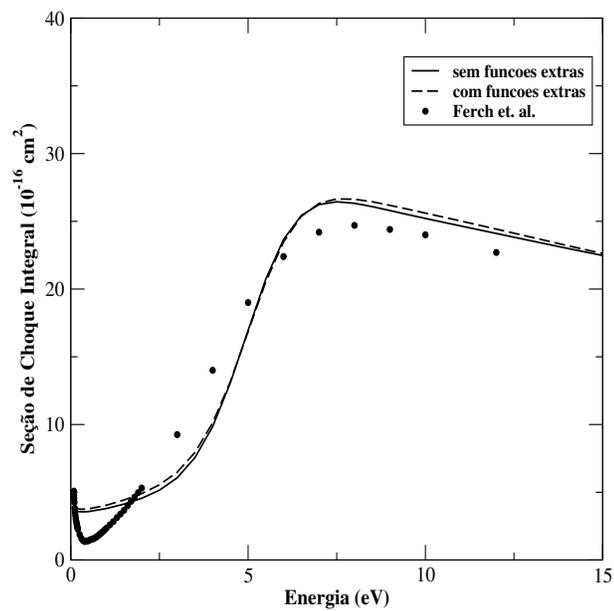


Figura 4.6: Comparação da seção de choque integral para a base3 com mais funções de espalhamento com os dados experimentais [56].

mudança em algumas energias, mas mesmo assim essa base não descreve muito bem a região do mínimo, não sendo uma boa escolha.

Como a base1 é mais difusa que a base2, colocamos mais funções de espalha-

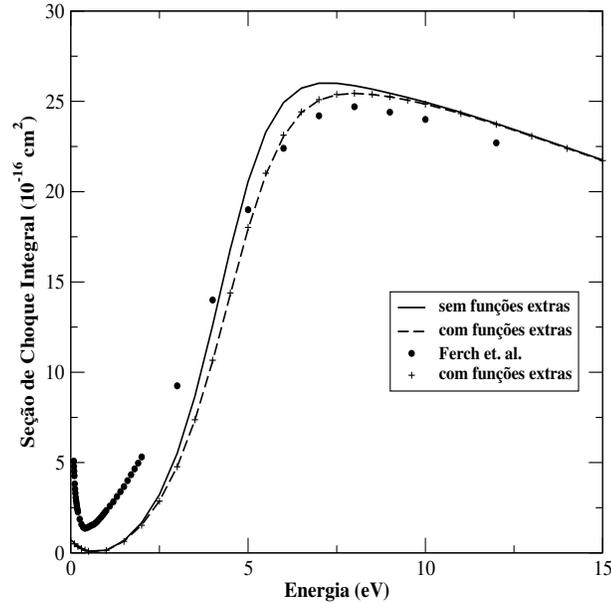


Figura 4.7: Comparação da seção de choque integral para a base2 com mais funções de espalhamento com os dados experimentais [56].

mento nos cálculos de espalhamento para a base2, utilizando coeficientes mais difusos em s (0,005; 0,0025; 0,00125) e p (0,036; 0,018; 0,009). Verificamos os resultados na figura 4.7. Fomos colocando os coeficientes aos poucos, e assim que chegamos aos coeficientes mais difusos e equivalentes a base1 (curva com estrelas), verificamos uma convergência entre as curvas. Vemos uma leve mudança entre 5 e 10 eV comparando a curva sem função extra de espalhamento com as curvas incluindo funções extras. Na região do mínimo não há mudança na seção de choque.

Na figura 4.8 mostramos uma comparação da seção de choque integral com polarização para três bases para cálculo com pseudopotencial diferentes. Para a base3 utilizamos o $r_c = 3,99$ u.a., que foi o resultado apresentado anteriormente. Para a base1 o raio foi de 3,85 u.a. e para a base2 foi de 4,01 u.a. Para energias acima de 4 eV, os resultados obtidos foram muito semelhantes, e para energias abaixo a base2, ficou com um mínimo muito largo e muito acima do experimental, e a base1 ficou com um mínimo em um valor muito baixo de energia. Esses resultados mostram que o valor do raio de corte tem uma pequena dependência com a base escolhida. A base3 possui coeficientes difusos, e gerou picos espúrios na seção de choque estático-troca, mas verificamos que com essa base, a região do mínimo não é muito bem descrita, sendo que ele não aparece. O melhor resultado encontrado foi com a base3, que será utilizada em

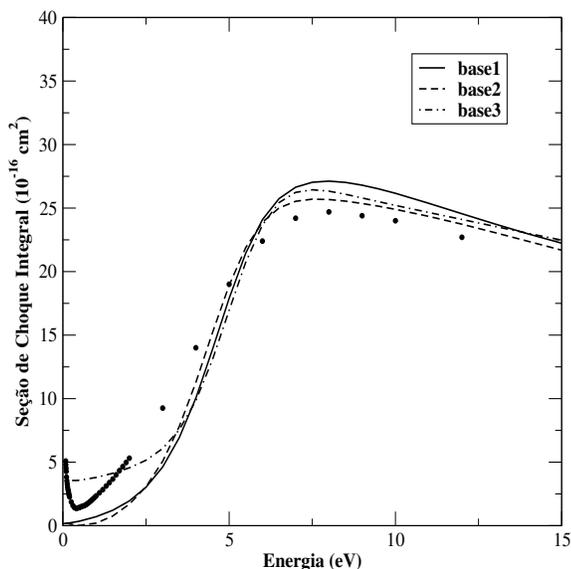


Figura 4.8: Comparação da seção de choque integral para as três bases utilizadas com os dados experimentais [56].

todos os cálculos.

Com a base escolhida nosso objetivo foi determinar o raio de corte para o metano. Primeiro utilizamos um valor escolhido da literatura [39] para o mesmo potencial de polarização, $r_c=1,175$ u.a. Na figura 4.9 mostramos a seção de choque integral e verificamos que para esse raio o resultado obtido foi ruim. Escolhemos $r_c=2,15$ u.a. obtendo outro resultado que não é equivalente ao resultado experimental. Escolhemos um valor um pouco maior, $r_c=3$ u.a. e encontramos uma curva mais próxima do dado experimental. Aumentamos um pouco o valor do raio, utilizando $r_c=4$ u.a. que apresentou uma curva bem próxima ao resultado experimental. O próximo passo seria determinar a posição do mínimo e da ressonância de forma.

Na figura 4.10 apresentamos a seção de choque integral com vários valores do raio de corte, onde tentamos determinar a posição da ressonância de forma. Segundo os dados experimentais a ressonância se encontra em 7,5 eV. O raio que apresenta esse valor é de 4,0 u.a. À medida que aumentamos o raio de corte, a ressonância se desloca para energias maiores. Diminuindo o valor do raio, a ressonância se desloca na direção contrária, indo para energias menores.

O próximo passo foi posicionar o mínimo de Ramsauer-Townsend na energia correta. No gráfico 4.11 mostramos a posição do mínimo para vários valores do raio de corte. O melhor resultado para o mínimo foi para o raio de 4,02 u.a. que posiciona em 0,5 eV. Para os outros raios temos uma pequena variação na posição, a medida que

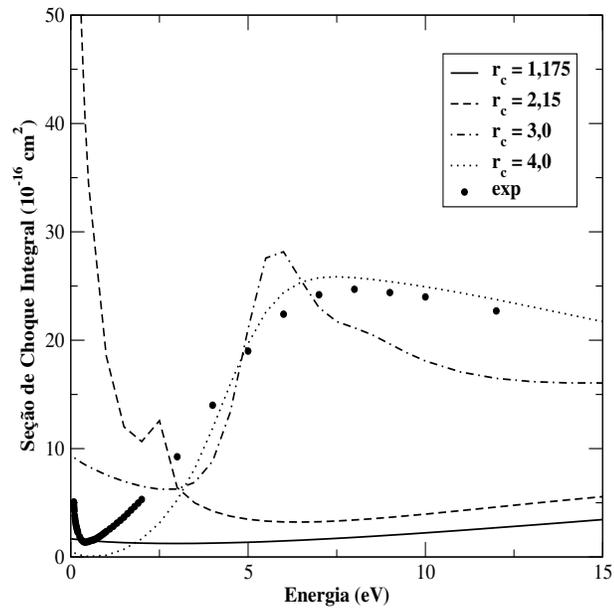


Figura 4.9: Seção de choque integral com polarização para os valores de $r_c=1,175$ u.a.(linha cheia), $r_c=2,15$ u.a. (linha tracejada), $r_c=3,0$ u.a.(linha traço-ponto), $r_c=4,0$ u.a (linha pontilhada) e dados experimentais (círculos) [56].

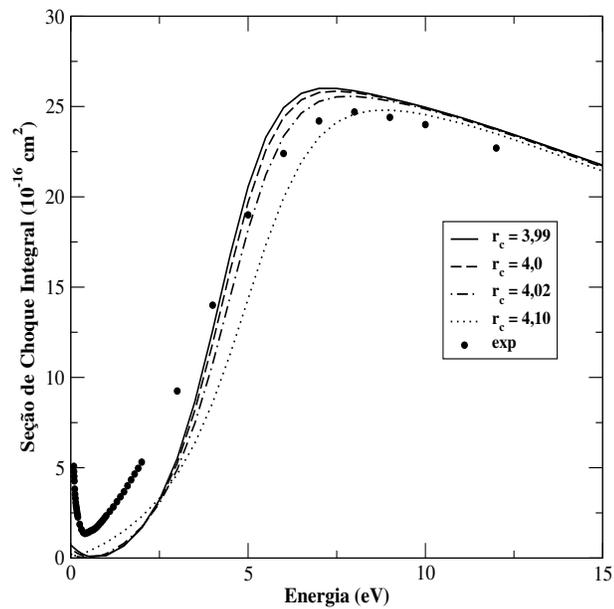


Figura 4.10: Seção de choque integral com polarização para os valores de $r_c=3,99$ u.a.(linha cheia), $r_c=4,0$ u.a. (linha tracejada), $r_c=4,02$ u.a.(linha traço-ponto), $r_c=4,1$ u.a (linha pontilhada) e dados experimentais (círculos) [56].

Tabela 4.4: Tabela com os valores de r_c e os valores para a energia (eV) para a posição do mínimo e da ressonância.

	<i>pseudopotencial</i>			<i>all electron</i>	
r_c (u.a.)	mínimo	ressonância	r_c (u.a.)	mínimo	ressonância
3,90	1,5	5,0	3,87	1,0	6,0
3,93	1,0	5,5	3,90	0,6	6,5
3,95	1,0	6,5	3,91	0,5	7,0
3,97	0,7	7,0	3,92	0,4	7,3
3,99	0,6	7,5	3,93	0,3	7,5
4,02	0,5	8,5	3,95	-	8,0
4,10	-	9,0			

aumentamos o raio, o mínimo se desloca para energias mais altas.

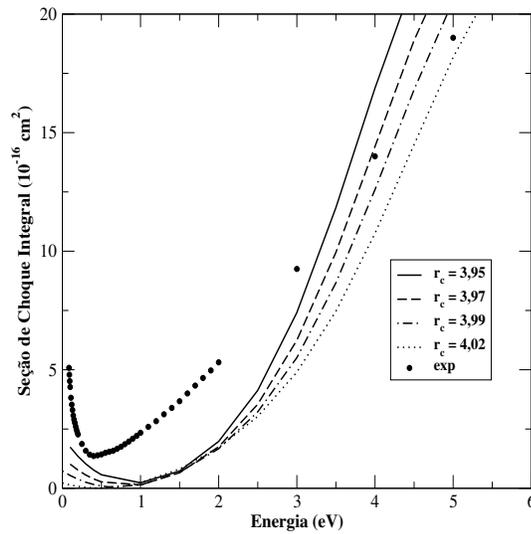


Figura 4.11: Seção de choque integral com polarização para os valores de $r_c=3,95$ u.a. (linha cheia), $r_c=3,97$ u.a. (linha tracejada), $r_c=3,99$ u.a. (linha traço-ponto), $r_c=4,02$ u.a. (linha pontilhada) e dados experimentais (círculos) [56].

Na tabela 4.4 mostramos a posição da ressonância de forma e do mínimo de Ramsauer-Townsend para vários valores do raio de corte, para os cálculos com pseudopotencial e AE. A posição experimental do mínimo é em 0,45 eV, a energia mais próxima para o cálculo com pseudopotencial foi 0,5 eV, em que o raio é de 4,02 u.a. Esse raio posiciona a ressonância de forma em 8,5 eV, sendo que o valor experimental é 7,5 eV, que é o raio de 3,99 u.a. Para o cálculo AE o raio de 3,93 u.a. dá uma

posição de 7,5 eV, mas uma posição de 0,3 eV para o mínimo. Verificamos uma grande sensibilidade da seção de choque em relação a variação do raio de corte. Pelos dados da tabela, variamos o raio de corte 0,2 u.a. e obtivemos mudanças na posição do mínimo de Ramsauer-Townsend e da ressonância de forma. De acordo com os valores obtidos, o valor do raio de corte para posicionar a ressonância de forma foi diferente do raio para posicionar o mínimo comparando com os dados experimentais.

Para fazer os cálculos AE, utilizamos raios de corte perto do valor de 4,0 u.a.

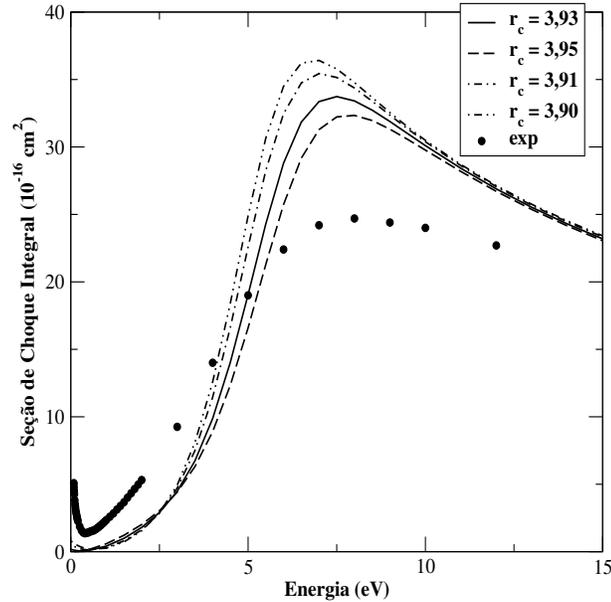


Figura 4.12: Seção de choque integral com polarização para o cálculo AE para vários valores de $r_c=3,93$ (linha cheia), $r_c=3,95$ u.a. (linha tracejada), $r_c=3,91$ u.a. (linha traço-ponto), $r_c=3,90$ u.a. (linha traço-ponto-ponto) e dados experimentais (círculos) [56].

Na figura 4.12 mostramos a seção de choque integral com polarização para o cálculo AE, para valores de $r_c= 3,90; 3,91; 3,93$ e $3,95$ u.a. Comparamos nossos resultados com os dados experimentais [56]. Como já discutido, tentamos também posicionar o mínimo de Ramsauer-Townsend e a ressonância. O raio de 3,93 u.a. mostra a melhor posição da ressonância, em 7,5 eV, mas com o mínimo em 0,3 eV. O raio de 3,91 u.a. mostra o mínimo em 0,5 eV e a ressonância em 7,0 eV. A grande diferença do cálculo com pseudopotencial para o cálculo AE, foi a intensidade da seção de choque na região da ressonância.

Na figura 4.13 mostramos uma comparação da seção de choque integral com polarização para os cálculos com pseudopotencial ($r_c=3,99$ u.a.) e AE ($r_c=3,91$ u.a.). Escolhemos o raio de corte 3,99 u.a. para o cálculo com pseudopotencial pois apresentava a ressonância na posição certa (7,5 eV) e o mínimo um pouco para a direita

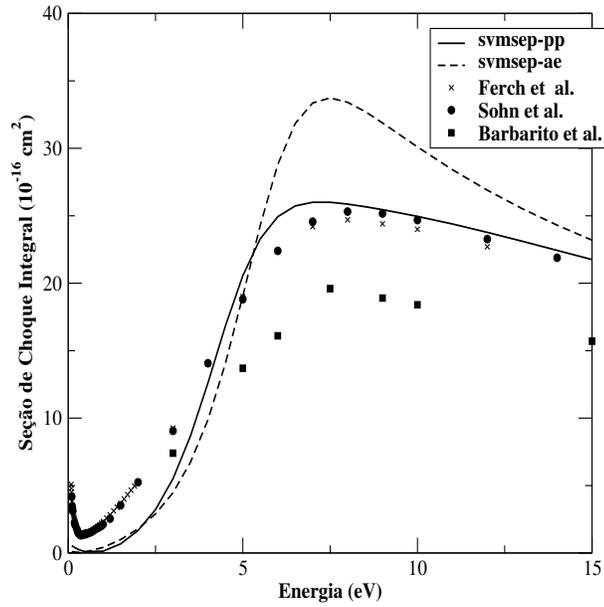


Figura 4.13: Comparação da seção de choque integral com polarização para cálculo com pseudopotencial (linha cheia) e cálculo AE (linha tracejada), dados experimentais de Ferch *et al.* [56], Sohn *et al.* [58] e Barbarito *et al.* [61].

(0,6 eV). Para o cálculo AE escolhemos 3,91 u.a. pois apresentava a ressonância só um pouco deslocada (7,0 eV) e o mínimo bem perto da sua posição experimental (0,5 eV). Vemos que para altas energias, a curva do cálculo AE possui uma seção de choque com maior intensidade, mas a ressonância de forma está na mesma posição. Para baixas energias, vemos uma boa concordância entre os dois cálculos.

Na figura 4.14 mostramos com mais evidência a região do mínimo de Ramsauer-Townsend. Como verificamos que para energias abaixo de 2 eV nossa curva ficou meio distante dos dados experimentais, comparamos também nosso resultado com o cálculo do SMC incluindo polarização via *ab-initio*. Verificamos nosso mínimo está mais largo que os outros resultados, mas que a intensidade está parecida com o cálculo *ab-initio*. Verificamos que os dados experimentais de Barbarito *et al.* também estão abaixo dos outros dados experimentais. Verificamos que a maior diferença está na largura, o que também foi verificado por A. Jain [40], que utilizou o mesmo potencial de polarização e obteve um mínimo mais largo para energias menores que 1 eV.

Na figura 4.15 mostramos a mesma comparação, agora para a seção de choque de transferência de momento. Verificamos que até 5 eV as curvas são semelhantes e que a diferença até mais ou menos 14 eV está na intensidade da curva. Como esperado, à medida que temos uma energia maior, as curvas convergem para um mesmo ponto. Notamos uma grande diferença entre o cálculo com pseudopotencial e AE, principalmente na região da ressonância. Verificamos também, que para o cálculo AE, a região

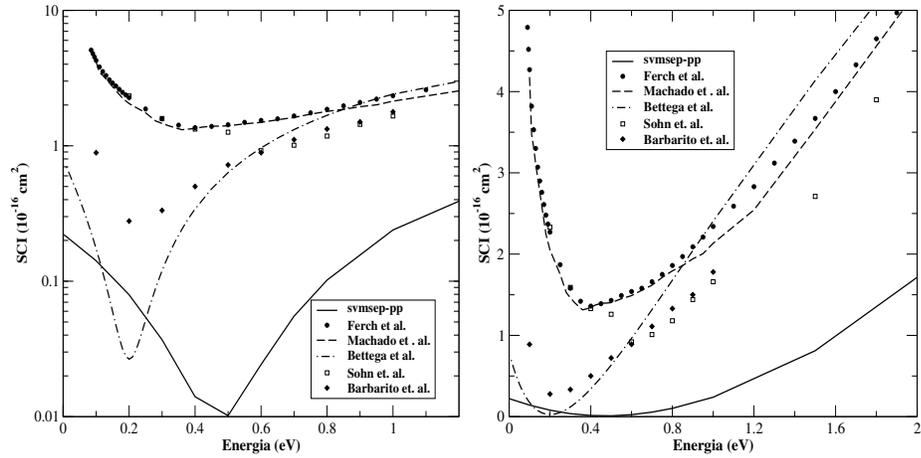


Figura 4.14: Seção de choque integral com polarização (linha cheia), dados teóricos com potencial modelo [33] (linha tracejada), dados teóricos SMC *ab-initio* [26] (linha traço-ponto) e dados experimentais das referências [56, 60, 61].

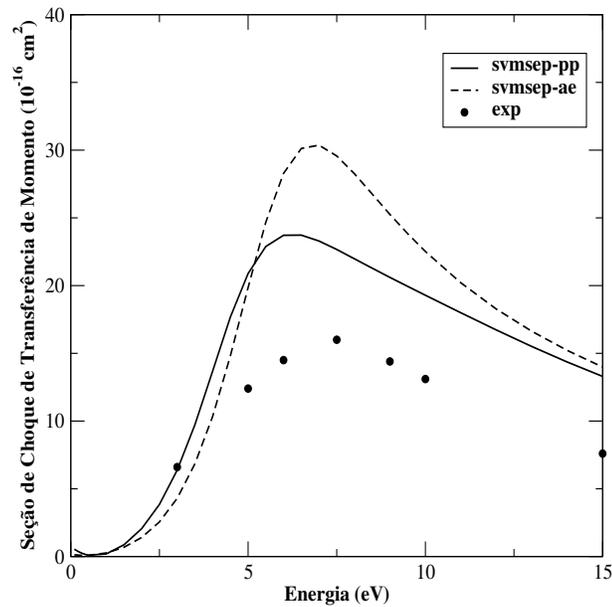


Figura 4.15: Comparação da seção de choque de transferência de momento com polarização para o cálculo com pseudopotencial (linha cheia) e AE (linha tracejada), dados experimentais das referências [60].

do mínimo de Ramsauer-Townsend não está muito bem definida. Essa diferença pode estar relacionada a base escolhida.

Na figura 4.16 mostramos uma comparação de seção de choque integral para

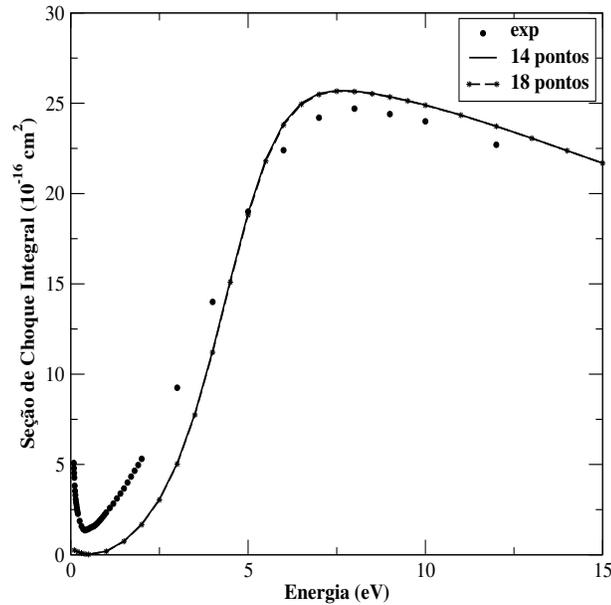


Figura 4.16: Comparação da seção de choque com pseudopotencial para duas quadraturas diferentes.

duas quadraturas diferentes para o melhor valor de r_c . Verificamos que aumentando de 14 pontos para 18 pontos na quadratura angular, não ocorrem mudanças na seção de choque.

Na figura 4.17 apresentamos a soma das autofases para a simetria A_1 com base pseudopotencial. Vemos que a curva apresenta uma parte positiva e outra negativa, e que passa por zero em 0,7, sendo essa a posição do mínimo de Ramsauer-Townsend. A curva mostra a existência do mínimo e concorda com resultados já existentes na literatura.

Na figura 4.18 apresentamos a comparação do nosso cálculo da simetria A_1 com os cálculos feitos na referência [36]. Vemos uma boa concordância entre os resultados. A diferença maior está na largura do mínimo de Ramsauer-Townsend, que já foi comentado, sendo que não vemos um grande intensidade para energias bem pequenas. A estrutura das duas curvas é semelhante.

Na figura 4.19 mostramos a comparação entre as outras duas simetrias, E e T_2 . Vemos que para a simetria E as curvas são iguais, e que para a simetria T_2 a ressonância de forma está na mesma energia. Nossa diferença está na intensidade e na forma para energias abaixo de 2,5 eV. Nosso cálculo não apresenta a estrutura existente na outra curva abaixo de 2 eV. Essa diferença faz com que nessa região nossa curva

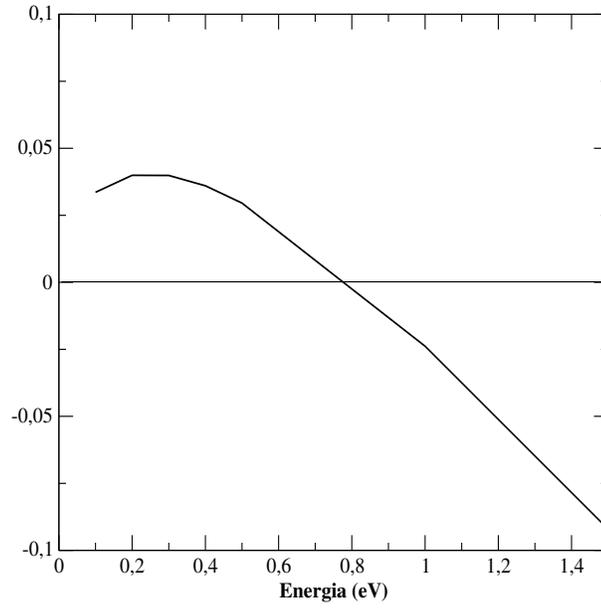


Figura 4.17: Soma das autofases para a simetria A_1 .

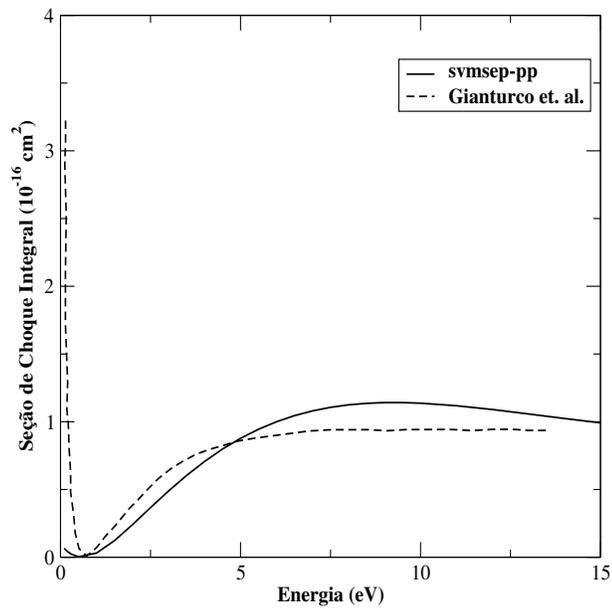


Figura 4.18: Comparação da decomposição por simetria da A_1 dos nossos cálculos com os resultados de Gianturco *et al.* [36].

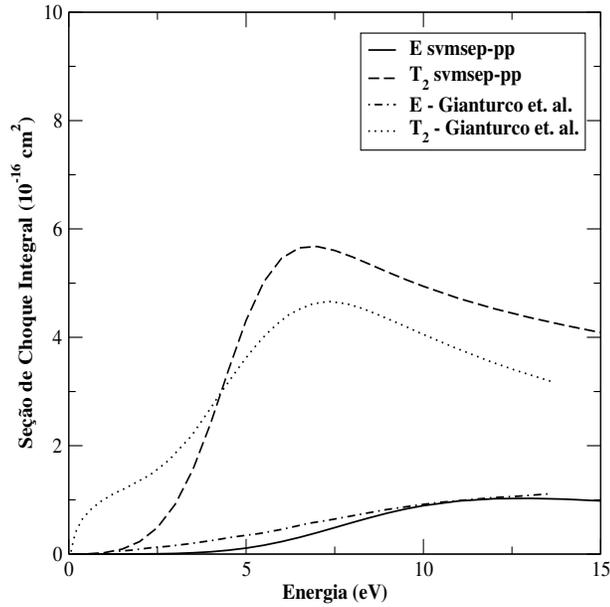


Figura 4.19: Comparação da decomposição por simetria dos nossos cálculos com os resultados da referência [36].

esteja muito abaixo da experimental. Podemos imaginar que algum acoplamento de ondas parciais não ocorreu em nossos cálculos, não gerando essa estrutura.

Na figura 4.20 apresentamos a seção de choque estático-troca e com polarização para a componente $\ell = 0$ do momento angular. Como já foi comentado, essa componente possui o mínimo de Ramsauer-Townsend na seção de choque, o que pode ser notado, e para energias maiores, as curvas vão ficando iguais, pois os efeitos de polarização deixam de ser importantes para altas energias.

Na figura 4.21 apresentamos os resultados da seção de choque diferencial para as energias de 1, 2, 3 e 4 eV. Comparamos os resultados dos cálculos com pseudopotencial e AE com os dados experimentais [58]. Verificamos que o cálculo com pseudopotencial para 1 e 2 eV apresenta a mesma forma, mas a intensidade está muito abaixo do dado experimental. Para 3 e 4 eV verificamos uma melhora na concordância, sendo que nossos resultados apresentam as estruturas dos dados experimentais. Verificamos uma diferença entre os cálculos com pseudopotencial e AE para essas energias que não era esperado. Essa diferença pode estar relacionada ao comportamento das gaussianas, que descrevem o potencial de polarização, Para o cálculo AE verificamos uma boa concordância na região da ressonância e para energias abaixo de 3 eV, a seção de choque está acima da experimental, não aparecendo o mínimo de Ramsauer-Townsend.

Na figura 4.22 apresentamos a seção de choque diferencial para as energias de 1, 3, 5 e 7,5 eV. Verificamos que para as energias baixas, nossos resultados estão

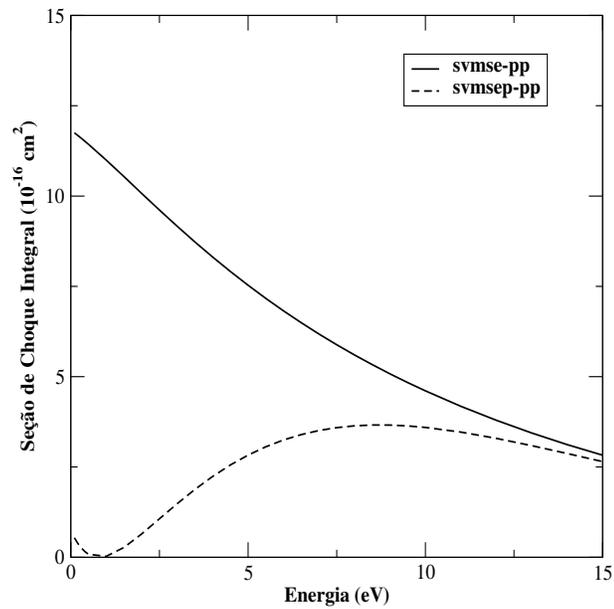


Figura 4.20: Comparação da seção de choque para a componente $\ell = 0$ da decomposição de momento angular na aproximação estático-troca e na aproximação estático-troca mais polarização.

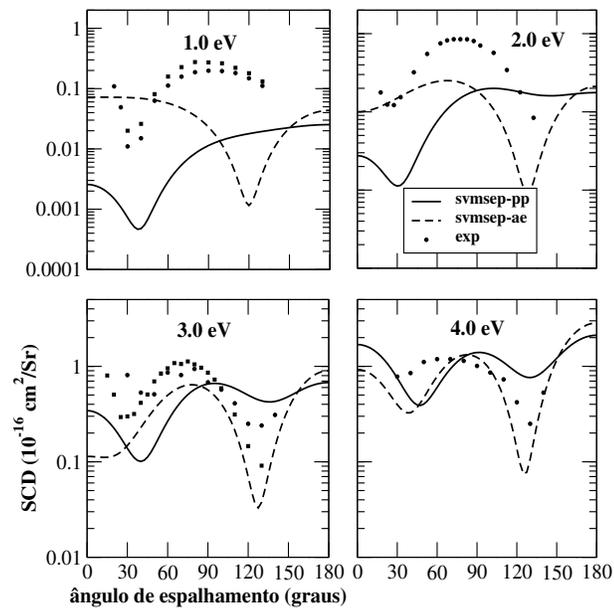


Figura 4.21: Seção de choque diferencial para o metano para as energias de 1, 2, 3 e 4 eV. Para cálculo com pseudopotencial (linha cheia), cálculo AE (linha tracejada) e dados experimentais (círculos) [58].

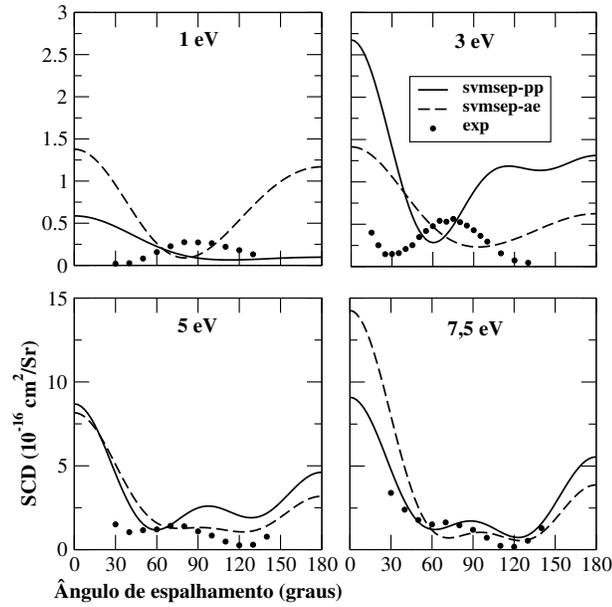


Figura 4.22: Seção de choque diferencial com polarização utilizando o raio de corte calculado para as energias de 1, 3, 5 e 7,5 eV.

muito diferentes dos dados experimentais. Para a energia de 5 eV verificamos uma melhora na concordância, mas ainda há uma diferença na intensidade. Para 7,5 eV os resultados estão mais próximos do experimental.

O fato mais interessante é que obtivemos um raio muito próximo do melhor resultado obtido para o cálculo com pseudopotencial, que foi de 3,99 u.a. Comprovando que achamos um resultado de maneira *ab-initio*, calculando o raio de corte. A diferença entre o raio calculado com o raio que deu o melhor resultado foi de 3%. Para o AE a diferença entre o raio calculado e o melhor resultado também foi de 3%. Essa diferença é pequena, com isso temos uma grande sensibilidade do raio de corte escolhido, como já foi verificado na determinação da posição do mínimo de Ramsauer-Townsend e da ressonância de forma. Uma pequena variação no raio, pode mudar a curva de seção de choque.

Capítulo 5

Resultados para as Moléculas de XH_4 ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ e Pb), CF_4 e SiF_4

Nesse capítulo vamos apresentar algumas aplicações realizadas com o potencial modelo de polarização, usando o raio de corte calculado através do parâmetro D , de forma *ab-initio*. O interesse em seções de choque de espalhamento de elétrons por moléculas tetraédricas contendo silício e germânio, principalmente, é muito grande. Essas moléculas são utilizadas como plasmas de baixa temperatura, na fabricação de semicondutores e outros processos industriais. Na literatura encontramos vários dados experimentais e teóricos para o SiH_4 e GeH_4 [67–69], que mostram que essas moléculas possuem, assim como o metano, um mínimo de Ramsauer-Townsend em baixas energias, e uma ressonância de forma.

O SiF_4 é muito utilizado em processos de *etching*, deposição em camadas de silício na fabricação de dispositivos microeletrônicos e pilhas solares e em filmes finos de silício [70, 71]. Calculamos também a seção de choque para a molécula de CF_4 [72–75], que é considerado um gás com muitas aplicações tecnológicas, principalmente como plasma *etching* em semicondutores.

Essas duas moléculas possuem pseudopotencial em todos os átomos, por isso o interesse maior em calcular a seção de choque com a inclusão de polarização através de um potencial modelo. Como primeiro teste, colocamos o potencial de polarização no átomo central (carbono e silício) e fizemos os cálculos.

Nesse capítulo vamos apresentar alguns resultados da seção de choque integral, de transferência de momento e diferencial na aproximação estático-troca e estático troca mais polarização, utilizando o potencial modelo.

Tabela 5.1: Distância atômica (Å) e polarizabilidades (a_0^3) das moléculas.

molécula	distância atômica	polarizabilidade	r_c (u.a.)
SiH ₄	1,480	31,900	4,80 ± 0,02
GeH ₄	1,527	44,350	4,90 ± 0,02
PbH ₄	1,754	58,740	6,06 ± 0,02
SnH ₄	1,711	51,360	5,35 ± 0,02
SiF ₄	1,570	31,959	4,88 ± 0,01
CF ₄	1,32	25,90	5,45 ± 0,01

5.1 Moléculas de XH₄ (X=Si, Ge, Pb, Sn)

Nessa parte do capítulo vamos mostrar os resultados da seção de choque na aproximação estático-troca e estático-troca mais polarização, primeiro para as moléculas de XH₄ (X=Si, Ge, Pb e Sn). Essas moléculas pertencem ao mesmo grupo de simetria do metano, o T_d , e possuem o mesmo número de elétrons de valência, 8 elétrons. O número de funções de espalhamento geradas depende da base utilizada, para o SiH₄ foram utilizadas 57 funções de espalhamento e para as outras utilizamos 56 funções de espalhamento.

Na tabela 5.2 mostramos os conjuntos de gaussianas utilizadas nos cálculos,

Tabela 5.2: Expoentes das gaussianas cartesianas das moléculas calculadas.

tipo	Si	Ge	Sn	Pb	F
<i>s</i>	2.683331	2.429279	1.593439	3.394634	6.193838
	1.321474	1.000450	0.784579	0.825517	1.539907
	0.309926	0.542241	0.434812	0.526215	0.457997
	0.115275	0.148198	0.119889	0.158800	0.077101
	0.023236	0.019957	0.013993	0.046794	
	0.005734	0.005212	0.004644	0.013081	
<i>p</i>	0.344268	1.677720	2.592850	2.269577	10.54755
	0.123883	0.270291	0.822731	0.668937	2.312963
	0.045674	0.091598	0.211766	0.210801	0.394868
	0.012853	0.034666	0.062991	0.064993	0.060000
		0.011682	0.012170	0.015664	
<i>d</i>	1.800000	0.45112	1.296389	2.148486	0.677371
	0.600000	0.195662	0.183128	0.142802	
	0.200000	0.036696	0.068350	0.056799	

para o átomo de hidrogênio utilizamos a mesma base utilizada para o CH₄. Para essas

moléculas também deletamos as funções do tipo d que geram dependência linear. Os cálculos foram feitos na simetria C_{2v} e a decomposição de ondas parciais para o cálculo das amplitudes de espalhamento elásticas foi truncada em $\ell=10$. Para os testes de convergência da função de Green utilizamos quadraturas radial e angular (θ, ϕ) de 14 pontos.

Essas moléculas não possuem momento de dipolo permanente. Na tabela 5.1 mostramos as distâncias atômicas utilizadas na geometria de equilíbrio, que foram retiradas da referência [26] e mostramos também as polarizabilidades experimentais que foram utilizadas no cálculo do potencial de polarização [76]. Apresentamos na tabela o valor do parâmetro r_c calculado através do modelo D , que foi encontrado de maneira *ab-initio*. Verificamos uma barra de erro para as moléculas de CX_4 de 0,02 e para o SiF_4 e CF_4 de 0,01. Como já discutido no capítulo anterior, verificamos uma grande sensibilidade da seção de choque devido a variação do raio de corte. Essa variação deve ser pequena para não ocorrer muita diferença nos resultados obtidos. Para o cálculo de r_c o fator Q utilizado para as moléculas de CX_4 foi 8, para as moléculas de SiF_4 e CF_4 foi 32. Com esse parâmetro, determinamos o conjunto de gaussianas cartesianas que serão somadas ao pseudopotencial de cada átomo central, determinando o potencial de polarização para cada molécula.

Na figura 5.1 mostramos a seção de choque integral para as moléculas de XH_4

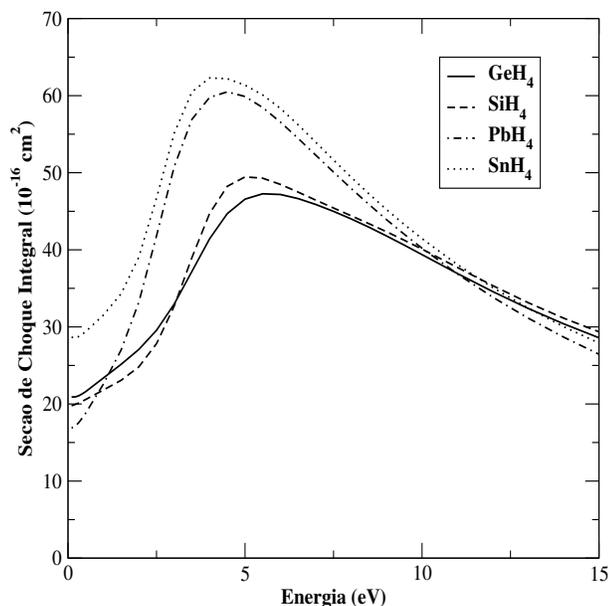


Figura 5.1: Seção de choque integral na aproximação estático-troca para as moléculas de GeH_4 (linha cheia), SiH_4 (linha tracejada), PbH_4 (linha traço-ponto) e SnH_4 (linha pontilhada).

($X= Si, Ge, Pb$ e Sn). Verificamos que as quatro curvas apresentam uma estrutura em

torno de 5 eV, uma ressonância de forma, assim como o metano. Como estamos na aproximação estático-troca, não vemos o mínimo de Ramsauer-Townsend das curvas.

Na figura 5.2 mostramos a seção de choque de transferência de momento para

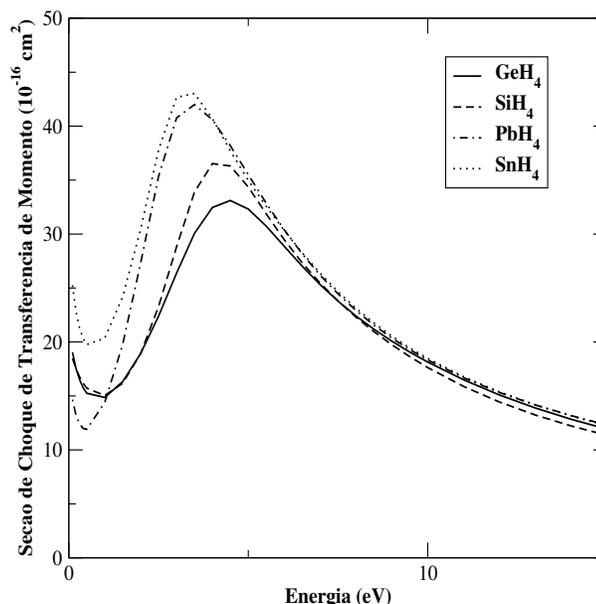


Figura 5.2: Seção de choque de transferência de momento na aproximação estático-troca para as moléculas de GeH₄ (linha cheia), SiH₄ (linha tracejada), PbH₄ (linha traço-ponto) e SnH₄ (linha pontilhada).

as moléculas de XH₄ (X= Si, Ge, Pb e Sn). As curvas apresentam as ressonâncias da seção de choque integral, e verificamos o mesmo comportamento para as quatro curvas.

Na figura 5.3 mostramos a seção de choque diferencial para as energias de 1,5, 2, 3 e 4 eV. Verificamos que para as energias mais baixas as curvas possuem as mesmas estruturas, com exceção de 4 eV, onde as curvas que contém Pb e Sn começam a apresentar contribuições de $\ell = 2$, com duas estruturas de mínimos na seção de choque.

Na figura 5.4 mostramos a seção de choque diferencial para as energias de 5, 7,5, 10 e 15 eV. Verificamos que as curvas para as energias maiores também apresentam o mesmo comportamento, principalmente em 10 eV. Para 15 eV, elas já se mostram bem diferentes.

Na figura 5.5 mostramos a seção de choque integral com polarização comparada com os dados experimentais [68]. Verificamos uma boa concordância para energias acima de 6 eV, onde na energia de ressonância nosso pico está em 4 eV, enquanto o experimental está em 3 eV. Para baixas energias conseguimos descrever o mínimo de Ramsauer-Townsend. Na outra parte do gráfico mostramos a seção de choque de transferência de momento, os dados experimentais são poucos, mas a ressonância aparece perto de 4 eV. Em 5 eV, verificamos o aparecimento de uma estrutura, que pode indicar

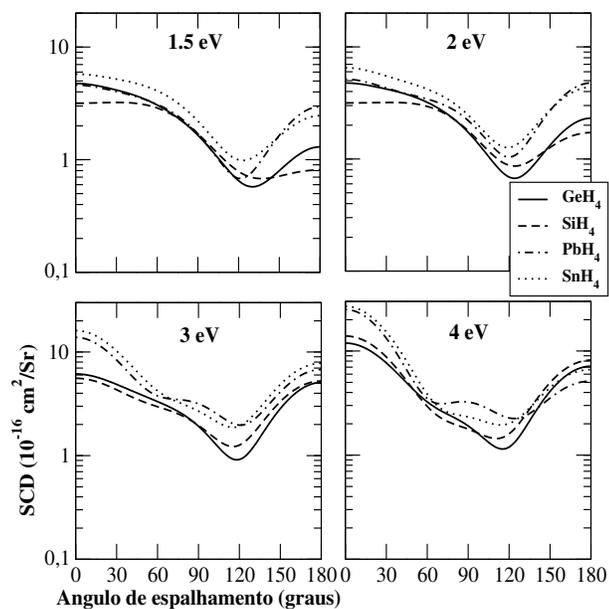


Figura 5.3: Seção de choque diferencial na aproximação estático-troca para as moléculas de GeH_4 (linha cheia), SiH_4 (linha tracejada), PbH_4 (linha traço-ponto) e SnH_4 (linha pontilhada) para as energias de 1,5, 2, 3 e 4 eV.

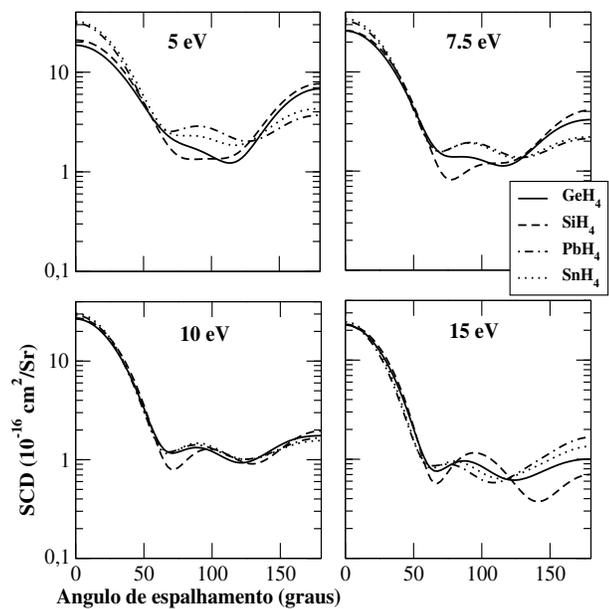


Figura 5.4: Seção de choque diferencial na aproximação estático-troca para as moléculas de GeH_4 (linha cheia), SiH_4 (linha tracejada), PbH_4 (linha traço-ponto) e SnH_4 (linha pontilhada) para as energias de 5, 7,5, 10 e 15 eV.

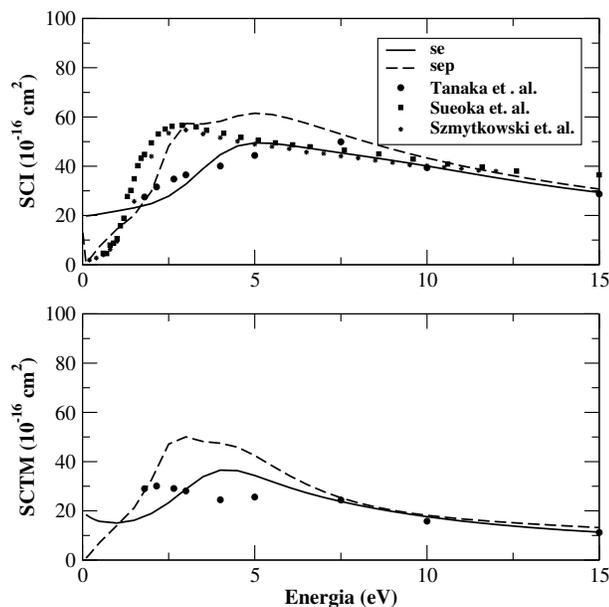


Figura 5.5: Seção de choque integral (parte superior) e de transferência de momento (parte inferior) com polarização (linha tracejada), estático-troca (linha cheia), dados experimentais [68] para a molécula de SiH_4 .

a ressonância existente no cálculo estático-troca. Com isso, a estrutura perto de 4 eV poder ser uma falsa ressonância que apareceu. Essas estruturas podem indicar que a polarização não foi suficiente para o SiH_4 .

Na figura 5.6 mostramos a mesma seção de choque diferencial com polarização. Comparamos nossos resultados com dados experimentais [68] e com a curva com polarização via *ab-initio* [42]. Para as energias de 5 e 7,5 eV vemos uma boa concordância entre os resultados, para 3 eV nossa curva apresenta os dois mínimos, em 60° e 120° , concordando com os outros resultados. Para a energia mais baixa de 1,5 eV, nosso resultado está diferente do experimental.

Na figura 5.7 mostramos a seção de choque integral com polarização comparada com os dados experimentais [69] e com os dados teóricos de Lee *et al.* [67], que foram calculados utilizando o potencial modelo de polarização mais correlação. Verificamos que acima de 5 eV nosso resultado se aproxima do estático-troca, como era esperado. A curva apresenta um mínimo, mas também apresenta um mínimo largo, como ocorreu para o metano. No gráfico inferior, mostramos a seção de choque de transferência de momento e ela também apresenta o mesmo comportamento.

Na figura 5.8 mostramos a seção de choque diferencial com polarização via potencial modelo comparada com a seção de choque com polarização via modo *ab-initio* [42]. Comparamos com os dados teóricos de Lee *et al.* e os dados experimentais [67]. Para as energias de 5 e 7,5 eV vemos uma boa concordância entre os resultados, para 3

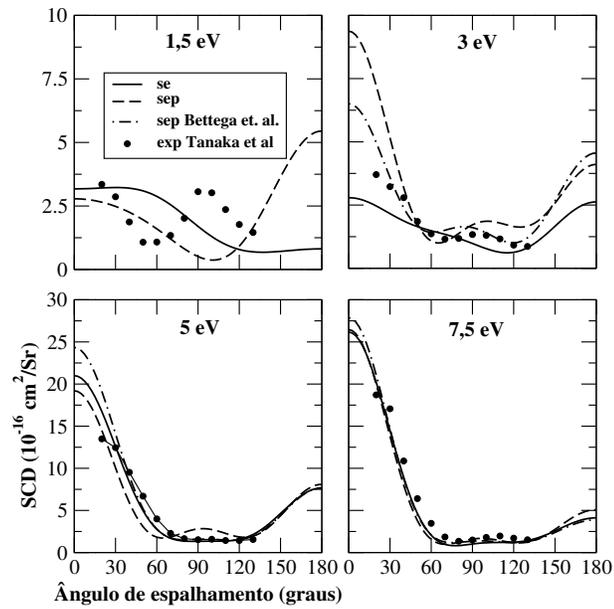


Figura 5.6: Seção de choque diferencial estático-troca (linha cheia), nossos cálculos (linha tracejada), com polarização *ab-initio* [42] (linha traço-ponto) e dados experimentais [68] para a molécula de SiH₄ para as energias de 1,5, 3, 5 e 7,5 eV.

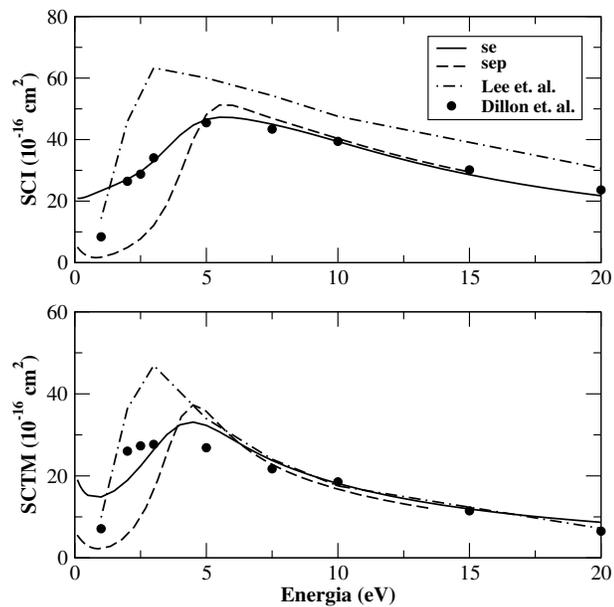


Figura 5.7: Seção de choque integral (parte superior) e de transferência de momento (parte inferior) com polarização (linha tracejada), estático-troca (linha cheia), dados teóricos de Lee *et al.* [67] e dados experimentais [69] para a molécula de GeH₄.

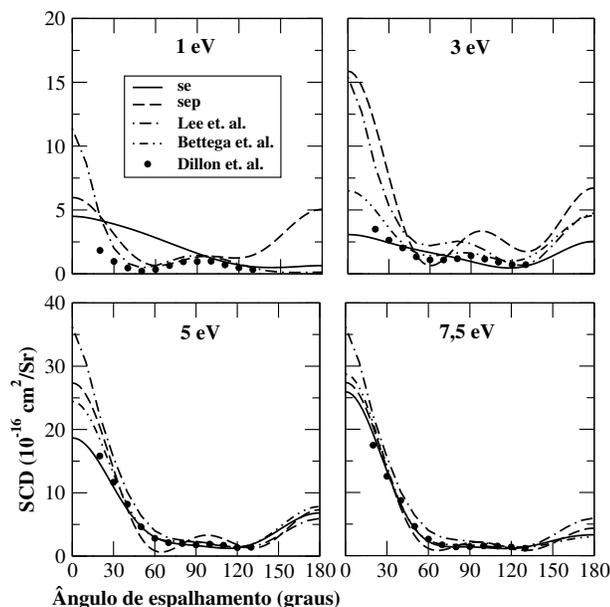


Figura 5.8: Seção de choque diferencial estático-troca (linha cheia), nossos resultados (linha pontilhada), com polarização via *ab-initio* (linha traço-ponto) [42], dados teóricos de Lee *et al.* (linha traço-ponto-ponto) e dados experimentais (círculos) [67] para a molécula de GeH₄ para as energias de 1, 3, 5 e 7,5 eV.

eV nossa curva está mais próxima da curva calculada com potencial modelo, apresentando os dois mínimos da curva. Para a energia de 1 eV obtivemos concordância com o dado experimental, sendo que a curva apresenta a estrutura do dado experimental.

Na figura 5.9 mostramos a seção de choque diferencial estática e com polarização para o PbH₄. Comparamos nosso resultado com os dados teóricos da seção de choque com polarização via modo *ab-initio* [42]. Para as energias de 5 e 7,5 eV verificamos uma boa concordância entre as curvas, para a energia de 3 eV, nosso resultado apresenta o mesmo comportamento do cálculo *ab-initio*, mas para ângulos maiores que 60° vemos uma intensidade menor em nosso resultado. Para a energia de 2 eV verificamos uma pequena mudança na curva com polarização.

Na figura 5.10 apresentamos os resultados da seção de choque diferencial, com e sem a inclusão de efeitos de polarização, para o SnH₄. Comparamos nossos resultados com a seção de choque com polarização via modo *ab-initio*. Para as energias de 5 e 7,5 eV verificamos uma boa concordância entre as curvas, para a energia de 3 eV, nosso resultado apresenta o mesmo comportamento do cálculo *ab-initio*, sendo que a intensidade do nosso resultado é menor. Para a energia de 1,5 eV vemos uma diferença entre o resultado estático-troca e o com polarização.

Na figura 5.11 mostramos a seção de choque integral com polarização da componente A₁ da simetria T_d para as quatro moléculas. Verificamos pelas curvas que as

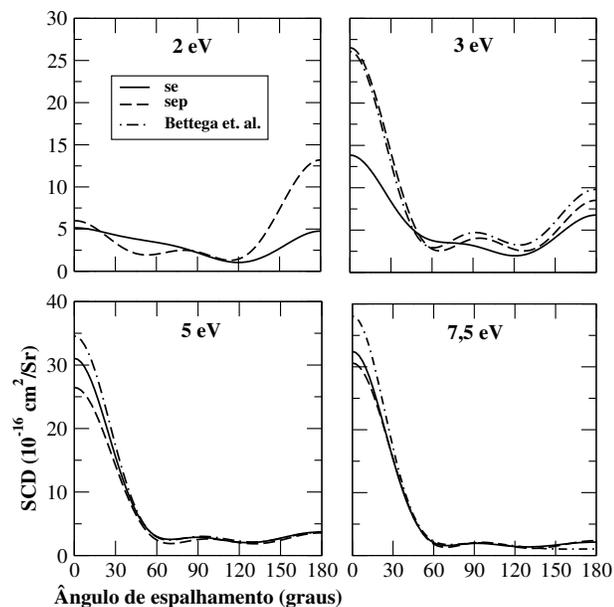


Figura 5.9: Seção de choque diferencial estático-troca (linha cheia), com polarização via modo *ab-initio* [42] (linha traço-ponto) e nossos resultados (linha tracejada) para a molécula de PbH_4 para as energias de 2, 3, 5 e 7,5 eV.

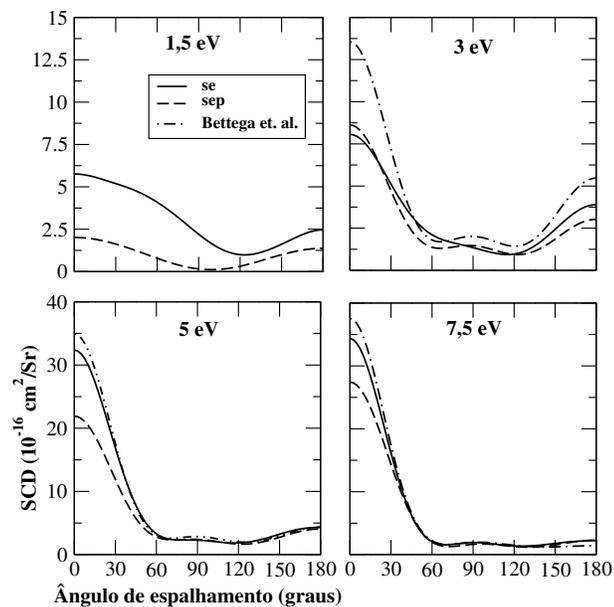


Figura 5.10: Seção de choque diferencial estático-troca (linha cheia), com polarização via modo *ab-initio* [42] (linha traço-ponto) e nossos resultados (linha tracejada) para a molécula de SnH_4 para as energias de 1,5, 3, 5 e 7,5 eV.

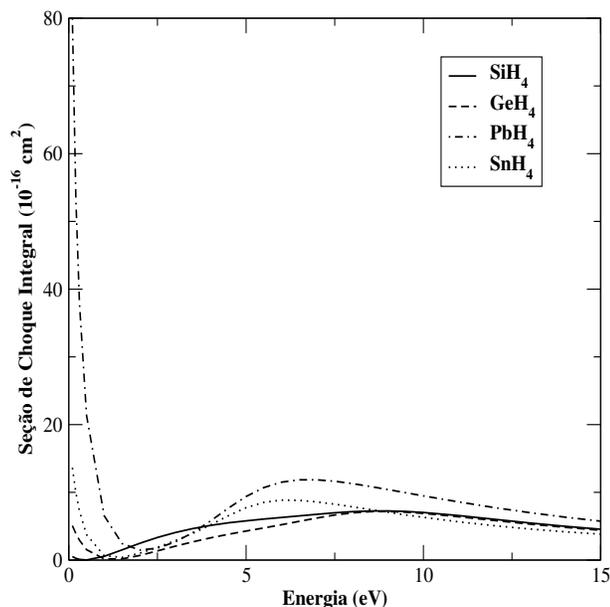


Figura 5.11: Seção de choque integral com polarização da simetria A_1 para as moléculas de SiH_4 (linha cheia), GeH_4 (linha tracejada), PbH_4 (linha traço-ponto) e SnH_4 (linha pontilhada).

quatro possuem um mínimo de Ramsauer-Townsend abaixo de 2 eV. Como descrito na literatura, conseguimos mostrar que polarizando a simetria A_1 ela apresenta o mínimo.

Na figura 5.12 mostramos mais detalhadamente o mínimo de Ramsauer-Townsend, agora incluindo o metano. Vemos que todas as cinco curvas mostram o mínimo, em energias diferentes. Essas curvas são da simetria A_1 , que como já foi dito apresenta o mínimo.

5.2 Moléculas de SiF_4 e CF_4

Nessa seção vamos apresentar os resultados para o CF_4 e para o SiF_4 . Para a molécula de CF_4 foram geradas 99 funções de espalhamento, sendo uma molécula que possui pseudopotencial em todos os átomos. Os resultados apresentados foram calculados utilizando o raio de corte obtido comparando com o modelo D , descrito na tabela 5.1, sendo o potencial de polarização somado somente ao átomo de carbono. Não foram realizados muitos testes com outras bases, ou de quadratura. São resultados preliminares.

Na figura 5.13 mostramos uma comparação da seção de choque integral com polarização com os resultados da literatura. Verificamos que nosso resultado apresenta uma estrutura em torno de 8 eV existente na curva experimental com menor intensi-

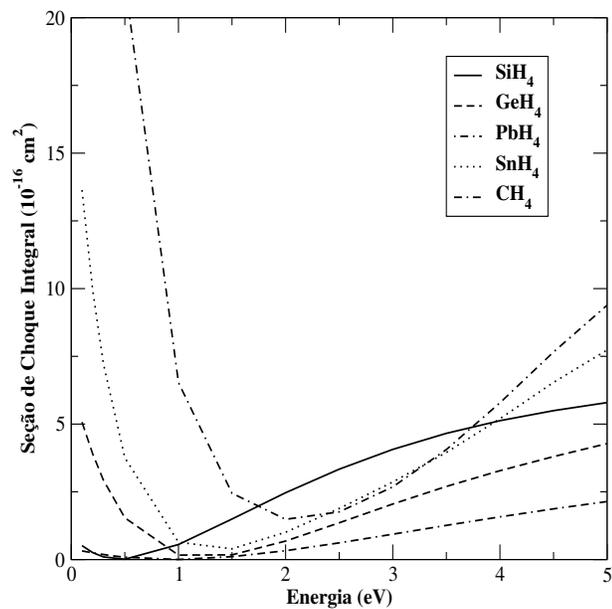


Figura 5.12: Mínimo de Ramsauer-Townsend para as moléculas de SiH_4 (linha cheia), GeH_4 (linha tracejada), PbH_4 (linha traço-ponto), SnH_4 (linha pontilhada) e CH_4 (linha traço-traço-ponto).

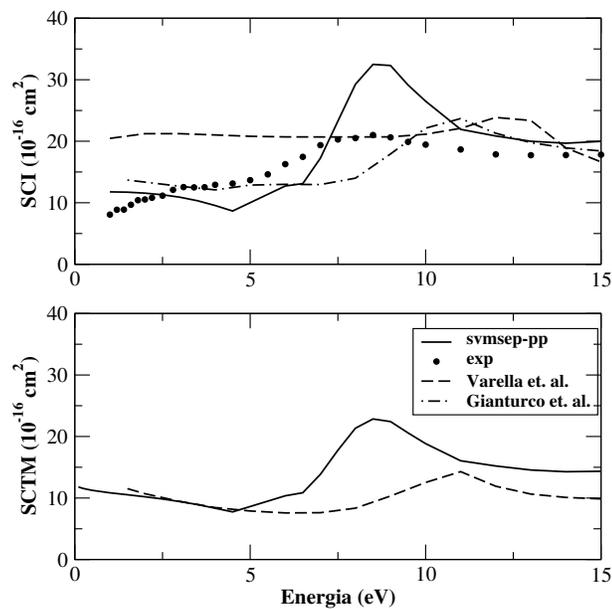


Figura 5.13: Seção de choque integral (parte superior) e de transferência de momento (parte inferior) com polarização (linha cheia), cálculo *ab-initio* de Varella *et al.* [74] (linha tracejada), dados teóricos de Gianturco *et al.* [72] (linha traço-ponto) e dados experimentais [73] para o CF_4 .

dade. Para energias maiores, as curvas convergem para uma mesma seção de choque. Para energias menores temos uma concordância com os dados experimentais e com a curva de Gianturco *et al.* [72].

Na figura 5.14 mostramos a seção de choque diferencial com polarização para

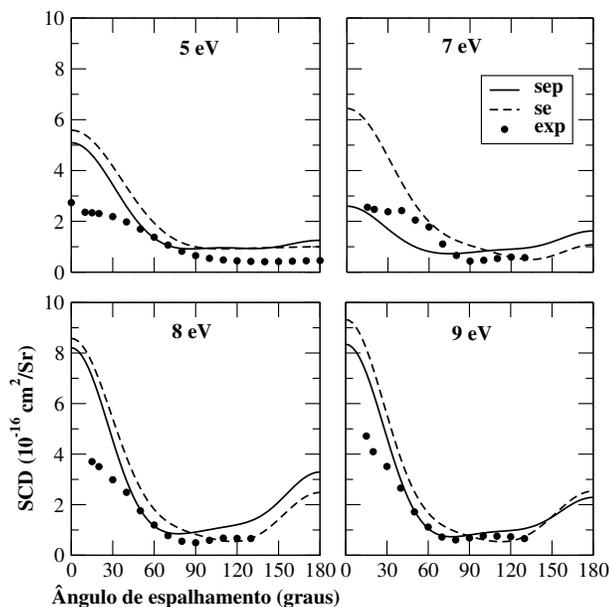


Figura 5.14: Comparação da seção de choque diferencial estático-troca (linha tracejada) com a estático-troca mais polarização (linha cheia), dado experimental [72] para as energias de 5, 7, 8 e 9 eV para o CF₄.

a molécula de CF₄, comparada com a seção de choque estático-troca e com os dados experimentais [72] para 5, 7, 8 e 9 eV. Verificamos que nossos resultados estão muito próximos do cálculo estático-troca e existe uma boa concordância com os dados experimentais. Para a energia de 7 eV vemos uma pequena diferença entre as curvas.

Na figura 5.15 apresentamos a seção de choque diferencial para o CF₄ para a energia de 10 eV. Verificamos uma boa concordância entre a seção de choque com polarização e o dado experimental [72]. Verificamos uma pequena diferença para a seção estático-troca.

Na figura 5.16 apresentamos a seção de choque diferencial para o CF₄ para a energia de 15 eV. Verificamos uma boa concordância entre a seção de choque com polarização e o dado experimental [72].

Agora vamos mostrar os cálculos para a molécula de SiF₄. Com as bases utilizadas foram geradas 101 funções de espalhamento. O raio atômico e a polarizabilidade estão na tabela 5.1, assim como os parâmetros para determinar o potencial dessa molécula. Como mencionado, essa molécula possui pseudopotencial em todos os átomos e o potencial de polarização foi somado ao pseudopotencial do silício.

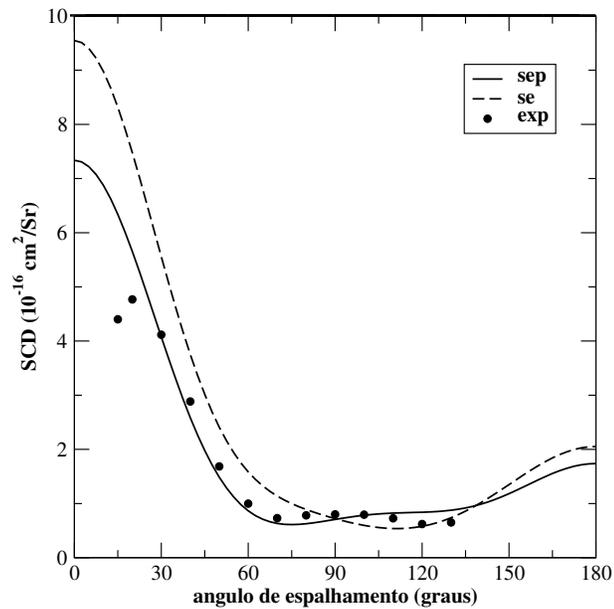


Figura 5.15: Comparação da seção de choque diferencial estático-troca (linha tracejada) com a estático-troca mais polarização (linha cheia), dado experimental [72] para a energia de 10 eV para o CF_4 .

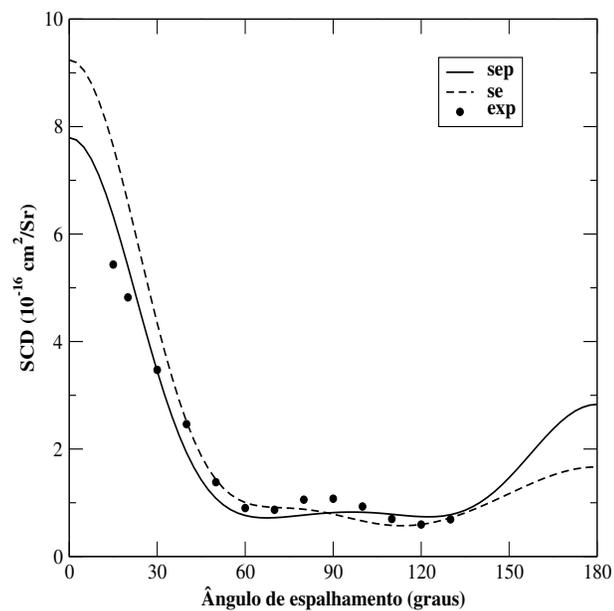


Figura 5.16: Comparação da seção de choque diferencial estático-troca (linha tracejada) com a estático-troca mais polarização (linha cheia), dado experimental [72] para a energia de 15 eV para o CF_4 .

Na figura 5.17 mostramos a seção de choque integral, na parte (a), na apro-

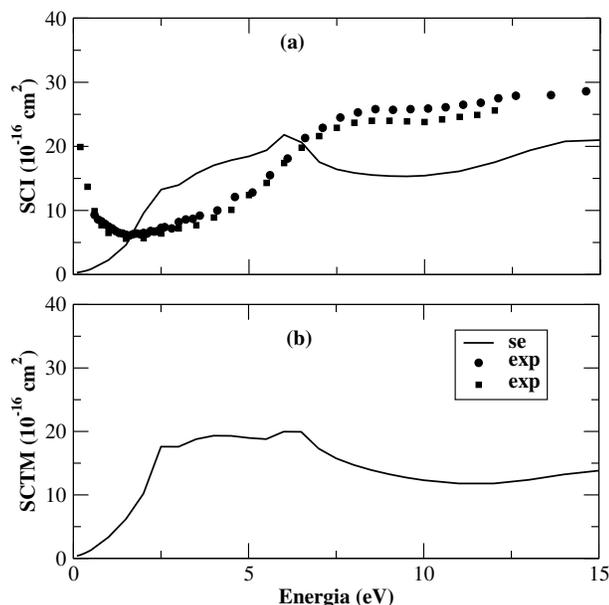


Figura 5.17: Seção de choque integral (a) e de transferência de momento (b) na aproximação estático-troca para o SiF_4 , dados experimentais (círculos) [70] e (quadrados) [69].

ximação estático-troca apenas para o SiF_4 . Comparamos nossos resultados com os dados experimentais [69, 70], da seção de choque total. Verificamos que a curva experimental apresenta uma estrutura de mínimo de Ramsauer-Townsend em torno de 1.6 eV, uma estrutura em torno de 8,5 eV e outra em 14 eV, que correspondem a ressonâncias de forma. De acordo com os dados experimentais, acima de 20 eV a seção de choque diminui. Na parte (b), apresentamos a seção de choque de transferência de momento. Vemos que as duas curvas calculadas apresentam as estruturas comentadas da curva experimental, mas com a polarização devemos obter um resultado para melhor comparação.

Na figura 5.18 apresentamos a seção de choque com polarização, utilizando o potencial modelo, até a energia de 15 eV. Comparamos nosso resultado com os dados experimentais e verificamos que nossa curva possui um mínimo abaixo de 2 eV, com intensidade menor que a experimental. Temos uma estrutura em torno de 8 eV e a curva sobe perto de 13 eV. Essas duas estruturas mostram que temos uma concordância com os resultados da literatura.

Na figura 5.19 mostramos a seção de choque de transferência de momento com polarização, comparada com a estático-troca, sendo que verificamos a existência das mesmas estruturas existentes na seção de choque integral, com uma maior evidência da ressonância em 7eV.

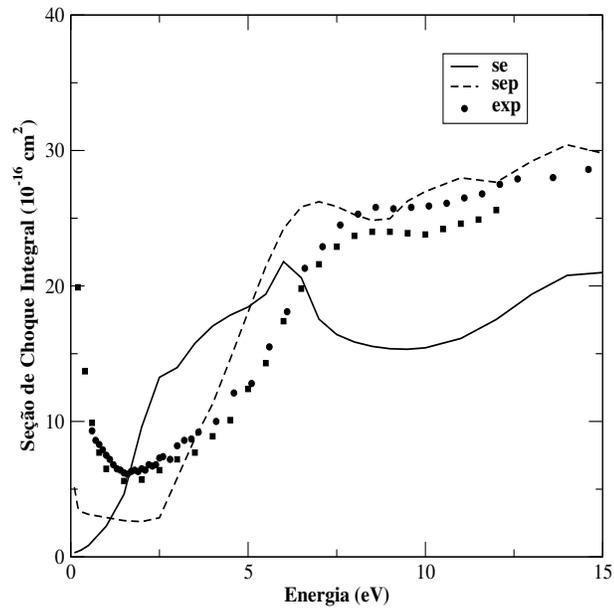


Figura 5.18: Seção de choque integral com polarização (linha tracejada), estática (linha cheia) e dados experimentais (círculos) [69] e (quadrados) [70] para o SiF₄.

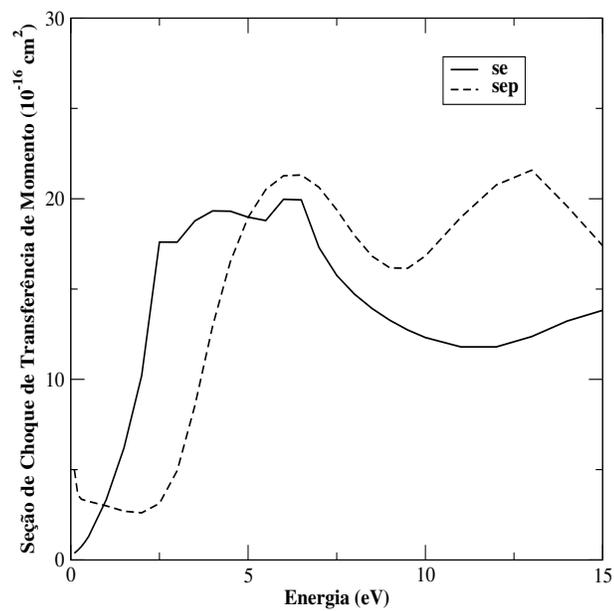


Figura 5.19: Seção de choque de transferência de momento com polarização (linha tracejada) e estática (linha cheia) para o SiF₄.

Na figura 5.20 mostramos uma comparação da seção de choque integral com

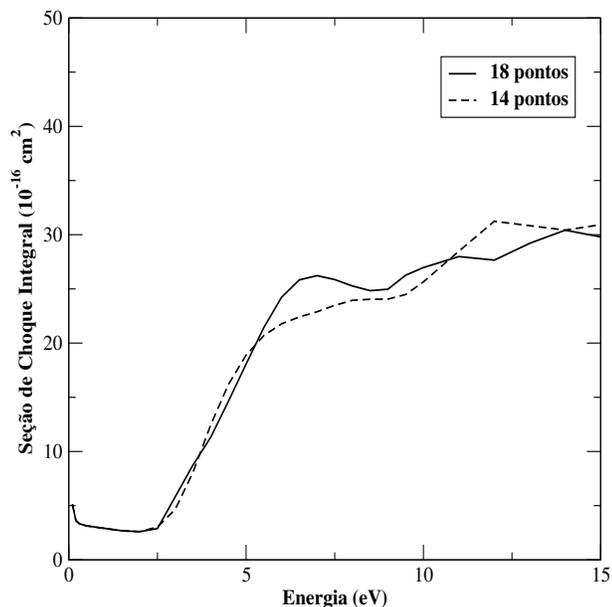


Figura 5.20: Comparação da seção de choque com polarização com 18 pontos (linha cheia) e 14 pontos (linha tracejada) na rede radial para o SiF_4 .

polarização com duas quadraturas diferentes, com 18 e com 14 pontos na rede radial. Vemos que aumentando a quadratura o resultado é melhor.

Na figura 5.21 apresentamos uma comparação da seção de choque diferencial estático-troca (se) e com polarização (sep) para as energias mais baixas, de 1, 2, 3 e 5 eV. Vemos que as curvas com polarização apresentam as mesmas estruturas das curvas estáticas, mas com um pequeno deslocamento para ângulos maiores.

Na figura 5.22 apresentamos uma comparação da seção de choque diferencial, agora para as energias de 7,5, 10, 12 e 15 eV. Verificamos que a medida que aumentamos a energia, a diferença entre as curvas ainda existe. Isso implica que ainda há influência dos efeitos de polarização em 15 eV. Essa diferença pode ser devido à uma intensidade maior que a necessária dos efeitos de polarização.

Verificamos boa concordância com os resultados experimentais dos resultados obtidos e apresentados nesse capítulo com o potencial de polarização utilizado e com o raio de corte obtido da maneira proposta no capítulo 3. Esses resultados são preliminares, mas mostram que estamos na direção certa da implementação desse potencial.

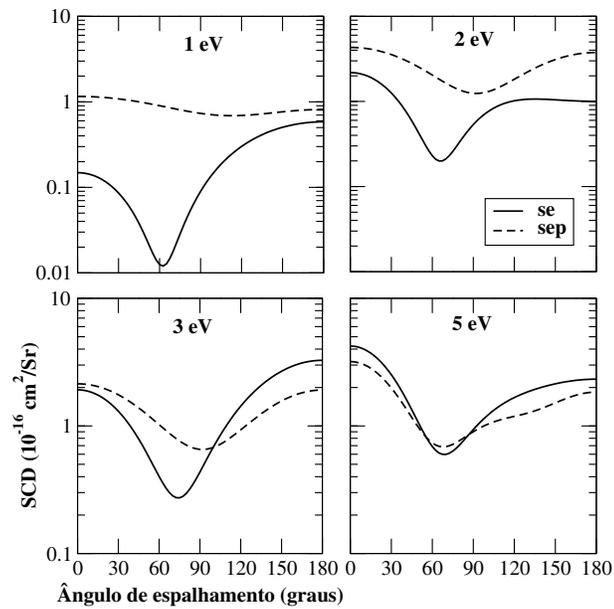


Figura 5.21: Comparação da seção de choque diferencial estático-troca (linha cheia) com a estático-troca mais polarização (linha tracejada) para as energias de 1, 2, 3 e 5 eV para o SiF_4 .

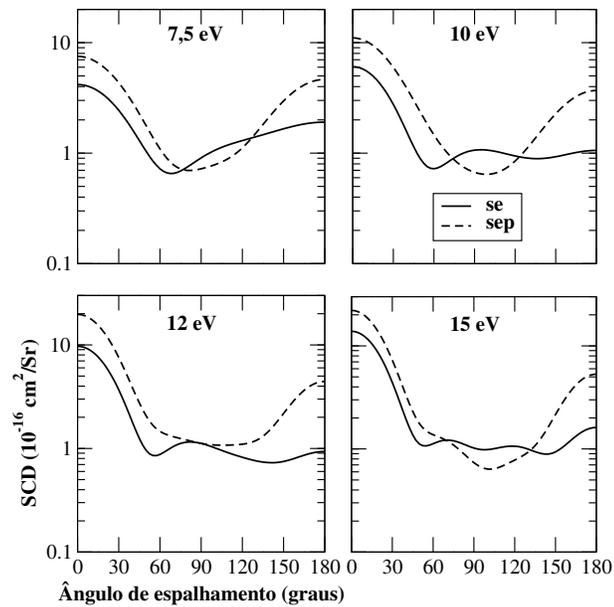


Figura 5.22: Comparação da seção de choque diferencial estático-troca (linha cheia) com a estático-troca mais polarização (linha tracejada) para as energias de 7,5, 10, 12 e 15 eV para o SiF_4 .

Capítulo 6

Conclusão

O objetivo principal desse trabalho foi incluir os efeitos de polarização através de um potencial modelo. Com isso, além da possibilidade de calcular os efeitos de polarização com o método multicanal de Schwinger via orbitais virtuais, podemos também utilizar o potencial modelo para moléculas com um grande número de elétrons na camada de valência.

O primeiro potencial utilizado relaciona efeitos de longo e de curto alcance. Na literatura, a inclusão desse potencial apresenta excelentes resultados. Os nossos resultados não foram satisfatórios, sendo muito diferentes dos resultados experimentais. Em algum passo da implementação (cálculo do potencial, ajuste da curva com gaussianas e a inclusão somando com o pseudopotencial), há um erro, onde não foi feita uma verificação detalhada, devido a escolha de outros potenciais.

Para verificação da implementação, utilizamos um potencial mais simplificado, que possui uma parte constante da origem e quando o raio tende ao infinito decai como um potencial de polarização. Esse potencial tem uma contribuição menor de correlação para raios pequenos, comparado com o potencial anterior. Devido a existência do fator B , podemos escolher a intensidade dessa contribuição. Verificamos que nossos resultados apresentam o mínimo de Ramsauer-Townsend e a ressonância de forma, mas para a região de baixa energia a seção de choque está muito polarizada. Verificamos que esse potencial não é muito bom para descrever os efeitos de polarização.

Notamos também um outro problema, para o cálculo estático-troca, as curvas feitas com pseudopotencial e AE são idênticas. Contudo, quando incluímos o potencial de polarização, as curvas se tornam diferentes. Essa diferença pode estar relacionada a escolha da base. Os coeficientes da base podem gerar alguma dependência com os coeficientes do potencial de polarização.

O terceiro potencial utilizado possui um fator exponencial que faz seu valor ser próximo de zero para raios muito pequenos. A correlação é bem menor que nos

outros potenciais escolhidos. Os resultados obtidos tiveram uma boa concordância com os resultados da literatura, apesar da diferença encontrada para energias menores que 2 eV. Nossos resultados apresentam uma largura maior para a região do mínimo de Ramsauer-Townsend. O problema pode ser a escolha da base utilizada. Em nossos cálculos utilizamos bases que descrevem bem o pseudopotencial, mas devido a inclusão do potencial de polarização a descrição não ficou muito boa. Apesar dos melhores resultados serem com esse potencial, ele é semi-empírico, pois apresenta um parâmetro livre, o raio de corte. Em vários trabalhos da literatura, o raio é determinado através da posição da ressonância de forma nos dados experimentais. Com esse potencial também encontramos a diferença entre os cálculos com pseudopotencial e AE.

Como a idéia é manter todos os nossos cálculos de maneira *ab-initio*, utilizamos um potencial de polarização descrito através do deslocamento da densidade de carga na presença de um campo externo. Esse potencial apresenta o mesmo comportamento do potencial anterior, na origem e no infinito. O potencial de polarização possui um parâmetro D , calculado através de um programa de estrutura eletrônica. Encontramos uma relação entre o parâmetro desse modelo, com o raio de corte do potencial anterior, conseguindo assim determinar o raio de forma *ab-initio*. O raio de corte calculado para o metano, tanto no cálculo com pseudopotencial como no cálculo AE, apresentou um resultado muito próximo do experimental, com uma diferença muito pequena para o raio escolhido de forma empírica.

Calculando o raio de corte para as moléculas de XH_4 ($X = Ge, Si, Pb$ e Sn), SiF_4 e CF_4 , utilizamos o potencial modelo e calculamos a seção de choque com inclusão dos efeitos de polarização. Comparamos nossos resultados com dados experimentais e teóricos existentes na literatura, e com os cálculos *ab-initio* do SMC. Verificamos uma concordância razoável entre os resultados, apesar do mínimo de Ramsauer-Townsend para o grupo XH_4 ainda estar largo, como no caso do metano. Os resultados para o CF_4 e para o SiF_4 foram obtidos colocando o potencial de polarização junto com o pseudopotencial do átomo central. Quando colocamos o potencial de polarização em um átomo da extremidade (o flúor), obtemos um resultado bem diferente do experimental. Estudos mais detalhados de quadratura e base devem ser feitos para essas moléculas.

Os resultados obtidos precisam de análises mais detalhadas, principalmente devido a diferença na largura do mínimo de Ramsauer-Townsend para baixas energias. Como a escolha da base é muito importante devido a sensibilidade na escolha do raio de corte, devemos fazer um estudo mais detalhado da base, além de melhorar a precisão na escolha do raio de corte.

A implementação do potencial modelo no método variacional de Schwinger ainda não está completa. Os cálculos foram realizados somente com moléculas de simetria esférica, que pertencem ao grupo de simetria T_d e só possuem a componente

α_0 da polarizabilidade. O próximo passo seria implementar nas rotinas do método multicanal de Schwinger a inclusão da componente não esférica da polarizabilidade. Implementar também o modo de fazer o *fitting* para moléculas de qualquer simetria, e aplicar para moléculas de qualquer geometria. O potencial também seria colocado na base do pseudopotencial.

Podemos também aplicar o potencial modelo de polarização para outras moléculas do grupo T_d , como o CCl_4 , SiCl_4 , SiI_4 , entre outras, que possuem dados experimentais e teóricos de seção de choque na literatura. O objetivo no futuro seria calcular os efeitos de polarização para moléculas maiores, como as bases de DNA e seus constituintes, que possuem aplicações biológicas e são muito importantes.

Apêndice A

Seção de Choque de Excitação Rotacional

O cálculo de seções de choque com excitações rotacionais foi realizado em trabalhos anteriores [49]. Aqui apresentamos de forma resumida a teoria relacionada ao cálculo de seções de choque rotacionais através das amplitudes de espalhamento geradas pelo método multicanal de Schwinger.

Como primeira aproximação, consideramos que o período de excitação rotacional do alvo deva ser muito maior que o intervalo de permanência do elétron na região de interação. Em outras palavras, utilizando a aproximação de rotação adiabática dos núcleos (ANR) [77], que consiste em desacoplar o movimento eletrônico do movimento nuclear, de acordo com a aproximação de Born-Oppenheimer. Nos cálculos do hamiltoniano, a parte rotacional é negligenciada e a amplitude de espalhamento de excitação rotacional pode ser escrita da forma:

$$f_{\Gamma \rightarrow \Gamma'} = \langle \Psi_{\Gamma'}^* | f^{elas}(k_{in}, \mathbf{k}_{out}, \Omega) | \Psi_{\Gamma} \rangle. \quad (\text{A.1})$$

onde Ψ_{Γ} é uma autofunção rotacional genérica do alvo e f^{elas} é a amplitude de espalhamento elástica, calculada na aproximação estático-troca. A hamiltoniana rotacional pode ser reescrita da forma:

$$H_{rot} = \frac{L_x^2}{2I_{xx}} + \frac{L_y^2}{2I_{yy}} + \frac{L_z^2}{2I_{zz}}, \quad (\text{A.2})$$

onde L_x , L_y , L_z são as componentes cartesianas do operador de momento angular; e I_{xx} , I_{yy} e I_{zz} os momentos de inércia. Relacionando os momentos de inércia de cada tipo de molécula, elas podem ser:

- simétricas: apresentam dois momentos de inércia degenerados ($I_{xx} = I_{yy} \neq I_{zz}$);

- assimétricas: não apresentam momento de inércia degenerado ($I_{xx} \neq I_{yy} \neq I_{zz}$);
- esféricas: três momentos de inércia degenerados ($I_{xx} = I_{yy} = I_{zz}$).

As moléculas que foram utilizadas nos cálculos, as CFX_3 são consideradas piões simétricos (devido à geometria e ao grupo de simetria que pertence) e as CF_2X_2 são consideradas piões assimétricos.

Podemos escrever as autofunções para moléculas simétricas como Ψ_{JKM} e para assimétricas como $\Psi_{J\tau M}^s$. Para piões simétricos, as autofunções do alvo são [78, 79]:

$$\Psi_{JKM}(\Omega) = \left(\frac{2J+1}{8\pi^2}\right)^{\frac{1}{2}} D_{KM}^{J*}(\Omega), \quad (\text{A.3})$$

Para piões assimétricos temos:

$$\Psi_{J\tau M}^s(\Omega) = \sum_{K=0}^J \sum_{\nu=0}^1 a_{KM}^{J\tau} \phi_{JKM}^s(\Omega), \quad (\text{A.4})$$

onde,

$$\phi_{JKM}^s(\Omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_{JKM} + (-1)^\nu \Psi_{J-KM}]; \quad K > 0, \nu = 0, 1, \quad (\text{A.5})$$

$$\phi_{JKM}^s(\Omega) = \Psi_{JKM} \delta_{\nu 0}; \quad K = 0 \quad (\text{A.6})$$

onde K e M são projeções de J ao longo dos eixos de quantização do BF e do LF, J é o momento angular molecular e τ é o pseudonúmero quântico usado como autovalor para autofunções assimétricas. O procedimento para obter os coeficientes $a_{KM}^{J\tau}$ é detalhado na referência [80].

A seção de choque rotacional pode ser calculada através da expressão:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(JN \rightarrow J'N', \theta'_{out}) = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{(2J+1)} \sum_{M=-J}^J \sum_{M'=-J'}^{J'} \frac{k_{j'N'}}{k_{jN}} \int d\phi |f(JNM \rightarrow J'N'M')|, \quad (\text{A.7})$$

onde $N = K$ para piões simétricos ou $N = \tau$ para piões assimétricos. A seção de choque elástica depende da orientação do alvo molecular. Essa é uma propriedade bastante útil para estimativa de resultados rotacionais e podemos determinar a seção de choque rotacionalmente somada (SCRS) [49]:

$$\frac{d\sigma^{RS}}{d\Omega}(\hat{k}'_f) = \sum_{JKM} \frac{d\sigma}{d\Omega}(000 \rightarrow JKM; \hat{k}'_f). \quad (\text{A.8})$$

Como o longo alcance do potencial do dipolo ($\propto r^{-2}$) implica no acoplamento de um grande número de ondas parciais, temos que combinar o SMC com o primeiro termo de Born. O potencial do dipolo é dado por:

$$V(\mathbf{r}) = \frac{\hat{r} \cdot \mathbf{D}}{r^2}, \quad (\text{A.9})$$

onde a amplitude elástica poderá ser escrita da forma:

$$f_{ptb}^{dip}(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) = 2i \frac{\mathbf{D} \cdot (\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f)}{|\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f|^2}. \quad (\text{A.10})$$

Sendo que \mathbf{D} é o momento de dipolo do alvo e \mathbf{k}_i e \mathbf{k}_f são os vetores de onda inicial e final do elétron incidente. A expressão acima é pobre para descrições de processos de colisões, mas tem algumas características, como: tem uma forma fechada e é válida no limite de grandes parâmetros de impacto ($\ell \rightarrow \infty$); pode ser calculada diretamente no referencial do laboratório; dá resultados favoráveis no limite de grandes ondas parciais. A amplitude de espalhamento rotacional com o primeiro termo de Born é dada pela expressão:

$$f^{ptb}(J\tau M \rightarrow J'\tau' M'; \mathbf{k}'_{out}) = \int d\Omega \Psi_{J'\tau'M'}^{s*}(\Omega) f_{ptb}^{dip}(\beta, \gamma, \mathbf{k}'_{out}) \Psi_{J\tau M}^s(\Omega). \quad (\text{A.11})$$

Como já foi descrito, a expressão do momento de dipolo é válida no limite de grandes ondas parciais, onde temos as interações de longo alcance. Porém, ela não é boa para descrever interações de curto alcance. Para obtermos todas as interações inclusas, combinamos a amplitude calculada com o método multicanal de Schwinger, que tem caráter de curto alcance com a amplitude do primeiro termo de Born. Com isso, nossa amplitude é descrita por:

$$f(J\tau M \rightarrow J'\tau' M'; \mathbf{k}'_{out}) = f^{ptb}(J\tau M \rightarrow J'\tau' M'; \mathbf{k}'_{out}) + \quad (\text{A.12})$$

$$\sum_{\ell=0, \mu}^{\ell_1} [f_{\ell\mu}^{smc}^{pp}(k_{in}, k_{out}) - f_{\ell\mu}^{ptb}(k_{in}, k_{out}) Y_{\ell\mu}(\mathbf{k}'_{out})]. \quad (\text{A.13})$$

A transição permitida para ocorrer excitação rotacional no cálculo com interação de dipolo é $J = 0, K = 0 \rightarrow J' = 1, K' = 0$. Por isso aplicamos o primeiro termo de Born somente para essa transição.

Apêndice B

Moléculas de CF_2X_2 e CFX_3 ($\text{X} = \text{Cl, Br e I}$)

Foram realizados cálculos complementares durante o doutorado utilizando o método multicanal de Schwinger. Como descrito no apêndice anterior a teoria sobre excitações rotacionais, nesse apêndice apresentamos os resultados obtidos para as moléculas de CF_2X_2 e CFX_3 ($\text{X} = \text{Cl, Br e I}$). Processos de dissociação de elétrons presos em moléculas que contém carbono e átomos halogênicos (F, Cl, Br e I) vêm sendo estudado ao longo dos anos. Essas moléculas vêm sendo usadas em muitas áreas com gases ionizados como plasmas de processamento em *etching* químico, que é um processo importante na fabricação de semicondutores. Devido a importância desses, informações da seção de choque com colisão de elétrons é muito necessário. O Cloro, Bromo e Iodo são elementos que possuem 7 elétrons na camada de valência e estão no grupo 7A da tabela periódica, como o flúor. Os compostos que possuem esses átomos são chamados halogênicos. E o objetivo em calcular a seção de choque desses elementos é verificar o efeito halogênico na seção de choque diferencial e integral, que consiste na substituição de átomos de flúor pelos outros, seguindo a fórmula $\text{CF}_{4-y}\text{X}_y$. No nosso caso estamos utilizando $y = 2$ e $y = 3$ [81].

B.1 Moléculas de CFX_3 ($\text{X} = \text{Cl, Br e I}$)

Nessa seção vamos discutir os resultados obtidos nos cálculos para as moléculas de CFX_3 ($\text{X} = \text{Cl, Br e I}$). Na figura B.1 mostramos a estrutura dessas moléculas que pertencem ao grupo de simetria C_{3v} [63]. Essa figura foi gerada através do cálculo da geometria de equilíbrio usando os pacotes GAMESS (*General Atomic and Molecu-*

lar *Electronic Structure System*) [64], que é um programa para determinar a estrutura eletrônica molecular, e Molden (*Molecular Density*) [65], que é um programa gráfico, o qual processa a estrutura eletrônica (saída do GAMESS) e molecular gerando as estruturas. Vemos que o átomo central é o carbono, e que num lado fica o átomo de flúor e no outro os átomos X ($X = \text{Cl}, \text{Br}$ e I).

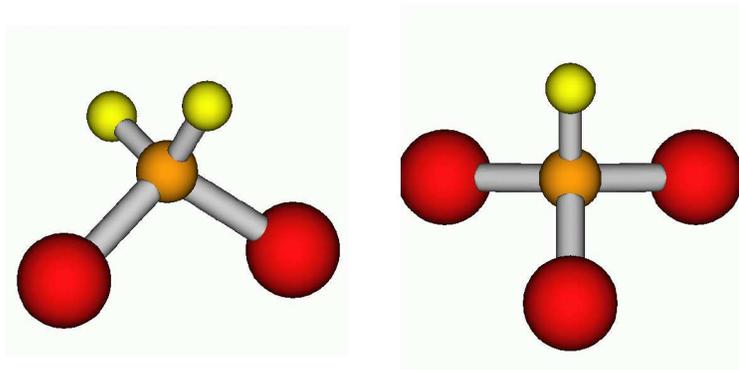


Figura B.1: Esquema geométrico das moléculas de CF_2X_2 e CFX_3 .

Seções de choque de estado de excitação para outro estado possuem informações fundamentais relacionadas à transferência de energia puramente rotacional em descargas de gases. Como a energia transferida por colisões é muito pequena para moléculas poliatômicas, as seções de choque são muito grandes. Se considerarmos uma descarga de um gás ou a ionosfera da Terra, uma fração considerável da energia total de elétrons livre é transferida para energia rotacional de moléculas.

Nosso objetivo é verificar se ocorre algum efeito halogênico devido a troca dos átomos, causado pelo espectro rotacional de cada molécula. Devido a diferença na distribuição de carga e massa, que esta relacionada a excitações vibracionais e rotacionais.

Para calcular a seção de choque rotacional utilizamos o método multicanal de Schwinger com pseudopotencial (SMCPP), com aproximação estático-troca e de núcleos-fixos para energias incidentes até 50 eV. Para incluirmos os efeitos da excitação rotacional, combinamos o SMCPP com a aproximação adiabática de núcleos (ANR), onde calculamos a seção de choque usando níveis de excitação para $J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$. Como as moléculas estudadas possuem momento de dipolo permanente, incluimos a correção do potencial de dipolo (interação de longo alcance), através da primeira aproximação de Born.

As geometrias de equilíbrio utilizadas se encontram na tabela B.1 para as CFX_3 . Vemos que a ligação CI é maior que as outras e que a CCl é a menor. Essa diferença entre as distâncias atômicas tem influência na seção de choque de espalhamento.

Essas moléculas pertencem ao grupo de simetria C_{3v} e são consideradas moléculas assimétricas.

Tabela B.1: A unidade das distâncias atômicas é Å

CFI₃		CFBr₃		CFCl₃	
CF	1,418	CF	1,389	CF	1,362
CI	2,199	CBr	1,956	CCl	1,754

O estado fundamental das moléculas CFX_3 é calculada através da aproximação de Hartree-Fock na geometria de equilíbrio. As bases utilizadas foram geradas de acordo com a ref. [66], sendo que as bases utilizadas estão na tabela B.2. Na tabela mostramos os expoentes das gaussianas, sendo que os coeficientes para todas é igual a 1.

Tabela B.2: Expoente das gaussianas cartesianas para os átomos de carbono, flúor, bromo, iodo e cloro.

<i>função</i>	Carbono	Flúor	Bromo	Iodo	Cloro
6s	12.49408	12.54558	6.779740	4.497056	10.49065
	2.470291	6.272790	1.071059	1.034061	6.836599
	0.614027	1.576479	0.748707	0.586050	2.420592
	0.184029	0.499283	0.202254	0.229555	0.513579
	0.036799	0.150680	0.036220	0.071496	0.188863
	0.013682	0.077101	0.009055	0.036150	0.062954
5p	5.228869	9.852550	4.789276	4.343653	6.037205
	1.592058	2.330403	1.856547	1.065825	2.012401
	0.568612	0.462593	0.664700	0.365993	0.686842
	0.210326	0.154197	0.265909	0.118764	0.218056
	0.072250	0.051399	0.098552	0.028456	0.071193
2d	0.603592	0.790820	0.477153	0.267526	1.611766
	0.156753	0.181887	0.139024	0.093270	0.328314

Os efeitos de polarização devido ao campo do elétron incidente são negligenciados. A decomposição de ondas parciais para o cálculo das amplitudes de espalhamento elásticas foram truncadas em $\ell = 10$, com exceção do nível de excitação $00 \rightarrow 10$, onde variamos o ℓ para determinar a seção de choque. A soma da seção de choque rotacional foi feita até $J = 6$. Todas as moléculas possuem momento de dipolo permanente, sendo importante as interações de longo alcance.

Para incluirmos o efeito do potencial de dipolo usamos a primeira aproximação de Born para o cálculo do espalhamento de elétrons pelo dipolo em rotação, para a

excitação $00 \rightarrow 10$. Os momentos de dipolo calculados e as constantes rotacionais utilizadas no cálculo da seção de choque de rotação estão na tabela B.3.

Tabela B.3: Momento de dipolo em Debye e constantes rotacionais em 10^{-7} cm^{-1} .

Moléculas	Momento Dipolo	Constantes Rotacionais		
		A	B	C
CFCl_3	0,702	3,69	2,58	-
CFBr_3	0,885	1,57	0,93	-
CFI_3	0,957	0,81	0,44	-

B.1.1 Resultados

Nessa seção vamos apresentar os resultados obtidos da seção de choque de espalhamento para as moléculas de CFX_3 .

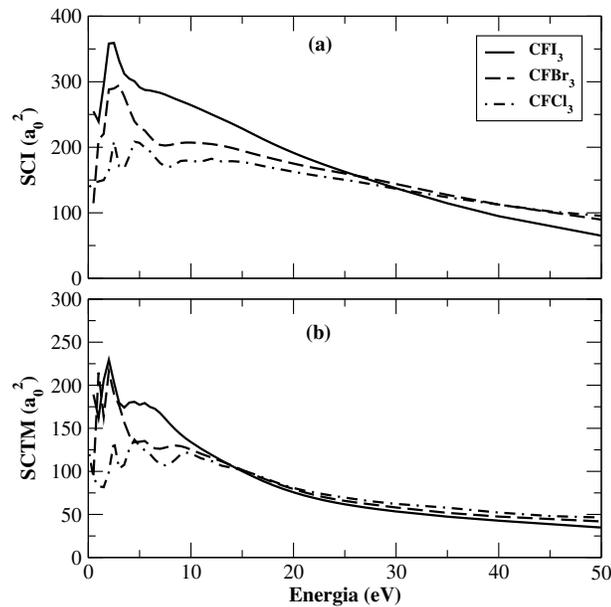


Figura B.2: Seção de choque integral (a) e de transferência de momento (b) para as moléculas de CFI_3 (linha cheia), CFBr_3 (linha tracejada) e CFCl_3 (linha traço-ponto).

Na figura B.2 apresentamos os resultados do cálculo da seção de choque integral na parte (a) para as moléculas de CFI_3 , CFBr_3 e CFCl_3 . Vemos uma ressonância de forma abaixo de 5 eV para as duas primeiras moléculas, sendo que para a CFCl_3 verificamos duas estruturas, uma em 5 eV e outra abaixo. Notamos também que a intensidade da seção de choque nessa curva é menor. Para a molécula que contém iodo, a

intensidade é maior. Com o aumento da energia, as curvas vão se tornando parecidas, mas devem convergir numa energia maior. Na parte (b) mostramos a seção de choque de transferência de momento, e o comportamento descrito para a curva integral é o mesmo. Porém, aqui vemos que a partir de 15 eV as curvas se tornam semelhantes.

Na figura B.3 mostramos a seção de choque para as moléculas de CFI_3 e

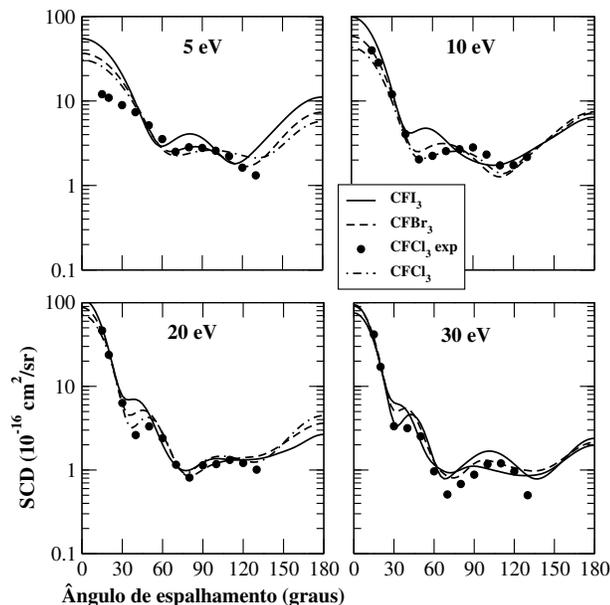


Figura B.3: Seção de choque diferencial para as moléculas de CFI_3 (linha cheia) e CFBr_3 (linha tracejada) para as energias de 5, 10, 20 e 30 eV. Dados experimentais do CFCl_3 .

CFBr_3 , nas energias de 5, 10, 20 e 30 eV. Notamos que as curvas possuem formas semelhantes, para as energias calculadas. Mas as diferenças são maiores para as energias menores. Para 20 eV a semelhança entre as curvas é grande. Na figura incluímos os dados experimentais da molécula de CFCl_3 [82]. Com isso, temos uma semelhança entre as curvas, que será analisada quando calcularmos a seção de choque rotacional para as três moléculas.

Na figura B.4 mostramos a seção de choque rotacional elástica, onde só consideramos a excitação $00 \rightarrow 00$, para as moléculas nas energias de 5, 10, 15 e 20 eV. Verificamos um comportamento diferente para cada molécula devido a inclusão da excitação rotacional. Para 5 eV vemos um mínimo mais acentuado para a molécula com iodo em torno de 120° . Para 10 eV, o mínimo é mais acentuado para a molécula com cloro. Para 15 eV, verificamos quatro mínimos para a CFI_3 , enquanto que em 20 eV, quem tem quatro mínimos é a molécula com bromo. Isso mostra um comportamento diferente para cada molécula quando consideramos apenas a seção de choque rotacional elástica.

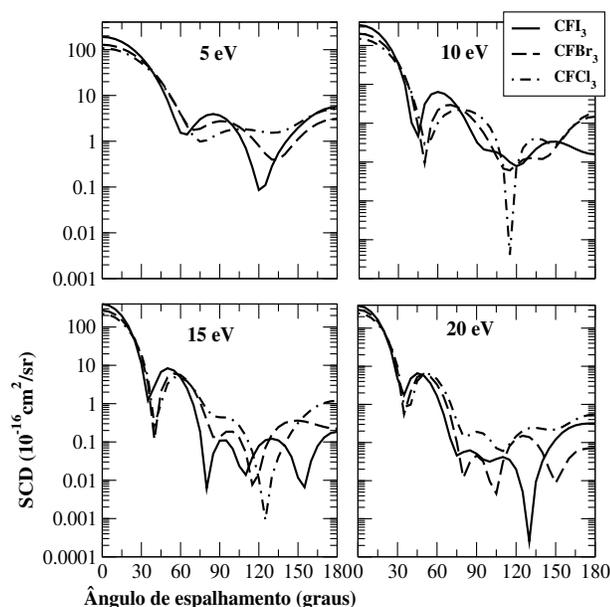


Figura B.4: Seção de choque diferencial rotacional elástica ($00 \rightarrow 00$) para as moléculas de CFI_3 (linha cheia), CFBr_3 (linha tracejada) e CFCl_3 (linha traço-ponto) nas energias de 5, 10, 15 e 20 eV.

Na figura B.5 apresentamos a seção de choque diferencial inelástica somanda rotacionalmente, em que incluímos todos os estados de excitação para J e K diferentes de 0. Incluímos na soma os cálculos com primeiro termo de Born para o estado $00 \rightarrow 10$. Verificamos que as curvas apresentam uma forma semelhante, principalmente para 15 e 20 eV. Para 5 eV, vemos que a curva da molécula que contém cloro possui um mínimo mais acentuado que as outras duas, o mesmo ocorrendo para 10 eV. Porém, a semelhança entre as seções de choque diferenciais é maior para as excitações inelásticas do que para a elástica.

Na figura B.6 apresentamos a seção de choque integral rotacional elástica na parte (a) e inelástica na parte(b). Nas curvas referentes a seção de choque elástica, vemos que a seção de choque do CFI_3 possui uma maior intensidade que as outras, como observado no cálculo sem a inclusão de rotação. Enquanto que a molécula de CFCl_3 tem a seção de choque de menor intensidade. Verificamos também que a forma das curvas difere um pouco para as energias mais baixas, contudo, em 20 eV vemos que elas tendem a convergir. Nas curvas referentes ao cálculo da seção de choque rotacional inelástica, vemos que abaixo de 10 eV as curvas apresentam um comportamento bem diferente.

Na figura B.7 mostramos uma comparação da seção de choque diferencial rotacional para a excitação 10, sem a inclusão do efeito do potencial de dipolo e o cálculo com o primeiro termo de Born para o CFCl_3 para 5, 10, 15 e 20 eV. Para

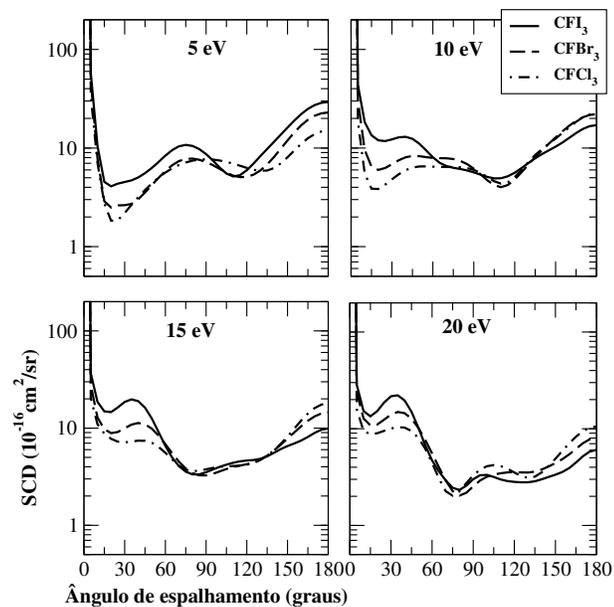


Figura B.5: Seção de choque diferencial rotacional inelástica para as moléculas de CFI_3 (linha cheia), CFBr_3 (linha tracejada) e CFCl_3 (linha traço-ponto) nas energias de 5, 10, 15 e 20 eV.

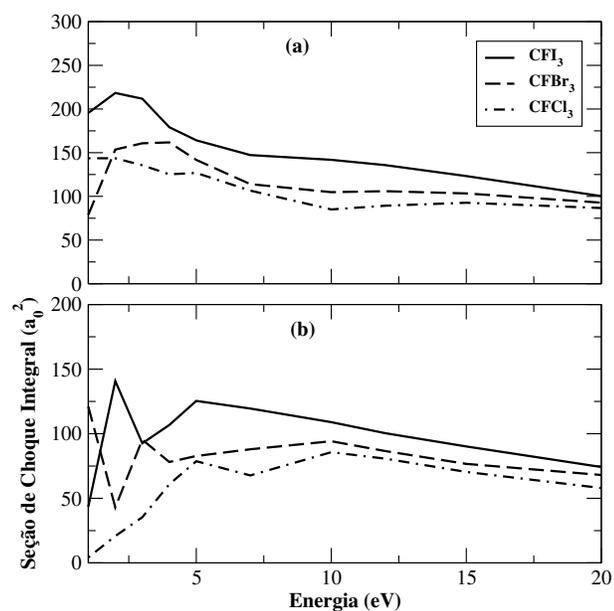


Figura B.6: Seção de choque integral rotacional (a) elástica e (b) inelástica para as moléculas de CFI_3 (linha cheia), CFBr_3 (linha tracejada) e CFCl_3 (linha traço-ponto).

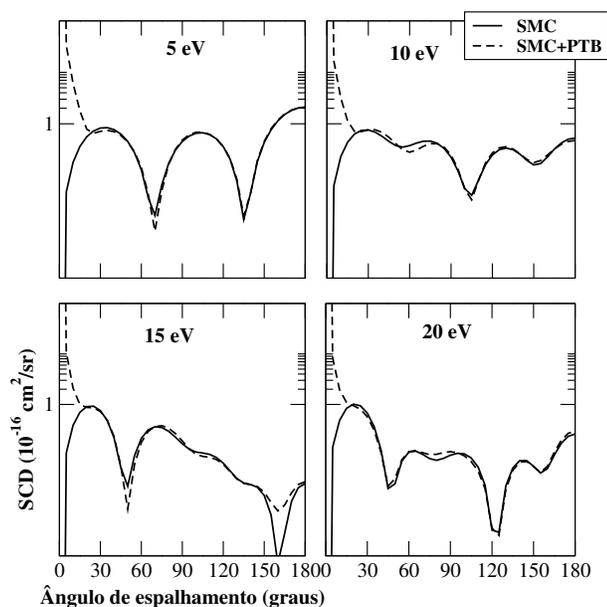


Figura B.7: Seção de choque diferencial da excitação rotacional $00 \rightarrow 10$ para a molécula de CFCl_3 sem e com o PTB para as energias de 5, 10, 15 e 20 eV.

determinarmos a seção de choque com o primeiro termo de Born, tivemos que variar o momento angular, que na seção de choque normal é 10. Vemos que para os ângulos mais baixos, a interação com o dipolo é importante, aumentando a intensidade da seção de choque. Contudo, para ângulos maiores, a seção de choque é a mesma. O mesmo comportamento ocorre para as moléculas de CFI_3 e CFBr_3 .

Na figura B.8 mostramos uma comparação da seção de choque integral com a seção de choque rotacionalmente somada. A soma foi feita até $J = 6$, somando a parte elástica com a inelástica. Verificamos que para as três moléculas as seções de choque ficaram bem próxima, mostrando que a soma das excitações rotacionais da molécula converge para a seção de choque integral. A pequena diferença pode ser para J 's maiores que não foram acrescentados. A seção de choque rotacionalmente somada não é maior do que a integral, o que já era esperado.

B.2 Moléculas de CF_2X_2

Nessa seção vamos apresentar os resultados dos cálculos de seção de choque para as moléculas de CF_2X_2 . Os procedimentos computacionais foram os mesmos descritos na seção anterior. Essas moléculas pertencem ao grupo de simetria C_{2v} , como vemos na figura B.1 e são consideradas moléculas simétricas.

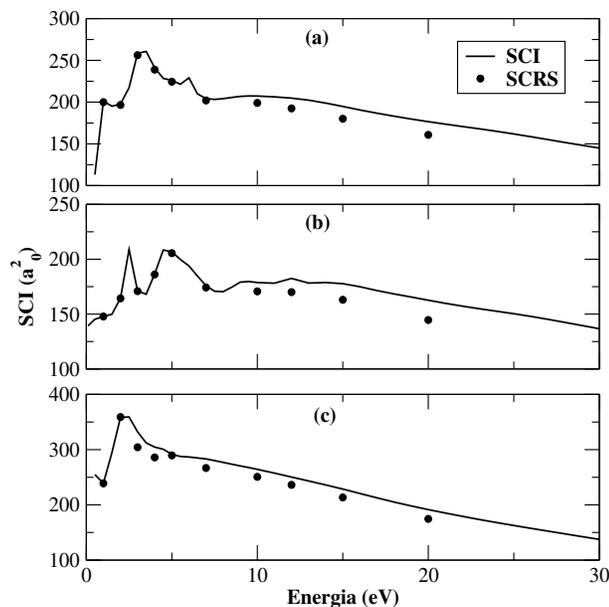


Figura B.8: Seção de choque integral rotacional (linha cheia) com a seção de choque rotacionalmente somada (linha tracejada) para as moléculas de CBrF_3 (a), CClF_3 (b) e CIF_3 (c).

Na tabela B.4 mostramos as distâncias atômicas para as três moléculas. Ve-

Tabela B.4: A unidade das distâncias atômicas é Å

CF_2I_2		CF_2Br_2		CF_2Cl_2	
CF	1,335	CF	1,371	CF	1,334
CI	2,148	CBr	2,008	CCl	1,769

mos que a ligação CI é maior, enquanto a ligação CCl é menor. Isso deve refletir na seção de choque de espalhamento, que como já vimos para o outro grupo de moléculas, possui uma maior intensidade na molécula que contém iodo.

Na tabela B.5 apresentamos o momento de dipolo (em Debye) e as constantes rotacionais para as três moléculas. Notamos que o CF_2I_2 possui o maior momento de dipolo. Agora vamos apresentar os resultados obtidos para esse grupo de moléculas.

B.2.1 Resultados

Nessa seção vamos apresentar os resultados obtidos para as moléculas CF_2X_2 . Na figura B.9 apresentamos a seção de choque integral, na parte (a), para as moléculas

Tabela B.5: Momento de dipolo em Debye e constantes rotacionais em 10^{-7} cm^{-1} .

Moléculas	Momento Dipolo	Constantes Rotacionais		
		A	B	C
CF_2Cl_2	0,658	3,30	6,12	3,89
CF_2Br_2	0,909	4,56	1,35	1,55
CF_2I_2	1,052	0,88	7,90	4,13

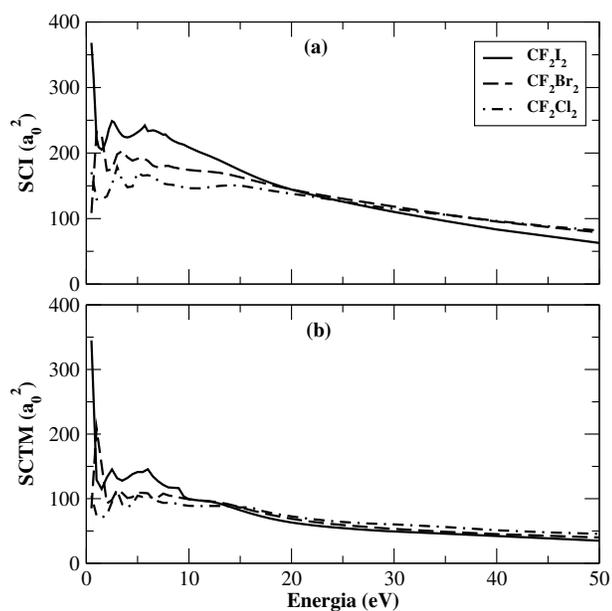


Figura B.9: Seção de choque integral (a) e de transferência de momento (b) para as moléculas de CF_2I_2 (linha cheia), CF_2Br_2 (linha tracejada) e CF_2Cl_2 (linha traço-ponto).

de CF_2I_2 , CF_2Br_2 e CF_2Cl_2 , abaixo de 50 eV. Notamos que abaixo de 20 eV temos estruturas de ressonâncias diferentes para as três moléculas. Mas, da mesma forma que as CFX_3 , a molécula que contém iodo possui maior intensidade na seção de choque, enquanto que a molécula que possui o cloro tem a menor intensidade. Nessas moléculas, os picos das ressonâncias estão praticamente na mesma energia. Na parte (b) temos a seção de choque de transferência de momento para as três moléculas. Observamos o mesmo comportamento anterior, contudo acima de 15 eV, as curvas tornam-se semelhantes.

Na figura B.10 mostramos os cálculos da seção de choque diferencial para as

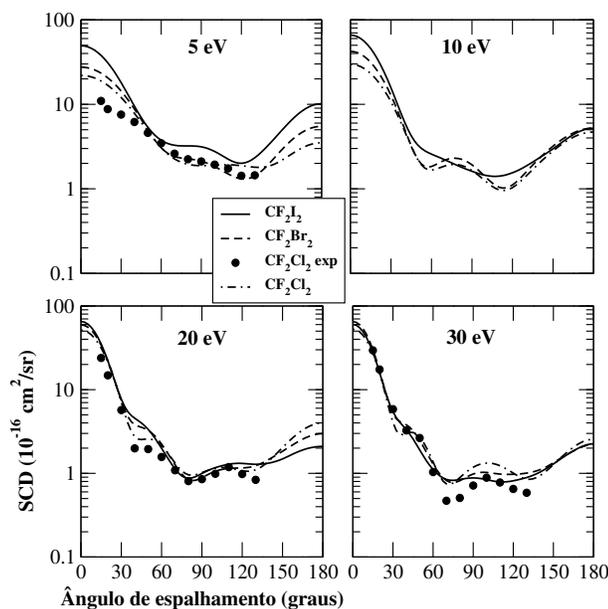


Figura B.10: Seção de choque diferencial para as moléculas de CF_2I_2 (linha cheia) e CF_2Br_2 (linha tracejada) para as energias de 5, 10, 15 e 20 eV.

moléculas de CF_2I_2 e CF_2Br_2 , para as energias de 5, 10, 20 e 30 eV. Incluímos na figura os dados experimentais para a molécula de CF_2Cl_2 [82], para verificarmos a semelhança entre as moléculas. Essa semelhança será melhor descrita quando analisarmos as seções de choque rotacionais.

Na figura B.11 apresentamos os cálculos da seção de choque diferencial rotacional elástica para as três moléculas. Vemos que para 5 eV a molécula que contém iodo possui um mínimo acentuado perto de 120° , o mesmo não ocorrendo para as outras duas moléculas. Para 10 eV, o mínimo se encontra no mesmo ângulo de espalhamento, mas vemos ele mais acentuado para a molécula do bromo. Para 15 eV, vemos dois mínimos em torno de 60° e 120° para as três moléculas. Em 20 eV, o CF_2I_2 apresenta três mínimos bem acentuados, enquanto as outras duas moléculas apresentam mínimos bem menos evidentes. Verificamos que na seção de choque diferencial para a excitação

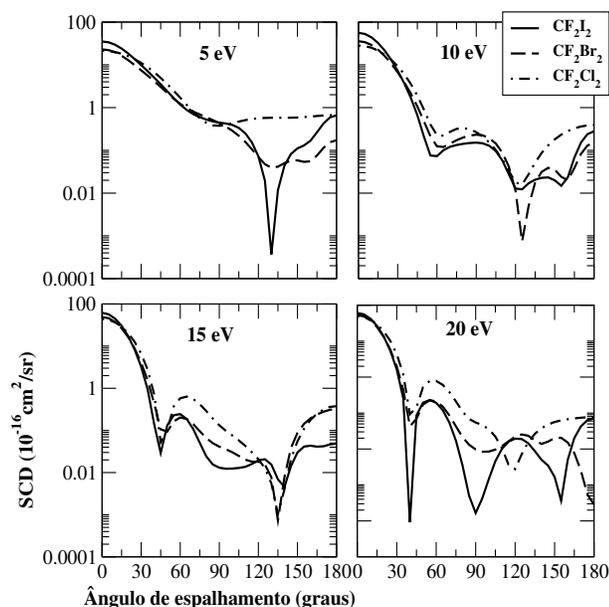


Figura B.11: Seção de choque diferencial rotacional elástica ($00 \rightarrow 00$) para as moléculas de CF_2I_2 (linha cheia), CF_2Br_2 (linha tracejada) e CF_2Cl_2 (linha traço-ponto) nas energias de 5, 10, 15 e 20 eV.

$00 \rightarrow 00$ para as moléculas de CFX_3 existem mais mínimos que nas curvas das CF_2X_2 , isso deve ocorrer devido uma maior dependência linear com o momento angular.

Na figura B.12 apresentamos os resultados da seção de choque diferencial rotacional inelástica. Verificamos o mesmo comportamento para o caso das moléculas de CFX_3 . Em 5 eV vemos que as curvas são um pouco diferente, e que a molécula de CF_2Cl_2 apresenta um mínimo mais acentuado que as outras duas moléculas. O mesmo ocorre em torno de 10 eV. Vemos vários mínimos pequenos nas curvas de seção de choque, isso ocorre devido a contribuição de vários ℓ 's do momento angular. Para as energias maiores, as curvas se tornam semelhantes. Como já mencionado, a seção de choque elástica sofre uma maior influência na rotação que a soma das seções de choque inelástica, para as demais excitações.

Na figura B.13 apresentamos a seção de choque integral rotacional, na parte (a) mostramos a seção de choque elástica para as três moléculas. Verificamos que as curvas são mais semelhantes nesse caso e mais suaves, sem muitos picos. Abaixo de 10 eV as curvas diferem, mas a medida que a energia aumenta, vemos que elas tendem a convergir. Na parte (b) mostramos a seção de choque rotacional inelástica. Verificamos que nesse caso também, a seção de choque varia menos, e que em 20 eV as curvas convergem para um mesmo ponto. A molécula que contém iodo continua com a maior intensidade na seção de choque, enquanto que a do cloro, possui a menor intensidade.

Na figura B.14 apresentamos a comparação da seção de choque integral com

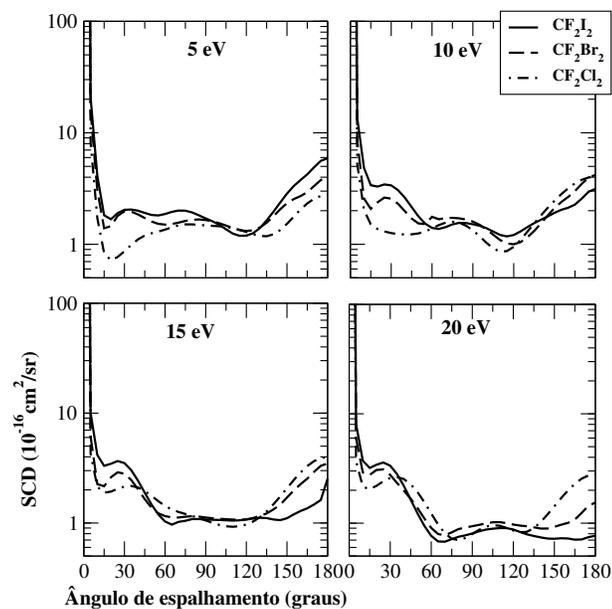


Figura B.12: Seção de choque diferencial rotacional inelástica para as moléculas de CF_2I_2 (linha cheia), CF_2Br_2 (linha tracejada) e CF_2Cl_2 (linha traço-ponto) nas energias de 5, 10, 15 e 20 eV.

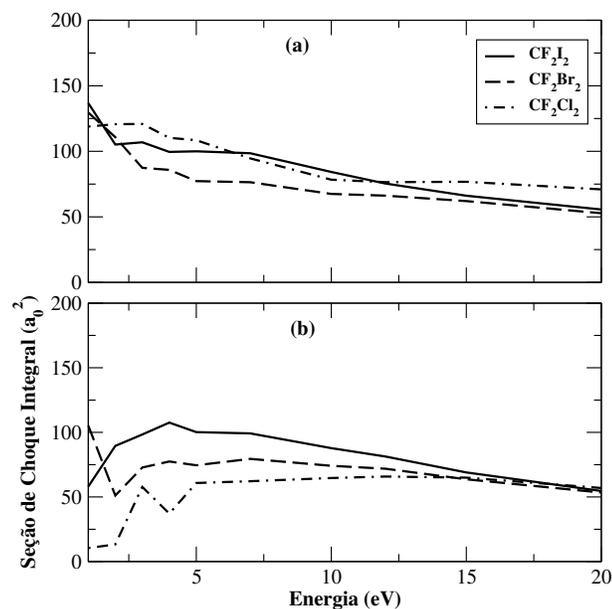


Figura B.13: Seção de choque integral rotacional (a) elástica e (b) inelástica para as moléculas de CF_2I_2 (linha cheia), CF_2Br_2 (linha tracejada) e CF_2Cl_2 (linha traço-ponto).

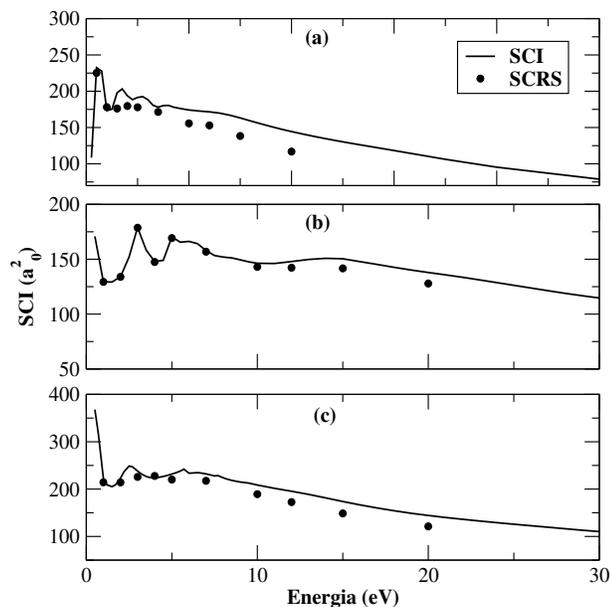


Figura B.14: Seção de choque integral (linha cheia) e rotacionalmente somada (linha tracejada) para as moléculas de CF₂Br₂ (a), CF₂Cl₂ (b) e CF₂I₂ (c).

a seção de choque rotacionalmente somada. As curvas da seção de choque mostram que a soma das excitações rotacionais chegam próximas a seção de choque integral. As curvas obtidas rotacionalmente convergem para a seção de choque integral.

O efeito dos átomos halogêneos já foi discutido em trabalhos anteriores [81, 83, 84], assim como a dependência de altas ondas parciais que essas moléculas possuem devido a interação do elétron com centros espalhadores pesados, isto é, com vários elétrons na camada de valência. Em nossos cálculos incluímos a primeira aproximação de Born devido à existência de momento de dipolo. Verificamos que as moléculas CFX₃ possuem uma maior dependência com o momento angular.

Apêndice C

Equação de Lippmann-Schwinger

Vamos demonstrar aqui como determinar a equação de Lippmann-Schwinger. Num problema em que uma partícula é espalhada por um potencial V , a equação de Schroedinger independente do tempo é da forma [85]:

$$[\nabla_r^2 + k^2]\psi(k, \mathbf{r}) = U(\mathbf{r})\psi(k, \mathbf{r}), \quad (\text{C.1})$$

onde $\psi(k, \mathbf{r})$ é a função de onda de espalhamento, k^2 é a energia cinética da partícula, e $U = 2V$ é o potencial reduzido. Uma solução para esta equação seria da forma,

$$|\psi_{\mathbf{k}_i}^{(\pm)}\rangle = |\phi_{\mathbf{k}_i}\rangle + G_0^{(\pm)}U|\psi_{\mathbf{k}_i}^{(\pm)}\rangle, \quad (\text{C.2})$$

onde o termo $|\phi_{\mathbf{k}_i}\rangle$ corresponde a uma onda plana, sendo a solução da equação de Schroedinger para a partícula livre, quando o potencial é zero,

$$H_0|\phi\rangle = E|\phi\rangle. \quad (\text{C.3})$$

Na equação acima H_0 é o hamiltoniano da partícula livre com energia cinética $p^2/2m$, sendo que ϕ pode ser descrita por uma onda plana. A função de Green associada a H_0 carrega a condição de contorno da função e esse operador deve satisfazer a equação de Helmholtz,

$$(\nabla^2 + k^2)G_0^{(\pm)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta^{(3)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (\text{C.4})$$

onde o operador de Green da equação acima pode ser escrito na forma:

$$G_0^{(\pm)} = \frac{1}{E - H_0 \pm i\varepsilon}. \quad (\text{C.5})$$

Na representação de coordenadas, multiplicando a equação C.2 por $\langle \mathbf{r} |$, temos a equação de Lippmann-Schwinger na forma integral,

$$\psi_{\mathbf{k}_i}^{(\pm)}(\mathbf{r}) = \phi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}) + \int d^3r' G_0^{(\pm)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') U(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}_i}^{(\pm)}(\mathbf{r}'). \quad (\text{C.6})$$

Introduzindo um conjunto completo de ondas planas em C.5,

$$G_0^{(\pm)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -(2\pi)^{-3} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \int \frac{e^{i\mathbf{k}' \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}}{k'^2 - k^2 \mp i\varepsilon} d\mathbf{k}'. \quad (\text{C.7})$$

Para resolvermos a integral consideramos o fator ε como muito pequeno. Resolvendo a equação para determinar a função de Green para a partícula livre, temos:

$$G^{(\pm)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{\pm i\mathbf{k} \cdot |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (\text{C.8})$$

Substituindo na equação integral de Lippmann-Schwinger e fazendo o r tender ao infinito,

$$\psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}(\mathbf{r}) \rightarrow \phi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}) - \frac{e^{i\mathbf{k}r}}{4\pi r} \int d^3r' e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}'} U(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}(\mathbf{r}'). \quad (\text{C.9})$$

onde \mathbf{k} é o vetor de onda incidente (\mathbf{k}_i), e \mathbf{k}' é o vetor de onda espalhado (\mathbf{k}_f).

Comparando com a equação 2.3, encontramos uma expressão para a amplitude de espalhamento,

$$f = -2\pi^2 \langle \phi_{\mathbf{k}_f} | U | \psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)} \rangle, \quad (\text{C.10})$$

que pode ser escrita também da forma:

$$f = -2\pi^2 \langle \psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)} | U | \phi_{\mathbf{k}_i} \rangle, \quad (\text{C.11})$$

sendo $\psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}$ a função de onda de espalhamento associada a \mathbf{k}_i ; $\psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)}$ é a função de onda associada a \mathbf{k}_f ; $\phi_{\mathbf{k}_i}$ e $\phi_{\mathbf{k}_f}$ são ondas planas associadas a \mathbf{k}_i e \mathbf{k}_f , respectivamente. A primeira expressão para a amplitude de espalhamento está relacionada com uma onda plana com direção de propagação k mais uma onda esférica saindo. A outra solução está associada a $\psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)}$ e corresponde a uma onda esférica convergindo.

Considerando um caso onde a colisão é elástica, o módulo do vetor de onda incidente é igual ao módulo do vetor de onda da partícula espalhada, nesse caso só a direção muda, ou seja, $|\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_f| = k$.

Para calcularmos a amplitude de espalhamento é utilizado um método variacional, o qual transforma a amplitude f num funcional da função de onda de espalhamento. Primeiramente, escrevemos a equação de Lippmann-Schwinger multiplicada pelo potencial de interação U :

$$U|\psi_{\mathbf{k}_i}^{(\pm)}\rangle = U|\phi_{\mathbf{k}_i}\rangle + UG_0^{(\pm)}U|\psi_{\mathbf{k}_i}^{(\pm)}\rangle. \quad (\text{C.12})$$

Isolando o termo $U|\phi_{\mathbf{k}_i}\rangle$ e substituindo-o na equação da amplitude de espalhamento, obtemos uma terceira representação para f

$$f = -2\pi^2 \langle \psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)} | U - UG_0^{(+)} U | \psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)} \rangle. \quad (\text{C.13})$$

Somando as duas definições da equação da amplitude (equação C.10 e C.11) e subtraindo da equação acima, obtemos uma outra expressão exata para o f , que agora é um funcional da função de onda de espalhamento,

$$[f] = -2\pi^2 [\langle \phi_{\mathbf{k}_f} | U | \psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)} \rangle + \langle \psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)} | U | \phi_{\mathbf{k}_i} \rangle - \langle \psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)} | U - UG_0^{(+)} U | \psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)} \rangle]. \quad (\text{C.14})$$

Como o potencial utilizado é de curto alcance e em todos os termos que a função de onda aparece, ela está multiplicada pelo potencial de interação, só temos a necessidade de descrever os termos na região de alcance de U , sendo que fora desse alcance, podemos desprezar a função de onda. Expandindo a função de onda em um conjunto de bases conhecidas $\{\chi_m\}$,

$$|\psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}\rangle = \sum_m a_m^{(+)}(\mathbf{k}_i) |\chi_m\rangle \quad \langle \psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)} | = \sum_n a_n^{(-)*}(\mathbf{k}_f) \langle \chi_n | \quad (\text{C.15})$$

Onde agora $\{a_m^{(+)}(\mathbf{k}_i), a_n^{(-)*}(\mathbf{k}_f)\}$ são parâmetros variacionais que, determinados, dão a forma do elemento de matriz a ser calculado. Deve-se impor que a amplitude de espalhamento seja estacionária, com a seguinte condição:

$$\frac{\partial [f]}{\partial a_m^{(+)}(\mathbf{k}_i)} = \frac{\partial [f]}{\partial a_n^{(-)*}(\mathbf{k}_f)} = 0. \quad (\text{C.16})$$

Derivando o funcional da amplitude de espalhamento podemos determinar os coeficientes a_n e a_m :

$$a_m^{(+)}(\mathbf{k}_i) = \sum_n (d^{-1})_{mn} b_n(\mathbf{k}_i), \quad (\text{C.17})$$

$$a_n^{(-)*}(\mathbf{k}_f) = \sum_m (d^{-1})_{mn} b_m^\dagger(\mathbf{k}_f), \quad (\text{C.18})$$

onde os elementos b_n e b_m^\dagger podem ser escritos como:

$$b_n(\mathbf{k}_i) = \langle \chi_n | U | \phi_{\mathbf{k}_i} \rangle, \quad (\text{C.19})$$

$$b_m^\dagger(\mathbf{k}_f) = \langle \phi_{\mathbf{k}_f} | U | \chi_m \rangle. \quad (\text{C.20})$$

Determinando os coeficientes e substituindo na equação C.14, achamos uma expressão para a amplitude de espalhamento através do método variacional de Schwinger,

$$f = -2\pi^2 \sum_{m,n} \langle \phi_{\mathbf{k}_f} | U | \chi_m \rangle (d^{-1})_{mn} \langle \chi_n | U | \phi_{\mathbf{k}_i} \rangle, \quad (\text{C.21})$$

onde o elemento de matriz d_{mn} acima é:

$$d_{mn} = \langle \chi_m | A^{(+)} | \chi_n \rangle, \quad (\text{C.22})$$

com $A^{(+)} = U - UG_0^{(+)}U$.

Apêndice D

Mudança do Referencial da Molécula para o Referencial do Laboratório

No método multicanal de Schwinger, a amplitude de espalhamento é obtida no referencial da molécula, mas para os resultados calculados poderem ser comparados com os valores experimentais, temos que mudar do referencial da molécula para o referencial do laboratório, considerando que no gás as moléculas se encontram orientadas de forma aleatória em relação ao feixe incidente [86].

No referencial da molécula a amplitude de espalhamento é descrita por:

$$f^{SMC}(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i) = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle S_{\mathbf{k}_f} | V | \chi_m \rangle (d^{-1})_{mn} \langle \chi_n | V | S_{\mathbf{k}_i} \rangle, \quad (\text{D.1})$$

onde o índice i indica o estado inicial e f o estado final. Como $S_n (n = i, f)$, é uma onda plana, podemos reescrever a amplitude em razão dos vetores de onda,

$$f^{SMC}(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i) = \langle \hat{k}_f | f(k_f, k_i) | \hat{k}_i \rangle. \quad (\text{D.2})$$

No referencial do laboratório, o feixe incidente \mathbf{k}_i está ao longo do eixo z . O primeiro passo é rotacionar do referencial da molécula que se encontra no sistema de coordenadas (x, y, z) para o referencial do laboratório com o novo sistema de coordenadas (x', y', z') . Para isso, expande-se a amplitude de espalhamento em ondas parciais usando harmônicos esféricos,

$$f^{SMC}(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i) = \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^{+l} f_{l,m}(k_f, \mathbf{k}_i) Y_l^m(\hat{k}_f). \quad (D.3)$$

Com,

$$Y_l^m(\hat{k}_f) = \langle \hat{k}_f | l, m \rangle, \quad (D.4)$$

$$f_{l,m}(k_f, \mathbf{k}_i) = \langle l, m | f(k_f, k_i) | \hat{k}_i \rangle. \quad (D.5)$$

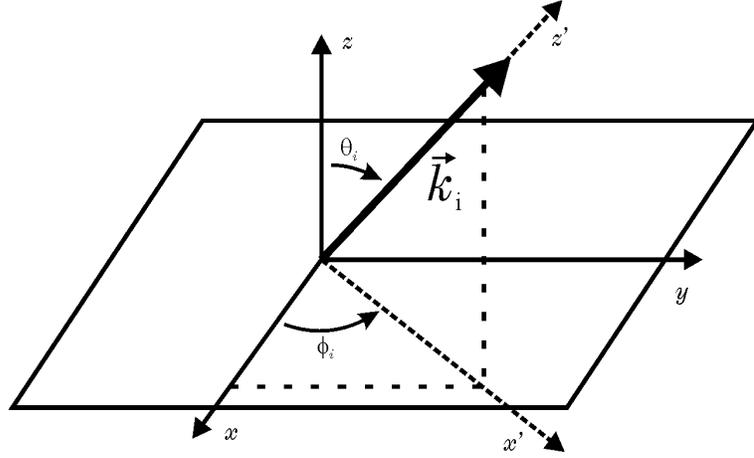


Figura D.1: Sistema de referencial que mostra as rotações de Euler (θ_i, ϕ_i), do referencial da molécula (x, y, z) para o referencial da laboratório (x', y', z').

Os ângulos de Euler (α, β, γ) que serão utilizados, são representados na figura D.1, onde $\alpha = \varphi_i$, $\beta = \theta_i$ e $\gamma = 0$. A rotação será feita utilizando as matrizes de rotação de Wigner $D_{m,m'}^{(l)}(\alpha, \beta, \gamma)$, que roda os harmônicos esféricos $Y_l^m(\hat{k})$. A relação utilizada é a seguinte:

$$Y_l^m(\hat{k}'_f) = \sum_{\mu} D_{\mu,m'}^{(l)}(\alpha, \beta, \gamma) Y_l^{\mu}(\hat{k}_f). \quad (D.6)$$

Utilizando as matrizes de Wigner a equação da amplitude de espalhamento no referencial do laboratório fica:

$$f^L(\mathbf{k}'_f, \mathbf{k}_i) = \sum_{l,m,\mu} f_{lm}(k_f, \mathbf{k}_i) D_{m,\mu}^{(l)*}(\alpha, \beta, \gamma) Y_l^{\mu}(\hat{k}'_f). \quad (D.7)$$

A seção de choque no referencial do laboratório será:

$$\sigma(\theta', \phi', k_i, k_f) = \frac{k_f}{4\pi k_i} \int d\hat{k}_i |f^L(\mathbf{k}', \mathbf{k}_i)|^2. \quad (\text{D.8})$$

Como estamos fazendo espalhamento elástico $k_i = k_f$. A integração em \hat{k}_i representa a média sobre todas as orientações da molécula, ou equivalente a manter a molécula fixa e variar as direções de incidência do feixe de partículas. Foi usado a quadratura de Gauss-Legendre nas integrais angulares. A seção de choque será obtida integrando sobre o ângulo ϕ' , e fazendo uma média sobre os spins do estado inicial e uma soma sobre os spins do estado final.

Apêndice E

Determinação do *Fitting* para o Potencial de Polarização-Correlação

Para fazermos o ajuste para o potencial de polarização mais correlação usamos um conjunto de gaussianas. A forma da função gaussiana utilizada é:

$$g(r) = r^n e^{-\sigma r^2}, \quad (\text{E.1})$$

onde $g(r)$ é a função gaussiana, e n é o expoente que escolhemos como 0 e 2. O primeiro passo para obtenção do ajuste é escrever o potencial da forma:

$$rV(r) = \frac{Ar}{(B + r^4)}, \quad (\text{E.2})$$

fazemos o ajuste utilizando o valor do parâmetro B como $\hat{B} = 114,5$. Para obtermos esse ajuste usamos o potencial numa rede radial e fazemos os cálculos para $V(r)$ com gaussianas ($n = 0$) e r^2 vezes gaussianas ($n = 2$). O primeiro passo foi ajustar a diferença

$$V(r) - \frac{A}{(\hat{B} + r^4)}, \quad (\text{E.3})$$

essa diferença foi ajustada com duas gaussianas. O próximo passo é ajustar $A/\hat{B} + r^4$ com um conjunto de gaussianas. Fazendo a derivada do potencial multiplicado por r (equação E.2) em relação a r e igualando a zero, achamos que $B = 3\hat{r}^4$. Usamos uma função que definirá o $G(\ell, r)$ 'ésimo número do conjunto de gaussianas. Escrevendo:

$$F(n, r) = \frac{1}{3n^4 + r^4}. \quad (\text{E.4})$$

Para encontrar o conjunto de gaussianas que ajusta o potencial de polarização devemos calcular a equação acima para vários valores de n . Primeiro escolhemos $n = 8$ e realizamos o ajuste aproximando:

$$F(8, r) \simeq G(8, r),$$

depois escolhemos $n = 4$, fazendo a diferença para encontrar o conjunto de gaussianas com $n = 4$

$$F(4, r) - G(8, r) \simeq G(4, r),$$

diminuimos mais o valor de n para 2 e fazemos a diferença com os dois conjuntos de gaussianas já determinados:

$$F(2, r) - G(8, r) - G(4, r) \simeq G(2, r),$$

por último, escolhemos $n = 1$ fazendo a diferença com os três conjuntos de gaussianas encontrados:

$$F(1, r) - G(8, r) - G(4, r) - G(2, r) \simeq G(1, r),$$

Para determinar $F(1, r)$ teremos uma soma de gaussianas para alguns valores de n

$$F(1, r) \simeq G(8, r) + G(4, r) + G(2, r) + G(1, r).$$

Com esse resultado fazemos uma escala com $V(r)$

$$\alpha F(1, \beta r) = \frac{\alpha}{\beta} \frac{1}{3\beta^{-4} + r^4} = \frac{A}{\hat{B} + r^4}. \quad (\text{E.5})$$

Comparamos e determinamos:

$$\beta = \left(\frac{3}{\hat{B}} \right) \quad \alpha = A\beta^4 \quad (\text{E.6})$$

A função $F(1, r)$ foi ajustada com 9 gaussianas, com isso temos uma escala com um B determinado e com A que esta relacionado à polarizabilidade da molécula. Adicionando as 2 gaussianas que foram geradas com a diferença do potencial, temos um conjunto de 11 gaussianas, que serão somadas (cada expoente e coeficiente), às componentes de $\ell = 0, 1, 2$ do pseudopotencial.

Referências Bibliográficas

- [1] G. F. Gribakin e C. M. R. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 193201 (2006).
- [2] M. T. N. Varella, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **192**, 225 (2002).
- [3] G. V. G. Baranoski, J. G. Robne, P. Shirley, T. S. Thondson e R. Bastos, *J. Visual Comput. Animat.* **14**, 43 (2003).
- [4] D. W. Norcross e L. A. Collins, *Adv. Atom. Mol. Phys.* **18**, 341 (1982).
- [5] J. T. Howe, *Spacecraft e Rockets* **22**, 19 (1985).
- [6] R. A. Frosh, *Sci. Am.* **283**, 180 (1985).
- [7] W. M. Huo e Y. K. Kim, *IEEE Trans. Plasma Sci* **27**, 1225 (1999).
- [8] R. d'Agostino, F. Fracassi e F. Ilusi, *Polym. Mat. Sci. Eng.* **62**, 157 (1990).
- [9] F. D. Egitto e L. J. Matienzo, *IBM J. Res. Develop.* **38**, 423 (1994).
- [10] M. J. Baldwin, S. C. Haydon e M. P. Feweel, *Surf. Coat. Tech.* **97**, 97 (1997).
- [11] *Principles of Plasma Discharges e Materials Processing*, M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg, John Wiley e Sons (1994); *Plasma Processes for Semiconductor Fabrication*, W. N. G. Hitchon, Cambridge (1999).
- [12] D. R. Yarkony, *Modern Eletronic Structure Theory*, parte II, World Scientific publishing Ltd (1995).
- [13] C. Cohen-Tannoudji, Bernard Diu e Frank Laloë, *Quantum Mechanics*, John Willey e Sons (1997).
- [14] J. D. M. Vianna, A. Fazzio e S. Canuto, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*, 1ª edição, Livraria da Física (2004).
- [15] Attila Szabo e Neil S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publications, Inc. (1996).

- [16] K. Takatsuka, V. McKoy, Phys. Rev. A **24**, 2473 (1981).
- [17] K. Takatsuka, V. McKoy, Phys. Rev. A **30**, 1734 (1984).
- [18] M. A. P. Lima e V. McKoy, Phys. Rev. A **38**, 501 (1988).
- [19] M. A. P. Lima, L. M. Brescansin, A. J. R. da Silva, C. Winstead, V. McKoy, Phys. Rev. A **41**, 327 (1990).
- [20] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, M. Schlüter, Phys. Rev. B **26**, 4199 (1982).
- [21] M. H. F. Bettega , L. G. Ferreira e M. A. P. Lima, Phys. Rev. A **47**, 1111 (1993).
- [22] C. Winstead e V. Mckoy, Phys. Rev. A **57**, 3589 (1998).
- [23] W. A. Isaacs, C. W. McCurdy e T. N. Rescigno, Phys. Rev. A **58**, 2881 (1998).
- [24] D. L. Azevedo, A. J. R. da Silva e M. A. P. Lima, Phys. Rev. A **61**, 042702 (2000);
D. L. Azevedo e M. A. P. Lima, Phys. Rev. A **63**, 062703 (2001).
- [25] T. L. Gibson, M. A. P. Lima, K. Takatsuka e V. Mckoy, Phys. Rev. A **30**, 3005 (1984).
- [26] M. H. F. Bettega, M. T. N. Varella e M. A. P. Lima, Phys. Rev A **68**, 012706 (2003).
- [27] W. Sun, C. W. McCurdy e B. H. Lengsfeld III, Phys. Rev. A **45**, 6323 (1992).
- [28] C. Winstead e V. Mckoy, Comp. Phys. Communications **128**, 386 (2000).
- [29] M. A. Huels, B. Boudaiffa, P. Cloutier, D. Hunting e L. Sanche, J. Am. Chem. Soc. **125**, 4467 (2003).
- [30] F. A. Gianturco e R. R. Lucchese, J. Chem. Phys, **120**, 7446 (2004).
- [31] S. Tonzani e C. H. Greene, J. Chem. Phys. **124**, 054312 (2006); J. Chem. Phys. **125**, 094504 (2006).
- [32] C. Winstead e V. Mckoy, J. Chem. Phys. **125**, 174304 (2006).
- [33] L. E. Machado, M.-T. Lee e L. M. Brescansin, Braz. J. Phys. **28**, 111 (1998).
- [34] N. T. Padial e D. W. Norcross, Phys. Rev. A **29**, 1742 (1984).
- [35] Editado por F. A. Gianturco, *Collision Theory for Atoms and Molecules*, Plenum Press (1989).

- [36] F. A. Gianturco e D. G. Thompson, *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **9**, L383 (1976).
- [37] F. A. Gianturco, L. C. Pantano e S. Scialla, *Phys. Rev. A* **36**, 557 (1987).
- [38] F. A. Gianturco, J. A. Rodriguez-Ruiz e N. Sanna, *Phys. Rev. A* **52**, 1257 (1995).
- [39] Ashok Jain e D. G. Thompson, *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **15**, L361 (1982).
- [40] Ashok Jain, *Phys. Rev. A* **34**, 954 (1986).
- [41] A. Jain e F. A. Gianturco, *J. Phys. B* **24**, 2387 (1991).
- [42] M. A. P. Lima, T. L. Gibson, W. M. Huo e V. McKoy, *Phys. Rev. A* **32**, 2696 (1985).
- [43] Charles J. Joachain, *Quantum Collision Theory*, North-Holland Physics Publishing (1975).
- [44] John R. Taylor, *Scattering Theory: The Quantum Theory of Nonrelativistic Collisions*, John-Wiley e Sons, Inc. (1972).
- [45] Ira N. Levine, *Quantum Chemistry*, 4^a edição, Prentice Hall, Inc. (1991).
- [46] Márcio H. F. Bettega, tese de Doutorado, Unicamp (1993).
- [47] S. Geltman, *Topics in Atomic Collision Theory*, Academic, New York (1969), pg. 99.
- [48] Alexandra P. P. Natalense, tese de doutorado, Unicamp (1997).
- [49] Márcio T. N. Varella, tese de mestrado, Unicamp (1997).
- [50] D. R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494 (1979).
- [51] J. C. Phillips e L. Kleinman, *Phys. Rev. A* **116**, 287 (1996).
- [52] R. Nesbet, *Variational Methods in Electron-Atom Scattering Theory*, Plenum Press, New York (1980).
- [53] J. P. Perdew e A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [54] D. M. Ceperley e B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [55] G. D. Mahan e K. R. Subbaswamy, *Local Density Theory of Polarizability*, Plenum Press, New York (1990).
- [56] J. Ferch, B. Granitza e W. Raith, *J. Phys. B* **18**, L445 (1985).

- [57] P. G. Burke e N. Chandra, *J. Phys. B* **5**, 1696 (1972).
- [58] W. Sohn, K-H. Kochen, K-M. Scheuerlein, K. Jung e H. Ehrhardt, *J. Phys. B* **19**, 3625 (1986).
- [59] Notas do professor Guimarães.
- [60] H. Tanaka, L. Boesten, T. Suzuki, T. Yamamoto e M. Kubo, *J. Phys. B* **15**, 3305 (1982).
- [61] B. Lohmann e S. J. Buckman, *J. Phys. B* **19**, 2565 (1986). E. Barbarito, M. Basta, M. Calicchio e G. Tessari, *J. Chem. Phys.* **71**, 54 (1979).
- [62] P. J. Curry, W. R. Newell e A. C. H. Smith, *J. Phys. B* **18**, 2303 (1985); B. Mapstone e W. R. Newell, *J. Phys. B* **25**, 491 (1992); C. T. Bundschu, J. C. Gibson, R. J. Gulley, M. J. Brunger, S. J. Buckman, N. Sanna e F. A. Gianturco, *J. Phys. B* **30**, 2239 (1997).
- [63] F. Albert Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, John Wiley e Sons, Inc. (1971).
- [64] M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis e J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).
- [65] G. Schaftenaar e J. H. Noordik, *J. Comput.-Aided Mol. Design* **14**, 123 (2000).
- [66] M. H. F. Bettoga, A. P. P. Natalense, M. A. P. Lima, e L. G. Ferreira, *Int. J. Quantum Chem.* **60**, 821 (1996).
- [67] M.-T. Lee, L. M. Brescansin e L. E. Machado, *Phys. Rev. A* **59**, 1208 (1999); M. A. Dillon, L. Boesten, H. Tanaka, M. Kimura e H. Sato, *J. Phys. B* **26**, 3147 (1993).
- [68] O. Sueoka, S. Mori e A. Hamada, *J. Phys. B* **27**, 1453 (1994); H. Tanaka, L. Boesten, H. Sato, M. Kimura, M. A. Dillon e D. Spence, *J. Phys. B* **23**, 577 (1990); C. Szmytkowski, P. Mozejko e G. Kasperski, *J. Phys. B* **30**, 4363 (1997).
- [69] H.-X. Wan, J. H. Moore e J. A. Tossell, *J. Chem. Phys.* **91**, 7340 (1989); P. Mozejko, B. Z.-Mozejko e C. Szmytkowski, *Nucl. Inst. Met. in Phys. Res. B* **196**, 245 (2002).
- [70] G. P. Karwasz, R. S. Brusa, A. Piazza, A. Zecca, P. Mozejko, G. Kasperski e C. Szmytkowski, *Chem. Phys. Lett.* **284**, 128 (1997).
- [71] R. Basner, M. Schmidt, E. Denisov, K. Becker e H. Deutsch, *J. Chem. Phys.* **114**, 1170 (2001).

- [72] F. Manero, F. Blanco e G. Garcia, *Phys. Rev. A* **66**, 032713 (2002); F. A. Gianturco, R. R. Lucchese e N. Sanna, *J. Chem. Phys.* **100**, 6464 (1994).
- [73] L. Boesten, H. Tanaka, A. Kobayashi, M. A. Dillon e M. Kimura, *J. Phys. B* **25**, 1607 (1992); M. T. N. Varella, C. Winstead, V. McKoy, M. Kitajima e H. Tanaka, *Phys. Rev. A* **65**, 022702 (2002).
- [74] M. T. N. Varella, A. P. P. Natalense, M. H. F. Bettega, M. A. P. Lima, *Phys. Rev. A* **60**, 3684 (1999).
- [75] W. A. Isaacs, C. W. McCurdy e T. N. Rescigno, *Phys. Rev. A* **58**, 309 (1998).
- [76] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 79th ed., edited by D. R. Lide (CRC, Boca Raton, 1998).
- [77] D. M. Chase, *Phys. Rev.* **104**, 838 (1956).
- [78] M. E. Rose, *Elementary Theory of Angular Momentum*, John Wiley e Sons, Nova York (1957).
- [79] A. S. Davidov, *Quantum Mechanics*, Addison-Wesley (1965).
- [80] C. Van Winter, *Physica* **20**, 274 (1954); A. Jain e D. G. Thompson, *Comput. Phys. Comun.* **30**, 301 (1983).
- [81] M. T. N. Varella, C. Winstead, V. McKoy, M. Kitajima e H. Tanaka, *Phys. Rev. A* **65**, 022702 (2002).
- [82] Dados experimentais enviados por H. Tanaka.
- [83] A. P. P. Natalense, M. H. F. Bettega, L. G. Ferreira e M. A. P. Lima, *Phys. Rev. A* **59**, 879 (1999).
- [84] T. U.-Lemons, T. J. Gergel e J. H. Moore, *J. Chem. Phys.* **102**, 119 (1995); T. Sunagawa e H. Shimamori, *J. Chem. Phys.* **107**, 7876 (1997).
- [85] J. J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. (1984).
- [86] M. A. P. Lima, T. L. Gibson, K. Takatsuka e V. McKoy, *Phys. Rev. A* **30**, 1741 (1984).