

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
BIBLIOTECA UNIVERSITÁRIA**

Luciara Indrusiak Weiss

**ESTUDO DOS EFEITOS DE ABSORÇÃO NO ESPALHAMENTO DE  
ELÉTRONS POR MOLÉCULAS PELO MÉTODO DE FRAÇÕES  
CONTINUADAS**

Florianópolis(SC)

2013



Luciara Indrusiak Weiss

**ESTUDO DOS EFEITOS DE ABSORÇÃO NO ESPALHAMENTO DE  
ELÉTRONS POR MOLÉCULAS PELO MÉTODO DE FRAÇÕES  
CONTINUADAS**

Tese submetida ao Curso de Pós Graduação  
em Física para a obtenção do Grau de Doutor.  
Orientador: Sérgio Eduardo Michelin, Dr.  
Coorientador: Milton Massumi Fujimoto,  
Dr.

Florianópolis(SC)

2013



Luciara Indrusiak Weiss

**ESTUDO DOS EFEITOS DE ABSORÇÃO NO ESPALHAMENTO DE  
ELÉTRONS POR MOLÉCULAS PELO MÉTODO DE FRAÇÕES  
CONTINUADAS**

Esta Tese foi julgada aprovada para a obtenção do Título de “Doutor”,  
e aprovada em sua forma final pelo Curso de Pós Graduação em Física.

Florianópolis(SC), 01 de março 2013.

---

Luis Guilherme de Carvalho Rego  
Coordenador

---

Sérgio Eduardo Michelin, Dr.  
Orientador

---

Milton Massumi Fujimoto, Dr.  
Coorientador

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Sérgio Eduardo Michelin  
Presidente

---

Prof. Dr. Oséias Alves Pessoa



---

Prof. Dr. Marcelo de Freitas Lima

---

Prof. Dr. Kahio Tiberio Mazon

---

Prof. Dr. José Ricardo Marinelli

---

Prof. Dr. Lucio Sartori Farenzena

---

Prof. Gerson Renzetti Ouriques





Ao 'Stive', Alisson e Vini



## AGRADECIMENTOS

Aos professores Sérgio Eduardo Michelin e Milton Massumi Fujimoto, pela generosidade e amizade em que pautaram seu trabalho de orientação.

A meu marido Antônio ‘Stive’ Cobos, que compartilha o que sou e faço.

A meus filhos, Alisson e Vinícius, que, cúmplices ou críticos, sempre serão uma grande inspiração para ir em frente.

A meus pais, Juarez e Léa, pela presença constante, carinhosa e comprometida.

À minha irmã Siomara, amiga em todos os momentos, e aos meus irmãos Oscar, Sílvio e Gélcio, com quem eu sempre posso contar.

A tantos familiares, amigos, colegas de curso e da UTFPR, professores, que também compõem o mosaico que dá vida e significado a tudo o que faço. Fizeram a diferença, beneficiando-me com muito ou pouco de seu tempo. Colaboraram com o trabalho, assumiram minhas aulas, fizeram-me companhia ou trouxeram palavras de incentivo. Não os cito, porque são muitos. Não espero que leiam este trabalho. Mas, se olharem esta página, saberão que estão incluídos neste parágrafo.

À DIRGRAD-UTFPR-PB e à Coordenação do Curso de Pós Graduação em Física-UFSC, pelo indispensável apoio institucional.



*Via Láctea*  
*Brilha por nós*  
*Vidas pequenas na esquina.*

Flávio Venturini



## RESUMO

O escopo deste trabalho é o aperfeiçoamento de um pacote computacional baseado no Método de Frações Continuadas (MCF), através da inclusão do cálculo do potencial de absorção. Adota-se, para o cálculo desse potencial, o modelo quasifree semiempírico para moléculas, de Jain e Baluja.

Assim modificado, o conjunto de códigos computacionais é aplicado ao estudo do espalhamento de elétrons pelas moléculas  $H_2$ ,  $H_2O$  e  $HCOOH$ , para várias energias de incidência. Para a descrição da interação elétron-molécula, adota-se um potencial óptico, cuja parte real é aproximada pela soma dos potenciais estático e de troca ou, alternativamente, por esses potenciais, acrescidos de um termo de correlação- polarização. A parte imaginária desse potencial é constituída pelo potencial de absorção. As seções de choque diferenciais (DCS) são calculadas a partir das matrizes de espalhamento (K). A matriz de espalhamento referente à parte real do potencial óptico é calculada pelo MCF, e a matriz de espalhamento referente ao potencial de absorção é calculada na aproximação de ondas distorcidas (dwa). Nesse procedimento, é necessário calcular a onda espalhada pela parte real do potencial óptico, o que constituiu um passo do presente trabalho.

O modelo adotado para o potencial de absorção inclui a parte real do potencial óptico. Testes com várias aproximações para esse potencial foram realizados. Os resultados são mostrados e discutidos.

Os resultados obtidos com o código modificado são comparados a resultados constantes da literatura, e mostram-se satisfatórios. São indicados alguns pontos críticos dos cálculos realizados no pacote computacional utilizado.

**Palavras-chave:** Espalhamento elétron-molécula. Método de frações continuadas. Potencial de Absorção.





## ABSTRACT

The scope of this work is the improvement of a computational pack based on the method of continued fractions (MCF), by the inclusion of the calculation of the absorption potential. The quasifree semiempirical model from Jain and Baluja is adopted for this potential.

The modified computational pack is applied to the electron scattering by the molecules  $H_2$ ,  $H_2O$  and  $HCOOH$ , for several incident energies. The electron-molecule interaction is described via an optical potential, for which the real part is approximated by the static-exchange potential or, alternatively, further adding of correlation-polarization. The imaginary part of the optical potential is the absorption potential. The differential cross sections (DCS) are calculated from the scattering matrices (K). The K matrix related to the real part of the optical potential is calculated by the MCF, while the K matrix related to the absorption potential is calculated in distorted wave approximation. For this approximation, the scattering wave function related to the real part of the problem is calculated.

The model employed for the absorption potential includes the real part of the optical potential. Several approximations for this are calculated. The results are shown and discussed.

The results obtained with the modified code are compared with theoretical and experimental data, showing reasonable agreement with these. Some critical points of the computational procedures are indicated.

**Keywords:** Electron-molecule scattering. Method of continued fractions. Absorption potential.



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Geometria de equilíbrio para a molécula de hidrogênio . . . . .	76
Tabela 2	Base de funções gaussianas cartesianas para o Hidrogênio . . .	77
Tabela 3	Geometria de equilíbrio para a molécula de água . . . . .	93
Tabela 4	Base de funções gaussianas cartesianas para o Oxigênio . . . .	94
Tabela 5	Base de funções gaussianas cartesianas para o Hidrogênio . . .	95
Tabela 6	Geometria de equilíbrio para o ácido fórmico . . . . .	108
Tabela 7	Base de funções gaussianas cartesianas para o Oxigênio . . . .	109
Tabela 8	Base de funções gaussianas cartesianas para o Carbono . . . . .	110
Tabela 9	Base de funções gaussianas cartesianas para o Hidrogênio . . .	111



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

MCF	Método de frações continuadas
mcf3d	código computacional elaborado por Ribeiro (RIBEIRO, 1999) que aplica o MCF
3D	pacote computacional que contém o mcf3d
DCS	Seção de choque diferencial
ABO	Aproximação de Born-Oppenheimer
ANF	Aproximação de Núcleo Fixo
PAb	potencial de absorção
dwa	Aproximação de ondas distorcidas
PCoPol, $V_{cp}$	potencial de correlação-polarização
PE <sub>x</sub> , $V_{ex}$	potencial de troca local
QFSM	Potencial modelo de espalhamento quasifree
QFSE	Potencial modelo quasifree semiempírico
QFSE2	Potencial modelo quasifree semiempírico Staszewska et al. (1983)- versão 2
QFSE3	Potencial modelo quasifree semiempírico Staszewska et al. (1983)- versão 3
QFSE4	Potencial modelo quasifree semiempírico Jain e Baluja (1992)
SE	Estático-troca
SECP	Estático-troca-correlação-polarização
SVIM	Método Variacional Iterativo de Schwinger
GAMESS	General Atomic and Molecular Electronic-Structure System



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	23
<b>2 ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS POR MOLÉCULAS</b> .....	25
2.1 FENOMENOLOGIA .....	25
2.1.1 Seções de choque .....	25
2.2 ESPALHAMENTO POR POTENCIAL .....	26
2.2.1 Espalhamento por potencial .....	28
2.2.2 Equação de Lippmann-Schwinger .....	29
2.2.3 Método de Ondas Parciais .....	31
2.2.4 Espalhamento com Absorção .....	32
2.3 FORMULAÇÃO GERAL DO ESPALHAMENTO INDEPENDENTE DO TEMPO .....	34
2.3.1 Aproximação de Born-Oppenheimer (ABO) .....	35
2.3.2 Aproximação estático-troca .....	38
2.3.3 Inclusão de outros efeitos .....	40
2.3.3.1 Potencial de correlação-polarização (PCoPol, $V_{cp}$ ) .....	40
2.3.3.2 Potencial de Troca Local (PEX, $V_{ex}$ ) .....	41
2.3.4 Aproximação de Born .....	42
2.3.5 Completamento com Born .....	43
<b>3 O POTENCIAL DE ABSORÇÃO - MODELOS</b> .....	45
3.1 POTENCIAL MODELO DE ESPALHAMENTO QUASIFREE (QFSM) .....	47
3.2 POTENCIAL MODELO QUASIFREE SEMIEMPÍRICO (QFSE)	48
3.2.1 QFSE2 .....	49
3.2.2 QFSE3 .....	49
3.2.3 Modelos do tipo McCarthy e colaboradores .....	50
3.2.4 Modelo de Lee e colaboradores .....	51
3.2.5 Modelo de Salvat para Espalhamento por Átomos .....	52
<b>4 MÉTODOS UTILIZADOS</b> .....	55
4.1 MÉTODO DE ONDAS DISTORCIDAS .....	55
4.2 O MÉTODO DE FRAÇÕES CONTINUADAS (MCF) .....	56
4.2.1 Primeiro Passo .....	57
4.2.2 Segundo Passo .....	58
4.2.3 Procedimento Iterativo e Programa mcf3d .....	59
4.3 CARACTERÍSTICAS METODOLÓGICAS DOS CÓDIGOS COMPUTACIONAIS UTILIZADOS .....	61
4.3.1 Descrição do alvo .....	62
4.3.2 Cálculo da interação elétron-molécula .....	64

<b>4.3.3</b>	<b>Cálculo da matriz <math>K_v</math> e função de onda espalhada</b>	65
<b>5</b>	<b>DESENVOLVIMENTO COMPUTACIONAL</b>	67
5.1	OBJETIVOS DO TRABALHO	67
5.2	FUNÇÃO DE ONDA FINAL - IMPLEMENTAÇÃO DO CÓDIGO	67
<b>5.2.1</b>	<b>Cálculo da função espalhada - algoritmo</b>	70
5.3	POTENCIAL DE ABSORÇÃO - ADAPTAÇÃO DO CÓDIGO	70
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	73
6.1	ESPALHAMENTO ELÁSTICO DE ELÉTRONS PELA MOLÉCULA DE HIDROGÊNIO, $e - H_2$	76
<b>6.1.1</b>	<b><math>e - H_2</math>, Desenvolvimento e Resultados</b>	76
6.2	ESPALHAMENTO ELÁSTICO DE ELÉTRONS PELA MOLÉCULA DE ÁGUA, $e - H_2O$	92
<b>6.2.1</b>	<b><math>e - H_2O</math>, Desenvolvimento e Resultados</b>	93
6.3	ESPALHAMENTO ELÁSTICO DE ELÉTRONS PELA MOLÉCULA DE ÁCIDO FÓRMICO, $e - HCOOH$	107
<b>6.3.1</b>	<b><math>HCOOH</math> - Desenvolvimento e Resultados</b>	108
6.3.1.1	Potencial de Absorção para a molécula $HCOOH$	110
6.3.1.2	DCS do espalhamento $e - HCOOH$	117
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	129
<b>APÊNDICE A - Estudos sobre a variação de <math>l_{max}</math> nas expansões em ondas parciais</b>		133
<b>Referências Bibliográficas</b>		137



## 1 INTRODUÇÃO

O Método de Frações Continuadas, MCF, foi introduzido por Horáček e Sasakawa (1983), para o estudo do espalhamento de elétrons por átomos. Em princípio, esse método pode fornecer a solução exata da Equação de Lippmann-Schwinger de um dado problema de espalhamento, por meio de um processo iterativo.

Horáček e Sasakawa (1983) aplicaram o MCF ao espalhamento e-H, obtendo bons resultados e convergência rápida. Essas características tornaram atrativa a utilização do MCF no estudo de casos mais complexos, como moléculas, em que a obtenção de resultados tem um custo computacional mais elevado.

Investigações sobre o MCF propriamente dito, bem como sua aplicação ao estudo do espalhamento de elétrons e pósitrons, por átomos e moléculas, têm sido desenvolvidas pelos grupos de Física Atômica e Molecular da UFSCar, UFSC e UFPR. Lee et al. desenvolveram uma versão computacional do MCF e aplicaram-na ao estudo do espalhamento de elétrons por átomos de He e íons  $He^+$  (LEE et al., 1995b). Esses mesmos autores estenderam o tratamento computacional ao espalhamento de elétrons por moléculas lineares (LEE et al., 1995a). Ribeiro (1999) estendeu o estudo computacional via MCF ao espalhamento de elétrons por moléculas não lineares. Essas versões já sofreram adaptações para o estudo do espalhamento de pósitrons por moléculas.

Ribeiro (1999) aplicou o MCF ao espalhamento elástico de elétrons pelas moléculas  $H_2$ ,  $H_2O$  e  $NH_3$ . Pessoa (2009) introduziu, no MCF, potenciais de troca modelo, e realizou aplicações ao espalhamento  $e^- - H_2$ ,  $e^- - H_2O$ , e  $e^- - HCOOH$ . Tenfen (TENFEN, 2009) realizou estudos sobre espalhamento de pósitrons pelas moléculas  $N_2O$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$  e  $CH_4$ , incluindo, no MCF, um potencial de correlação-polarização local. Nascimento et al. (NASCIMENTO et al., 2006) implementaram modificações no MCF, adequando-o ao estudo da fotoionização de moléculas.

O principal objetivo do presente trabalho é incluir, no estudo computacional via MCF, um potencial de absorção, para tratar o espalhamento elástico de elétrons por moléculas com simetria arbitrária, ou seja, alvos sem simetria alguma. A inclusão do potencial de absorção permite a obtenção de seções de choque elásticas, através da supressão do fluxo de partículas envolvidas nos processos inelásticos.

As Seções 2.1 a 2.2.4 têm caráter mais didático e introduzem, para o caso mais simplificado do espalhamento por potencial, os procedimentos que depois são aplicados no decorrer dos cálculos.

Na Seção 2.3, que trata da abordagem geral do espalhamento, desenvolvemos com mais detalhes os fundamentos físicos e as aproximações utilizadas neste trabalho. No Capítulo 3, fazemos uma revisão de modelos de potenciais de absorção.

No Capítulo 4, realizamos uma descrição do MCF e do Método de Ondas Distorcidas, que fundamentam o desenvolvimento computacional em nosso trabalho. O MCF é utilizado na forma de um código computacional, ao qual nos referimos como *mcf3d*. Este código e o conjunto de todos os outros programas e subrotinas com ele utilizados compõem um pacote, ao qual nos referimos como 3D. Descrevemos o principal processo iterativo do *mcf3d*, na versão utilizada antes das modificações realizadas neste trabalho. Também descrevemos as características gerais do pacote 3D (indicando as presentes modificações), para melhor situar as modificações e pequenas adaptações realizadas.

No Capítulo 5, relatamos detalhadamente a elaboração dos acréscimos e adaptações realizadas nos programas já existentes, como forma de incluir o estudo da absorção no espalhamento elástico.

No Capítulo 6, apresentamos e discutimos os resultados obtidos para o espalhamento de elétrons pelas moléculas  $H_2$ ,  $H_2O$  e  $HCOOH$ . Essa discussão remete às conclusões e perspectivas futuras de nosso trabalho.

A revisão teórica sobre o espalhamento, apresentada nas seções seguintes, é baseada nos livros-texto de Cohen-Tannoudji, Diu e Laloë (1977), Joachain (1975b), Takayanagi (1984), no artigo de revisão de Lane (1980) e referências citadas ao longo do texto. As discussões envolvendo estrutura molecular são baseadas em Levine (1991), Szabo e Ostlund (SZABO, 1982) e Joachain (JOACHAIN, 1975a).

## 2 ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS POR MOLÉCULAS

### 2.1 FENOMENOLOGIA

Em um experimento típico de espalhamento de elétrons por moléculas, um feixe colimado e aproximadamente monoenergético de elétrons interage com um alvo, formado por moléculas de um segundo feixe ou de um gás a baixa pressão (TAKAYANAGI; SHIMAMURA, 1984).

Podem-se classificar os processos de espalhamento, segundo o fenômeno observado. Os tipos de espalhamento relevantes para a discussão realizada neste trabalho são o elástico e o inelástico.

No espalhamento elástico, os estados quânticos internos dos corpos interagentes não se alteram, enquanto no espalhamento inelástico o estado quântico interno de ao menos um dos corpos é alterado. Esses processos podem ser representados como:

- Elástico



- Inelástico



onde \* indica partícula com estado interno alterado.

#### 2.1.1 Seções de choque

Após interagirem com o alvo, os elétrons emergem da região de interação e são coletados em detectores.

As principais grandezas calculadas no estudo teórico do espalhamento, que permitem previsões de comportamento dos sistemas, comparação com resultados experimentais e/ou com outros resultados teóricos são as seções de choque.

Para determinado tipo de colisão,  $a$ , define-se como *seção de choque diferencial na direção*  $(\theta, \varphi)$  a razão

$$\sigma_a(\theta, \varphi) = \frac{dn}{F_i d\Omega} \quad (2.3)$$

onde  $F_i$  é o fluxo inicial de elétrons, longe da região de influência do potencial (COHEN-TANNOUDJI; DIU; LALOË, 1977).

Essa grandeza é interpretada como o número de partículas,  $dn$ , espalhadas por unidade de tempo e de fluxo inicial, no processo particular  $a$ , em um ângulo sólido,  $d\Omega$ , em torno da direção  $(\theta, \varphi)$ .

A **seção de choque total**, para o evento  $a$ , é definida como (COHEN-TANNOUDJI; DIU; LALOË, 1977)

$$\sigma_a = \int \sigma_a(\theta, \varphi) d\Omega \quad (2.4)$$

Ao considerarem-se vários tipos de colisão, a seção de choque diferencial total, na direção  $(\theta, \varphi)$ , e a seção de choque total (incluídos todos os tipos de colisão considerados) são definidas, respectivamente, por

$$\sigma(\theta, \varphi) = \sum \sigma_a(\theta, \varphi) \quad (2.5)$$

$$\sigma_{tot} = \int \sigma(\theta, \varphi) d\Omega \quad (2.6)$$

Nas situações em que é necessário fazer a distinção entre espalhamento em grandes ângulos e espalhamento em pequenos ângulos, atribui-se um peso à seção de choque diferencial, que depende do ângulo de espalhamento envolvido. O peso é representado pelo fator  $(1 - \cos\theta)$ , onde  $\theta$  é o ângulo de espalhamento. Percebe-se que esse fator enfatiza o espalhamento em ângulos grandes, uma vez que seu valor aumenta à medida que  $\theta$  aumenta. A integração das seções de choque diferenciais, assim ponderadas, dá origem à **seção de choque de transferência de momento**

$$\sigma = \sigma(\theta, \varphi)(1 - \cos\theta)d\Omega \quad (2.7)$$

## 2.2 ESPALHAMENTO POR POTENCIAL

O estudo teórico mais simplificado do espalhamento elétron-molécula considera o comportamento de um elétron em um potencial central, que é criado por um centro espalhador sem estrutura alguma (COHEN-TANNOUDJI; DIU; LALOË, 1977).

Na descrição quântica, parte-se da Equação de Schrödinger que governa o sistema (JOACHAIN, 1975b),

$$H\Psi(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B, t) \quad (2.8)$$

sendo  $\mathbf{r}_A$  e  $\mathbf{r}_B$  as coordenadas do elétron e do centro espalhador, em relação à origem e  $H$  o operador Hamiltoniano dado por

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{\nabla_A^2}{m_A} + \frac{\nabla_B^2}{m_B} \right) + V(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B) \quad (2.9)$$

Uma vez que o potencial, nesse caso, é independente do tempo, podemos escrever a função de onda total do sistema como

$$\Psi(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B, t) = \Phi(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B) e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \quad (2.10)$$

ou seja, separando as dependências espacial e temporal.

Pode-se mostrar que a descrição mais geral do sistema consiste da superposição de tais estados.

A função de onda independente do tempo  $\Phi(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B)$  é solução da Equação de Schrödinger independente do tempo.

Pode-se também descrever o problema do espalhamento por potencial no referencial do centro de massa do sistema. Nessa descrição, as coordenadas são  $\mathbf{r}$ , a distância relativa entre as duas partículas, e  $\mathbf{R}$ , a coordenada do centro de massa. Nessa descrição, a função de onda independente do tempo  $\Phi(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B)$  toma a forma

$$\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \Upsilon(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}) \quad (2.11)$$

A Equação (2.11) expressa o desacoplamento entre o movimento do centro de massa e a variável ‘interna’,  $\mathbf{r}$ , do sistema.

A função de onda  $\psi(\mathbf{r})$ , na Equação (2.11), satisfaz à Equação de Schrödinger

$$H\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (2.12)$$

Na Equação (2.12), e deste ponto em diante, modificamos a notação utilizada na Equação 2.8, e passamos a definir  $H$  como o operador Hamiltoniano

$$H = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V(r) \right\} \quad (2.13)$$

onde  $\nabla_{\mathbf{r}}^2$  é o operador Laplaciano relacionado à coordenada relativa  $\mathbf{r}$  e  $m$  é a massa reduzida do sistema formado pelas partículas A e B,

$$m = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (2.14)$$

Assim, o problema a ser resolvido se reduz ao de uma partícula de massa  $m$ , que se move em um potencial central. Além disso, o problema

é independente do tempo, pois o potencial depende apenas da coordenada relativa  $\mathbf{r}$ .

A aproximação de espalhamento estacionário, ou seja, independente do tempo, se adequa ao caso em que se pode supor que o feixe incidente já foi estabelecido há muito tempo, de forma que o sistema já atingiu o estado estacionário (JOACHAIN, 1975b). As funções de onda devem originar probabilidades constantes no tempo.

A função de onda do elétron espalhado deve, ainda, expressar o fato de que, muito longe do centro espalhador, o efeito do potencial é desprezível. Nessa abordagem, na região assintótica a função de onda espalhada é a superposição de uma onda plana (que se propaga no sentido positivo) e uma onda esférica emergente, o que é expresso por

$$\psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}(\mathbf{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} A \left[ \exp(i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}) + f(\theta, \varphi) \frac{\exp(ikr)}{r} \right] \quad (2.15)$$

Na equação acima,  $f(\theta, \varphi)$  é a amplitude de espalhamento, grandeza que depende das coordenadas angulares e da energia do elétron incidente.

Na Equação (2.15),  $\mathbf{k}_i$  é o vetor de onda da onda incidente, e  $k$  é o módulo desse vetor.

### 2.2.1 Seções de choque

A densidade de corrente de probabilidade da Equação (2.12), com o Hamiltoniano (2.13), é (JOACHAIN, 1975b)

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = Re \left\{ \frac{\hbar}{mi} \psi^*(\mathbf{r}) \nabla_{\mathbf{r}} \psi(\mathbf{r}) \right\} \quad (2.16)$$

e satisfaz a equação de continuidade

$$\nabla_{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{j} + \partial \rho / \partial t = 0 \quad (2.17)$$

No caso estacionário, esta equação toma a forma

$$\nabla_{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{j} = 0 \quad (2.18)$$

Considerando-se uma superfície esférica atravessada pelo fluxo de pro-

bilidade, a componente radial de  $\mathbf{j}$  é

$$\mathbf{j} \cdot \hat{\mathbf{r}} = \text{Re} \left[ A^* A \frac{\hbar}{mi} \left\{ e^{-ikr \cos \theta} + f^*(\Omega) \frac{e^{-ikr}}{r} \right\} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ e^{ikr \cos \theta} + f(\Omega) \frac{e^{ikr}}{r} \right\} \right] \quad (2.19)$$

Calculadas individualmente, a componente do fluxo da onda plana incidente (primeiro termo da soma, na Equação 2.15), através de uma área unitária normal ao vetor de onda incidente,  $\mathbf{k}$ , é

$$\mathbf{j}_i \cdot \hat{\mathbf{k}} = \text{Re} \left\{ A^* A \frac{\hbar}{mi} e^{-ikz} \frac{d}{dz} e^{ikz} \right\} = A^* A \frac{\hbar k}{m} \quad (2.20)$$

enquanto a componente radial do fluxo da onda esférica emergente é

$$\mathbf{j}_e \cdot \hat{\mathbf{r}} = \text{Re} \left\{ A^* A \frac{\hbar}{mi} f^*(\Omega) \frac{e^{-ikr}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( f(\Omega) \frac{e^{ikr}}{r} \right) \right\} \quad (2.21)$$

Comparando-se a expressão (2.19) com a soma de (2.20) e (2.21), pode-se identificar o termo de interferência. Depois, pode-se mostrar que este, exceto para o caso  $\theta = 0$ , é desprezível.

Para grandes valores de  $r$ , a Equação (2.21) se reduz a

$$A^* A v |f(\Omega)|^2 d\Omega \quad (2.22)$$

Dividindo-se essa expressão pelo fluxo incidente (2.20) e por  $d\Omega$ , determina-se a seção de choque diferencial (DCS) para o espalhamento por potencial central

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\Omega)|^2 \quad (2.23)$$

## 2.2.2 Equação de Lippmann-Schwinger

A Equação de Schrödinger (2.12), com o Hamiltoniano (2.13), pode ainda ser reescrita como

$$[\nabla_{\mathbf{r}}^2 + k^2] \psi(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \quad (2.24)$$

onde  $U(\mathbf{r})$  é o potencial reduzido

$$U(\mathbf{r}) = \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right) V(\mathbf{r}) \quad (2.25)$$

A solução geral da Equação (2.24) tem a forma

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_0(\mathbf{r}) + \int G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') U(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') d(\mathbf{r}') \quad (2.26)$$

Nesta solução,  $\psi_0(\mathbf{r})$  é a solução da Equação (2.24) na ausência do potencial.

A função  $G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  é a função de Green correspondente aos termos  $\nabla_r^2$  e  $k$ , da Equação (2.24).

Para o problema de espalhamento específico que estamos tratando,  $\psi_0(\mathbf{r})$  é uma onda plana incidente, e  $G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  deve ser definida de forma que a função de onda total,  $\psi(\mathbf{r})$ , tenha a forma da função de onda (2.15), na região em que  $r \rightarrow \infty$ . Esta condição é satisfeita para

$$G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad (2.27)$$

A expressão (2.26), com  $\psi_0(\mathbf{r})$  e  $G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  definidas como descrito acima, é a ‘*equação integral do espalhamento por potencial*’, ou ‘*Equação de Lippmann-Schwinger do espalhamento por potencial*’.

Uma vez que  $G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  foi definida de forma a garantir as condições de contorno, a Equação de Lippmann-Schwinger é a equação que descreve o espalhamento, já incorporadas as condições de contorno.

Por comparação entre o comportamento assintótico da Equação de Lippmann-Schwinger e a Equação (2.15), que expressa o comportamento assintótico da função de onda de espalhamento, determina-se a ‘*representação integral*’ da amplitude de espalhamento,

$$f = -2\pi^2 \langle \psi_0(\mathbf{r}) | U | \psi(\mathbf{r}) \rangle \quad (2.28)$$

Em termos do potencial de interação  $V(\mathbf{r})$ , esta grandeza toma a forma

$$f = -\frac{(2\pi)^2 m}{\hbar^2} \langle \psi_0(\mathbf{r}) | V | \psi(\mathbf{r}) \rangle = -\frac{(2\pi)^2 m}{\hbar^2} T_{fi} \quad (2.29)$$

onde foi introduzida a definição  $T_{fi} = \langle \psi_0(\mathbf{r}) | V | \psi(\mathbf{r}) \rangle$ , na qual a grandeza  $T_{fi}$  é definida como um elemento da matriz de transição.

Assim, para o caso de espalhamento por potencial central, a seção de choque diferencial, dada pela Equação (2.23) também pode ser representada por

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right) = \frac{(2\pi)^4 m^2}{\hbar^4} |T_{fi}|^2 \quad (2.30)$$



O Método de Frações Continuadas (MCF), utilizado em nosso trabalho, descreve o problema do espalhamento de uma partícula por um alvo, a partir da Equação de Lippmann-Schwinger.

### 2.2.3 Método de Ondas Parciais

No caso específico de uma partícula em um potencial central, sabe-se que há estados estacionários que são autoestados comuns aos operadores  $H$ ,  $L^2$  e  $L_z$ .

Podem-se expandir as funções de onda envolvidas em um problema de espalhamento, em termos desses estados, que são denominadas ondas parciais (COHEN-TANNOUDJI; DIU; LALOË, 1977). A expansão tem forma geral

$$\psi_{\mathbf{k}}^{\pm} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l c_{lm}(k) \phi_{(k,l,m)}(\mathbf{r}) \quad (2.31)$$

onde  $l$  é o número quântico azimutal, associado ao operador  $L^2$ , e  $m$  é o número quântico magnético, associado a  $L_z$ .

Na presença de um potencial central, as ondas parciais têm a forma

$$\phi_{k,l,m}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} u_{k,l}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (2.32)$$

e seu comportamento assintótico é dado por

$$\phi_{k,l,m}(r, \theta, \varphi) \stackrel{r \rightarrow \infty}{\sim} -Y_l^m(\theta, \varphi) \frac{e^{-ikr} e^{il\frac{\pi}{2}} - e^{ikr} e^{-il\frac{\pi}{2}} e^{2i\delta_l}}{2ikr} \quad (2.33)$$

Nas expressões acima, as funções  $Y_l^m(\theta, \varphi)$  são autofunções comuns aos operadores  $L^2$  e  $L_z$ , e são denominadas *harmônicos esféricos*.

Na ausência de um potencial, a função de onda de uma partícula pode, ainda, ser expressa em termos de autofunções comuns aos três operadores anteriores,  $H_0$ ,  $L^2$  e  $L_z$  (COHEN-TANNOUDJI; DIU; LALOË, 1977). Entretanto, nesse caso, temos uma partícula livre, e o Hamiltoniano é constituído apenas pelo operador energia cinética.

Essas autofunções são denominadas ‘*ondas esféricas livres*’.

As ondas esféricas livres têm forma geral

$$\phi_{k,l,m}^{(0)}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{2k^2}{\pi}} j_l(kr) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (2.34)$$

e seu comportamento assintótico é dado por (COHEN-TANNOUDJI; DIU;

LALOË, 1977)

$$\phi_{k,l,m}^{(0)}(r, \theta, \varphi) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} -\sqrt{\frac{2k^2}{\pi}} Y_l^m(\theta, \varphi) \frac{e^{-ikr} e^{i\frac{\pi}{2}} - e^{ikr} e^{-i\frac{\pi}{2}}}{2ikr} \quad (2.35)$$

A comparação entre as expressões (2.35) e (2.33) mostra que o efeito do potencial  $V(r)$  sobre uma partícula pode ser expresso pela incorporação da diferença de fase,  $2\delta_\ell$ , em relação à onda que emerge na ausência do potencial. Essa diferença de fase é dada por

$$\tan \delta_\ell(k) = \frac{-s_\ell(ka) + \beta_\ell(k)s'_\ell(ka)}{c_\ell(ka) - \beta_\ell(k)c'_\ell(ka)} \quad (2.36)$$

onde  $s_\ell(ka)$  e  $c_\ell(ka)$  são definidas em termos das funções de Bessel (esféricas e ordinárias) e de Neumann (esféricas) e  $\beta_\ell(k)$  em termos da função  $u_{k,\ell}$

As demais grandezas que descrevem o espalhamento podem também ser expressas em termos da diferença de fase  $\delta_\ell$ . As de maior interesse são a amplitude de espalhamento,

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) e^{2i\delta_\ell(k)} - 1 P_\ell(\cos\theta) \quad (2.37)$$

a seção de choque diferencial, obtida diretamente com

$$\sigma(\theta, \varphi) = |f_k(\theta)|^2 = \frac{1}{k^2} \left| \sum_{\ell=0}^{\infty} \sqrt{4\pi(2\ell+1)} e^{i\delta_\ell} \text{sen} \delta_\ell Y_\ell^0(\theta) \right|^2 \quad (2.38)$$

e a seção de choque total

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) \text{sen}^2 \delta_\ell \quad (2.39)$$

## 2.2.4 Espalhamento com Absorção

No estudo experimental do espalhamento elástico, quando as energias incidentes são maiores que o limiar de excitação dos canais inelásticos, é impossível evitar reações que originam efeitos inelásticos. Nesses casos, na detecção das partículas espalhadas elasticamente, percebe-se uma diminuição no fluxo final, em relação ao fluxo incidente, pois uma parte deste contribuiu para processos não elásticos. Diz-se que as partículas ausentes foram ‘absorvidas’.

Teoricamente, um fluxo de partículas absorvidas (e conseqüentemente uma seção de choque de absorção) é obtido a partir da definição de um potencial de absorção. Esse potencial deve, então, entre outras características, originar um fluxo de partículas absorvidas, tal que sua soma com o fluxo de partículas elasticamente espalhadas resulte no fluxo incidente.

O potencial de absorção pode ser construído a partir de argumentos empíricos, a partir de primeiros princípios, ou ainda com métodos que combinam os dois primeiros. Esse potencial é um termo do potencial óptico, que será discutido na Seção 3.

Em uma abordagem fenomenológica, os efeitos de absorção podem ser incluídos na descrição do espalhamento, via ondas parciais (COHEN-TANNOUDJI; DIU; LALOË, 1977). A razão disso é a possibilidade de diferenciar as situações com e sem absorção por meio das diferenças de fase.

Inicialmente, os fenômenos de absorção são levados em conta considerando-se o fator  $e^{2i\delta_\ell}$  da expressão (2.33), que pode ser interpretado como a amplitude de espalhamento. Identificaremos esse fator por  $\eta_\ell$ .

No espalhamento elástico,  $\delta_\ell$  é uma grandeza real, e então o módulo de  $\eta_\ell$  é 1. Ou seja, a amplitude da onda emergente é igual à da onda incidente.

Na presença de fenômenos de absorção, a amplitude da onda espalhada elasticamente deve diminuir em relação à da onda incidente, devido à 'absorção' do fluxo envolvido em fenômenos inelásticos.

Pode-se descrever essa característica através da inclusão de um termo imaginário, na diferença de fase  $\delta_\ell$ .

$$\delta_\ell = \text{Re}\delta_\ell + i\text{Im}\delta_\ell \quad (2.40)$$

A nova amplitude de espalhamento é

$$N_\ell = e^{2i\text{Re}\delta_\ell} e^{-2\text{Im}\delta_\ell} \quad (2.41)$$

cujos módulos são menores do que 1.

Introduzindo-se essa condição na expressão (2.33), obtém-se a amplitude do espalhamento elástico na forma

$$f_k(\theta) = \frac{1}{k} \sum_0^\infty \sqrt{4\pi(2\ell+1)} Y_\ell^0(\theta) \frac{\eta_\ell - 1}{2i} \quad (2.42)$$

onde  $\eta_\ell = e^{2i\delta_\ell}$ .

Assim, as seções de choque diferencial e total específicas do espalha-

mento elástico podem ser reescritas, respectivamente, como

$$\sigma_{el}(\theta) = \frac{1}{k^2} \left| \sum_0^{\infty} \sqrt{4\pi(2\ell+1)} Y_{\ell}^0(\theta) \frac{\eta_{\ell}-1}{2i} \right|^2 \quad (2.43)$$

e

$$\sigma_{el} = \frac{\pi}{k^2} \sum_0^{\infty} (2\ell+1) |1 - \eta_{\ell}|^2 \quad (2.44)$$

A diferença entre os fluxos incidentes e espalhado fornece-nos a probabilidade que ‘desaparece’ através da absorção, e dá origem à expressão da seção de choque de absorção

$$\sigma_{abs} = \frac{\pi}{k^2} \sum_0^{\infty} (2\ell+1) (1 - |\eta_{\ell}|^2) \quad (2.45)$$

A seção de choque total do espalhamento (incluindo efeitos elásticos e inelásticos) será

$$\sigma_{tot} = \sigma_{el} + \sigma_{abs} \quad (2.46)$$

Incluindo-se nessa expressão as Equações (2.44) e (2.46), e determinando-se as partes real e imaginária em (2.42), pode-se mostrar que

$$\sigma_{tot} = \frac{4\pi}{k} \text{Im} f_k(0) \quad (2.47)$$

forma conhecida como ‘teorema óptico’.

### 2.3 FORMULAÇÃO GERAL DO ESPALHAMENTO INDEPENDENTE DO TEMPO

A formulação geral do espalhamento trata a molécula alvo como uma estrutura que pode sofrer vibração e rotação, e na qual pode haver transições nos estados eletrônicos, durante a interação com o elétron incidente (LANE, 1980). Assim, essa formulação desenvolve-se em torno da solução da Equação de Schrödinger para o operador Hamiltoniano do sistema completo, elétron incidente-molécula, dado por

$$H = -\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V_{em}(\mathbf{r}, x) + H_m(x) \quad (2.48)$$

Aqui,  $\mathbf{r}$  e  $x$  representam, respectivamente, as coordenadas espaciais do elétron incidente e, coletivamente, as coordenadas da molécula (núcleos e

elétrons). O primeiro termo representa a energia cinética do elétron incidente,  $V_{em}$  a interação entre o elétron incidente e a molécula, e  $H_m$  o Hamiltoniano da molécula isolada.

Neste caso mais geral, em que que a estrutura do centro espalhador é considerada, os estados que descrevem o espalhamento contém estados do contínuo e estados ligados da molécula. Esses estados obedecem à condição de contorno

$$\psi(\mathbf{r}, x) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \psi^{inc}(\mathbf{r}, x) + \psi^{esp}(\mathbf{r}, x) \quad (2.49)$$

onde

$$\psi^{inc}(\mathbf{r}, x) = e^{i\mathbf{k}_o \cdot \mathbf{r}} \psi_o(x) \quad (2.50)$$

e

$$\psi^{esp}(\mathbf{r}, x) = \frac{1}{r} \sum_n e^{ik_n r} f_{n_o}(k_n, k_o) \psi^n(x) \quad (2.51)$$

A Equação (2.50) representa a função de onda inicial, constituída de uma onda plana incidente e da função de onda da molécula em seu estado inicial. A Equação (2.51) representa a função de onda final, uma superposição de estados constituídos de uma onda esférica emergente e uma função de onda da molécula em seu estado final.

Para esse problema, a seção de choque diferencial é expressa por

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{0 \rightarrow n} = \frac{k_n}{k_o} |f_{n_o}(k_n, k_o)|^2 \quad (2.52)$$

a seção de choque integral, por

$$\sigma_{0 \rightarrow n} = \frac{k_n}{k_o} \int d\hat{k}_n |f_{n_o}(k_n, k_o)|^2 \quad (2.53)$$

e a seção de choque de transferência de momento, por

$$\sigma_{0 \rightarrow n} = \frac{k_n}{k_o} \int d\hat{k}_n (1 - \cos\theta^n) |f_{n_o}(k_n, k_o)|^2 \quad (2.54)$$

### 2.3.1 Aproximação de Born-Oppenheimer (ABO)

No operador Hamiltoniano (2.48), o termo que representa o Hamiltoniano da molécula, é dado por (LEVINE, 1991)

$$H_m(x) = -\frac{1}{2} \sum_j \nabla_j^2 - \frac{1}{2} \sum_A \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 + \sum_{i,A} V(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A) + \sum_{i < j} V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) + \sum_{A < B} V(\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B) \quad (2.55)$$

Nesta expressão, os índices  $i, j$  e as variáveis  $\mathbf{r}$ , seguidas de índice, referem-se aos elétrons ligados. Os índices  $A, B$  e as variáveis  $\mathbf{R}$  se referem aos núcleos.

O termo que representa a interação entre o elétron incidente e a molécula é

$$V_{em}(\mathbf{r}, x) = \sum_A V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) + \sum_i V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) \quad (2.56)$$

sendo a coordenada  $\mathbf{r}$ , sem índice, relativa ao elétron incidente.

As expressões acima misturam as coordenadas eletrônicas e nucleares. A primeira simplificação, nesse caso, é a possibilitada pela aproximação de Born-Oppenheimer (ABO).

Nesta, leva-se em conta a grande diferença entre os períodos dos movimentos de núcleos e elétrons moleculares, decorrente da diferença de massa entre eles. Como o movimento dos elétrons é muito mais rápido que o dos núcleos, estes últimos podem ser considerados em repouso, na determinação da configuração eletrônica.

A ABO é implementada através da omissão do termo cinético para os núcleos, na Hamiltoniana (2.55),  $\frac{1}{2} \sum_A \frac{1}{M_A} \nabla_A^2$ . Ou seja, os núcleos passam a ser considerados fixos em determinadas distâncias ( $\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B$ ), o que torna constante o termo que representa a interação entre eles,  $V(\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B)$ .

Dessa forma, as funções e energias eletrônicas de um determinado problema de espalhamento dependem parametricamente das coordenadas nucleares. Determina-se um conjunto de funções e energias eletrônicas para cada separação internuclear. Pode-se, então, estudar o movimento dos núcleos, considerando-se que estes se movem no campo médio criado pelos elétrons (SZABO, 1982) (CHANG; TEMKIN, 1969). Nesse procedimento, assume-se que o movimento nuclear é uma resposta à variação da energia potencial quando a configuração eletrônica varia (LANE, 1980).

Aplicada ao espalhamento de um elétron por uma molécula, a ABO dá origem à aproximação de núcleo fixo (ANF), que é válida quando o intervalo de tempo envolvido na colisão é muito menor que os períodos de rotação e vibração dos núcleos (LANE, 1980) (MORRISON; FELDT; SAHA, 1984).

Na ANF, a função de onda do sistema é o produto das funções de onda eletrônica e nuclear

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_m, \mathbf{R}_m) = \Psi_e^{FN}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_m; \mathbf{R}_m) \chi(\mathbf{R}_m) \quad (2.57)$$

onde  $\mathbf{r}, \mathbf{r}_m$  e  $\mathbf{R}_m$  representam, respectivamente, o elétron de espalhamento, os elétrons ligados e os núcleos.

A função de onda eletrônica com núcleo fixo é denotada por  $\Psi_e^{FN}$ .

A formulação do espalhamento elétron-molécula, na aproximação de

núcleo fixo, é desenvolvida a seguir.

Na ANF, além do desacoplamento entre as variáveis eletrônicas e nucleares, assume-se também a possibilidade de omitir-se o operador energia cinética nuclear, na expressão (2.55).

Como nosso interesse é descrever o movimento eletrônico, e os núcleos são considerados fixos, utilizamos somente o Hamiltoniano eletrônico, para descrever o sistema elétron-molécula

$$H^e = -\frac{1}{2}\nabla_r^2 + H_m^{(e)} + V_{em} \quad (2.58)$$

onde o primeiro termo é a energia cinética do projétil, o segundo termo é o Hamiltoniano eletrônico da molécula e o terceiro termo é a interação definida por (2.56)

Temos um sistema de  $N$  elétrons ligados e um elétron na região do contínuo. A Equação de Schrödinger a ser resolvida para o sistema de  $N+1$  elétrons tem a forma

$$(H^{(e)} - \varepsilon)\Psi_e^{FN}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_m; \mathbf{R}_m) = 0 \quad (2.59)$$

onde  $\varepsilon$  é a energia eletrônica total.

Deste ponto em diante, para simplificar a notação, deixamos implícitos o índice que denota a ANF e o parâmetro  $\mathbf{R}_m$ .

Na aproximação ‘close-coupling’, a solução da Equação (2.59) é uma expansão em termos das funções de onda dos elétrons do alvo (LANE, 1980)

$$\Psi_e(\mathbf{r}, x) = \mathfrak{R} \sum_n F_n(\mathbf{r}) \psi_n(x) \quad (2.60)$$

Na Equação (2.60),  $n$  representa um estado eletrônico do alvo,  $\mathbf{r}$  e  $x$  representam as coordenadas dos elétrons livre e ligados, respectivamente,  $F_n$  é um estado do contínuo,  $\psi_n$  é um estado ligado da molécula, e  $\mathfrak{R}$  é o operador de antissimetrização.

As funções de onda  $F_n$  satisfazem o sistema de equações

$$[\nabla_{\mathbf{r}}^2 + \kappa_n^2] = 2 \sum_{n'} [V_{nn'}(\mathbf{r}) + W_{nn'}(\mathbf{r})] F_{n'}(\mathbf{r}) \quad (2.61)$$

Os elementos de matriz ‘diretos’ são dados por

$$V_{nn'}(\mathbf{r}) = \langle \psi_n(x) | V_{em} | \psi_{n'}(x) \rangle \quad (2.62)$$

Os elementos de matriz  $W_{nn'}$  trocam orbitais ligados com orbitais do

contínuo e são definidos por

$$W_{m'}|F_n(\mathbf{r})\rangle = \langle \psi_n(x)|V_{em}|F_{n'}(\mathbf{r})\rangle|\psi_n(x)\rangle \quad (2.63)$$

Na prática, é muito difícil a obtenção de uma solução exata para a Equação (2.61), devido às seguintes razões (LANE, 1980): (i) a expansão (2.60) deve ser truncada em um número finito em relação ao número de estados eletrônicos, o que torna lenta a convergência; (ii) mesmo para uma expansão em um número infinito de estados eletrônicos, a convergência depende de  $\ell$ , devido à expansão em ondas parciais, e se torna lenta devido à natureza não esférica das interações elétron-molécula.

Além dessas dificuldades, outras surgem quando o movimento nuclear é incluído e quando se deseja uma descrição mais exata do espalhamento na região próxima ao núcleo.

Devido a essas dificuldades, de forma geral, os métodos numéricos disponíveis para resolver a Equação (2.61) recorrem a várias aproximações.

### 2.3.2 Aproximação estático-troca

Nessa aproximação, a expansão de estados acoplados (2.60) considera apenas o estado fundamental do alvo, ou seja, o caso em que a molécula não sofre deformações ou excitações. Para o caso de uma molécula apolar, de camada fechada, a função que descreve o sistema elétron-molécula é (LANE, 1980)

$$\Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{r}_m) = \Re F_{m_s}(\mathbf{r})\psi_0^{(e)}(\mathbf{r}_m) \quad (2.64)$$

Com a substituição dessa função de onda na Equação de Schrödinger para núcleos fixos, obtém-se a equação íntegro-diferencial

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{1}{2}\nabla_r^2 - \frac{1}{2}k^2 + V_s(\mathbf{r})\right]F(\mathbf{r}) = \\ & \left(h - \frac{1}{2}k^2\right)\sum_i \left[\int d\mathbf{r}'\phi_i(\mathbf{r}')F(\mathbf{r}')\right]\phi_i(\mathbf{r}) + \sum_i \left[\int d\mathbf{r}'\phi_i(\mathbf{r}')\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}F(\mathbf{r}')\right]\phi_i(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.65)$$

Na expressão acima,  $V_s$  é a energia potencial estática, dada por

$$V_s(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}_m |\psi_0^e(\mathbf{r}_m)|^2 V_{em}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_m) = 2 \sum_i \int d\mathbf{r}' |\psi_i(\mathbf{r}')|^2 \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} - \frac{Z_a}{r_a} - \frac{Z_b}{r_b} \quad (2.66)$$



O operador  $h$  é definido por

$$h = -\frac{1}{2} \nabla_r^2 - \frac{Z_a}{r_a} - \frac{Z_b}{r_b} + \sum_i \int d\mathbf{r}' |\psi_i(\mathbf{r}')|^2 \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.67)$$

As somas sobre o índice  $i$ , nas equações acima, incluem todos os orbitais espaciais ocupados do estado fundamental. A Equação (2.65) é a Equação de Hartree-Fock para os estados do contínuo (LANE, 1980). Isso significa que a aproximação feita descreve uma partícula sujeita a um campo médio, formado pelo sistema de partículas que constituem o alvo. O fato de haver, no alvo, partículas idênticas a ela, é levado em conta pelos termos de troca (lado direito da expressão 2.65)(GROSS; RUNGE; HEINONEM, 1991)(LEVINE, 1991).

Uma aproximação possível é considerar o orbital contínuo passível de uma expansão em centro único, apesar da não esfericidade da função de onda do sistema. A expansão de centro único é realizada através da expansão da função de onda do contínuo em ondas parciais

$$F_m(\mathbf{r}) = r^{-1} \sum_l u_{lm}(r) Y_{lm}(\hat{r}) \quad (2.68)$$

Acima, as funções radiais satisfazem às equações íntegro-diferenciais acopladas

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2 + k^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u_{lm}(r) = 2 \sum_{l'} [V_{lm,l'm}(r) + W_{lm,l'm}(r)] u_{l',m}(r) \quad (2.69)$$

onde os elementos de matriz ‘diretos’ são dados por

$$V_{\ell m, \ell' m}(r) = \langle \ell m | V_s(\mathbf{r}) | \ell' m \rangle = \sum_{\lambda=0}^{\infty} v_{\lambda}^s(r) \left( \frac{2\ell' + 1}{2\ell + 1} \right)^{\frac{1}{2}} C(\ell' \lambda \ell; m0) C(\ell' \lambda \ell; 00) \quad (2.70)$$

Na equação (2.70), as funções radiais  $v_{\lambda}^s(r)$  são os coeficientes em uma expansão de centro único da energia potencial estática

$$V_s(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda=0}^{\infty} v_{\lambda}^s(\mathbf{r}) P_{\lambda}(\cos\theta) \quad (2.71)$$

e  $C$  representa um coeficiente de Clebsch-Gordan.

Os elementos de matriz de ‘troca’ são dados por

$$W_{\ell m, \ell' m}(r) u_{\ell' m}(r) = -\langle \ell m | \int d\mathbf{r} \phi_i(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} (r')^{-1} u_{\ell' m}(r') Y_{\ell' m}(\hat{\mathbf{r}}') \phi_i(\mathbf{r}) | \ell' m \rangle \quad (2.72)$$

### 2.3.3 Inclusão de outros efeitos

Ao levar em conta apenas a interação do elétron com o estado fundamental da molécula, a aproximação estático-troca elimina efeitos importantes da presença do elétron incidente, sobre o alvo: excitação de elétrons, a deformação da nuvem eletrônica, correlação.

Pode-se tentar abordar esses efeitos considerando-se mais termos da expansão (2.60). Uma forma mais simplificada de tratá-los consiste na inclusão de potenciais ‘modelo’, no Hamiltoniano do problema.

Os potenciais modelo citados ou discutidos neste trabalho são:

1. Potencial de polarização - permite considerar a redistribuição adiabática da densidade de carga na nuvem eletrônica, devida ao campo elétrico do elétron incidente.
2. Potencial de correlação - leva em consideração a deformação da densidade de carga da nuvem quando o elétron incidente está dentro desta.
3. Potencial de troca local - sendo um potencial modelo, permite um tratamento simplificado do efeito de troca.
4. Potencial de absorção - considera de forma global os efeitos inelásticos em uma colisão.

#### 2.3.3.1 Potencial de correlação-polarização (PCoPol, $V_{cp}$ )

Como será discutido na Seção 3, termos que representam os vários efeitos presentes na interação elétron-molécula podem ser derivados, a partir de um tratamento *ab initio*. Nesse caso, a distorção da nuvem eletrônica é levada em conta incluindo-se, na função de onda eletrônica, estados virtuais do sistema (JOACHAIN, 1975b).

Podem-se ainda utilizar inúmeras aproximações, para representar esses efeitos.

Neste trabalho, utilizamos o potencial modelo de Padial e Norcross (PADIAL; NORCROSS, 1984), para representar os efeitos de correlação e polarização.

As principais definições e características desse potencial são relacionadas a seguir.

1. Na região da nuvem eletrônica ( $r = r_s$ ), trata a molécula como um gás de elétrons livres. O potencial de correlação é representado por

$$V_{co}(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0,0311 \ln(r_s) - 0,0584 + 0,00133 r_s \ln(r_s) - 0,0084 r_s & r_s < 1 \\ \frac{\gamma(1+\frac{7}{6})\beta_1 r_s^{(1/2)} + (\frac{4}{3})\beta_2 r_s}{(1+\beta_1 r_s^{(1/2)} + \beta_2 r_s)^2} & r_s \geq 1 \end{cases} \quad (2.73)$$

onde  $\gamma = -0,1423$ ,  $\beta_1 = 1,0529$  e  $\beta_2 = 0,3334$  e  $r_s$  depende da densidade eletrônica

$$r_s = \left[ \frac{3}{4\pi\rho(\mathbf{r})} \right]^{1/3} \quad (2.74)$$

2. Na região externa à nuvem eletrônica, o efeito de deformação da nuvem passa a ser descrito pelo potencial de polarização, dado por

$$V_{pol}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \sum_l \frac{\alpha_l}{r^4} P_l(\cos\theta) \quad (2.75)$$

onde  $\alpha_l$  são as componentes da polarizabilidade da molécula e  $P_l(\cos\theta)$  são os polinômios de Legendre.

3. As regiões de atuação dos dois potenciais são delimitadas por um raio de corte,  $r_c$ , definido como o menor valor de  $r$  para o qual  $V_{co}$  e  $V_{pol}$  se cruzam.

4. Esse modelo é independente da energia da colisão e não recorre a parâmetros empíricos.

### 2.3.3.2 Potencial de Troca Local (PEX, $V_{ex}$ )

O potencial de troca local que utilizamos é baseado no modelo de troca em um gás de elétrons livres (LANE, 1980).

A expressão utilizada para o cálculo é

$$V_{ex}(r) = \frac{2}{\pi} k_F(r) \left( \frac{1}{2} + \frac{1-\eta^2}{4\eta} \ln \left| \frac{1+\eta}{1-\eta} \right| \right) \quad (2.76)$$

sendo que  $k_F$  é o momento de Fermi relacionado à densidade de carga da

molécula não perturbada

$$k_F(r) = [3\pi^2 \rho(r)]^{1/3} \quad (2.77)$$

A grandeza  $\eta$  é definida por

$$\eta = \frac{(k^2 + k_F^2 + 2I)^{1/2}}{k_F} \quad (2.78)$$

onde  $k$  é o momento do elétron espalhado e  $I$ , a energia de ionização da molécula.

### 2.3.4 Aproximação de Born

A Equação de Schrödinger que representa o espalhamento por um potencial  $U(\vec{r})$  é

$$(\nabla^2 + k^2)\psi(\vec{r}) = U(\vec{r})\psi(\vec{r}) \quad (2.79)$$

A solução geral da Eq. (2.79) é, na forma integral,

$$\psi = \psi_0(\vec{r}) - \frac{1}{4\pi} \int \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} U(\vec{r}')\psi(\vec{r}')d\vec{r}' \quad (2.80)$$

onde  $\psi_0(\vec{r})$  é a solução do caso homogêneo da Eq.(2.79).

Já vimos que a forma assintótica dessa expressão, para que represente de forma adequada o espalhamento elétron-molécula, é

$$\psi \sim e^{ikz} + \frac{e^{ikr}}{r} f(\theta) \quad (2.81)$$

onde

$$f(\theta) = -\frac{1}{4\pi} \int e^{-ik\vec{n}\cdot\vec{r}'} U(\vec{r}')\psi(\vec{r}')d\vec{r}' \quad (2.82)$$

é a amplitude de espalhamento.

Substituindo ambas as funções de onda do termo da direita, na Eq. (2.79) por  $e^{ik|\vec{r}'|}$ , obtemos

$$\psi = e^{ik|\vec{r}'|} - \frac{1}{4\pi} \int \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} U(\vec{r}')e^{ik|\vec{r}'|}d\vec{r}' \quad (2.83)$$

e

$$f(\theta) = -\frac{1}{4\pi} \int e^{[ik(\vec{n}_0 - \vec{n}) \cdot \vec{r}']} U(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (2.84)$$

sendo  $\vec{n}_0$  o vetor unitário na direção de incidência do feixe. Esse método de tratamento é conhecido como *primeira aproximação de Born* (FBA) ou, de forma mais geral, *aproximação de Born* (BATES, 1961).

O mesmo procedimento pode ser repetido, em um processo iterativo, para que os termos das ordens superiores de aproximação sejam obtidos (BATES, 1961). Por exemplo, a Eq. (2.83) pode ser substituída na Eq. (2.82), para que seja obtido o termo de segunda ordem para  $f(\theta)$ .

As sucessivas iterações dão origem à *série de Born*, para as grandezas envolvidas.

A série de Born é, basicamente, uma expansão do tipo perturbativo, para a função de onda ou para a amplitude de espalhamento, em potências do potencial de interação (JOACHAIN, 1975b). Ela também pode ser visualizada como uma série de espalhamentos múltiplos, onde a partícula incidente interage repetidamente com o potencial e se propaga livremente entre essas interações. A partir dessa característica, pode-se esperar convergência, na série de Born (ou seja, que os termos de ordem mais alta sejam desprezíveis, comparados aos primeiros) quando a partícula incidente é suficientemente rápida (de forma que não consiga interagir muitas vezes com potencial) e/ou quando o potencial é suficientemente fraco. Pode-se mostrar, matematicamente, que são essas as condições para a convergência da série de Born (JOACHAIN, 1975b).

### 2.3.5 Completamento com Born

No espalhamento de elétrons por moléculas polares, a interação de dipolo tem um papel importante, no potencial de espalhamento (TAKAYANAGI; SHIMAMURA, 1984). O termo de dipolo é uma interação de longo alcance. Dessa forma, mesmo ondas parciais incidentes com grande valor de  $\ell$ , ainda são influenciadas pelo potencial. Isso leva à divergência das seções de choque diferenciais calculadas. Esse problema foi bastante investigado, na forma de cálculos de seções de choque para interação de elétrons com dipolos pontuais e finitos, estacionários e girantes (MASSEY, 1932) (GARRETT, 1971) (ITIKAWA, 1978). Atualmente, é bem conhecida a divergência das seções de choque parciais e totais, no espalhamento de elétrons por campos de um dipolo não girante (GARRETT, 1971) (ITIKAWA, 1978).

Uma tentativa de melhorar a descrição desse tipo de espalhamento, é tratar a parte de  $\ell$ s grandes, da função de onda incidente, via FBA. Espera-

se que esta seja adequada para essas ‘colisões distantes’, uma vez que, em regiões mais afastadas do alvo, a interação é mais fraca (ITIKAWA, 1978).

Na ANF, a inclusão da FBA é realizada através do seguinte procedimento (ITIKAWA, 1978):

- A amplitude de espalhamento é expandida em ondas parciais

$$f(\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} f_l(\theta) \quad (2.85)$$

- Considera-se que, a partir de certo valor de  $l$  ( $l > L$ ), a aproximação de Born para dipolo pontual (BORN-PD) seja satisfatória. Então, calcula-se a amplitude de espalhamento com

$$\begin{aligned} f(\theta) &= \sum_{l=0}^L f_l(\theta) + \sum_{l=L+1}^{\infty} f_l(\theta)_{BORN-PD} \\ &= f(\theta)_{BORN-PD} + \sum_{l=0}^L [f_l(\theta) - f_l(\theta)_{BORN-PD}] \end{aligned} \quad (2.86)$$

- 

$$f(\theta)_{BORN-PD} = 2i \frac{m_e e D}{\hbar^2} \frac{1}{K} \cos(\gamma) \quad (2.87)$$

onde  $D$  é o momento de dipolo do alvo,  $\hbar \vec{K}$  é o momento transferido na colisão,  $K^2 = 2k^2[1 - \cos(\theta)]$ ,  $\gamma$  é o ângulo formado entre  $\vec{K}$  e a direção do dipolo,  $\theta$  é o ângulo de espalhamento,  $e$  e  $m_e$  são a carga e a massa do elétron. Quando  $\theta \rightarrow 0$ ,  $K = 0$  e  $f(\theta)_{BORN-PD}$  diverge. Devido a isso, a DCS e a seção de choque integral (ICS) tendem a infinito, quando  $\theta \rightarrow 0$ .

### 3 O POTENCIAL DE ABSORÇÃO - MODELOS

O potencial de absorção é um termo do potencial óptico. Por definição, o potencial óptico é aquele que leva à matriz de transição,  $T$ , do espalhamento elástico, por meio da Equação de Lippmann-Schwinger (JOACHAIN, 1975b).

Em uma análise a partir de primeiros princípios, o potencial óptico é definido como o valor médio, no estado fundamental, de uma série de potências do potencial de interação elétron-molécula,  $V_{em}$  (ibid.). O estado fundamental, nesse cálculo, é uma expansão em termos dos orbitais moleculares, ligados e do contínuo. Até segunda ordem em  $V_{em}$ , temos, portanto,

$$V_{opt} = V^{(1)} + V^{(2)} \quad (3.1)$$

Na expressão acima, definições particularmente convenientes de  $V^{(1)}$  e  $V^{(2)}$  são

$$V^{(1)} = \langle 0|V_{em}|0\rangle \quad (3.2)$$

e

$$V^{(2)} = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0|V_{em}|n\rangle \langle n|V_{em}|0\rangle}{k^2/2m - K - (E_n - E_0)} \quad (3.3)$$

Em (3.2) e (3.3),  $|0\rangle$  é o estado fundamental da molécula. O valor médio  $\langle 0|V_{em}|0\rangle$  é o potencial estático,  $V_{st}$ , ou seja, o valor médio do potencial de interação no estado fundamental não perturbado.

Em (3.3), a soma no índice  $n$  representa uma soma sobre os estados excitados da molécula. No denominador, o termo  $k^2/2m$  é a energia cinética relativa,  $K$  é o operador energia cinética relativa,  $E_n$  e  $E_0$  são, respectivamente, as energias da molécula no estado inicial  $|0\rangle$  e excitado  $|n\rangle$ .

Estudos mais aprofundados mostraram que o termo  $V^{(2)}$  pode ser aproximado por um potencial complexo, cuja forma é (JOACHAIN, 1975b)

$$V^{(2)} = V_{pol} + iV_{ab} \quad (3.4)$$

Acima,  $V_{pol}$  é o potencial de polarização e  $V_{ab}$  é o potencial de absorção.

Outros estudos feitos a partir da teoria de muitos corpos também associam o potencial de absorção a excitações reais e virtuais, a partir do estado fundamental, nos casos nuclear (SINHA, 1975), atômico (FURNESS; MCCARTHY, 1973) e molecular (BYRON Jr; JOACHAIN, 1977).

Na série de potências da expressão (3.1), o estado fundamental da molécula pode ser escrito na forma de um estado de Hartree-Fock (GROSS; RUNGE; HEINONEM, 1991), ou seja, como um determinante formado pelas

funções que representam os orbitais eletrônicos. Nesse caso, o potencial  $V_{opt}$  passa a incluir também o potencial de troca,  $V_{ex}$  (LIPPMANN; MITTMAN; WATSON, 1959).

Assim, obtemos a seguinte forma geral para o potencial óptico

$$V_{opt} = V_{st} + V_{ex} + V_{pol} + iV_{ab} \quad (3.5)$$

Pode-se perceber, a partir da discussão acima, que o potencial óptico é um potencial de um corpo, que substitui o potencial original, de muitos corpos. Por isso, ele também é chamado de *pseudopotencial* (JOACHAIN, 1975b).

A obtenção da Equação (3.5), a partir da definição inicial (3.1) não utiliza argumentos empíricos. Continuando-se o desenvolvimento da Equação 3.3, pode-se obter uma forma não empírica do potencial de absorção.

Os potenciais de absorção, nas várias formas de abordagem existentes, podem ser classificados como empíricos, não empíricos e semiempíricos. Nas abordagens empíricas, uma forma funcional contendo parâmetros é postulada, e os parâmetros são ajustados aos dados experimentais, usualmente a seção de choque de absorção. Nas não empíricas, a descrição do potencial é derivada a partir de primeiros princípios. As abordagens semiempíricas mesclam as duas anteriores.

O potencial de absorção utilizado neste trabalho é do tipo semiempírico, e localiza-se em uma linha de desenvolvimento que considera o alvo como um gás de Fermi (FG). Uma das ideias fundamentais, na construção desses potenciais, é a hipótese de que, para altas energias, a colisão ocorre por meio de colisões individuais entre o projétil e as partículas que compõem o alvo (JOACHAIN, 1975b). O princípio de exclusão de Pauli é levado em conta através da condição de que, após a colisão, as duas partículas envolvidas (o projétil e a partícula do alvo) estejam fora da esfera ocupada do espaço de momentos (GOLDBERGER, 1948). São os chamados ‘modelos de espalhamento quasifree’, na nomenclatura de Staszewska et al. (1983), que passamos a adotar.

Nas próximas seções, descrevemos as características de inúmeros potenciais de absorção modelo, encontrados na literatura científica. Entre eles, está o potencial modelo de espalhamento quasifree semiempírico de Jain e Baluja (1992), que é utilizado nos cálculos deste trabalho. Seguimos a descrição e adotamos a nomenclatura de Staszewska et al. (1983), na Seção 3.1 e na Seção 3.2, entre os itens 3.14 e 3.2.3. Os potenciais descritos em 3.2.4 e 3.2.5 não fazem parte da discussão desses autores.



### 3.1 POTENCIAL MODELO DE ESPALHAMENTO QUASIFREE (QFSM)

Considera-se a origem dos modelos tipo QFSM, o modelo originalmente proposto em física nuclear por Goldberger (1948). Na apresentação abaixo, seguimos a explanação de Staszewska et al. (1983), que discutem o modelo já dentro do contexto do espalhamento elétron-átomo.

No primeiro modelo QFSM apresentado por Staszewska et al. (ibid.), o potencial de absorção,  $V_{ab}$ , é dado por

$$V_{ab} = -\frac{1}{2}\hbar v_{loc}\rho \bar{\sigma}_b \quad (3.6)$$

onde  $v_{loc}$  é a velocidade local do elétron de espalhamento,  $\rho$  é a densidade eletrônica do alvo,  $\bar{\sigma}_b$  é a seção de choque total para as colisões elétron-elétron permitidas pelo princípio de Pauli.

A velocidade local, definida como a velocidade do elétron incidente, no meio onde ocorre a colisão, é aproximada por

$$v_{loc} = [2(E - V_{se})/m]^{1/2} \quad (3.7)$$

onde  $E$  é a energia de impacto,  $V_{se}$  é a parte estático-troca do potencial óptico e  $m$  é a massa do elétron.

Para o cálculo de  $\bar{\sigma}_b$ , o alvo é modelado como um gás de elétrons livres, com momento de Fermi  $k_F$ , que é dependente da densidade. Utiliza-se, para calcular a seção de choque partícula-partícula, a fórmula de Rutherford, incluindo-se ainda uma divisão por dois, como forma de corrigi-la, de forma aproximada, para a simetria de partículas idênticas. Obtém-se, assim, a expressão

$$\bar{\sigma}_b = \frac{8N_k}{p} \int d\mathbf{g} \int d\mathbf{k} g^{-4} \Theta(\mathbf{g}, \mathbf{p}, \mathbf{k}, k_F, \Delta) H(k_F - k) \delta(q^2 - q'^2) \quad (3.8)$$

onde  $\mathbf{k}$  e  $\mathbf{p}$  são os momentos iniciais dos elétrons do alvo e de espalhamento, respectivamente, em um referencial em que os núcleos estão em repouso. Como a colisão elétron-elétron é modelada como um espalhamento quase livre,

$$p = (2mE)^{1/2} \quad (3.9)$$

$\mathbf{g}$  é o momento transferido para o elétron de espalhamento,  $q^2$  e  $q'^2$  são os momentos relativos inicial e final para a colisão elétron-elétron;  $H(k_F - k)$  é a função degrau de Heaviside, que dá conta do fato de que o elétron do alvo está inicialmente em um estado ocupado do mar de Fermi;  $N_k$  é a densidade

eletrônica do alvo no espaço de momentos, para  $k < k_F$ , dada por

$$\mathbf{N}_k = \frac{3}{(4\pi k_F^3)} \quad (3.10)$$

$\Theta(\mathbf{g}, \mathbf{p}, \mathbf{k}, k_F, \Delta)H(k_F - k)\delta(q^2 - q'^2)$  é o fator de exclusão de Pauli (Pauli-blocking), e  $\Delta$  é o gap de energia, definido como o limiar inferior das energias de excitação do alvo.

Em seu cálculo, Staszewska et al. (1983) utilizaram um fator de Pauli-blocking mais forte, dado por

$$\Theta = H(p' - k_F)H(k'^2 - k_F^2 - 2m\Delta) \quad (3.11)$$

Isso envolve o requisito adicional de que a energia final do elétron originalmente ligado exceda a energia do estado ocupado original de energia mais alta, por uma diferença mínima de  $\Delta$ .

Essa última condição é incluída no cálculo, na forma

$$\begin{aligned} (k')^2 &\geq \alpha \\ (p')^2 &\geq \beta \end{aligned} \quad (3.12)$$

sendo

$$\begin{aligned} \alpha(\mathbf{r}, E) &= k_F^2 + 2\Delta \\ \beta(\mathbf{r}, E) &= k_F^2 \end{aligned} \quad (3.13)$$

Nessas equações,  $\Delta$  é a diferença de energia entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado do alvo.

### 3.2 POTENCIAL MODELO QUASIFREE SEMIEMPÍRICO (QFSE)

Em um longo trabalho de investigação sobre os potenciais de absorção semelhantes ao QFSM (STASZEWSKA; SCHWENKE; TRUHLAR, 1984), Staszewska et al. realizam um estudo comparativo entre o QFSM definido pela Equação (3.6), e potenciais de absorção empíricos propostos por McCarthy e colaboradores (FURNESS; MCCARTHY, 1973)(MCCARTHY et al., 1977). O estudo mostra que o potencial da Equação (3.6) é muito profundo para baixos valores de  $r$ , e insuficientemente profundo para altos valores de  $r$  (STASZEWSKA; SCHWENKE; TRUHLAR, 1984).

Staszewska et al. (ibid.) consideram que a dificuldade de melhorar o modelo QFSM está no fato de que o modelo de gás de elétrons livres (FEG) é incompatível com a maioria dos modelos que envolvem energias de orbitais ou energias cinéticas locais realísticas e fica difícil incorporar a verdadeira

estrutura do alvo nas condições de Pauli-blocking.

Assim, Staszewska et al. (1984) optam por propor duas formas alternativas, semiempíricas, para o potencial de absorção. Aqui, os autores argumentam que sua proposição introduz o empirismo em um estágio diferente, baseado em propriedades físicas desejáveis de um potencial de absorção.

Consideraremos essas as versões 2 e 3 do potencial modelo de espalhamento quasifree inicial, e as denotaremos por QFSE2 e QFSE3. As equações do modelo original QFSM, descrito no início da Seção 3.1 são mantidas, exceto por modificações semiempíricas nas grandezas  $\alpha$  e  $\beta$ , como mostrado a seguir.

### 3.2.1 QFSE2

$$\begin{aligned}\alpha(\mathbf{r}, E) &= k_F^2 + \Delta - 2V_{se} \\ \beta(\mathbf{r}, E) &= \alpha\end{aligned}\tag{3.14}$$

### 3.2.2 QFSE3

$$\begin{aligned}\alpha(\mathbf{r}, E) &= k_F^2 + 2[\Delta - (I - \Delta)] - V_{se} \\ \beta(\mathbf{r}, E) &= k_F^2 + 2(I - \Delta) - V_{se}\end{aligned}\tag{3.15}$$

Nas Equações (3.14) e (3.15),  $I$  e  $\Delta$  são, respectivamente, o potencial de ionização e a diferença de energia entre os estados fundamental e primeiro excitado, do alvo.

O potencial QFSE3 foi ainda ligeiramente modificado por Jain e Baluja (1992), que o aplicaram a moléculas. Esses autores incluíram, no potencial de interação utilizado no cálculo do potencial de absorção (parte real de  $V_{opt}$ ), o potencial de correlação-polarização. Também passaram a definir  $\Delta$  como a energia média de excitação do alvo. Esse modelo forneceu resultados em excelente concordância com os resultados experimentais. Denominaremos QFSE4 a forma proposta por Jain e Baluja (ibid.).

Em nosso trabalho, utilizamos o modelo QFSE4. Abaixo, escrevemos as equações desse modelo, na forma como foram incluídas em nossos códigos computacionais. Ressaltamos, entretanto, que realizamos vários testes, no cálculo do potencial de absorção. Nossos testes incluíram várias aproximações, para o termo de interação elétron-molécula: potencial estático,  $V_{st}$ , potencial estático-troca,  $V_{se}$ , estático-correlação-polarização,  $V_{st} + V_{cp}$  e potencial estático-troca com potencial de correlação-polarização,  $V_{secp}$ .

O potencial de absorção é dado por

$$V_{ab}(\mathbf{r}) = -\rho(\mathbf{r}) \left( \frac{T_L}{2} \right)^{1/2} \frac{8\pi}{5k^2 k_F^3} H(\alpha + \beta - k_F^2) (A + B + C) \quad (3.16)$$

Na equação acima, temos

$$\begin{aligned} T_L &= k^2 - V_{secp} \\ A &= 5 \frac{k_F^3}{\alpha - k_F^2} \\ B &= -k_F^3 (5(k^2 - \beta) + 2k_F^2) / (k^2 - \beta)^2 \\ C &= 2H(\alpha + \beta - k^2) \frac{(\alpha + \beta - k^2)^{5/2}}{(k^2 - \beta)^2} \end{aligned} \quad (3.17)$$

onde  $k^2$  é a energia do elétron incidente,  $k_F$  é o momento de Fermi e  $\rho$  a densidade eletrônica local do alvo.  $H(x)$  é a função de Heaviside.

Ainda, nessa versão modificada do QFSM,

$$\begin{aligned} \alpha(\mathbf{r}, E) &= k_F^2 + 2(2\Delta - I) - V_{secp} \\ \beta(\mathbf{r}, E) &= k_F^2 + 2(\Delta - I) - V_{secp} \end{aligned} \quad (3.18)$$

### 3.2.3 Modelos do tipo McCarthy e colaboradores

O primeiro modelo deste tipo é o modelo de Furness e McCarthy (1973) que atribui, ao potencial de absorção, a seguinte forma:

$$V_{ab}(\mathbf{r}, E) = c\rho T_{loc}^{-2} \quad (3.19)$$

onde  $c(E)$  é uma constante empírica e  $T_{loc}(\mathbf{r}, E)$  é a energia cinética local.

Staszewska et al. (1984) aplicaram este modelo, aproximando a energia cinética local por

$$T_{loc}(\mathbf{r}, E) = E - V_{sep} \quad (3.20)$$

onde  $V^{sep}$  é a parte real do potencial óptico modelo, considerada como a soma dos potenciais estático, troca e polarização. O fator  $T_{loc}^{-2}$  dá a dependência na energia da seção de choque, sem Pauli-blocking, de forma que a Equação (3.19) pode ser considerada proporcional à Equação (3.6) com o fator de velocidade local desprezado e sem a inclusão explícita do Pauli-blocking.

O segundo modelo deste tipo é o modelo de McCarthy, Noble e colaboradores (MCCARTHY et al., 1977), que consiste do modelo anterior (Equação 3.19), modificado, com a nova definição

$$V_{ab}(\mathbf{r}, E) = cr^2 \rho_H T_{loc}^{-2} \quad (3.21)$$

onde  $r$  é a distância ao centro de massa do alvo,  $\rho_H$  é a densidade do orbital mais alto ocupado e  $c(E)$  é uma nova constante empírica. A substituição de  $\rho(\mathbf{r})$  por  $\rho_H(\mathbf{r})$  poderia ser aproximadamente justificado no contexto do modelo de espalhamento quasifree, como uma forma extrema de ‘Pauli blocking’, isto é, os elétrons em orbitais mais fortemente ligados têm uma fração maior de seu espaço de fase final influenciada por este efeito. Mas, a rigor, essa substituição e a inclusão de  $r^2$  só podem ser justificadas empiricamente (STASZEWSKA; SCHWENKE; TRUHLAR, 1984).

Os modelos semiempíricos do tipo McCarthy e colaboradores precedem os modelos quasifree apresentados nas Seções (3.1) e (3.2), mas, segundo Staszewska et al. (1984), esses modelos podem ser considerados simplificações do QFSM, pois podem ser vistos como o QFSM acrescido de parâmetros empíricos.

No estudo de formas semiempíricas para o potencial de absorção, Staszewska et al. (ibid.) investigam, ainda, mais duas formas dos potenciais do tipo McCarthy e colaboradores, dadas por

$$V_{ab}(\mathbf{r}, E) = c\rho_H T_{loc}^{-2} \quad (3.22)$$

e

$$V_{ab}(\mathbf{r}, E) = c\rho \quad (3.23)$$

Nas formas acima,  $c=c(E)$  são fatores de escala empíricos, dependentes da energia, destinados a prover concordância com os resultados experimentais, assim como as constantes  $c$  dos modelos anteriores.

### 3.2.4 Modelo de Lee e colaboradores

Outro modelo foi desenvolvido e testado recentemente por Lee et al. (LEE et al., 2007). Esse modelo é baseado nas diferenças da interação de muitos corpos entre regiões mais e menos densas do alvo.

Lee et al. (ibid.) argumentam que os modelos do tipo espalhamento quasifree partem de uma descrição de FEG para o alvo, e consequentemente a seção de choque  $\sigma_b$  é calculada para uma distribuição uniforme de elétrons. Segundo eles, um modelo que leve em conta o maior peso da interação de muitos corpos em regiões de maior densidade eletrônica do alvo, relativamente à mesma interação em regiões de menor densidade deve, então prover uma melhor descrição dos efeitos de absorção.

O modelo de Lee et al. (ibid.) mantém as características gerais do modelo QFSE3, mas introduz um novo fator de escala, que aumenta a magnitude do potencial de absorção  $V_{ab}$  em regiões de alta densidade eletrônica e a

reduz em regiões de baixa densidade eletrônica. Além disso, substitui  $\mathbf{r}$  pela densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$  como variável independente, no fator de escala, de forma que o fator de correção se torna independente do tamanho do alvo. O fator adimensional proposto para esse fim tem a forma

$$SF = 1,0 + Mpr_s - \frac{N}{pr_s} \quad (3.24)$$

onde

$$r_s = \left[ \frac{3}{4\pi\rho(\mathbf{r})} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (3.25)$$

Os segundo e terceiro termos à direita, na Equação (3.24), representam as correções nas regiões de baixa e alta densidades respectivamente, e  $M$  e  $N$  são fatores determinados a partir de dados empíricos.

Um estudo comparativo detalhado, que mostra a construção deste modelo, é realizado por Castro (CASTRO, 2008).

### 3.2.5 Modelo de Salvat para Espalhamento por Átomos

Salvat (SALVAT, 2003) propôs um modelo de potencial óptico para o espalhamento de elétrons e pósitrons por átomos. A proposta inicial de Salvat é a construção de um modelo com parâmetros empíricos definidos, ou seja, que se mantenham mais ou menos independentes do alvo e da situação estudada.

O potencial óptico de Salvat tem a forma da soma expressa pela equação (3.5), onde os termos são calculados como é descrito a seguir.

O potencial estático é determinado a partir da densidade autoconsistente Dirac-Hartree-Fock (YANAI; NAKAJIMA, 2001), dos elétrons atômicos. O potencial de troca é dado pelo modelo local de Furness e McCarthy (1973).

O potencial de correlação-polarização, no modelo de Salvat, é definido por

$$V_{cp}^{(\pm)}(r) = \begin{cases} \max\{V_{co}^{(\pm)}(r), V_{pol}(r)\} & r < r_{cp} \\ V_{pol}(r) & r \geq r_{cp} \end{cases} \quad (3.26)$$

onde  $r_{cp}$  é o raio mais externo para o qual as curvas  $V_{co}^{(\pm)}(r)$  e  $V_{pol}$  se encontram.

Para distâncias suficientemente próximas do alvo ( $r < r_{cp}$ ), Salvat utiliza, como potencial de correlação-polarização, o potencial de correlação de Padial e Norcross (1984),  $V_{co}^{(\pm)}$ , com parametrizações diferenciadas, para

pósitrons ( $V_{co}^+$ ) e elétrons ( $V_{co}^-$ ).

A grandes distâncias do alvo ( $r \geq r_{cp}$ ), o potencial de correlação-polarização reduz-se ao potencial de polarização ( $V_{pol}(r)$ ), que Salvat (2003) assume ser o mesmo para pósitrons e elétrons. Adota, para esse caso, o potencial de polarização de Buckingham (JOACHAIN, 1975b) (BUKINGHAM, 1937)

$$V_{pol}(r) = -\frac{\alpha_p e^2}{2(r^2 + d^2)^2} \quad (3.27)$$

onde  $\alpha_p$  é a polarizabilidade de dipolo do átomo e  $d$  é uma distância de corte, para evitar divergência em  $r = 0$ , definido por

$$d^4 = \frac{1}{2} \alpha_p a_0 Z^{-1/3} b_{pol}^2 \quad (3.28)$$

Na Equação (3.28),  $b_{pol}$  é um parâmetro ajustável. Salvat utiliza, para defini-lo, a fórmula empírica

$$b_{pol}^2 = \frac{(E - 50eV)}{16eV} \quad (3.29)$$

com base nos bons resultados com ela obtidos, na faixa de energia por ele selecionada ( $\gtrsim 100$  eV).

Nas equações acima,  $E$  é a energia incidente,  $a_0$  é o raio de Bohr,  $\alpha_p$  e  $Z$  são, respectivamente, a polarizabilidade de dipolo e o número atômico do átomo.

O potencial de absorção utilizado neste modelo é dado por

$$V_{ab} = A_{ab} \hbar \frac{1}{2} \left( \frac{2E_L}{m} \right)^{1/2} \rho \sigma_{bc}(E_L, \rho, \Delta) \quad (3.30)$$

onde

- $A_{ab}$  é um parâmetro empírico, denominado *intensidade de absorção*
- $E_L$  é a energia cinética local, cuja forma é  $E_L = E - V_{st}(r) - V_{ex}(r)$  para elétrons e  $E_L = E - V_{st}(r)$  para pósitrons.
- $\rho$  é a densidade eletrônica do alvo, que é modelado como um gás de elétrons livres
- $\sigma_{bc}$  é a seção de choque, por elétron do alvo, para colisões binárias envolvendo transferência de energias maiores que  $\Delta$
- $\Delta$  é a grandeza que leva em conta o fato de que, para haver excitação de um elétron do alvo, a energia perdida pelo projétil deve ser maior

que o limiar das excitações inelásticas. No cálculo, se o projétil é um elétron, é atribuído a  $\Delta$  o valor da primeira energia de excitação do alvo. Se o projétil é um pósitron,  $\Delta$  é igualado à energia de formação do positronium.

Para o cálculo de  $\sigma_{bc}$ , o alvo é modelado como um gás de elétrons livres, onde são incluídos os efeitos de exclusão de Pauli, blindagem eletrônica e troca.

Em princípio, o parâmetro  $A_{ab}$  deve ter valor próximo a 1. Entretanto, seu valor pode variar, para levar em conta os efeitos de interações distantes, uma vez que a grandeza  $\sigma_{bc}$  considera apenas colisões muito localizadas.

Na aplicação de seu modelo a átomos de gases nobres e mercúrio, Salvat utilizou energias incidentes maiores que  $\sim 100$  eV. Os valores de  $b_{pol}$  e  $\Delta$  foram atribuídos conforme o que está descrito anteriormente. A intensidade de absorção foi mantida em um valor fixo, para todos os átomos e energias incidentes,  $A_{ab} = 2$ . Os resultados obtidos estão em excelente acordo com os dados experimentais.



## 4 MÉTODOS UTILIZADOS

### 4.1 MÉTODO DE ONDAS DISTORCIDAS

Em um problema de espalhamento cuja Hamiltoniana é  $H = H_0 + V$ , muitas vezes é conveniente separar a interação em duas partes,  $V = U + W$ . Uma das partes é o termo de interação,  $U$ , de um *Hamiltoniano de referência*,

$$H_1 = H_0 + U \quad (4.1)$$

que inclui a maior parte do potencial.  $H_0$  representa a energia cinética. A solução da Equação de Lippmann-Schwinger para esse Hamiltoniano é conhecida ou de mais fácil obtenção, em relação à da equação para o Hamiltoniano total,  $H$ . A outra parte da interação,  $W$  é uma interação residual. A proposta dessa separação é optar por uma interação residual muito fraca. A solução do problema para a parte residual é formulada, não em termos das funções de onda ‘livres’, mas em termos dos autoestados do Hamiltoniano de referência, que são denominados *ondas distorcidas* (ADHIKARI, 1998).

Neste trabalho, toma-se como potencial do Hamiltoniano de referência,  $U$ , a soma dos potenciais estático, de troca e/ou de correlação-polarização, enquanto o potencial residual,  $W$ , é o potencial de absorção.

Essa forma de tratamento é chamada de aproximação de ondas distorcidas (dwa) e tem seu fundamento teórico no Método de Dois Potenciais (JOACHAIN, 1975b).

Dado o potencial de interação,

$$V = U + W \quad (4.2)$$

a resolução do problema de espalhamento que envolve apenas o potencial  $U$ ,

$$\chi = \psi_0 + G_0 U \chi \quad (4.3)$$

determina  $\chi$ , que é denominada *onda distorcida*, pois corresponde à onda livre incidente,  $\psi_0$ , distorcida pelo potencial  $U$ .

A solução final, considerando-se a atuação do potencial  $W$  sobre a onda distorcida  $\chi$ , é dada por

$$\psi = \chi + G W \psi \quad (4.4)$$

O cálculo se torna perturbativo quando se introduz a aproximação de

primeira ordem

$$\psi \simeq \chi \quad (4.5)$$

É obtida assim a equação para o elemento da matriz de transição

$$T_{fi} = \langle \chi | (V - W) | \psi_0 \rangle + \langle \chi | W | \chi \rangle \quad (4.6)$$

O cálculo da matriz de espalhamento,  $K$ , é realizado com

$$K = K_v + K_w \quad (4.7)$$

onde

$$\begin{aligned} K_v &= \langle \psi_0 | V | \chi \rangle \\ K_w &= \langle \chi | W | \chi \rangle \end{aligned} \quad (4.8)$$

## 4.2 O MÉTODO DE FRAÇÕES CONTINUADAS (MCF)

Para um potencial  $U$ , suposto Hermitiano, a descrição matemática do espalhamento de uma partícula pelo potencial  $U$  é dada pela Equação de Lippmann-Schwinger, que pode ser escrita como

$$\phi = u + G_0 U \phi \quad (4.9)$$

onde  $u$  é a função de onda da partícula ‘livre’, isto é, antes de interagir com o alvo,  $G_0$  é o operador de Green da partícula livre e  $\phi$  é a função de onda espalhada.

A partir dessa equação, deseja-se calcular a matriz de espalhamento  $K$

$$K = \langle u | U | \phi \rangle \quad (4.10)$$

que está relacionada à mudança de fase  $\delta$ , sofrida pela função de onda, por influência do potencial de espalhamento.

A relação entre a matriz  $K$  e a matriz  $T$ , cujo elemento de matriz é definido na Equação (2.29), é (LANE, 1980)

$$1 - T = (1 + iK)(1 - iK)^{-1} \quad (4.11)$$

No MCF (HORÁČEK; SAZAKAWA, 1983), a Equação (4.9) é resolvida por um processo iterativo, que permite o cálculo da matriz  $K$  e da função espalhada  $\phi$ .

### 4.2.1 Primeiro Passo

Supondo-se que

$$\langle u|U|u \rangle \neq 0 \quad (4.12)$$

define-se um potencial  $U^{(1)}$  como (HORÁČEK; SAZAKAWA, 1983):

$$U^{(1)} = U - \frac{U|u \rangle \langle u|U}{\langle u|U|u \rangle} \quad (4.13)$$

Substituindo-se (4.13) em (4.9), obtém-se <sup>1</sup>

$$\phi = u + G_0 U |u \rangle \frac{\langle u|U|\phi \rangle}{\langle u|U|u \rangle} + G_0 U^{(1)} |\phi \rangle \quad (4.14)$$

A solução  $\phi$  dessa equação é expressa formalmente por

$$\phi = u + (1 - G_0 U^{(1)})^{-1} G_0 U |u \rangle \frac{\langle u|U|\phi \rangle}{\langle u|U|u \rangle} \quad (4.15)$$

Definem-se, então, duas novas funções  $\phi_1$  e  $u_1$

$$\phi_1 = (1 - G_0 U^{(1)})^{-1} u_1 \quad (4.16)$$

e

$$u_1 = G_0 U u \quad (4.17)$$

Em termos dessas funções, podemos expressar  $\phi$  e  $K$  : <sup>2</sup>

$$\phi = u + \phi_1 \frac{\langle u|U|u \rangle}{\langle u|U|u \rangle - \langle u|U|\phi_1 \rangle} \quad (4.18)$$

$$K = \frac{\langle u|U|u \rangle^2}{\langle u|U|u \rangle - \langle u|U|\phi_1 \rangle} \quad (4.19)$$

Aqui termina o primeiro passo.

<sup>1</sup>A notação aqui utilizada é a de Horáček e Sazakawa (1983)

<sup>2</sup>Detalhes da obtenção das equações abaixo são mostrados por Pessoa (2009)

### 4.2.2 Segundo Passo

Esta etapa segue um procedimento semelhante. Percebendo-se que  $\phi_1$  satisfaz a Equação de Lippmann-Schwinger,

$$\phi_1 = u_1 + G_0 U^{(1)} \phi_1 \quad (4.20)$$

definem-se, de forma análoga, as grandezas

$$U^{(2)} = U^{(1)} - \frac{U^{(1)}|u_1\rangle\langle u_1|U^{(1)}}{\langle u_1|U^{(1)}|u_1\rangle} \quad (4.21)$$

$$u_2 = G_0 U^{(1)} u_1 \quad (4.22)$$

$$\phi_2 = (1 - G_0 U^{(2)})^{-1} u_1 \quad (4.23)$$

e assim, obtém-se a nova equação para  $\phi_1$

$$\phi_1 = u_1 + \phi_2 \frac{\langle u_1|U^1|u_1\rangle}{\langle u_1|U^1|u_1\rangle - \langle u_1|U^1|\phi_2\rangle} \quad (4.24)$$

onde

$$\phi_2 = u_2 + G_0 U^{(2)} \phi_2 \quad (4.25)$$

O procedimento é repetido, e após  $N$  passos, são obtidas as expressões

$$\phi_N = u_N + \phi_{N+1} \frac{\langle u_N|U^N|u_N\rangle}{\langle u_N|U^N|u_N\rangle - \langle u_N|U^N|\phi_{N+1}\rangle} \quad (4.26)$$

$$u_{N+1} = G_0 U^{(N)} u_N \quad (4.27)$$

$$\phi_{N+1} = u_{N+1} + G_0 U^{(N+1)} \phi_{N+1} \quad (4.28)$$

Com as Equações (4.26), (4.27) e (4.28), e levando-se em conta a ortogonalidade do operador  $U^{(N)}$ , expressa por

$$U^{(N)}|u_i\rangle = 0, \langle u_i|U^{(N)} = 0 \quad (4.29)$$

$$i = 0, 1, \dots, N-1$$

definem-se, ainda, as importantes relações

$$\langle u_N|U^{(N)}|u_{N+2}\rangle = \langle u_{N+1}|U^{(N+1)}|u_{N+1}\rangle \quad (4.30)$$

$$\langle u_N|U^{(N)}|u_{N+M}\rangle = 0, \text{ para } M = 3, 4, \dots$$

O operador  $U^N$  vai “enfraquecendo”. Após um número de passos  $M$ ,

podemos desprezar o termo  $G_0 U^{(M)} \phi_M$ , obtendo

$$\phi_M \simeq u_M \quad (4.31)$$

A partir desse ponto, usam-se as Equações (4.26), (4.27) e (4.28) para obter a função de onda  $\phi$ .

Pode-se definir uma amplitude parcial  $K_i (i = 1, 2, \dots)$

$$K_i = \langle u_{i-1} | U^{(i-1)} | \phi_i \rangle \quad (4.32)$$

que pode ainda ser escrita como

$$K_i = \langle u_{i-1} | U^{(i-1)} | u_i \rangle + \frac{\langle u_i | U^{(i)} | u_i \rangle^2}{\langle u_i | U^{(i)} | u_i \rangle - K_{i+1}} \quad (4.33)$$

A Equação (4.33) tem a forma de uma fração continuada, o que dá origem ao nome do método aqui descrito.

Com (4.33), calcula-se a amplitude  $K_1$  e, com essa amplitude, a amplitude de espalhamento  $K$

$$K = K_B + K_1 \frac{K_B}{K_B - K_1} \quad (4.34)$$

onde  $K_B = \langle u | U | u \rangle$

Tendo-se  $K_1$  e  $\phi_1$ , calcula-se a função de onda  $\phi$ , com

$$\phi = u + \phi_1 \frac{K_B}{K_B - K_1} \quad (4.35)$$

### 4.2.3 Procedimento Iterativo e Programa mcf3d

No desenvolvimento de nosso trabalho, que será descrito na Seção 5, o procedimento iterativo relacionado ao processo descrito anteriormente foi executado no código computacional mcf3d, elaborado por Ribeiro (1999). O programa mcf3d faz parte de um conjunto de programas, que denominamos *pacote 3D*.

As expressões (4.26) e (4.33) representam uma função de onda e uma ‘amplitude  $K$  parcial’ (HORÁČEK; SAZAKAWA, 1983) de cada iteração. A partir dessas grandezas, pode-se obter, a cada iteração, a função de onda  $\phi$  (4.35) e a matriz  $K$  (4.34) do problema de espalhamento.

Dois tipos de matrizes estão sempre presentes nas expressões (4.26) e (4.33), além das funções  $u_i$  e  $\phi_{i+1}$ . Na notação utilizada no mcf3d, essas

matrizes são:

$$\begin{aligned} K(2i) &= \langle u_{i-1} | U^{i-1} | u_i \rangle \\ K(2i+1) &= \langle u_i | U^i | u_i \rangle \end{aligned} \quad (4.36)$$

Na *iteração zero*, o potencial e a função de onda são as grandezas iniciais,  $U$  e  $u$ , que representamos, a partir deste ponto, por  $U^{(0)}$  e  $u_0$ .

No desenvolvimento das expressões utilizadas no programa mcf3d, Ribeiro (1999) mostrou que essas matrizes podem ser escritas em termos de duas outras, que não dependem do potencial  $U^i$ , mas sim do potencial  $U^{(0)}$ . No mcf3d, essas matrizes são denominadas matrizes K2 e K3 de cada iteração, e são dadas por:

$$\begin{aligned} K2_i &= \langle u_{i-1} | U^{(0)} | u_i \rangle \\ K3_i &= \langle u_i | U^{(0)} | u_i \rangle \end{aligned} \quad (4.37)$$

Assim, no processo iterativo calculado pelo mcf3d (RIBEIRO, 1999), a partir da iteração 1, calculam-se a função  $u_i$ , as matrizes (4.37) e, a partir destas, as matrizes (4.36). Antes do processo iterativo, é calculada a matriz  $K_B = \langle u_0 | U^{(0)} | u_0 \rangle$ . Apenas esta e as matrizes (4.36) são armazenadas. Ao final de cada iteração, a matriz  $K_1$  é calculada e, com esta, calcula-se e verifica-se a convergência da matriz K.

O cálculo da convergência começa quando as matrizes  $K2_i$  e  $K3_i$  de cada iteração são calculadas. São essas matrizes que vão determinar a contribuição de uma iteração em relação à anterior. No mcf3d original, são contados os elementos dessas matrizes cujo módulo é maior que  $1,00 \times 10^{-12}$ . Considera-se convergido o processo iterativo, quando essa contagem se anula, ou seja, quando nenhum elemento das matrizes K2 e K3 é maior que  $1,00 \times 10^{-12}$ .

Abaixo, descrevemos as etapas do programa mcf3d que realizam o processo iterativo do MCF. Quando importante, para fins de explicação das implementações que compõem o presente trabalho, serão citadas as variáveis utilizadas no programa.

1. Ler o potencial estático, as funções de onda dos orbitais moleculares e a função de onda do elétron livre,  $u_0$
2. Calcular os elementos de matriz  $KM(1,j,j') = \langle u_0 | U^{(0)} | u_0 \rangle$ , onde  $U^{(0)}$  representa o potencial estático-troca e pode incluir, alternativamente, o potencial de correlação-polarização.
3. COMEÇA O PROCESSO ITERATIVO

Na primeira iteração

Calcular a função  $u_1$ .

Calcular as matrizes  $K(2)$  e  $K(3)$ , dadas respectivamente por  $\langle u_0|U^{(0)}|u_1\rangle$  e  $\langle u_1|U^{(0)}|u_1\rangle$ . Calcular as matrizes  $K(2i)$  e  $K(2i+1)$  para esta iteração, e armazená-las com a denominação  $KM(2, j, j')$  e  $KM(3, j, j')$ .

Calcular a matriz  $K_1$  desta iteração e verificar a convergência

Na segunda iteração

Calcular a função  $u_2$ .

Calcular as matrizes  $K(2)$  e  $K(3)$ , dadas respectivamente por  $\langle u_1|U^{(0)}|u_2\rangle$  e  $\langle u_2|U^{(0)}|u_2\rangle$ . Calcular as matrizes  $K(2i)$  e  $K(2i+1)$  para esta iteração, e armazená-las com a denominação  $KM(4, j, j')$  e  $KM(5, j, j')$ .

Calcular a matriz  $K_1$  desta iteração e verificar a convergência

Para  $i = N(\geq 2)$ , calcular a função  $u_N$  e as integrais,  $\langle u_{N-1}|U^{(0)}|u_N\rangle$  e  $\langle u_N|U^{(0)}|u_N\rangle$ . Calcular as matrizes  $K(2i)$  e  $K(2i+1)$  para esta iteração. Calcular  $K_1$ .

Repetir o procedimento até que o valor de  $K_1$  não varie mais. Então, parar o procedimento iterativo.

TERMINA O PROCESSO ITERATIVO

- Utilizar o valor convergido de  $K_1$ , para obter a matriz  $K$ , com a expressão (4.34).

O potencial estático de interação, as funções de onda dos orbitais moleculares e a função de onda do elétron livre, que iniciam o cálculo, são gerados anteriormente por códigos do pacote 3D, e armazenados.

#### 4.3 CARACTERÍSTICAS METODOLÓGICAS DOS CÓDIGOS COMPUTACIONAIS UTILIZADOS

O estudo do espalhamento é um tema complexo, envolvendo inúmeros métodos e procedimentos, cujo detalhamento não será realizado neste trabalho. Para melhor situar o conteúdo dos próximos capítulos, descrevemos resumidamente alguns aspectos metodológicos que se destacam, nos cálculos que estarão envolvidos.

No que segue, a partir do segundo item, ‘Cálculo da interação elétron-molécula’, os procedimentos citados são implementados nos programas do pacote 3D, mencionado anteriormente, exceto os itens indicados no texto. Todos os códigos utilizados são elaborados em linguagem FORTRAN.

### 4.3.1 Descrição do alvo

A interação elétron-molécula depende da distribuição das partículas, na molécula. Essa configuração é determinada pela função de onda da molécula, que é solução da Equação de Schrödinger

$$H_m(x)\Psi(x) = E\Psi(x) \quad (4.38)$$

onde  $H_m(x)$  é o Hamiltoniano molecular expresso na Equação (2.55),  $E$  é a energia total,  $\Psi$  é a função de onda molecular e  $x$  representa, coletivamente, as coordenadas dos núcleos e elétrons moleculares.

Recorrendo à aproximação de Born-Oppenheimer, descrita na Seção (2.3.1), consideramos fixos os núcleos, de forma que nosso problema passa a ser representado pelo Hamiltoniano eletrônico

$$H_m(x) = -\frac{1}{2} \sum_j \nabla_j^2 + \sum_{i,A} V(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A) + \sum_{i < j} V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) + \sum_{A < B} V(\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B) \quad (4.39)$$

Nesta expressão, os índices  $i, j$  referem-se aos elétrons moleculares e  $A, B$  referem-se aos núcleos.

O termo de interação entre os núcleos é uma constante, que representa um valor na energia final, mas não tem efeito na determinação das autofunções.

As autofunções do operador definido em (4.39) são funções de onda envolvendo o total de elétrons ligados, e representam a configuração eletrônica do alvo, no problema de espalhamento.

Neste trabalho, os códigos computacionais utilizados para descrever o alvo são GAMESS (SCHMIDT et al., 1993) e MOLECULE (ALMLÖF, 1976)(ALMLÖF; TAYLOR, 1987), que são baseados no Método de Hartree-Fock (GROSS; RUNGE; HEINONEM, 1991)(LEVINE, 1991).

As principais características do Método de Hartree-Fock, no contexto do estudo da estrutura molecular (LEVINE, 1991) (SZABO, 1982), são descritas a seguir.

1. Assume que o Hamiltoniano do problema do espalhamento da Equação (4.39) pode ser satisfatoriamente aproximado por um operador do tipo

$$H_{hf} = \sum_{i=1}^N h_{hf}^i = \sum_{i=1}^N (t_i + v_{hf}^i) \quad (4.40)$$

onde, para cada elétron molecular,  $t$  é o operador energia cinética e  $v_{hf}$



é um potencial efetivo, composto pelo potencial criado pelos núcleos e o potencial criado pelo conjunto de todos os outros elétrons. O potencial efetivo também é conhecido como *potencial de campo médio*.

Dessa forma, o Hamiltoniano (4.39), que opera sobre um sistema de  $N$  elétrons, é substituído por uma soma de  $N$  Hamiltonianos, cada um operando sobre um elétron.

2. Nessa aproximação, os  $N$  elétrons são partículas independentes entre si, movendo-se em um campo médio. Ou seja, assume-se que a função de onda eletrônica total é um produto das funções de onda individuais dos elétrons do alvo. Essas funções são denominadas *orbitais moleculares*. A função de onda eletrônica é expressa por um produto do tipo determinante de Slater, dos orbitais moleculares, para levar em conta sua anti-simetria, com relação à troca de duas partículas.

$$\Phi(\mathbf{r}) = \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_1(2) & \dots & \phi_1(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_1(N) & \phi_1(N) & \dots & \phi_1(N) \end{vmatrix} \quad (4.41)$$

3. Em princípio, não são conhecidos os orbitais moleculares nem, consequentemente, o potencial efetivo, que depende deles. A aproximação de Hartree-Fock é implementada através de um procedimento iterativo que visa encontrar o conjunto de orbitais moleculares que minimiza a energia total do sistema. O ponto de partida é um conjunto inicial, em princípio arbitrário, de orbitais moleculares. A cada iteração, as autofunções e os autovalores do problema são modificados.
4. O campo médio depende dos orbitais eletrônicos. Devido a esta característica, o campo médio de Hartree-Fock é dito *auto consistente*.

Os programas GAMESS (SCHMIDT et al., 1993) e MOLECULE (ALMLÖF, 1976) expressam os orbitais moleculares como combinações lineares de funções de onda centradas nos núcleos da molécula descrita (orbitais atômicos). Essa é a base do Método MO-LCAO (orbital molecular - combinação linear de orbitais atômicos)(LEVINE, 1991). Em nosso trabalho os orbitais atômicos são funções gaussianas.

### 4.3.2 Cálculo da interação elétron-molécula

A partir dos orbitais moleculares, pode-se calcular a interação entre o elétron incidente e a molécula.

Neste trabalho, a interação entre alvo e projétil é representada pelo potencial óptico da Equação (3.5). No cálculo da matriz  $K$  referente à parte real de  $V_{opt}$ , o potencial estático-troca ( $V_{se}$ ) é calculado *ab initio*. No cálculo do potencial de absorção, o termo  $V_{se}$  consiste da soma do potencial estático calculado *ab initio* ( $V_{st}$ ) com o potencial de troca modelo da Equação (2.76). O potencial de correlação-polarização é calculado segundo o modelo de Padial e Norcross (1984).

Todos os termos do potencial óptico dependem dos orbitais moleculares diretamente, ou através da densidade eletrônica,  $\rho(\mathbf{r})$ . A densidade eletrônica é calculada a partir dos orbitais moleculares, na forma de expansões de funções gaussianas, em coordenadas cartesianas (FUJIMOTO; MICHELIN, 2010).

Os procedimentos gerais do cálculo numérico, no pacote 3D são:

1. A grade radial que representa o espaço geométrico em que ocorre o espalhamento é construída e armazenada. A partir desse passo, todos os potenciais e funções de onda são expressos em termos dos valores, ponto a ponto, ao longo da grade.
2. Todas as funções de onda e potenciais envolvidos no cálculo sofrem uma expansão de centro único. O potencial estático, nessa expansão, assume a forma (RIBEIRO, 1999)

$$V_{st}(\mathbf{r}) = \sum_{l,m} [V_{st}(r)]_{l,m} Y_{l,m}(\hat{r}) \quad (4.42)$$

As expansões para os potenciais de correlação-polarização, absorção e troca local têm essa mesma forma geral.

3. As expansões para os orbitais moleculares e para as funções de onda  $u_i$ , citadas na Seção (4.2) são, respectivamente (RIBEIRO, 1999),

$$\phi_n(\mathbf{r}) = \sum_{l,m} [\phi_n(r)]_{l,m} Y_{l,m}(\hat{r}) \quad (4.43)$$

e

$$u_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \left[ \frac{2}{\pi} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{1}{kr} \sum_{l,m,l',m'} i^l [u_i(k, r)]_{l,m,l',m'} Y_{l',m'}(\hat{r}) Y_{l,m}^*(\hat{k}) \quad (4.44)$$

4. Nos códigos computacionais, os índices  $(l, m)$ , que identificam as componentes acima citadas, são representados por um índice único,  $j$ , dado por

$$j = l(l + 1) + m + 1 \quad (4.45)$$

5. Os orbitais moleculares, a função de onda incidente, os potenciais (exceto o potencial de troca calculado *ab initio*), a densidade, entre outras grandezas, são armazenados.

### 4.3.3 Cálculo da matriz $K_V$ e função de onda espalhada

O estudo do espalhamento é feito no corpo principal do pacote *3D*, através das seguintes etapas:

1. A grade radial, as funções de onda dos orbitais moleculares e do elétron incidente, e o potencial estático são lidos.
2. Realiza-se o processo iterativo descrito em 4.2, que finaliza com a convergência da matriz  $K$ .

A cada iteração, o potencial de troca é calculado. Então, embora ele não esteja armazenado em uma variável do programa, sua contribuição é acrescentada à do potencial estático, no cálculo da matriz  $K$  e da função de onda espalhada. Nesta etapa a interação elétron-molécula é incluída na aproximação estático-troca, podendo-se acrescentar o potencial de correlação-polarização. A matriz  $K$ , nesse caso, ainda não incorpora os efeitos de absorção. Denominaremos essa matriz de  $K_V$ .

3. A matriz  $K_V$  é armazenada.
4. A função de onda espalhada é calculada e armazenada, para ser utilizada no cálculo da matriz  $K$  relativa ao potencial de absorção.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup>A elaboração do código utilizado nessa fase é parte deste trabalho



## 5 DESENVOLVIMENTO COMPUTACIONAL

### 5.1 OBJETIVOS DO TRABALHO

O objetivo do presente trabalho é incluir os efeitos de absorção na descrição do espalhamento elétron-molécula realizada pelo MCF (pacote 3D). O desenvolvimento desse projeto consistiu das seguintes etapas:

1. Elaboração e teste de uma subrotina para o cálculo da função de onda final (espalhada) do MCF.
2. Adaptação dos códigos já existentes para o cálculo do potencial de absorção.
3. Realização de um estudo sobre o cálculo da densidade eletrônica dos alvos.
4. Aplicação do MCF, modificado, a moléculas lineares e planares, e comparação dos resultados com os obtidos por outros métodos e com dados experimentais.

A seguir, descrevemos essas etapas.

### 5.2 FUNÇÃO DE ONDA FINAL - IMPLEMENTAÇÃO DO CÓDIGO

A função de onda final do MCF é dada pela Equação (4.35), na qual a função de onda  $\phi_1$  pode ser resolvida iterativamente, utilizando-se a Equação (4.26), como descrito a seguir.

Finalizado o cálculo iterativo, utilizamos a Equação (4.31) para obter a função de onda aproximada da  $N$ -ésima iteração

$$\phi_N = u_N \quad (5.1)$$

Podemos calcular a função de onda da iteração anterior,

$$\phi_{N-1} = u_{N-1} + \phi_N \frac{\langle u_{N-1} | U^{N-1} | u_{N-1} \rangle}{\langle u_{N-1} | U^{N-1} | u_{N-1} \rangle - \langle u_{N-1} | U^{N-1} | \phi_N \rangle} \quad (5.2)$$

onde  $\phi_N$  é dada pela Equação (5.1),  $u_N$  e  $u_{N-1}$  são as funções que passamos a armazenar durante o processo iterativo, especialmente com o intuito de calcular a função final. As matrizes  $\langle u_{N-1} | U^{N-1} | u_{N-1} \rangle$  e  $\langle u_{N-1} | U^{N-1} | \phi_N \rangle$  (esta

última, obtida ao substituírmos  $u_N$  por  $\phi_N$ , em  $\langle u_{N-1}|U^{N-1}|u_N\rangle$ ) são, respectivamente, as matrizes  $KM(2i+1)$  e  $KM(2i)$ , que o programa já armazenava, originalmente, a cada iteração, onde  $i$  é o número da iteração. Por exemplo, se foram executadas 5 iterações, esta é a iteração  $i = 4$ , e então temos  $\langle u_4|U^4|u_4\rangle = KM(9)$  e  $\langle u_3|U^4|u_4\rangle = KM(8)$

Utilizando a notação utilizada nos códigos computacionais que utilizamos, podemos reescrever a expressão (5.2) como

$$\phi_{N-1} = u_{N-1} + u_N \frac{KM(2N-1)}{KM(2N-1) - KM(2N)} \quad (5.3)$$

Seguimos, assim, calculando  $\phi_i$ , até obter  $\phi_1$ . A próxima função a ser calculada é

$$\phi_{N-2} = u_{N-2} + \phi_{N-1} \frac{\langle u_{N-2}|U^{N-2}|u_{N-2}\rangle}{\langle u_{N-2}|U^{N-2}|u_{N-2}\rangle - \langle u_{N-2}|U^{N-2}|\phi_{N-1}\rangle} \quad (5.4)$$

Substituímos  $\phi_{N-1}$ , que já foi calculada, e reescrevemos a expressão acima. Ao reescrevê-la, utilizamos a notação do código, uma vez que a matriz  $\langle u_{N-2}|U^{N-2}|u_{N-2}\rangle$  é a matriz do tipo  $KM(2i+1)$  para a iteração  $N-2$ , e pode ser expressa como  $KM(2N-3)$ .

$$\begin{aligned} \phi_{N-2} = & u_{N-2} + \left[ u_{N-1} + u_n \frac{KM(2N-1)}{KM(2N-1) - KM(2N)} \right] \times \\ & \left\{ \frac{KM(2N-3)}{KM(2N-3) - \langle u_{N-2}|U^{N-2}|u_{N-1}\rangle + \frac{KM(2N-1)}{KM(2N-1) - KM(2N)} |u_N\rangle} \right\} \end{aligned} \quad (5.5)$$

$$\begin{aligned} \phi_{N-2} = & u_{N-2} + \left[ u_{N-1} + u_n \frac{KM(2N-1)}{KM(2N-1) - KM(2N)} \right] \times \\ & \left\{ \frac{KM(2N-3)}{KM(2N-3) - \langle u_{N-2}|U^{N-2}|u_{N-1}\rangle - \langle u_{N-2}|U^{N-2}|u_N\rangle \frac{KM(2N-1)}{KM(2N-1) - KM(2N)}} \right\} \end{aligned} \quad (5.6)$$

Na expressão acima, podemos observar as matrizes  $\langle u_{N-2}|U^{N-2}|u_{N-1}\rangle$  e  $\langle u_{N-2}|U^{N-2}|u_N\rangle$ . A primeira é a matriz do tipo  $KM(2i)$  da iteração  $N-2$ , e pode ser expressa como  $KM(2N-4)$ . Para a segunda matriz acima, segundo Horaček e Sazakawa (1983), temos a propriedade

$$\langle u_{N-2}|U^{N-2}|u_N\rangle = \langle u_{N-1}|U^{N-1}|u_{N-1}\rangle \quad (5.7)$$

Por sua vez,  $\langle u_{N-1}|U^{N-1}|u_{N-1}\rangle$  é a matriz do tipo  $KM(2i+1)$  da iteração  $N-1$ , que já foi definida anteriormente, e então é expressa por  $KM(2N-1)$ .

Abaixo, escrevemos a expressão para  $\phi_{N-2}$  na forma em que é utilizada, na subrotina elaborada para o cálculo da função de onda final.

$$\phi_{N-2} = u_{N-2} + \phi_{N-1} \frac{KM(2N-3)}{KM(2N-3) - KM(2N-2) - \frac{KM(2N-1)KM(2N-1)}{KM(2N-1) - KM(2N)}} \quad (5.8)$$

Este procedimento continua, calculando-se, agora,  $\phi_{N-3}$ ,  $\phi_{N-4}$ , ... até chegar em  $\phi_2$ . Para ilustrar o que apresentamos a seguir, escrevemos abaixo a expressão para  $\phi_{N-3}$ , tal como é visualizada em nossa subrotina.

$$\begin{aligned} \phi_{N-3} &= u_{N-3} + \\ \phi_{N-2} &\frac{KM(2N-5)}{KM(2N-5) - KM(2N-4) - \frac{KM(2N-3)KM(2N-3)}{KM(2N-3) - KM(2N-2) - \frac{KM(2N-1)KM(2N-1)}{KM(2N-1) - KM(2N)}}} \end{aligned} \quad (5.9)$$

Vemos, então, que a sequência seguida, para obtenção de  $\phi_1$  tem a forma

$$\begin{aligned} \phi_N &= u_N \\ \phi_{N-1} &= u_{N-1} + \phi_N A_{N-1} \\ \phi_{N-2} &= u_{N-2} + \phi_{N-1} A_{N-2} \\ &\vdots \end{aligned} \quad (5.10)$$

Nessa sequência, os coeficientes  $A_i$  são frações continuadas, que incorporam o coeficiente  $A_{i-1}$ , da iteração anterior.

A forma de  $A_i$  é dada abaixo, para os quatro primeiros coeficientes utilizados no cálculo da função de onda espalhada. A partir do terceiro coeficiente, a forma permanece inalterada.

$$\begin{aligned} A_N &= 1 \\ A_{N-1} &= \frac{KM(2(N-1)+1)}{KM(2(N-1)+1) - KM(2(N-1)+2) \times A_N} \\ A_{N-2} &= \frac{KM(2(N-2)+1)}{KM(2(N-2)+1) - KM(2(N-2)+2) - KM(2(N-2)+3) \times A_{N-1}} \\ A_{N-3} &= \frac{KM(2(N-3)+1)}{KM(2(N-3)+1) - KM(2(N-3)+2) - KM(2(N-3)+3) \times A_{N-2}} \\ &\vdots \end{aligned} \quad (5.11)$$

Para incluir este cálculo no esquema iterativo apresentado na Seção

(4.2), devemos incluir, no programa mcf3d, os seguintes procedimentos:

1. A cada iteração, armazenar a função  $u(j, j', n)$
2. No último cálculo da matriz de espalhamento, armazenar (em uma variável V0) a grandeza

$$\frac{K_B}{K_B - K_1} \quad (5.12)$$

que é um fator da Equação (4.35).

3. Quando observada a convergência da matriz  $K_v$ , fazer o cálculo da função de onda final, utilizando as expressões (4.26) e (4.35)

### 5.2.1 Cálculo da função espalhada - algoritmo

1. Ler a função de onda  $u(j, j', n)$  da última iteração e armazenar em uma variável V1. V1 é a função de onda inicial,  $\phi_N$
2. Loop sobre as iterações  $i = N - 1$  a  $i = 1$

Ler a função de onda  $u(j, j', n)$  da iteração 'i' e armazenar na variável V2

Calcular o coeficiente  $A_i$  desta iteração, utilizando as matrizes KM já armazenadas e o coeficiente  $A$  da iteração anterior (quando houver). Armazenar  $A_i$  na variável VA.

Calcular a função de onda  $\phi$  desta iteração, com as Equações (5.10). Armazenar essa função na variável V1, onde estava armazenada a função de onda da iteração anterior.

3. Termina loop sobre o número de iterações - Temos a função  $\phi_1$ , armazenada em V1
4. Ler a função de onda do elétron livre, e armazenar em V2
5. Calcular a função de onda final, utilizando a expressão (4.35), sendo que a parte que depende das matrizes KM é o fator (5.12), que está armazenado em V0.

### 5.3 POTENCIAL DE ABSORÇÃO - ADAPTAÇÃO DO CÓDIGO

Em nossos códigos para o potencial de absorção, utilizamos o potencial modelo de espalhamento quasifree semiempírico, na versão de Jain e Baluja (1992), descrita na Seção 3, com a denominação QFSE4.



Como já foi discutido, esse modelo do potencial de absorção depende da parte real do potencial óptico ( $V_{opt}$ ) e da densidade eletrônica. Essa característica está expressa nas Equações (3.6) e (3.7).

Ao longo de nosso trabalho, utilizamos as seguintes aproximações, para a parte real de  $V_{opt}$ : potencial estático ( $V_{st}$ ), potencial estático-troca  $V_{se}$ , potencial estático-correlação-polarização ( $V_{scp}$ ) e potencial estático-troca-correlação-polarização ( $V_{secp}$ ). Nessas aproximações, o potencial de troca é o potencial de troca local, descrito na Seção 2.3.3.

Para a obtenção da densidade eletrônica, foram estudadas duas formas diferenciadas:

1. cálculo a partir dos orbitais moleculares expandidos em ondas parciais e
2. a partir do código de Fujimoto et al. (2010), ou código da *densidade mapeada*, que realiza o cálculo a partir dos orbitais moleculares escritos em funções gaussianas cartesianas.

Em princípio, esses cálculos deveriam fornecer resultados iguais. Entretanto, mesmo em casos em que a expansão dos orbitais moleculares utilizava  $l_{max} = 30$ , foram obtidos resultados diferentes, que afetavam significativamente o potencial de absorção deles originado. Fujimoto et al. (ibid.) também relataram a obtenção de diferentes formas para o potencial, a partir de diferentes cálculos da densidade. Esses resultados mostram que a densidade eletrônica numérica pode ser bastante sensível ao truncamento realizado nas expansões em ondas parciais.

Os resultados apresentados neste trabalho foram obtidos com a densidade mapeada.

As principais características do código que utilizamos para calcular o potencial de absorção são:

1. Leitura das componentes da expansão dos orbitais moleculares (fornecidas pelo GAMESS ou MOLECULE), e cálculo da densidade eletrônica do alvo
2. Leitura das componentes da expansão do potencial estático (fornecidas pelo programa mcf3d). Cálculo do potencial estático em coordenadas esféricas.
3. Cálculo do potencial de absorção, em coordenadas esféricas.
4. Expansão do potencial de absorção em ondas parciais.



## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Em nossos cálculos, a sequência seguida é:

- Descrição do alvo.
- Cálculo da função de onda incidente.
- Cálculo dos potenciais de troca local, correlação-polarização e absorção. O potencial de absorção é a parte imaginária do potencial óptico.
- Cálculos do potencial estático-troca e da matriz de espalhamento,  $K_v$ , relativa à parte real do potencial de interação elétron-molécula, que é o potencial  $V_{opt}$ . Nesta etapa de nosso cálculo, a parte real de  $V_{opt}$  foi calculada em duas aproximações diferentes: estático-troca (SE) e estático-troca-correlação-polarização (SECP).
- Cálculo da função de onda espalhada.
- Cálculo da matriz  $K_w$  (Equação 4.8), relativa ao potencial de absorção, pelo método de ondas distorcidas. Também nos referimos a essa matriz como  $K_{abs}$ .
- Soma das matrizes  $K = K_v + K_w$ .
- Cálculo das seções de choque diferenciais. A DCS calculada a partir de  $K_v$  representa o espalhamento elástico, quando não foram considerados os efeitos de absorção. A DCS calculada a partir de  $K$  representa o espalhamento elástico quando foram considerados os efeitos de absorção. Espera-se que esta última descreva melhor os resultados experimentais.

Como foi descrito na Seção 3, o modelo que utilizamos no cálculo do potencial de absorção é a versão QFSE4, que é a terceira versão de Staszewska et al. (1983), modificada por Jain e Baluja (1992). Esse modelo considera, na parte real do potencial óptico, o potencial estático-troca com correlação-polarização. Em nosso trabalho, o efeito de troca é incluído através de um potencial de troca local e realizamos testes utilizando, para a parte real do potencial óptico, as aproximações de potencial estático,  $V_{st}$ , estático-troca,  $V_{se}$ , estático-correlação-polarização,  $V_{st} + V_{cp}$  e estático-troca-correlação-polarização,  $V_{secp}$ .

Devido à importância dos potenciais de troca local e correlação-polarização, no cálculo do potencial de absorção, realizamos alguns estudos adicionais sobre esses potenciais, que já estavam incluídos no pacote 3D.

Os potenciais de troca local, de correlação-polarização e de absorção dependem da densidade eletrônica do alvo. Inicialmente, a densidade foi calculada a partir de orbitais moleculares expandidos em ondas parciais. Após vários testes, verificamos que a densidade calculada em coordenadas esféricas, proposta por Fujimoto et al. (2010), densidade mapeada, leva aos melhores resultados para as DCS calculadas no final do processo.

Nos testes realizados, também foi de suma importância a verificação da influência do potencial de correlação-polarização ( $V_{cp}$ ), na seção de choque diferencial calculada para a matriz  $K_v$  (relativa à parte real do potencial de interação). Testamos, nesse cálculo, as aproximações estático-troca (SE) e estático-troca- polarização-correlação (SECP).

Vemos, então, que a influência do potencial de correlação-polarização se reflete na DCS calculada com a matriz  $K_v$  e também na DCS que inclui o potencial de absorção. Esta última é calculada com a matriz  $K$  total, definida na Equação 4.7. Em nosso trabalho, analisamos essas influências, por isso, nos gráficos que incluem a DCS com absorção, citamos a aproximação utilizada para o cálculo de PAb.

A avaliação dos resultados foi feita através da comparação entre resultados de cálculos diferentes, e da comparação entre resultados teóricos e experimentais. Para os conjuntos de dados experimentais em que os autores informaram os erros, nossos gráficos mostram as barras de erro. Nos demais casos, incluímos, no texto, os erros médios citados pelos autores.

Nos resultados relatados a seguir, o índice  $j$  representa o par  $(l, m)$  (ver Seção 4.3.2). Devido à importância dos valores de  $l_{max}$  utilizados nos cálculos da matriz  $K$ , esses valores são citados, sempre que possível. Entretanto, deve-se lembrar que os valores de  $l_{max}$  informados referem-se às expansões em ondas parciais realizadas na execução do MCF. O completamento com Born, quando adotado, completa a expansão em ondas parciais até infinito.

Na realização dos cálculos, utilizamos algumas orientações presentes na literatura, para selecionar os potenciais a serem incluídos. Os efeitos inelásticos só começam a ocorrer acima do limiar de excitação dos canais correspondentes. Não se espera que os efeitos inelásticos tenham um papel considerável, para baixas energias de incidência (LEE et al., 2012). Por isso, o potencial de absorção foi incluído, em nossos cálculos, para energias  $\gtrsim 30$  eV.

Lane (1980) menciona que o potencial de correlação-polarização começa a ter um papel mais importante à medida que a energia diminui, tornando-se bastante considerável para energias próximas a 10 eV. Por outro lado, Jain (1988) e Jain e Baluja (1992) consideraram importante levar em conta os efeitos da deformação do alvo, em seus cálculos do potencial de absorção mesmo para energias próximas a 100 eV. Para espalhamento de elétrons de

baixa energia ( $\lesssim 5$  eV), por moléculas com momento de dipolo permanente, o caráter de longo alcance da interação de dipolo predomina sobre o potencial de polarização (RESCIGNO et al., 1992).

Tendo em vista o exposto acima, não incluímos o potencial de correção-polarização para as energias de 200 eV e 500 eV. Para todos os outros valores de energia estudados, fizemos os cálculos de espalhamento com e sem correção-polarização. Para alguns casos, são mostrados os gráficos comparativos.

Os efeitos de troca são mais importantes para baixos e médios valores de energia (JAIN, 1988) (RESCIGNO et al., 1992). Em nossos cálculos, incluímos o potencial de troca no cálculo da matriz  $K_v$ , para todas as energias. No cálculo do potencial de absorção, ele foi excluído, em alguns testes.

Nas condições atuais, a aplicação e desenvolvimento do MCF apresenta alguns pontos críticos, seja pelas características de programação ou do equipamento utilizado. Além dos itens já comentados, há dificuldades na convergência do cálculo da matriz  $K_v$ .

Na verificação da convergência da matriz  $K_v$ , houve necessidade de repensar o critério de convergência do código computacional. A avaliação da convergência varia muito de molécula para molécula e também ao longo da faixa de energias incidentes consideradas.

Em nossos cálculos, modificamos o critério de convergência relatado em 4.2, na descrição do procedimento iterativo. O valor adotado passou do inicial, que era  $1,00 \times 10^{-12}$ , foi substituído por  $1,00 \times 10^{-10}$  e, posteriormente, por  $1,00 \times 10^{-08}$ . Apesar disso, em alguns casos, a convergência foi determinada apenas visualmente, pela observação da proximidade entre as curvas de DCS. Ou ainda apenas pela comparação dos elementos de maior valor da matriz  $K_v$ , de duas iterações sucessivas. Nesse caso, selecionamos, para a continuidade do cálculo, a iteração em que a matriz  $K_v$  ficou mais próxima dos valores da iteração anterior. Mas, a rigor, são valores não convergidos.

Nos últimos cálculos realizados, iniciamos um estudo para verificar a convergência simultânea da matriz  $K_v$  e da função de onda final.

Em nosso trabalho, foram ainda de crucial importância as seguintes verificações:

1. estabilidade das curvas de DCS, em relação ao valor de  $l_{max}$  utilizado nas expansões dos potenciais e funções de onda
2. ocorrência ou não de convergência, em relação a esses valores de  $l_{max}$

Nos cálculos anteriores do MCF a que tivemos acesso, encontramos, principalmente, resultados expressos na forma tradicional de gráficos da DCS. Aparentemente, não há muitos registros de algumas das análises de pontos

críticos relatadas acima que, no entanto, ocuparam um intervalo de tempo considerável, em nosso trabalho. Por isso, algumas delas são relatadas no corpo principal de nosso trabalho ou na forma de apêndice.

## 6.1 ESPALHAMENTO ELÁSTICO DE ELÉTRONS PELA MOLÉCULA DE HIDROGÊNIO, $e - H_2$

Em um estudo como o que aqui descrevemos, é natural que se escolha, para primeiros testes, a molécula  $H_2$ , por sua relativa simplicidade e abundância de dados a ela referentes, presentes na literatura.

A descrição do espalhamento  $e - H_2$  está entre os primeiros estudos de espalhamento elétron-molécula registrados na bibliografia, tendo contribuído para as primeiras verificações sobre a importância de se considerarem os efeitos de troca (MASSEY; RIDLEY, 1956) e de polarização (HARA, 1969), entre outros. Detalhes da evolução histórica desse estudo, através do relato de diversos métodos e aproximações teóricas utilizadas, foram descritos por N. F. Lane (1980), enquanto a enumeração e descrição das diversas técnicas experimentais utilizadas, bem como dos inúmeros resultados obtidos, são encontrados na revisão de Brunger e Buckman (BRUNGER; BUCKMAN, 2002). Uma compilação de resultados de diversos tipos de espalhamento  $e - H_2$  foi realizada por Tawara et al. (TAWARA; NISHIMURA; YOSHINO, 1990).

### 6.1.1 $e - H_2$ , Desenvolvimento e Resultados

A distância internuclear de equilíbrio da molécula é  $1,402 a_0$  (MORRISON; SAHA; GIBSON, 1987). A geometria de equilíbrio que utilizamos é dada na tabela 1.

Tabela 1: Geometria de equilíbrio para a molécula de hidrogênio

centro atômico	$x(a_0)$	$y(a_0)$	$z(a_0)$
H1	0,000000	0,000000	- 0,701000
H2	0,000000	0,000000	0,701000

Para a molécula  $H_2$ , o potencial de ionização e a energia média de excitação têm, respectivamente, valores  $I = 0,56704 ha$  e  $\Delta = 0,17897 ha$  (JAIN; BALUJA, 1992).

Os cálculos de espalhamento realizados com essa molécula consideraram as seguintes energias, para o elétron incidente: 1 eV, 10 eV, 40 eV, 50

eV e 100 eV. Nas comparações, utilizamos dados experimentais constantes da revisão de Brunger et al. (2002).

A base de funções gaussianas cartesianas utilizadas para um átomo de hidrogênio é de Dunning (DUNNING Jr, 1971), acrescida de funções (PES-SOA, 2009), como descrito na tabela 2.

Tabela 2: Base de funções gaussianas cartesianas para o Hidrogênio

Tipo de Função	Expoente	Coefficiente
s	33,64	0,025374
	5,058	0,189684
	1,147	0,852933
	0,3211	1,00000
	0,1013	1,00000
	0,0473	1,00000
	0,01571	1,00000
p	1,1233	1,00000
	0,2711	1,00000
	0,0697	1,00000
	0,02331	1,00000
d	0,5371	1,000000

As Figuras 1 e 2 mostram os resultados obtidos, neste trabalho, para o potencial de absorção, nas energias 40 eV e 50 eV, respectivamente. Nas mesmas figuras, estão plotadas as curvas obtidas por Jain e Baluja (1992). Esses autores calcularam o potencial de absorção através das mesmas expressões utilizadas neste trabalho, adotando a aproximação  $V_{secp}$ .

Como já foi mencionado, os cálculos do potencial de absorção incluíram inúmeras aproximações. As Figuras 1 e 2 apresentam as curvas das componentes  $j = 1$  ( $l = 0, m = 0$ ) de PAb, para os casos em que a parte real do potencial óptico foi considerada nas aproximações potencial estático ( $V_{st}$ ), estático-troca ( $V_{se}$ ), estático com correlação-polarização ( $V_{st} + V_{cp}$ ) e estático-troca-correlação-polarização ( $V_{secp}$ ). Nessas figuras, pode-se observar que os potenciais de troca e de correlação-polarização tornam o potencial de absorção menos profundo, em relação ao calculado apenas com o potencial estático.

Os potenciais de absorção (componentes  $j = 1$ ) calculados para a molécula  $H_2$ , nas energias de 40 eV e 50 eV (Figuras 1 e 2), têm a mesma ordem de grandeza e a mesma forma geral do potencial calculado por Jain e Baluja (ibid.), para as mesmas energias, mas atingem valores menores, e estão ligeiramente deslocados, no eixo  $r$ , em relação a estes. Não é possível iden-

tificar, com precisão, as causas dessas diferenças. Elas podem ter origem em uma diferença no cálculo da densidade, por exemplo. Já vimos, em nosso próprio trabalho, que diferentes cálculos de densidade levam a resultados bastante diversos, para o potencial de absorção. Outra causa pode ser uma diferença no valor de  $l_{max}$ , utilizado nas expansões em ondas parciais.

Em nossos gráficos, a curva que mais se aproxima da obtida por esses autores é a correspondente à aproximação  $V_{st}$ , para a parte real do potencial óptico. A aproximação utilizada por Jain e Baluja (1992) é  $V_{secp}$ . Percebe-se também, especialmente em nossos resultados para 40 eV, que, em todas as aproximações consideradas, há valores positivos. Isso corresponde a um comportamento não físico, provavelmente associado a incoerências nos resultados numéricos intermediários, pois os valores envolvidos são muito pequenos. De forma geral, para essas energias, nossos valores e os de Jain e Baluja (ibid.), para o PAb, são muito pequenos.

Os potenciais de absorção citados acima, foram incluídos no cálculo do espalhamento  $e - H_2$ , nas energias de 40 eV e 50 eV. As DCS obtidas com esses potenciais de absorção mostraram valores menores, em relação à curva sem absorção (Figuras 5 a 10), como esperado.

Na sequência das Figuras 3 a 12, são apresentadas as curvas das seções de choque diferenciais (DCS) para o espalhamento elástico  $e - H_2$ , obtidas pelo MCF. Comparações são realizadas, em relação a resultados experimentais. As energias consideradas, para o elétron incidente, são 1 eV, 10 eV, 40 eV, 50 eV e 100 eV.

Para o espalhamento nas energias 1 eV e 10 eV, o potencial de absorção não foi incluído. Entretanto, como já mencionamos, o estudo desses casos foi realizado, devido à necessidade de se obterem informações sobre vários aspectos do funcionamento do pacote 3D.

No espalhamento  $e - H_2$ , as DCS obtidas através do MCF, com e sem absorção (Figuras 5 a 12), estão em boa ou excelente concordância com os resultados experimentais.

Nas Figuras 5 e 7, pode-se observar que as diferenças nos resultados obtidos para PAb, nos casos em que a parte real do potencial óptico foi considerado nas aproximações  $V_{se}$  e  $V_{secp}$ , não influenciaram significativamente as DCS. Isso foi observado, na realidade, na comparação das DCS obtidas a partir das quatro aproximações utilizadas no cálculo de PAb, relatadas nesta seção. Ou seja, essas quatro aproximações dão origem a DCS iguais ou quase iguais. Por isso, são mostradas, nos gráficos de DCS com absorção, apenas as curvas associadas às aproximações  $V_{se}$  e  $V_{secp}$ .

Nas energias de 40 eV, 50 eV e 100 eV, a inclusão de PAb, no cálculo da DCS, produziu pequenas alterações em relação ao caso sem PAb. Para 50 eV, a diferença entre as curvas com e sem PAb aumentou um pouco, quando



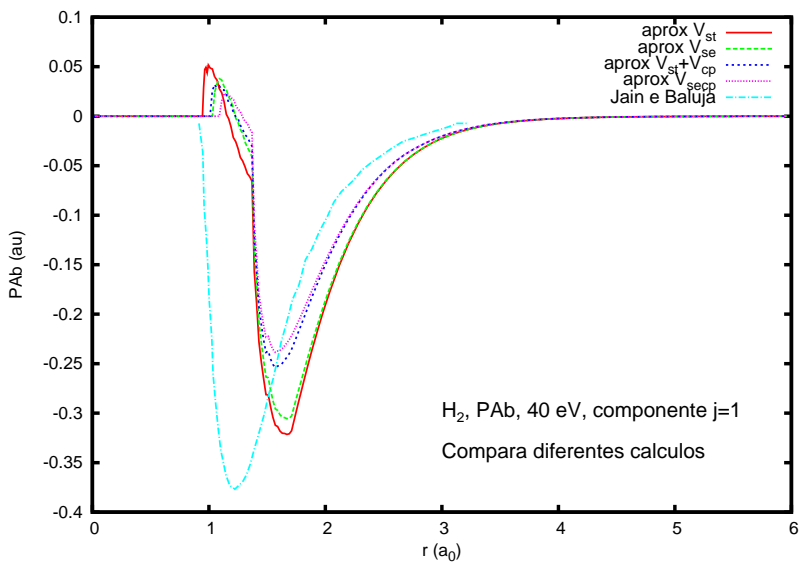


Figura 1:  $e - H_2$ , 40 eV, Componente  $l = 0, m = 0$  do potencial de absorção, calculado neste trabalho. Nossos resultados são comparados com o obtido por Jain e Baluja (1992).

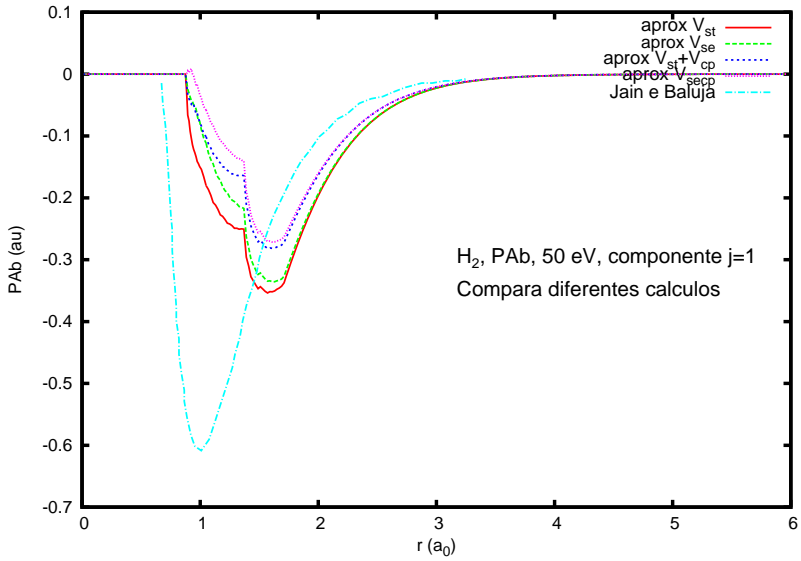


Figura 2:  $e - H_2$ , 50 eV, Componente  $l = 0, m = 0$  do potencial de absorção, calculado neste trabalho. Nossos resultados são comparados com o obtido por Jain e Baluja (1992).

$K_v$  foi calculada na aproximação estático-troca (SE), como pode ser visto na Figura 9. Em todos esses casos, a inclusão da absorção diminuiu os valores de DCS, praticamente ao longo de todo o intervalo de ângulos, como esperado.

Como um dos objetivos de estudar o espalhamento  $e-H_2$  era desenvolver alguma intuição sobre os métodos e procedimentos utilizados, realizamos uma comparação das DCS obtidas neste trabalho com as DCS obtidas pelo Método Variacional Iterativo de Schwinger (SVIM) (LUCCHESI; MCKOY, 1980). Nos cálculos do MCF e do SVIM, o modelo utilizado para o cálculo de PAb é o mesmo, mas o termo de potencial de troca, no SVIM, é calculado de forma exata. Para a energia utilizada no cálculo da Figura 10, 50 eV, os resultados do SVIM não são particularmente bons. Entretanto, de forma geral, o SVIM tem fornecido ótimos resultados para moléculas lineares (MICHELIN et al., 2005) (LEE et al., 1993)(KROIN; MICHELIN; LEE, 2001), o que justifica sua escolha, como base de comparação.

Na Figura 10, pode-se ver que, em relação às curvas fornecidas pelo SVIM, as do MCF mostram valores um pouco maiores, para as DCS. A separação entre as curvas fornecidas pelo MCF, para os casos com e sem absorção, é menor do que a verificada no SVIM. O Apêndice A complementa esse breve estudo comparativo dos resultados fornecidos por esses dois métodos.

Nas Figuras 4, 6, 8 e 12, percebe-se que o potencial de correlação-polarização aumenta os valores da DCS, na região de pequenos ângulos, mas sua influência diminui na energia de 100 eV, em relação aos casos anteriores. Esse é o comportamento esperado. Apenas para a energia de 1 eV, Figura 3, esse comportamento não é verificado. Para esse caso particular, ainda não conhecemos a origem da discrepância.

Para 100 eV, as curvas de DCS apresentam oscilações que não correspondem a um comportamento físico. A razão mais provável é que o valor utilizado para  $l_{max}$ , nas expansões do cálculo de espalhamento, tenha-se tornado insuficiente, para essa energia (LEE et al., 2012).

A incerteza, no valor rms, dos dados experimentais de Shyn e Sharp (SHYN; SHARP, 1981) é de  $\pm 13\%$ , exceto para  $6^\circ$  e  $12^\circ$ , onde os autores estimam uma incerteza menor que  $20\%$ . O erro estatístico nas medidas de Lloyd et al. (LLOYD et al., 1974) vai de  $1\%$ , na região próxima a  $0^\circ$ , e  $4\%$ , na região próxima a  $180^\circ$ . Os erros nas medidas de Williams (WILLIAMS, 1975) aparecem nos gráficos na forma de barras de erro. Não temos informação sobre os erros nas medidas de Nishimura, Danjo e Sugahara (1985 apud BRUNGER;BUCKMAN,2002).

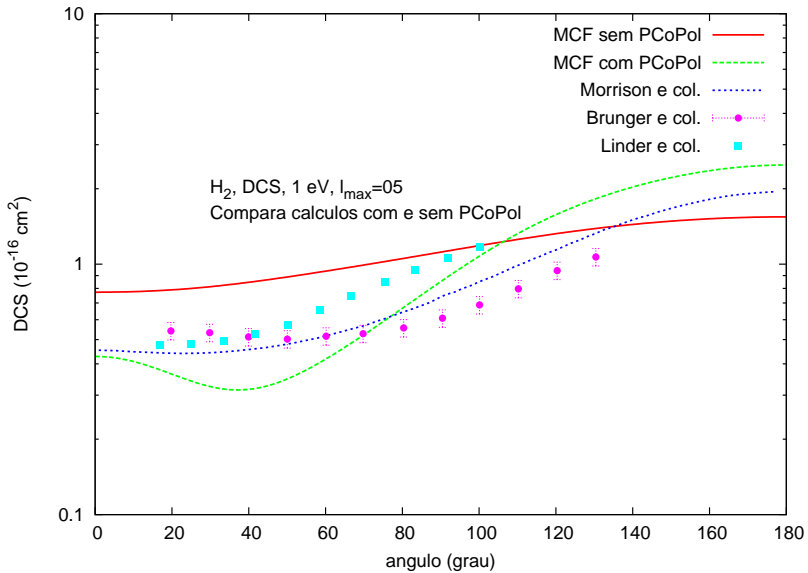


Figura 3:  $H_2$ , DCS para 1 eV,  $l_{max} = 05$ . Comparam-se os cálculos do MCF, nas aproximações SE e SECP. Não foi incluído o potencial de absorção. Comparações foram realizadas, com resultados teóricos (MORRISON; SAHA; GIBSON, 1987), e dados experimentais de Linder e Schmidt (1971 apud BRUNGER;BUCKMAN,2002) e Brunger et al. (BRUNGER et al., 1991)

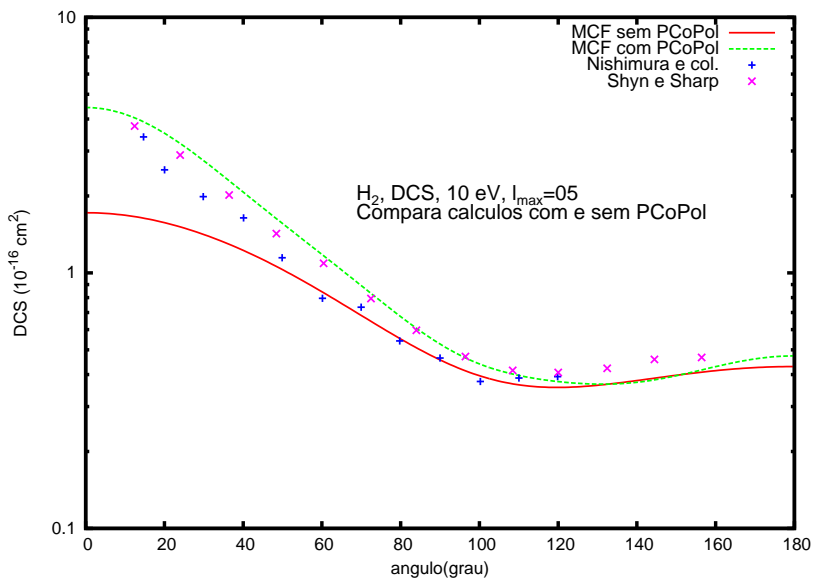


Figura 4:  $H_2$ , DCS para 10 eV,  $l_{max} = 05$ . Compara os resultados do MCF, para os cálculos de espalhamento obtidos nas aproximações SE e SECP. Não foi incluído o potencial de absorção. Os dados experimentais utilizados para comparação são de Nishimura, Danjo e Sugahara (1985 apud BRUNGER;BUCKMAN,2002) e Shyn e Sharp (1981).

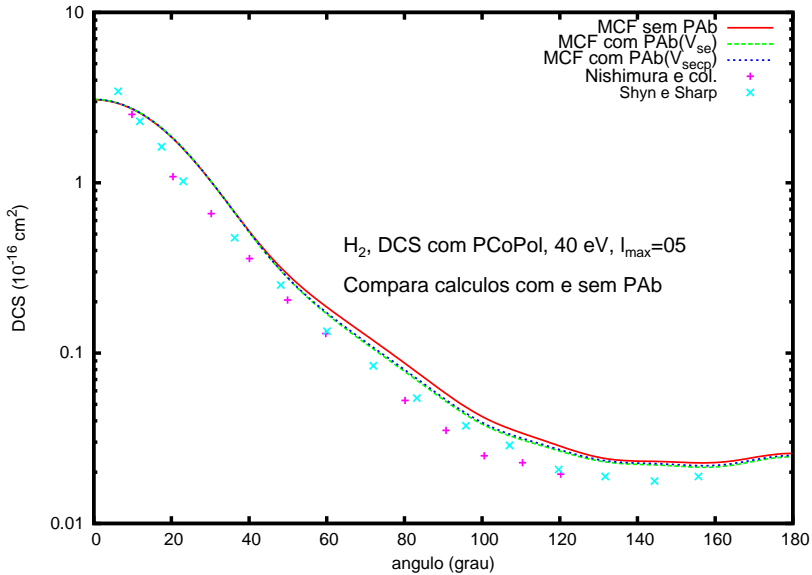


Figura 5:  $H_2$ , DCS para 40 eV,  $l_{max} = 05$ . Compara as DCS calculadas, pelo MCF, com e sem potencial de absorção. Nesses cálculos, a matriz  $K_V$  é calculada na aproximação SECP. As duas curvas ‘com PAB’, correspondem ao cálculo desse potencial quando o potencial óptico é considerado nas aproximações  $V_{se}$  e  $V_{secp}$ . Os dados experimentais são de Nishimura, Danjo e Sugahara (1985 apud BRUNGER;BUCKMAN,2002) e Shyn e Sharp (1981).

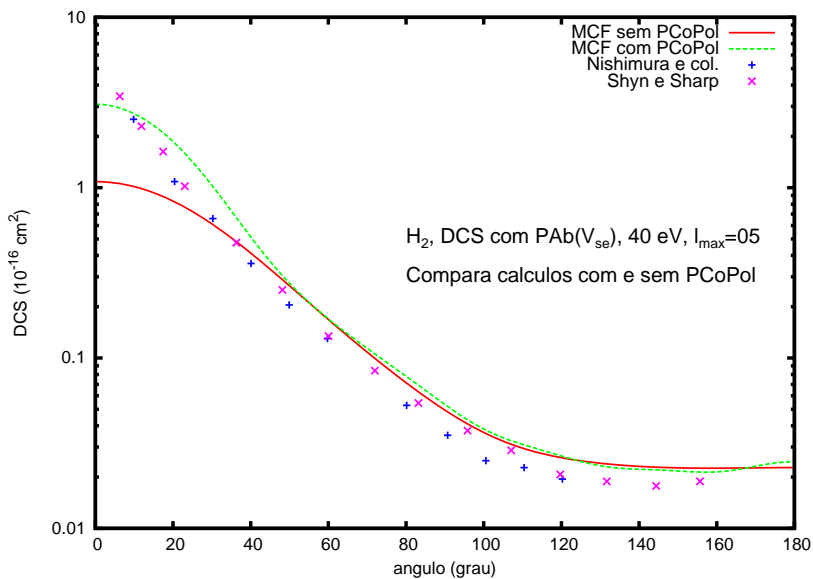


Figura 6:  $H_2$ , DCS para 40 eV,  $l_{max} = 05$ . Compara as DCS com PAb (aproximação  $V_{se}$ ), nos casos em que a matriz  $K_V$  foi calculada nas aproximações SE e SECP. Os dados experimentais são de Nishimura, Danjo e Sugahara (1985 apud BRUNGER;BUCKMAN,2002) e Shyn e Sharp (1981).

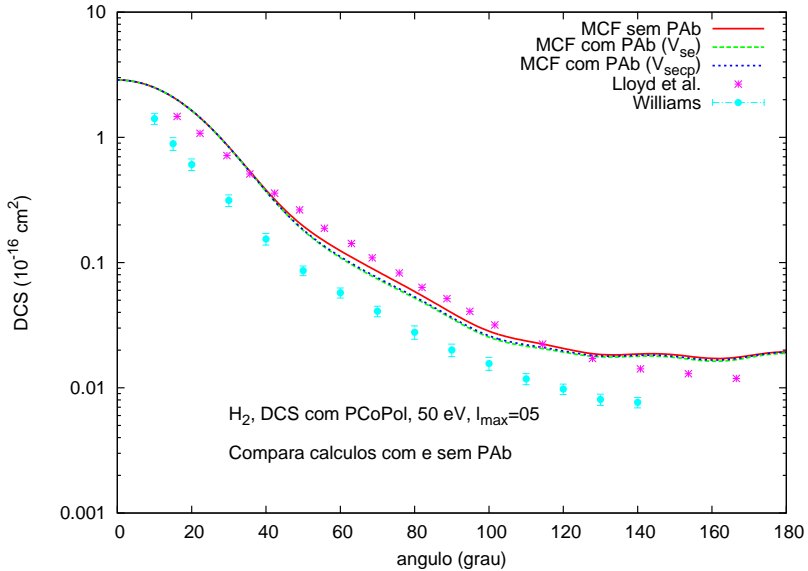


Figura 7:  $H_2$ , DCS para 50 eV,  $l_{max} = 05$ . Compara as DCS calculadas, pelo MCF, com e sem potencial de absorção. A matriz  $K_V$  é calculada na aproximação SECP. As duas curvas ‘com PAb’ consideram o potencial óptico nas aproximações  $V_{se}$  e  $V_{secp}$ . Comparações foram feitas com os dados experimentais de Lloyd et al. (1974) e Williams (1975).



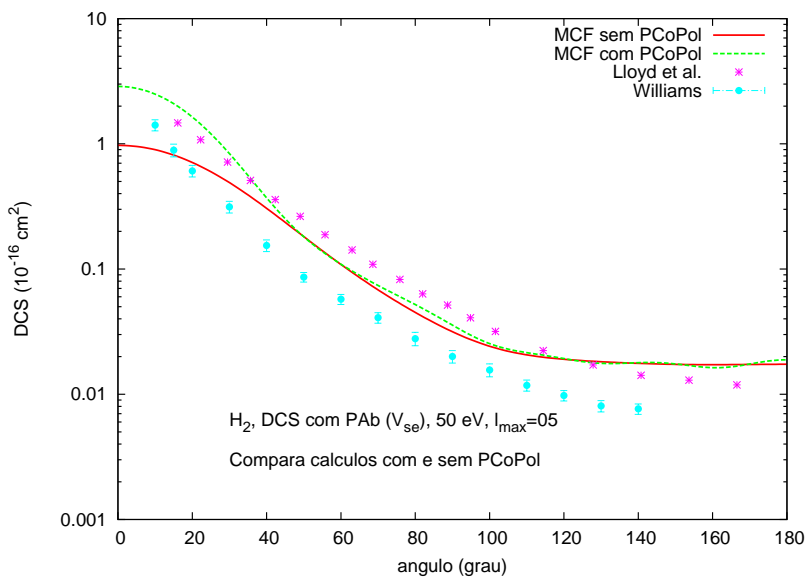


Figura 8:  $\text{H}_2$ , DCS para 50 eV,  $l_{max} = 05$ . Compara as DCS com PAb (aproximação  $V_{se}$ ) obtidas para cálculos da matriz  $K_v$  nas aproximações SE e SECP. Os resultados experimentais são de Lloyd et al. (1974) e Williams (1975).

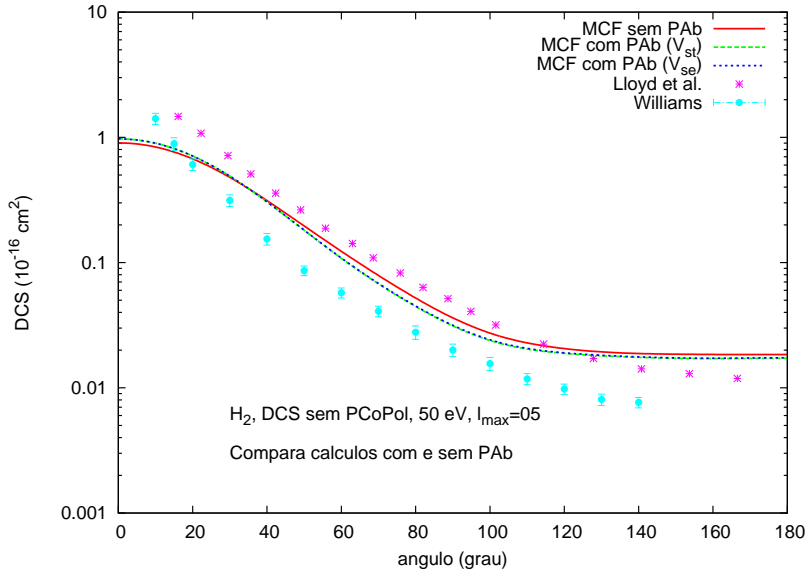


Figura 9:  $H_2$ , DCS para 50 eV,  $l_{max} = 05$ . Compara as DCS calculadas, pelo MCF, com e sem potencial de absorção. A matriz  $K_V$  é calculada na aproximação SE. As duas curvas ‘com PAb’ correspondem à parte real de  $V_{opt}$  nas aproximações  $V_{st}$  e  $V_{se}$ . Comparações foram feitas com os dados experimentais de Lloyd et al. (1974) e Williams (1975).

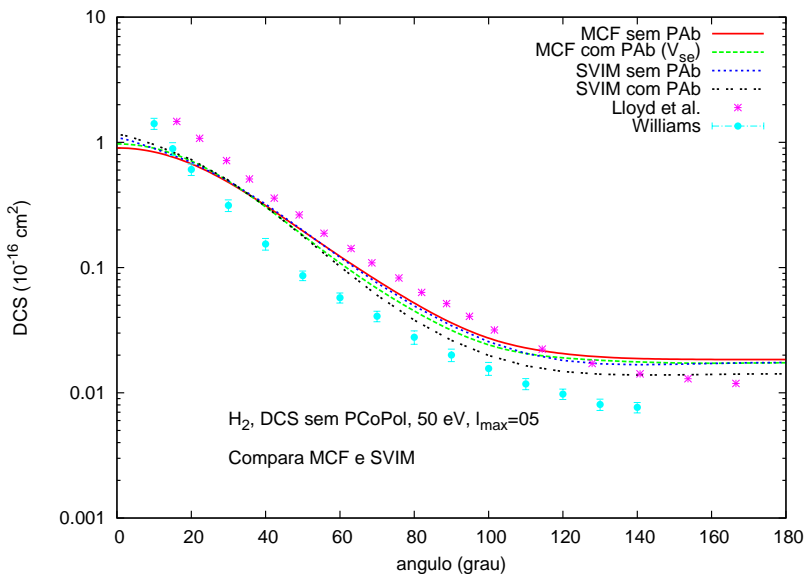


Figura 10:  $H_2$ , DCS para 50 eV,  $l_{max} = 05$ . Compara as DCS calculadas, pelo MCF e SVIM, com e sem potencial de absorção. A matriz  $K_v$  é calculada na aproximação SE. As duas curvas ‘com PAb’, correspondem ao cálculo de  $V_{opt}$  na aproximação  $V_{se}$ . Comparações foram feitas com os dados experimentais de Lloyd et al. (1974) e Williams (1975).

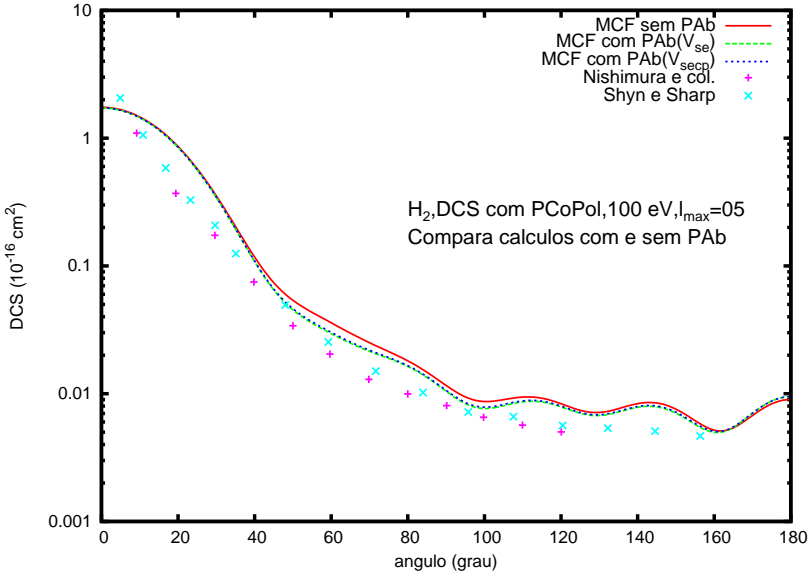


Figura 11:  $H_2$ , DCS para 100 eV,  $l_{max} = 05$ . Compara as DCS calculadas, pelo MCF, com e sem potencial de absorção. A matriz  $K_v$  foi obtida na aproximação SECP. As duas curvas ‘com PAb’, correspondem ao cálculo de  $V_{opt}$  nas aproximações  $V_{se}$  e  $V_{secp}$ . Os dados experimentais utilizados para comparação são de Nishimura, Danjo e Sugahara (1985 apud BRUNGER;BUCKMAN,2002) e Shyn e Sharp (1981).

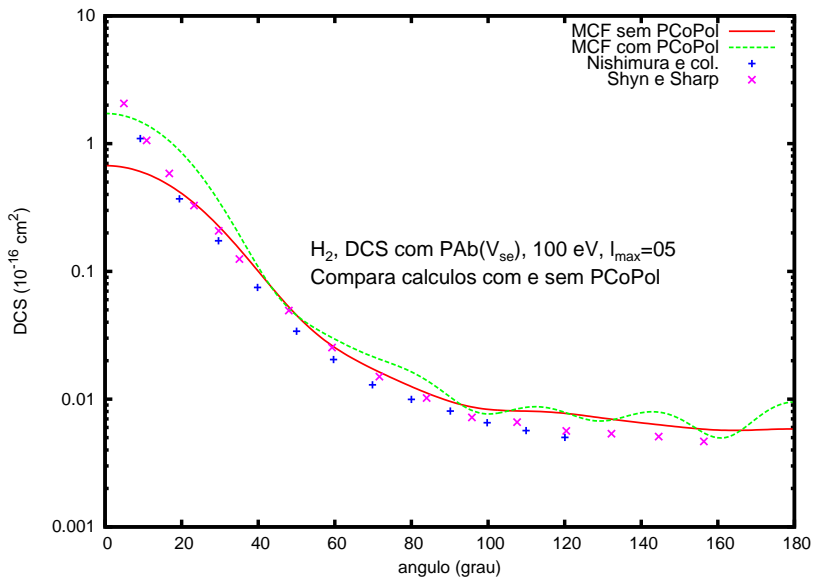


Figura 12:  $H_2$ , DCS para 100 eV,  $l_{max} = 05$ . Compara as DCS com PAb (aproximação  $V_{se}$ ) para o cálculo da matriz  $K_V$  nas aproximações SE e SECP. Comparações foram feitas com os dados experimentais de Nishimura, Danjo e Sugahara (1985 apud BRUNGER;BUCKMAN,2002) e Shyn e Sharp (1981).

## 6.2 ESPALHAMENTO ELÁSTICO DE ELÉTRONS PELA MOLÉCULA DE ÁGUA, $e - H_2O$

O estudo teórico do espalhamento  $e - H_2O$  já produziu muitos resultados, através de diversos métodos. Alguns dos métodos já utilizados são citados nas referências (MACHADO et al., 1995), (GIANTURCO et al., 1998) e (MACHADO et al., 2005). A seguir, descrevemos brevemente os procedimentos utilizados na obtenção dos resultados de Jain (1988) e Machado et al. (2005) para o espalhamento elástico  $e - H_2O$ . São esses resultados que utilizamos como base para comparações.

Jain (1988) utiliza um potencial óptico livre de parâmetros empíricos, em um esquema de decomposição em ondas parciais. A partir dessa decomposição, a matriz  $S(E)$  é determinada como uma função de *phaseshifts* complexas. As expressões para as seções de choque do problema são derivadas em termos de  $S(E)$ . Para moléculas poliatômicas, Jain utiliza um método 'híbrido', em que a seção de choque total é definida como a soma das seções de choque para as interações esférica e não esférica, calculadas separadamente. Os termos do potencial óptico são obtidos da seguinte forma: o potencial estático é obtido a partir da função de onda do alvo, calculada pelo método de Hartree-Fock; o potencial de troca é um potencial modelo baseado no gás de elétrons livres; o potencial de polarização tem a forma proposta por Buckingham (BUKINGHAM, 1937) (JOACHAIN, 1975b), para energias altas e intermediárias, e a forma proposta por Padial e Norcross (1984), potencial de correlação-polarização, para energias abaixo de 100 eV; o potencial de absorção é calculado através do modelo quasifree (STASZEWSKA et al., 1983), sem parâmetros empíricos, discutido na Seção 3, calculado com uma densidade de carga polarizada aproximada.

As seções de choque diferenciais de Machado et al. (MACHADO et al., 2005) mostradas em alguns gráficos a seguir, são calculadas com resolução rotacional, através do Método Variacional Iterativo de Schwinger (LUCCHESSE; MCKOY, 1980) combinado com o Método de Ondas Distorcidas. Esses autores também utilizam um potencial óptico no qual: o potencial estático-troca é obtido de forma exata, a partir da função de onda do alvo, que é do tipo Hartree-Fock; o potencial de correlação-polarização é o potencial de Padial e Norcross (1984) convenientemente combinado a uma forma assintótica do potencial de polarização, para descrever a interação de longo alcance; o potencial de absorção é calculado com o modelo quasifree de Staszewska et al. (1983), em sua terceira versão, descrita na Seção 3.2.2, modificada por Jain e Baluja (1992).

### 6.2.1 $e - H_2O$ , Desenvolvimento e Resultados

A geometria de equilíbrio da molécula  $H_2O$  foi utilizada na forma mostrada na tabela 3 (VARELLA et al., 1999).

Tabela 3: Geometria de equilíbrio para a molécula de água

centro atômico	$x(a_0)$	$y(a_0)$	$z(a_0)$
O	0,000000	0,000000	0,000000
H1	1,431000	0,000000	1,108000
H2	-1,431000	0,000000	1,108000

Para a molécula  $H_2O$ , foram utilizados, em nosso cálculo, os seguintes dados: potencial de ionização,  $I = 0,46348 \text{ ha}$  (MACHADO et al., 2005), energia média de excitação  $\Delta = 0,40424 \text{ ha}$  (JAIN; BALUJA, 1992), polarizabilidade de dipolo,  $\alpha_0 = 11,0 \text{ ua}$  (JAIN, 1988) e momento de dipolo  $p = 0,724$  unidades atômicas de momento de dipolo, que corresponde ao valor experimental de Danjo e Nishimura (DANJO; NISHIMURA, 1985).

Os cálculos de espalhamento  $e - H_2O$  foram realizados para as seguintes energias: 2 eV, 4 eV, 10 eV, 100 eV, 200 eV e 500 eV.

As bases utilizadas para o Oxigênio e o Hidrogênio são de Dunning (DUNNING Jr, 1970), acrescidas de funções (PESSOA, 2009). Elas são descritas, respectivamente, nas tabelas 4 e 5.

A Figura 13 mostra os potenciais estático, de troca local e correlação-polarização utilizados neste trabalho.

A Figura 14 mostra o potencial de absorção obtido em nosso cálculo, para energia de 100 eV. As aproximações utilizadas no cálculo da parte real do potencial óptico foram  $V_{st}$ ,  $V_{se}$  e  $V_{secp}$ . Nessa figura percebe-se que os potenciais de troca e de correlação - polarização tornam o potencial de absorção menos profundo, em relação ao calculado apenas com o potencial estático.

O potencial de absorção para a molécula  $H_2O$  obtido em nosso cálculo, para 100 eV (Figura 14), aproxima-se em forma e localização, do obtido por Jain (1988). Nesse caso, nosso potencial atinge valores maiores que os desse autor. Em nosso gráfico, a curva que mais se aproxima da obtida por esse autor é a correspondente à aproximação  $V_{secp}$ , que é a mesma utilizada por ele. Uma origem da diferença entre nosso resultado e o de Jain está, certamente, nas diferenças entre os potenciais que constituem a parte real do potencial óptico. Essas diferenças podem ser observadas na Figura 13.

Jain comenta, a partir de seus resultados para o potencial de absorção, que é possível perceber que os efeitos de absorção ocorrem ‘em sua maior parte próximo à superfície da respectiva molécula’ (JAIN, 1988, p.913). Uma

Tabela 4: Base de funções gaussianas cartesianas para o Oxigênio

Tipo de Função	Expoente	Coefficiente
s	7816,54	1,000000
	1175,82	1,000000
	273,188	1,000000
	81,169	1,000000
	27,183	1,000000
	9,532	1,000000
	3,414	1,000000
	0,9398	1,000000
	0,2846	1,000000
	0,095	1,000000
0,0316	1,000000	
p	35,18	1,000000
	7,904	1,000000
	2,305	1,000000
	0,7171	1,000000
	0,2137	1,000000
	0,0737	1,000000
	0,0254	1,000000
	0,005	1,000000
d	2,000	1,000000
	0,850	1,000000
	0,3200	1,000000
	0,1280	1,000000
	0,0600	1,000000

análise conjunta dos gráficos  $PAb \times r$  (Figura 14) e das dimensões consideradas para a molécula  $H_2O$  (ver tabela 3), mostra que o potencial de absorção calculado para 100 eV concentra-se na região onde, qualitativamente, podemos dizer que está localizada a periferia da nuvem eletrônica.

Na verificação desse aspecto, podemos voltar à Seção 6.1.1, e analisar a localização dos potenciais de absorção obtidos neste trabalho e por Jain e Baluja (1992) para a molécula de  $H_2$  (Figuras 1 e 2). A partir da tabela 1, podemos considerar, para essa molécula, um ‘raio mínimo’ aproximado, de  $0,701a_0$ . Vemos, então, que os máximos obtidos por Jain e Baluja (ibid.) estão localizados mais próximo desse valor. Além disso, ainda nas Figuras 1 e 2, é possível ver que, com o aumento de energia, o máximo de PAb se desloca para o centro, nos gráficos de Jain e Baluja, enquanto permanece



Tabela 5: Base de funções gaussianas cartesianas para o Hidrogênio

Tipo de Função	Expoente	Coeficiente
s	13,361	1,000000
	2,013	1,000000
	0,4538	1,000000
	0,1233	1,000000
	0,050	1,000000
p	5,329	1,000000
	0,899	1,000000
	0,200	1,000000
	0,010	1,000000
d	0,750	1,000000

quase inalterado nos nossos.

Nas três aproximações que utilizamos, no cálculo de PAb, aparece uma pequena região com valores positivos, que pode ser vista na Figura 14. Isso foi observado também nos potenciais calculados para a molécula de  $H_2$ .

Os potenciais de absorção calculados neste trabalho originaram DCS com valores menores que as DCS sem absorção, como esperado. Isso pode ser observado nas Figuras 20, 21 e 22. Particularmente, para a energia de 100 eV, obtivemos uma ótima concordância com os resultados experimentais.

A sequência de Figuras 15 a 22 mostra as DCS obtidas para o espalhamento elástico  $e - H_2O$ . As DCS obtidas para a energia de 4 eV correspondem a matrizes  $K_v$  não convergidas.

Assim como no estudo do espalhamento  $e - H_2$ , no caso  $e - H_2O$  também percebemos que as diferentes aproximações utilizadas no cálculo do potencial de absorção não causam diferenças consideráveis nas DCS. Por isso, os gráficos de DCS para as energias 100 eV, 200 eV e 500 eV só incluíram os resultados para o caso em que PAb é calculado na aproximação estático-troca.

No espalhamento  $e - H_2O$ , observamos que, para energias  $\geq 100$  eV o potencial de absorção diminui os valores da DCS (Figuras 20 a 22). Esse comportamento representa uma melhoria considerável na descrição do espalhamento para 100 eV (Figura 20). Na energia de 200 eV (Figura 21), vemos que as DCS com e sem absorção estão bem próximas, até  $\approx 70^\circ$ , dos dados experimentais de Katase et al. (KATASE et al., 1986) e dos resultados teóricos de Machado et al. (2005). Para ângulos maiores, distanciam-se dessas curvas. Para a energia de 500 eV (Figura 22), a descrição que obtivemos é muito boa, a não ser pelas oscilações, que correspondem a um compor-

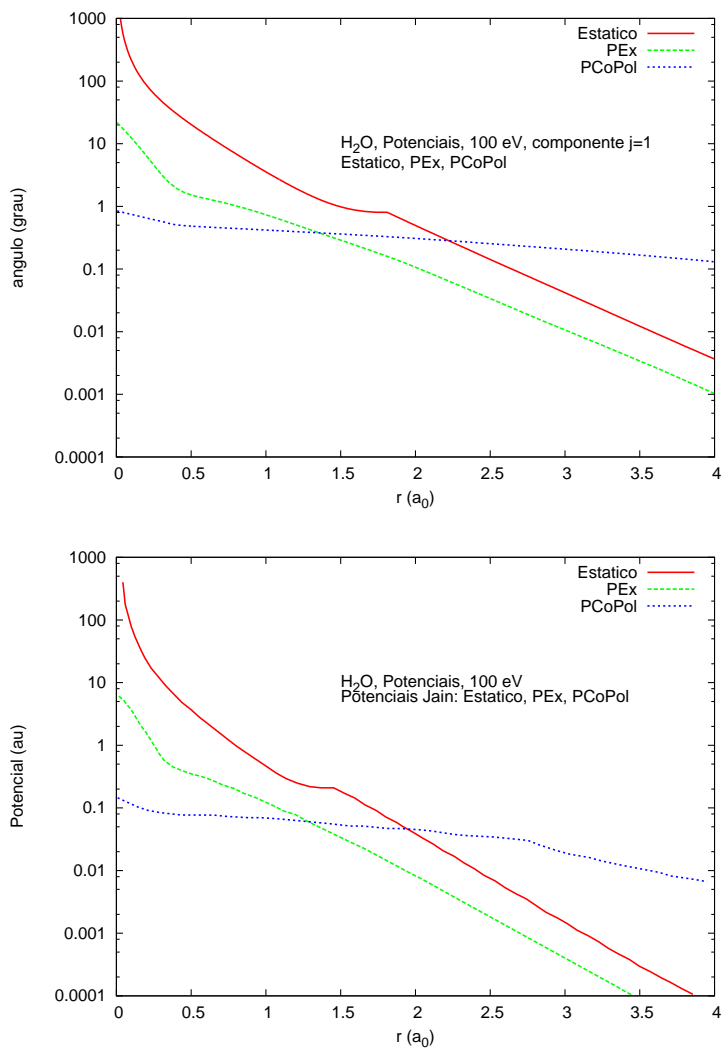


Figura 13:  $H_2O$ , Componentes  $l = 0, m = 0$  dos potenciais estático, troca local (100 eV) e correlação-polarização, utilizados neste trabalho, comparadas aos mesmos potenciais, calculados por Jain (1988). Todos os potenciais estão multiplicados por  $(-1)$ .

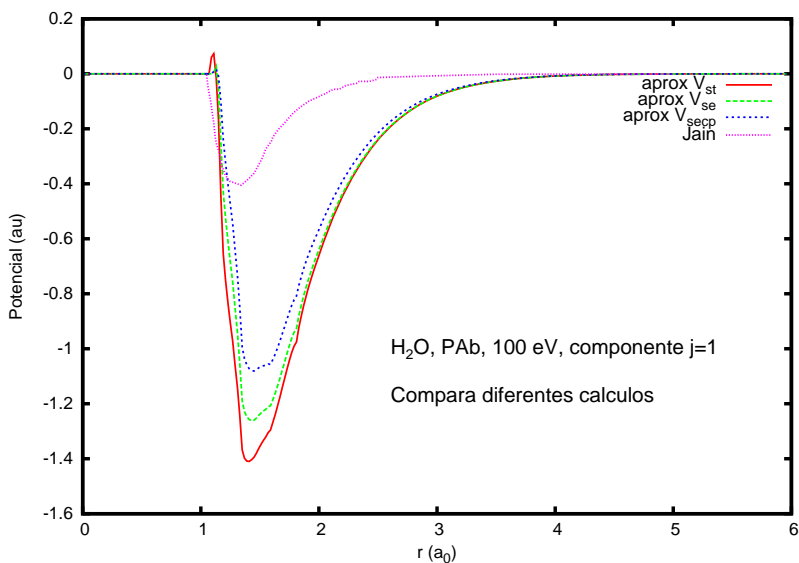


Figura 14:  $H_2O$ , 100 eV, Componente  $j = 0$  do potencial de absorção, calculado neste trabalho. As aproximações utilizadas para a parte real de  $V_{opt}$  foram  $V_{st}$ ,  $V_{se}$  e  $V_{secp}$ . Nossos resultados são comparados com o obtido por Jain (1988).

tamento não físico, e poderiam ser eliminadas através de algum procedimento de interpolação.

Em 500 eV, as DCS com e sem absorção estão ambas muito próximas dos dados usados como referência. Assim, não conseguimos avaliar se a diferença entre elas corresponde ao efeito global dos processos inelásticos.

Para as energias de 2 eV e 4 eV do espalhamento  $e - H_2O$  (Figuras 15 a 18), realizamos uma comparação das DCS com e sem correlação- polarização. Percebe-se que esse potencial não afetou as regiões de baixos ângulos, o que, em princípio, era esperado, devido à predominância do potencial de dipolo (RESCIGNO et al., 1992). Em 2 eV (Figuras 15 e 16), as duas curvas ficaram bastante afastadas dos dados tomados como referência. Para 4 eV (Figuras 17 e 16), percebe-se nitidamente que a curva sem PCoPol se afasta dos dados de referência em uma pequena faixa do eixo dos ângulos, de valores intermediários. Nessa região, a curva com PCoPol se aproxima um pouco dos dados de referência.

Foi principalmente o estudo desses dois casos, espalhamento para as energias 2 eV e 4 eV, que nos levou a acreditar que uma revisão dos códigos do pacote 3D era necessária. Os pontos que mais chamaram a atenção foram o distanciamento das DCS calculadas para 2 eV e a não convergência da matriz  $K_v$ , para 4 eV.

Na energia de 10 eV, calculamos a DCS do espalhamento  $e - H_2O$  na aproximação estático-troca (Figura 19). O gráfico mostra uma boa concordância com os dados tomados como referência.

O erro nas medidas de Shyn e Cho (SHYN; CHO, 1987) é de aproximadamente 15 %/o. O erro nas medidas de Katase et al. (1986) é mostrado na forma de barras de erro, nas Figuras 20, 21 e 22.

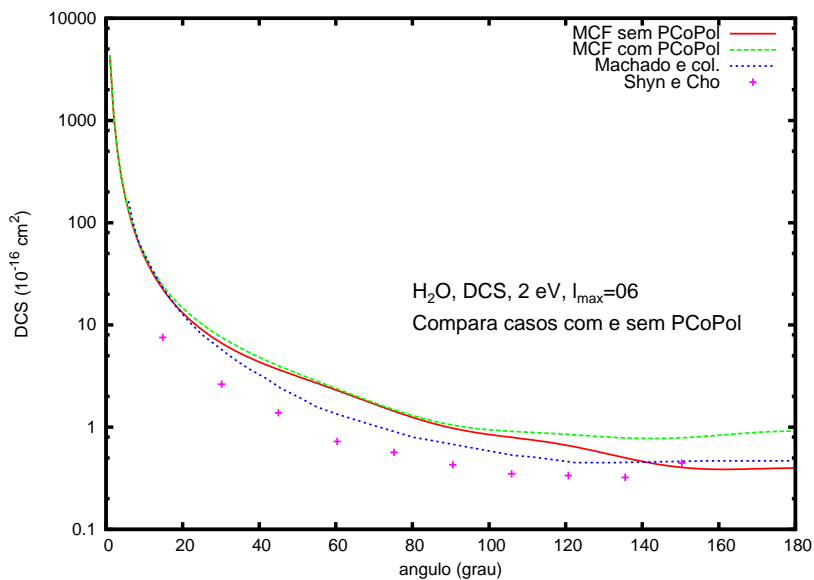


Figura 15:  $e - H_2O$ , DCS para 2 eV,  $l_{max} = 06$ . A matriz  $K_V$  foi calculada nas aproximações SE e SECP. Não foi incluído o potencial de absorção. Comparações foram realizadas, com resultados de Machado et al. (2005) e dados experimentais de Shyn e Cho (1987).

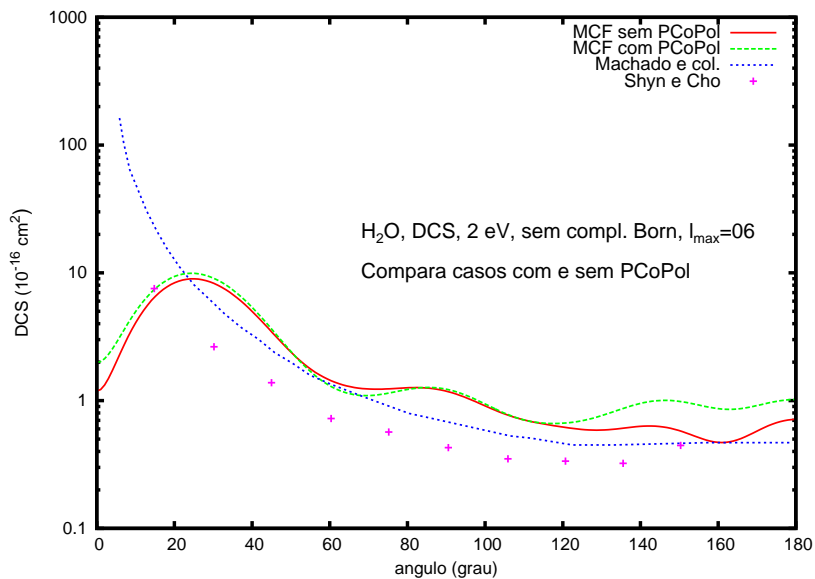


Figura 16:  $e - H_2O$ , DCS para 2 eV,  $l_{max} = 06$ . A matriz  $K_V$  foi calculada nas aproximações SE e SECP. Não foi incluído o potencial de absorção. Comparações foram realizadas, com resultados de Machado et al. (2005) e dados experimentais de Shyn e Cho (1987).

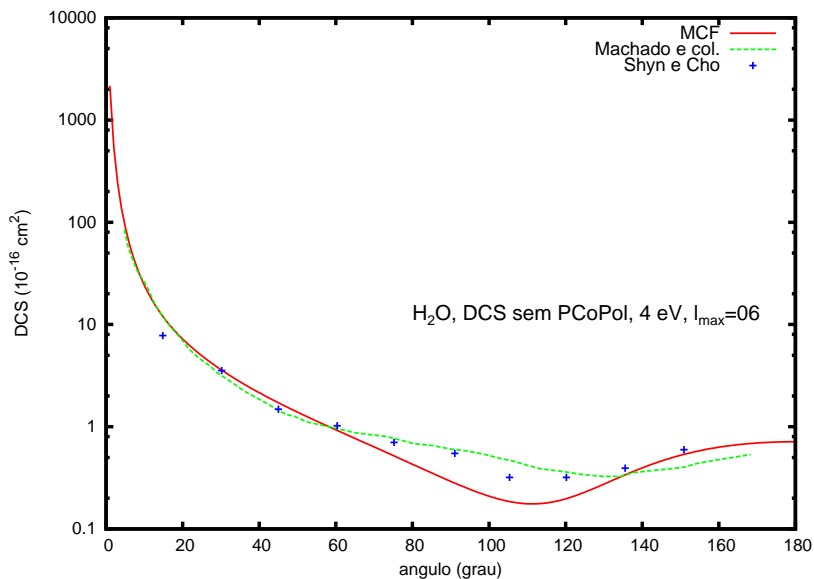


Figura 17:  $e - H_2O$ , DCS para 4 eV,  $l_{max} = 06$ . Os cálculos do MCF foram realizados na aproximação estático-troca. Não foram incluídos os potenciais de correlação- polarização e de absorção. Comparações foram realizadas, com resultados de Machado et al. (2005) e dados experimentais de Shyn e Cho (1987).

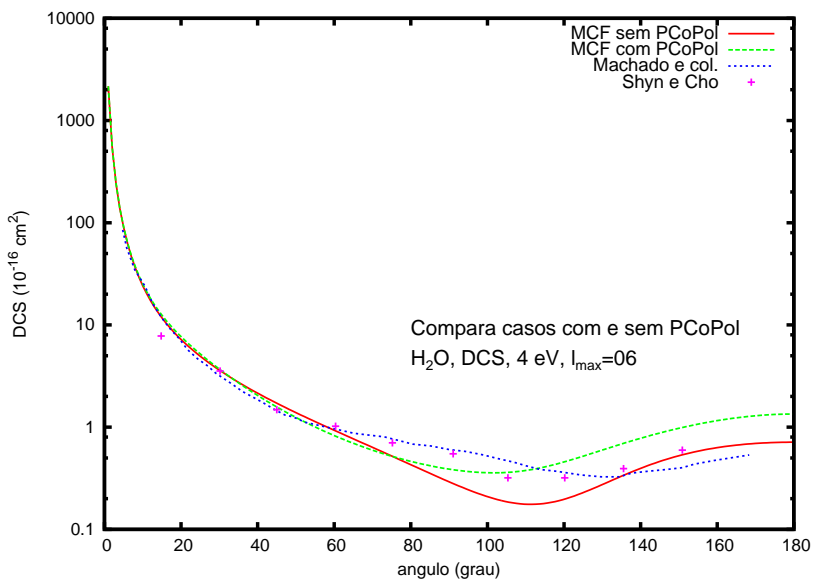


Figura 18:  $e - H_2O$ , DCS para 4 eV,  $l_{max} = 06$ . Compara os cálculos da matriz  $K_V$  para as aproximações SE e SECP. Não foi incluído o potencial de absorção. Comparações foram realizadas, com resultados de Machado et al. (2005) e dados experimentais de Shyn e Cho (1987).



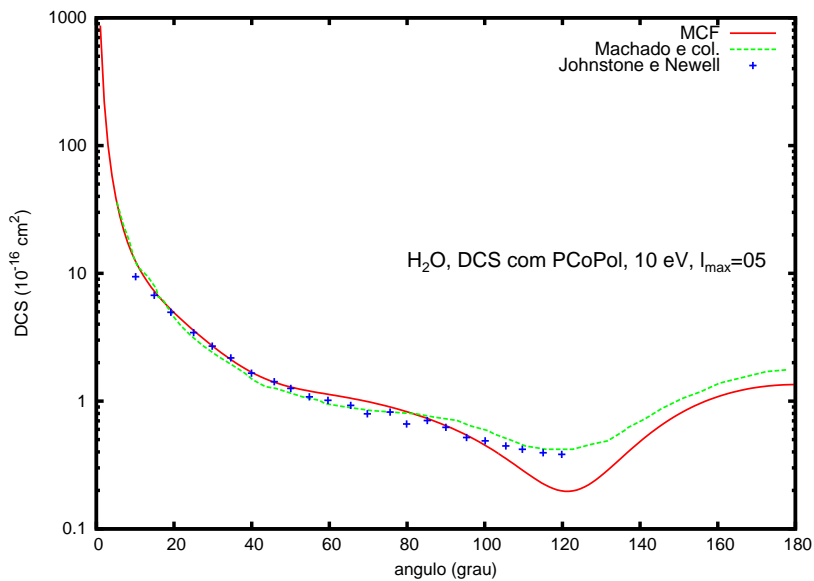


Figura 19:  $e - H_2O$ , DCS para 10 eV,  $l_{max} = 05$ . Cálculos do MCF para a aproximação SECP. Não foi incluído o potencial de absorção. Comparações foram realizadas, com resultados de Machado et al. (2005) e dados experimentais de Johnstone e Newell (JOHNSTONE; NEWELL, 1991).

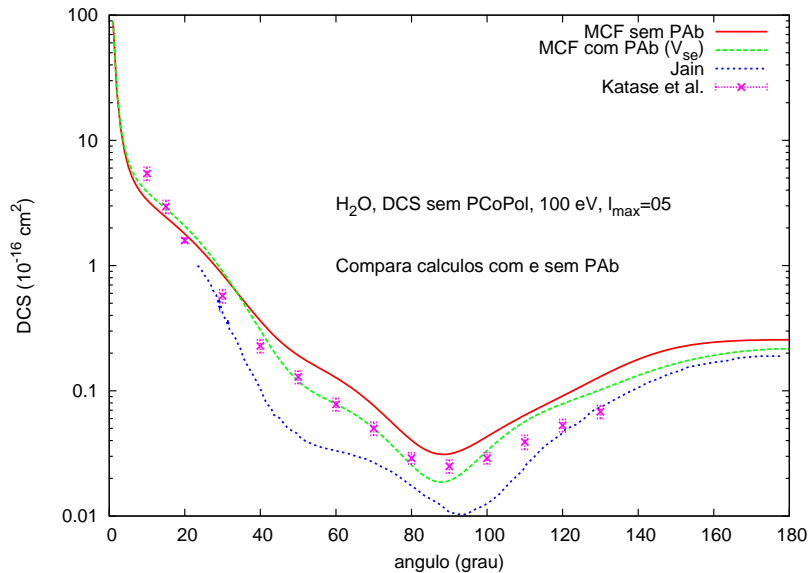


Figura 20:  $e - H_2O$ , DCS para 100 eV,  $l_{max} = 05$ . Compara os cálculos do MCF, com e sem absorção. A matriz  $K_v$  foi calculada na aproximação SE. O potencial de absorção foi calculado na aproximação  $V_{se}$ , para a parte real de  $V_{opt}$ . Comparações foram realizadas, com resultados de Jain (1988) e dados experimentais de Katase et al. (1986)

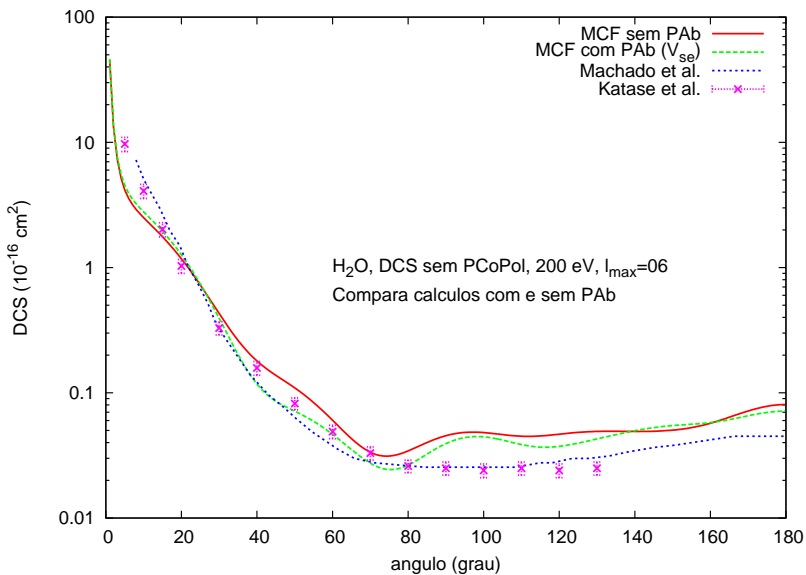


Figura 21:  $e - H_2O$ , DCS para 200 eV,  $l_{max} = 06$ . Compara os cálculos do MCF, com e sem absorção. A matriz  $K_V$  foi calculada na aproximação SE. O potencial de absorção foi calculado na aproximação  $V_{se}$ , para a parte real de  $V_{opt}$ . Comparações foram realizadas, com resultados de Machado et al. (2005) e dados experimentais de Katase et al. (1986)

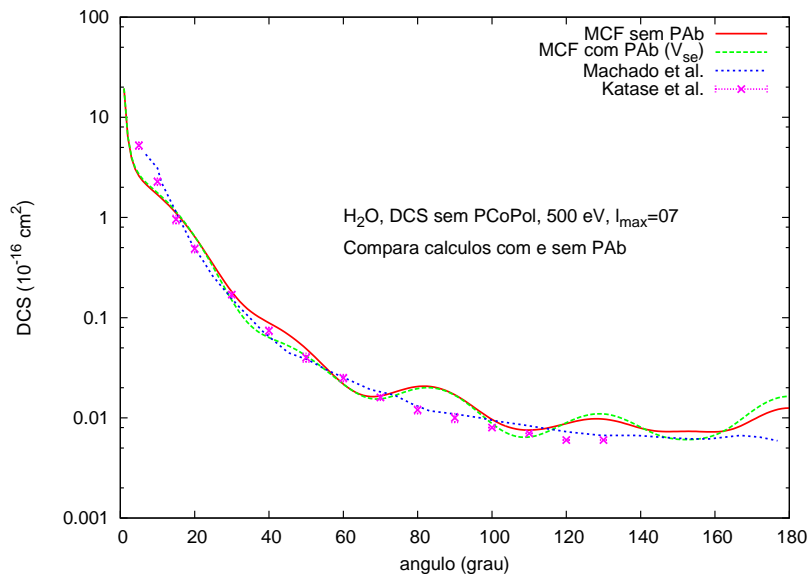


Figura 22:  $e - H_2O$ , DCS para 500 eV,  $l_{max} = 07$ . Compara os cálculos do MCF, com e sem absorção. A matriz  $K_v$  foi calculada na aproximação SE. O potencial de absorção foi calculado na aproximação  $V_{se}$ , para a parte real de  $V_{opt}$ . Comparações foram realizadas, com resultados de Machado et al. (2005) e dados experimentais de Katase et al. (1986)

### 6.3 ESPALHAMENTO ELÁSTICO DE ELÉTRONS PELA MOLÉCULA DE ÁCIDO FÓRMICO, $e - HCOOH$

A molécula  $HCOOH$ , ácido fórmico, tem sido citada, na literatura, como um dos ácidos orgânicos mais simples (PESSOA, 2009) (GIANTURCO; LUCCHESI, 2004) (TREVISAN; OREL; RESCIGNO, 2006) (BETTEGA, 2006). Por sua relativa simplicidade, tem sido abordada como um estudo intermediário para que se chegue à compreensão e tratamento teórico de moléculas biológicas mais complexas, constituintes do DNA, como uracil, timina e adenina, dentre outras.

O estudo teórico e experimental das assim chamadas biomoléculas teve um crescimento expressivo na década de 2000, possibilitado pelos avanços dos recursos computacionais e tecnológicos, e motivado pelo grande interesse do meio científico pela compreensão da interação entre radiação e matéria viva. O marco dessa expansão da pesquisa é o trabalho de Boudaïffa e colaboradores (BOUDAÏFFA et al., 2000), no qual é mostrado que os elétrons secundários produzidos pela radiação ionizante causam danos substanciais às moléculas que compõem o DNA.

Možejko e Sanche (MOŽEJKO; SANCHE, 2003), em trabalho posterior, ressaltam a importância das seções de choque das interações entre as partículas rápidas primárias e secundárias e as moléculas alvo. Elas constituem dados de entrada para as modelagens de Monte Carlo que simulam os danos induzidos ao longo das trajetórias das partículas ionizantes. Mas, segundo Sanche (SANCHE, 2005), há uma grande lacuna entre nossa compreensão dos eventos primários, associados à radiação incidente, e o que sabemos a respeito dos eventos químicos mais lentos, responsáveis pelos produtos da radiação incidente. Assim, não se tem uma relação bem definida entre dose absorvida e efeitos biológicos. Segundo esse autor, para cobrir essa lacuna, é crucial entender os processos induzidos pelos elétrons secundários, sobretudo os que têm energia inferior a, aproximadamente, 30 eV.

Atualmente, inúmeros pesquisadores dedicam-se ao estudo da interação entre elétrons e biomoléculas, muitos deles iniciando seu trabalho pela molécula de ácido fórmico. Sendo assim, muitos resultados desse estudo já são bem conhecidos, o que torna a molécula  $HCOOH$  adequada aos propósitos deste trabalho.

Gianturco e Lucchese (2004) descrevem o espalhamento  $e - HCOOH$  através de um potencial modelo local, denominado *static model exchange correlation potential* ( $V_{SMXC}$ ). Os autores consideram-no computacionalmente atraente, e adequado para o tratamento do espalhamento a baixas energias. É interessante a ressalva desses autores quanto à aplicabilidade dos estudos presentes na literatura científica, que abordam colisões únicas, em

fase gasosa: essas situações estão de acordo com os experimentos atualmente realizados, mas resta saber até que ponto os experimentos descrevem o meio biológico real.

Trevisan et al. (2006) estudam o espalhamento  $e - HCOOH$  através do Método Variacional de Kohn complexo, incluindo correlação e polarização, como resposta do alvo. O alvo é descrito por uma função obtida na aproximação de campo autoconsistente. Esses autores obtêm resultados bastante satisfatórios, para as seções de choque diferenciais do espalhamento elástico de elétrons entre 1 eV e 15 eV, como será visto na Subseção 6.3.1. Os resultados por eles obtidos são citados em comparação com os nossos e os de outros autores, também na Subseção 6.3.1.

Bettega (2006) obtêm as seções de choque diferenciais do espalhamento  $e - HCOOH$  utilizando o Método de Schwinger Multicanal com pseudopotenciais, nas aproximações estático-troca e estático-troca com polarização. Os resultados obtidos por esse autor também são mostrados nas comparações realizadas na Subseção 6.3.1.

Nosso intuito, neste trabalho, não é um aprofundamento no estudo dos efeitos da incidência de elétrons em biomoléculas. Ao contrário, a molécula  $HCOOH$  é a mais complexa, dentre as que tratamos. Ela constitui, no momento, um teste para as adaptações realizadas, no MCF, para aperfeiçoar esse método, no tratamento de moléculas de qualquer simetria e, em princípio, de qualquer tamanho.

### 6.3.1 $HCOOH$ - Desenvolvimento e Resultados

A geometria utilizada para a molécula  $HCOOH$  é a mesma de Trevisan et al. (2006).

Tabela 6: Geometria de equilíbrio para o ácido fórmico

centro atômico	$x(a_0)$	$y(a_0)$	$z(a_0)$
C	0,000000	0,000000	0,000000
O	0,775100	0,000000	2,091570
O	1,428910	0,000000	-2,050200
H	-1,984090	0,000000	-0,504453
H	3,154391	0,000000	-1,558650

Na descrição do alvo, os orbitais moleculares foram calculados como combinações lineares de gaussianas cartesianas, a partir de orbitais atômicos. As bases utilizadas para os átomos de Oxigênio, Carbono e Hidrogênio são as elaboradas por Dunning Jr. (1970) e Dunning Jr. e Hay (DUNNING Jr;

HAY, 1977), acrescidas de funções (PESSOA, 2009), como descrito, respectivamente, nas tabelas 7, 8 e 9.

O alvo foi descrito com o programa GAMESS (SCHMIDT et al., 1993). A energia total obtida foi  $-188,823472 \text{ ua}$ .

No cálculo de potencial estático-troca e orbitais moleculares, a convergência dos orbitais moleculares foi obtida com  $l_{max} = 35$ , nas expansões em ondas parciais. O momento de dipolo obtido nesse cálculo foi  $0,68121 \text{ ua}$ . Cálculos semelhantes, como os de Trevisan et al. (2006) e Pessoa (2009) forneceram, respectivamente, os valores  $0,67754 \text{ ua}$  e  $0,678 \text{ ua}$ .

Nos cálculos dos potenciais de polarização-correlação e absorção, foram utilizados polarizabilidade  $\alpha_{00} = 22,5 \text{ ua}$  (VIZCAINO et al., 2006) e potencial de ionização  $I = 0,4163 \text{ ua}$  (VINODKUMAR et al., 2006). O momento de dipolo utilizado foi o valor experimental  $0,555 \text{ ua}$  (LIDE, 1998).

Nosso estudo abrange inúmeras energias para o elétron incidente. Apresentamos os resultados para as energias 1,8 eV, 5 eV, 10 eV, 15 eV, 30 eV e 50 eV, que consideramos representativos dos resultados gerais obtidos.

As comparações que realizamos, entre DCS com e sem potencial de absorção, mostraram que mesmo para a energia de 30 eV, o efeito de absorção é muito pequeno. Por essa razão, apenas para a energia 50 eV os gráficos DCS  $\times$  ângulo incluem essa comparação.

Tabela 7: Base de funções gaussianas cartesianas para o Oxigênio

Tipo de Função	Expoente	Coefficiente
s	7817,000000	0,001176
	1176,000000	0,008968
	273,200000	0,042868
	81,170000	0,143930
	27,180000	0,355630
	9,532000	0,461248
	3,414000	0,140206
	9,532000	-0,154153
	0,939800	1,056914
	0,284600	1,000000
p	35,180000	0,019580
	7,904000	0,124200
	2,305000	0,394714
	0,717100	0,627376
	0,213700	1,000000
d	1,700000	1,000000
	0,425000	1,000000

Tabela 8: Base de funções gaussianas cartesianas para o Carbono

Tipo de Função	Expoente	Coefficiente
s	9471,000000	0,000776
	1398,000000	0,006218
	307,500000	0,033575
	84,540000	0,134278
	26,910000	0,393668
	9,409000	0,544169
	9,409000	0,248075
	3,500000	0,782844
	1,068000	1,000000
	0,400200	1,000000
	0,135100	1,000000
	0,065700	1,000000
0,017100	1,000000	
p	25,370000	0,016295
	5,766000	0,102098
	1,787000	0,340228
	0,657700	0,668210
	0,248000	1,000000
	0,091060	1,000000
	0,037110	1,000000
d	1,331100	1,000000
	0,357100	1,000000

### 6.3.1.1 Potencial de Absorção para a molécula $HCOOH$

Seguindo os mesmos procedimentos anteriores, calculamos o potencial de absorção, utilizando quatro aproximações para a parte real do potencial óptico: potencial estático ( $V_{st}$ ), potencial estático-troca ( $V_{se}$ ), potencial estático-correlação-polarização ( $V_{scp}$ ) e potencial estático-troca-correlação-polarização ( $V_{secp}$ ).

Houve muitas dificuldades, na inclusão do potencial de troca local, para a energia de 30 eV. Aparentemente, são problemas numéricos, em que (ainda) inexplicavelmente o potencial de troca local origina uma divergência no potencial de absorção. Além desse problema específico com o potencial de troca local, houve problemas também nos cálculos com ondas distorcidas, para a energia de 30 eV, em todas as formas que testamos para o potencial de



Tabela 9: Base de funções gaussianas cartesianas para o Hidrogênio

Tipo de Função	Expoente	Coefficiente
s	33,640000	0,025374
	5,058000	0,189684
	1,147000	0,852933
	0,321100	1,000000
	0,101300	1,000000
	0,031700	1,000000

absorção.

Os potenciais de absorção calculados para a molécula HCOOH (Figuras 25 e 27) têm inúmeras descontinuidades. É difícil localizar, com precisão, a origem destas. O mais provável é que a grade que representa o espaço geométrico da molécula não esteja suficientemente detalhada. Não esperamos, portanto, que esses potenciais reflitam, com fidelidade, o conjunto de efeitos inelásticos do espalhamento  $e - HCOOH$ .

Os valores numéricos do potencial de absorção são, em última instância, um resultado da competição entre os vários termos da parte real do potencial óptico. Por essa razão, realizamos um estudo comparativo dos potenciais estático, troca local e correlação-polarização entre si e destes com o potencial de absorção (Figuras 24, 26 e 27). Essas figuras mostram que há um padrão geral, nas relações entre esses potenciais, exceto no cálculo de PAb na aproximação  $V_{se}$ , para 30 eV. Nesse caso, percebe-se que o resultado não parece corresponder a uma realidade física e provavelmente se origina em um problema numérico. Excetuando-se esse caso, pode-se observar que os valores do potencial estático são, em todos os pontos, maiores que os outros potenciais. Além disso, na região em que o potencial de absorção é expressivo, ele tem a mesma ordem de grandeza dos potenciais de troca e de correlação-polarização.

Devido aos problemas encontrados, a DCS com absorção para energia incidente 30 eV não foi calculada. Como os valores de PAb são bem menores que os do potencial estático, para essa energia, decidimos deixar o estudo desse caso para trabalhos futuros.

Entretanto, para a energia de 50 eV, os potenciais de absorção calculados nas aproximações  $V_{st}$ ,  $V_{se}$  e  $V_{scp}$  levaram a seções de choque razoáveis, apesar das descontinuidades. Isso indica que outro problema está causando os erros observados para 30 eV.

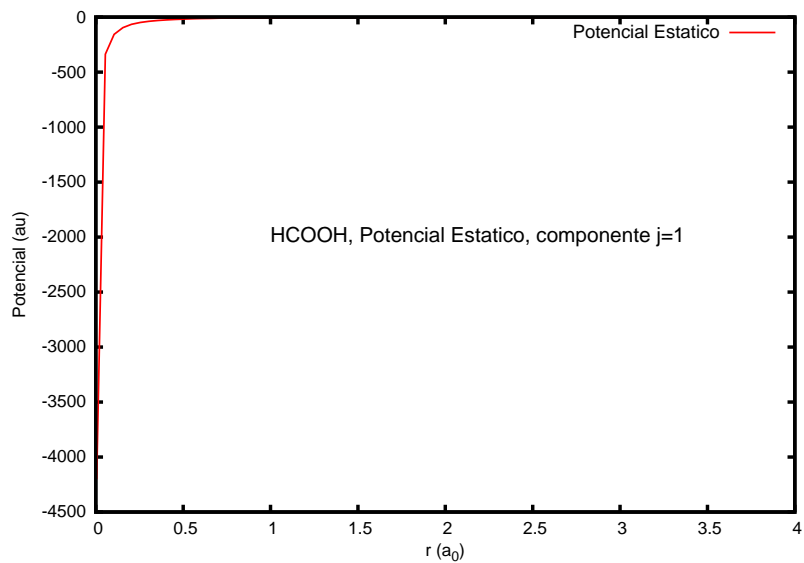


Figura 23: *HCOOH*, Potencial estático,  $l_{max} = 35$ .

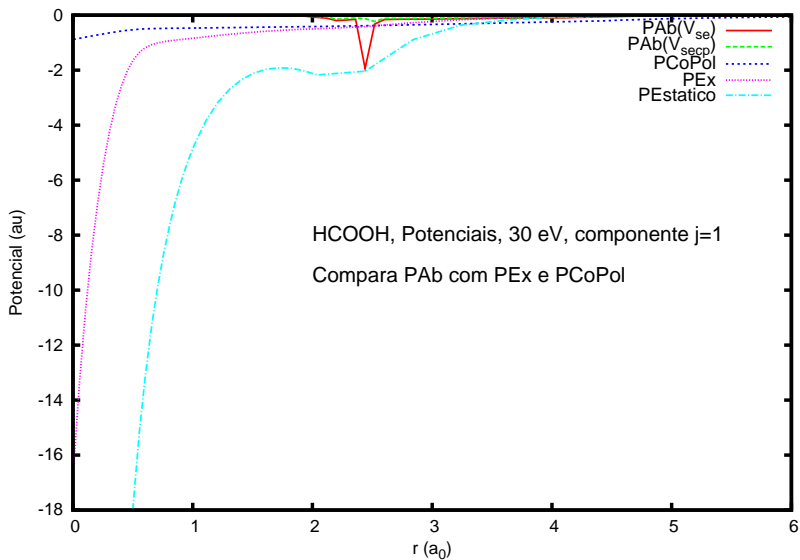


Figura 24: *HCOOH*, Potenciais estático, troca local (30 eV), correlação-polarização e absorção (30 eV),  $l_{max} = 35$ .

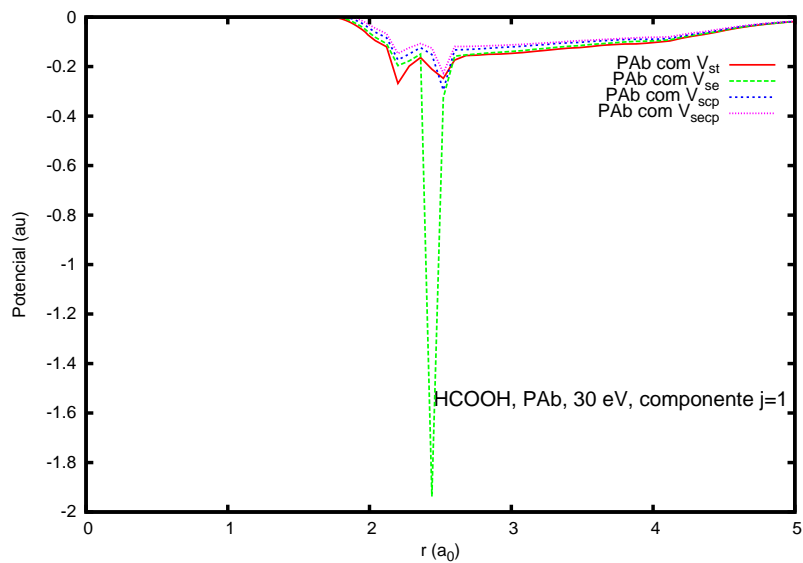


Figura 25: *HCOOH*, potencial de absorção, 30 eV,  $l_{max} = 35$ . As curvas correspondem a diferentes aproximações, na inclusão da parte real do potencial óptico:  $V_{st}$ ,  $V_{se}$ ,  $V_{scp}$  e  $V_{secp}$ .

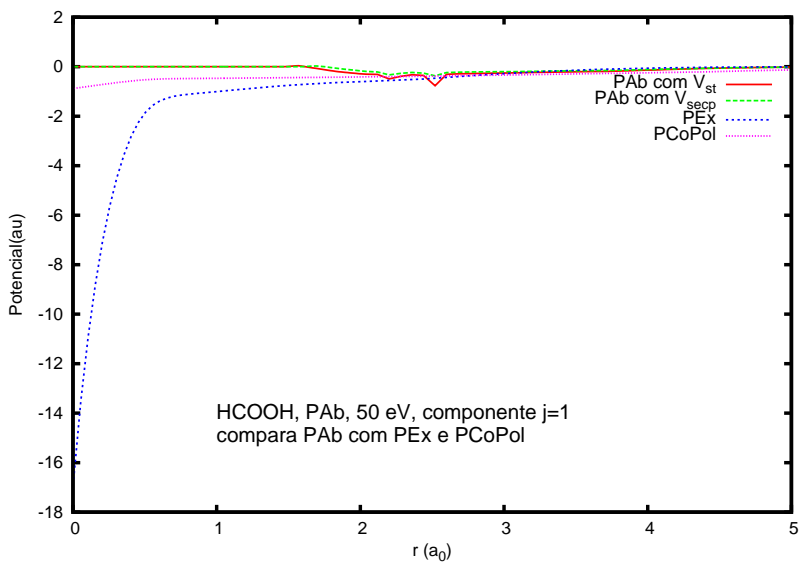


Figura 26: *HCOOH*, potencial de absorção para 50 eV (calculado nas aproximações  $V_{st}$  e  $V_{secp}$ ), comparado com os potenciais de troca local e polarização-correlação,  $l_{max} = 35$ .

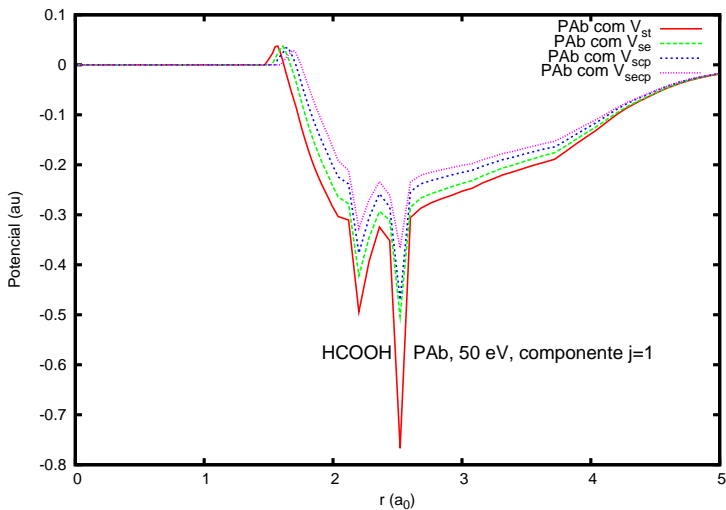
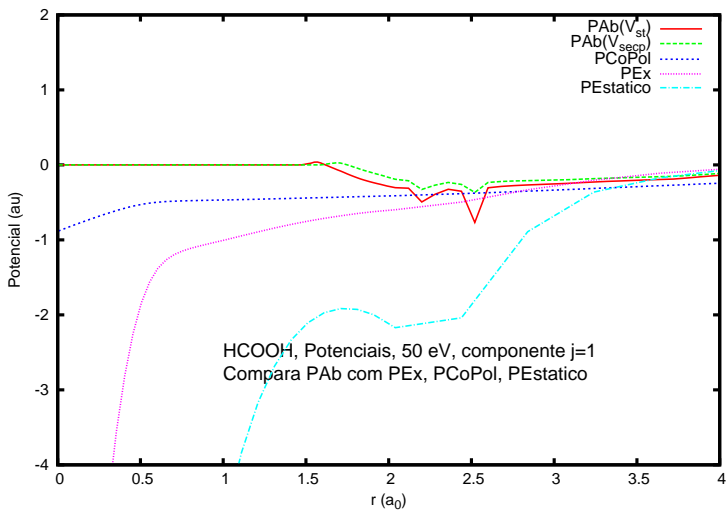


Figura 27: *HCOOH*. Comparação dos potenciais de troca local e polarização-correlação com o potencial de absorção para 50 eV, na região onde este último é mais expressivo.

### 6.3.1.2 DCS do espalhamento $e - \text{HCOOH}$

No estudo do espalhamento de elétrons pela molécula  $\text{HCOOH}$ , vemos irregularidades na região de baixos ângulos, nos gráficos para baixas energias (Figuras 28 a 30). Para 1,8 eV (Figuras 28 e 29), vemos uma depressão, quando a descrição do espalhamento inclui PCoPol, e uma grande descontinuidade, quando PCoPol não é incluído. Para 5 eV (Figura 30), há um ‘ombro’, no intervalo entre  $20^\circ$  e  $10^\circ$ . Alguns autores (BETTEGA, 2006) (KHAKOO et al., 2008) têm relatado esses mesmos padrões, no estudo de moléculas semelhantes, atribuindo-os a alguma característica do completamento com Born. Exceto pela presença dessas irregularidades a DCS sem PCoPol, para 1,8 eV, e com PCoPol para 5 eV, estão em excelente concordância com os dados experimentais.

Para 10 eV e 15 eV (Figuras 31 a 33), as curvas obtidas com o MCF, para as DCS do espalhamento  $e - \text{HCOOH}$ , estão em razoável concordância com os dados experimentais e teóricos utilizados como referência. Uma análise mais detalhada mostra que, para essas duas energias, a curva com PCoPol está em excelente concordância com os dados experimentais para ângulos no intervalo  $0^\circ - 50^\circ$ , enquanto a curva sem PCoPol descreve muito bem o intervalo  $50^\circ - 180^\circ$ .

Para essas energias, a convergência da matriz  $K_v$  foi verificada visualmente, no gráfico da DCS. Exceto por esse detalhe, não encontramos maiores problemas ao executar o programa mcf3d. O potencial de correlação-polarização tem efeitos significativos, em energias como 10 eV e 15 eV, em princípio. Isso reforçou o indicativo, presente já nos cálculos anteriores, de que uma revisão do cálculo de PCoPol seria aconselhável.

No espalhamento  $e - \text{HCOOH}$  a 30 eV, vemos que nosso cálculo para a DCS (Figura 34) não está de acordo com os resultados utilizados como referência, e também não reproduzem o perfil geral dos dados experimentais. Como já mencionamos, houve erros no cálculo da matriz  $K_v$ , que inviabilizaram o cálculo das DCS com absorção. A origem desses erros é, provavelmente, numérica.

Nas Figuras 35 a 37, vemos as DCS calculadas para o espalhamento  $e - \text{HCOOH}$ , para energia de 50 eV.

No caso em que a matriz  $K_v$  é calculada na aproximação SE, Figura 35, as curvas do MCF ficam próximas dos resultados experimentais apenas para ângulos muito baixos. Na região intermediária, ficam próximas dos resultados teóricos de Gianturco e Lucchese (2004). Na região de altos ângulos, afastam-se da tendência mostrada pelas curvas experimentais de Vizcaino e col. (2006) e teórica de Gianturco e Lucchese (2004). A curva correspondente à DCS com PAB calculado apenas com potencial estático, mostra valo-

res menores em relação à curva sem PAb, como esperado.

No cálculo das DCS com absorção, as aproximações  $V_{st}$ ,  $V_{se}$  e  $V_{scp}$  originaram curvas muito próximas entre si (embora nas tabelas seja possível perceber pequenas diferenças). Essas curvas ficam próximas dos resultados experimentais de Vizcaino e col. (2006) e teóricos de Gianturco e Lucchese (2004), na tendência geral mostrada por estes. Para esses três cálculos, as curvas também mostram valores menores em relação à curva sem PAb, como esperado. Já a curva da DCS mostra-se incoerente com o comportamento físico esperado, no caso em que o PAb é calculado na aproximação  $V_{scp}$ . Ou seja, para essa aproximação, obtêm-se valores maiores, quando o potencial de absorção é incluído. Ainda não conseguimos explicar esse resultado.

Para para 50 eV, quando a matriz  $K_V$  é calculada na aproximação SECP, voltamos a obter uma descrição satisfatória do espalhamento (Figura 37). A curva do MCF descreve o perfil geral da DCS experimental, embora seu mínimo esteja um pouco deslocado. Nesse cálculo, vemos a influência da correlação-polarização no aumento dos valores da DCS nas regiões de pequenos e grandes ângulos. Na curva da DCS com absorção, os valores foram um pouco reduzidos, em relação à curva sem absorção.



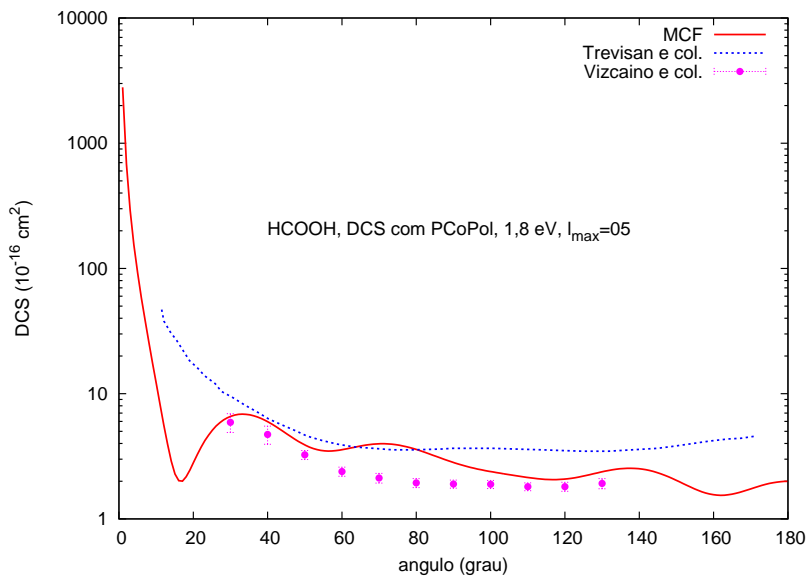


Figura 28: *HCOOH*, DCS para 1,8 eV, aproximação estático-troca com correlação-polarização,  $l_{max} = 05$ . Não foi incluído o potencial de absorção. Comparações com Trevisan et al. (2006) e Vizcaino et al. (2006)

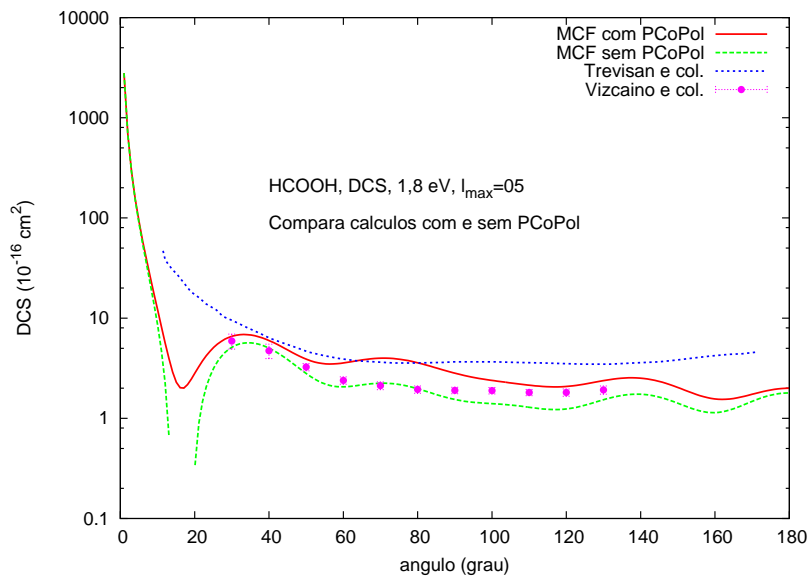


Figura 29: *HCOOH*, DCS para 1,8 eV, comparação entre as aproximações estático- troca e estático-troca com correlação-polarização,  $l_{max} = 05$ . Não foi incluído o potencial de absorção. Comparações com Trevisan et al. (2006) e Vizcaino et al. (2006)

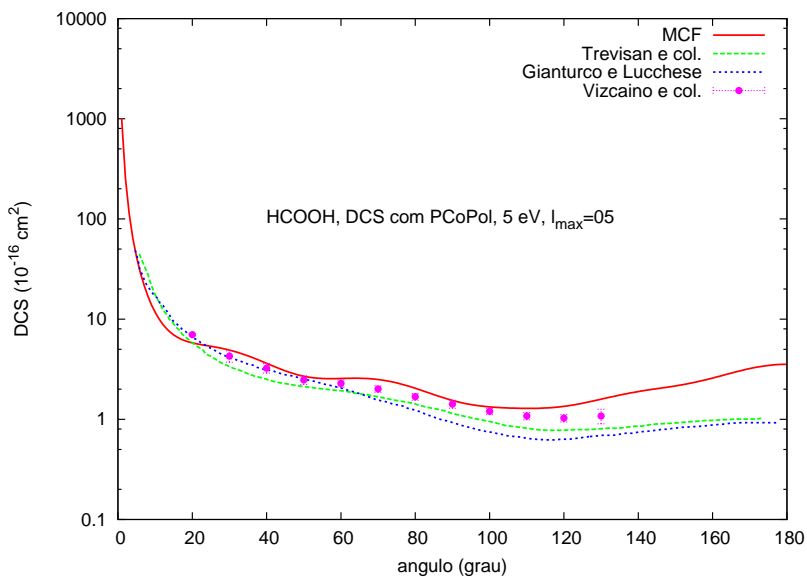


Figura 30:  $HCOOH$ , DCS para 5 eV, aproximação estático-troca com correlação-polarização,  $l_{max} = 05$ . Não foi incluído o potencial de absorção. Comparações com Treisan et al. (2006), Gianturco e Lucchese (2004) e Vizcaino et al. (2006)

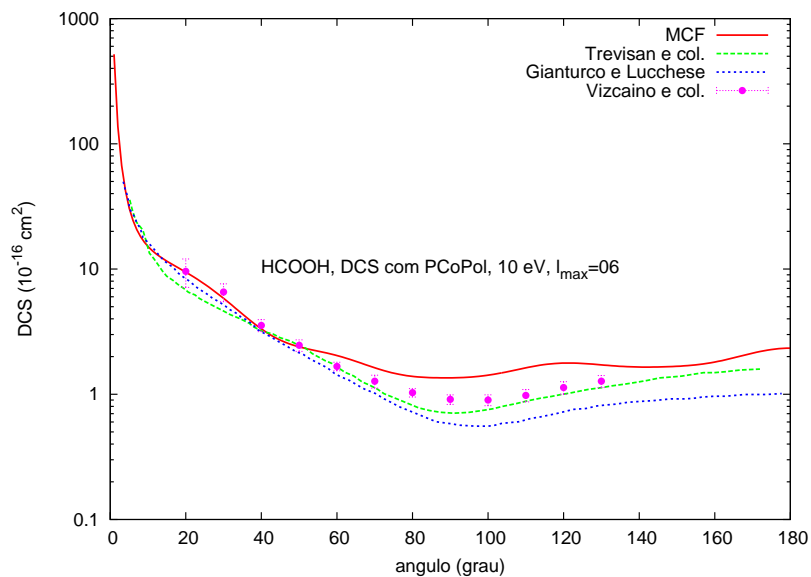


Figura 31:  $HCOOH$ , DCS para 10 eV, aproximação estático-troca com correlação-polarização,  $l_{max} = 06$ . Não foi incluído o potencial de absorção. Comparações com Trevisan et al. (2006), Gianturco e Lucchese (2004) e Vizcaino et al. (2006)

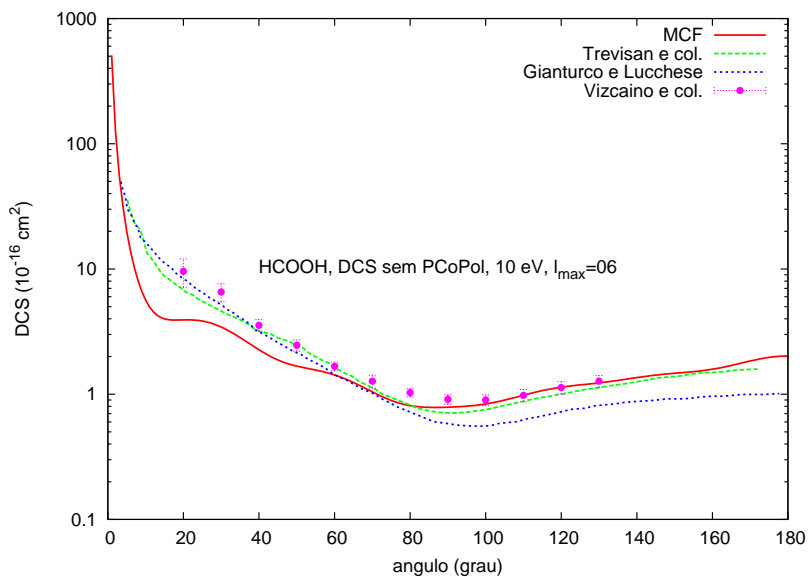


Figura 32: *HCOOH*, DCS para 10 eV, aproximação estático-troca,  $l_{\max} = 06$ . Não foi incluído o potencial de absorção. Comparações com Trevisan et al. (2006), Gianturco e Lucchese (2004) e Vizcaino et al. (2006)

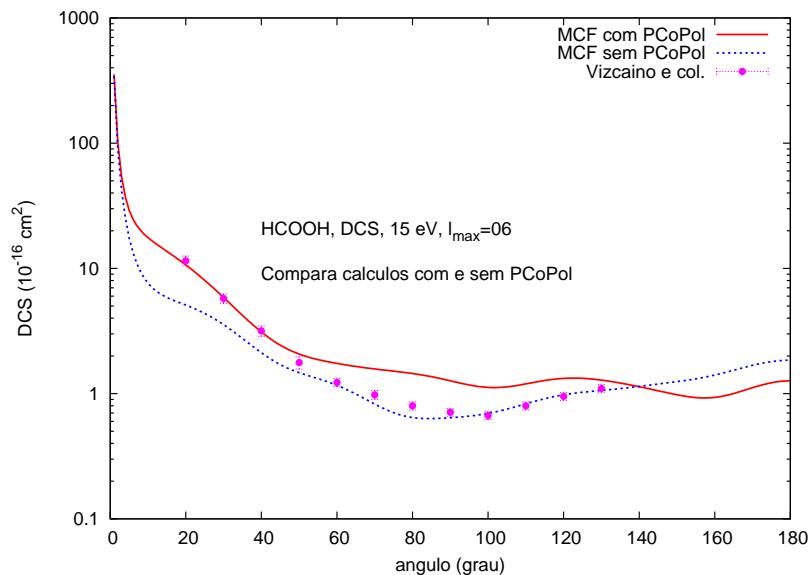


Figura 33: *HCOOH*, DCS para 15 eV, aproximação estático-troca comparada com aproximação estático-troca com correlação-polarização,  $l_{\text{max}} = 06$ .

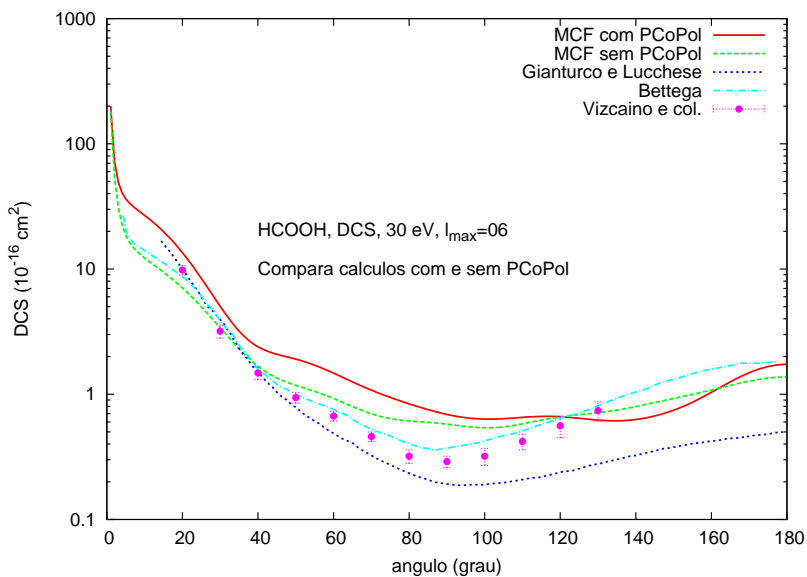


Figura 34: *HCOOH*, DCS para 30 eV, aproximação estático-troca comparada com aproximação estático-troca com correlação-polarização,  $l_{max} = 06$ . Comparações com Gianturco e Lucchese (2004), Bettega (2006) e Vizcaino et al. (2006)

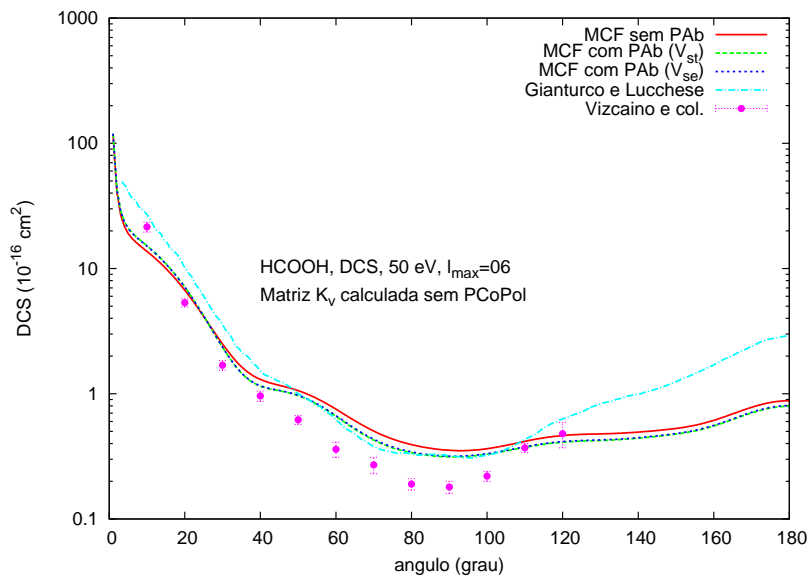


Figura 35: *HCOOH*, DCS para 50 eV. A DCS sem PAb corresponde à aproximação estático-troca (matriz  $K_v$  calculada na aproximação SE),  $l_{\max} = 06$ . As DCS com PAb correspondem ao cálculo do potencial de absorção considerando o potencial óptico em duas diferentes aproximações:  $V_{st}$  e  $V_{se}$ .



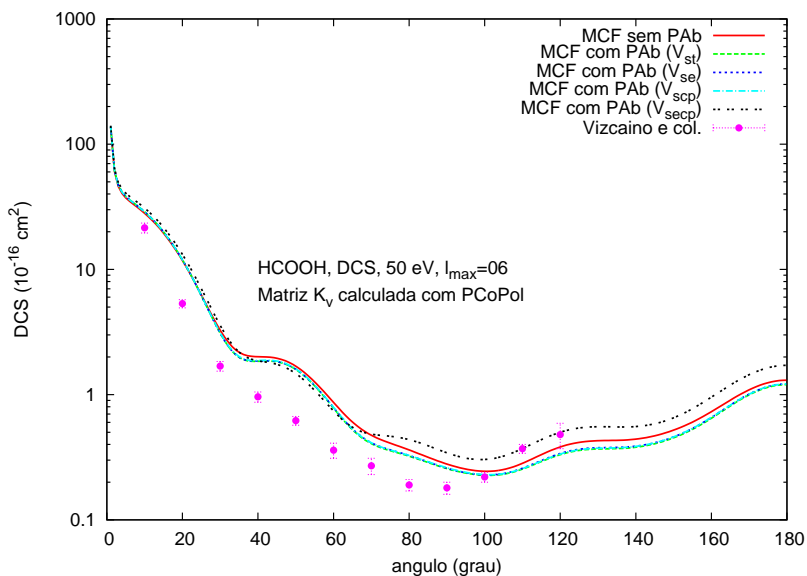


Figura 36:  $HCOOH$ , DCS para 50 eV. A matriz  $K_v$  foi calculada na aproximação SECP,  $l_{max} = 06$ . As DCS com PAb correspondem ao cálculo do potencial de absorção considerando o potencial óptico em quatro diferentes aproximações:  $V_{st}$ ,  $V_{se}$ ,  $V_{scp}$  e  $V_{secp}$ .

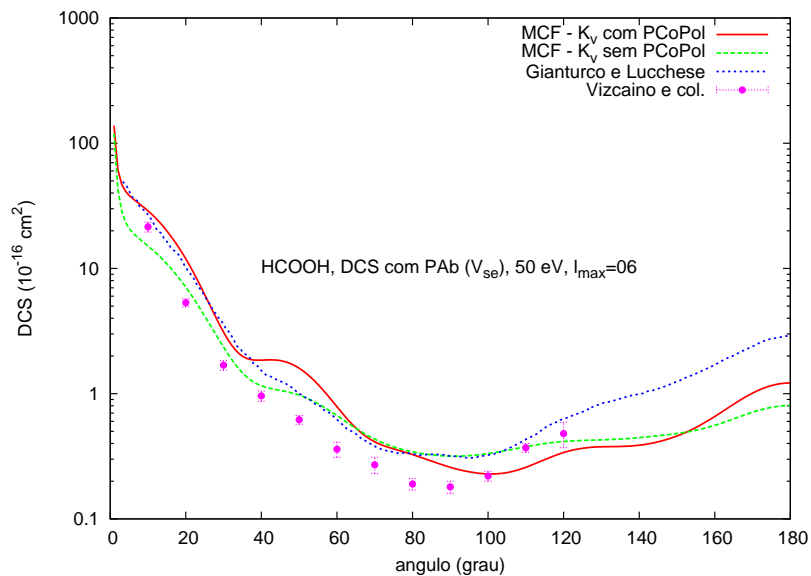


Figura 37:  $HCOOH$ , DCS calculada com PAb, para 50 eV,  $l_{max} = 06$ . O potencial de absorção foi calculado com a inclusão da interação  $V_{se}$ . A matriz  $K_v$  foi calculada nas aproximações SE e SECP.

## 7 CONCLUSÕES

O objetivo primeiro deste trabalho é incluir, no pacote 3D, o cálculo do potencial de absorção. Com esse potencial, adicionado como um termo ao potencial de interação elétron-molécula, em princípio, a descrição do espalhamento elástico elétron-molécula deve ser melhorada, para energias acima do limiar de excitação da molécula alvo. A razão disso é o fato de o potencial de absorção levar em conta, de forma global, os efeitos inelásticos.

O potencial de absorção que calculamos produziu, em parte, os resultados esperados. Em primeiro lugar, seus valores situam-se na mesma ordem de grandeza dos outros encontrados na literatura. Além disso, as curvas  $PAb \times r$  de nosso trabalho mostram que nossos potenciais têm valores expressivos nas mesmas regiões mostradas na literatura.

Em segundo lugar, a inclusão dos potenciais calculados neste trabalho, nos estudos de espalhamento, levou a seções de choque menores que as seções obtidas sem consideração da absorção, o que realmente devia acontecer.

As comparações realizadas com resultados da literatura mostram que, em alguns casos, nossos resultados para as seções de choque fornecem uma descrição muito boa dos efeitos de absorção. Em outros, sugere que a diferença entre nossos resultados com e sem absorção foi subestimada. Uma terceira situação ocorreu, no espalhamento  $e - HCOOH$ , quando foi utilizada a aproximação estático-troca-correlação-polarização para o cálculo do potencial de absorção. Nesse caso, a DCS obtida para o espalhamento na energia 50 eV ficou inconsistente com a realidade física, mostrando valores maiores que a DCS sem absorção.

Em algumas situações, a DCS sem absorção fornecida pelo MCF já estava muito próxima dos dados experimentais e outros resultados teóricos. Isso aconteceu no estudo do espalhamento  $e - H_2$ , nas energias 40 eV, 50 eV e 100 eV, e no espalhamento  $e - H_2O$ , na energia 500 eV. Nessas situações, embora o potencial de absorção calculado esteja de acordo com o que se espera, fica difícil julgar a real contribuição do cálculo, para a descrição do espalhamento.

Em apenas um caso estudado, não foi possível, ainda, calcular a DCS com absorção, devido a erros gerados durante a execução dos códigos. Os erros ocorreram no estudo do espalhamento  $e - HCOOH$ , no cálculo da matriz K relativa ao potencial de absorção, para 30 eV. Um estudo superficial desses erros, leva a problemas numéricos nos códigos da parte referente aos efeitos de absorção, quando as energias envolvidas são muito pequenas. O estudo aprofundado constitui um possível assunto para a continuidade deste trabalho.

Durante o desenvolvimento do trabalho, surgiu a necessidade de revisar vários aspectos dos códigos do pacote 3D já em uso.

As oscilações nas curvas das seções de choque, em energias muito altas, sugerem que o valor de  $l_{max}$  utilizado nas expansões em ondas parciais deveria ser aumentado. Entretanto, no MCF, o aumento desse valor representa um enorme custo computacional. Até que se desenvolvam recursos para verificar a real influência de  $l_{max}$ , nada se pode afirmar sobre a possibilidade de melhorar os presentes resultados, por essa via.

Outro aspecto que se destacou foi o problema encontrado no cálculo da matriz  $K$  associada à parte real do potencial óptico. Para algumas energias, não são obtidas curvas razoáveis para a DCS, tanto na aproximação estático-troca, quanto na aproximação estático-troca-correlação-polarização. Dois casos exemplificam bem esse problema. No primeiro, espalhamento  $e - H_2O$  para 4 eV, obtivemos curvas DCS próximas dos dados experimentais, nas aproximações SE e SECP, mas havia dúvidas sobre a convergência das matrizes  $K_v$  correspondentes. No segundo, espalhamento  $e - HCOOH$ , para 10 eV e 15 eV, as aproximações SE e SECP descrevem, satisfatoriamente, partes distintas da curva da DCS.

A melhoria dos resultados é possível. Há muitos pontos dos códigos, onde caberia um estudo mais detalhado, com a comparação e análise dos resultados intermediários. Esse detalhamento inclui os atuais cálculos do potencial de absorção e da função de onda espalhada, bem como os códigos que já estavam elaborados.

Devido aos resultados satisfatórios obtidos, no que diz respeito aos cálculos, e devido também ao mapeamento de pontos críticos, acreditamos que este trabalho constitui uma contribuição significativa para o desenvolvimento dos códigos computacionais do MCF.

**APÊNDICE A – Estudos sobre a variação de  $l_{max}$  nas expansões em ondas parciais**



O objetivo deste texto é registrar os resultados de alguns estudos realizados, durante o desenvolvimento do trabalho. Esses estudos mostram pontos em que é necessário atentar, na continuidade do desenvolvimento do pacote computacional 3D.

#### A.1 DEPENDÊNCIA DOS RESULTADOS EM RELAÇÃO A $l_{max}$

A seguir, na Figura 38, mostramos gráficos comparativos entre os resultados do MCF e do SVIM, para o espalhamento  $e - C_2$ . No SVIM, os potenciais foram obtidos com expansões em ondas parciais considerando 89 termos. No MCF, os potenciais foram calculados com 20 termos, nas expansões em ondas parciais. A energia incidente é 100 eV. Nessa energia, vimos que no MCF, de forma geral, os baixos valores de  $l_{max}$ , nesse caso 5, não permitem uma boa descrição do espalhamento. Por outro lado, o aumento desses valores significa um enorme custo computacional.

O cálculo das DCS, para 100 eV, foi realizado com o SVIM, também com  $l_{max} = 05$ . Os gráficos obtidos mostram oscilações semelhantes às obtidas no MCF. Entretanto, vemos que, mesmo nesse caso, há diferenças consideráveis entre os resultados fornecidos pelos dois métodos.

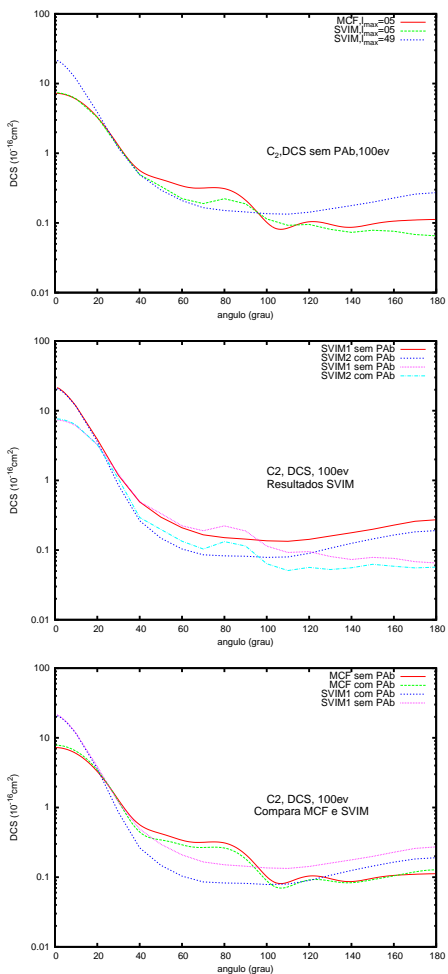


Figura 38:  $e - C_2$ , 100 eV. DCS com e sem PAb calculada com SVIM e MCF. As curvas SVIM1 e SVIM2 se referem aos cálculos da matriz  $K_V$  com  $l_{max} = 49$  e  $l_{max} = 05$ , respectivamente. No MCF, a matriz  $K_V$  foi calculada com  $l_{max} = 05$ .



## A.2 DESCRIÇÃO PARA BAIXAS ENERGIAS

Encontram-se, na literatura, relatos sobre oscilações ‘não físicas’, nos gráficos de DCS, associadas a valores muito pequenos de  $l_{max}$ , para energias altas.

Durante nosso trabalho, encontramos o mesmo problema para baixas energias. Na Figura 39, apresentamos uma sequência de resultados obtidos com o MCF, para o espalhamento  $e - HCOOH$ , a 1,8 eV, onde há muitas oscilações nos gráficos DCS  $\times$  ângulo. Apesar do tempo exigido, variamos o valor de  $l_{max}$  de 05 a 08, na tentativa de observar alguma mudança nesse comportamento, mas, para esse pequeno intervalo de valores, isso não aconteceu.

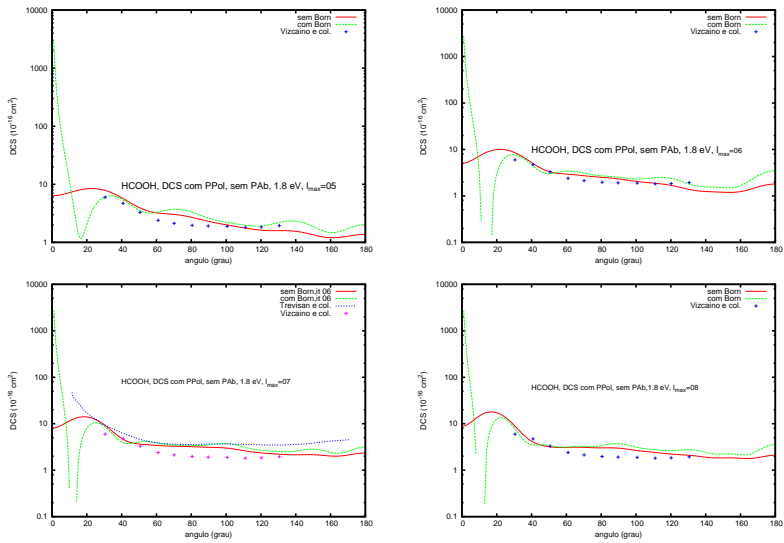


Figura 39:  $e - \text{HCOOH}$ , DCS, 1,8 eV. As DCS foram calculadas na aproximação SECP. Os gráficos mostram os cálculos com e sem completamente com Born, para os casos em que  $l_{max} = 5, 6, 7, 8$ .

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADHIKARI, S. K. *Variational Principles and the Numerical Solution of Scattering Problems*. New York: John Wiley and Sons, 1998. 323 p.

ALMLÖF, J. *MOLECULE*. 1976. 'A vectorized Gaussian integral program - Sweden' (dados informados em publicação do autor (ALMLÖF; TAYLOR, 1987)). Programa instalado em computadores do Laboratório de Física Atômica e Molecular - Depto. de Física, UFSC.

ALMLÖF, J.; TAYLOR, P. R. General contraction of gaussian basis sets. I. Atomic natural orbitals for first- and second-row atoms. *J Chem. Phys.*, v. 86, p. 4070–4077, 1987.

BATES, D. R. *Quantum Theory*. New York: Academic Press, 1961. 447 p.

BETTEGA, M. H. F. Low-energy electron collisions with formic acid. *Phys. Rev. A*, v. 74, p. 054701(1–4), 2006.

BOUDAÏFFA, B. et al. Resonant Formation of DNA Strand Breaks by Low-Energy (3 to 20 eV) Electrons. *Science*, v. 287, p. 1658–1660, 2000.

BRUNGER, M. J.; BUCKMAN, S. J. Electron-molecule scattering cross-sections. I. Experimental techniques and data for diatomic molecules. *Physics Reports*, v. 357, p. 215–458, 2002.

BRUNGER, M. J. et al. Elastic scattering and rovibrational excitation of H<sub>2</sub> by low-energy electrons. *J. Phys. B*, v. 24, p. 1435–1448, 1991.

BUKINGHAM, R. A. The quantum theory of atomic polarization. I. Polarization by a uniform field. *Proc. R. Soc. Lond. A*, v. 160, p. 94–113, 1937.

BYRON Jr, F. W.; JOACHAIN, C. J. Eikonal theory of electron- and positron-atom collisions. *Phys. Rep.*, v. 34, p. 233–324, 1977.

CASTRO, E. A. y. *Modelo de potencial ótico complexo para estudo de espalhamento de elétrons por moléculas e radicais livres*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, Brasil, 2008.

CHANG, E. S.; TEMKIN, A. Rotational excitation of diatomic molecules by electron impact. *Phys. Rev. Let.*, v. 23, p. 399–403, 1969.

COHEN-TANNOUDJI, C.; DIU, B.; LALOË, F. *Quantum Mechanics*. Paris: Hermann, 1977. 621 p.

DANJO, A.; NISHIMURA, H. Elastic scattering of electrons from H<sub>2</sub>O molecule. *J. Phys. Soc. Jpn.*, v. 54, p. 1224–1227, 1985.

DUNNING Jr, T. H. Gaussian basis functions for use in molecular calculations. I. Contraction of (9s5p) atomic basis sets for the first-row atoms. *J. Chem. Phys.*, v. 53, p. 2823–2833, 1970.

DUNNING Jr, T. H. Gaussian basis functions for use in molecular calculations. III. Contraction of (10s6p) atomic basis sets for the first-row atoms. *J. Chem. Phys.*, v. 55, p. 716–723, 1971.

DUNNING Jr, T. H.; HAY, P. J. Appendix 2. In: SCHAEFER III, H. F. (Aut.). *Methods of Electronic Structure Theory*. New York: Plenum, 1977. p. 23.

FUJIMOTO, M. M.; MICHELIN, S. E. Cálculos de potencial de absorção para obtenção de seção de choque total. In: WORKSHOP EM FÍSICA MOLECULAR E ESPECTROSCOPIA, 8., 2010, Curitiba. *Livro de Resumos*. Curitiba: UFPR, 2010. <<http://www.fisica.ufpr.br/viiiwfme/LivrodeResumos.pdf>>. Acessado em 11 mar. 2013.

FURNESS, J. B.; MCCARTHY, I. E. Semiphenomenological optical model for electron scattering on atoms. *J. Phys. B: Atom. molec. Phys.*, v. 6, p. 2280–2291, 1973.

GARRETT, W. R. Reexamination of scattering by a pair of fixed dipole charges. *Phys. Rev. A*, v. 4, p. 2229–2235, 1971.

GIANTURCO, F. A.; LUCCHESI, R. R. Nanoscopic models for radiobiological damage: metastable precursors of dissociative electron attachment to formic acid. *N. J. Phys.*, v. 6, p. 1–14, 2004.

GIANTURCO, F. A. et al. Low-energy electron scattering from the water molecule: Angular distributions and rotational excitation. *J. Chem. Phys.*, v. 108, p. 4002–4012, 1998.

GOLDBERGER, M. L. The interaction of high energy neutrons and heavy nuclei. *Phys. Rev.*, v. 74, n. 10, p. 1269–1277, 1948.

GROSS, E. K. U.; RUNGE, E.; HEINONEM, O. *Many-Particle Theory*. Bristol: Adam Hilger, 1991. 433 p.

HARA, S. Rotational excitation of H<sub>2</sub> by slow electrons. *J. Phys. Soc. Jpn.*, v. 27, p. 1592–1597, 1969.

HORÁČEK, J.; SAZAKAWA, T. Method of continued fractions with application to atomic physics. *Phys. Rev. A*, v. 28, n. 4, p. 2151–2156, 1983.

ITIKAWA, Y. Electron scattering by polar molecules. *Phys. Rep.*, v. 46, p. 117–164, 1978.

JAIN, A. Theoretical study of the total (elastic + inelastic) cross sections for electron-H<sub>2</sub>O(NH<sub>3</sub>) scattering at 10-3000 eV. *J. Phys. B: Atom. Molec. Opt. Phys.*, v. 21, p. 905–924, 1988.

JAIN, A.; BALUJA, K. L. Total (elastic plus inelastic) cross sections for electron scattering from diatomic and polyatomic molecules at 10-5000 eV: H<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>, HF, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, CO, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, HCN, O<sub>2</sub>, HCl, H<sub>2</sub>S, PH<sub>3</sub>, SiH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. A*, v. 45, p. 202–218, 1992.

JOACHAIN, C. J. *Quantum Chemistry*. Amsterdam: North-Holland, 1975. 686 p.

JOACHAIN, C. J. *Quantum Collision Theory*. Amsterdam: North-Holland, 1975. 710 p.

JOHNSTONE, W. M.; NEWELL, W. R. Absolute vibrationally elastic cross sections for electrons scattered from water molecules between 6 eV and 50 eV. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, v. 24, p. 3633–3644, 1991.

KATASE, A. et al. Elastic scattering of electrons by water molecules over the range 100-1000 eV. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, v. 19, p. 2715–2734, 1986.

KHAKOO, M. A. et al. Low-energy electron scattering from methanol and ethanol. *Phys. Rev. A*, v. 77, p. 042705(1–10), 2008.

KROIN, T.; MICHELIN, S. E.; LEE, M. T. A distorted-wave study for core-excitation process in CO by electron impact. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, v. 34, p. 1829–1838, 2001.

LANE, N. F. The theory of electron-molecule collisions. *Rev. Mod. Phys.*, v. 52, p. 29–119, 1980.

LEE, M. T. et al. Application of the method of continued fractions for electron scattering by linear molecules. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, v. 28, p. 3325–3334, 1995.

LEE, M. T. et al. The method of continued fractions for electron (positron) - atom scattering. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, v. 28, p. L299–L305, 1995.

LEE, M. T. et al. Absorption effects for electron-molecule collisions. *J. El. Spec. Rel. Phen.*, v. 159, p. 30–38, 2007.

LEE, M. T. et al. Rovibrationally resolved electronic excitation of H<sub>2</sub> by electron impact. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, v. 26, p. L477–L481, 1993.

LEE, M. T. et al. Electron scattering by methanol and ethanol: A joint theoretical-experimental investigation. *J. Chem. Phys.*, v. 136, p. 114311(1–7), 2012.

LEVINE, I. *Quantum Chemistry*. New Jersey: Prentice-Hall, 1991. 629 p.

LIDE, D. R. (Ed.). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Boca Raton: CRC, 1998. Ed.79.

LIPPMANN, B. A.; MITTLEMAN, M. H.; WATSON, K. M. Scattering of electrons by neutral atoms. *Phys. Rev.*, v. 116, p. 920–925, 1959.

LLOYD, C. R. et al. Differential cross sections for the elastic scattering of electrons from atomic hydrogen. II. Medium energies. *Phys. Rev. A*, v. 10, p. 175–181, 1974.

LUCCHESI, R. R.; MCKOY, V. Application of the Schwinger variational principle to electron-ion scattering in the static-exchange approximation. *Phys. Rev. A*, v. 21, p. 112–123, 1980.

MACHADO, L. E. et al. Elastic and rotational excitation cross-sections for electron-water collisions in the low- and intermediate-energy ranges. *Eur. Phys. J. D*, v. 33, p. 193–199, 2005.

MACHADO, L. E. et al. Elastic electron scattering by water molecules. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, v. 28, p. 467–475, 1995.

MASSEY, H. S. W. The collision of electrons with rotating dipoles. *Math. Proc. Camb. Phil. Soc.*, v. 28, p. 99–105, 1932.

MASSEY, H. S. W.; RIDLEY, R. O. Application of variational methods to the theory of scattering of slow electrons by hydrogen molecules. *Proc. R. Soc. Lond. A*, v. 69, p. 659–667, 1956.

MCCARTHY, I. E. et al. Optical-model for electron scattering from inert gases. *Phys. Rev. A*, v. 15, p. 2173–2185, 1977.

MICHELIN, S. E. et al. Cross sections for electron-C<sub>2</sub> collisions. *J. Chem. Phys.*, v. 309, p. 177–182, 2005.

MORRISON, M. A.; SAHA, B. C.; GIBSON, T. L. Electron-N<sub>2</sub> scattering calculations with a parameter-free model polarization potential. *Phys. Rev. A*, v. 36, p. 3682–3698, 1987.

MORRISON, M. A.; FELDT, A. N.; SAHA, B. C. Validity of the adiabatic nuclei theory for vibrational excitation of molecules by electron impact: The e-H<sub>2</sub> system. *Phys. Rev. A*, v. 30, p. 2811–2813, 1984.

MOŽEJKO, P.; SANCHE, L. Cross section calculations for electron scattering from DNA and RNA bases. *Radiat. Environ. Biophys.*, v. 42, p. 201–211, 2003.

NASCIMENTO, E. M. et al. A theoretical study on the photoionization of the valence orbitals of phosphine. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 17, p. 162–167, 2006.

PADIAL, N. T.; NORCROSS, D. W. Parameter-free model of the correlation-polarization potential for electron-molecule collisions. *Phys. Rev. A*, v. 29, p. 1742–1748, 1984.

PESSOA, O. A. *Inclusão de Potenciais de Troca Modelo no Método de Frações Continuadas*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil, 2009.

RESCIGNO, T. N. et al. *Ab initio* description of polarization in low-energy electron collisions with polar molecules: Application to electron-NH<sub>3</sub> scattering. *Phys. Rev. A*, v. 45, p. 7800–7809, 1992.

RIBEIRO, E. M. S. *Aplicação do Método de Frações Continuadas ao Espalhamento de Elétrons*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, Brasil, 1999.

SALVAT, F. Optical-model potential for electron and positron elastic scattering by atoms. *Phys. Rev. A*, v. 68, p. 012708(1–17), 2003.

SANCHE, L. Low energy electron-driven damage in biomolecules. *Eur. Phys. J. D*, v. 35, p. 367–390, 2005.

SCHMIDT, M. W. et al. General atomic and molecular electronic structure system. *J. Comput. Chem.*, v. 14, p. 1347–1363, 1993.

SHYN, T. W.; CHO, S. Y. Vibrationally elastic scattering cross section of water vapor by electron impact. *Phys. Rev. A*, v. 36, p. 5138–5142, 1987.

SHYN, T. W.; SHARP, W. E. Angular distributions of electrons elastically scattered from H<sub>2</sub>. *Phys. Rev. A*, v. 24, p. 1734–1740, 1981.

SINHA, B. The optical potential and nuclear structure. *Phys. Rep.*, v. 20, p. 1–57, 1975.

STASZEWSKA, G. et al. Non-empirical model for the imaginary part of the optical potential for electron scattering. *J. Phys. B: Atom. molec. Phys.*, v. 16, p. L281–L287, 1983.

STASZEWSKA, G.; SCHWENKE, D. W.; TRUHLAR, D. G. Investigation of the shape of the imaginary part of the optical-model potential for electron scattering by rare gases. *Phys. Rev. A*, v. 29, p. 3078–3091, 1984.

SZABO, A. *Modern Quantum Chemistry*. New York: Macmillan, 1982. 466 p.

TAKAYANAGI, K.; SHIMAMURA, I. *Electron-Molecule Collisions*. New York: Plenum, 1984. 570 p.

TAWARA, H.; NISHIMURA, H.; YOSHINO, M. Cross sections and related data for electron collisions with hydrogen molecules and molecular ions. *J. Phys. Chem. Ref. Dat.*, v. 19, p. 617–636, 1990.

TENFEN, W. *Cálculo das seções de choque para colisão de pósitrons em moléculas*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil, 2009.

TREVISAN, C. S.; OREL, A. E.; RESCIGNO, T. N. Low-energy electron scattering by formic acid. *Phys. Rev. A*, v. 74, p. 042716(1–5), 2006.

VARELLA, M. T. N. et al. Low-energy electron scattering by H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>Se, and H<sub>2</sub>Te. *J. Chem. Phys.*, v. 111, p. 6396–6406, 1999.

VINODKUMAR, M. et al. Theoretical calculations of the total and ionization cross sections for electron impact on some simple biomolecules. *Phys. Rev. A*, v. 74, p. 022721(1–6), 2006.

VIZCAINO, V. et al. Elastic electron scattering from formic acid (HCOOH): absolute differential cross- sections. *N. J. Phys.*, v. 8, p. 1–9, 2006.

WILLIAMS, J. F. Electron scattering from atomic hydrogen III. Absolute differential cross sections for elastic scattering of electrons of energies from 20 to 680 eV. *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.*, v. 8, p. 2191–2199, 1975.



YANAI, T.; NAKAJIMA, T. A new computational scheme for the Dirac - Hartree - Fock method employing an efficient integral algorithm. *J. Chem. Phys.*, v. 114, p. 6526–6538, 2001.