

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS INSTITUTO DE FÍSICA GLEB WATAGHIN

ALAN GUILHERME FALKOWSKI

CONVERGÊNCIA DO ACOPLAMENTO MULTICANAL NO ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS DE BAIXA ENERGIA POR MOLÉCULAS: APLICAÇÕES DO MÉTODO MULTICANAL DE SCHWINGER

CONVERGENCE OF MULTICHANNEL COUPLING IN LOW-ENERGY ELECTRON SCATTERING BY MOLECULES: APPLICATIONS OF THE SCHWINGER MULTICHANNEL METHOD

CAMPINAS 2024



ALAN GUILHERME FALKOWSKI

CONVERGÊNCIA DO ACOPLAMENTO MULTICANAL NO ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS DE BAIXA ENERGIA POR MOLÉCULAS: APLICAÇÕES DO MÉTODO MULTICANAL DE SCHWINGER

Tese apresentada ao Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Ciências, na Área de Física.

Orientador: Marco Aurélio Pinheiro Lima **Co-orientadora:** Romarly Fernandes da Costa

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA PELO ALUNO ALAN GUILHERME FALKOWSKI, E ORIEN-TADA PELO PROF. DR. MARCO AURÉLIO PI-NHEIRO LIMA.

CAMPINAS 2024

Ficha catalográfica Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) Biblioteca do Instituto de Física Gleb Wataghin Lucimeire de Oliveira Silva da Rocha - CRB 8/9174

Falkowski, Alan Guilherme, 1995-Convergência do acoplamento multicanal no espalhamento de elétrons de baixa energia por moléculas : aplicações do método multicanal de Schwinger / Alan Guilherme Falkowski. – Campinas, SP : [s.n.], 2024.
Orientador: Marco Aurelio Pinheiro Lima. Coorientador: Romarly Fernandes da Costa. Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Instituto de Física Gleb Wataghin.
1. Espalhamento elétron-molécula. 2. Excitação eletrônica. 3. Acoplamento multicanal. 4. Ionização. I. Lima, Marco Aurélio Pinheiro, 1957-. II. Costa, Romarly Fernandes da, 1971-. III. Universidade Estadual de Campinas

(UNICAMP). Instituto de Física Gleb Wataghin. IV. Título.

Informações Complementares

Título em outro idioma: Convergence of multichannel coupling in low-energy electron scattering by molecules : applications of the Schwinger multichannel method Palavras-chave em inglês: Electron-molecule scattering Electronic excitation Multichannel coupling Ionization Área de concentração: Física Titulação: Doutor em Ciências Banca examinadora: Marco Aurelio Pinheiro Lima [Orientador] Luiz Marco Brescansin Arnaldo Naves de Brito Lucas Mauricio Sigaud Alessandra de Souza Barbosa Data de defesa: 10-10-2024 Programa de Pós-Graduação: Física

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a) - ORCID do autor: https://orcid.org/0000-0002-1620-1048 - Currículo Lattes do autor: http://lattes.cnpq.br/4105070784469128



INSTITUTO DE FÍSICA GLEB WATAGHIN

MEMBROS DA COMISSÃO EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DO ALUNO ALAN GUILHERME FALKOWSKI – RA 228216 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA GLEB WATAGHIN, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 10/10/2024.

COMISSÃO JULGADORA:

- Prof. Dr. Marco Aurelio Pinheiro Lima (IFGW/ UNICAMP) Presidente e Orientador
- Prof. Dr. Luiz Marco Brescansin (IFGW/ UNICAMP)
- Prof. Dr. Arnaldo Naves de Brito (IFGW/ UNICAMP)
- Prof. Dr. Lucas Mauricio Sigaud (Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense)

- Profa. Dra. Alessandra de Souza Barbosa (Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná)

OBS.: Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

CAMPINAS 2024

Agradecimentos

- Ao professor Marco pela orientação, todo apoio, (muita) paciência, força e otimismo nesta parte da minha formação. Todo este trabalho só foi possível graças a sua experiência e conhecimento na área. Mesmo eu sendo uma pessoa difícil e com todos os problemas que eu tive, ele me ajudou de forma excelente!
- À professora Romarly pela co-orientação, toda ajuda e discussões motivadoras.
- Ao Fábris pela co-orientação (infelizmente informal), pela paciência e várias discussões essenciais para a minha formação.
- Ao professor Bettega por me introduzir na área de pesquisa, colaborações, ensinamentos, discussões no cafézinho da tarde e por me acolher no seu grupo de pesquisa durante meu período como professor substituto na UFPR.
- Aos colegas e professores do GFAM-UFPR por me acolherem e por todo o aprendizado.
- À minha família por todo apoio emocional e financeiro que também foram essenciais para realizar essa jornada.
- À Fernanda, por todo apoio, amor, paciência (sem limites) e por acreditar em mim mais do que eu acreditei! Graças a ela que consegui registrar a ideia que salvou o meu doutorado.
- Ao Marcon e ao Oparacz pela amizade e parceria dos últimos anos.
- Ao pessoal do DFA que me acolheu nas horas do cafézinho pós bandejão e nos rolês.
- À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior agradeço pelo suporte financeiro através do Processo nº 88887.517217/2020-00. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior -Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.
- Ao Centro de Computação John David Rogers (CCJDR) do Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas, pelos recursos de computação e auxílio.
- Ao Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo (CENAPAD-SP) pelo suporte computacional.
- Por fim, dedico esta tese em memória ao Professor Luiz Guimarães Ferreira (Guima), que infelizmente não conheci, mas que foi essencial para que este trabalho acontecesse.

"What we know is a drop. What we don't know is an ocean." – Sir Isaac Newton

Resumo

O espalhamento de elétrons por átomos e moléculas possui inúmeras aplicações, dado que esses constituintes formam a base da maior parte da matéria no universo. Nos processos de colisão elétron-alvo, para energias de impacto na faixa de alguns até dezenas de elétron-volts, os fenômenos predominantes são o espalhamento elástico, a excitação eletrônica e a ionização. O estudo teórico da excitação eletrônica apresenta diversos desafios. Um dos principais é determinar quais e quantos estados devem ser incluídos como canais abertos nos cálculos de espalhamento, de modo a garantir a convergência no acoplamento multicanal. Essa questão é crucial, considerando a existência de um número infinito de estados discretos até o primeiro potencial de ionização. Para investigar a excitação eletrônica por impacto de elétrons, aplicamos o método multicanal de Schwinger à molécula de benzeno, utilizando três conjuntos de bases com o objetivo de aumentar o número de canais associados a estados de Rydberg de alta energia. O foco principal foi avaliar o acoplamento multicanal e a sua convergência. Com respeito a ionização, a abordagem via primeiros princípios se torna complicada, uma vez que a equação de Lippmann-Schwinger possui uma limitação com respeito ao número de partículas no contínuo. Com isso em mente, desenvolvemos um potencial imaginário negativo para mimetizar os efeitos de ionização na colisão de elétrons com átomos e moléculas. Implementamos esse modelo no método multicanal de Schwinger e analisamos como a absorção de fluxo de probabilidade do potencial imaginário afeta os canais elástico e inelásticos.

Abstract

Electron scattering by atoms and molecules has numerous applications, given that these constituents form the basis of most of the matter in the universe. In electron-target collision processes, for impact energies in the range of a few to tens of electron volts, the predominant phenomena are elastic scattering, electronic excitation and ionization. The theoretical study of electronic excitation presents several challenges. One of the main ones is to determine which and how many states should be included as open channels in scattering calculations, in order to guarantee convergence in multichannel coupling. This issue is crucial, considering the existence of an infinite number of discrete states up to the first ionization potential. To investigate electronic excitation by electron impact, we applied the Schwinger multichannel method to the benzene molecule, using three basis sets with the aim of increasing the number of channels associated with higher-lying Rydberg states. The main focus was to evaluate multichannel coupling and its convergence. Regarding ionization, the ab initio approach becomes complicated, since the Lippmann-Schwinger equation has a limitation regarding the number of particles in the continuum. With this in mind, we develop a negative imaginary potential to mimic the ionization effects in the collision of electrons with atoms and molecules. We implemented this model in the Schwinger multichannel method and analyze how the probability flux absorption of the imaginary potential affects the elastic and inelastic channels.

Lista de Figuras

1.1	Níveis de energia do átomo de hidrogênio	18
2.12.22.3	Esquema do processo de colisão	22 25 32
4.1	Esquema ilustrativo do passo a passo para realizar os cálculos de espalhamento	52
	com o método SMC.	39
4.2	Ilustração dos centros extras nas bases B1, B2 e B3	41
5.1	Seções de choque diferenciais elásticas para espalhamento de elétrons por mo-	
	léculas de benzeno	44
5.2	Seções de choque diferenciais elásticas para espalhamento de elétrons por mo-	
	léculas de benzeno, de acordo com nossos nove cálculos de espalhamento	46
5.3	Comparação entre o espectro EELS experimental e energias de excitação verti-	
	cais computadas no cálculo EOM-CC3	48
5.4	Seções de choque diferenciais de espalhamento para a excitação eletrônica do	
	estado fundamental para a banda I do benzeno	51
5.5	Seções de choque diferenciais de espalhamento para a excitação eletrônica do	
F (estado fundamental para a banda II do benzeno	51
5.6	Seções de choque diferenciais de espalhamento para a excitação eletronica do	50
57	estado fundamental para a banda III do benzeno	32
5.7	estado fundamental para a banda IV do benzeno	52
58	Seções de choque diferenciais de espalhamento para a excitação eletrônica do	52
5.0	estado fundamental para a banda V do benzeno	53
10.1	Seções de choque integrais elásticas (ECS), inelásticas (INECS), absorção (AICS),	
	totais (OPTH) e excitação eletrônica para espalhamento de elétrons por molé-	
	culas de H ₂ , para o caso sem e com a inclusão do modelo NIP	67
10.2	Seções de choque integrais elásticas, inelásticas, de absorção e totais para espa-	
	lhamento de elétrons por moléculas de H_2 para 39 canais	70

10.3	Seções de choque integrais de excitação eletrônica para espalhamento de elé-	
	trons por moléculas de H ₂ para 39 canais	71
10.4	Fator iterativo ζ_n em função da energia de impacto do elétron E_0 para diferente	
	distribuições espaciais do modelo NIP	72
10.5	Seções de choque diferenciais para o espalhamento de elétrons por moléculas	
	de H ₂ para os casos sem e com o modelo NIP incluso, para 39ch \ldots \ldots \ldots	73
10.6	Seções de choque diferenciais para a transição $X^1\Sigma_g \longrightarrow b^3\Sigma_u$ do espalhamento	
	de elétrons por moléculas de H_2 para os casos sem e com o modelo NIP incluso,	
	para 39ch	74
10.7	Seções de choque diferenciais para a transição $X^1\Sigma_{\rho} \longrightarrow a^3\Sigma_{\rho}$ do espalhamento	
	de elétrons por moléculas de H ₂ para os casos sem e com o modelo NIP incluso,	
	para 39ch	75
10.8	Seções de choque diferenciais para a transição $X^1 \Sigma_{\rho} \longrightarrow c^3 \Pi_{\mu}$ do espalhamento	
	de elétrons por moléculas de H ₂ para os casos sem e com o modelo NIP incluso,	
	para 39ch	76
10.9	Seções de choque diferenciais para a transição $X^1\Sigma_a \longrightarrow B^1\Sigma_\mu$ do espalhamento	
	de elétrons por moléculas de H ₂ para os casos sem e com o modelo NIP incluso,	
	para 39ch	77
10.10	OSeções de choque diferenciais para a transição $X^1 \Sigma_{\rho} \longrightarrow E(F)^1 \Sigma_{\rho}$ do espalha-	
	mento de elétrons por moléculas de H_2 para os casos sem e com o modelo NIP	
	incluso, para 39ch	78
10.1	1 Seções de choque diferenciais para a transição $X^1 \Sigma_{\rho} \longrightarrow C^1 \Pi_{\mu}$ do espalhamento	
	de elétrons por moléculas de H_2 para os casos sem e com o modelo NIP incluso,	
	para 39ch	79
	•	
B .1	EICS, EICS', AICS, TCS e TCS calculadas através do OPTH	103
B.2	EICS, EICS' e AICS utilizando o fator de normalização	104
C.1	Seções de choque integrais para o espalhamento de elétrons por moléculas de	
	H ₂ para 39 canais para orbitais IVOs, MVOs e com o modelo nomeado "FCIS"	108
C.2	Seções de choque diferenciais para o espalhamento de elétrons por moléculas	
	de H ₂ para 39ch usando IVOs, MVOs, FCIS e MOB-TCIS	109
C.3	Seções de choque diferenciais para a transição $X^1\Sigma_g \longrightarrow b^3\Sigma_u$ do espalhamento	
	de elétrons por moléculas de H ₂ para 39ch usando IVOs, MVOs, FCIS e MOB-	
	TCIS	110
C.4	Seções de choque diferenciais para a transição $X^1\Sigma_g \longrightarrow a^3\Sigma_g$ do espalhamento	
	de elétrons por moléculas de H ₂ para 39ch usando IVOs, MVOs, FCIS e MOB-	
	TCIS	111

C.5	Seções de choque diferenciais para a transição $X^1\Sigma_g \longrightarrow c^3\Pi_u$ do espalhamento	
	de elétrons por moléculas de H ₂ para 39ch usando IVOs, MVOs, FCIS e MOB-	
	TCIS	112
C.6	Seções de choque diferenciais para a transição $X^1\Sigma_g \longrightarrow B^1\Sigma_u$ do espalhamento	
	de elétrons por moléculas de H ₂ para 39ch usando IVOs, MVOs, FCIS e MOB-	
	TCIS	113
C.7	Seções de choque diferenciais para a transição $X^1\Sigma_g \longrightarrow E(F)^1\Sigma_g$ do espalha-	
	mento de elétrons por moléculas de H2 para 39ch usando IVOs, MVOs, FCIS e	
	MOB-TCIS	114
C.8	Seções de choque diferenciais para a transição $X^1\Sigma_g \longrightarrow C^1\Pi_u$ do espalhamento	
	de elétrons por moléculas de H2 para 39ch usando IVOs, MVOs, FCIS e MOB-	
	TCIS	115
C.9	Seções de choque integrais para o espalhamento de elétrons por moléculas de	
	H ₂ para 61 canais para orbitais IVOs, MVOs e com o modelo nomeado "FCIS"	116

Lista de Tabelas

2.1	Tempos típicos de processos associados a colisão elétron-molécula	23
4.1	Expoentes das funções gaussianas colocadas no centro de massa e nos centros extras	41
4.2	Resumo dos nove modelos de espalhamento	42
5.1	Energias de excitação verticais (em eV) do benzeno, de acordo com experi- mentos, cálculos EOM-CC3 e diferentes cálculos de TCIS (veja o texto para detalhes).	49
9.1	Expoentes das funções Gaussianas Cartesianas descontraídas do tipo s, $p \in d$, utilizadas na descrição dos cálculos do alvo e de espalhamento	64
9.2	Energias de excitação verticais (em eV) nos níveis de cálculo CIS e TCIS com- parados com o cálculo FCIS	66
C .1	Energias de excitação verticais no nível de cálculo TCIS comparados com o	106
C.2	Erros (em porcentagem) das energias de excitação verticais calculadas com IVOs e MVOs com o TCIS em relação ao cálculo FCIS. Note que não mos- tramos os resultados para os estados tripletos (singletos) calculados com IVOs	106
	tripletos (singletos), já que possuem valores idênticos ao FCIS	107

Sumário

Parte	Parte I Aspectos gerais da colisão elétron-molécula		
Capítul	lo 1: Motivação	17	
Capítul	lo 2: Teoria	21	
2.1	Introdução do problema	21	
2.2	Abordagens para descrição do problema de espalhamento	22	
2.3	Equação de Lippmann-Schwinger	25	
2.4	Método multicanal de Schwinger	27	
2.5	Descrição do método SMC	28	
	2.5.1 Pseudopotenciais	30	
	2.5.2 Amplitude de espalhamento no referencial do laboratório	30	
	2.5.3 Seções de choque diferenciais	31	
	2.5.4 Acoplamento multicanal e seções de choque	31	
Parte	II Espalhamento de elétrons por moléculas de benzeno	34	
Capítul	lo 3: Introdução	35	
Capítul	lo 4: Teoria e aspectos computacionais	39	
4.1	Descrição do alvo e do problema de espalhamento	39	
4.2	Detalhes dos cálculos numéricos do termo $VG_P^{(+)}V$	42	
4.3	Caracterização das bandas de estados eletrônicos do benzeno	43	
Capítul	lo 5: Resultados	44	
5.1	Seções de choque diferenciais para o canal elástico	44	
5.2	Caracterização do espectro de perda de energia de elétrons	47	
5.3	Seções de choque diferenciais de excitação eletrônica	50	
Capítul	lo 6: Conclusões	55	

Parte IIIUm modelo para ionização de átomos e moléculas por impacto de elétrons57		57
Capítul	o 7: Introdução	58
Capítul	o 8: Teoria	60
8.1	Prelúdio	60
8.2	Método SMC com o modelo NIP	60
8.3	As escolhas de W_0	61
8.4	Seções de choque e o fator iterativo ζ_n	62
Capítul	o 9: Aspectos computacionais	64
Capítul	o 10: Resultados	67
10.1	Seções de choque integrais para os cálculos a 3ch	67
10.2	Seções de choque integrais para os cálculos a 39ch	68
10.3	Fator iterativo ζ_n	69
10.4	Seções de choque diferenciais	70
Capítul	o 11: Conclusões	80
Parte	IV Disposições finais	81
Bibliog	rafia	83
Parte	V Apêndices	91
Apêndi	ce A: Método SMC dual	92
A.1	Consequências da mecânica quântica não-Hermitiana	92
A.2	Equações de Lippmann-Schwinger duais	94
A.3	O princípio variacional de Schwinger	95
A.4	Método SMC com o modelo NIP	96
Apêndi	ce B: Poço de potencial complexo	99
B. 1	Considerações iniciais	99
B.2	Poço de potencial complexo	101
B.3	Deslocamento de fase	101
B.4	Resultados e Discussão	102
	B.4.1 Comparação das seções de choque entre diferentes valores dos potenciais	102
	B.4.2 Fator de normalização	102

Apêndio	ce C: Escolha dos orbitais no acoplamento multicanal para do ${f H}_2$	105
C.1	Energias de excitação vertical	105
C.2	Cálculos de espalhamento a 39ch	105
C.3	Cálculos a 61ch	108
Apêndio	ce D: Guia para deduzir os elementos de matriz do SMC	117
D.1	Hamiltoniano de espalhamento	117
D.2	Uma forma útil de escrever as CSFs	117
D.3	Regras de Slater-Condon	119
	D.3.1 Operadores de um elétron	120
	D.3.2 Operadores de dois elétrons	120
D.4	Elementos de matriz na aproximação estático-troca	121
	D.4.1 Elemento de matriz para $\hat{\mathbf{H}}$	121
	D.4.2 Elemento de matriz para $\hat{\mathbf{H}}\mathbf{P} \in \mathbf{P}\hat{\mathbf{H}}$	124
	D.4.3 Elemento de matriz para $\mathbf{VP} \in \mathbf{PV}$	125
	D.4.4 Elementos de matriz $\langle S_{\mathbf{k}_{\mathbf{f}}} V \chi_m \rangle$ e $\langle \chi_n V S_{\mathbf{k}_{\mathbf{i}}} \rangle$	126
	D.4.5 Elementos de matriz do $VG_P^{(+)}V$	127
	D.4.6 Amplitude de espalhamento	129

Parte I

Aspectos gerais da colisão elétron-molécula

Capítulo 1

Motivação

O espalhamento de elétrons por átomos e moléculas tem diversas aplicações, uma vez que quase tudo no universo é feito desses pequenos "tijolinhos". Nesses processos podem acontecer várias situações, como: captura eletrônica dissociativa, excitação (eletrônica, rotacional e vibracional), ionização, espalhamento elástico, trocas de carga com o ambiente (por exemplo, moléculas em meio aquoso). Cada um desses possíveis resultados após a colisão é conhecido como canal. Existe uma probabilidade desses processos causarem transformações físico-químicas permanentes, portanto, é fundamental compreender como eles ocorrem.

Para entender a física do espalhamento de elétrons por átomos e moléculas, vamos começar com o alvo mais simples, o átomo de hidrogênio. Discutiremos as características associadas a energia de impacto do elétron incidente E_0 de unidades a dezenas de elétron volt (1 - 50 eV, por exemplo). Consideremos um elétron incide sob um átomo de hidrogênio no seu estado fundamental eletrônico. Vamos discutir o alvo primeiramente. Para resolver a equação de Schrödinger, resolvemos a equação diferencial ou diagonalizamos o operador Hamiltoniano (caso tenhamos uma base finita), obtendo os autovalores e autovetores

$$H\Psi = E\Psi.$$

Os autovalores estão associados com o que chamamos de estados do átomo, que dizem qual a energia de ligação do elétron com o próton. Os autovetores são os possíveis orbitais atômicos, que de maneira prática, dizem em qual região do espaço o elétron do átomo estará. A figura 1.1 mostra os níveis de energia do átomo de hidrogênio.

Passando agora para a parte do espalhamento, consideremos um elétron incidente com uma energia cinética E_0 em direção a um átomo de hidrogênio. As possibilidades para este caso particular são as seguintes: O elétron incidente é espalhado sem perder energia cinética e não causa qualquer mudança na estrutura interna do átomo de hidrogênio:

$$e^- + H \longrightarrow e^- + H$$



Figura 1.1: Níveis de energia do átomo de hidrogênio. Em destaque, a energia $E_{\infty} \approx 0$.

Notemos que o elétron incidente pode mudar de direção sem ter perda em E_0 . O elétron incidente perde parte ou totalmente sua energia cinética, causando uma mudança interna no átomo de hidrogênio. Se o elétron incidente promove o elétron de *H* para um orbital mais externo, temos o que chamamos de excitação eletrônica

$$e^- + H \longrightarrow e^- + H^*,$$

denotando H^* como o átomo de hidrogênio eletronicamente excitado. Se o elétron incidente possui energia suficiente para arrancar o elétron de H, sendo neste caso, pelo menos um valor de $E_0 \approx 13,619$ eV, o elétron que estava ligado ao átomo é promovido a um orbital do contínuo. Chamamos essa excitação eletrônica para o contínuo de ionização

$$e^- + H \longrightarrow e^- + H^+ + e^-$$

com H^+ sendo o cátion do átomo de hidrogênio. Na ionização, temos um elétron incidente e dois elétrons indo para o contínuo após a colisão. Apesar da explicação física parecer simples, o tratamento teórico de três corpos é muito complicado, como veremos mais adiante. A partir dos fenômenos descritos acima, vemos exemplos do que é um canal do sistema $e^- + H$ durante uma colisão.

Tratando de uma colisão elétron-hidrogênio já temos diversas complicações. Se consideramos os níveis de energia do átomo de hidrogênio (apenas em relação ao número quântico principal, como na figura 1.1), dado por

$$E_n = -\frac{13.619 \text{ eV}}{n^2}$$

temos infinitos estados eletronicamente excitados possíveis até que o elétron do átomo escape do potencial de ligação com o próton, onde teríamos $E_n = 0$, ou seja, teríamos $n = \infty$. A descrição teórica mais adequada deveria levar em conta todos esses estados. Tendo discutido os desafios associados ao espalhamento de elétrons pelo átomo mais simples, agora destacaremos os aspectos e características que devem ser levadas em conta numa descrição completa numa colisão de um elétron e de uma molécula de hidrogênio, a mais simples das moléculas.

Agora, devemos levar em consideração a interação do elétron incidente com os dois elétrons do alvo e com os dois núcleos. Como existe mais de um núcleo, temos graus de liberdade adicionais: rotações e vibrações. Portanto, as excitações do alvo molecular podem ser excitações eletrônicas, rotacionais e vibracionais. Além disso, existe a possibilidade de haver uma excitação que combina os graus de liberdade, sendo excitações: (i) rotoeletrônicas (rotação + eletrônico), (ii) vibrônicas (vibração + eletrônico), (iii) rovibracionais (rotação + vibração) e (iv) rovibrônicas, sendo esta última a que acopla as três categorias de graus de liberdade (rotação + vibração + eletrônico). Nesse caso, os possíveis canais são:

1. Espalhamento elástico

$$e^- + H_2 \longrightarrow e^- + H_2$$

2. Excitações (eletrônica, rotacional, vibracional ou combinações)

$$e^- + H_2 \longrightarrow e^- + H_2^*$$

3. Ionização de um elétron

$$e^- + H_2 \longrightarrow e^- + H_2^+ + e^-$$

ou dois elétrons

$$e^- + H_2 \longrightarrow e^- + H_2^{2+} + 2e^-,$$

4. Dissociação molecular, que é quando o elétron causa a quebra da ligação H - H por algum processo físico,

$$e^- + H_2 \longrightarrow e^- + H + H.$$

É importante notar que a ionização é um caso particular da excitação eletrônica para um orbital do contínuo. O mesmo vale para a dissociação, que é associada a uma excitação vibracional para o contínuo, mas neste caso, que rompe a ligação entre os átomos. Neste ponto, o leitor já deve estar convencido de que os alvos mais simples (átomo e molécula de hidrogênio) carregam infinitos canais a serem inclusos nos cálculos. Note que todos os aspectos discutidos ficam ainda mais complicados com a complexidade do alvo da colisão.

Com respeito as aplicações, em descargas atmosféricas [1, 2], o estudo da excitação eletrônica se torna crucial. Considerando meios biológicos, elétrons secundários podem ser gerados da interação da radiação ionizante com o material orgânico [3–5]. Isso ocorre devido a energia do fóton ser maior ou igual a energia necessária para arrancar elétrons do alvo em questão, podendo causar a ionização dos entes do sistema. Dito isso, os elétrons secundários gerados (que podem ter tipicamente energia cinética numa faixa de 0 a 20 eV) podem causar dano temporário ou permanente no ácido desoxirribonucleico [6]. Adicionalmente, a colisão de elétrons com moléculas pode causar a quebra de ligações químicas [7–9]. Considerando ambientes industriais, plasmas de processamento e de tratamento de superfícies [10, 11] demandam o conhecimento da interação de elétrons com o material utilizado nesses processos. Olhando para um interesse nacional, a produção de biocombustíveis (como o etanol) necessita de dados associados a interação elétron-molécula para simulações de transportes e otimização de motores a combustão [12–16].

Um dos maiores desafios dessa área de pesquisa é descobrir quais aproximações nos levam a obtermos resultados acurados em comparação com medidas experimentais. Isso nos move a discutir as aproximações utilizadas nos cálculos de colisões elétron-átomo/molécula deste trabalho, para energias de impacto do elétron de até algumas dezenas de elétron volt. Também é necessário discutir como fazemos a comparação entre teoria e experimentos. Com o foco na descrição de efeitos associados na descrição teórica de espalhamento de elétrons por moléculas, realizamos nesta tese um estudo em três partes. Nesta primeira parte, discutimos os desafios e aproximações do problema, juntamente com a descrição teórica utilizada. A segunda diz respeito a uma série de três artigos que investigamos profundamente a excitação eletrônica de moléculas de benzeno, buscando extrair ao máximo os limites do código do método multicanal de Schwinger (SMC). A terceira parte corresponde a um avanço com respeito a teoria do SMC convencional (com base em dois artigos), na qual implementamos um potencial imaginário negativo para mimetizar os efeitos de ionização que originalmente não estavam implementados no método. Para isso, estendemos o método SMC para uma formulação dual, que segue as implicações da mecânica quântica não hermitiana na dinâmica de espalhamento.

Capítulo 2

Teoria

Este capítulo foi baseado na minha dissertação de mestrado [17].

2.1 Introdução do problema

Consideremos uma situação típica num experimento de espalhamento, ilustrado na figura 2.1. Um feixe de partículas *A*, bem colimado e monoenergético, é direcionado a um alvo. A intensidade do feixe deve ser baixa, mas suficiente para observarmos um número de eventos razoável, de maneira que podemos desprezar a interação entre as partículas incidentes. O alvo é composto de uma amostra macroscópica de centros espalhadores *B*. A distância entre os entes espalhadores é grande comparada com o comprimento de onda de de Broglie das partículas incidentes. Nesse caso podemos ignorar os efeitos de coerência entre as ondas espalhadas pelos centros espalhadores. Com isso, considerando que cada partícula *B* atua como um centro espalhador independente, simplificamos o problema para a colisão de uma partícula *A* do feixe incidente com uma partícula *B* do alvo. Após a colisão, partículas são registradas pelo detector, localizado a uma distância grande do alvo. Os possíveis eventos de espalhamento são:

1. *Espalhamento elástico*: as duas partículas *A* e *B* são espalhadas sem qualquer mudança em sua estrutura interna:

$$A + B \longrightarrow A + B.$$

Espalhamento inelástico: as duas partículas A e B podem sofrer mudanças em seu estado quântico interno durante o processo de colisão. Denotando A' e B' para esses estados, iremos ter

$$A + B \longrightarrow A' + B$$

ou

$$A + B \longrightarrow A + B'$$

ou

$$A + B \longrightarrow A' + B'.$$



Figura 2.1: Esquema do processo de colisão. Figura adaptada da Ref. [18].

3. *Reações*: O sistema composto por A+B se decompõe em $n \ge 2$ partículas, isso é,

$$A + B \longrightarrow C_1 + C_2 + \dots + C_n$$
.

Considerando todas as situações mencionadas acima, definimos um canal, que é um dos possíveis estados assintóticos do sistema A + B durante uma colisão.

2.2 Abordagens para descrição do problema de espalhamento

Trataremos agora das aproximações e abordagens que utilizamos para a descrição do espalhamento de elétrons por moléculas.

Os tempos típicos associados a colisão elétron-molécula, mostrados na tabela 2.1, são da mesma ordem de grandeza dos tempos típicos de processos eletrônicos (excitação eletrônica). Em contraste, os fenômenos associados ao movimento do núcleos (vibração e rotação), ocorrem numa escala de tempo maior. Considerando este argumento, podemos tratar o problema de espalhamento com núcleos fixos. O hamiltoniano do sistema é

$$H = T_{N+1} + H_N + V = H_0 + V.$$
(2.1)

O potencial de interação elétron-molécula V dado por

$$V = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{|\mathbf{r}_{N+1} - \mathbf{r}_i|} - \sum_{A=1}^{M} \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_{N+1} - \mathbf{r}_A|},$$
(2.2)

Tabela 2.1: Tempos típicos de processos associados a colisão elétron-molécula, em segundos. Adaptada da Ref. [19].

Processo	Tempo típico (s)
Colisão (em 1 eV)	1×10^{-16}
Colisão (em 10 eV)	$3 imes 10^{-17}$
Colisão (em 30 eV)	2×10^{-17}
Excitação Eletrônica	5×10^{-17}
Vibração	$1 imes 10^{-14}$
Rotação	1×10^{-12}

com o hamiltoniano do sistema não interagente dado por $H_0 = H_N + T_{N+1}$, H_N o hamiltoniano eletrônico da molécula e T_{N+1} o operador de energia cinética do elétron incidente. O número atômico do A-ésimo núcleo constituinte da molécula é Z_A e as coordenadas $\mathbf{r_N}$, $\mathbf{r_{N+1}}$ e $\mathbf{r_A}$ são associadas, respectivamente, ao N-ésimo elétron da molécula, ao elétron espalhado e ao Aésimo núcleo. O operador unidade no espaço de H_0 é composto pelos subespaços de unidade definidos para a molécula e com a base de ondas planas do elétron incidente

$$\mathbb{1}_{H_0} = \mathbb{1}_{H_N} \otimes \mathbb{1}_{\mathbf{k}} = \sum_m \int d^3 k \left| \Phi_m \mathbf{k} \right\rangle \left\langle \Phi_m \mathbf{k} \right|.$$
(2.3)

A solução de H_0 é, portanto, constituída pelo produto tensorial do estado inicial $|\Phi_i\rangle$ da molécula com a onda plana associada ao vetor de onda inicial $\mathbf{k_i}$,

$$|S_{\mathbf{k}_{\mathbf{i}}}\rangle = |\Phi_i\rangle \otimes |\mathbf{k}_{\mathbf{i}}\rangle \tag{2.4}$$

que projetada no espaço de coordenadas fica

$$\langle \mathbf{r_1}, ..., \mathbf{r_{N+1}} | S_{\mathbf{k_i}} \rangle = \Phi_i(\mathbf{r_1}, ..., \mathbf{r_N}) \frac{e^{i\mathbf{k_i} \cdot \mathbf{r_{N+1}}}}{(2\pi)^{3/2}}.$$
 (2.5)

Considerando então a aproximação de núcleos fixos, a condição assintótica do problema de espalhamento mostra o comportamento da função de onda de espalhamento no limite $|\mathbf{r}_{N+1}| \rightarrow \infty$, com \mathbf{r}_{N+1} a coordenada da partícula incidente. Não consideraremos o caso de ionização para esta condição assintótica. Qualitativamente, imaginamos que ela deveria representar dois cenários: os problemas (i) sem interação e (ii) com interação. O caso sem interação deve conter as soluções de um elétron livre e do alvo molecular, que possui a sua própria função de onda. Já quando ocorre a interação, a função de onda do elétron espalhado passaria a ser representada assintoticamente pela superposição entre a onda plana incidente e ondas esféricas espalhadas (assim como na mecânica ondulatória). A molécula seria levada a um dos possíveis estados excitados do sistema ou permaneceria no seu estado fundamental, dependendo da energia do elétron incidente. Adicionalmente, a função de onda do caso (ii) necessitaria depender do

potencial que media a interação entre elétron e molécula. Quantitativamente, deveríamos ter (dedução realizada na Ref. [17])

$$\lim_{|\mathbf{r}_{N+1}|\to\infty} \Psi_{\mathbf{k}_{i}}^{(+)}(\mathbf{r}_{1},...,\mathbf{r}_{N+1}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \left[\Phi_{i}(\mathbf{r}_{1},...,\mathbf{r}_{N}) e^{i\mathbf{k}_{i}\cdot\mathbf{r}_{N+1}} + \sum_{f=1}^{N_{abertos}} f(\mathbf{k}_{f},\mathbf{k}_{i}) \Phi_{f}(\mathbf{r}_{1},...,\mathbf{r}_{N}) \frac{e^{k_{f}r_{N+1}}}{r_{N+1}} \right].$$
(2.6)

 $\Phi_i e \Phi_f$ são os estados inicial e final da molécula, $e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}_{N+1}}$ é a onda plana incidente, $f(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i)$ a amplitude de espalhamento e $e^{k_f r_{N+1}}/r_{N+1}$ uma onda esférica emergindo do alvo. As coordenadas $\mathbf{r}_1, ..., \mathbf{r}_N$ correspondem aos elétrons da molécula. A soma em *f* até *N*_{abertos} (número de canais abertos) garante que levaremos em conta todos os estados excitados energeticamente acessíveis da molécula.

Uma quantidade física muito importante na área de espalhamento é a seção de choque diferencial, que é a constante de proporcionalidade entre a variação do número de partículas espalhadas por unidade de tempo dn e o fluxo de partículas incidentes F_i :

$$dn = \frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, \phi) F_i d\Omega \tag{2.7}$$

sendo as unidades de cada quantidade em (2.7)

$$\frac{\text{\# partículas esp.}}{\text{tempo}} = \frac{\text{área}}{\text{\hat{a}ngulo solido}} \times \frac{\text{\# partículas incid.}}{\text{tempo} \times \text{área}} \times \text{\hat{a}ngulo solido.}$$

Adicionalmente, $\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, \phi)$ tem dimensão de área por unidade de ângulo sólido, o que permite uma interpretação geométrica (veja a figura 2.2): as partículas do feixe incidente que atravessam a área igual a $\frac{d\sigma}{d\Omega}d\Omega$, colocada perpendicularmente à direção de incidência, são espalhadas dentro do ângulo sólido $d\Omega$ e são, portanto, registradas pelo detector (veja a figura 2.1). Com isso, é possível fazer a correspondência entre teoria e experimento, já que as quantidades na equação (2.7) podem ser mensuradas. A relação entre a seção de choque diferencial (medida em laboratório) e a amplitude de espalhamento (calculada, e que deve ser obtida a partir do comportamento assintótico da função de onda de espalhamento) é

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{k_f}, \mathbf{k_i}) = \frac{k_f}{k_i} |f(\mathbf{k_f}, \mathbf{k_i})|^2$$
(2.8)



Figura 2.2: Problema de espalhamento. Por favor, veja o texto para mais detalhes.

2.3 Equação de Lippmann-Schwinger

Podemos reorganizar a equação de Schrödinger independente do tempo para encontrarmos uma outra expressão para $|\Psi\rangle$, utilizando (2.1):

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \Leftrightarrow (H_0 + V)|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \Leftrightarrow (E - H_0)|\Psi\rangle = V|\Psi\rangle \Leftrightarrow |\Psi\rangle = \frac{1}{E - H_0}V|\Psi\rangle \quad (2.9)$$

Mas, para $V \to 0$, $|\Psi\rangle \to 0$. Para satisfazer a condição assintótica (2.5), para $V \to 0$, precisamos que $|\Psi\rangle \to |S_{\mathbf{k}_{i,\mathbf{f}}}\rangle$ [problema sem interação, equação (2.4)]. Além disso, $(H - H_0) |S_{\mathbf{k}_{i,\mathbf{f}}}\rangle = 0$. Portanto, antes da inversão podemos somar $|S_{\mathbf{k}_{i,\mathbf{f}}}\rangle$ e a equação (2.9) se torna

$$|\Psi_{\mathbf{k}_{i,f}}\rangle = |S_{\mathbf{k}_{i,f}}\rangle + \frac{1}{E - H_0} V |\Psi_{\mathbf{k}_{i,f}}\rangle.$$

Porém, $E - H_0$ pode ser zero, então removemos a singularidade fazendo

$$|\Psi_{\mathbf{k}_{i,\mathbf{f}}}^{(\pm)}\rangle = |S_{\mathbf{k}_{i,\mathbf{f}}}\rangle + \lim_{\varepsilon \to 0} \frac{1}{E - H_0 \pm i\varepsilon} V |\Psi_{\mathbf{k}_{i,\mathbf{f}}}^{(\pm)}\rangle.$$
(2.10)

Então, a equação de Lippmann-Schwinger é dada por

$$|\Psi_{\mathbf{k}_{i,\mathbf{f}}}^{(\pm)}\rangle = |S_{\mathbf{k}_{i,\mathbf{f}}}\rangle + G_0^{(\pm)}V |\Psi_{\mathbf{k}_{i,\mathbf{f}}}^{(\pm)}\rangle.$$
(2.11)

O operador de Green da partícula livre, que carrega as condições assintóticas de $|\Psi_{\mathbf{k}_{i,f}}^{(\pm)}\rangle$, é representado por [utilizando (2.3)]

$$G_0^{(\pm)} = \lim_{\varepsilon \to 0} (E - H_0 \pm i\varepsilon)^{-1} = \frac{2m}{\hbar^2} \lim_{\varepsilon \to 0} \sum_m \int d^3k \frac{|\Phi_m \mathbf{k}\rangle \langle \Phi_m \mathbf{k}|}{k_m^2 - k^2 \pm i\varepsilon}.$$
 (2.12)

Com (2.11), multiplicando $|\Psi_{\mathbf{k}_{i,\mathbf{f}}}^{(\pm)}\rangle$ por *V*, obtemos uma outra forma para a equação de Lippmann-Schwinger, dada por

$$A^{(\pm)} |\Psi_{\mathbf{k}_{i,\mathbf{f}}}^{(\pm)}\rangle = V |S_{\mathbf{k}_{i,\mathbf{f}}}\rangle; \quad A^{(\pm)} = V - V G_0^{(\pm)} V.$$
(2.13)

As soluções $|\Psi_{\mathbf{k}_{\mathbf{i}}}^{(+)}\rangle$ e $|\Psi_{\mathbf{k}_{\mathbf{f}}}^{(-)}\rangle$ possuem interpretações físicas diferentes, mesmo ambas sendo soluções aceitáveis do problema. A função de onda $|\Psi_{\mathbf{k}_{\mathbf{i}}}^{(+)}\rangle$ descreve a solução do problema em que uma partícula com vetor de onda $\mathbf{k}_{\mathbf{i}}$ incide sobre um alvo no estado $|\Phi_i\rangle$, sob a influência de um potencial *V*. Nesse contexto, ondas esféricas emergentes do alvo são incluídas na condição assintótica, a qual é tratada pelo operador $G_0^{(+)}$, representando a partícula espalhada com vetor de onda $\mathbf{k}_{\mathbf{f}}$ e promovendo o alvo a um dos estados finais possíveis $|\Phi_f\rangle$ (solução retardada). Já a função de onda $|\Psi_{\mathbf{k}_{\mathbf{f}}}^{(-)}\rangle$ está associada a ondas esféricas convergentes em direção ao alvo, combinadas com uma onda plana espalhada (solução avançada).

Considerando a condição assintótica $|\mathbf{r}_{N+1}| \to \infty$ na projeção de $|\Psi_{k_i}^{(+)}\rangle$ no espaço de coordenadas, é possível obter a seguinte forma da amplitude de espalhamento

$$f(\mathbf{k_f}, \mathbf{k_i}) = -\frac{(2\pi)^2 m}{\hbar^2} \left\langle S_{\mathbf{k_f}} | V | \Psi_{\mathbf{k_i}}^{(+)} \right\rangle.$$
(2.14)

Utilizando a equação de Lippmann-Schwinger (2.13) e $A^{(+)\dagger} = A^{(-)}$, obtemos

$$\langle S_{\mathbf{k_f}}|V=\langle \Psi_{\mathbf{k_f}}^{(-)}|A^{(+)}
angle$$

logo, com a equação (2.14), encontramos

$$f(\mathbf{k}_{\mathbf{f}}, \mathbf{k}_{\mathbf{i}}) = -\frac{(2\pi)^2 m}{\hbar^2} \langle \Psi_{\mathbf{k}_{\mathbf{f}}}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\mathbf{k}_{\mathbf{i}}}^{(+)} \rangle.$$
(2.15)

Novamente, com a equação (2.13) e $A^{(+)\dagger} = A^{(-)}$, encontramos $A^{(+)} |\Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}\rangle = V |S_{\mathbf{k}_i}\rangle$ e

$$f(\mathbf{k}_{\mathbf{f}}, \mathbf{k}_{\mathbf{i}}) = -\frac{(2\pi)^2 m}{\hbar^2} \langle \Psi_{\mathbf{k}_{\mathbf{f}}}^{(-)} | V | S_{\mathbf{k}_{\mathbf{i}}} \rangle.$$
(2.16)

Com as três formas de $f(\mathbf{k_f}, \mathbf{k_i})$ mostradas, fazendo $f(\mathbf{k_f}, \mathbf{k_i}) + f(\mathbf{k_f}, \mathbf{k_i}) - f(\mathbf{k_f}, \mathbf{k_i}) \cos(2.14)$, (2.15) e (2.16), construímos a forma bilinear da amplitude de espalhamento

$$[f(\mathbf{k_{f}},\mathbf{k_{i}})] = -\frac{(2\pi)^{2}m}{\hbar^{2}} \left\{ \langle S_{\mathbf{k_{f}}} | V | \Psi_{\mathbf{k_{i}}}^{(+)} \rangle + \langle \Psi_{\mathbf{k_{f}}}^{(-)} | V | S_{\mathbf{k_{i}}} \rangle - \langle \Psi_{\mathbf{k_{f}}}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\mathbf{k_{i}}}^{(+)} \rangle \right\}.$$
(2.17)

Tomando variações de primeira ordem de $|\Psi_{\mathbf{k}_{\mathbf{i}}}^{(+)}\rangle$ independente de variações em $\langle \Psi_{\mathbf{k}_{\mathbf{f}}}^{(-)}|$, e variações de primeira ordem de $\langle \Psi_{\mathbf{k}_{\mathbf{f}}}^{(-)}|$ independente de variações em $|\Psi_{\mathbf{k}_{\mathbf{i}}}^{(+)}\rangle$, em torno dos seus valores exatos, impondo que

$$\delta[f(\mathbf{k_f}, \mathbf{k_i})] = 0$$

$$A^{(\pm)} | \Psi_{\mathbf{k}_{\mathbf{i},\mathbf{f}}}^{(\pm)} \rangle = V | S_{\mathbf{k}_{\mathbf{i},\mathbf{f}}} \rangle$$

onde, para encontrarmos a equação acima é necessário que

$$A^{(+)\dagger} = A^{(-)}.$$
 (2.18)

2.4 Método multicanal de Schwinger

O método SMC, proposto por Takatsuka e Mckoy na década de 80 [20, 21], consiste em uma abordagem *ab-initio* para simular a colisão elétron-molécula. O método pode ser aplicado a moléculas de geometria arbitrária e inclui os processos de polarização da nuvem eletrônica molecular, anti-simetrização da função de onda e a competição de fluxo de densidade de corrente de probabilidade para todos os estados energeticamente acessíveis do sistema. O SMC vem sendo usado para a descrição do problema de espalhamento de elétrons por moléculas e tem fornecido importantes contribuições para a área [19].

Em ordem cronológica, as implementações computacionais realizadas no método SMC foram: (i) inserção de um operador unidade (de difícil convergência) de Gaussianas Cartesianas ao redor da função de Green [termo VG_PV , veja a equação (2.24)], com o uso do código rodando na memória central [22, 23], (ii) integração numérica do resíduo do elemento de matriz do termo VG_PV [24], (iii) reorganização dos códigos visando o intenso uso de I/O, usando memória do disco em vez da memória central [25, 26]. No entanto, existem duas principais versões do método. Uma delas, a do Caltech, sofreu a seguinte modificação: (iv) paralelização dos códigos computacionais [27]. Enquanto a versão brasileira do código, voltou a utilizar a memória central para os cálculos e foram realizadas as seguintes implementações: (v) o uso de pseudopotenciais de norma-conservada [28]. Em ambas as versões, foi introduzida a (vi) integração tridimensional do termo VG_PV [29]. A partir disso, o código brasileiro evoluiu ao utilizar (vii) interações de configurações simples ["Configuration Interaction Singles" (CIS)] para a descrição dos estados excitados e a construção da estratégia de base mínima para interações de configurações simples ["Minimal Orbital Basis for Single Configuration Interaction" (MOBSCI)] [30]. Além disso, ocorreu a (viii) paralelização dos códigos computacionais [31]. Esse histórico do método SMC, pela sua evolução computacional, ilustra que ele se tornou um laboratório teórico, onde muitas teses de doutorado contribuíram para sua presente versão. As últimas publicações associadas à excitação eletrônica com essas implementações contam com cálculos para as moléculas de furano [32], fenol [33], etileno [34].

Recentemente, a implementação computacional do método SMC passou por uma série de melhorias. As mais significativas incluem: (i) redesenho do laço envolvendo as integrais de dois elétrons, (ii) transformação das integrais da base atômica para a base molecular agora é

realizada apenas para os elementos de matriz necessários em etapas posteriores, (iii) reaproveitamento das integrais primitivas já calculadas para os cálculos multicanal, (iv) novas estratégias para alocação e uso da memória RAM, evitando ao máximo acessos ao disco rígido. Após essas e outras implementações menores, os cálculos passaram a demandar consideravelmente menos tempo computacional, particularmente aqueles envolvendo excitação eletrônica. Com essas melhorias, nosso grupo recentemente estudou a molécula de para-benzoquinona (pBQ) [35–37]. Para a pBQ, foram levados em conta 89 canais abaixo de 20 eV. Na minha dissertação de mestrado [17], exploramos a excitação eletrônica do etanol por impacto de elétrons de baixa energia, atingindo recorde de canais abertos sendo este 431 canais, acessíveis a partir de 20 eV. Estes trabalhos mostram que ao abrir mais canais (permitir mais estados energeticamente acessíveis ao sistema), melhoramos os cálculos em comparação com os resultados experimentais. Introduzimos a seguir as equações importantes para a obtenção da amplitude espalhamento de trabalho do SMC. Adicionalmente, no apêndice A, estão as deduções para o método SMC com um potencial de interação imaginário negativo.

2.5 Descrição do método SMC

Vamos utilizar agora as equações em unidades atômicas. A expressão para $G_0^{(\pm)}$ (2.12) é complicada devido aos infinitos estados do contínuo, o que torna a implementação computacional inviável. Para remover essa dificuldade, definimos o operador de projeção *P*

$$P \equiv \sum_{f=1}^{N_{abertos}} |\Phi_f\rangle \langle \Phi_f|$$
(2.19)

que é um projetor sobre todos os estados eletrônicos energeticamente acessíveis ao sistema. Projetando o operador de Green no espaço *P*, temos que

$$G_P^{(\pm)} = PG_0^{(\pm)} = \lim_{\varepsilon \to 0} \sum_{f=1}^{N_{abertos}} \int d^3k \frac{|\Phi_f \mathbf{k}\rangle \langle \Phi_f \mathbf{k}|}{\frac{k_f}{2} - \frac{k}{2} \pm i\varepsilon}.$$
(2.20)

Perdemos a informação sobre a ionização fazendo isso, já que ao projetar o operador de Green no espaço de canais abertos removemos os estados do contínuo.

Partindo da equação de Lippmann-Schwinger projetada [facilmente obtida de (2.13)], temos

$$A^{(\pm)} = VP - VG_P^{(\pm)}V.$$
 (2.21)

Porém $A^{(+)\dagger} \neq A^{(-)}$, pois em geral, $[V, P] \neq 0$. Então fazemos (da equação de Schrödinger)

$$\hat{H}[aP + (1 - aP)]|\Psi_m^{(\pm)}\rangle = 0, \quad \hat{H} = E - H,$$
 (2.22)

onde aP + (1 - aP) = 1, $\forall a \in \mathbb{C}$. Após manipulações, chegamos a

$$A^{(\pm)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(\pm)}V + \frac{1}{a}\left[\hat{H} - \frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H})\right]$$
(2.23)

Impondo a = N + 1, os elementos de matriz associados ao operador \hat{H} em $A^{(\pm)}$ envolvendo funções do contínuo se tornam nulos e garantimos que estaremos resolvendo as equações corretamente [19–21]. Uma discussão mais detalhada sobre essa ideia e a dedução estão presentes na Ref. [17]. Portanto,

$$A^{(\pm)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(\pm)}V + \frac{1}{N+1}\left[\hat{H} - \frac{N+1}{2}(\hat{H}P + P\hat{H})\right],$$
 (2.24)

 $\operatorname{com} A^{(+)\dagger} = A^{(-)}.$

A forma bilinear $[f(\mathbf{k_f}, \mathbf{k_i})]$ contínua válida para a expressão (2.24) de $A^{(\pm)}$, e podemos notar que $|\Psi_{\mathbf{k_i}}^{(+)}\rangle$ e $\langle \Psi_{\mathbf{k_f}}^{(-)}|$ aparecem multiplicadas por V. O elemento de matriz do terceiro termo de $A^{(\pm)}$ zera devido a escolha de a = N + 1. Então, só é preciso descrever as funções de onda corretamente na região onde o potencial de interação é apreciável. Além disso, as condições assintóticas apropriadas estão em $A^{(\pm)}$. Usando uma expansão de $|\Psi_{\mathbf{k_i}}^{(\pm)}\rangle$ numa base conhecida

$$|\Psi_{\mathbf{k}_{i,\mathbf{f}}}^{(\pm)}\rangle = \sum_{m} a_{m}^{(\pm)}(\mathbf{k}_{i,\mathbf{f}}) |\chi_{m}\rangle.$$
(2.25)

Fazendo, com $[f(\mathbf{k_f}, \mathbf{k_i})]$,

$$\frac{\partial [f(\mathbf{k_f}, \mathbf{k_i})]}{\partial a_m^{(+)}(\mathbf{k_i})} = 0; \quad \frac{\partial [f(\mathbf{k_f}, \mathbf{k_i})]}{\partial a_n^{*(-)}(\mathbf{k_f})} = 0$$

podemos obter, considerando $a_m^{(+)}$ independente de $a_n^{(-)}$, que (veja a Ref. [17])

$$[f(\mathbf{k}_{\mathbf{f}},\mathbf{k}_{\mathbf{i}})] = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle S_{\mathbf{k}_{\mathbf{f}}} | V | \boldsymbol{\chi}_{m} \rangle (d^{-1})_{mn} \langle \boldsymbol{\chi}_{n} | V | S_{\mathbf{k}_{\mathbf{i}}} \rangle$$
(2.26)

sendo

$$d_{mn} = \langle \boldsymbol{\chi}_m | A^{(+)} | \boldsymbol{\chi}_n \rangle.$$
(2.27)

Uma guia para a dedução dos elementos de matriz associados a amplitude de espalhamento do método SMC foi realizada no apêndice D.

Para a expansão variacional da função de onda de espalhamento (2.25), o método emprega um conjunto de funções tentativas de (N + 1)-partículas que chamamos de funções de estado configuracionais ["*Configurational State Functions*" (CSFs)], denotadas por $|\chi_m\rangle$, que são construídas por produtos antissimetrizados adaptados por spin de excitações simples do alvo e de orbitais de espalhamento do projétil. As CSFs são dadas por $|\chi_m\rangle = \mathscr{A}_{N+1}[|\phi_r^S\rangle \otimes |\varphi_j\rangle]$, com r = 0 corresponde ao estado fundamental e r > 0 a um determinante excitado unicamente de multiplicidade singleto ou tripleto, obtido ao promover um elétron a partir de um orbital de buraco (ocupado para r = 0) para um orbital de partícula (desocupado para r = 0). Para S = 0 temos a multiplicidade singleto e S = 1 tripleto. Ambos orbitais de partícula e orbitais de espalhamento $|\varphi_j\rangle$ são representados por orbitais virtuais obtidos a partir do cálculo do estado fundamental. Adicionalmente, somente CSFs de multiplicidade dubleto são mantidas na expansão da função de onda de espalhamento.

2.5.1 Pseudopotenciais

Os pseudopotenciais de Bachelet, Hamann e Schlüter [38] (com aproximação da densidade local e de norma conservada) \hat{V}_{PP} são representados por

$$\hat{V}_{PP} = \hat{V}_{core} + \hat{V}_{ion} \tag{2.28}$$

onde em (2.28) \hat{V}_{core} é a parte local dada por

$$\hat{V}_{core} = -\frac{Z_v}{r} \sum_{i=1}^2 c_i \operatorname{erf}(\rho_i^{1/2} r)$$
(2.29)

e a parte não local \hat{V}_{ion} é

$$\hat{V}_{ion} = \sum_{n=0}^{1} \sum_{j=1}^{3} \sum_{l=0}^{2} A_{njl} r^{2n} e^{-\sigma_{jl}r^2} \sum_{m=-l}^{+l} |lm\rangle \langle lm|$$
(2.30)

O conjunto de parâmetros A_{njl} , σ_{jl} , $c_i \in \rho_i$ de (2.29) e (2.30) estão tabelados em na Ref. [38]. Na parte local (2.29), $c_1 + c_2 = 1$ de tal forma que, quando $r \to \infty$, seu comportamento é $-Z_v/r$. A parte não local (2.30) é de curto alcance. No operador \hat{V}_{PP} estão contidas todas as interações do núcleo atômico e dos elétrons de caroço com os elétrons de valência. Este operador representa o potencial produzido pelo átomo "despido" de seus elétrons de valência, descrito de forma apropriada. Substituímos estes pseudopotenciais pelos potenciais associados ao núcleo e os elétrons de caroço das moléculas.

2.5.2 Amplitude de espalhamento no referencial do laboratório

A amplitude de espalhamento em (2.26) é inicialmente expressa no referencial fixo da molécula. Isso se justifica porque, para moléculas com grupos pontuais com mais simetria que o C_1 , é possível explorar representações irredutíveis, o que reduz significativamente o número de cálculos. No entanto, para que os resultados obtidos sejam comparáveis com dados experimentais, é essencial transformar a amplitude de espalhamento para o referencial do laboratório. Primeiro, é necessário expandirmos a amplitude de espalhamento em harmônicos esféricos

$$f^{SMC}(\mathbf{k_{f}}, \mathbf{k_{i}}) = \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^{+l} f_{l,m}(k_{f}, \mathbf{k_{i}}) Y_{l}^{m}(\hat{k}_{f})$$
(2.31)

onde

$$f_{l,m}(k_f, \mathbf{k_i}) = \int d\hat{k}_f Y_l^{m*}(\hat{k}_f) f^{SMC}(\mathbf{k_f}, \mathbf{k_i})$$
(2.32)

Consideremos que no referencial de laboratório o vetor de onda incidente $\mathbf{k_i}$ coincide com o eixo *z*. Para realizarmos a rotação do referencial fixo (x, y, z) para o referencial do laboratório (x', y', z'), utilizamos as matrizes de rotação de Wigner $D_{m,m'}^l(\alpha, \beta, \gamma)$. No nosso caso $(\alpha, \beta, \gamma) = (\theta_i, \phi_i, 0)$ são os ângulos polar e azimutal do elétron incidente, ambos em relação ao eixo *z*. Então, no referencial do laboratório, os harmônicos esféricos ficam da forma

$$Y_{l}^{m}(\hat{k}_{f}) = \sum_{\lambda = -l}^{+l} D_{\lambda,m}^{l}(\theta_{i}, \phi_{i}, 0) Y_{l}^{\lambda}(\hat{k}_{f}').$$
(2.33)

Ao obter a relação inversa para $Y_l^{\lambda}(\hat{k}_f)$ de (2.33) e substituindo em (2.31), obtemos a amplitude de espalhamento no referencial do laboratório

$$f^{L}(\mathbf{k_{f}}',\mathbf{k_{i}}) = \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^{+l} \sum_{\lambda=-l}^{+l} f_{l,m}(k_{f},\mathbf{k_{i}}) D_{\lambda,m'}^{l*}(\theta_{i},\phi_{i},0) Y_{l}^{\lambda}(\hat{k}_{f}').$$
(2.34)

2.5.3 Seções de choque diferenciais

A seção de choque diferencial é dada por

$$\frac{d\sigma^L}{d\Omega}(\boldsymbol{\theta}_f') = \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{4\pi} \int d\hat{k}_i \int_0^{2\pi} d\phi_f' \left| f^L(\mathbf{k_f}, \mathbf{k_i}) \right|^2, \qquad (2.35)$$

onde $f^{L}(\mathbf{k_{f}}, \mathbf{k_{i}})$ pode ser obtida através da equação (2.34). A integral $\frac{1}{4\pi} \int d\hat{k}_{i}$ é realizada para levar em conta todas as possíveis orientações espaciais da molécula e $\int_{0}^{2\pi} d\phi'_{f}$ garante a simetria azimutal. Portanto, para um determinado canal, a equação (2.35) está associada a probabilidade do elétron incidente com uma certa energia inicial ser espalhado num ângulo θ'_{f} .

2.5.4 Acoplamento multicanal e seções de choque

A partir da equação (2.7), podemos escrever $d\sigma/d\Omega$ como

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{dn}{F_i d\Omega} = \frac{J_f r^2 d\Omega}{J_i d\Omega} = \frac{J_f r^2}{J_i},$$
(2.36)

com J_i e J_f sendo os módulos da densidade de corrente de probabilidade incidente e espalhada, respectivamente, e $r^2 d\Omega$ a área infinitesimal que as partículas espalhadas atravessam. Agora,



Figura 2.3: Representação qualitativa de um fluxo de águas, fazendo a analogia com o fluxo de probabilidade, caso os canais fossem equiprováveis.

vamos supor que para cada canal ℓ , a DCS seja dada por

$$\frac{d\sigma^{\ell}}{d\Omega} = \frac{J_f^{\ell} r^2}{J_i}.$$
(2.37)

Isso se baseia no fato de que **J** respeita a equação de continuidade de probabilidade (conservação de probabilidade)

$$\frac{\partial \boldsymbol{\rho}}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0, \qquad (2.38)$$

com

$$\mathbf{J} = \frac{\hbar^2}{2mi} \operatorname{Re}\{\Psi^* \nabla \Psi\}$$

Ou seja, para cada canal ℓ , a magnitude da DCS está associada ao fluxo de probabilidade do respectivo canal. A figura 2.3 ilustra o que teríamos qualitativamente ao realizar um análogo clássico com um fluxo de águas (caso os canais fossem equiprováveis). No caso clássico, ao aumentar a densidade de canais abertos, o fluxo de água por canal é menor. Por consequência, a seção de choque por canal seria menor, já que densidade de corrente de probabilidade (ou fluxo de probabilidade) final por canal seria menor e devido a equação (2.37), a DCS respectiva seria menor, chegando a uma seção de choque nula. De acordo com os últimos trabalhos do grupo (por exemplo as Refs. [32, 34, 35, 39–41]), foi verificado que ao considerar um grande número de canais, ocorre uma convergência na magnitude da seção de choque. Esses estudos sugerem que a taxa de diminuição dessa quantidade tende a zero quando o número de canais tende para infinito. Portanto, no caso quântico, se dispuséssemos um infinito número de canais abertos, o fluxo por canal não seria zero - e por consequência disso, a magnitude da seção de choque de espalhamento não seria zero e chegaria a um valor convergido. Chamamos esse

efeito de convergência do acoplamento multicanal. Adicionalmente, é importante mencionar que o acoplamento multicanal um fenômeno complexo. Pode ocorrer que a magnitude da DCS de um canal seja maior ao aumentarmos o número de canais abertos, assim como verificamos na Ref. [41]. Qualitativamente, isso significa que ao abrir mais canais, a probabilidade de ocorrer o espalhamento de um canal específico aumente em vez de diminuir, efeito que não é esperado no caso clássico.

Parte II

Espalhamento de elétrons por moléculas de benzeno

Capítulo 3

Introdução

O benzeno (C_6H_6) é o membro mais simples da classe de compostos conhecidos como hidrocarbonetos aromáticos. Consiste em seis átomos de carbono unidos em um anel, com um átomo de hidrogênio ligado a cada carbono. Devido a sua estrutura altamente simétrica e propriedades únicas [42], a molécula de C_6H_6 tem sido considerada há muito tempo como um protótipo para investigar o comportamento de sistemas moleculares mais complexos. Benzeno e seus derivados podem ser encontrados no meio interestelar [43], detergentes [44], produção de plásticos [45] e seus riscos de uso (por exemplo, devido à sua carcinogenicidade [46, 47]), ambientes de combustão (como um componente da gasolina) [48, 49], catálise de plasmas [50], explosivos [51], entre outros.

Do ponto de vista experimental, as primeiras seções de choque totais (TCSs) para o benzeno foram reportadas por Holst e Holtsmark [52] para energias de impacto do elétron incidente (E_0) até 25 eV. Outras TCSs foram medidas por Sueoka [53], Mozejko et al. [54], Makochekanwa et al. [55] e Kimura et al. [56]. Esses experimentos mostraram estruturas em torno de $E_0 =$ 1,4 eV e abaixo de 5 eV, assim como reportado por Nenner e Schultz [57] utilizando a técnica de espectroscopia de transmissão de elétrons. Gulley et al. [58] mediram TCSs numa faixa de energia de E_0 de 35 meV até 2 eV para moléculas de benzeno não deuteradas (C₆H₆) e deuteradas (C₆H₅D e C₆D₆). Eles observaram que para C₆D₆, a ressonância de forma ${}^{2}E_{2u} \pi^{*}$ sofreu um deslocamento em energia de ≈ 25 meV com respeito a mesma para o C₆H₆ (que possui o primeiro nível vibracional em 1,1 eV), com uma contribuição de distorção de Jahn-Teller no íon negativo ressonante. Eles também observaram subida significativa na magnitude das TCSs para $E_0 < 100$ meV. Allan *et al.* [59] realizaram investigações teóricas-experimentais conjuntas sobre espalhamento de elétrons do benzeno e relataram DCSs elásticas nos ângulos de espalhamento de 90° e 135°, e TCS e seções de choque integrais ["Integral Cross Section" (ICSs)] elásticas, respectivamente. Costa et al. [60] mediram TCSs para o benzeno usando um sistema de feixe de transmissão de elétrons confinado magneticamente para E_0 de 1 eV a 300 eV e um aparelho de feixe de elétrons de transmissão linear para E_0 de 100 eV a 1000 eV. Nesse mesmo trabalho, as TCSs foram modeladas utilizando o método SMC para E_0 de 0,1 eV a 15 eV, enquanto o modelo de átomos independentes com regra de aditividade corrigida incluindo

efeitos de interferência (IAM-SCAR+I) foi usado para modelar as TCSs para E_0 de 10 eV a 1000 eV. Nesse trabalho, eles observaram uma ressonância de forma nas região de E_0 1,4 eV e entre 4,6 eV - 4,9 eV, que foram interpretadas como ressonâncias de forma de simetria ${}^{2}B_{2g}$. Costa *et al.* também atribuíram uma estrutura em 5,87 eV como uma ressonância de Feshbach.

As primeiras DCSs experimentais para o espalhamento de elétrons por moléculas de benzeno foram reportadas por Gulley e Buckman [61] para os valores de $E_0 = 8,5$ eV e 20 eV, para ângulos de espalhamento (θ) até 130°. Gussoni *et al.* [62] observaram uma forte intensidade nas seções de choque para a direção incidente devido a polarizabilidade não nula do benzeno (9,96 Å³) [63]. Um dos primeiros trabalhos teóricos foi reportado por Gianturco e Lucchese [64, 65], utilizando um modelo de potencial para o espalhamento, obtendo um acordo razoável com as medidas de Gulley e Buckman até 6 eV, enquanto para valores maiores de E_0 os cálculos subestimaram as DCSs experimentais. Em seguida, Cho et al. [66] estenderam as medidas de Gulley e Buckman para a faixa de $E_0 = 1,1$ eV a 40 eV, usando o mesmo aparato experimental da Ref. [61]. Além disso, Cho et al. monitoraram o espalhamento elástico em função de E_0 fixando o ângulo de espalhamento θ (gráfico chamado de função de excitação), encontrando estruturas (em $\theta = 60^{\circ}$, 90° e 120°, para E_0 de 0,95 eV a 1,65 eV) que se moveram significativamente em θ como uma função de E_0 . Eles também observaram uma ressonância intensa no espalhamento elástico para $E_0 = 5$ eV para a função de excitação em $\theta = 90^\circ$. Recentemente, Jones et al. [67] observaram experimentalmente que as DCSs para o espalhamento elástico da pirimidina e do benzeno são quase idênticas para a direção incidente em $E_0 = 15$ eV e 30 eV. Esse fato é curioso, uma vez que a pirimidina possui dipolo permanente, enquanto benzeno não. Entretanto, a pirimidina tem uma polarizabilidade similar ao benzeno (cerca de 4% menor, apenas) [67]. Sanches et al. [68] mediram as DCSs elásticas para energias E_0 de 50 eV a 1000 eV, e θ até 130° usando uma geometria de feixes cruzados de elétrons e moléculas. Similarmente, Kato et al. [69] mediram DCSs para o canal elástico em valores de E_0 de 50 eV, 100 eV e 200 eV, também como um precursor para normalizar suas DCSs inelásticas dos estados eletrônicos não resolvidos entre 6 - 7 eV [70].

Além dos cálculos de Gianturco e Lucchese [64, 65] mencionados anteriormente, vários outros modelos teóricos foram desenvolvidos. O primeiro trabalho *ab initio* sobre espalhamento de elétrons do benzeno foi feito por Bettega *et al.* [71] usando o método SMC dentro dos níveis de aproximação estático-troca e estático-troca mais polarização. Bettega *et al.* reportaram DCSs elásticas para E_0 de 2,3 eV a 30 eV, que foram comparadas com os dados experimentais de Gulley e Buckman [61] obtendo algum sucesso, embora limitado. Field *et al.* [72] investigaram a subida brusca na TCS experimental reportada por [58] abaixo de 0,2 eV e propuseram a existência de um estado virtual, hipótese que foi reforçada por cálculos posteriores com o método SMC de Barbosa e Bettega [73]. Usando uma abordagem de potencial óptico complexo, de Souza *et al.* [74] calcularam as DCSs e TCSs de espalhamento elástico para E_0 de 20 eV a 500 eV. Eles compararam as DCSs calculadas com as medidas de Cho *et al.* [66], Kato *et al.* [69] e de Souza *et al.* [74] e observaram uma melhor concordância com os experimentos em
valores de E_0 mais altos. Bazante *et al.* [75] usaram uma abordagem *ab initio* para o cálculo da posição de ressonância de forma de simetria E_{2u} do benzeno, encontrando sua energia de ressonância E_0 em $\approx 1,6$ eV. Prajapati *et al.* [76] calcularam seções de choque de totais, elásticas, transferência de momento e excitação eletrônica para energias de impacto de 0,01 a 20 eV usando o método da matriz-R. Mais recentemente, García-Abenza *et al.* [77] compilaram um conjunto completo e auto-consistente de seções de choque para simulações de transporte de elétrons através de moléculas de benzeno em fase gasosa, na faixa de energia de 0,1 a 1000 eV.

Entretanto, apesar da considerável atenção que a colisão de elétrons recebeu, até onde sabemos, existia apenas um trabalho experimental sobre a excitação eletrônica de moléculas de benzeno [70]. Nesse trabalho, Kato *et al.* [70] mediram as DCSs e também seções de choque integrais (ICSs) para excitação das bandas IV e V do benzeno, para as energias de impacto de 10 eV, 15 eV e 30 eV, além do espectro de perda de energia de elétrons (EELS). Não havia trabalhos de excitação eletrônica para bandas de menor energia.

Em uma série de três artigos [78–80], revisitamos o espalhamento elástico e inelástico de moléculas de benzeno, no qual os dois últimos foram realizados em colaboração com o grupo experimental da Universidade de Fullerton. As técnicas e detalhes das medidas experimentais estão registradas nas Refs. [79, 80], restringindo aqui apenas ao trabalho teórico que realizamos. Além disso, discutiremos os resultados para as energias de impacto de 10, 12,5, 15, 20, 30, 40 e 50 eV (até 30 eV para excitação eletrônica), para valores de θ de 10° a 130°. Nossos resultados foram comparados com os dados experimentais [66, 68, 69, 74] e trabalhos teóricos [65, 73] disponíveis na literatura.

O presente estudo levanta uma algumas questões práticas com respeito as aplicações do método SMC. O operador projetor P, que projeta sobre o espaço de canais abertos, desempenha um papel central no método. Diversos estudos anteriores usando o método SMC mostraram que permitir mais canais no operador P tende a melhorar a comparação com os resultados experimentais [32-35, 37, 39, 40, 67, 81]. Tipicamente, abrir mais canais causa uma queda de magnitude na seção de choque, aproximando-se assim dos valores experimentais, embora com alguma superestimação. Essa característica é comumente chamada de efeito do acoplamento multicanal. Mais recentemente, devido a melhorias no código computacional e na estratégia de descrição dos estados alvo molecular, foi possível aumentar significativamente o número de canais abertos nos cálculos de espalhamento com o método SMC, atingindo um recorde anterior de 431 canais para etanol [41]. Nas aplicações recentes, as primeiras indicações de um comportamento interessante apareceram. Em alguns casos, as seções de choque elásticas computadas realmente diminuíram "demais" ao abrir mais canais, aparecendo abaixo do experimento, inspirando questões importantes sobre o método SMC. O que acontece quando forçamos os cálculos abrindo ainda mais canais? Se as seções de choque não estão próximas do experimento, então quais são os principais aspectos limitantes dos nossos modelos de espalhamento atuais?

Neste estudo, gostaríamos de explorar a convergência do acoplamento multicanal (valores convergidos das seções de choque), tendo em mente os aspectos acima, colocando duas ques-

tões específicas, relativas ao truncamento dos estados de Rydberg e ao impacto da inclusão de estados acima do primeiro potencial de ionização (IP). Primeiro, onde a série infinita de estados de Rydberg deve ser truncada para obtermos seções de choque razoavelmente convergidas (com relação à inclusão de estados adicionais de Rydberg)? Uma grande limitação do método SMC diz respeito aos canais de ionização. Apenas estados ligados do alvo são incluídos em P, enquanto a inclusão de estados ionizados não é permitida. Além disso, a condição de contorno de espalhamento associada à ionização não é considerada no método SMC. No geral, o método não foi projetado para funcionar bem acima do primeiro IP. Formalmente, a equação de Lippmann-Schwinger não tem soluções únicas para sistemas de três corpos, o que torna as coisas ainda mais complicadas [18]. Na prática, o contínuo de estados associados a ionização se torna discretizado devido à expansão da função de onda de espalhamento em funções de quadrado integrável de alcance finito (L^2), limitando assim sua descrição em aplicações com o método SMC. O impacto dessa aproximação no contexto do método SMC ainda não está claro, então por segundo, perguntamos: há algum efeito particular em fechar exclusivamente os canais acima do IP?

O texto foi organizado da seguinte forma. A teoria e os detalhes computacionais são apresentados no Capítulo 4. Nossos resultados são apresentados e discutidos no Capítulo 5. E por final, as principais conclusões estão no Capítulo 6.

Capítulo 4

Teoria e aspectos computacionais

4.1 Descrição do alvo e do problema de espalhamento

Os cálculos de espalhamento de elétrons foram realizados com o método SMC [20, 21, 29] implementado com pseudopotenciais [28]. O método foi descrito no capítulo 2 e aqui fornecemos apenas os detalhes relevantes sobre esta aplicação.

Um resumo dos procedimentos para realizar os cálculos de espalhamento com o método SMC está ilustrado na figura 4.1. A geometria do estado fundamental foi obtida utilizando a



Figura 4.1: Esquema ilustrativo do passo a passo para realizar os cálculos de espalhamento com o método SMC.

teoria de perturbação de segunda ordem de Møller-Plesset (MP2), calculada utilizando o con-

junto de base aug-cc-pVDZ. O estado fundamental eletrônico foi descrito com a aproximação Hartree-Fock (HF), utilizando funções Gaussianas Cartesianas ["*Cartesian Gaussian Functions*" (CGFs)] para os elétrons de valência e os pseudopotenciais de Bachelet, Hamann and Schlüter [38] para os núcleos e elétrons de caroço (nível 1s dos átomos de carbono). A otimização de geometria e a descrição do estado fundamental foram calculados através do pacote GAMESS [82].

Utilizamos três bases neste estudo, B1, B2 e B3. Os conjuntos de base possuem as mesmas CGFs 5s5p3d nos átomos de carbono (as mesmas usadas por Bettega *et al.* [83]) e o conjunto de base de Dunning 4s/3s para os átomos de hidrogênio [84] suplementado com uma função *p* com expoente 0,75 a_0^{-2} . Além disso, adicionamos um conjunto de funções difusas extras 3s3p2d no centro de massa, geradas a partir da sucessiva divisão por quatro dos últimos expoentes da base 5s5p3d dos átomos de carbono, cujos valores estão na tabela 4.1. Os detalhes das bases B1, B2 e B3 são mostrados a seguir:

- B1: é o conjunto de base de referência, contando com funções 5s5p3d nos átomos de carbono, 4s/3s1p nos átomos de hidrogênio e 3s3p2d em um centro extra no centro de massa
- B2: em adição à B1, quatro centros extras, cada um com conjunto de funções 3s3p (os mesmos expoentes da funções s e p da tabela 4.1). A posição dos centros extras é (0,±5,±3) a₀, definindo um retângulo centrado na origem
- 3. B3: em adição à B1, doze centros extras, com cada unidade contendo um conjunto de funções 2s2p (os dois primeiros expoentes da funções s e p da 4.1). Os centros extras de B3 são hexágonos gerados a partir das posições $(6,7,0,0,\pm3,0) a_0$, aplicando-se as operações de simetria do grupo pontual D_{6h} . O número de centros extras, suas posições e conjunto de CGFs foram determinados de forma a maximizar o número de estados excitados abaixo da energia de 10 eV (discutiremos esse valor mais tarde), tudo isso evitando problemas de dependência linear.

Uma ilustração da posição dos centros extras utilizados nesse estudo estão ilustrados na figura 4.2.

A partir do cálculo HF, obtemos os orbitais moleculares canônicos ocupados (orbitais de buraco) e desocupados (orbitais virtuais ou de partícula). Uma vez que os orbitais virtuais ["*Virtual Orbitals*" (VOs)] não são a melhor escolha para um cálculo de estados excitados com um espaço restrito de determinantes excitados, utilizamos orbitais virtuais melhorados [["*Improved VOs*"(IVOs)] [86]. Os IVOs são obtidos da diagonalização da matriz de Fock do alvo catiônico ($C_6H_6^+$, no nosso caso), gerada a partir remoção de um elétron de um orbital em particular. Além disso, incluindo o grau de liberdade de spin, podemos obter orbitais associados as multiplicidades singleto e tripleto. Para este estudo, escolhemos IVOs gerados do orbital de simetria a_{1g} de energia mais alta e multiplicidade tripleto.

Tabela 4.1: Expoentes das funções gaussianas colocadas no centro de massa e nos centros extras (em unidades de a_0^{-2}). O coeficiente de cada função gaussiana é 1,0.



Figura 4.2: Ilustração dos centros extras nas bases B1 (um centro), B2 (cinco centros), e B3 (treze centros), gerada com o software wxMacMolPlt [85].

Para obtermos os estados eletronicamente excitados, utilizamos a abordagem de interações de configurações simples truncadas ["*Truncated CIS*"(TCIS)] [41], que seleciona os determinantes unicamente excitados mais importantes para descrever os estados abaixo de uma energia de corte arbitrária ε_{TCIS} . Esse critério é baseado num cálculo preliminar realizado com todas as interações de configurações simples, o *full* CIS (FCIS). O valor ε_{TCIS} serve como um limiar em

energia que fixa todos os pares buraco-partícula a serem incluídos no cálculo de estados excitados. Neste estudo, consideramos $\varepsilon_{\text{TCIS}} = 10$ eV. Adicionalmente, note que $\varepsilon_{\text{TCIS}}$ é em geral diferente do valor de ε_P , que a energia máxima de excitação dos estados alvo a serem incluídos no projetor *P* num determinado cálculo de espalhamento.

Para cada conjunto de base, consideramos três esquemas de acoplamento multicanais diferentes, ao incrementar o número de estados do alvo no projetor P. Ao todo, obtivemos nove modelos de espalhamento diferentes, os quais estão esquematicamente resumidos na tabela 4.1. Os três tipos de acoplamento multicanais utilizados são baseados em escolhas diferentes dos

Base	Elástico	$\varepsilon_P = 9,09 \text{ eV}$	$\varepsilon_P = 10 \text{ eV}$	Núm. CSFs
B1	B1-1ch	B1-099ch	B1-117ch	19775
B2	B2-1ch	B2-258ch	B2-305ch	53281
B3	B3-1ch	B3-315ch	B3-437ch	86939

Tabela 4.2: Resumo dos nove modelos de espalhamento discutidos neste trabalho, destacando o nome dado a cada modelo, número de canais energeticamente acessíveis e o número de CSFs utilizadas.

estados incluídos no operador *P*: (i) somente o estado fundamental, (ii) todos os estados com energia de excitação vertical abaixo de $\varepsilon_P = 9,09$ eV (primeiro limiar de ionização via teorema de Koopmans' na aproximação Hartree-Fock), e (iii) todos os estados com energia de excitação vertical abaixo de $\varepsilon_P = 10$ eV. O número de estados em cada um dos modelos de espalhamento dependem do conjunto de base (exceto no caso que temos somente o canal elástico).

A questão que pode ser levantada pelo leitor é: por que tantos modelos de espalhamento? Temos três justificativas chave, de modo a responder questões levantadas na Seção 3. Para apoiar as ideais, usaremos o resumo da tabela 4.2. Primeiramente, gostaríamos de entender qual o efeito nas seções de choque ao truncar o número de canais associados a transição para estados de Rydberg. Por segundo, verificar as consequências de mantermos energeticamente **inacessíveis** (vulgarmente chamamos de fechar os canais) apenas os canais que estão acima do IP, ao comparar os resultados dos modelos mostrados na terceira e quarta coluna da tabela. E terceiro, verificar os limites de um cálculo incluindo apenas o canal elástico (segunda coluna da tabela) comparado com os modelos de espalhamento mais sofisticados (terceira e quarta coluna da tabela).

4.2 Detalhes dos cálculos numéricos do termo VG_P⁽⁺⁾V

As integrais no espaço de momentos que aparecem no operador de Green projetado G_P são computados numericamente. Mais detalhes dessa abordagem numérica podem ser consultados em [29]. Ambos os elementos *off-shell* e *on-shell* são calculados com a quadratura de Gauss-Legendre, separando a integral d^3k em coordenadas esféricas nas componentes angulares (θ, ϕ)

e radiais (k) do vetor momento linear. A integral radial é dividida em dois intervalos, de 0 até k_{max} (integração na variável k) e de k_{max} até infinito (integração na variável k^{-1}), com $k_{\text{max}} = 1,6 a_0^{-1}$. Para garantir a qualidade dos procedimentos numéricos, realizamos uma análise de convergência comparando as formas e magnitudes das DCSs calculadas. A convergência foi atingida para 26 pontos radiais em cada intervalo radial. Já para as coordenadas angulares, o valor foi de 26 pontos para os termos *off-shell* e 16 pontos para os termos *on-shell*.

4.3 Caracterização das bandas de estados eletrônicos do benzeno

Com o objetivo de identificar quantos e quais estados excitados compõe as bandas de estados eletrônicos do benzeno, calculamos as energias de excitação vertical com o método equationof-motion (EOM) coupled cluster (EOM-CC) com excitações simples e duplas e aproximação iterativa coupled cluster CC3 (EOM-CC3) [87–89]. Esses cálculos foram realizados nos pacotes de química quântica PSI4 [90] e CFOUR [91, 92]. Utilizamos o conjunto de base aug-cc-pVDZ para os átomos de hidrogênio e o conjunto de base d-aug-cc-pVDZ para os átomos de carbono, onde este último é utilizamos para aumentar o número de funções difusas necessárias para descrever estados de Rydberg de energia mais baixa. Além disso, mantivemos os orbitais de caroço congelados, já que para a faixa de energia de interesse (até 7,5 eV), a contribuição da excitação a partir desses orbitais é minoritária.

Capítulo 5

Resultados

5.1 Seções de choque diferenciais para o canal elástico

Na figura 5.1, comparamos as DCSs calculadas para as energias de impacto do elétron incidente de 10 até 50 eV com estudos teóricos e dados experimentais disponíveis na literatura [66, 68, 69, 79]. De modo a evitar possíveis problemas numéricos do limiar de abertura dos canais próximos a 10 eV (conhecidos como efeitos de *threshold*), realizamos cálculos a partir de $E_0 = 10,5$ eV, um pouco acima dos valores medidos ($E_0 = 10,0$ eV). Iniciamos a discussão com o conjunto



Figura 5.1: Seções de choque diferenciais elásticas para espalhamento de elétrons por moléculas de benzeno. Comparamos nossos cálculos com a base B3 com resultados teóricos de Bettega *et al.* [71], Barbosa *et al.* [73], Gianturco *et al.* [64], Prajapati *et al.* [76], de Souza *et al.* [74], Sanches *et al.* [68]. Mostramos também os dados experimentais de Cho *et al.* [66], Sanches *et al.* [68], Kato *et al.* [69] e Cadena *et al.* [79].

de base mais robusto (B3) aplicado aos três esquemas de acoplamento multicanal descritos

no capítulo anterior. Posteriormente, realizamos uma comparação detalhada dos resultados obtidos com as bases B1 e B2. No geral, nossos cálculos estão consideravelmente em melhor acordo que os resultados teóricos previamente reportados [65, 68, 71, 73, 74, 76]. As DCSs obtidas reproduzem a subida em baixos ângulos ($\theta < 30^\circ$) e a forma das medidas experimentais. Entretanto, ao aumentarmos o valor de E_0 , nossos cálculos superestimam sistematicamente os experimentos. Esse efeito é mais evidente no modelo B3-1ch, sugerindo que as aproximações adotadas não são adequadas para a faixa de energia em questão. Em contraste, as abordagens B3-315ch e B3-437ch apresentam um melhor acordo com os dados experimentais, ressaltando a importância da inclusão dos efeitos multicanais. A queda na magnitude das DCSs elásticas aumenta com a inclusão de mais canais no projetor P, devido à maior competição pelo fluxo de probabilidade nos canais inelásticos adicionais. Esse comportamento já foi observado em estudos anteriores [32, 32, 34, 35, 40, 41, 78, 93], e os resultados deste trabalho o reforçam. Por outro lado, o decréscimo na magnitude das DCSs torna-se menos acentuado à medida que aumentamos E_0 . Isso ocorre porque consideramos apenas estados energeticamente acessíveis do alvo até o limiar de 10 eV, os quais se tornam menos relevantes para energias de impacto mais altas.

Ainda na figura 5.1, vamos discutir as peculiaridades dos resultados. Com respeito a ângulos de espalhamento θ acima de $\approx 30^{\circ}$ e energias de impacto de 10 e 12,5 eV, notemos que as curvas obtidas com o modelo B3-315ch estão em excelente acordo com os dados experimentais, enquanto as DCSs obtidas com o modelo B3-437ch ficam abaixo das medidas. Em $E_0 = 15$ eV e 20 eV, os modelos B3-315ch e B3-437ch possuem DCSs similares e estão em excelente acordo com os dados experimentais disponíveis. Com respeito a $E_0 = 30$ eV, os resultados para B3-315ch superestimam os pontos medidos por Cadena *et al.* [79], enquanto o cálculo B3-437ch mostra melhor acordo com o experimento de Cho *et al.* [66]. Em $E_0 = 40$ eV e 50 eV, todos os nossos cálculos ficam acima em magnitude dos dados experimentais, com o nível de acordo sendo melhorado ao incluir sistematicamente mais canais abertos. As discrepâncias para essa faixa de energia mais alta são esperadas devido as aproximações utilizadas na dinâmica de espalhamento, como a falta de estados discretos de mais alta energia, assim como estados do contínuo associados a efeitos de ionização. Em particular, as seções de choque de ionização para o benzeno possuem um máximo entre $E_0 = 40$ eV e 100 eV [76, 94, 95].

Vamos agora discutir em detalhes nossos esforços para estudar a convergência do acoplamento multicanal usando os nove modelos de espalhamentos descritos na seção 4 e listados na tabela 4.1. A figura 5.2 apresenta o panorama geral das nossas DCSs calculadas para o canal elástico. A maior descoberta dessa análise é que, para θ acima de $\approx 30^{\circ}$, as DCSs mostram uma convergência em magnitude com respeito a inclusão dos estados de Rydberg, o que pode ser visto ao compararmos os modelos de espalhamento mais sofisticados para cada conjunto de base (B1-117ch, B2-305ch e B3-437ch). Ao aumentar ainda mais o número de canais associados a excitação para estados de Rydberg (indo de B3-315ch para B3-437ch, por exemplo), os resultados indicam que estados de Rydberg de maior energia não desempenham um papel importante no canal elástico para θ acima de $\approx 30^{\circ}$. Para o regime especificado, isso sugere que é seguro truncar a série infinita de estados de Rydberg de energia mais baixa (representados aqui pelo conjunto de base B1) sem comprometer seriamente os cálculos de espalhamento, desde que esses estados sejam considerados abertos nos cálculos (como em B1-117ch). Esta é uma descoberta importante de um ponto de vista teórico, já que os resultados parecem convergir apesar do número infinito de estados. Do ponto de vista prático, o modelo B1-117ch é menos custoso computacionalmente do que o modelo B3-437ch, abrindo a possibilidade de que sistemas maiores possam ser descritos com um conjunto de base menor. Notamos ainda que tais efeitos do conjunto de base se tornam ainda mais brandos à medida que a energia de impacto aumenta, a menos que os estados alvo sejam mantidos artificialmente fechados, o que então deixa um impacto maior nos resultados. As observações discutidas no parágrafo anterior para o conjunto de base B3 também são válidas para os conjuntos de base B1 e B2.



Figura 5.2: Seções de choque diferenciais elásticas para espalhamento de elétrons por moléculas de benzeno, de acordo com nossos nove cálculos de espalhamento.

Observe que a discussão anterior cobriu apenas θ acima de $\approx 30^{\circ}$. No entanto, a figura 5.2 mostra que as diferentes aproximações de nossos modelos também têm um efeito marcante em baixos ângulos de espalhamento, em θ menor que $\approx 20^{\circ}$. Comparado aos valores maiores de θ , tais variações são menos aparentes na escala logarítmica da figura, mas ainda assim são bastante significativas e relevantes, dada a maior magnitude das DCSs nesses pequenos ângulos de espalhamento. Podemos avaliar o impacto do aumento do número de CGFs e o nível de acoplamento multicanal com respeito a esse regime angular, lembrando da tabela 4.2. Para um dado modelo de espalhamento, aumentar o número de CGFs difusas aumenta o alcance do potencial visto pelo elétron incidente, uma vez que V sempre aparece multiplicado por $|\chi_m\rangle$, justificando o aumento das DCSs na direção incidente. Para discutir o efeito do aumento no número de canais, fixemos um conjunto de base. A aproximação a um canal entrega DCSs com

magnitudes menores comparadas aos outros modelos, destacando a fragilidade da aproximação. As DCSs com maiores magnitudes em baixos ângulos são as obtidas com os modelos com todos os canais abertos (por exemplo, B3-437ch), valendo para todos os conjuntos de base e todas as energias de impacto (exceto $E_0 = 50$ eV). A princípio, esse fato contradiz o comportamento de queda de magnitude das seções de choque elásticas devido ao aumento do número de canais disputando fluxo de probabilidade. Porém, o alcance do potencial de interação elétron-molécula V também aumenta ao incluirmos mais estados de Rydberg como canais abertos no operador P. Sabemos que quanto maior o alcance do potencial de interação elétron-molécula, maior será a magnitude das DCSs em ângulos pequenos. Além disso, note que V aparece multiplicado por P em alguns termos da amplitude de espalhamento, justificando o comportamento observado.

Avaliamos ainda os efeitos da inclusão de canais associados a discretização do contínuo de ionização no operador de projeção *P*. A abertura desses canais causa uma diminuição geral nas DCSs acima de $\theta \approx 30^\circ$, que é mais pronunciada valores menores de E_0 , o que seria esperado para qualquer outro conjunto de canais sendo abertos. No entanto, olhando novamente para a figura 5.1, lembramos que em 10 eV e 12,5 eV, o modelo B3-315ch (onde os estados acima do IP são fechados) produz DCSs mais próximas do experimento do que o cálculo B3-437ch (onde tais estados são abertos). Essa comparação específica pode sugerir que a introdução de estados acima do IP reduziria artificialmente as curvas calculadas para valores abaixo dos pontos experimentais. Em estudos semelhantes para etanol [41] e ácido fórmico [93], onde canais acima do IP foram considerados abertos, as DCSs calculadas em energias mais altas também subestimam aos dados experimentais. Neste ponto, esses fatos sugerem que descrever adequadamente a ionização é essencial para obtermos uma descrição mais acurada da física do problema.

5.2 Caracterização do espectro de perda de energia de elétrons

Vamos agora discutir a caracterização teórica do espectro de perda de energia de elétrons ["Electron Energy Loss Spectra" (EELS)] da Ref. [80], que é essencial para a comparação das DCSs de excitação eletrônica para cada uma das cinco primeiras bandas de estados excitados do benzeno. Nosso objetivo aqui é identificar quantos e quais estados compõe essas bandas e para isso realizamos cálculos EOM-CC3. Uma discussão detalhada do caráter dessas excitações é feita na Ref. [96] (e referências dentro do trabalho), não nos preocuparemos com isso neste trabalho. A tabela 5.1 mostra as energias de excitação vertical obtidas com os níveis de teoria EOM-CC3 e TCIS para cada uma das bases empregadas neste estudo, com respeito aos estados excitados singletos e tripletos, assim como os resultados experimentais das Refs. [97–101]. Como os centros extras do conjunto de base B2 não realizam todas as operações de simetria do grupo pontual D_{6h} (somente do subgrupo D_{2h}), existe uma pequena quebra de degenerescência dos

estados das representações irredutíveis E_{1g} , E_{2g} , E_{1u} e E_{2u} . Esse efeito é pequeno (no máximo 0,02 eV), portanto, mostramos na tabela 5.1 os valores médios das energias dos estados. Além disso, a figura 5.2 mostra uma comparação esquemática entre as energias de excitação vertical do cálculo EOM-CC3 e um espectro EELS mostrado no estudo da Ref. [80]. Nossos cálculos



Figura 5.3: Comparação entre o espectro EELS apresentados em Ref. [80] (medidos na energia de impacto de 15 eV e no ângulo de espalhamento de 60°) e as energias de excitação verticais computadas no nível teórico EOM-CC3. As alturas das barras são arbitrárias, para facilitar a visualização.

EOM sugerem a presença de um estado na banda I, dois na banda II, um na banda III, três na banda IV e dezoito na banda V (definido arbitrariamente como a faixa de energia de 6,6 eV - 7,6 eV). É importante ressaltar que, embora os cálculos do CIS sejam menos precisos que os do EOM-CC, eles ainda fornecem uma descrição qualitativamente correta dos estados excitados. Lembramos que, nos cálculos de espalhamento, os estados excitados são descritos com a abordagem TCIS, conforme explicado no capítulo anterior.

As DCSs experimentais para excitação eletrônica (em ambas as Refs. [70] e [80]) são obtidas pela deconvolução do espectro EELS. Isso pode ser desafiador e, até certo ponto, também arbitrário, sempre que houver bandas largas e sobrepostas, o que é o caso da banda V no benzeno. Nesse sentido, os experimentos realmente fornecem as DCSs de toda a banda, em vez

Banda	Estado	Expt. ^(a)	EOM-CC3 ^(b)	TCIS ^(c)	TCIS ^(d)	TCIS ^(e)
Ι	$1^{3}B_{1u}$	3,95	4,05	4,15	4,14	4,14
II	$1^{3}E_{1u}$	4,76	4,76	4,84	4,84	4,83
	$1^{1}B_{2u}$	4,90	4,97	6,00	5,99	5,99
III	$1^{3}B_{2u}$	5,60	5,75	5,54	5,53	5,53
IV	$1^{3}E_{1g}$		6,32	6,50	6,50	6,50
	$1^{1}B_{1u}$	6,20	6,38	6,75	6,71	6,71
	$1^{1}E_{1g}$	6,33	6,36	6,57	6,57	6,57
ĺ	$1^{3}A_{2u}$		6,84	6,97	6,96	6,96
	$1^{3}E_{2u}$		6,95	7,12	7,11	7,10
	$1^{3}A_{1u}$		7,06	7,26	7,25	7,24
	$2^{3}E_{1u}$		7,11	7,14	7,12	7,12
	$2^{3}E_{1g}$		7,38	7,49	7,47	7,46
	$1^{3}B_{1g}$		7,54	7,67	7,67	7,65
	$1^{3}B_{2g}$		7,51	7,65	7,64	7,64
	$1^{3}E_{2g}$		7,34	7,77	7,75	7,74
V	$3^{3}E_{1g}$		7,54	7,68	7,67	7,67
	$1^{1}A_{2u}$	6,93	6,91	7,04	7,03	7,02
	$1^{1}E_{1u}$	6,94	7,01	7,18	7,16	7,16
	$1^{1}E_{2u}$	6,95	6,97	7,13	7,12	7,12
	$1^{1}A_{1u}$		7,05	7,26	7,25	7,24
	2^1E_{1u}	7,41	7,26	8,09	8,07	8,08
	$2^{1}E_{1g}$		7,46	7,56	7,55	7,54
	$1^{1}B_{2g}$		7,56	7,67	7,66	7,66
	$1^{1}B_{1g}$		7,54	7,68	7,66	7,66
l	$3^{1}E_{1g}$		7,56	7,70	7,69	7,68

Tabela 5.1: Energias de excitação verticais (em eV) do benzeno, de acordo com experimentos, cálculos EOM-CC3 e diferentes cálculos de TCIS (veja o texto para detalhes).

^a Refs. [97–101] ^b Ref. [78]

^c Conjunto de base B1

^d Conjunto de base B2
^e Conjunto de base B3

de resultados de um estado excitado individual, e, portanto, uma comparação adequada com a teoria não é simples. Por um lado, devemos saber quais e quantos estados excitados pertencem a uma determinada banda, o que pode exigir um nível preciso de descrição. Por outro lado, a própria deconvolução traz alguma incerteza à comparação, pois não é óbvio como contabilizar estados que estão na fronteira da banda. As caracterizações até a banda IV são diretas, devido a presença de poucos estados, enquanto pra banda V a situação é mais complicada, uma vez que diversos estados estão bem próximos em energia. Como mencionado anteriormente, as DCSs calculadas para a banda V contêm a soma das contribuições de todos os estados entre 6,6 até 7,6 eV. Testamos a inclusão de mais estados para ver como afetaria os resultados, porém, a diferença era mínima em magnitude (em 5% ao descartar os dois estados mais altos da banda)

5.3 Seções de choque diferenciais de excitação eletrônica

Como os cálculos a um canal não possuem outros canais além do elástico, nesta seção vamos analisar os resultados obtidos com os seis modelos de espalhamento que levam em conta o acoplamento multicanal (B1-099ch, B1-117ch, B2-248ch, B2-305ch, B3-315ch e B3-437ch). Mostraremos os resultados experimentais da Ref. [80] como *Expt. atual*, uma vez que as medidas foram realizadas num estudo conjunto teórico-experimental com experimentais da Universidade de Fullerton.

As figuras 5.4, 5.5, 5.6, 5.7 e 5.8 mostram as DCSs para a excitação eletrônica das bandas I a V. No geral, nossos cálculos apresentam uma concordância razoável para valores mais baixos de E₀ (10 e 12,5 eV), enquanto a comparação piora a 15, 20 e 30 eV, onde os resultados teóricos superestimam todas as medições disponíveis. Em relação aos diferentes níveis de acoplamento multicanal, observamos uma convergência quanto à magnitude das DCSs calculadas. A convergência é mais evidente para E_0 até 15 eV, mas também ocorre além desse regime de energia. Para as três primeiras bandas, as DCSs apresentam a mesma ordem de magnitude para $E_0 \le 20$ eV. Isso sugere que usar os modelos de espalhamento mais simples (de menor demanda computacional) é suficiente para obtermos DCSs convergidas para até $E_0 = 20$ eV. Para a faixa de $E_0 = 20$ até 30 eV, os cálculos entregam curvas com magnitudes próximas, indicando que os pseudoestados inclusos como canais abertos não são uma boa discretização do contínuo. Para justificar esse argumento, vamos tomar como exemplo os modelos de espalhamento com a base B3. A diferença entre os dois cálculos (B3-315ch e B3-437ch) é de 122 canais. Esses estados representam a discretização comentada. Nossa observação sugere que as DCSs que estão próximas não deveriam ter esse acordo, já esperamos que a inclusão dos efeitos de ionização tenha mais influência nesse regime de energia. Vamos agora discutir comportamentos individuais de cada banda.

A banda I apresenta um comportamento intrigante em $E_0 = 10$ eV, que não acontece para as demais bandas. A magnitude das DCSs computadas subestima os dados experimentais presentes para todos os ângulos de espalhamento e a razão para isso não é aparente no momento.



Figura 5.4: Seções de choque diferenciais de espalhamento para a excitação eletrônica do estado fundamental para a banda I do benzeno, de acordo com as medidas experimentais e seis modelos de espalhamento que reportamos na Ref. [80].



Figura 5.5: Como na Figura 5.4, mas para a banda II

Com respeito a banda II, olhando para os pontos experimentais, notamos uma subida em baixos ângulos que se torna mais intensa com o aumento de E_0 . Esse é um comportamento típico de interações de longo alcance, como transições permitidas por dipolo. Entretanto, a transição do estado fundamental para o estado 1^1B_{2u} é proibida por regras de seleção de dipolo. Mas, conforme relatado em Refs. [102–104], quando uma vibração e_{2g} é excitada individualmente (excitação de quanta superior ou inferior), as transições vibrônicas têm um componente dipolo permitido pela transição do estado fundamental (${}^1A_{1g}$) para ${}^1B_{1u}$. Então, em relação às tran-



Figura 5.6: Como na Figura 5.4, mas para a banda III.



Figura 5.7: Como na Figura 5.4, mas para a banda IV, juntamente com as medidas de Kato et al. [70].

sições vibrônicas, poderíamos ter uma subida em baixo ângulos na banda II. O mesmo ocorre para a transição para os estados ${}^{1}B_{2u}$ e ${}^{1}E_{2u}$, e aqueles que são eletronicamente permitidos (${}^{1}A_{2u}$ e ${}^{1}E_{1u}$). Como levamos em conta cálculos de espalhamento na aproximação de núcleos fixos, não conseguimos descrever tal fenômeno.

Para a banda III, um aspecto interessante dos dados experimentais é a subida em baixos ângulos, que deveria ser impossível para uma excitação estado fundamental-estado tripleto. Como comentamos anteriormente, as excitações para tripletos são governadas majoritariamente pela interação do elétron incidente com o potencial de troca, que é de curto alcance. Em geral, apenas transições com a mesma multiplicidade de spin podem possuir um momento de dipolo de



Figura 5.8: Como na Figura 5.7, mas para a banda V.

transição, por regras de seleção ou, como discutimos acima para a banda II, por transições vibrônicas. Mas como a banda III tem apenas um estado tripleto, isso não se aplica, já que o estado fundamental eletrônico do benzeno é um singleto. Existem duas hipóteses para esse comportamento espúrio: (i) a contaminação de outro estado singleto nesta banda (alguma progressão vibracional de um estado eletrônico de outra banda) e (ii) a mistura de estados tripleto e singleto da molécula devido ao acoplamento spin-órbita (SOC). O SOC pode criar uma transição singleto-tripleto que é permitida pelas regras do dipolo [105, 106].

Os resultados para a banda IV são comparados com medições anteriores de Kato *et al.* [70] e as atuais. Avaliando a comparação entre as medidas, nota-se o grande desafio que é estudar o processo de excitação eletrônica. Em $E_0 = 10$ eV, as DCSs dos experimentos mostram diferentes dependências para ângulos menores que $\theta < 60^\circ$, sendo que as presentes medidas apresentam magnitudes mais intensas para $\theta < 30^\circ$, enquanto em $E_0 = 15$ eV, o acordo entre experimentos é bom para todos os ângulos de espalhamento. Assim como mencionamos para a banda II, o acoplamento vibrônico, conforme relatado na Ref. [103], desempenha um papel importante na magnitude das DCSs experimentais para a direção incidente, uma vez que os estados singletos presentes possuem momento de dipolo proibido por regras de seleção. As curvas teóricas têm uma boa concordância com os dados de Kato *et al.* nos ângulos intermediários (acima de 30°) e para valores menores de E_0 (até 15 eV). Comparados com as medidas atuais, nossos cálculos tem uma boa concordância a partir do ângulo de espalhamento de 60° até 15 eV.

Finalmente discutimos os resultados para a banda V, que apresenta alguns comportamentos diferentes em comparação às bandas anteriores. Para $E_0 \le 20$ eV, fixando o conjunto base (B1 ou B2 ou B3), as DCSs computadas indicam que os pseudoestados (aqueles com energia acima do IP) adicionaram fluxo de probabilidade ao sistema, em vez de roubar fluxo e diminuir a mag-

nitude das seções de choque (como esperaríamos). Esse é um comportamento novo e destaca o cuidado que deve ser tomado ao incluir estados acima do IP no espaço de canais abertos. Podemos observar discrepâncias significativas entre os dados experimentais presentes e os de Kato *et al.* [70] em 15 eV, se tornando muito mais evidentes a 10 eV. Na Ref. [80], discutimos as razões experimentais para essas diferenças (e as da banda IV). As medições destacam um crescimento abrupto nas DCSs para a direção incidente. Verificamos na Ref. [78] o rápido crescimento em magnitude em ângulos pequenos devido a três estados singleto $(1^1A_{2u}, 1^1E_{1u} e 2^1E_{1u})$, que são permitidos por dipolo (momentos dipolo de transição de 0,113, 0,311 e 0,424 D, respectivamente, da Ref. [78]). Em relação às transições vibrônicas, as observações feitas para as bandas II e IV também podem ser aplicadas à banda V, mas esses tipos de transições representam contribuições menores do que as puramente eletrônicas. Os cálculos atuais do SMC não conseguem reproduzir a subida em baixos ângulos DCSs, assim como já discutimos, devido a uma truncagem do potencial de longo alcance pelo uso de funções base L^2 .

Capítulo 6

Conclusões

O presente estudo apresenta uma melhora significativa no status do espalhamento de elétrons por moléculas de benzeno. Fomos capazes de fornecer seções de choque teóricas para o espalhamento elástico e inelástico do benzeno, cobrindo uma faixa de $E_0 = 10$ eV a 50 eV, com colaboração com pesquisadores da Universidade de Fullerton, que realizaram medidas.

Para o espalhamento elástico, esses cálculos estão em boa concordância geral com os experimentos [66, 68, 69, 79], apesar de algumas discrepâncias em valores de E_0 mais altos. Um objetivo central deste trabalho foi estudar a convergência das DCSs em relação à inclusão de progressivamente mais canais associados aos estados de Rydberg nos cálculos. Com esse objetivo, exploramos nove diferentes modelos de espalhamento, aumentando o número de funções de base difusas e o esquema de acoplamento multicanal. As DCSs em ângulos de espalhamento θ acima de $\approx 30^{\circ}$ estão, em geral, bem convergidas com respeito a cada estrategia de canais abertos dos modelos de espalhamento explorados. Resta saber como o acoplamento multicanal se desenrola com a inclusão de estados de valência adicionais, o que exigiria o aumento do componente de valência das CGFs (o que necessitaria de uma descrição do alvo molecular mais sofisticada). Para valores E_0 de 10 e 12,5 eV, observamos uma concordância um pouco melhor com o experimento quando os estados situados acima do primeiro IP são artificialmente fechados, o que pode derivar de limitações do método SMC em relação aos canais de ionização. Cálculos que incluem tais estados devem ser explorados cuidadosamente. Além disso, para energias mais altas ($E_0 = 40 \text{ eV} \text{ e } 50 \text{ eV}$), as DCSs calculados ficam acima dos experimentos, sugerindo que a inclusão de efeitos de ionização no método SMC deve desempenhar um papel importante para melhorar a comparação com dados experimentais neste regime de energia.

Com respeito a excitação eletrônica, nosso estudo forneceu um avanço para literatura, estendendo o trabalho experimental da Ref. [70]. Destacamos que nossos cálculos nos permitiram explorar de forma abrangente o efeito dos estados de Rydberg de energia mais alta na excitação eletrônica das primeiras cinco bandas do benzeno. Os resultados indicam que, assim como para as DCSs elásticas, os cálculos apresentam ser convergidos com respeito a cada estrategia de canais abertos. Apesar disso, para energias de impacto a acima de 20 eV, as DCSs calculadas superestimam as medidas, sugerindo que mesmo com um grande número de canais (437 canais, no máximo), precisamos melhorar as aproximações na dinâmica de espalhamento. Entre esses avanços, destacamos que a descrição do alvo precisa ser melhorada (além da aproximação HF e CIS) e a inclusão de funções de longo alcance como orbitais de espalhamento devem ser considerados como prioridades de implementação, para que a descrição de interações de longo alcance não seja mais um problema. Discutimos também como nossos resultados teóricos (dos seis modelos de espalhamento com acoplamento multicanal) e experimentais fornecem uma série de *insights* interessantes sobre a dinâmica das colisões elétron-benzeno. A subida em baixos ângulos observada nas bandas II e IV, que não têm transições permitidas por dipolo, indica claramente o envolvimento de acoplamentos vibrônicos mediados pelo potencial de longo alcance. Um pico direto semelhante, mas totalmente inesperado, também foi observado para a banda III, que surge de uma transição proibida por spin. A origem dessa característica não é clara. Passando para a banda V, a mais intensa, as medidas experimentais apresentam um desacordo preocupante, cujos detalhes estão discutidos na Ref. [80].

Parte III

Um modelo para ionização de átomos e moléculas por impacto de elétrons

Capítulo 7

Introdução

Com respeito ao espalhamento de elétrons de baixa energia por alvos moleculares, o método multicanal de Schwinger (SMC) [19–21, 29] provou-se uma metodologia bem estabelecida com aplicações bem sucedidas ao longo dos anos [32-35, 40, 41, 78, 81, 93, 107]. Recentemente, aplicamos o método SMC para investigar a excitação eletrônica de moléculas de benzeno por impacto de elétrons e empregados 437 canais abertos nos cálculos (canal elástico mais 436 canais de excitação eletrônica). Observamos que as seções de choque diferenciais (DCSs) estão bem convergidas, comparando diferentes níveis de cálculo. Nos resultados para o canal elástico [79], obtemos um acordo excelente com os dados experimentais disponíveis para energias de impacto do elétron (E_0) até 20 eV. Para valores maiores de E_0 , por exemplo, 50 eV, as curvas teóricas superestimam os experimentos. Com respeito a excitação eletrônica [80], nossos resultados continuam a superestimar os dados experimentais mesmo considerando um número grande de estados ligados de Rydberg com energias abaixo do potencial de ionização (IP). Para energias intermediárias (acima de $E_0 = 20$ eV), a situação é pior, uma vez que os resultados não melhoram ao aumentar a base de funções e, por consequência, aumentar o número de canais energeticamente acessíveis abaixo do IP. Suspeitamos que essas discrepâncias são majoritariamente devido aos canais de ionização (canais do contínuo, acima do primeiro limiar de ionização), que não estavam incluídos no SMC até o momento.

O método SMC é baseado no princípio variacional de Schwinger, cujo ponto de partida é a equação de Lippmann-Schwinger (LS). Entretanto, a equação de LS tem uma limitação na qual apenas um elétron no contínuo é permitido (o elétron incidente ou o elétron espalhado), uma vez que a equação não possui solução única para mais elétrons nesse regime [18]. Isso torna as abordagens *ab-initio* complicadas.

Da literatura, podemos citar alguns exemplos de abordagens alternativas para levar em conta os efeitos de ionização. Os métodos da matriz R (R-Matrix) [108] e o Convergent Close Coupling [109] usam pseudoestados para discretizar o contínuo de estados. A aproximação de Ondas Distorcidas (Distorted Wave approximation) [110] usa um modelo de potencial imaginário para incluir via modelo os efeitos de absorção, como a excitação eletrônica mais a ionização, sem separar esses efeitos. Em particular, o modelo Binary-Encounter-Bethe (BEB) [111] é ex-

tremamente simples e permite que usemos uma equação para seções de choque de ionização que necessita apenas de um cálculo de estado ligado para obtermos as constantes usadas como "input" do modelo.

De modo a levar em conta os efeitos de ionização no método SMC, empregamos um potencial imaginário negativo (NIP) no potencial de interação para agir como sumidouro de probabilidade. Iniciamos essa iniciativa para gerar um modelo de potencial como uma única função Gaussiana para descrever os efeitos de ionização, parametrizando as seções de choque totais de ionização (TICS) do modelo BEB. Entretanto, observamos que os resultados do modelo NIP não tinham a mesma magnitude e forma que as TICS do modelo BEB. Para resolver isso, ajustamos iterativamente a força do potencial (constante multiplicativa) para cada E_0 , afim de obtermos uma seção de choque de absorção (AICS) igual a TICS do modelo BEB. A intuição para isso foi obtida ao estudar o espalhamento por um potencial, assim como descrito no apêndice B. Reportamos aqui seções de choque para o espalhamento elástico e eletronicamente inelástico de elétrons por moléculas de hidrogênio (H₂). Essas seções de choque foram obtidas com o método SMC e mostram o efeito de levarmos a ionização em conta via o modelo NIP. Além disso, investigamos a possibilidade de dar um significado físico para o NIP, tomando a densidade de probabilidade dos elétrons ligados como a distribuição espacial do modelo de potencial.

Capítulo 8

Teoria

8.1 Prelúdio

Consideremos um potencial de interação da seguinte forma

$$V = V_0 \pm i W_0 \tag{8.1}$$

com V_0 sendo o potencial de interação entre elétron-alvo e W_0 um potencial arbitrário. Assim como reportado na Ref. [18], a presença de $\pm W_0$ em V gera uma fonte (sinal de mais) ou um sumidouro (sinal de menos) de densidade de corrente de probabilidade **J** (conhecido também como fluxo de probabilidade)

$$\nabla_{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{J} = \pm 2W_0 \frac{\partial \rho}{\partial t}.$$
(8.2)

com ρ sendo a densidade de probabilidade. Estamos interessados no formalismo no qual $V = V_0 - iW_0$. O comportamento de sumidouro pode, a princípio, ser útil para a absorção de partículas incidentes. Uma vez que os elétrons ionizados vão para o contínuo, podemos mimetizar esse efeito incluindo um NIP dado pela equação (8.1) na dinâmica de espalhamento.

8.2 Método SMC com o modelo NIP

Devido a presença do NIP, o operador Hamiltoniano assume natureza não-Hermiana, cujos detalhes são discutidos apêndice A. A expressão resultante da amplitude de espalhamento é idêntica a reportada nos trabalhos anteriores [19–21, 29] para o potencial de interação real. A amplitude de espalhamento na aproximação de núcleos fixos para o referencial do corpo é dada por

$$f(\mathbf{k}_{\mathbf{f}}, \mathbf{k}_{\mathbf{i}}) = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle S_{\mathbf{k}_{\mathbf{f}}} | V | \boldsymbol{\chi}_{m} \rangle (d^{-1})_{mn} \langle \boldsymbol{\chi}_{n} | V | S_{\mathbf{k}_{\mathbf{i}}} \rangle, \qquad (8.3)$$

 $\operatorname{com} d_{mn} = \langle \chi_m | A^{(+)} | \chi_n \rangle$ e

$$A^{(+)} = \frac{\hat{H}}{N+1} - \frac{\hat{H}P + P\hat{H}}{2} + \frac{VP + PV}{2} - VG_P^{(+)}V.$$
(8.4)

O operador Hamiltoniano reduzido $\hat{H} = E - H$ é composto pela energia total (estado fundamental do alvo mais a energia cinética do elétron incidente) menos o Hamiltoniano de N + 1-elétrons, e N é o número de elétrons do alvo. Este último é dado por $H = H_0 + V$, com H_0 descrevendo o sistema não interagente elétron-molécula, e $|S_{\mathbf{k}_i}\rangle$ é a solução de H_0 , dada pelo produto de uma onda plana com momento \mathbf{k} e um estado do alvo $|\Phi_i\rangle$. O vetor de onda \mathbf{k}_i (\mathbf{k}_f) é o vetor de onda do projétil incidente (espalhado). O operador $V = V_0 - iW_0$ é dado pelo potencial de interação entre o elétron incidente e a molécula V_0 , menos *i* vezes o potencial W_0 . Além disso, temos também a função de Green $G_P^{(+)}$ projetada no espaço $P = \sum_{\ell=1}^{N_{open}} |\Phi_\ell\rangle \langle \Phi_\ell|$, com P sendo responsável por abranger N_{open} estados ligados eletrônicos do alvo molecular. Nossa função de onda tentativa de (N+1)-elétrons é expandida como uma combinação linear de estados $|\chi_m\rangle$, que são chamados de funções de estado configuracionais (CSFs). Os aspectos práticos com repeito as CSFs e ao espaço P serão discutidos na Seção 9.

8.3 As escolhas de W_0

Exploramos duas distribuições espaciais diferentes de W_0 , que é construído por uma função espacial $\tilde{V}(\mathbf{r})$ multiplicada por uma função da energia de impacto do elétron incidente E_0

$$W_0 = \zeta_n(E_0)\tilde{V}(\mathbf{r}) \tag{8.5}$$

onde ζ_n é a força do potencial. Iremos discutir o fator ζ_n mais tarde nesta seção. Motivados pelo nosso estudo anterior sobre um potencial modelo para ionização [112], como uma primeira aproximação, escolhemos a parte espacial $\tilde{V}(\mathbf{r})$ como sendo uma Gaussiana Cartesiana do tipo *s* centrada na origem

$$\tilde{V}(\mathbf{r}) = C_X e^{-\alpha_X(\mathbf{r})^2} \tag{8.6}$$

onde C_X é o coeficiente e α_X é o expoente da Gaussiana \tilde{V} .

Como a princípio não sabemos a estrutura física correta do potencial complexo para mimetizar a ionização, desenvolvemos uma segunda abordagem usando o conhecimento de que os elétrons são ionizados a partir da região da densidade de probabilidade $\rho(\mathbf{r})$. Para um conjunto de orbitais atômicos { ϕ_i ; $i = 1, ..., N_{ao}$ } dentro do estado fundamental eletrônico Hartree-Fock (HF) Φ_1 , temos

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_{occ}} \sum_{j=1}^{N_{ao}} \sum_{k=1}^{N_{ao}} C_j^i C_k^i \phi_j(\mathbf{r}) \phi_k(\mathbf{r})$$
(8.7)

e $C_i^k(C_j^k)$ são os coeficientes dos orbitais moleculares dos N_{occ} orbitais ocupados dentro de Φ_1 .

Para a molécula de hidrogênio, temos

$$\boldsymbol{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{N_{ao}} \sum_{k=1}^{N_{ao}} C_j^1 C_k^1 \phi_j(\mathbf{r}) \phi_k(\mathbf{r}), \qquad (8.8)$$

uma vez que o H₂ só possui um orbital ocupado no estado fundamental eletrônico. Para usar $\rho(\mathbf{r})$ como parte espacial de W_0 , foi necessário implementar os elementos de matriz entre as CSFs e W_0 , que são

$$\langle \chi_m | W_0 | \chi_n \rangle, \qquad \langle \chi_m | W_0 P | \chi_n \rangle, \qquad \langle \chi_m | P W_0 | \chi_n \rangle.$$
 (8.9)

Além disso, devido a presença dos numeradores de (8.3) e os elementos de matriz do operador de Green, tivemos que implementar no código do método SMC os elementos de matriz dados por $\langle \chi_m | W_0 | \Phi_\ell \mathbf{k} \rangle$. Como W_0 é um operador de um elétron, implementamos todas as integrais primitivas envolvendo a densidade de probabilidade, isto é, as integrais de overlap de quatro centros

$$\int d^3 r (x - A_x)^{n_{ax}} (y - A_y)^{n_{ay}} (z - A_z)^{n_{az}} e^{-\alpha (\mathbf{r} - \mathbf{A})^2} \rho(\mathbf{r}) (x - B_x)^{n_{bx}} (y - B_y)^{n_{by}} (z - B_z)^{n_{bz}} e^{-\alpha (\mathbf{r} - \mathbf{B})^2}$$

e a transformada de Fourier do overlap entre três centros

$$\int d^3 r (x - A_x)^{n_{ax}} (y - A_y)^{n_{ay}} (z - A_z)^{n_{az}} e^{-\alpha (\mathbf{r} - \mathbf{A})^2} \rho(\mathbf{r}) e^{+i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

onde **A** e **B** são vetores Cartesianos arbitrários, e α_A e α_B são expoentes de Gaussianas arbitrárias. Essa segunda representação de W_0 nos ajuda a obter uma distribuição espacial para o NIP mais robusta, em vez de usarmos apenas uma única função Gaussiana de largura arbitrária.

8.4 Seções de choque e o fator iterativo ζ_n

A seção de choque integral (ICS) é dada por

$$\sigma_{i \to f} = \frac{1}{4\pi} \frac{k_f}{k_i} \int d\hat{k}_i \int d\hat{k}_f \left| f(\mathbf{k_f}, \mathbf{k_i}) \right|^2$$
(8.10)

onde, a integral $\frac{1}{4\pi} \int d\hat{k}_i$ é realizada para garantirmos a média sobre todas as orientações do alvo. A partir da equação (8.10), colocando $|\mathbf{k_i}| = |\mathbf{k_f}|$, obtemos a ICS elástica (ECS), σ_{ecs} . As ICS inelásticas (INECS) são obtidas ao somarmos todas as seções de choque de todas as transições de um estado inicial *i* para um estado final *f*

$$\sigma_{inecs} = \sum_{f=2}^{N_{open}} \sigma_{i \to f}, \qquad (8.11)$$

com i = f = 1 sendo a σ_{ecs} . Adicionalmente, a ICS total (TCS) pode ser obtida através do teorema ótico (OPTH) [18] como

$$\sigma_{opth} = \frac{1}{4\pi} \int d\hat{k}_i \frac{4\pi}{k_i} \operatorname{Im}\left[f(\mathbf{k_i}, \mathbf{k_i})\right].$$
(8.12)

Devido a presença do NIP, $\sigma_{opth} - \sigma_{ecs} \neq \sigma_{inecs}$, temos que considerar a absorção do fluxo incidente, isto é, uma ICS de absorção (AICS). Portanto,

$$\sigma_{opth} - \sigma_{ecs} - \sigma_{inecs} \equiv \sigma_{aics}. \tag{8.13}$$

Podemos agora recuperar a discussão do fator ζ_n , que chamaremos de fator iterativo. No nosso procedimento iterativo, o objetivo é ajustar ζ_n até que $\sigma_{aics,n-1}$ seja igual a σ_{BEB}

$$\zeta_n = \frac{\sigma_{BEB}}{\sigma_{aics,n-1}}\beta_1 + \zeta_{n-1}\beta_0 \tag{8.14}$$

onde *n* é o índice da iteração, com ζ_0 sendo um número arbitrário, usualmente 1 hartree. Escolhemos $\beta_1 = 0.1$ e $\beta_0 = 0.9$, isto é, um incremento de 10% de ζ_{n-1} pela razão σ_{BEB} por $\sigma_{aics,n}$ e 90% da iteração anterior. A seção de choque parcial de ionização σ_{BEB} do modelo BEB é dada por

$$\sigma_{BEB} = \frac{S}{t+u+1} \left[\frac{\ln t}{2} \left(1 - \frac{1}{t^2} \right) + 1 - \frac{1}{t} - \frac{\ln t}{t+1} \right]$$
(8.15)

com $S = 4\pi a_0^2 N(R/B)^2$ (R = 13.6057 eV), B é a energia de ligação do orbital, U a energia cinética do orbital (u = U/B) e T é a energia cinética do elétron incidente (t = T/B). Para obter a TICS (a total), somamos todas as contribuições de cada orbital ocupado do alvo. Note que o modelo BEB é simplesmente um parâmetro para o NIP, o qual pode ser substituído por qualquer outra seção de choque de ionização, incluindo as experimentais. Resumindo, realizamos cálculos de espalhamento com o método SMC, obtemos $\sigma_{aics,n-1}$ e verificamos a convergência do fator ζ_n , que é obtida quando $\sigma_{aics,n-1} = \sigma_{BEB}$. Se o procedimento iterativo não converge, atualizamos ζ_n e realizamos novamente os cálculos de espalhamento. Esse procedimento é realizado até garantirmos que ζ_n está convergido. A incerteza assumida para a convergência é em torno de $|\sigma_{aics,n-1} - \sigma_{BEB}|^2 \approx 0.1\%$ de σ_{BEB} .

Capítulo 9

Aspectos computacionais

A geometria da molécula de H₂ usada em todos os cálculos (distância nuclear de $R_0 = 1,401 a_0$) foi obtida dos dados experimentais disponíveis na Database CCCBDB Nist [113]. Na tabela 9.1, mostramos as funções Gaussianas Cartesianas utilizadas para representar os orbitais atômicos usados neste estudo. Utilizamos as mesmas funções de base *s* e *p* que Natalense *et al.* [114] utilizaram em seus cálculos. Suplementamos a base de espalhamento com funções do tipo Δ como orbitais de espalhamento, consultadas do trabalho de da Costa *et al.* [115]. Os orbitais do tipo *d* foram empregados para gerar apenas orbitais do tipo Δ a partir das combinações lineares de $(d_{x_1^2} - d_{y_1^2}) \pm (d_{x_2^2} - d_{y_2^2})$ e $d_{x_1y_1} \pm d_{x_2y_2}$, com 1 e 2 correspondendo aos índices de cada átomo da molécula de hidrogênio.

Descrição do a	lvo e do espalhamento	Funções extras para o espalhamento			
S	р	d			
39,186359	1,4754747	4,5			
6,5678062	0,33995551	1,5			
1,7745375	0,10956538	0,5			
0,62341684	0,04247776	0,125			
0,23565927	0,01766303	0,03125			
0,08918909	0,00693356				
0,03633781					
0,01530356					
0,00561593					

Tabela 9.1: Expoentes das funções Gaussianas Cartesianas descontraídas do tipo s, $p \in d$, utilizadas na descrição dos cálculos do alvo e de espalhamento. Por favor, consulte o texto para mais detalhes.

O estado fundamental eletrônico foi obtido a partir da aproximação Hartree-Fock, onde os

orbitais virtuais canônicos foram melhorados através da técnica de orbitais virtuais modificados (MVOs) [116], como implementado no pacote computacional GAMESS [82]. Os MVOs foram gerados para o Hamiltoniano eletrônico do alvo com meia ocupação no orbital σ_g , isto é, para um alvo H₂⁺. Comumente, utilizamos orbitais virtual melhorados (IVOs) para descrição do alvo no espalhamento eletronicamente inelástico, porém, os MVOs (no caso do H₂), entregam uma descrição balanceada dos estados excitados de multiplicidades singleto e tripleto. Como é uma discussão extensa, deixamos os detalhes no Apêndice C.

Com respeito a descrição computacional do problema de espalhamento, realizamos dois tipos de cálculos multicanais de espalhamento, para verificar a influência do NIP. Detalhamos aqui a descrição de cada um:

- 1. Cálculo a 3 canais (3ch) ($N_{open} = 3$): o canal elástico (estado fundamental $X^1\Sigma_g$) e os canais de excitação eletrônica envolvendo a transição a partir de $X^1\Sigma_g$ para os estados $b^3\Sigma_u^{(+)}$ e para $B^1\Sigma_u^{(+)}$. A descrição dos estados excitados foi realizada através das interações de configurações simples (CIS), a partir do determinante excitado construído da excitação HOMO-LUMO de um elétron. As energias de excitação verticais para o cálculo a 3ch estão mostradas na tabela 9.2, comparadas com cálculos e dados experimentais disponíveis na literatura [117–119].
- 2. Cálculo a 39 canais (39ch) ($N_{open} = 39$): inclui todos os canais presentes no cálculo a 3ch e mais 36 canais de excitação eletrônica. Mostramos as energias de excitação vertical para os estados discutidos na Seção 10 na tabela 9.2. Empregamos a abordagem CIS truncada (TCIS) [41] para selecionar todas as excitações simples importantes, a partir do cálculo Full CIS (FCIS), para descrever todos os estados até a energia de corte dada por ε_P . Selecionamos $\varepsilon_P = IP = 16, 17$ eV, que é o limiar de ionização obtido através do teorema de Koopmans' calculado com a energia do orbital ocupado da aproximação HF. Isso gerou 38 estados excitados (metade singletos e metade tripletos) com energias abaixo de ε_P . A tabela 9.2 também mostra a comparação entre o TCIS calculado com 19 determinantes excitados (construídos com 19 pares buraco-partícula) e o FCIS.

Como mencionado na Seção 8, precisamos definir o conjunto de CSFs usado nos cálculos de espalhamento. Utilizamos o estado fundamental eletrônico e os determinantes unicamente excitados dos cálculos CIS e FCIS (para 3ch e 39ch, respectivamente) como determinantes do alvo para construir o conjunto de $|\chi_m\rangle$. Os orbitais de espalhamento escolhidos são todos os orbitais virtuais (ou desocupados) obtidos através da abordagem de MVOs a partir do alvo HF. Essa estratégia permite que consideremos todos os canais abertos em cada cálculo mencionado (3ch e 39ch), onde o número e quais CSFs para cada nível de cálculo é diferente (230 e 2642 CSFs, respectivamente). Isso garante que iremos evitar pseudoressonâncias provenientes de canais fechados. Além disso, retemos apenas as CSFs de multiplicidade dubleto.

Tabela 9.2: Energias de excitação verticais (em eV) nos níveis de cálculo CIS e TCIS comparados com o cálculo FCIS. Comparamos nossos resultados com os cálculos realizados com o método da matriz-R com o método full configuration interaction (FCI) e o configuration interaction (CI) do close-coupling convergente molecular (MCCC) da Ref. [119] (ambos os cálculos realizados com o comprimento de ligação $R_0 = 1,448 a_0$) e com resultados experimentais de Sharp [117], Wrkich [118] e Hargreaves [119]. O cálculo CIS correspondem ao nível de descrição dos estados excitados no cálculo com 3ch (somente um par buraco-partícula para descrever os estados excitados) e o TCIS corresponde ao cálculo com 39ch (dezenove pares buraco-partícula para descrever os estados excitados).

Simetria	FCIS	CIS	TCIS	Matriz-R FCI	MCCC CI	Sharp	Wrkich	Hargreaves
$b^{3}\Sigma_{u}$	9,97	10,09	10,04	10,23	10,31			
$a^{3}\Sigma_{g}$	12,03		12,05	12,35	12,14		11,79	11,78
$c^3\Pi_u$	12,31		12,32	12,52	12,35	11,76	11,79	11,76
$B^1\Sigma_u$	12,73	13,75	12,97	12,52	12,44	11,18	11,18	11,17
$E(F)^1\Sigma_g$	13,00		13,10	12,93	12,73	12,29	12,30	12,29
$C^{1}\Pi_{u}$	13,09		13,17	13,02	12,73	12,29	12,30	12,28

Para os cálculos a 3ch, testamos diferentes valores de α , isto é, diferentes larguras das funções Gaussianas dentro de W_0 . Os valores escolhidos foram de $\alpha = 1,2,4$ e 8 a_0^{-2} . Adicionalmente, usamos o $\rho(\mathbf{r})$, construído através do estado fundamental eletrônico, como parte espacial do NIP para todos os cálculos. O fator iterativo inicial foi escolhido como $\zeta_0 = 1$ hartree, exceto no cálculo com 39ch considerando o NIP com a parte espacial $\rho(\mathbf{r})$, na qual usamos $\zeta_0 = 0, 1$ hartree.

Capítulo 10

Resultados

10.1 Seções de choque integrais para os cálculos a 3ch

Vamos destacar as características principais causadas pela inclusão do NIP. A figura 10.1 mostra os resultados para os cálculos com 3ch. A ECS diminui com o aumento da energia de impacto



Figura 10.1: Seções de choque integrais elásticas (ECS), inelásticas (INECS), absorção (AICS), totais (OPTH) e excitação eletrônica para espalhamento de elétrons por moléculas de H₂, para o caso sem e com a inclusão do modelo NIP.

do elétron incidente E_0 , mimetizando a disputa de fluxo de probabilidade entre os canais elástico e inelásticos. Os resultados mostram claramente que a AICS (fluxo de probabilidade absorvido pelo sumidouro) é parametrizado iterativamente para reproduzir a TICS do modelo BEB. Com respeito aos canais de excitação eletrônica, a queda de magnitude nas seções de choque causadas pelo NIP é diferente considerando as transições para os estados singleto e tripleto. Isso significa que o NIP funciona também para os canais inelásticos, uma vez que nosso modelo disputa fluxo de probabilidade diferentemente para cada canal de excitação eletrônica. As TCS (OPTH) mostram um comportamento interessante, uma vez que para $\alpha = 1 a_0^{-2} e \rho(\mathbf{r})$ a magnitude da seção de choque aumenta com o aumento de E_0 . É o comportamento esperado ao se incluir os efeitos de ionização, que também contribuem para o espalhamento total. Para os canais inelásticos, a mudança no valor da largura da Gaussiana modifica ligeiramente a magnitude das seções de choque. Isso nos desafiou a tentar explicar a interpretação física correta de um dado potential complexo para mimetizar a ionização. Nossa primeira tentativa foi incluir a densidade de probabilidade $\rho(\mathbf{r})$ como parte espacial do modelo. Verificamos que o NIP se comporta como se fosse uma distribuição Gaussiana com expoentes difusos, uma vez que as seções de choque elásticas tem magnitude maior do que no caso de $\alpha = 1 a_0^{-2}$. A vantagem de usar $\rho(\mathbf{r})$ é a remoção da arbitrariedade na escolha da largura da Gaussiana do NIP. Além disso, o significado físico do NIP com $\rho(\mathbf{r})$ como parte espacial é que o fluxo de probabilidade é roubado a partir da região onde os elétrons podem estar localizados na molécula. Adicionalmente, podemos notar que aparece um pico nas curvas em torno de 17,5 eV, o qual foi investigado e classificado como espúrio, causado por uma dependência linear no conjunto de base. Além disso, a CSF associada $\langle \ell | \chi_m \rangle = \mathscr{A} | \Phi_{HOMO}^{LUMO} \rangle \otimes | \phi_{LUMO} \rangle$, onde , neste caso, $| \Phi_{HOMO}^{LUMO} \rangle$ é um determinante excitado do tipo singleto gerado pela excitação HOMO-LUMO. Decidimos manter o conjunto de base, já que o o objetivo deste trabalho é avaliar a influência do NIP na dinâmica de espalhamento.

10.2 Seções de choque integrais para os cálculos a 39ch

Os efeitos esperados ocorreram devido a inclusão do NIP no cálculo a 3ch, porém, fica a questão: o mesmo acontece se levarmos mais canais energeticamente acessíveis em conta? Já que sabemos o efeito do NIP, é hora de incluir a abordagem TCIS para permitir mais canais a serem abertos, chamando a estratégia combinada de TCIS+NIP. A figura 10.2 mostra os resultados das ECSs, INECSs, AICSs e TCSs (OPTH) obtidos com o cálculo de 39 canais, comparados com os cálculos de MCCC de Meltzer et al. [120] e dados experimentais disponíveis na literatura [121–125]. Note que a estratégia TCIS+NIP leva em conta todos os canais energeticamente acessíveis a partir da energia do limiar de ionização e a absorção devido ao NIP para mimetizar a TICS do modelo BEB. É importante lembrar que usamos a densidade de probabilidade para forçar a absorção de fluxo na região mais provável de ocupação dos elétrons. Para o canal elástico, encontramos um bom acordo entre os nossos cálculos e os dados experimentais. Nossos resultados subestimam os cálculos do método MCCC em magnitude em aproximadamente 17 %, onde esses cálculos muito sofisticados estão em excelente concordância com as medições da Ref. [122]. Vale mencionar que nosso objetivo não é obter seções de choque precisas para a molécula de hidrogênio, em vez disso, queremos avaliar a influência do NIP para imitar os efeitos de ionização. As INECSs calculadas com a inclusão do NIP subestima os cálculos sem o NIP, o que é esperado, pois a soma de todas as seções de choque de excitação eletrônica é menor

devido à absorção de fluxo de probabilidade. Em relação as TCS, nossos resultados superestimam os dados experimentais da Ref. [125]. Novamente, é perceptível que as TCSs calculadas com o NIP incluso tem o comportamento correto ao aumentar a energia de impacto E_0 , que é o crescimento em magnitude em comparação ao cálculo sem o NIP. A figura 10.3 mostra as seções de choque integrais de excitação eletrônica obtidas com o cálculo de 39 canais, comparadas novamente com os cálculos de MCCC de Meltzer [120] e as medições disponíveis na literatura [118, 119, 123, 126]. Os resultados reforçam as ideias discutidas acima para o caso a 3ch. Adicionalmente, o efeito do NIP sobre cada canal de excitação eletrônica mostra que o sumidouro de fluxo de probabilidade age diferentemente para cada transição. Considerando a excitação para o primeiro estado excitado tripleto $(X^1\Sigma_g \to b^3\Sigma_u)$, as seções de choque calculadas estão bem próximas do experimento, onde a comparação é melhorada pela inclusão do NIP. Para transição do primeiro estado excitado singleto $(X^1\Sigma_g \to B^1\Sigma_u)$, nossos cálculos superestimam os dados experimentais até 20 eV, e novamente, o NIP faz com que nossos resultados se aproximem dos pontos experimentais. Como a transição para o primeiro singleto tem um momento de dipolo de transição, para energias de impacto maiores (E_0 acima de 20 eV), esperamos que nossos cálculos subestimem os dados experimentais. Essas discrepâncias podem ser atribuídas a má descrição das interações de longo alcance (devido ao uso de funções L^2), que são muito importantes para transições permitidas por dipolo e podem desbalancear o acoplamento multicanal. Com respeito aos outros canais de excitação eletrônica, no geral, superestimamos os dados experimentais, exceto pela transição para o terceiro estado excitado tripleto $(X^1\Sigma_g \to c^3\Pi_u)$ em 20 eV, onde temos um bom acordo.

10.3 Fator iterativo ζ_n

Considerando todas as larguras de Gaussianas utilizadas ($\alpha = 1, 2, 4$ e 8 a_0^{-2}) nos cálculos a 3ch (figura 10.1), observamos um decréscimo progressivo na magnitude das ECSs ao aumentar o valor de α . A figura 10.4 mostra os diferentes fatores iterativos ζ_n em função de E_0 e que a magnitude de ζ_n aumenta ao aumentarmos o valor de α . Isso sugere que para um dado NIP, o ajuste de ζ_n é feito de modo a compensar a parte espacial, que precisa roubar fluxo de probabilidade como o modelo BEB. O fator iterativo envolvendo $\rho(\mathbf{r})$ possui magnitude menor comparado com as outras distribuições espaciais, implicando que a componente espacial de W_0 fornece predominantemente a absorção na qualidade do modelo BEB. Além disso, notamos que ζ_n obtido para os cálculos a 3ch e 39ch usando $\rho(\mathbf{r})$ como parte espacial do NIP são bem próximos em magnitude. Isso indica que podemos usar um cálculo com um espaço de canais abertos pequeno para obter o fator iterativo e usá-lo como chute inicial para um cálculo mais sofisticado.



Figura 10.2: Seções de choque integrais elásticas, inelásticas, de absorção e totais (OPTH) para espalhamento de elétrons por moléculas de H_2 nos casos sem e com a inclusão do modelo NIP, para 39 canais. Comparamos nossos cálculos com o trabalho teórico de Meltzer *et al.* (MCCC) [120] e com os dados experimentais de Srivastava *et al.* [121], Hofmman *et al.* [125], Shyn *et al.* [122] e Muse *et al.* [124]

10.4 Seções de choque diferenciais

Uma comparação mais direta entre nossos cálculos e os resultados experimentais é possível via as DCSs, evitando a extrapolação para ângulos de espalhamento (θ) os quais os experimentais não podem acessar com as medidas.

As DCSs para o canal elásticos estão mostradas na figura 10.5. Em geral, nossos cálculos tem um acordo razoável com os dados experimentais disponíveis, onde o acordo é menos apreciável na faixa de ângulos intermediários (entre 30° e 120°). Os cálculos MCCC de Meltzer *et al.* tem um bom acordo com os experimentos para ângulos pequenos e intermediários, enquanto para valores de θ grandes fica aquém. É notável a influência da inclusão do NIP em $E_0 = 30$ eV, onde o acordo entre nossos cálculos e os pontos experimentais é melhorado. Além disso, a queda em magnitude causada pela absorção de fluxo é mais evidente nas DCSs do que nas ICSs



Figura 10.3: Seções de choque integrais de excitação eletrônica para espalhamento de elétrons por moléculas de H_2 nos casos sem e com a inclusão do modelo NIP, para 39 canais. Comparamos nossos cálculos com o trabalho teórico de Meltzer *et al.* (MCCC) [120] e com os dados experimentais de Khakoo *et al.* [123], Wrkich *et al.* [118], Hargreaves *et al.* [119] e Zawadzki *et al.* [126]

(figura 10.2). Embora o NIP seja parametrizado através das AICSs, nossos resultados mostram o comportamento físico correto também ocorre nas DCSs.

Com respeito a excitação eletrônica para os estados excitados tripletos, mostramos os resultados nas figuras 10.6, 10.7 e 10.8. Aqui, algumas controvérsias aparecem, já que para $E_0 = 20$ eV o acordo das nossas DCSs calculadas com os dados experimentais é excepcional, enquanto em 30 eV (25 eV para a transição $X^1\Sigma_g \rightarrow b^3\Sigma_u$), o acordo entre os cálculos MCCC e os dados experimentais são melhores que os nossos cálculos com o método SMC. Esses resultados destacam a importância de mais esforços teóricos e experimentais para entender a natureza correta do espalhamento elétron-molécula. Considerando a inclusão do NIP nos nossos cálculos, os resultados novamente indicam que a absorção de fluxo é diferente para cada transição eletrônica, a qual melhora a comparação com as medidas experimentais.

Finalmente, os resultados com respeito as transições para os estados excitados singletos estão mostrados nas figuras 10.9, 10.10 e 10.11. Para esses canais de excitação eletrônica, também observamos controvérsias levantadas no parágrafo anterior. As interações de longo alcance, como a interação entre o campo elétrico do elétron incidente e o dipolo/momento de dipolo de transição, são características por influenciar pequenos ângulos de espalhamento ($< 30^\circ$). Neste estudo, não utilizamos nenhuma abordagem para corrigir essa região angular (ou seja, os efeitos de longo alcance). Como consequência, as DCSs em menores ângulos estão descritas de



Figura 10.4: Fator iterativo ζ_n em função da energia de impacto do elétron E_0 para diferente distribuições espaciais do modelo NIP.

maneira pobre usando o método SMC, enquanto os cálculos MCCC fornecem resultados em melhor acordo com os dados experimentais. A comparação entre teoria e experimento reforça a necessidade de mais estudos de espalhamento de elétrons por átomos e moléculas.


Figura 10.5: Seções de choque diferenciais para o espalhamento de elétrons por moléculas de H_2 para os casos sem e com o modelo NIP incluso, para 39ch. Comparamos nossos cálculos com o trabalho teórico de Meltzer *et al.* (MCCC) [120] e dados experimentais de Srivastava *et al.* [121], Shyn *et al.* [122] e Muse *et al.* [124]



Figura 10.6: Seções de choque diferenciais para a transição $X^1\Sigma_g \longrightarrow b^3\Sigma_u$ do espalhamento de elétrons por moléculas de H₂ para os casos sem e com o modelo NIP incluso, para 39ch. Comparamos nossos cálculos com o trabalho teórico de Meltzer *et al.* (MCCC) [120] e dados experimentais de Khakoo *et al.* [123] e Zawadzki *et al.* [126]



Figura 10.7: Seções de choque diferenciais para a transição $X^1\Sigma_g \longrightarrow a^3\Sigma_g$ do espalhamento de elétrons por moléculas de H₂ para os casos sem e com o modelo NIP incluso, para 39ch. Comparamos nossos cálculos com o trabalho teórico de Meltzer *et al.* (MCCC) [120] e com os dados experimentais de Wrkich *et al.* [118]



Figura 10.8: Como na figura 10.7, mas para a transição $X^1 \Sigma_g \longrightarrow c^3 \Pi_u$.



Figura 10.9: Como na figura 10.7, mas para a transição $X^1\Sigma_g \longrightarrow B^1\Sigma_u$.



Figura 10.10: Como na figura 10.7, mas para a transição $X^1\Sigma_g \longrightarrow E(F)^1\Sigma_g$.



Figura 10.11: Como na figura 10.7, mas para a transição $X^1\Sigma_g \longrightarrow C^1\Pi_u$.

Capítulo 11

Conclusões

Apresentamos uma nova estratégia para incluir os efeitos de ionização a partir de um potencial imaginário negativo chamado NIP, que foi implementado no método multicanal de Schwinger. É uma abordagem geral que pode ser aplicada em outros métodos *ab-initio* e também em métodos de potencial modelo. Os resultados apresentados neste estudo mostram a efetividade da inclusão de um NIP para absorção de fluxo de probabilidade com a qualidade da TICS do modelo BEB. Note que a TICS do modelo BEB é apenas um parâmetro que pode ser substituído por outro método/modelo mais robusto [127], assim como pelos dados experimentais. O comportamento esperado de roubar fluxo de probabilidade pode ser visto com a queda das magnitudes das seções de choque elásticas devido a inclusão do NIP, comparando com cálculos sem utilizar o modelo. Além disso, a forma espacial do NIP afeta pouco as seções de choque dos canais de excitação eletrônica. Adicionalmente, removemos a arbitrariedade da distribuição espacial da função Gaussiana com a inclusão da densidade de probabilidade no NIP. Nossos cálculos foram comparados com resultados experimentais disponíveis na literatura [118, 119, 121-124, 126] e o acordo é bom para o canal elástico e para a excitação do primeiro tripleto. Em contraste, para os demais canais, a comparação fica aquém. Podemos dizer que o papel do NIP no método SMC está sendo cumprido, uma vez que o comportamento esperado ocorreu.

Parte IV

Disposições finais

Neste trabalho, investigamos a excitação eletrônica e a ionização de moléculas por impacto de elétrons, com o objetivo de avançar e dar luz a uma série de dúvidas levantadas ao longo dos anos na nossa área de pesquisa. Na Parte 2, verificamos que é possível atingir a convergência do acoplamento multicanal (levando em conta as aproximações empregadas) para o espalhamento de elétrons por moléculas de benzeno. Na Parte 3, apresentamos uma proposta de potencial modelo (o NIP) para mimetizar os efeitos de ionização na colisão de elétrons por átomos e moléculas, ilustrando os efeitos da inclusão de um potencial imaginário na dinâmica de espalhamento de elétrons por moléculas de hidrogênio. Acreditamos que as técnicas e conclusões desenvolvidas neste trabalho servirão de inspiração para futuras investigações no tema de espalhamento de elétrons por moléculas. Apesar de termos respondido uma variedade de perguntas ao decorrer da tese, essa é uma área da pesquisa ainda em aberto, onde nenhum método entrega a verdade absoluta da natureza.

Para finalizar, incentivamos e apoiamos a iniciativa de novas implementações no código do método SMC para que possamos descrever de maneira mais apurada a natureza do espalhamento de elétrons por moléculas. Entre esses avanços, destacamos a necessidade da inclusão de ondas planas como orbitais de espalhamento, extensão das integrais implementadas para gaussianas Cartesianas de qualquer momento angular, inclusão de efeitos de correlação eletrônica, entre outros.

Bibliografia

- P. V. Johnson, C. P. Malone, M. A. Khakoo, J. W. McConkey, and I. Kanik, J. Phys.: Conf. Ser. 88, 012069 (2007).
- [2] L. Campbell and M. J. Brunger, Plasma Sources Sci. Technol. 22, 013002 (2012).
- [3] S. M. Pimblott and J. A. LaVerne, Radiat. Phys. Chem. 76, 1244 (2007).
- [4] E. Alizadeh and L. Sanche, Chem. Rev. 112, 5578 (2012).
- [5] J. D. Gorfinkiel and S. Ptasinska, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 50, 182001 (2017).
- [6] B. Boudaiffa, P. Cloutier, D. Hunting, M. A. Huels, and L. Sanche, Science 287, 1658 (2000).
- [7] L. Sanche, Eur. Phys. J. D 35, 367 (2005).
- [8] X. Pan, P. Cloutier, D. Hunting, and L. Sanche, Phys. Rev. Lett. 90, 208102 (2003).
- [9] M. A. Huels, I. Hahndorf, E. Illenberger, and L. Sanche, J. Chem. Phys. 108, 1309 (1998).
- [10] W. F. van Dorp, Phys. Chem. Chem. Phys. 14, 16753 (2012).
- [11] W. F. van Dorp, X. Zhang, B. L. Feringa, T. W. Hansen, J. B. Wagner, and J. T. M. De Hosson, ACS Nano 6, 10076 (2012).
- [12] A. J. Ragauskas, C. K. Williams, B. H. Davison, G. Britovsek, J. Cairney, C. A. Eckert, W. J. Frederick, J. P. Hallett, D. J. Leak, C. L. Liotta, J. R. Mielenz, R. Murphy, R. Templer, and T. Tschaplinski, Science **311**, 484 (2006).
- [13] J. Amorim, C. Oliveira, J. A. Souza-Corrêa, and M. A. Ridenti, Plasma Process. Polym. 10, 670 (2013).
- [14] M. A. Ridenti, J. A. Filho, M. J. Brunger, R. F. da Costa, M. T. d. N. Varella, M. H. Bettega, and M. A. Lima, Eur. Phys. J. D 70, 161 (2016).
- [15] M. J. Brunger, Int. Rev. Phys. Chem. 36, 333 (2017).

- [16] C. D. Cathey, T. Tang, T. Shiraishi, T. Urushihara, A. Kuthi, and M. A. Gundersen, IEEE Trans. Plasma Sci. 35, 1664 (2007).
- [17] A. G. Falkowski, *Excitação eletrônica do etanol por impacto de elétrons de baixa energia*, Dissertação (mestrado), Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin, Campinas, SP (2020), 1 recurso online (81 p.).
- [18] C. J. Joachain, Quantum collision theory (North-Holland, Netherlands, 1975).
- [19] R. F. da Costa, M. T. d. N. Varella, M. H. F. Bettega, and M. A. Lima, Eur. Phys. J. D 69, 1 (2015).
- [20] K. Takatsuka and V. McKoy, Phys. Rev. A 24, 2473 (1981).
- [21] K. Takatsuka and V. McKoy, Phys. Rev. A 30, 1734 (1984).
- [22] M. A. P. Lima, T. L. Gibson, K. Takatsuka, and V. McKoy, Phys. Rev. A 30, 1741 (1984).
- [23] T. L. Gibson, M. A. P. Lima, K. Takatsuka, and V. McKoy, Phys. Rev. A 30, 3005 (1984).
- [24] M. A. P. Lima, T. L. Gibson, W. M. Huo, and V. McKoy, Phys. Rev. A 32, 2696 (1985).
- [25] W. M. Huo, T. L. Gibson, M. A. P. Lima, and V. McKoy, Phys. Rev. A 36, 1632 (1987).
- [26] W. M. Huo, M. A. P. Lima, T. L. Gibson, and V. McKoy, Phys. Rev. A 36, 1642 (1987).
- [27] C. Winstead, P. G. Hipes, M. A. P. Lima, and V. McKoy, J. Chem. Phys. 94, 5455 (1991).
- [28] M. H. F. Bettega, L. G. Ferreira, and M. A. P. Lima, Phys. Rev. A 47, 1111 (1993).
- [29] M. A. Lima, L. M. Brescansin, A. J. da Silva, C. Winstead, and V. McKoy, Phys. Rev. A 41, 327 (1990).
- [30] R. F. da Costa, F. J. da Paixão, and M. A. P. Lima, J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys. 37, L129 (2004).
- [31] J. S. d. Santos, R. F. da Costa, and M. T. d. N. Varella, J. Chem. Phys. 136, 084307 (2012).
- [32] R. F. da Costa, M. H. F. Bettega, M. A. Lima, M. C. Lopes, L. R. Hargreaves, G. Serna, and M. A. Khakoo, Phys. Rev. A 85, 062706 (2012).
- [33] R. F. da Costa, E. M. de Oliveira, M. H. F. Bettega, M. T. d. N. Varella, D. B. Jones, M. J. Brunger, F. Blanco, R. Colmenares, P. Limão-Vieira, G. García, *et al.*, J. Chem. Phys. 142, 104304 (2015).
- [34] R. F. da Costa, M. H. F. Bettega, M. T. d. N. Varella, E. M. de Oliveira, and M. A. Lima, Phys. Rev. A 90, 052707 (2014).

- [35] R. da Costa, J. Ruivo, F. Kossoski, M. d. N. Varella, M. H. F. Bettega, D. Jones, M. Brunger, and M. Lima, J. Chem. Phys. 149, 174308 (2018).
- [36] D. B. Jones, R. F. da Costa, F. Kossoski, M. T. d. N. Varella, M. H. F. Bettega, F. Ferreira da Silva, P. Limão-Vieira, G. García, M. A. P. Lima, R. D. White, and M. J. Brunger, J. Chem. Phys. 148, 124312 (2018).
- [37] D. B. Jones, F. Blanco, G. García, R. F. da Costa, F. Kossoski, M. T. d. N. Varella, M. H. F. Bettega, M. A. P. Lima, R. D. White, and M. J. Brunger, J. Chem. Phys. 147, 244304 (2017).
- [38] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter, Phys. Rev. B 26, 4199 (1982).
- [39] P. A. S. Randi, G. M. Moreira, and M. H. F. Bettega, Eur. Phys. J. D 75, 306 (2021).
- [40] G. Moreira, F. Kossoski, M. H. F. Bettega, and R. da Costa, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 53, 085002 (2020).
- [41] A. G. Falkowski, M. A. Lima, and F. Kossoski, J. Chem. Phys. 152, 244302 (2020).
- [42] C. Murray, Nat. Chem. 14, 584 (2022).
- [43] B. M. Jones, F. Zhang, R. I. Kaiser, A. Jamal, A. M. Mebel, M. A. Cordiner, and S. B. Charnley, Proc. Natl. Acad. Sci. 108, 452 (2011).
- [44] L. Du, Y. Wang, K. Wang, and G. Luo, Ind. Eng. Chem. Res. 52, 10699 (2013).
- [45] S. Olivera, H. B. Muralidhara, K. Venkatesh, K. Gopalakrishna, and C. S. Vivek, J. Mater. Sci. 51, 3657 (2016).
- [46] D. Loomis, K. Z. Guyton, Y. Grosse, F. El Ghissassi, V. Bouvard, L. Benbrahim-Tallaa, N. Guha, N. Vilahur, H. Mattock, and K. Straif, Lancet Oncol. 18, 1574 (2017).
- [47] J. A. Bond and H. M. Bolt, CRC Crit. Rev. Toxicol. 19, 227 (1989).
- [48] H. E. Runion, Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 36, 338 (1975).
- [49] D. K. Verma and K. d. Tombe, Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 63, 225 (2002).
- [50] K. Shang, J. Ren, Q. Zhang, N. Lu, N. Jiang, and J. Li, J. of Environ. Chem. Eng. 9, 105767 (2021).
- [51] T. B. Brill and K. J. James, Chem. Rev. 93, 2667 (1993).
- [52] W. Holst and J. Holtsmark, K. Nor. Vidensk. Selsk 4, 89 (1931).
- [53] O. Sueoka, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 21, L631 (1988).

- [54] P. Moiejko, G. Kasperski, C. Szmytkowski, G. P. Karwasz, R. S. Brusa, and A. Zecca, Chem. Phys. Lett. 257, 309 (1996).
- [55] C. Makochekanwa, O. Sueoka, and M. Kimura, Phys. Rev. A 68, 032707 (2003).
- [56] M. Kimura, C. Makochekanwa, and O. Sueoka, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 37, 1461 (2004).
- [57] I. Nenner and G. J. Schulz, J. Chem. Phys. 62, 1747 (1975).
- [58] R. J. Gulley, S. L. Lunt, J. P. Ziesel, and D. Field, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 31, 2735 (1998).
- [59] M. Allan, R. Čurík, and P. Čársky, J. Chem. Phys. 151 (2019).
- [60] F. Costa, L. Álvarez, A. I. Lozano, F. Blanco, J. C. Oller, A. Muñoz, A. S. Barbosa, M. H. F. Bettega, F. Ferreira Da Silva, P. Limão-Vieira, R. D. White, M. J. Brunger, and G. García, J. Chem. Phys. 151, 084310 (2019).
- [61] R. J. Gulley and S. J. Buckman, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 32, L405 (1999).
- [62] M. Gussoni, M. Rui, and G. Zerbi, J. Mol. Struct. 447, 163 (1998).
- [63] C. G. Le Fèvre and R. J. W. Le Fèvre, J. Chem. Soc., 1577 (1954).
- [64] F. A. Gianturco and R. R. Lucchese, J. Chem. Phys. 108, 6144 (1998).
- [65] F. A. Gianturco and R. R. Lucchese, J. Chem. Phys. 113, 10044 (2000).
- [66] H. Cho, R. J. Gulley, K. Sunohara, M. Kitajima, L. J. Uhlmann, H. Tanaka, and S. J. Buckman, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 34, 1019 (2001).
- [67] D. B. Jones, S. M. Bellm, P. Limão-Vieira, and M. J. Brunger, Chem. Phys. Lett. 535, 30 (2012).
- [68] I. P. Sanches, R. T. Sugohara, L. Rosani, M. T. Lee, and I. Iga, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 41, 185202 (2008).
- [69] H. Kato, M. C. Garcia, T. Asahina, M. Hoshino, C. Makochekanwa, H. Tanaka, F. Blanco, and G. Garcia, Phys. Rev. A 79, 062703 (2009).
- [70] H. Kato, M. Hoshino, H. Tanaka, P. Limão-Vieira, O. Ingólfsson, L. Campbell, and M. J. Brunger, J. Chem. Phys. 134, 134308 (2011).
- [71] M. H. F. Bettega, C. Winstead, and V. McKoy, J. Chem. Phys. 112, 8806 (2000).
- [72] D. Field, J.-P. Ziesel, S. L. Lunt, R. Parthasarathy, L. Suess, S. B. Hill, F. B. Dunning, R. R. Lucchese, and F. A. Gianturco, J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys. 34, 4371 (2001).

- [73] A. S. Barbosa and M. H. F. Bettega, J. Chem. Phys. 146, 154302 (2017).
- [74] G. L. C. De Souza, A. S. Dos Santos, R. R. Lucchese, L. E. Machado, L. M. Brescansin, H. V. Manini, I. Iga, and M.-T. Lee, Chem. Phys. **393**, 19 (2012).
- [75] A. P. Bazante, E. R. Davidson, and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. 142, 204304 (2015).
- [76] D. Prajapati, H. Yadav, P. Vinodkumar, C. Limbachiya, A. Dora, and M. Vinodkumar, Eur. Phys. J. D **72**, 1 (2018).
- [77] A. García-Abenza, A. I. Lozano, L. Álvarez, J. Oller, J. Rosado, F. Blanco, P. Limão-Vieira, and G. García, Phys. Chem. Chem. Phys. 25, 20510 (2023).
- [78] A. G. Falkowski, R. F. da Costa, F. Kossoski, M. J. Brunger, and M. A. Lima, Eur. Phys. J. D 75, 1 (2021).
- [79] A. d. A. Cadena, A. G. Falkowski, R. Pocoroba, R. Jones, M. Mathur, J. G. Childers, A. S. Barbosa, M. H. F. Bettega, R. F. da Costa, M. A. P. Lima, F. Kossoski, and M. A. Khakoo, Phys. Rev. A 106, 062825 (2022).
- [80] A. G. Falkowski, R. F. da Costa, M. A. Lima, A. de A Cadena, R. Pocoroba, R. Jones, M. Mathur, J. Childers, M. A. Khakoo, and F. Kossoski, J. Chem. Phys. 159 (2023).
- [81] R. F. da Costa, M. T. do N. Varella, M. H. F. Bettega, R. F. Neves, M. C. A. Lopes, F. Blanco, G. García, D. B. Jones, M. J. Brunger, and M. A. Lima, J. Chem. Phys. 144, 124310 (2016).
- [82] G. M. Barca, C. Bertoni, L. Carrington, D. Datta, N. De Silva, J. E. Deustua, D. G. Fedorov, J. R. Gour, A. O. Gunina, E. Guidez, *et al.*, J. Chem. Phys. **152**, 154102 (2020).
- [83] M. H. Bettega, Phys. Rev. A 81, 062717 (2010).
- [84] T. H. Dunning, J. Chem. Phys. 53, 2823 (1970).
- [85] B. M. Bode and M. S. Gordon, J. Mol. Graph. Model. 16, 133 (1998).
- [86] W. J. Hunt and W. A. Goddard III, Chem. Phys. Lett. 3, 414 (1969).
- [87] J. F. Stanton and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. 98, 7029 (1993).
- [88] O. Christiansen, H. Koch, and P. Jorgensen, J. Chem. Phys. **103**, 7429 (1995).
- [89] H. Koch, O. Christiansen, A. M. Sanchez de Merás, T. Helgaker, *et al.*, J. Chem. Phys. 106, 1808 (1997).
- [90] D. G. Smith, L. A. Burns, A. C. Simmonett, R. M. Parrish, M. C. Schieber, R. Galvelis,
 P. Kraus, H. Kruse, R. Di Remigio, A. Alenaizan, *et al.*, J. Chem. Phys. **152** (2020).

- [91] J. F. Stanton, J. Gauss, L. Cheng, M. E. Harding, D. A. Matthews, and P. G. Szalay, CFOUR, Coupled-Cluster techniques for Computational Chemistry, a quantum-chemical program package, With contributions from A. Asthana, A.A. Auer, R.J. Bartlett, U. Benedikt, C. Berger, D.E. Bernholdt, S. Blaschke, Y. J. Bomble, S. Burger, O. Christiansen, D. Datta, F. Engel, R. Faber, J. Greiner, M. Heckert, O. Heun, M. Hilgenberg, C. Huber, T.-C. Jagau, D. Jonsson, J. Jusélius, T. Kirsch, M.-P. Kitsaras, K. Klein, G.M. Kopper, W.J. Lauderdale, F. Lipparini, J. Liu, T. Metzroth, L. Monzel, L.A. Mück, D.P. O'Neill, T. Nottoli, J. Oswald, D.R. Price, E. Prochnow, C. Puzzarini, K. Ruud, F. Schiffmann, W. Schwalbach, C. Simmons, S. Stopkowicz, A. Tajti, T. Uhlířová, J. Vázquez, F. Wang, J.D. Watts, P. Yergün. C. Zhang, X. Zheng, and the integral packages MOLECULE (J. Almlöf and P.R. Taylor), PROPS (P.R. Taylor), ABACUS (T. Helgaker, H.J. Aa. Jensen, P. Jørgensen, and J. Olsen), and ECP routines by A. V. Mitin and C. van Wüllen. For the current version, see http://www.cfour.de.
- [92] D. A. Matthews, L. Cheng, M. E. Harding, F. Lipparini, S. Stopkowicz, T.-C. Jagau, P. G. Szalay, J. Gauss, and J. F. Stanton, J. Chem. Phys. 152 (2020).
- [93] P. A. S. Randi, G. M. Moreira, and M. H. F. Bettega, Eur. Phys. J. D 75, 1 (2021).
- [94] J. N. Bull, J. W. L. Lee, and C. Vallance, Phys. Chem. Chem. Phys. 16, 10743 (2014).
- [95] S. Singh, R. Naghma, J. Kaur, and B. Antony, J. Chem. Phys. 145, 034309 (2016).
- [96] P.-F. Loos, F. Lipparini, M. Boggio-Pasqua, A. Scemama, and D. Jacquemin, J. Chem. Theory Comput. 16, 1711 (2020).
- [97] E. N. Lassettre, A. Skerbele, M. A. Dillon, and K. J. Ross, J. Chem. Phys. 48, 5066 (1968).
- [98] J. P. Doering, J. Chem. Phys. 51, 2866 (1969).
- [99] J. Doering, J. Chem. Phys. 67, 4065 (1977).
- [100] N. Nakashima, M. Sumitani, I. Ohmine, and K. Yoshihara, J. Chem. Phys. 72, 2226 (1980).
- [101] N. Nakashima and K. Yoshihara, J. Chem. Phys. 77, 6040 (1982).
- [102] A. L. Sklar, Rev. Mod. Phys. 14, 232 (1942).
- [103] G. Hetzberg, Von Nostrand-Reinhold, New York (1966).
- [104] A. Dawes, N. Pascual, S. V. Hoffmann, N. C. Jones, and N. J. Mason, Phys. Chem. Chem. Phys. 19, 27544 (2017).
- [105] A. C. Albrecht, J. Chem. Phys. 38, 354 (1963).

- [106] B. R. Henry and W. Siebrand, J. Chem. Phys. 54, 1072 (1971).
- [107] P. A. S. Randi, G. M. Moreira, and M. H. F. Bettega, Phys. Rev. A 107, 012806 (2023).
- [108] J. Gorfinkiel and J. Tennyson, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 38, 1607 (2005).
- [109] M. C. Zammit, J. S. Savage, D. V. Fursa, and I. Bray, Phys. Rev. Lett. 116, 233201 (2016).
- [110] M.-T. Lee, I. Iga, L. Machado, L. Brescansin, E. y Castro, I. Sanches, and G. de Souza, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 155, 14 (2007).
- [111] Y.-K. Kim and M. E. Rudd, Phys. Rev. A 50, 3954 (1994).
- [112] A. G. Falkowski, M. H. Bettega, M. A. Lima, and L. G. Ferreira, Eur. Phys. J. D 75, 1 (2021).
- [113] R. D. Johnson, (2022), NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database Number 101 Release 22, May 2022, Editor: Russell D. Johnson III, http://cccbdb.nist.gov/.
- [114] A. P. Natalense, C. S. Sartori, L. G. Ferreira, and M. A. Lima, Phys. Rev. A 54, 5435 (1996).
- [115] R. F. da Costa, F. J. da Paixao, and M. A. Lima, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 38, 4363 (2005).
- [116] C. W. Bauschlicher, J. Chem. Phys. 72, 880 (1980).
- [117] T. Sharp, At. Data Nucl. Data Tables 2, 119 (1970).
- [118] J. Wrkich, D. Mathews, I. Kanik, S. Trajmar, and M. Khakoo, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 35, 4695 (2002).
- [119] L. R. Hargreaves, S. Bhari, B. Adjari, X. Liu, R. Laher, M. Zammit, J. S. Savage, D. V. Fursa, I. Bray, and M. A. Khakoo, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 50, 225203 (2017).
- [120] T. Meltzer, J. Tennyson, Z. Mašín, M. C. Zammit, L. H. Scarlett, D. Fursa, and I. Bray, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 53, 145204 (2020).
- [121] S. K. Srivastava, A. Chutjian, and S. Trajmar, J. Chem. Phys. 63, 2659 (1975).
- [122] T. Shyn and W. Sharp, Phys. Rev. A 24, 1734 (1981).
- [123] M. Khakoo and J. Segura, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 27, 2355 (1994).
- [124] J. Muse, H. Silva, M. Lopes, and M. Khakoo, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 41, 095203 (2008).

- [125] K. Hoffman, M. Dababneh, Y.-F. Hsieh, W. Kauppila, V. Pol, J. Smart, and T. Stein, Phys. Rev. A 25, 1393 (1982).
- [126] M. Zawadzki, R. Wright, G. Dolmat, M. F. Martin, B. Diaz, L. Hargreaves, D. Coleman, D. V. Fursa, M. C. Zammit, L. H. Scarlett, J. K. Tapley, J. S. Savage, I. Bray, and M. A. Khakoo, Phys. Rev. A 98, 062704 (2018).
- [127] Y.-C. Wang, G. Visentin, L. G. Jiao, and S. Fritzsche, Phys. Rev. A 109, 022804 (2024).
- [128] L. F. Canto and M. S. Hussein, *Scattering theory of molecules, atoms, and nuclei* (World Scientific, 2013).
- [129] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory* (Dover Publications, 1996).

Parte V

Apêndices

Apêndice A Método SMC dual

A.1 Consequências da mecânica quântica não-Hermitiana

O objetivo deste apêndice é elucidar a influência de um operador Hamiltoniano não-Hermitiano na dinâmica de espalhamento. Todas as ideias aqui foram baseadas no livro "Scattering Theory of Molecules, Atoms And Nuclei", por Canto e Hussein [128]. No livro, os autores discutem o espalhamento por um potencial V não-Hermitiano. Nós estendemos a discussão para a colisão elétron-molécula, onde temos que considerar o Hamiltoniano do alvo H_0 , estados excitados, etc. O espaço de Hilbert precisa ser estendido, uma vez que os autoestados de H não são mais ortogonais, como provaremos a seguir. Considere que os autoestados de $H = H_0 + V$ são dados por

$$|\Psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)}\rangle = |S_{\mathbf{k}}\rangle + G_0^{(\pm)} V |\Psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)}\rangle \tag{A.1}$$

ou, na representação completa do operador de Green

$$|\Psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)}\rangle = |S_{\mathbf{k}}\rangle + G^{(\pm)}V|S_{\mathbf{k}}\rangle, \tag{A.2}$$

onde,

$$G_0^{(\pm)} = \lim_{\varepsilon \to 0} \frac{1}{E - H_0 \pm i\varepsilon}$$
(A.3)

e

$$G^{(\pm)} = \lim_{\varepsilon \to 0} \frac{1}{E_0 - H \pm i\varepsilon}.$$
(A.4)

Da Eq. (A.2), temos

$$\langle \Psi_{\mathbf{k}'}^{(\pm)} | \Psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)} \rangle = \langle S_{\mathbf{k}'} | \Psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)} \rangle + \langle S_{\mathbf{k}'} | V^{\dagger} G^{(\mp)} | \Psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)} \rangle.$$
(A.5)

Colocando a Eq. (A.1) no primeiro termo da Eq. (A.5), obtemos

$$\langle \Psi_{\mathbf{k}'}^{(\pm)} | \Psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)} \rangle = \langle S_{\mathbf{k}'} | S_{\mathbf{k}} \rangle + \langle S_{\mathbf{k}'} | G_0^{(\pm)} V | \Psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)} \rangle + \langle S_{\mathbf{k}'} | V^{\dagger} G^{(\mp)} | \Psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)} \rangle. \tag{A.6}$$

ou, utilizando explicitamente os operadores de Green das Eqs. (A.3) e (A.4), e também $\langle S_{\mathbf{k}'} | S_{\mathbf{k}} \rangle = \delta(\mathbf{k}' - \mathbf{k})$, encontramos

$$\langle \Psi_{\mathbf{k}'}^{(\pm)} | \Psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)} \rangle = \delta(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) + \langle S_{\mathbf{k}'} | \lim_{\varepsilon \to 0} \frac{1}{E - H_0 \pm i\varepsilon} V | \Psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)} \rangle + \langle S_{\mathbf{k}'} | V^{\dagger} \lim_{\varepsilon \to 0} \frac{1}{E_0 - H \mp i\varepsilon} | \Psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)} \rangle.$$
(A.7)

Aplicando os operadores, da Eq. (A.7), finalmente obtemos

$$\langle \Psi_{\mathbf{k}'}^{(\pm)} | \Psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)} \rangle = \delta(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) + \lim_{\varepsilon \to 0} \frac{1}{E - E_0 \pm i\varepsilon} \langle S_{\mathbf{k}'} | V | \Psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)} \rangle - \lim_{\varepsilon \to 0} \frac{1}{E - E_0 \pm i\varepsilon} \langle S_{\mathbf{k}'} | V^{\dagger} | \Psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)} \rangle, \tag{A.8}$$

que prova que os autoestados de H não são mais ortogonais, já que $V \neq V^{\dagger}$. A interpretação física desses novos autoestados de espalhamento é um quebra-cabeça, pois o operador de reversão de tempo aplicado nos autoestados não é mais uma solução de H, porém, são uma solução de H^{\dagger} . Temos agora que considerar a interpretação do fluxo absorvido e o fluxo adicionado das condições assintóticas olhando o sinal dado pela parte imaginária de V, através do divergente do fluxo de probabilidade

$$\nabla_{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{j} = \pm 2W_0 \frac{\partial \rho}{\partial t}.$$
 (A.9)

Usando $V = V_0 - iW_0$, como V aparece em H (and V^{\dagger} in H), atribuímos a absorção de fluxo aos autoestados de H (e a adição de fluxo pelos autoestados de H^{\dagger}). Se colocamos $W_0 = 0$, a Eq. (A.8) se transforma em $\langle \Psi_{\mathbf{k}'}^{(\pm)} | \Psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)} \rangle = \delta(\mathbf{k}' - \mathbf{k})$, como esperado.

Como vimos anteriormente, o uso de um potencial complexo nos leva a ter um conjunto não ortogonal de funções de onda, já que $H = H_0 + V$ é diferente de $H^{\dagger} = H_0 + V^{\dagger}$, onde H_0 descreve o sistema elétron-molécula não interagente, e $|S_{\mathbf{k}_i}\rangle$ é uma solução de H_0 , dada pelo produto de uma onda plana com momento \mathbf{k} e um estado alvo $|\Phi_i\rangle$. De modo a recuperar a ortogonalidade, é necessário expandir o espaço de Hilbert definindo um novo conjunto de autoestados com respeito a propriedade de ortogonalidade

$$\langle \tilde{\Psi}_{\mathbf{k}'}^{(+)} | \Psi_{\mathbf{k}}^{(+)} \rangle = \delta(\mathbf{k}' - \mathbf{k}), \qquad \langle \tilde{\Psi}_{\mathbf{k}'}^{(-)} | \Psi_{\mathbf{k}}^{(-)} \rangle = \delta(\mathbf{k}' - \mathbf{k})$$
(A.10)

e as relações de fechamento

$$\int d^3k \left| \tilde{\Psi}_{\mathbf{k}}^{(+)} \right\rangle \left\langle \Psi_{\mathbf{k}}^{(+)} \right| + P_B = \mathbb{1}$$
(A.11)

$$\int d^3k \left| \tilde{\Psi}_{\mathbf{k}}^{(-)} \right\rangle \left\langle \Psi_{\mathbf{k}}^{(-)} \right| + P_B = \mathbb{1}$$
(A.12)

com P_B o operador projetor em todos os N_{all} estados ligados do alvo, dado por

$$P_B = \sum_{\ell=1}^{N_{all}} |\Phi_\ell\rangle \langle \Phi_\ell|.$$
 (A.13)

A.2 Equações de Lippmann-Schwinger duais

Tomando como ponto de partida as equações de Schrödinger para $H e H^{\dagger}$, temos que os autoestados da abordagem de Lippmann-Schwinger são dados por

$$|\Psi_{\mathbf{k}}^{(+)}\rangle = |S_{\mathbf{k}}\rangle + G_{0}^{(+)}V |\Psi_{\mathbf{k}}^{(+)}\rangle$$
(A.14)

$$|\Psi_{\mathbf{k}}^{(-)}\rangle = |S_{\mathbf{k}}\rangle + G_0^{(-)}V^{\dagger}|\Psi_{\mathbf{k}}^{(-)}\rangle \tag{A.15}$$

$$|\tilde{\Psi}_{\mathbf{k}}^{(+)}\rangle = |S_{\mathbf{k}}\rangle + G_0^{(+)}V^{\dagger} |\tilde{\Psi}_{\mathbf{k}}^{(+)}\rangle \tag{A.16}$$

$$|\tilde{\Psi}_{\mathbf{k}}^{(-)}\rangle = |S_{\mathbf{k}}\rangle + G_0^{(-)}V |\tilde{\Psi}_{\mathbf{k}}^{(-)}\rangle.$$
(A.17)

Assim como discutimos anteriormente, $|\Psi_{\mathbf{k}}^{(+)}\rangle \in |\Psi_{\mathbf{k}}^{(-)}\rangle$ são associados à **absorção de fluxo de probabilidade** e, $|\tilde{\Psi}_{\mathbf{k}}^{(+)}\rangle \in |\tilde{\Psi}_{\mathbf{k}}^{(-)}\rangle$ ao processo de **adição de fluxo de probabilidade**, uma vez que seus comportamento estão associados ao significado físico do divergente da Eq. (A.9). Similarmente, podemos construir as equações de Lippmann-Schwinger duais

$$A^{(+)} |\Psi_{\mathbf{k}}^{(+)}\rangle = V |S_{\mathbf{k}}\rangle, \quad A^{(+)} = V - V G_0^{(+)} V$$
(A.18)

$$A^{(-)} |\Psi_{\mathbf{k}}^{(-)}\rangle = V^{\dagger} |S_{\mathbf{k}}\rangle, \quad A^{(-)} = V^{\dagger} - V^{\dagger} G_0^{(-)} V^{\dagger}$$
(A.19)

$$\tilde{A}^{(+)} | \tilde{\Psi}_{\mathbf{k}}^{(+)} \rangle = V^{\dagger} | S_{\mathbf{k}} \rangle, \quad \tilde{A}^{(+)} = V^{\dagger} - V^{\dagger} G_0^{(+)} V^{\dagger}$$
(A.20)

$$\tilde{A}^{(-)} | \tilde{\Psi}_{\mathbf{k}}^{(-)} \rangle = V | S_{\mathbf{k}} \rangle, \quad \tilde{A}^{(-)} = V - V G_0^{(-)} V.$$
 (A.21)

O operador $A^{(+)}$ está associado com o problema de espalhamento no qual o elétron incidente com vetor de onda $\mathbf{k_i}$ colide com o alvo de um estado inicial $|\Phi_i\rangle$, interação que é mediada pelo potencial V_0 . Ondas esféricas emergem do alvo, onde o elétron é espalhado com um vetor de onda $\mathbf{k_f}$, fazendo parte da condição assintótica inclusa no operador $G_0^{(+)}$, promovendo o alvo para um dos possíveis estados finais $|\Phi_f\rangle$. Além disso, W_0 age como um sumidouro, roubando parte do fluxo de probabilidade incidente. O operador $A^{(-)}$ descreve o problema de espalhamento inverso, onde ondas esféricas convergem para o alvo, W_0 atua como uma fonte de fluxo de probabilidade final, onde o elétron é espalhando com um vetor de onda $\mathbf{k_i}$. Nas versões duais $\tilde{A}^{(+)}$ e $\tilde{A}^{(-)}$, a primeira representa o mesmo que $A^{(+)}$, mas W_0 atua como uma fonte, adicionando fluxo de probabilidade. A última tem a mesma interpretação física de $A^{(-)}$, mas parte do fluxo de probabilidade é roubado.

A.3 O princípio variacional de Schwinger

Primeiro, vamos relembrar as três versões da amplitude de espalhamento, que são as mesmas do caso do potencial de interação real V

$$\begin{split} f(\mathbf{k_{f}},\mathbf{k_{i}}) &= -\frac{1}{2\pi} \left\langle S_{\mathbf{k_{f}}} | V | \Psi_{\mathbf{k_{i}}}^{(+)} \right\rangle, \\ f(\mathbf{k_{f}},\mathbf{k_{i}}) &= -\frac{1}{2\pi} \left\langle \Psi_{\mathbf{k_{f}}}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\mathbf{k_{i}}}^{(+)} \right\rangle, \end{split}$$

e

$$f(\mathbf{k_f},\mathbf{k_i}) = -\frac{1}{2\pi} \langle \Psi_{\mathbf{k_f}}^{(-)} | V | S_{\mathbf{k_i}} \rangle.$$

Com as três definições da amplitude de espalhamento, podemos construir o seguinte funcional (em unidades atômicas)

$$[f(\mathbf{k_{f}},\mathbf{k_{i}})] = -\frac{1}{2\pi} \left[\langle S_{\mathbf{k_{f}}} | V | \Psi_{\mathbf{k_{i}}}^{(+)} \rangle + \langle \Psi_{\mathbf{k_{f}}}^{(-)} | V | S_{\mathbf{k_{i}}} \rangle - \langle \Psi_{\mathbf{k_{f}}}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\mathbf{k_{i}}}^{(+)} \rangle \right].$$
(A.22)

Tomando variações de $|\Psi_{k_i}^{(+)}\rangle$ independentes de variações em $\langle \Psi_{k_f}^{(-)}|$ em torno dos seus valores exatos, impondo que

$$\boldsymbol{\delta}[f(\mathbf{k_f}, \mathbf{k_i})] = 0,$$

obtemos

$$0 = \delta \left[\langle S_{\mathbf{k}_{\mathbf{f}}} | V | \Psi_{\mathbf{k}_{\mathbf{i}}}^{(+)} \rangle + \langle \Psi_{\mathbf{k}_{\mathbf{f}}}^{(-)} | V | S_{\mathbf{k}_{\mathbf{i}}} \rangle - \langle \Psi_{\mathbf{k}_{\mathbf{f}}}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\mathbf{k}_{\mathbf{i}}}^{(+)} \rangle \right]$$

$$= \langle S_{\mathbf{k}_{\mathbf{f}}} | V \delta | \Psi_{\mathbf{k}_{\mathbf{i}}}^{(+)} \rangle - \langle \Psi_{\mathbf{k}_{\mathbf{f}}}^{(-)} | A^{(+)} \delta | \Psi_{\mathbf{k}_{\mathbf{i}}}^{(+)} \rangle ,$$
(A.23)

portanto,

$$0 = \left[\langle S_{\mathbf{k}_{\mathbf{f}}} | V - \langle \Psi_{\mathbf{k}_{\mathbf{f}}}^{(-)} | A^{(+)} \right] \delta | \Psi_{\mathbf{k}_{\mathbf{i}}}^{(+)} \rangle \Rightarrow \langle \Psi_{\mathbf{k}_{\mathbf{f}}}^{(-)} | A^{(+)} = \langle S_{\mathbf{k}_{\mathbf{f}}} | V$$
(A.24)

Se $A^{(+)\dagger} = A^{(-)}$,

$$A^{(-)} |\Psi_{\mathbf{k}_{\mathbf{f}}}^{(-)}\rangle = V^{\dagger} |S_{\mathbf{k}_{\mathbf{f}}}\rangle.$$
(A.25)

De forma similar, com $\delta \langle \Psi_{k_f}^{(-)} |$ independente de $\delta | \Psi_{k_i}^{(+)} \rangle$, obtemos

$$A^{(+)} |\Psi_{\mathbf{k}_{\mathbf{i}}}^{(+)}\rangle = V |S_{\mathbf{k}_{\mathbf{i}}}\rangle.$$
(A.26)

Devido ao espaço de estados duais, temos a forma dual das três equações de amplitude de espalhamento

$$\begin{split} \tilde{f}(\mathbf{k_f},\mathbf{k_i}) &= -\frac{1}{2\pi} \left< S_{\mathbf{k_f}} |V^{\dagger}| \tilde{\Psi}_{\mathbf{k_i}}^{(+)} \right>, \\ \tilde{f}(\mathbf{k_f},\mathbf{k_i}) &= -\frac{1}{2\pi} \left< \tilde{\Psi}_{\mathbf{k_f}}^{(-)} |\tilde{A}^{(+)}| \tilde{\Psi}_{\mathbf{k_i}}^{(+)} \right>, \\ \tilde{f}(\mathbf{k_f},\mathbf{k_i}) &= -\frac{1}{2\pi} \left< \tilde{\Psi}_{\mathbf{k_f}}^{(-)} |V^{\dagger}| S_{\mathbf{k_i}} \right>, \end{split}$$

bem como a versão dual da equação bilinear

$$[\tilde{f}(\mathbf{k}_{\mathbf{f}},\mathbf{k}_{\mathbf{i}})] = -\frac{1}{2\pi} \left[\langle S_{\mathbf{k}_{\mathbf{f}}} | V^{\dagger} | \tilde{\Psi}_{\mathbf{k}_{\mathbf{i}}}^{(+)} \rangle + \langle \tilde{\Psi}_{\mathbf{k}_{\mathbf{f}}}^{(-)} | V^{\dagger} | S_{\mathbf{k}_{\mathbf{i}}} \rangle - \langle \tilde{\Psi}_{\mathbf{k}_{\mathbf{f}}}^{(-)} | \tilde{A}^{(+)} | \tilde{\Psi}_{\mathbf{k}_{\mathbf{i}}}^{(+)} \rangle \right].$$

Podemos obter pelo mesmo procedimento feito para $[f(\mathbf{k_f}, \mathbf{k_i})]$ as outras duas equações de Lippmann-Schwinger

$$egin{aligned} & ilde{A}^{(-)} \ket{ ilde{\Psi}^{(-)}_{\mathbf{k_f}}} = V \ket{S_{\mathbf{k_f}}}, \ & ilde{A}^{(+)} \ket{ ilde{\Psi}^{(+)}_{\mathbf{k_i}}} = V^{\dagger} \ket{S_{\mathbf{k_i}}}. \end{aligned}$$

A.4 Método SMC com o modelo NIP

Como a função de onda aparece sempre multiplicada pelo potencial de interação V, podemos expandir nossas funções de onda de espalhamento em uma base de funções quadraticamente integráveis (L^2)

$$|\Psi_{\mathbf{k}_{i,\mathbf{f}}}^{(\pm)}\rangle = \sum_{\mu} a_{\mu}^{(\pm)}(\mathbf{k}_{i,\mathbf{f}}) |\chi_{\mu}\rangle, \qquad (A.27)$$

com as seguintes definições

$$a_{\mu}^{(+)}(\mathbf{k}_{\mathbf{i}}) = \langle \boldsymbol{\chi}_{\mu} | \Psi_{\mathbf{k}_{\mathbf{i}}}^{(+)} \rangle \equiv a_{\mu} \equiv (\mathbf{a})_{\mu}$$
(A.28)

e

$$a_{\nu}^{*(-)}(\mathbf{k}_{\mathbf{f}}) = \langle \Psi_{\mathbf{k}_{\mathbf{f}}}^{(-)} | \boldsymbol{\chi}_{\nu} \rangle \equiv \tilde{a}_{\nu} \equiv (\mathbf{\tilde{a}})_{\nu}, \qquad (A.29)$$

se considerarmos $\sum_{\mu} |\chi_{\mu}\rangle \langle \chi_{\mu}| \approx 1$. Adicionalmente, $(a_{\mu}^{(\pm)})^{\dagger} = a_{\mu}^{*(\pm)}$, ou seja, $a_{\mu}^{*(\pm)} \in \mathbb{C}$. As matrizes definidas nas Eqs. (A.28) e (A.29) são matrizes coluna e linha, respectivamente.

Vamos agora definir

$$\langle \boldsymbol{\chi}_{\boldsymbol{\nu}} | \boldsymbol{V} | \boldsymbol{S}_{\mathbf{k}_{\mathbf{i}}} \rangle \equiv c_{\boldsymbol{\nu}} \equiv (\mathbf{c})_{\boldsymbol{\nu}} \tag{A.30}$$

$$\langle S_{\mathbf{k}_{\mathbf{f}}} | V | \boldsymbol{\chi}_{\boldsymbol{\mu}} \rangle \equiv \tilde{c}_{\boldsymbol{\mu}} \equiv (\mathbf{\tilde{c}})_{\boldsymbol{\mu}}$$
 (A.31)

e

$$\langle \boldsymbol{\chi}_{\nu} | \boldsymbol{A}^{(+)} | \boldsymbol{\chi}_{\mu} \rangle = d_{\nu \mu} \equiv (\mathbf{d})_{\nu \mu}, \qquad (A.32)$$

sendo \mathbf{c} uma matriz coluna, $\mathbf{\tilde{c}}$ uma matriz linha e \mathbf{d} uma matriz quadrada.

Com a Eq. (A.27) na Eq. (A.22), temos

$$[f(\mathbf{k_{f}},\mathbf{k_{i}})] = -\frac{1}{2\pi} \left[\sum_{\mu} \langle S_{\mathbf{k_{f}}} | V | \chi_{\mu} \rangle a_{\mu}^{(+)}(\mathbf{k_{i}}) + \sum_{\nu} a_{\nu}^{*(-)}(\mathbf{k_{f}}) \langle \chi_{\nu} | V | S_{\mathbf{k_{i}}} \rangle + \sum_{\nu} \sum_{\nu} a_{\nu}^{*(-)}(\mathbf{k_{f}}) \langle \chi_{\nu} | A^{(+)} | \chi_{\mu} \rangle a_{\mu}^{(+)}(\mathbf{k_{i}}) \right].$$
(A.33)

Substituindo as definições (A.28), (A.29), (A.30), (A.31) e (A.32) na Eq. (A.33), obtemos

$$[f(\mathbf{k}_{\mathbf{f}},\mathbf{k}_{\mathbf{i}})] = -\frac{1}{2\pi} \left[\sum_{\mu} (\tilde{\mathbf{c}})_{\mu} (\mathbf{a})_{\mu} + \sum_{\nu} (\tilde{\mathbf{a}})_{\nu} (\mathbf{c})_{\nu} - \sum_{\mu} \sum_{\nu} (\tilde{\mathbf{a}})_{\nu} (\mathbf{d})_{\nu\mu} (\mathbf{a})_{\mu} \right],$$
(A.34)

ou ainda,

$$[f(\mathbf{k}_{\mathbf{f}},\mathbf{k}_{\mathbf{i}})] = -\frac{1}{2\pi} [\tilde{\mathbf{c}}\mathbf{a} + \tilde{\mathbf{a}}\mathbf{c} - \tilde{\mathbf{a}}\mathbf{d}\mathbf{a}].$$
(A.35)

Fazendo variações de $[f({\bf k_f},{\bf k_i})]$ com respeito à $a_\mu^{(+)}({\bf k_i})$

$$\frac{\partial [f(\mathbf{k_f},\mathbf{k_i})]}{\partial a_{\mu}^{(+)}(\mathbf{k_i})} = 0,$$

considerando $a_{\mu}^{(+)}(\mathbf{k_i})$ [ou $(\mathbf{a})_{\mu}$] independente de $a_{\nu}^{*(-)}(\mathbf{k_f})$ [ou $(\mathbf{\tilde{a}})_{\nu}$], obtemos, com a equação (A.34):

$$\frac{\partial}{\partial(\mathbf{a})_{\mu}} \sum_{\mu'} (\mathbf{\tilde{c}})_{\mu'} (\mathbf{a})_{\mu'} + \frac{\partial}{\partial(\mathbf{a})_{\mu}} \sum_{\nu} (\mathbf{\tilde{a}})_{\nu} (\mathbf{c})_{\nu} - \frac{\partial}{\partial(\mathbf{a})_{\mu}} \sum_{\mu'} \sum_{\nu} (\mathbf{\tilde{a}})_{\nu} (\mathbf{d})_{\nu\mu'} (\mathbf{a})_{\mu'} = 0 \Leftrightarrow$$
$$\Leftrightarrow \sum_{\mu'} (\mathbf{\tilde{c}})_{\mu'} \delta_{\mu\mu'} - \sum_{\mu'} \sum_{\nu} (\mathbf{\tilde{a}})_{\nu} (\mathbf{d})_{\nu\mu'} \delta_{\mu\mu'} = 0$$

ou seja,

$$(\mathbf{\tilde{c}})_{\mu} = \sum_{\nu} (\mathbf{\tilde{a}})_{\nu} (\mathbf{d})_{\nu\mu} \Rightarrow \mathbf{\tilde{c}} = \mathbf{\tilde{a}}\mathbf{d}$$

e multiplicando a matriz inversa \mathbf{d}^{-1} pela esquerda (lembrando que $\mathbf{d}\mathbf{d}^{-1} = \mathbb{1}$),

$$\mathbf{\tilde{c}d}^{-1} = \mathbf{\tilde{a}dd}^{-1} \Rightarrow \mathbf{\tilde{a}} = \mathbf{\tilde{c}d}^{-1}$$
. (A.36)

Analogamente, com variações de $[f(\mathbf{k_f}, \mathbf{k_i})]$ com respeito à $a_v^{*(-)}(\mathbf{k_f})$, com $a_v^{*(-)}(\mathbf{k_f})$ independente de $a_\mu^{(+)}(\mathbf{k_i})$, podemos obter, com a equação (A.34):

$$\mathbf{c} = \mathbf{d}\mathbf{a} \Leftrightarrow \mathbf{d}^{-1}\mathbf{c} = \mathbf{d}^{-1}\mathbf{d}\mathbf{a} \Rightarrow \mathbf{a} = \mathbf{d}^{-1}\mathbf{c}.$$
 (A.37)

Substituindo as Eqs. (A.36) e (A.37) na Eq. (A.35), encontramos

$$[f(\mathbf{k}_{\mathbf{f}},\mathbf{k}_{\mathbf{i}})] = -\frac{1}{2\pi} \left[\mathbf{\tilde{c}} \mathbf{d}^{-1} \mathbf{c} + \mathbf{\tilde{a}} \mathbf{c} - (\mathbf{\tilde{c}} \mathbf{d}^{-1}) \mathbf{d} (\mathbf{d}^{-1} \mathbf{c}) \right] = -\frac{1}{2\pi} (\mathbf{\tilde{c}} \mathbf{d}^{-1} \mathbf{c}), \quad (A.38)$$

ou ainda, com as Eqs. (A.30), (A.31) e (A.32) na Eq. (A.38), obtemos finalmente,

$$[f(\mathbf{k_f},\mathbf{k_i})] = -\frac{1}{2\pi} \sum_{\mu} \sum_{\nu} \langle S_{\mathbf{k_f}} | V | \chi_{\mu} \rangle (d^{-1})_{\mu\nu} \langle \chi_{\nu} | V | S_{\mathbf{k_i}} \rangle$$

Como o leitor poderia esperar, temos também uma versão dual da amplitude de espalhamento de trabalho. Com os mesmos procedimentos realizados para dada $[f(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i)]$ (a dedução supõe matrizes complexas), obtemos

$$\tilde{f}(\mathbf{k}_{f},\mathbf{k}_{i}) = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle S_{\mathbf{k}_{f}} | V^{\dagger} | \boldsymbol{\chi}_{m} \rangle (\tilde{d}^{-1})_{mn} \langle \boldsymbol{\chi}_{n} | V^{\dagger} | S_{\mathbf{k}_{i}} \rangle$$

 $\mathrm{com}~ ilde{d}_{mn}=\langle \pmb{\chi}_m| ilde{A}^{(+)}\ket{\pmb{\chi}_n}$ e

$$\tilde{A}^{(+)} = \frac{\hat{H}^{\dagger}}{N+1} - \frac{\hat{H}^{\dagger}P + P\hat{H}^{\dagger}}{2} + \frac{V^{\dagger}P + PV^{\dagger}}{2} - V^{\dagger}G_{P}^{(+)}V^{\dagger}.$$

Apêndice B

Poço de potencial complexo

B.1 Considerações iniciais

Esta seção foi baseada na Ref. [18]. Consideremos o espalhamento por um potencial V = V(r) via método das ondas parciais (PWM). Se o potencial V é da forma $V = V_0 + iW_0$, da Eq. da continuidade, temos

$$\nabla_{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{j} = 2W_0 \frac{\partial \rho}{\partial t}$$

Podemos criar uma fonte ($W_0 > 0$) ou sumidouro ($W_0 < 0$) de partículas do feixe incidente (fluxo de probabilidade, no canal elástico). Tratamos aqui do problema independente do tempo. Se lembramos da condição assintótica da função de onda progressiva

$$\lim_{r \to \infty} \psi_{\mathbf{k}_{i}}^{(+)} = A(k) \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) \frac{i}{2kr} [(-1)^{\ell} \exp\{-ikr\} - S_{\ell} \exp\{ikr\}] P_{\ell}(\cos\theta)$$
(B.1)

a matriz de espalhamento $S_{\ell} = 1$ para δ_{ℓ} real (V real). No caso de processos inelásticos, a interação do feixe incidente com o potencial complexo pode alterar apenas o termo espalhado (segundo termo) da Eq. (B.1). Nesse caso, teríamos

$$|S_{\ell}| \leq 1$$
 (sumidouro de fluxo) (B.2)

$$|S_{\ell}| \ge 1$$
 (fonte de fluxo) (B.3)

A mudança no PWM para um potencial real é que agora o deslocamento de fase δ_l (PS) é complexo

$$\delta_{\ell} = \operatorname{Re}\{\delta_{\ell}\} + i\operatorname{Im}\{\delta_{\ell}\} \tag{B.4}$$

e portanto,

$$S_{\ell} = e^{2i\delta_{\ell}} = \eta_{\ell} e^{2i\operatorname{Re}\{\delta_{\ell}\}}$$
(B.5)

com a quantidade η_ℓ dada por

$$\eta_{\ell} = e^{-2\operatorname{Im}\{\delta_{\ell}\}},\tag{B.6}$$

geralmente nomeada como fator de "inelasticidade" ou de "absorção", já que está associado às partículas absorvidas ou adicionadas no fluxo de partículas incidentes. De acordo com (B.2), (B.3) e (B.6)

$$0 \leq \eta_{\ell} \leq 1$$
 (sumidouro de fluxo) (B.7)

$$1 \leq \eta_{\ell} \leq +\infty$$
 (fonte de fluxo) (B.8)

e portanto,

$$\operatorname{Im}\{\delta_{\ell}\} \ge 0 \text{ (sumidouro de fluxo)} \tag{B.9}$$

$$\operatorname{Im}\{\delta_{\ell}\} \leqslant 0 \text{ (fonte de fluxo).} \tag{B.10}$$

Notemos que o caso especial η_ℓ corresponde ao espalhamento puramente elástico.

A amplitude de espalhamento (SA) para o espalhamento elástico fica, com (B.4)

$$f_e = \frac{1}{2ik} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1)(\eta_{\ell} e^{2i\operatorname{Re}\{\delta_{\ell}\}} - 1) P_{\ell}(\cos\theta).$$
(B.11)

De (B.11), a seção de choque diferencial (DCS) é

$$\frac{d\sigma_e}{d\Omega} = \frac{1}{4k^2} \left| \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1)(\eta_\ell e^{2i\operatorname{Re}\{\delta_\ell\}} - 1)P_\ell(\cos\theta) \right|^2,$$

e a seção de choque integral elástica (EICS) é

$$\sigma_e = \frac{\pi}{k^2} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) \left| \eta_\ell e^{2i\operatorname{Re}\{\delta_\ell\}} - 1 \right|^2.$$
(B.12)

Vamos analisar agora o processo inelástico induzido pelo potencial complexo. Podemos escrever a Eq. (B.1) como

$$\lim_{r \to \infty} \psi_{\mathbf{k}_{i}}^{(+)} = A(k) [C_{in}(k,\theta) \frac{\exp\{-ikr\}}{r} + C_{out} \frac{\exp\{ikr\}}{r}]$$
(B.13)

onde

$$C_{\rm in}(k,\theta) = -\frac{1}{2ik} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1)(-1)^{\ell} P_{\ell}(\cos\theta)$$
(B.14)

$$C_{\text{out}}(k,\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) S_{\ell}(k) P_{\ell}(\cos\theta).$$
(B.15)

Com as Eqs. (B.13), (B.14) e (B.15), o fluxo de probabilidade na direção $\hat{\mathbf{r}}$ fica

$$\mathbf{j} \cdot \hat{\mathbf{r}} = |A|^2 v \frac{1}{r^2} \left[|C_{\text{in}}(k,\theta)|^2 - |C_{\text{out}}(k,\theta)|^2 \right]$$
(B.16)

e, sabemos que o fluxo de probabilidade inicial é

$$\mathbf{j}_{\text{inc}} \cdot \mathbf{\hat{k}}_{\text{i}} = |A|^2 v. \tag{B.17}$$

Portanto, com as Eqs. (B.14), (B.15), (B.16) e (B.17), a seção de choque integral de reação [AICS (A de "absorção"ou "adição")](processos inelásticos) é

$$\sigma_{a} = -\frac{1}{\mathbf{j}_{\text{inc}} \cdot \hat{\mathbf{k}}_{\text{i}}} \int \mathbf{j} \cdot \hat{\mathbf{r}} r^{2} d\Omega = \int \left[|C_{\text{in}}(k,\theta)|^{2} - |C_{\text{out}}(k,\theta)|^{2} \right] d\Omega = \frac{\pi}{k^{2}} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) \left(1 - \eta_{\ell}^{2}\right)$$
(B.18)

Com as Eqs. (B.12) e (B.18), a seção de choque total (TCS) é

$$\sigma_t = \sigma_e + \sigma_a = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) \left[1 - \eta_\ell \cos\left(2i\operatorname{Re}\{\delta_\ell\}\right) \right]$$
(B.19)

Além disso, podemos calcular a TCS usando o teorema ótico (OPTH), com (B.11)

$$\sigma_t = \frac{4\pi}{k} \operatorname{Im} \{ f_e(\theta = 0) \}$$

B.2 Poço de potencial complexo

Consideremos um poço potencial complexo modificado da forma

$$V(r,k) = \begin{cases} V_0 + i\sqrt{\frac{k^2/B - 1}{R/B + k^2/B - 1}} W_0, & r \le r_0 \\ 0, & r > r_0 \end{cases}$$
(B.20)

com *k* o momento inicial, *B* uma constante arbitrária e *R* a constante de Rydberg, sendo V_0 e W_0 constantes, e r_0 o alcance desses potenciais.

B.3 Deslocamento de fase

Se levarmos em conta apenas o termo de momento angular $\ell = 0$, sabemos que

$$\delta_0 = -kr_0 + \arctan\left(\frac{k}{\kappa}\right)\tan(\kappa r_0) \tag{B.21}$$

onde, de (B.20)

$$\kappa = \sqrt{k^2 - V_0 - i\sqrt{\frac{k^2/B - 1}{R/B + k^2/B - 1}}}W_0$$
(B.22)

Por simplicidade, usamos B = 1.0 Ryd.

O objetivo deste estudo foi criar intuição do potencial complexo que será incluído do có-

digo computacional do método multicanal de Schwinger. Na Ref. [112], desenvolvemos um potencial modelo que mimetiza a seção de choque de total ionização calculada com o modelo BEB [111]. Para isso, precisamos que a AICS ($W_0 \neq 0$) seja igual a EICS com o potencial real modelo (de ionização). Realizamos essa análise calculando a seção de choque elástica com o potencial modificado $\sqrt{\frac{k^2/B-1}{R/B+k^2/B-1}}V_0$ (com $W_0 = 0$), cálculos que chamamos de EICS', associados à

$$\kappa' = \sqrt{k^2 - \sqrt{\frac{k^2/B - 1}{R/B + k^2/B - 1}}} V_0 \tag{B.23}$$

B.4 Resultados e Discussão

As EICS, AICS, TICS e seções de choque com OPTH foram calculadas utilizando as Eqs. (B.11), (B.12), (B.18), (B.19) e o deslocamento de fase da Eq. (B.22), para diferentes valores de V_0 e W_0 , para onda parcial $\ell = 0$.

B.4.1 Comparação das seções de choque entre diferentes valores dos potenciais

Consideremos o caso de $|V_0| > |W_0|$. A figura B.1 ilustra quatro casos diferentes mudando os sinais da parte real V_0 e da parte imaginária W_0 do potencial de interação V. Para $W_0 > 0$ ($W_0 < 0$), independente do sinal de V_0 , temos o caso de adição (absorção) de fluxo de probabilidade na seção de choque elástica, já que a EICS com $W_0 = 0$ possui magnitude menor (maior) que o caso onde $W_0 \neq 0$. Além disso, considerando $W_0 > 0$ ($W_0 < 0$) AICS se torna negativa (positiva), o que é condizente com a análise feita com η_ℓ (da seção de teoria deste apêndice), que assume valores maiores (menores) que 0 para uma fonte (um sumidouro) de fluxo. Por consequência, a TCS subestima (superestima) o valor das EICSs. Em todos os casos, como esperado, as TCSs calculadas com a (B.19) e com o OPTH fornecem mesmo resultado, indicando uma consistência na análise feita. Destacamos que o comportamento de roubo de fluxo de probabilidade representando o papel da ionização vale para $W_0 < 0$, como imaginávamos, da Eq. (B.1). É evidente que em todos os casos as AICSs são diferentes das EICSs', o que indica que precisamos aprender a controlar o potencial complexo afim de obter seções de choque de absorção equivalentes às obtidas com o potencial modelo [112]. Abordamos uma ideia na próxima subseção.

B.4.2 Fator de normalização

A figura B.2 mostra uma tentativa de obter as AICS iguais as EICSs'. Para isso, encontramos um fator $\zeta_n \equiv \sigma_a(V_0 = -2.0, W_0 = -1.0/\zeta_{n-1})/\sigma_e(V_0 = -2.0, W_0 = 0.0)$, ou seja, a razão entre AICS e EICS', com $\zeta_0 = 1$. Na primeira iteração, vemos que nos aproximamos do resultado



Figura B.1: EICS, EICS', AICS, TCS e TCS calculadas através do OPTH.

esperado. Na segunda iteração, as curvas se sobrepõe, indicando que a estratégia foi bem sucedida. A intuição para usar um fator de normalização na parte complexa do potencial foi obtida analisando os cálculos para diferentes valores de V_0 e W_0 , onde notamos que o quanto de fluxo é roubado depende da magnitude de $-|W_0|$.



Figura B.2: Como na figura B.1, mas agora utilizando o fator de normalização.

Apêndice C

Escolha dos orbitais no acoplamento multicanal para do H₂

Resgatamos neste apêndice uma discussão sobre a influência da escolha dos orbitais moleculares melhorados (IVOs) e modificados (MVOs) na descrição dos estados excitados inclusos na dinâmica de espalhamento de elétrons por moléculas de H₂.

C.1 Energias de excitação vertical

A tabela C.1 mostra a comparação das energias de excitação vertical usando diferentes orbitais moleculares com o TCIS em comparação com o FCIS. Os cálculos TCIS foram realizados com 19 determinantes excitados, descrevendo 19 pares-buraco partícula inclusos na expansão CIS para descrever 38 estados excitados. Notemos que os IVOs de multiplicidade tripleto (singleto) fornecem energias na qualidade dos estados tripletos (singletos) descritos pelo FCIS. Em contraste, os IVOs tripletos (singletos) não descrevem bem estados excitados de multiplicidade singleto (tripleto). Uma forma de balancear as descrições de ambas as multiplicidades é o uso de MVOs, gerados para o Hamiltoniano eletrônico do alvo com o meia ocupação no orbital σ_g , isto é, para um alvo H₂⁺. Se comparamos os erros dos cálculos TCIS para cada tipo de orbital em relação ao FCIS, encontramos valores mostrados na tabela C.2 (erros em relação ao FCIS).

C.2 Cálculos de espalhamento a 39ch

É nítido que os MVOs desempenham um papel eficiente para as energias de excitação vertical, agora resta avaliarmos o que acontece nos cálculos de espalhamento. Realizamos cinco cálculos a 39 canais (39ch), entre eles três utilizaram a estratégia TCIS (descritas no capítulo 9) utilizando os orbitais (i) MVOs, (ii) IVOs tripletos e (iii) IVOs singletos. O quarto cálculo (iv) utiliza a matriz FCIS na descrição dos estados excitados, porém, abrindo os mesmo 39 canais que os cálculos (i)-(iii) e os demais permanecendo fechados, onde espaço de configurações foi construído com todos os pares buraco-partícula e orbitais de espalhamento. O objetivo do cálculo (iv) é usá-lo como referência, já que possui a melhor descrição possível com a implementação atual do SMC de todos os estados envolvidos. Já o quinto cálculo (v), utilizamos a

	Tripletos				Singletos			
Simetria	FCIS	IVOs T	IVOs S	MVOs	FCIS	IVOs T	IVOs S	MVOs
Σ_u	9,97	9,97	11,20	10,04	12,73	13,04	12,73	12,97
Σ_g	12,03	12,03	12,34	12,05	13,00	13,17	13,00	13,10
Π_u	12,31	12,31	12,53	12,32	13,09	13,23	13,09	13,17
Σ_u	14,15	14,15	14,36	14,16	14,63	14,65	14,63	14,65
Σ_g	14,49	14,49	14,57	14,50	14,65	14,66	14,65	14,66
Π_u	14,55	14,55	14,61	14,55	14,66	14,66	14,66	14,66
Σ_g	14,64	14,64	14,64	14,64	14,73	14,81	14,73	14,78
Π_g	14,65	14,65	14,65	14,65	14,76	14,83	14,76	14,80
Σ_u	15,14	15,14	15,22	15,14	15,34	15,45	15,34	15,44
Σ_g	15,42	15,42	15,43	15,42	15,44	15,45	15,44	15,45
Π_g	15,43	15,43	15,43	15,43	15,44	15,47	15,44	15,45
Π_u	15,60	15,60	15,69	15,60	15,94	16,21	15,94	16,07
Σ_g	15,70	15,70	15,82	15,71	16,01	16,47	16,01	16,28
Σ_u	15,75	15,75	15,87	15,76	16,11	17,08	16,11	16,53

Tabela C.1: Energias de excitação verticais (em eV) no nível de cálculo TCIS comparados com o cálculo FCIS, utilizando IVOs de multiplicidade singleto (IVOs S) e tripleto (IVOs T) e MVOs. Note que estados de simetria Π são degenerados, contabilizando no total 38 estados excitados.

estratégia da mistura de orbitais IVOs singletos e tripletos do MOBSCI para que os seis estados excitados de interesse $(b^{3}\Sigma_{u}, B^{1}\Sigma_{u}, a^{3}\Sigma_{g}, E(F)^{1}\Sigma_{g}, c^{3}\Pi_{u} e C^{1}\Pi_{u})$ sejam descritos a nível FCIS. Para isso, utilizamos o TCIS para escolher todos os estados possíveis até o IP usando IVOs tripleto e depois adicionamos mais um par buraco-partícula para cada uma das representações irredutíveis dos estados do interesse, contabilizando 23 excitações para a descrição do CIS. Adicionalmente, os orbitais desocupados associados a essas novas 4 excitações foram substituídos pelos 4 IVOs singletos de simetria correspondente. Como combinações as estratégias TCIS + MOBSCI, chamamos essa nova estratégia de MOB-TCIS. Além disso, o espaço de CSFs foi construído com todas os 23 pares buraco-partícula e todos os orbitais de espalhamento. Os oito canais adicionais foram mantidos fechados.

A figura C.1 mostram as seções de choque integrais para 39ch. As curvas obtidas para orbitais diferentes estão relativamente distantes entre si e também do cálculo a 39ch com o FCIS. Os erros relativos encontrados nas energias de excitação vertical e, por consequência, a descrição dos estados excitados devido a escolha dos orbitais moleculares reflete de maneira clara nas seções de choque. Além disso, a estratégia MOB-TCIS se mostrou eficiente, uma

	Tripl	etos	Singletos		
Simetria	IVOs S	MVOs	IVOs T	MVOs	
Σ_u	12,34	0,70	2,44	1,89	
Σ_g	2,58	0,17	1,31	0,77	
Π_u	1,79	0,08	1,07	0,61	
Σ_{u}	1,48	0,07	0,14	0,14	
Σ_g	0,55	0,07	0,07	0,07	
Π_u	0,41	0,00	0,00	0,00	
Σ_g	0,00	0,00	0,54	0,34	
Π_g	0,00	0,00	0,47	0,27	
Σ_u	0,53	0,00	0,72	0,65	
Σ_g	0,06	0,00	0,06	0,06	
Π_g	0,00	0,00	0,19	0,06	
Π_u	0,58	0,00	1,69	0,82	
Σ_g	0,76	0,06	2,87	1,69	
Σ_u	0,76	0,06	6,02	2,61	

Tabela C.2: Erros (em porcentagem) das energias de excitação verticais calculadas com IVOs e MVOs com o TCIS em relação ao cálculo FCIS. Note que não mostramos os resultados para os estados tripletos (singletos) calculados com IVOs tripletos (singletos), já que possuem valores idênticos ao FCIS.

vez que seus resultados ficam muito próximos do FCIS. Isso nos dá uma luz de como podemos descrever o melhor possível os estados excitados de interesse mantendo o mínimo possível de canais fechados.



Figura C.1: Seções de choque integrais elásticas, inelásticas, totais (OPTH) e de excitação eletrônica para espalhamento de elétrons por moléculas de H_2 para 39 canais, utilizando os modelos (i) MVOs, (ii) IVOs tripletos, (iii) IVOs singletos, (iv) o modelo nomeado como "FCIS" e (v) a estratégia MOB-TCIS. Por favor, veja o texto para mais detalhes.

Por completeza, mostramos as DCSs para todos os cinco modelos de espalhamento nas figuras C.2, C.3, C.4, C.5, C.6, C.7 e C.8 que carregam a mesma discussão e ideias mencionadas acima.

C.3 Cálculos a 61ch

De modo a considerar mais canais abertos para a colisão elétron- H_2 , realizamos cálculos com mais quatro modelos de espalhamento. Os três primeiros, para os orbitais (a) MVOs, (b) IVOs


Figura C.2: Seções de choque diferenciais para o espalhamento de elétrons por moléculas de H₂ para os casos sem e com o modelo NIP incluso, para 39ch. Comparamos nossos cálculos com dados experi-

mentais de Srivastava et al. [121], Shyn et al. [122] e Muse et al. [124]

tripletos e (c) IVOs singletos, incluem todos os canais presentes no cálculo a 39ch e mais 22 canais de excitação eletrônica. Utilizamos o TCIS para selecionar todas as excitações simples importantes, a partir do cálculo Full CIS (FCIS), para descrever todos os estados até a energia de corte dada por $\varepsilon_P = 23$ eV. Isso gerou 60 estados excitados (metade singletos e metade tripletos) com energias abaixo de ε_P . O quarto cálculo (d) utiliza a mesma estratégia realizada com matriz FCIS descrita na seção anterior [modelo (iv)], porém, abrindo os mesmo 61 canais



Figura C.3: Seções de choque diferenciais para a transição $X^1\Sigma_g \longrightarrow b^3\Sigma_u$ do espalhamento de elétrons por moléculas de H₂ para os casos sem e com o modelo NIP incluso, para 39ch. Comparamos nossos cálculos com dados experimentais de Khakoo *et al.* [123] e Zawadzki *et al.* [126]

que os cálculos (a)-(c) e os demais permanecendo fechados. As energias de excitação vertical dos estados excitados dos modelos (a)-(c) (não mostradas aqui) se aproximam do caso FCIS. A figura C.9 mostram as seções de choque integrais obtidas para os modelos de espalhamento à 61ch. Notamos agora que as curvas calculadas com orbitais diferentes se aproximam entre



Figura C.4: Seções de choque diferenciais para a transição $X^1\Sigma_g \longrightarrow a^3\Sigma_g$ do espalhamento de elétrons por moléculas de H₂ para os casos sem e com o modelo NIP incluso, para 39ch. Comparamos nossos cálculos com os dados experimentais de Wrkich *et al.* [118]

si e em relação ao modelos (d) (FCIS), assim como esperaríamos. Isso sugere que há uma correlação entre o nível de descrição dos estados excitados e de quão acuradas são as seções de choque obtidas (dentro das aproximações utilizadas). Esses resultados destacam a importância e sugerem a cautela que deve ser tomada para uma descrição acurada do alvo nos cálculos de



Figura C.5: Como na figura 10.7, mas para a transição $X^1 \Sigma_g \longrightarrow c^3 \Pi_u$.

espalhamento.



Figura C.6: Como na figura 10.7, mas para a transição $X^1 \Sigma_g \longrightarrow B^1 \Sigma_u$.



Ângulo de espalhamento (graus)

Figura C.7: Como na figura 10.7, mas para a transição $X^1\Sigma_g \longrightarrow E(F)^1\Sigma_g$.



Figura C.8: Como na figura 10.7, mas para a transição $X^1 \Sigma_g \longrightarrow C^1 \Pi_u$.



Figura C.9: Seções de choque integrais elásticas, inelásticas, totais (OPTH) e de excitação eletrônica para espalhamento de elétrons por moléculas de H_2 para 61 canais, utilizando os modelos (a) MVOs, (b) IVOs tripletos, (c) IVOs singletos e (d), o modelo nomeado como "FCIS". Por favor, veja o texto para mais detalhes.

Apêndice D

Guia para deduzir os elementos de matriz do SMC

Este apêndice mostra algumas curiosidades sobre as CSFs e também como realizar as deduções dos elementos de matrizes do método SMC. Construí esse apêndice por uma curiosidade, motivado a guiar novas implementações no código SMC.

D.1 Hamiltoniano de espalhamento

O hamiltoniano do sistema, como vimos anteriormente, é dado por

$$H = T_{N+1} + H_N + V \tag{D.1}$$

com H_N o hamiltoniano eletrônico da molécula e T_{N+1} o operador de energia cinética do elétron incidente. O potencial de interação elétron-molécula V dado por

$$V = V_{NUC} + V_{2e} = -\sum_{A=1}^{M} \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_{N+1} - \mathbf{r}_A|} + \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{|\mathbf{r}_{N+1} - \mathbf{r}_i|},$$
(D.2)

O número atômico do A-ésimo núcleo constituinte da molécula é Z_A e as coordenadas \mathbf{r}_N , \mathbf{r}_{N+1} e \mathbf{r}_A são associadas, respectivamente, ao N-ésimo elétron da molécula, ao elétron espalhado e ao A-ésimo núcleo. O potencial de atração nuclear V_{NUC} é um operador de um corpo, enquanto o operador de atração eletrônica V_{2e} é um operador de dois corpos, ambos considerando a função de N + 1 partículas. Entretanto, V_{2e} tem uma peculiaridade, já que ele é um operador de um elétron frente a um estado do alvo, já que a coordenada $\mathbf{r}_N + \mathbf{1}$ não está presente nesse subespaço. Essa informação ficará mais clara e será útil nas deduções.

D.2 Uma forma útil de escrever as CSFs

As CSFs implementadas no método SMC podem ser escritas como

$$|\boldsymbol{\chi}_m\rangle = \mathscr{A}_{N+1}(|\boldsymbol{\Phi}_0\rangle \otimes |\boldsymbol{\varphi}_m\rangle) \tag{D.3}$$

no caso do estado fundamental e

$$|\boldsymbol{\chi}_m\rangle = \mathscr{A}_{N+1}(|\Phi_a^r\rangle \otimes |\boldsymbol{\varphi}_m\rangle) \tag{D.4}$$

para excitações simples. Vamos escrever as CSFs de uma maneira conveniente. Sabemos que os estados em (D.3) e (D.4) projetados no espaço de coordenadas e spin

$$\boldsymbol{\chi}_m(\mathbf{x}_1,...,\mathbf{x}_{N+1}) = \mathscr{A}_{N+1}(\Psi(\mathbf{x}_1,...,\mathbf{x}_N)\boldsymbol{\varphi}_m(\mathbf{x}_{N+1}))$$

que pode ser escrito como o determinante de Slater de N + 1 partículas

$$\chi_{m}(\mathbf{x}_{1},...,\mathbf{x}_{N+1}) = \frac{1}{\sqrt{(N+1)!}} \begin{vmatrix} \phi_{1}(\mathbf{x}_{1}) & \phi_{2}(\mathbf{x}_{1}) & \dots & \phi_{m}(\mathbf{x}_{1}) \\ \phi_{1}(\mathbf{x}_{2}) & \phi_{2}(\mathbf{x}_{2}) & \dots & \phi_{m}(\mathbf{x}_{2}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{1}(\mathbf{x}_{N}) & \phi_{2}(\mathbf{x}_{N}) & \dots & \phi_{m}(\mathbf{x}_{N}) \\ \phi_{1}(\mathbf{x}_{N+1}) & \phi_{2}(\mathbf{x}_{N+1}) & \dots & \phi_{m}(\mathbf{x}_{N+1}) \end{vmatrix}$$
(D.5)

Podemos utilizar o determinante calculado por cofatores para escrever a Eq. (D.5):

$$\chi_m(\mathbf{x_1},...,\mathbf{x_{N+1}}) = \frac{1}{\sqrt{(N+1)!}} \sum_{j=1}^{N+1} (-1)^{N+1+j} \Psi_{N+1,j}(\mathbf{x_1},...,\mathbf{x_N}) \varphi_{N+1,j}(\mathbf{x_{N+1}})$$
(D.6)

onde $\Psi_{N+1,j}$ é o determinante em (D.5) sem a linha N+1 e a coluna j, e $\varphi_{N+1,j}$ o elemento da linha N+1 e coluna j. Se tirarmos o termo N+1 da soma, temos, de (D.6)

$$\chi_{m}(\mathbf{x}_{1},...,\mathbf{x}_{N+1}) = \frac{1}{\sqrt{(N+1)!}} \left[(-1)^{N+1+N+1} \Psi_{N+1,N+1}(\mathbf{x}_{1},...,\mathbf{x}_{N}) \varphi_{N+1,N+1}(\mathbf{x}_{N+1}) + \sum_{j=1}^{N} (-1)^{N+1+j} \Psi_{N+1,j}(\mathbf{x}_{1},...,\mathbf{x}_{N}) \varphi_{N+1,j}(\mathbf{x}_{N+1}) \right]$$
(D.7)

Ou seja, identificando $\Psi_{N+1,N+1}$ como o estado do alvo Ψ e $\varphi_{N+1,N+1} = \varphi_m$, temos

$$\chi_{m}(\mathbf{x}_{1},...,\mathbf{x}_{N+1}) = \frac{1}{\sqrt{(N+1)!}} \left[\Psi(\mathbf{x}_{1},...,\mathbf{x}_{N}) \varphi_{m}(\mathbf{x}_{N+1}) + \sum_{j=1}^{N} (-1)^{N+1+j} \Psi_{N+1,j}(\mathbf{x}_{1},...,\mathbf{x}_{N}) \times \varphi_{N+1,j}(\mathbf{x}_{N+1}) \right]$$
(D.8)

Em termos da notação de Dirac, a Eq. (D.8) fica

$$|\chi_m\rangle = |\Psi\rangle \otimes |\varphi_m\rangle + \sum_{j=1}^N (-1)^{N+1+j} |\Psi_{N+1,j}\rangle \otimes |\varphi_{N+1,j}\rangle$$

ou ainda, é possível mostrar (tente com uma matriz 3x3) que podemos escrever de uma forma ainda mais conveniente

$$|\boldsymbol{\chi}_{m}\rangle = |\Psi\rangle \otimes |\boldsymbol{\varphi}_{m}\rangle + \sum_{j=1}^{N} (-1)^{N+1+j} (-1)^{N-j} |\Psi_{j\to m}\rangle \otimes |\boldsymbol{\varphi}_{j}\rangle = |\Psi\rangle \otimes |\boldsymbol{\varphi}_{m}\rangle - \sum_{j=1}^{N} |\Psi_{j\to m}\rangle \otimes |\boldsymbol{\varphi}_{j}\rangle$$

ou ainda,

$$|\chi_m\rangle = |\Psi\rangle \otimes |\varphi_m\rangle - \sum_{j=1}^N |\Psi_{j \to m}\rangle \otimes |\varphi_j\rangle$$
 (D.9)

onde $|\Psi_{j\to m}\rangle$ é o estado do alvo $|\Psi\rangle$, onde trocamos os orbital *j* do determinante pelos orbital *m*. Por que essa forma fica conveniente? Por exemplo, pra $|\Psi\rangle$ sendo o estado fundamental $|\Phi_0\rangle$, temos, de Eq. (D.9)

$$|\chi_m\rangle = |\Phi_0\rangle \otimes |\varphi_m\rangle - \sum_{j=1}^N |\Phi_j^m\rangle \otimes |\varphi_j\rangle$$
 (D.10)

ou seja, separados o termo antissimetrizado em soma de termos simetrizados envolvendo o estado fundamental e excitações simples. Isso possibilita aplicarmos as regras de Slater-Condon diretamente para elementos de matriz envolvendo os estados do alvo e operadores de uma e/ou duas partículas.

Para uma CSF representando uma excitação simples, temos das Eq. (D.4) e (D.9)

$$|\chi_m\rangle = |\Phi_a^r\rangle \otimes |\varphi_m\rangle - |\Phi_a^m\rangle \otimes |\varphi_r\rangle - \sum_{\substack{j=1\\j\neq a}}^{N-1} |\Phi_{aj}^{rm}\rangle \otimes |\varphi_j\rangle$$
(D.11)

onde o termo associado a j = a foi retirado da soma, dando espaço para escrevermos o terceiro termo como excitações duplas do alvo.

D.3 Regras de Slater-Condon

Essas regras foram retiradas do livro de Szabo e Ostlund [129]. Geralmente, usamos as letras $\{a, b, c, d, ...\}$ para orbitais ocupados (de buraco) e $\{r, s, t, u, ...\}$ para orbitais desocupados (de partícula). Aqui escreverei as regras com relação aos elementos de matriz de determinantes gerados a partir da referência Hartree-Fock $|\Phi_0\rangle$. Excitações únicas (ou simples) são representadas por $|\Phi_a^r\rangle$ e duplas por $|\Phi_{ab}^{rs}\rangle$. Para elementos de matriz entre excitações, devemos adaptar as equações das regras.

D.3.1 Operadores de um elétron

Os operadores de um elétron são da seguinte forma

$$\mathscr{O}_1 = \sum_{i=1}^N h(i) \tag{D.12}$$

com N sendo o número de elétrons do sistema. Exemplos desses operadores são: operador energia cinética, potencial de interação elétron com núcleos, etc.

Seguem as regras para \mathcal{O}_1 :

1. Elemento de matriz relacionados apenas ao estado fundamental, **os estados não diferem de nenhum spin-orbital**

$$\langle \Phi_0 | \mathscr{O}_1 | \Phi_0 \rangle = \sum_{a=1}^N \langle a | h | a \rangle.$$
 (D.13)

2. Elemento de matriz relacionados ao estado fundamental e um determinante unicamente excitado, os estados diferem em um spin-orbital

$$\langle \Phi_0 | \mathscr{O}_1 | \Phi_a^r \rangle = \langle a | h | r \rangle.$$
 (D.14)

3. Elemento de matriz relacionados ao estado fundamental e um determinante duplamente excitado, os estados diferem em dois spin-orbitais

$$\langle \Phi_0 | \mathscr{O}_1 | \Phi_{ab}^{rs} \rangle = 0. \tag{D.15}$$

D.3.2 Operadores de dois elétrons

Os operadores de dois elétrons são da seguinte forma

$$\mathscr{O}_2 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} r_{ij}^{-1}$$
(D.16)

com *N* sendo o número de elétrons do sistema e $r_{ij} = |\mathbf{r_i} - \mathbf{r_j}|$ a coordenada relativa entre os elétrons. Seguem as regras para \mathcal{O}_2 :

1. Elemento de matriz relacionados apenas ao estado fundamental, **os estados não diferem de nenhum spin-orbital**

$$\langle \Phi_0 | \mathscr{O}_2 | \Phi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \left(\langle ab | r_{12}^{-1} | ab \rangle - \langle ab | r_{12}^{-1} | ba \rangle \right) = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab | | ab \rangle$$
(D.17)

2. Elemento de matriz relacionados ao estado fundamental e um determinante unicamente

excitado, os estados diferem em um spin-orbital

$$\langle \Phi_0 | \mathscr{O}_2 | \Phi_a^r \rangle = \sum_{b=1}^N \left(\langle ab | r_{12}^{-1} | rb \rangle - \langle ab | r_{12}^{-1} | br \rangle \right) = \sum_{b=1}^N \langle ab | | rb \rangle \tag{D.18}$$

3. Elemento de matriz relacionados ao estado fundamental e um determinante duplamente excitado, os estados diferem em dois spin-orbitais

$$\langle \Phi_0 | \mathscr{O}_2 | \Phi_{ab}^{rs} \rangle = \langle ab | r_{12}^{-1} | rs \rangle - \langle ab | r_{12}^{-1} | sr \rangle = \langle ab | | rs \rangle.$$
 (D.19)

D.4 Elementos de matriz na aproximação estático-troca

A dedução nesta seção não está restrita a um alvo HF de camada fechada, então pode ser usada como base para implementação de alvos com camadas abertas. Para encontrar a expressão da amplitude de espalhamento do método SMC para a aproximação estático-troca ["*Static-Exchange*" (SE)], vamos escrevê-la novamente

$$[f(\mathbf{k}_{\mathbf{f}},\mathbf{k}_{\mathbf{i}})] = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle S_{\mathbf{k}_{\mathbf{f}}} | V | \boldsymbol{\chi}_{m} \rangle \, (d^{-1})_{mn} \, \langle \boldsymbol{\chi}_{n} | V | S_{\mathbf{k}_{\mathbf{i}}} \rangle \tag{D.20}$$

sendo

$$d_{mn} = \langle \boldsymbol{\chi}_m | \boldsymbol{A}^{(+)} | \boldsymbol{\chi}_n \rangle \tag{D.21}$$

e

$$A^{(+)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(+)}V + \frac{1}{N+1}\left[\hat{H} - \frac{N+1}{2}(\hat{H}P + P\hat{H})\right].$$
 (D.22)

No caso da aproximação SE, as CSFs são dadas pela Eq. (D.10) e o projetor P por

$$P = |\Phi_0\rangle \langle \Phi_0|. \tag{D.23}$$

As seguinte relações também serão úteis (para verificá-las, veja [17])

$$\mathscr{A}_{N+1}^2 = (N+1)\mathscr{A}_{N+1} \tag{D.24}$$

$$[\mathscr{A}_{N+1}, \hat{H}] = 0 \tag{D.25}$$

Apresentaremos as deduções dos elementos de matriz nas próximas subseções.

D.4.1 Elemento de matriz para Ĥ

Com as Eqs. (D.1), (D.10), (D.24) e (D.25), temos

$$\hat{H}_{mn} = \langle \boldsymbol{\chi}_{m} | \hat{H} | \boldsymbol{\chi}_{n}
angle = (\langle \boldsymbol{\varphi}_{m} | \otimes \langle \Phi_{0} | \mathscr{A}_{N+1}) \hat{H} (\mathscr{A}_{N+1} | \Phi_{0}
angle \otimes | \boldsymbol{\varphi}_{n}
angle)$$

$$\hat{H}_{mn} = \left(\langle \varphi_m | \otimes \langle \Phi_0 | \rangle \hat{H}(\mathscr{A}_{N+1}^2 | \Phi_0 \rangle \otimes | \varphi_n \rangle\right) = (N+1)\left(\langle \varphi_m | \otimes \langle \Phi_0 | \rangle \hat{H}\mathscr{A}_{N+1}(| \Phi_0 \rangle \otimes | \varphi_n \rangle\right)$$

ou

$$\hat{H}_{mn} = (N+1)(\langle \varphi_m | \otimes \langle \Phi_0 |) \hat{H} \left(| \Phi_0 \rangle \otimes | \varphi_n \rangle - \sum_{j=1}^N | \Phi_j^n \rangle \otimes | \varphi_j \rangle \right)$$

ou ainda

$$\hat{H}_{mn} = (N+1) \left(\langle \varphi_m | \otimes \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle \otimes | \varphi_n \rangle - \sum_{j=1}^N \langle \varphi_n | \otimes \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_j^n \rangle \otimes | \varphi_j \rangle \right).$$
(D.26)

O primeiro termo da Eq. (D.26) é

$$\hat{H}_{mn}^{1} = \langle \varphi_{m} | \otimes \langle \Phi_{0} | \hat{H} | \Phi_{0} \rangle \otimes | \varphi_{m} \rangle = \langle \varphi_{m} | \otimes \langle \Phi_{0} | (E - H) | \Phi_{0} \rangle \otimes | \varphi_{n} \rangle$$

ou seja, com (D.1)

$$\hat{H}_{mn}^{1} = \langle \varphi_{m} | \otimes \langle \Phi_{0} | \hat{H} | \Phi_{0} \rangle \otimes | \varphi_{n} \rangle = \langle \varphi_{m} | \otimes \langle \Phi_{0} | (E - T_{N+1} - H_{N} - V) | \Phi_{0} \rangle \otimes | \varphi_{n} \rangle.$$
(D.27)

Para T_{N+1} , temos

$$I_1 = \langle \varphi_m | \otimes \langle \Phi_0 | T_{N+1} | \Phi_0 \rangle \otimes | \varphi_n \rangle,$$

ou ainda, como T_{N+1} não atua em Φ_0 (Φ_0 não possui a coordenada N+1), temos

$$I_1 = \langle \varphi_m | T_{N+1} | \varphi_n \rangle \langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle \stackrel{\bullet}{=} \langle \varphi_m | T_{N+1} | \varphi_n \rangle = T_{mn}.$$
(D.28)

Para H_N , temos,

$$I_{2} = \langle \Phi_{0} | H_{N} | \Phi_{0} \rangle \langle \varphi_{m} | \varphi_{n} \rangle = \langle \Phi_{0} | H_{N} | \Phi_{0} \rangle \delta_{mn}$$

já que H_N só atua nos estados do alvo. Com as regras de Slater-Condon (D.13) e (D.17), temos

$$I_{2} = \langle \Phi_{0} | H_{N} | \Phi_{0} \rangle \langle \varphi_{m} | \varphi_{n} \rangle = \left(\sum_{a=1}^{N} \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^{N} \sum_{b=1}^{N} \langle ab | | ab \rangle \right) \delta_{mn} = E_{0} \delta_{mn}$$
(D.29)

Sabemos que $V = V_{NUC} + V_{2e}$. Para V_{NUC} , temos

$$I_{3} = \langle \varphi_{m} | \otimes \langle \Phi_{0} | V_{NUC} | \Phi_{0} \rangle \otimes | \varphi_{n} \rangle = \langle \varphi_{m} | V_{NUC} | \varphi_{n} \rangle \langle \Phi_{0} | \Phi_{0} \rangle^{\star} = \langle \varphi_{m} | V_{NUC} | \varphi_{n} \rangle = V_{mn}^{NUC},$$
(D.30)

da mesma forma que para T_{N+1} . O operador V_{2e} é o operador de um elétron frente aos estados do alvo, logo,

$$I_{4} = \langle \varphi_{m} | \otimes \langle \Phi_{0} | V_{2e} | \Phi_{0} \rangle \otimes | \varphi_{n} \rangle = \langle \varphi_{m} | \otimes \left(\sum_{a=1}^{N} \langle a | r_{1,N+1}^{-1} | a \rangle \right) \otimes | \varphi_{n} \rangle = \sum_{a=1}^{N} \langle am | an \rangle \quad (D.31)$$

onde a ordem da coordenada dos índices é dada por " $\langle x_1 x_{N+1} | x_1 x_{N+1} \rangle$ " em $\langle am | an \rangle$. Logo, com

as Eqs. (D.30) (D.31), temos

$$I_{5} = \langle \varphi_{m} | \otimes \langle \Phi_{0} | V | \Phi_{0} \rangle \otimes | \varphi_{n} \rangle = V_{mn}^{NUC} + \sum_{a=1}^{N} \langle am | an \rangle.$$
 (D.32)

Portanto, com as Eqs. (D.28), (D.29) e (D.31) na Eq. (D.27), temos

$$\hat{H}_{mn}^{1} = E - T_{mn} - E_0 \delta_{mn} - V_{mn}^{NUC} - \sum_{a=1}^{N} \langle am | an \rangle$$
(D.33)

O segundo termo de (D.26) é dado por

$$\hat{H}_{mn}^2 = -\sum_{j=1}^N \langle \varphi_m | \otimes \langle \Phi_0 | (E-H) | \Phi_j^n \rangle \otimes | \varphi_j \rangle = \sum_{j=1}^N \langle \varphi_m | \otimes \langle \Phi_0 | H | \Phi_j^n \rangle \otimes | \varphi_j \rangle$$

onde o termo com E, já que os estados são ortogonais. Com (D.1)

$$\hat{H}_{mn}^2 = \sum_{j=1}^N \langle \varphi_m | \otimes \langle \Phi_0 | (T_{N+1} + H_N + V) | \Phi_j^n \rangle \otimes | \varphi_j \rangle.$$
(D.34)

Para T_{N+1} , temos

$$I_{6} = \sum_{j=1}^{N} \langle \varphi_{m} | \otimes \langle \Phi_{0} | T_{N+1} | \Phi_{j}^{n} \rangle \otimes | \varphi_{j} \rangle = \sum_{j=1}^{N} \langle \varphi_{m} | T_{N+1} | \varphi_{j} \rangle \langle \Phi_{0} | \Phi_{j}^{n} \rangle^{*} = 0.$$
(D.35)

Para H_N , temos

$$I_{7} = \sum_{j=1}^{N} \langle \varphi_{m} | \otimes \langle \Phi_{0} | H_{N} | \Phi_{j}^{n} \rangle \otimes | \varphi_{j} \rangle = \sum_{j=1}^{N} \langle \Phi_{0} | H_{N} | \Phi_{j}^{n} \rangle \langle \varphi_{m} | \varphi_{j} \rangle \stackrel{0}{=} 0, \quad (D.36)$$

já que o conjunto de orbitais ocupados $|\varphi_j\rangle$ é diferente de $|\varphi_m\rangle$ (construído com orbitais moleculares desocupados). Sabemos que $V = V_{NUC} + V_{2e}$. Para V_{NUC} , temos

$$I_8 = \sum_{j=1}^N \langle \varphi_m | \otimes \langle \Phi_0 | V_{NUC} | \Phi_j^n \rangle \otimes | \varphi_j \rangle = \sum_{j=1}^N \langle \varphi_m | V_{NUC} | \varphi_j \rangle \langle \Phi_0 | \Phi_j^n \rangle \stackrel{0}{=} 0.$$
(D.37)

da mesma forma que para T_{N+1} . Lembremos que o operador V_{2e} é o operador de um elétron frente aos estados do alvo. Com a regra da Eq. (D.14), temos

$$I_{9} = \sum_{j=1}^{N} \langle \varphi_{m} | \otimes \langle \Phi_{0} | V_{2e} | \Phi_{j}^{n} \rangle \otimes | \varphi_{j} \rangle = \sum_{j=1}^{N} \langle \varphi_{m} | \otimes \left(\langle j | r_{1,N+1}^{-1} | n \rangle \right) \otimes | \varphi_{j} \rangle = \sum_{j=1}^{N} \langle jm | nj \rangle \quad (D.38)$$

onde a ordem da coordenada dos índices é dada por " $\langle x_1 x_{N+1} | x_1 x_{N+1} \rangle$ " em $\langle jm | nj \rangle$. Para ficar mais claro para o leitor, imagine que o termo entre parênteses na Eq. (D.38) é outro operador

de um corpo. Com as Eqs. (D.37) e (D.38), trocando o índice j por a (nenhuma perda de generalidade), temos

$$I_1 0 = \sum_{j=1}^N \langle \varphi_m | \otimes \langle \Phi_0 | V | \Phi_j^n \rangle \otimes | \varphi_j \rangle = \sum_{a=1}^N \langle am | na \rangle.$$
 (D.39)

Ou seja, com as Eqs. (D.35), (D.36) e (D.39) em (D.34), obtemos

$$\hat{H}_{mn}^2 = \sum_{a=1}^N \langle am | na \rangle. \tag{D.40}$$

Finalmente, com (D.33) e (D.40) em (D.26), encontramos

$$\hat{H}_{mn} = (N+1)(\hat{H}_{mn}^1 + \hat{H}_{mn}^2) = (N+1)\left(E - T_{mn} - E_0\delta_{mn} - V_{mn}^{NUC} - \sum_{a=1}^N \langle am|an \rangle + \sum_{a=1}^N \langle am|na \rangle\right)$$

ou ainda, utilizando a matriz de Fock,

$$F_{mn} = T_{mn} + V_{mn}^{NUC} + \sum_{a=1}^{N} \left(\langle am | an \rangle - \langle am | na \rangle \right) = h_{mn} + \sum_{a=1}^{N} \langle am | | an \rangle$$
(D.41)

encontramos

$$\hat{H}_{mn} = (N+1) \left(E - E_0 \delta_{mn} - F_{mn} \right)$$
 (D.42)

A escolha da realizar primeiramente a dedução do termo \hat{H} não foi a acaso, já que a partir dele, conseguimos uma parte dos demais.

D.4.2 Elemento de matriz para ĤP e PĤ

Podemos aproveitar diversos resultados da subseção anterior. Com as Eqs. (D.1), (D.10) e (D.23), temos

$$(\hat{H}P)_{mn} = \langle \boldsymbol{\chi}_m | \hat{H}P | \boldsymbol{\chi}_n \rangle = (\langle \boldsymbol{\varphi}_m | \otimes \langle \Phi_0 | \mathscr{A}_{N+1}) \hat{H}P (\mathscr{A}_{N+1} | \Phi_0 \rangle \otimes | \boldsymbol{\varphi}_n \rangle)$$

ou,

$$(\hat{H}P)_{mn} = (\langle \varphi_m | \otimes \langle \Phi_0 |) \mathscr{A}_{N+1} \hat{H} | \Phi_0 \rangle \langle \Phi_0 | \left(|\Phi_0 \rangle \otimes |\varphi_n \rangle - \sum_{j=1}^N |\Phi_j^n \rangle \otimes |\varphi_j \rangle \right).$$

Como $\langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle = 1$ e $\langle \Phi_0 | \Phi_i^n \rangle = 0$, juntamente com a Eq. (D.25), encontramos

$$(\hat{H}P)_{mn} = (\langle \varphi_m | \otimes \langle \Phi_0 |) \mathscr{A}_{N+1} \hat{H} | \Phi_0 \rangle \otimes | \varphi_n \rangle = (\langle \varphi_m | \otimes \langle \Phi_0 |) \hat{H} \mathscr{A}_{N+1} (| \Phi_0 \rangle \otimes | \varphi_n \rangle) = \frac{H_{mn}}{N+1}$$

que é igual ao elemento de matriz deduzido na subseção anterior, exceto pelo fator 1/(N+1). O mesmo raciocínio pode ser feito para $(P\hat{H})_{mn}$ para encontrarmos que $P\hat{H})_{mn} = (\hat{H}P)_{mn}$. Portanto,

$$(\hat{H}P)_{mn} = \langle \chi_m | \hat{H}P | \chi_n \rangle = (E - E_0 \delta_{mn} - F_{mn})$$
(D.43)

$$(P\hat{H})_{mn} = \langle \chi_m | P\hat{H} | \chi_n \rangle = (E - E_0 \delta_{mn} - F_{mn})$$
(D.44)

D.4.3 Elemento de matriz para VP e PV

Com as Eqs. (D.2), (D.10) e (D.23), temos

$$(VP)_{mn} = \langle \chi_m | VP | \chi_n \rangle = (\langle \varphi_m | \otimes \langle \Phi_0 | \mathscr{A}_{N+1}) VP (\mathscr{A}_{N+1} | \Phi_0 \rangle \otimes | \varphi_n \rangle)$$

ou,

$$(VP)_{mn} = (\langle \varphi_m | \otimes \langle \Phi_0 |) \mathscr{A}_{N+1} V | \Phi_0 \rangle \langle \Phi_0 | \left(| \Phi_0 \rangle \otimes | \varphi_n \rangle - \sum_{j=1}^N | \Phi_j^n \rangle \otimes | \varphi_j \rangle
ight)$$

Como $\langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle = 1$ e $\langle \Phi_0 | \Phi_j^n \rangle = 0$, encontramos

$$(VP)_{mn} = (\langle \varphi_m | \otimes \langle \Phi_0 |) \mathscr{A}_{N+1} V | \Phi_0 \rangle \otimes | \varphi_n \rangle$$

No geral, $[\mathscr{A}_{N+1}, V] \neq 0$, então não podemos usar esse atalho. Novamente com a Eq. (D.10), temos

$$(VP)_{mn} = \left(\langle \varphi_m | \otimes \langle \Phi_0 | -\sum_{j=1}^N \langle \varphi_j | \otimes \langle \Phi_j^m |
ight) V | \Phi_0 \rangle \otimes | \varphi_n
angle$$

ou

$$(VP)_{mn} = \langle \varphi_m | \otimes \langle \Phi_0 | V | \Phi_0 \rangle \otimes | \varphi_n \rangle - \sum_{j=1}^N \langle \varphi_j | \otimes \langle \Phi_j^m | V | \Phi_0 \rangle \otimes | \varphi_n \rangle.$$
 (D.45)

O primeiro termo da Eq. (D.45) é igual a Eq. (D.32). O segundo termo só carrega o elemento de matriz de V_{2e} , já que para V_{NUC} ele zera. Com o mesmo procedimento realizado para a Eq. (D.39), temos, com a regra da Eq. (D.14)

$$-\sum_{j=1}^{N} \langle \varphi_{j} | \otimes \langle \Phi_{j}^{m} | V_{2e} | \Phi_{0} \rangle \otimes | \varphi_{n} \rangle = -\sum_{j=1}^{N} \langle \varphi_{j} | \otimes \left(\langle m | r_{1,N+1}^{-1} | j \rangle \right) \otimes | \varphi_{n} \rangle = -\sum_{j=1}^{N} \langle m j | jn \rangle \quad (D.46)$$

Portanto, com as Eqs. (D.45), (D.32) e (D.46) (trocando *j* por *a*), obtemos

$$(VP)_{mn} = V_{mn}^{NUC} + \sum_{a=1}^{N} \langle am | an \rangle - \sum_{a=1}^{N} \langle ma | an \rangle = V_{mn}^{NUC} + \sum_{a=1}^{N} \left(\langle am | an \rangle - \langle am | na \rangle \right)$$
(D.47)

onde, no último termo, realizamos a permutação dos orbitais duas vezes (uma para o *bra* e outra para o *ket*), o que manteve o sinal negativo. Fazendo os mesmos procedimentos para $(PV)_{mn}$

até a Eq. (D.45), encontramos

$$(PV)_{mn} = \langle \varphi_m | \otimes \langle \Phi_0 | V | \Phi_0 \rangle \otimes | \varphi_n \rangle - \sum_{j=1}^N \langle \varphi_m | \otimes \langle \Phi_0 | V | \Phi_j^n \rangle \otimes | \varphi_j \rangle.$$
 (D.48)

O primeiro termo da Eq. (D.48) é igual a Eq. (D.32) e o segundo termo igual a Eq. (D.39). Logo,

$$(PV)_{mn} = V_{mn}^{NUC} + \sum_{a=1}^{N} \left(\langle am | an \rangle - \langle am | na \rangle \right).$$
 (D.49)

Portanto, das Eqs. (D.47) e (D.49), notamos que $(VP)_{mn} = (PV)_{mn}$, dados por

$$(VP)_{mn} = V_{mn}^{NUC} + \sum_{a=1}^{N} \langle am | |an \rangle = (F_2)_{mn}$$
(D.50)

$$(PV)_{mn} = V_{mn}^{NUC} + \sum_{a=1}^{N} \langle am | |an \rangle = (F_2)_{mn}$$
 (D.51)

No código SMC, é utilizada uma matriz auxiliar de Fock, dada por

$$(F_2)_{mn} = (F)_{mn} - (T)_{mn} = V_{mn}^{NUC} + \sum_{a=1}^{N} \langle am | |an \rangle$$
 (D.52)

D.4.4 Elementos de matriz $\langle S_{\mathbf{k_f}} | V | \chi_m \rangle$ e $\langle \chi_n | V | S_{\mathbf{k_i}} \rangle$

Para os elementos de matriz do numerador, temos a peculiaridade de que os estados $|S_k\rangle$ tem uma onda plana. Vamos omitir o índice de **k** por simplicidade. Para o caso SE, só temos $|S_k\rangle$ relacionados ao estado fundamental

$$|S_{\mathbf{k}}\rangle = |\Phi_0\rangle \otimes |\mathbf{k}\rangle. \tag{D.53}$$

Com as Eqs. (D.2), (D.10) e (D.53), temos

$$(V)_{n\mathbf{k}} = \langle \boldsymbol{\chi}_n | V | S_{\mathbf{k}} \rangle = (\langle \boldsymbol{\varphi}_m | \otimes \langle \Phi_0 |) \mathscr{A}_{N+1} V | \Phi_0 \rangle \otimes | \mathbf{k} \rangle$$

ou

$$(V)_{n\mathbf{k}} = \langle \varphi_n | \otimes \langle \Phi_0 | V | \Phi_0 \rangle \otimes | \mathbf{k} \rangle - \sum_{j=1}^N \langle \varphi_j | \otimes \langle \Phi_j^n | V | \Phi_0 \rangle \otimes | \mathbf{k} \rangle.$$
 (D.54)

Os dois termos da Eq. (D.54) podem ser calculados de forma parecida da maneira realizada na subseção D.4.1. Para V_{NUC}

$$I_{11} = \langle \varphi_n | \otimes \langle \Phi_0 | V_{NUC} | \Phi_0 \rangle \otimes | \mathbf{k} \rangle = \langle \varphi_m | V_{NUC} | \mathbf{k} \rangle \langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle^{-1} = \langle \varphi_m | V_{NUC} | \mathbf{k} \rangle = V_{n\mathbf{k}}^{NUC}, \quad (D.55)$$

que é a transformada de Fourier do potencial V^{NUC} . Continuando,

$$I_{12} = -\sum_{j=1}^{N} \langle \boldsymbol{\varphi}_j | \boldsymbol{V} | \mathbf{k} \rangle \langle \underline{\Phi}_j^n | \underline{\Phi}_0 \rangle \stackrel{0}{=} 0 \tag{D.56}$$

Para V_{2e} , encontramos

$$I_{13} = \langle \varphi_n | \otimes \langle \Phi_0 | V_{2e} | \Phi_0 \rangle \otimes | \mathbf{k} \rangle = \langle \varphi_n | \otimes \left(\sum_{a=1}^N \langle a | r_{1,N+1}^{-1} | a \rangle \right) \otimes | \mathbf{k} \rangle = \sum_{a=1}^N \langle a m | a \mathbf{k} \rangle$$
(D.57)

onde a ordem da coordenada dos índices é dada por " $\langle r_1 r_{N+1} | r_1 r_{N+1} \rangle$ " em $\langle am | a\mathbf{k} \rangle$. Além disso,

$$I_{14} = -\sum_{j=1}^{N} \langle \varphi_j | \otimes \langle \Phi_j^n | V_{2e} | \Phi_0 \rangle \otimes | \mathbf{k} \rangle = -\sum_{j=1}^{N} \langle \varphi_j | \otimes \left(\langle n | r_{1,N+1}^{-1} | j \rangle \right) \otimes | \mathbf{k} \rangle = -\sum_{j=1}^{N} \langle n j | j \mathbf{k} \rangle.$$
(D.58)

Logo, com as Eqs. (D.54), (D.55), (D.56), (D.57) e (D.58) (trocando j por a), obtemos

$$(V)_{n\mathbf{k}} = \langle \boldsymbol{\chi}_n | V | S_{\mathbf{k}} \rangle = V_{n\mathbf{k}}^{NUC} + \sum_{a=1}^{N} \left(\langle an | a\mathbf{k} \rangle - \langle an | \mathbf{k}a \rangle \right) = V_{n\mathbf{k}}^{NUC} + \sum_{a=1}^{N} \langle an | | a\mathbf{k} \rangle$$
(D.59)

Para obtermos $(V)_{km}$, basta tirarmos o complexo conjugado da Eq. (D.59), trocando *n* por *m*

$$(V)_{\mathbf{k}m} = \langle S_{\mathbf{k}} | V | \boldsymbol{\chi}_{m} \rangle = V_{\mathbf{k}m}^{NUC} + \sum_{a=1}^{N} \left(\langle a\mathbf{k} | am \rangle - \langle a\mathbf{k} | ma \rangle \right) = V_{\mathbf{k}m}^{NUC} + \sum_{a=1}^{N} \langle a\mathbf{k} | | am \rangle$$
(D.60)

Assim como discutimos na subseção anterior, para ondas planas também temos uma matriz auxiliar de Fock, dada por

$$(F_2)_{\mathbf{k}m} = V_{\mathbf{k}m}^{NUC} + \sum_{a=1}^{N} \langle a\mathbf{k} | | am \rangle .$$
 (D.61)

Portanto,

$$(V)_{n\mathbf{k}} = \langle \boldsymbol{\chi}_n | V | S_{\mathbf{k}} \rangle = (F_2)_{n\mathbf{k}}$$
(D.62)

$$(V)_{\mathbf{k}m} = \langle S_{\mathbf{k}} | V | \chi_m \rangle = (F_2)_{\mathbf{k}m}$$
(D.63)

D.4.5 Elementos de matriz do $VG_P^{(+)}V$

Sabemos que, usando coordenadas esféricas ($d^3k = k^2 dk d\Omega_{\mathbf{k}_{\ell}}$)

$$G_P^{(+)} = \lim_{\varepsilon \to 0} \sum_{\ell=1}^{N_{abertos}} \int d^3k \frac{|\Phi_\ell \mathbf{k}\rangle \langle \Phi_\ell \mathbf{k}|}{\frac{k_\ell^2}{2} - \frac{k^2}{2} + i\varepsilon} = \lim_{\varepsilon \to 0} \sum_{\ell=1}^{N_{abertos}} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} k^2 dk d\Omega_{\mathbf{k}} \frac{|\Phi_\ell \mathbf{k}\rangle \langle \Phi_\ell \mathbf{k}|}{\frac{k_\ell^2}{2} - \frac{k^2}{2} + i\varepsilon}.$$
 (D.64)

É possível separar esse operador em duas partes, uma real e outra imaginária

$$G_P^{(+)} = G_P^P + G_P^R$$
 (D.65)

onde G_P^P diz respeito ao valor principal de Cauchy (parte real) e G_P^R ao resíduo (parte imaginária), dados por

$$G_P^P = \sum_{\ell=1}^{N_{abertos}} \mathscr{P} \int_0^\infty dk \frac{k^2}{\frac{k_\ell^2}{2} - \frac{k^2}{2}} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} d\Omega_{\mathbf{k}} |\Phi_\ell \mathbf{k}\rangle \langle \Phi_\ell \mathbf{k}|$$
(D.66)

e

$$G_P^R = i\pi \sum_{f=1}^{N_{abertos}} k_\ell \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} d\Omega_{\mathbf{k}_\ell} |\Phi_\ell \mathbf{k}_\ell\rangle \langle \Phi_\ell \mathbf{k}_\ell|.$$
(D.67)

A partir das Eqs. (D.65), (D.66) e (D.67) os elementos de matriz $VG_P^{(+)}V$

$$(VG_P^{(+)}V)_{mn} = (VG_P^P V)_{mn} + (VG_P^R V)_{mn}$$
(D.68)

com

$$(VG_P^P V)_{mn} = \sum_{\ell=1}^{N_{abertos}} \mathscr{P} \int_0^\infty dk \frac{k^2}{\frac{k_\ell^2}{2} - \frac{k^2}{2}} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} d\Omega_{\mathbf{k}} \langle \boldsymbol{\chi}_m | V | \Phi_\ell \mathbf{k} \rangle \langle \Phi_\ell \mathbf{k} | V | \boldsymbol{\chi}_n \rangle \tag{D.69}$$

e

$$(VG_P^R V)_{mn} = i\pi \sum_{\ell=1}^{N_{abertos}} k_\ell \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} d\Omega_{\mathbf{k}_\ell} \langle \boldsymbol{\chi}_m | V | \Phi_\ell \mathbf{k}_\ell \rangle \langle \Phi_\ell \mathbf{k}_\ell | V | \boldsymbol{\chi}_n \rangle.$$
(D.70)

Ou ainda, definindo

$$g_{mn}^{\ell}(k_{\ell}) = \int_{0}^{\pi} \int_{0}^{2\pi} d\Omega_{\mathbf{k}_{\ell}} \langle \boldsymbol{\chi}_{m} | V | \boldsymbol{\Phi}_{\ell} \mathbf{k}_{\ell} \rangle \langle \boldsymbol{\Phi}_{\ell} \mathbf{k}_{\ell} | V | \boldsymbol{\chi}_{n} \rangle, \qquad (D.71)$$

com as Eqs. (D.69), (D.70) e (D.71), encontramos

$$(VG_{P}^{P}V)_{mn} = \sum_{\ell=1}^{N_{abertos}} \mathscr{P} \int_{0}^{\infty} dk \frac{k^{2}}{\frac{k^{2}}{2} - \frac{k^{2}}{2}} g_{mn}^{\ell}(k)$$
(D.72)

e

$$(VG_P^R V)_{mn} = i\pi \sum_{\ell=1}^{N_{abertos}} k_\ell g_{mn}^\ell(k_\ell).$$
(D.73)

As integrais em $k \in \Omega_{\mathbf{k}_{\ell}}$ são computadas numericamente. Não entraremos em detalhes aqui.

Para $P = |\Phi_0\rangle\langle\Phi_0|$, no caso estático-troca, temos os elementos de matriz dentro de $g_{mn}^1(k)$ prontos das Eqs. (D.62) e (D.63)

$$g_{mn}^{0}(k) = \int_{0}^{\pi} \int_{0}^{2\pi} d\Omega_{\mathbf{k}}(F_{2})_{n\mathbf{k}}(F_{2})_{\mathbf{k}m}$$
(D.74)

Na prática, $(F_2)_{n\mathbf{k}} \in (F_2)_{\mathbf{k}m}$ são calculados analiticamente, porém, usando os ângulos dos pontos de quadratura escolhidos. Portanto,

$$(VG_P^P V)_{mn} = \mathscr{P} \int_0^\infty dk \frac{k^2}{\frac{k_0^2}{2} - \frac{k^2}{2}} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} d\Omega_{\mathbf{k}}(F_2)_{n\mathbf{k}}(F_2)_{\mathbf{k}m}$$
(D.75)

e

$$(VG_P^R V)_{mn} = i\pi k_0 \int_0^\pi \int_0^{2\pi} d\Omega_{\mathbf{k_0}}(F_2)_{n\mathbf{k_0}}(F_2)_{\mathbf{k_0}m}.$$
 (D.76)

Logo, com as Eqs. (D.75) e (D.76) em (D.68), obtemos

$$(VG_{P}^{(+)}V)_{mn} = \mathscr{P}\int_{0}^{\infty} dk \frac{k^{2}}{\frac{k^{2}}{2} - \frac{k^{2}}{2}} \int_{0}^{\pi} \int_{0}^{2\pi} d\Omega_{\mathbf{k}}(F_{2})_{n\mathbf{k}}(F_{2})_{\mathbf{k}m} + i\pi k_{0} \int_{0}^{\pi} \int_{0}^{2\pi} d\Omega_{\mathbf{k}_{0}}(F_{2})_{n\mathbf{k}_{0}}(F_{2})_{\mathbf{k}_{0}m}$$
(D.77)

D.4.6 Amplitude de espalhamento

Agora chegou a hora de juntarmos todos os resultados. A matriz do denominador é dada por

$$d_{mn} = \frac{1}{2} [2(F_2)_{mn}] + \frac{1}{N+1} \left[(N+1) \left(E - E_0 \delta_{mn} - F_{mn} \right) - \frac{(N+1)}{2} \left(E - E_0 \delta_{mn} - F_{mn} \right) \right] \\ + E - E_0 \delta_{mn} - F_{mn}] - \mathscr{P} \int_0^\infty dk \frac{k^2}{\frac{k_0^2}{2} - \frac{k^2}{2}} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} d\Omega_{\mathbf{k}} (F_2)_{n\mathbf{k}} (F_2)_{\mathbf{k}m} \\ - i\pi k_0 \int_0^\pi \int_0^{2\pi} d\Omega_{\mathbf{k}_0} (F_2)_{n\mathbf{k}_0} (F_2)_{\mathbf{k}_0 m},$$
 (D.78)

ou seja,

$$d_{mn} = (F_2)_{mn} - \mathscr{P} \int_0^\infty dk \frac{k^2}{\frac{k_0^2}{2} - \frac{k^2}{2}} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} d\Omega_{\mathbf{k}}(F_2)_{n\mathbf{k}}(F_2)_{\mathbf{k}m} - i\pi k_0 \int_0^\pi \int_0^{2\pi} d\Omega_{\mathbf{k}_0}(F_2)_{n\mathbf{k}_0}(F_2)_{\mathbf{k}_0m}.$$
(D.79)

Finalmente, com as Eqs. (D.62) e (D.63) em (D.20), temos

$$[f(\mathbf{k_f}, \mathbf{k_i})] = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} (F_2)_{\mathbf{k_f}m} (d^{-1})_{mn} (F_2)_{n\mathbf{k_i}}$$
(D.80)

com $(d^{-1})_{mn}$ sendo o elemento da matriz inversa da Eq. (D.79). A partir desses cálculos, é possível criar uma intuição para deduzir os elementos de matriz na aproximação estático-troca mais polarização e no caso de acoplamento multicanal.