

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
TECNOLOGIA PARA RECURSOS AMAZÔNICOS**

**INVESTIGAÇÃO TEÓRICA DO ESPALHAMENTO DE
ELÉTRONS PELA MOLÉCULA DE FORMIATO DE METILA
(HCOOCH₃)**

WAGNER JOSÉ CUNHA DE SOUSA

**ITACOATIARA – AM
2016**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
TECNOLOGIA PARA RECURSOS AMAZÔNICOS**

**INVESTIGAÇÃO TEÓRICA DO ESPALHAMENTO DE
ELÉTRONS PELA MOLÉCULA DE FORMIATO DE METILA
(HCOOCH₃)**

WAGNER JOSÉ CUNHA DE SOUSA

**Dissertação Apresentada no
Programa de Pós-Graduação em
Ciências e Tecnologia para Recursos
Amazônicos da Universidade Federal
do Amazonas, como parte do
requisito parcial para a obtenção do
título de Mestre em Ciências e
Tecnologia para Recursos
Amazônicos na área de Concentração
Desenvolvimento Científico de
Recursos Amazônicos e Linha de
Pesquisa Estudos Teóricos e
Computacionais.**

Orientador: Prof. Dr. Gabriel Luiz Cruz de Souza

**ITACOATIARA – AM
2016**

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

S725i Sousa, Wagner José Cunha de
Investigação teórica do espalhamento de elétrons pela molécula de Formiato de Metila (HCOOCH₃) / Wagner José Cunha de Sousa. 2016
56 f.: il.; 31 cm.

Orientador: Gabriel Luiz Cruz de Souza
Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia para Recursos Amazônicos) - Universidade Federal do Amazonas.

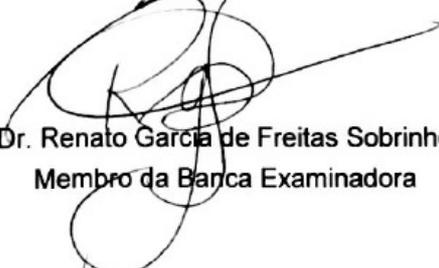
1. Seção de choque. 2. Formiato de Metila. 3. Espalhamento de elétrons. 4. Colisão Elétron-Molécula. I. Souza, Gabriel Luiz Cruz de II. Universidade Federal do Amazonas III. Título



ATA DE DEFESA

Aos quinze dias do mês de abril do ano de 2016, às nove horas no Auditório do Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia, realizou-se a Defesa de dissertação, intitulada "Investigação Teórica do Espalhamento de Elétrons pela Molécula de Formiato de Metila (HCOOCH₃)", de autoria do Candidato WAGNER JOSÉ CUNHA DE SOUSA, aluno do curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia para Recursos Amazônicos. A Comissão Examinadora esteve constituída pelos professores: Dr. GABRIEL LUIZ CRUZ DE SOUZA da Universidade Federal do Mato Grosso (UFMT), Dr. RENATO GARCIA DE FREITAS SOBRINHO da Universidade Federal do Mato Grosso (UFMT) e Dr. WANDERSON GONÇALVES TRINDADE da Universidade Federal do Amazonas (UFAM). Concluídos os trabalhos de apresentação e arguição, o candidato foi *aprovado*..... pela Comissão Examinadora. Foi concedido um prazo de 60 (sessenta) dias, para o candidato efetuar as correções sugeridas pela Comissão Examinadora e apresentar o trabalho em sua redação definitiva, sob pena de não expedição do Diploma. E, para constar, foi lavrada a presente ata, que vai assinada pelos membros da Comissão.


Dr. Gabriel Luiz Cruz de Souza
Orientador


Dr. Renato Garcia de Freitas Sobrinho
Membro da Banca Examinadora


Dr. Wanderson Gonçalves Trindade
Membro da Banca Examinadora

WAGNER JOSÉ CUNHA DE SOUSA

**INVESTIGAÇÃO TEÓRICA DO ESPALHAMENTO DE
ELÉTRONS PELA MOLÉCULA DE FORMIATO DE METILA
(HCOOCH₃)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologia para Recursos Amazônicos da Universidade Federal do Amazonas, como parte do requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências e Tecnologia para Recursos Amazônicos, área de concentração Desenvolvimento Científico e Tecnológico em Recursos Amazônicos.

Aprovado em 15 de abril de 2016.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Gabriel Luiz Cruz de Souza, Presidente
Universidade Federal do Mato Grosso - DQ

Prof. Dr. Renato Garcia de Freitas Sobrinho, Membro
Universidade Federal do Mato Grosso - DQ

Prof. Dr. Wanderson Gonçalves Trindade, Membro
Universidade Federal do Amazonas - ICET

A minha família: Companheira,
Filhas, Irmãos, Tios, Sobrinhos e
Primos.

AGRADECIMENTOS

- Ao meu orientador Prof. Dr. Gabriel Luiz Cruz de Souza pela orientação e confiança.
- A minha companheira Valdelina pela compreensão e apoio em todos os momentos.
- As Minhas filhas Wellissa e Wandria que mesmo crianças compreenderam a minha ausência.
- Aos meus pais Waldely e Maria (em memória) por todo os ensinamentos que me passaram durante suas vidas.
- Aos meus irmãos Wender e Waldely Junior pelo apoio e por serem exemplos de vida.
- Aos professores e técnicos do ICET que me ajudaram de alguma forma no desenvolvimento desse trabalho.
- Aos meus amigos do Laboratório de Modelagem Molecular (L M ²) da Universidade Federal do Mato Grosso (UFMT), Vitor, Rodrigo, Leonardo, Bruno e Leonardo II pelo suporte técnico e conhecimento absorvido durante as divertidas conversas que foram de muita valia para construção deste.
- A todos aqueles que, direta ou indiretamente, colaboraram na elaboração deste trabalho.
- Agradeço a DEUS, pois sem ele nada seria possível.

RESUMO

Do ponto de vista da conservação ambiental, a busca por fontes de energias renováveis é certamente uma das estratégias mais importantes para qualquer país que almeja o desenvolvimento sustentável. Dentre essas fontes, a utilização de biocombustíveis ao invés de combustíveis fósseis constitui um passo importante nessa direção. Quimicamente, o biodiesel é formado por uma mistura de ésteres de cadeias longas, podendo ser obtidos através de transesterificação de gorduras vegetais ou animais, por exemplo. Nesse sentido, a investigação da interação de elétrons com ésteres menores pode ser um importante passo inicial para auxiliar no entendimento do mecanismo detalhado da combustão do biodiesel. Apesar dessa importância, em meu conhecimento, não existia até o momento qualquer trabalho experimental ou teórico sobre espalhamento de elétrons pela referida classe de compostos. Foi com o intuito de auxiliar no preenchimento dessa lacuna que o presente trabalho foi realizado. Neste foram realizado um estudo teórico da colisão de elétrons com a molécula de Formiato de Metila (HCOOCH_3). Mais especificamente, foram calculadas as seções de choque diferenciais elásticas (SCD), integrais elásticas (SCI), de transferência de momento (SCTM), totais (SCT) e de absorção total (SCAT), na faixa de 1-500 eV. Os cálculos foram efetuados a partir do uso de um potencial óptico complexo juntamente com o método dos aproximantes de Padé.

PALAVRAS CHAVES: SEÇÕES DE CHOQUE, FORMIATO DE METILA, ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS, COLISÃO ELÉTRON-MOLÉCULAS.

Abstract

From the environmental-conservation point of view, the search of renewable energy sources is certainly one of the most important strategies for all countries aiming for the sustainable development. Among them, the use of biodiesels replacing fossil fuels constitutes an important step towards this direction. Chemically, biodiesels are mixture of esters with long carbon chains. They can be obtained from vegetable oils or animal fats via transesterification. In this sense, the investigation on electron interaction with small esters is important which may help to the understanding of combustion of biodiesels. Despite that, to our knowledge, there are no other experimental or theoretical studies of electron collisions with such class of compounds. In the present study, we report a theoretical study on electron collisions with methyl formate. More specifically, elastic differential (DCS), integral (ICS), and momentum-transfer (MTCS) cross sections, as well as grand-total (TCS) and total absorption (TACS) cross sections for electron scattering by methyl formate were determined in the 1-500 eV energy range, using a combination of molecular complex optical potential (MCOP) and Padé approximant method.

KEYWORDS: CROSS SECTIONS, METHYL FORMATE, ELECTRON SCATTERING, COLLISION ELECTRON-MOLECULE.

Lista de Termos e Abreviações

SCDE.....	Seção de Choque Diferencial Elástica
SCIE	Seção de Choque Integral Elástica
SCTM.....	Seção de Choque de Transferência de Momento
SCT.....	Seção de Choque Total
SCAT	Seção de Choque de Absorção Total
FEG.....	Free-Electron-Gas
HF/SCF.....	Hartree-Fock/Self Consistent Field
MAI	Modelo dos Átomos Independentes
SMC.....	Schwinger Multi-Canal
MVSI.....	Método Variacional de Schwinger Iterativo
MFC.....	Métodos da frações Continuadas
SCIT	Seção de Choque de Ionização Total

Lista de Figuras

Figura 1: Representação esquemática da fórmula estrutural da molécula de Formiato de Metila	15
Figura 2: Representação esquemática de um experimento de colisão.....	18
Figura 3: Representação do ângulo $\delta\theta$ e da área dA	26

Lista de Tabelas

Tabela 1: Canais do espalhamento inelástico	20
---	----

SUMÁRIO

1	Introdução	14
2	Objetivos	17
3	Teoria Geral de Colisões Quânticas	18
3.1	Colisões	18
3.2	Classificação das Colisões.....	18
3.3	Seções de Choque: Definições.....	21
3.4	A Função de Onda de Espalhamento.....	22
3.5	Seção de Choque (Elásticas).....	24
3.6	Equação de Lippmann-Schwinger.....	28
4	Colisões Elétron-Molécula	31
4.1	Canais Acoplados	31
4.2	Expansão em Estados Acoplados	31
4.3	O Potencial Óptico.....	32
4.3.1	O Potencial Estático	33
4.3.2	O Potencial de Troca	33
4.3.3	O Potencial de Correlação-Polarização	34
4.3.4	O Potencial de Absorção	35
5	Principais Métodos de Cálculos Utilizados em Espalhamento	37
5.1	Modelo dos Átomos Independentes (MAI).....	37
5.2	Método da Matriz R.....	37
5.3	Métodos das frações Continuadas (MFC)	38
5.4	Método de Schwinger Multicanal (SMC)	38
5.5	Método Variacional de Schwinger Interativo (MVSI).....	38

5.6	O EPolyScat-D	38
6	Resultados e Discussão	42
6.1	Propriedades da Molécula de Formiato de Metila.....	42
6.2	Seções de Choque Diferenciais Elásticas (SCDE)	43
6.3	Seções de Choque Integrais Elásticas (SCIE) e Seções de Choque Transferência de Momento (SCTM)	47
6.4	Seções de Choque Total (SCT) e de Absorção Total (SCAT)	50
7	Conclusões	51
8	Perspectivas Futuras	52
	Referências	53

1 – INTRODUÇÃO

As principais grandezas que são estudadas em um experimento de colisão elétron-molécula (e^- -molécula) são as seções de choque. O conhecimento dessas propriedades é de suma importância, quer seja para a elucidação de mecanismos envolvidos em reações químicas [1-3], mapeamento da dinâmica de interação de plasmas [4,5], desenvolvimento da indústria eletrônica de semicondutores [6], entendimento do mecanismo de interação de algumas espécies químicas com o corpo humano [7-11], ou simplesmente, para o estudo dos fenômenos físicos que ocorrem em um processo de colisão e^- -molécula [12-16].

A realização de experimentos e cálculos envolvendo moléculas de biocombustíveis tem ganhado destaque nos últimos anos na área de Física Atômica e Molecular. Recentemente, foram efetuados estudos sobre a interação de elétrons com a molécula de etanol [17-19], por exemplo. Porém, não existe até o presente momento nenhuma investigação teórica e/ou experimental sobre a interação de elétrons com moléculas constituintes do biodiesel. Com o intuito de auxiliar a preencher essa lacuna que o presente projeto é apresentado.

Neste trabalho, foram efetuados cálculos teóricos de seções de choque do espalhamento de elétrons pela molécula de Formiato de Metila (HCOOCH_3), veja Figura 1, que é a menor molécula pertencente à classe dos ésteres (classe orgânica dos constituintes do biodiesel).

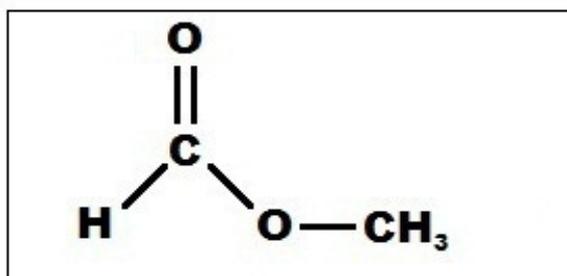


Figura 1: Representação esquemática da fórmula estrutural da molécula de Formiato de Metila.

Como o Formiato de Metila pertence à mesma classe dos compostos orgânicos constituintes do biodiesel (o qual é formado por ésteres de cadeia longa), é razoável dizer que a obtenção das seções de choque para o espalhamento de elétrons pelo alvo de interesse apresenta um importante passo inicial para a realização dos cálculos para as moléculas do biodiesel.

A realização de cálculos envolvendo colisões de elétrons com a referida molécula é bastante importante pelo fato de auxiliar como modelo para a criação de novos métodos teóricos para sistemas de moléculas maiores, um campo de estudo em constante desenvolvimento ^[20-23]. Isso é importante, pois embora a evolução nas técnicas experimentais para a medida das seções de choque entre elétrons moléculas tenha ganhado cada vez mais espaço no mundo científico, há certos tipos de colisões que ainda são impraticáveis, ou produzem resultados insatisfatórios, com grande margem de erro experimental, sobretudo envolvendo moléculas em seus estados excitados, moléculas altamente reativas ou radicais livres. É principalmente neste ponto que, para suprir grande parte das necessidades científicas, os cálculos teóricos se tornam ferramenta indispensável para produção de dados confiáveis.

Os parâmetros de interesse obtidos neste trabalho foram as seções de choque diferenciais elásticas (SCD), seções de choque integrais elásticas (SCI), seções de choque totais (SCT) e seções de choque de absorção total (SCAT). As seções de choque foram

obtidas em uma faixa de energia que se inicia em 1 eV e se estende até 500 eV, em relação ao elétron incidente.

Todos os cálculos teóricos dos parâmetros de interesse deste trabalho foram efetuados a partir da utilização do pacote computacional denominado EPolyScatD, desenvolvido originalmente por Lucchese *et al.* ^[24] e, posteriormente, modificado por de Souza *et al.* ^[25] e por Lee *et al.* ^[19]. Os cálculos foram realizados no Laboratório de Modelagem Molecular, do Departamento de Química, da Universidade Federal de Mato Grosso (DQ-UFMT), situado na cidade de Cuiabá, estado de Mato Grosso.

2 – OBJETIVOS

O objetivo geral o trabalho foi investigar a interação de elétrons de energias baixas e intermediárias com a molécula de Formiato de Metila, a partir da efetivação de cálculos de diversas seções de choque para o referido espalhamento.

Os objetivos específicos foram:

- Estudo da teoria de colisões quânticas e dos formalismo teóricos do espalhamento de elétrons;
- Efetuação de cálculos de função de onda molecular;
- Efetuação de cálculos de seções de choque para o espalhamento Elétron-Formiato de Metila;
- Análise dos resultados obtidos teoricamente e comparação com dados experimentais.

3 - TEORIA GERAL DE COLISÕES QUÂNTICAS

3.1 – Colisões

Quando duas partículas inicialmente livres, isto é, na configuração inicial (energia e momento lineares constantes), se aproximam interagindo ocorre o processo de colisão, do qual podem emergir varias partículas, que quando livres caracterizam a configuração final do sistema.

As propriedades das partículas emergentes (ou da interação) podem ser inferidas a partir dos princípios de conservação de energia, momento linear e momento angular (campos centrais), antes e depois da colisão.

3.2 – Classificação das Colisões

Na Figura 2, é mostrada uma representação de um típico experimento de colisão e^- -molécula.

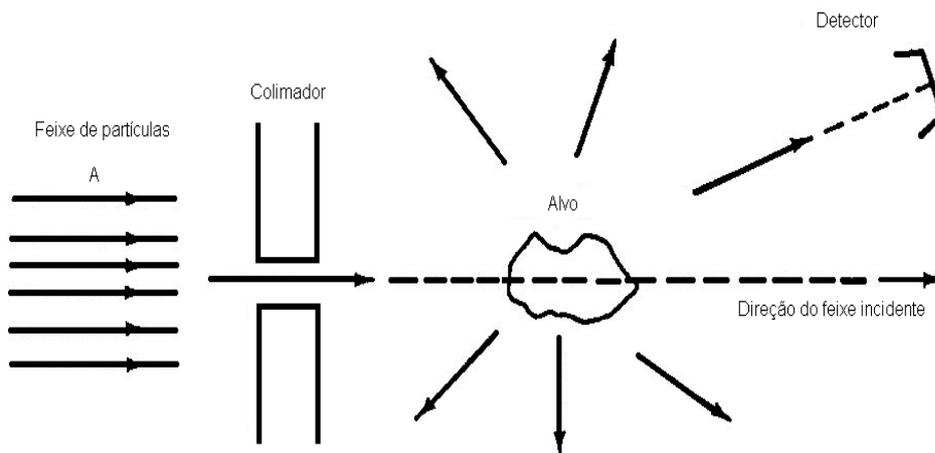


Figura 2: Representação esquemática de um experimento de colisão ^[26].

Na representação apresentada na Figura 2, um feixe de partículas A (elétrons), praticamente mono energético e bem colimado, é incidido sobre o alvo (molécula). A

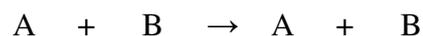
intensidade do feixe incidente deve ser tal, que não ocorra interações entre as partículas produzidas pelo feixe, mas que permita a detecção de um número razoável de elétrons que foram espalhados. As partículas incidentes interagem com o alvo e são espalhadas, sendo por fim coletadas em um detector localizado em um ângulo θ , medido em relação à direção de incidência do feixe. O alvo é constituído por um grande número de espalhadores. Todavia, é apenas considerada a colisão entre um elétron incidente A e um centro espalhador do alvo por vez [26].

Após a colisão ocorrer, elétron(s) (A ou outro(s) elétron(s) pertencente(s) ao alvo molecular B) são espalhados e registrados por detectores localizados à distâncias macroscópicas, em relação ao alvo.

Quando o elétron incidente (com energia cinética E_0) interage com o alvo molecular ou atômico, diversos processos podem ocorrer, tais como:

■ Espalhamento Elástico

Quando ocorre o espalhamento elástico, as partículas A e B sofrem a colisão sem qualquer mudança em suas estruturas internas.

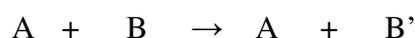


■ Espalhamento Inelástico

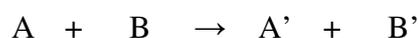
Nesse tipo de espalhamento, as partículas A e B sofrem uma mudança em seus estados quânticos devido à colisão.



ou,



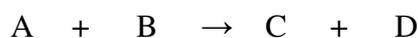
ou ainda,



onde A' e B' são os novos estados de A e B, respectivamente.

■ Reações

As partículas A e B reagem para formar duas ou mais espécies quimicamente diferentes das iniciais.



ou então,



■ Captura

Neste tipo de processo, o sistema inicial (partícula incidente-alvo) fica temporária ou permanentemente reduzido a uma única partícula.



Na interação de apenas um par (elétron + alvo), é possível obter a ocorrência simultânea de vários tipos de canais de espalhamento. Na Tabela 1, estão exemplificados os canais possíveis de ocorrer, analisando apenas o processo de espalhamento inelástico.

Estado Inicial	→	Estado Final	Canais Possíveis
$e^- + A$	→	$e^- + A^*$	Excitações Vibracionais, Rotacionais e Eletrônicas

Tabela 1: Canais do espalhamento inelástico ^[26].

Na Tabela 1 é exemplificada a ocorrência de um número muito grande de canais de espalhamento considerando apenas os processos de excitação molecular por impacto de elétrons. Para podermos estudar um sistema elétron-molécula de forma completa seria necessário o envolvimento de todos os canais individuais simultaneamente, o que implicaria

em um esforço praticamente impossível seja no âmbito experimental ou teórico. Em vista disso, o que se faz em geral é estudar apenas os canais mais relevantes dos processos, os quais podem representar o fenômeno global ^[26].

3.3 – Seções de Choque: Definições

Conforme a definição dada por Joachain (1975) ^[27], as seções de choque podem ser definidas da seguinte maneira: “... A seção de choque de um dado processo de espalhamento (em um determinado canal de espalhamento) de uma colisão é definida como sendo a razão entre o número de eventos observados por fluxo de partículas incidentes, por unidade de tempo e por número de espalhador”. Dessa forma, podemos representar a seção de choque total elástica, por exemplo, da seguinte maneira:

$$\sigma_{tot}^{elás} = \frac{N^{elás}}{\varphi_A \eta_B}, \quad (3.1)$$

onde $\sigma_{tot}^{elás}$ é a seção de choque total elástica, $N^{elás}$ é o número total de partículas incidentes A que foram espalhadas elasticamente por unidade de tempo, φ_A é o fluxo de partículas incidentes A sobre o alvo B presentes na região de interação e η_B é o número de espalhadores B . Sendo que σ possui unidade de área e também é conhecida como área eficaz do alvo ^[26].

Se as partículas observadas estiverem em um elemento de ângulo sólido $d\Omega$, em uma direção $\Omega(\theta, \varphi)$, a seção de choque diferencial de um evento pode ser definida como sendo:

$$\frac{d\sigma(\theta, \varphi)}{d\Omega} = \frac{dN_A}{\varphi_A \eta_B d\Omega}. \quad (3.2)$$

3.4 – A Função de Onda de Espalhamento

Vamos considerar que o problema numa colisão elétron-molécula possa ser reduzido a um elétron espalhado por um potencial $V(r)$, de simetria radial, centrado na origem das coordenadas, com r sendo a coordenada espacial. A equação de Schrödinger é escrita como:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t}, \quad (3.3)$$

que pode ser manipulada (separação de variáveis) para obtenção da equação sem a dependência temporal, na forma:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] F(\vec{r}) = EF(\vec{r}), \quad (3.4)$$

como \vec{k}_i e \vec{k}_f são os momentos inicial e final da partícula incidente, respectivamente, $k = |\vec{k}_i| = |\vec{k}_f|$ e $E = k^2 \hbar^2 / 2m$, podemos reescrever a equação (3.4), em unidade atômica, como uma equação que descreva o movimento do elétron em um potencial na forma:

$$(\nabla_r^2 + k^2) F(\vec{r}) = U(r) F(\vec{r}) \quad (3.5)$$

Onde $U(r) = 2V(r)$ é o potencial reduzido. A equação (3.5) é uma equação diferencial não homogênea.

Na Equação (3.5), a solução para $F(\vec{r})$ é

$$F(\vec{r}) = \phi_{(\vec{r})}^0 + \phi_{(\vec{r})}, \quad (3.6)$$

onde $\phi_{(\vec{r})}^0$ e $\phi_{(\vec{r})}$ são as soluções das partes homogênea e não homogênea, respectivamente.

Para a parte homogênea temos a solução:

$$\phi_{\vec{k}_i}^0(\vec{r}) = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \exp^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}. \quad (3.7)$$

Quando $V(\vec{r})=0$, o comportamento que o elétron incidente descreve é análogo ao de uma onda plana se propagando na direção \vec{k}_i . Quando $V(r) \neq 0$, $F(\vec{r})$ desvia da função $\phi_{\vec{k}_i}^0$, tornando necessária a solução da parte não homogênea da equação (3.6), que pode ser encontrada após a análise das condições de contorno do sistema e, escrita como

$$\phi(\vec{r}) = C \frac{\exp^{ikr}}{r} f(\theta, \varphi). \quad (3.8)$$

onde $f(\theta, \varphi)$ é a amplitude de espalhamento na direção abrangida pelos ângulos θ e φ , e C é uma constante de normalização independente de r .

Substituindo as equações (3.7) e (3.8) na equação (3.6), obtemos uma equação que descreve bem as interações envolvidas em um problema de espalhamento de elétrons por um campo de potencial. Temos então:

$$F(\vec{r})_{r \rightarrow \infty} \rightarrow A \left(\exp^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + \frac{1}{r} \exp^{ikr} f(\theta, \varphi) \right), \quad (3.9)$$

onde A é uma constante de normalização independente de r .

3.5 - Seções de Choque (Elásticas)

Utilizando da densidade de probabilidade de corrente ^[27] associada à equação (3.4), pode-se definir fluxo como:

$$\vec{j} = \frac{\hbar}{2m} \left[\psi^* \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \psi^* \right]. \quad (3.10)$$

O fluxo total é composto por três componentes:

$$\vec{j} = \vec{j}_{inc} + \vec{j}_{esp} + \vec{j}_{int}, \quad (3.11)$$

onde \vec{j}_{inc} é o fluxo incidente, \vec{j}_{esp} é o fluxo de espalhamento e \vec{j}_{int} é o fluxo de interferência.

Para se obter o fluxo de partículas incidentes $\left(\vec{j}_{inc, \hat{r}} \right)$ e espalhadas $\left(\vec{j}_{esp, \hat{r}} \right)$ na direção r , que atravessam uma área $d\vec{S}$ determinada por θ e φ , utiliza-se da equação (3.9) e do fato de que $k = h / 2\pi \quad 2\pi / \lambda = p = mv$. Portanto:

$$\vec{j}_{inc, \hat{r}} = \text{Re} \left(A^* A v \right) \quad (3.12)$$

e

$$\vec{j}_{esp, \hat{r}} = \text{Re} \left(A^* A v \left| f(\theta, \varphi) \right|^2 \frac{1}{r^2} \right), \quad (3.13)$$

respectivamente, onde A e A^* são a constante de normalização e seu complexo conjugado, respectivamente.

A partir da equação (3.13) é possível determinar o número de partículas espalhadas (N_{esp}), logo:

$$N_{esp} = \text{Re} \left(A^* A v |f(\theta, \varphi)|^2 \right) d\Omega, \quad (3.14)$$

que ao ser dividido pela equação (3.12), por unidade de tempo, nos fornece a seção de choque diferencial (SCD):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta, \varphi)|^2. \quad (3.15)$$

Ao integrar a equação (3.15) sobre todos os ângulos de espalhamento obtemos a seção de choque integral (SCI)

$$\sigma = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin\theta |f(\theta, \varphi)|^2. \quad (3.16)$$

A partir SCI obtêm-se a seção de choque de transferência de momento (SCTM), como:

$$\sigma_{TM} = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi |f(\theta, \varphi)|^2 (1 - \cos\theta) \sin\theta d\theta. \quad (3.17)$$

Para o espalhamento de elétrons por um campo de potencial, para qualquer $\theta \neq 0$, a componente do fluxo de interferência é nula ($\vec{j}_{int,r} = 0$), e então, se faz necessário estudar o fluxo de interferência unicamente para $\theta = 0$ [26].

Consideremos a figura ilustrada abaixo:

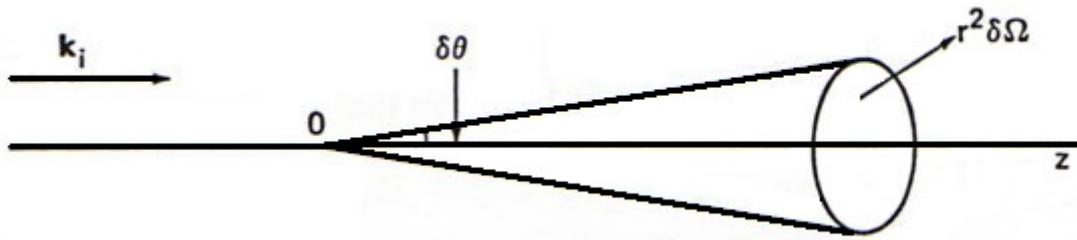


Figura 3: Representação do ângulo $\delta\theta$ e da área dA [26].

Tomando a expressão do termo do fluxo de interferência radial:

$$\vec{j}_{\text{int},\hat{r}} = A^* A \frac{\hbar k}{m} \left[f(\theta, \varphi) \frac{\exp^{ikr(1-\cos\theta)}}{r} + f^*(\theta, \varphi) \frac{\exp^{-ikr(1-\cos\theta)}}{r} \right]. \quad (3.18)$$

Integrando-se a equação 3.18 sobre uma região angular $\delta\theta$ muito próximo a $\theta = 0$, obtemos:

$$\vec{j}_{\text{int},\hat{r}} = -4\pi A^* A \frac{\hbar}{m} \text{Im} f(\theta = 0). \quad (3.19)$$

e como,

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0, \quad (3.20)$$

ou seja,

$$\vec{\nabla} \vec{j} = \vec{\nabla} \vec{j}_{\text{inc}} + \vec{\nabla} \vec{j}_{\text{esp}} + \vec{\nabla} \vec{j}_{\text{int}} = 0, \quad (3.21)$$

ou então,

$$r^2 \int j_{inc,\hat{f}} d\Omega + r^2 \int j_{esp,\hat{f}} d\Omega + r^2 \int j_{int,\hat{f}} d\Omega = 0. \quad (3.22)$$

Utilizando-se do fato de que a parte referente ao fluxo incidente é nula para $\theta \neq 0$, e também fazendo uso da equação 3.15, temos:

$$k \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = 4\pi \operatorname{Im} f(\theta = 0), \quad (3.23)$$

Reescrevendo, obtemos:

$$\operatorname{Im} f_{el}(\theta = 0) = \frac{|k|}{4\pi} \sigma_{tot}. \quad (3.24)$$

Assim,

$$\sigma_{tot} = \frac{4\pi}{|k|} \operatorname{Im} f_{el}(\theta = 0). \quad (3.25)$$

Na equação (3.24), $f_{el}(\theta = 0)$ é a amplitude de espalhamento elástico a $\theta = 0$.

A equação (3.24) é denominada teorema ótico. Esta é uma equação muito importante para o estudo das seções de choque, pois através dela é possível o cálculo da seção de choque total (SCT) equação (3.25), utilizando-se somente o valor da amplitude de espalhamento elástica para o ângulo $\theta = 0$.

Por fim, a seção de choque de absorção total (SCAT) pode ser obtida através da diferença entre a seção de choque total e a seção de choque integral dada pela equação abaixo:

$$SCAT = SCT - SCI. \quad (3.26)$$

3.6 - Equação de Lippmann-Schwinger

Para o espalhamento elástico, devo reescrever a equação (3.5) na forma integral, sendo esta forma conhecida como equação de *Lippmann-Schwinger* ^[27]:

$$F_{\vec{k}_i}^{\vec{r}}(\vec{r}) = \phi_{\vec{k}_i}^o(\vec{r}) + \int G_0(\vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') F_{\vec{k}_i}^{\vec{r}}(\vec{r}') d(\vec{r}'), \quad (3.27)$$

onde $\phi_{\vec{k}_i}^o(\vec{r})$ é uma função de onda plana, solução da parte homogênea da função de onda de espalhamento, para uma partícula livre:

$$[\nabla_r^2 + k^2] \phi(\vec{r}) = 0, \quad (3.28)$$

e $G_0(\vec{r}, \vec{r}')$ é a função de Green da partícula ^[27], que satisfaz a condição:

$$[\nabla_r^2 + k^2] G_0(\vec{r}, \vec{r}') = \delta(\vec{r}, \vec{r}'), \quad (3.29)$$

onde $\delta(\vec{r} - \vec{r}')$ é a função delta de Dirac.

Usando o fato de que $\delta(\vec{r}, \vec{r}') = (2\pi)^{-3} \int \exp^{i\vec{k}(\vec{r}-\vec{r}')} d\vec{k}'$, encontro a representação integral da função de Green como:

$$G_0(\vec{r}, \vec{r}') = -(2\pi)^{-3} \int \frac{\exp^{i\vec{k}'(\vec{r}-\vec{r}')}}{k'^2 - k^2} d\vec{k}', \quad (3.30)$$

a qual contém uma divergência no momento em que $d\vec{k}' = k'^2 dk' d\hat{k}$ passa através de $k' = \pm k$.

Removendo esta singularidade, garanto que a função de Green satisfaça a equação (3.9) e encontro duas funções de Green que satisfaçam o problema ^[27]

$$G_0^\pm(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{\exp^{\pm ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|}. \quad (3.31)$$

Então, a equação de Lippmann-Schwinger contendo as condições assintóticas pode ser escrita como:

$$F_{\vec{k}_i}^\pm(\vec{r}) = \phi_{\vec{k}_i}^o(\vec{r}) + \int G_0^\pm(\vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') F_{\vec{k}_i}^\pm(\vec{r}') d(\vec{r}'), \quad (3.32)$$

onde os sobrescritos + e - se referem a uma onda emergente (*outgoing*) e convergente (*incoming*), respectivamente.

Ao comparar as equações (3.32) e (3.9), obtenho a representação integral da amplitude de espalhamento ^[27]:

$$f = -2\pi^2 \left\langle \phi_{\vec{k}_f}^o \left| U \right| F_{\vec{k}_i}^+ \right\rangle = -2\pi^2 T_{fi}. \quad (3.33)$$

Os elementos da matriz de transição T_{fi} podem ser representados por:

$$T_{fi} = \left\langle \phi_{\vec{k}_f}^o \left| U \right| F_{\vec{k}_i}^+ \right\rangle, \quad (3.34)$$

e então, reescrevo a seção de choque diferencial (SCD) elástica, equação (3.15), como:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{i\rightarrow f} = 4\pi^4 |T_{if}|^2. \quad (3.35)$$

Assim concluo que o cálculo da matriz de transição T é fundamental para a elucidação do problema de espalhamento.

4 - COLISÃO ELETRON-MOLÉCULA

4.1 - Canais Acoplados

Existem três eventos que tornam o problema do espalhamento de elétrons por um alvo molecular mais difícil do que solucionar a equação (3.4) para o caso do espalhamento de uma partícula por um potencial central [27]:

1. Não existe solução exata para equação de movimento do sistema, pois é um problema de movimento de muitos corpos;
2. Não se pode distinguir os elétrons incidentes dos elétrons do alvo, portanto a função de onda deve satisfazer o princípio da exclusão de Pauli;
3. Com o aumento da energia incidente, os canais inelásticos começam a abrir, provocando vários processos de excitação.

Para que estes problemas sejam minimizados é necessário utilizar de vários métodos aproximativos.

4.2 - Expansão em Estados Acoplados

A expansão em estados acoplados consiste em se expandir a função de onda total do sistema (elétron + molécula) em termos de um conjunto completo de estados não perturbados do alvo isolado, truncando a expansão em um determinado número de canais:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{r}_m, \vec{R}_m) = A \sum_n F_n(\vec{r}) \Psi_m^n(\vec{r}_m, \vec{R}_m), \quad (4.1)$$

onde n representa o n -ésimo canal de espalhamento, $\vec{r}_m = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ são as coordenadas dos N elétrons e $\vec{R}_m = (\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M)$ são as coordenadas dos M núcleos da molécula alvo.

A função de onda total do sistema é representada por uma expansão, onde a função de onda associada ao elétron do espalhamento se torna o coeficiente da mesma, aplicado ao conjunto completo de funções de base, as quais são autofunções do Hamiltoniano molecular do alvo, considerando que os acoplamentos de spins foram tratados corretamente, e ainda que A é o operador de antissimetria usual.

Ao inserir a equação (3.1) na equação (2.4) e utilizando da relação $E = \frac{k_n^2}{2} + E_m^n$, podemos chegar a um conjunto de equações acopladas para as funções de um elétron, $F_n(\vec{r})$. Com isso, a situação que inicialmente tratava de $N+1$ elétrons ficou reduzida ao problema de apenas um elétron:

$$(\nabla^2 + k_n^2)F_n(\vec{r}) = 2 \sum_m U_{mn}(\vec{r})F_m(\vec{r}), \quad (4.2)$$

onde $U_{mn}(\vec{r})$ é a matriz do potencial de interação.

4.3 - O Potencial Óptico

Apesar de reduzido o problema da função de onda $F_n(\vec{r})$ para um problema de $N+1$ elétrons, ainda há grande dificuldade em sua solução. Contudo, estudos recentes têm obtido bons resultados da descrição do espalhamento de elétrons a partir da utilização de potenciais ópticos de interação. De maneira geral, o potencial óptico da interação elétron molécula pode ser escrito da seguinte maneira:

$$V_{opt}(\vec{r}) = V_{SEP}(\vec{r}) + iV_{ab}(\vec{r}), \quad (4.3)$$

Na equação (4.3), V_{SEP} é constituído pelos potenciais estático (V_{est}), troca (V_{troc}), correlação–polarização (V_{cp}) e de absorção (V_{ab}).

4.3.1 - O Potencial Estático

V_{est} pode ser escrito como:

$$V^{est}(\vec{r}) = \langle \phi_m^0(\vec{r}_m, \vec{R}_m) \left| -\sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{R}_{\alpha}|} + \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_i|} \right| \phi_m^0(\vec{r}_m, \vec{R}_m) \rangle, \quad (4.4)$$

A equação (4.4) descreve as interações eletrostáticas (Coulombianas) entre o elétron incidente de coordenadas \vec{r}_{N+1} com os N elétrons da molécula alvo de coordenadas \vec{r}_i , onde $\vec{r}_m \equiv (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N)$ e também com os M núcleos da molécula alvo de coordenadas (\vec{R}_{α}) , sendo $\vec{R}_m \equiv (\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{\alpha}, \dots, \vec{R}_M)$.

O potencial V^{est} pode ser obtido de forma exata, a partir da função de onda que descreve o estado fundamental da molécula alvo.

4.3.2 - O Potencial de Troca

A segunda parte do potencial, denominada de potencial de troca (V_{troc}), pode ser representada atuando na função do elétron do espalhamento da seguinte forma:

$$V_{troc}(\vec{r})|F(\vec{r})\rangle = \langle \phi_m^0(\vec{r}_m, \vec{R}_m) \left| \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_i|} \right| \sum_{j=1}^N F_j(\vec{r}_N) \phi_m^0(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_{N+1}, \vec{R}_m) \rangle. \quad (4.5)$$

O potencial de troca considera a indistinguibilidade dos elétrons do sistema, ou seja, não é possível distinguir se o elétron espalhado é o elétron incidente ou algum que pertence à molécula alvo.

4.3.3 - O Potencial de Correlação-Polarização

O potencial V_{cp} considera as distorções da densidade de carga da molécula, devido a interação entre o elétron incidente e os elétrons da molécula alvo. Este potencial é composto de duas componentes, V_{cor} e V_{pol} , de curto e longo alcance, respectivamente, que são construídas a partir do modelo de gás de elétrons livres (FEG, Free-Electron-Gas) [28].

A componente V_{cor} é uma função da densidade de carga do alvo, $\rho(\vec{r})$, e da energia de correlação, sendo obtida para vários intervalos expressa em termos da variável de densidade r_s [28]:

$$r_s(\vec{r}) = \left(\frac{3}{4\pi\rho(\vec{r})} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (4.6)$$

O potencial de correlação pode ser escrito, em unidades atômicas, da seguinte maneira:

$$V_{cor}(\vec{r}) = \begin{cases} 0,0311 \ln r_s - 0,0584 + 0,00133 r_s \ln r_s - 0,0084 r_s, & r < 1 \\ \frac{\gamma \left(1 + \frac{7}{6} \beta_1 r_s^{\frac{1}{2}} + \frac{4}{3} \beta_2 r_s \right)}{\left(1 + \beta_1 r_s^{\frac{1}{2}} + \beta_2 r_s \right)^2}, & r_s \geq 1 \end{cases} \quad (4.7)$$

onde $\gamma = -0,1423$, $\beta_1 = 1,0529$ e $\beta_2 = 0,3334$. O potencial de correlação não tem simetria esférica, mas pode ser expandido em termos de ondas parciais por meio dos Polinômios de Legendre, P_λ , da seguinte forma:

$$V_{cor}(\vec{r}) = \sum_{\lambda} V_{\lambda}^{co}(r) P_{\lambda}(\cos \theta). \quad (4.8)$$

A do potencial de polarização, V_{pol} , sendo que esta se refere ao longo alcance, pode ser escrita da forma:

$$V_{pol}(\vec{r}) = -\frac{1}{2} \left(\frac{\alpha_0}{r^4} + \frac{\alpha_2}{r^4} P_2(\cos \theta) \right), \quad (4.9)$$

onde α_0 e α_2 são as componentes esférica e não esférica da polarizabilidade do alvo, respectivamente.

4.3.4 - O Potencial de Absorção

Para energias nas faixas intermediária e alta, é sabido que a seção de choque diferencial elástica se afasta dos dados experimentais devido à existência dos efeitos de absorção [26]. O tratamento *ab initio* desses efeitos é muito difícil, sendo assim, é utilizado um potencial de absorção modelo. Um dos potenciais modelos que têm se mostrado muito eficiente em descrever a dinâmica da interação elétron-molécula para energias intermediárias é o desenvolvido por Lee *et al.* [29]. Que pode ser escrito (em unidades atômicas), ou seja, ($\hbar = m = e = 1$) como:

$$V(ab)(\vec{r}, E) = -\rho(\vec{r}) \left(\frac{T_L}{2} \right)^{1/2} \left(\frac{8\pi}{5k^2} k_F^3 \right) H(\alpha + \beta - k_F^2) (A + B + C) SF, \quad (4.10)$$

onde:

$$T_L = k^2 - V_{SEP}, \quad (4.11)$$

$$A = \frac{5k_F^3}{(\alpha - k_F^2)}, \quad (4.12)$$

$$B = -\frac{k_F^3 [5(k^2 - \beta) + 2k_F^2]}{(k^2 - \beta)^2}, \quad (4.13)$$

$$C = 2H(\alpha + \beta - k^2) \frac{(\alpha + \beta - k^2)^{\frac{5}{2}}}{(k^2 - \beta)}, \quad (4.14)$$

em que k^2 é a energia do elétron incidente, em rydbergs, $k_F(\vec{r})$ é o momento de Fermi do alvo, $\rho(\vec{r})$ é a densidade eletrônica do alvo e $H(x)$ é a função de Heaviside, definido como $H(x) = 1$ para $x \geq 0$ e $H(x) = 0$ para $x < 0$.

Os coeficientes α e β são definidos, segundo Staszewska *et al.* [30], como:

$$\alpha(\vec{r}, E) = k_F^2 + 2(2\Delta - I) - V_{SEP}, \quad (4.15)$$

e

$$\beta(\vec{r}, E) = k_F^2 + 2(I - \Delta) - V_{SEP}, \quad (4.16)$$

onde I é o potencial de ionização e Δ é a energia média de excitação. Finalmente, o fator de escala SF , adimensional, incorporado por Lee *et al.* [29] é expresso por:

$$SF = 1,0 + Mkr_s - \frac{N}{kr_s}. \quad (4.17)$$

5 - PRINCIPAIS MÉTODOS DE CÁLCULOS UTILIZADOS EM ESPALHAMENTO

5.1 - Modelo dos Átomos Independentes (MAI)

O Modelo dos Átomos Independentes (MAI) ^[31] descreve a molécula como uma coleção de átomos neutros e esses, por sua vez, são fixados de tal modo que a estrutura e geometria molecular são permanentemente mantidas. No entanto, a interação entre os átomos pertencentes à molécula é desprezada. O potencial molecular de espalhamento é descrito como a soma de potenciais atômicos esféricos, limitado ao centro de massa do sistema.

As posições dos núcleos atômicos são mantidas fixas, isto é, os efeitos de vibrações da molécula não são considerados, por exemplo. Dessa maneira, os resultados de seções de choque determinadas com o MAI apresenta boa concordância quando comparados à dados experimentais, apenas para energias incidentes acima de 200 eV.

5.2 - Método da Matriz R

O método da matriz R é baseado na divisão da configuração espacial dos elétrons em duas regiões esféricas ^[32]. Na região esférica interna, centrada no centro de massa da molécula e que contém função de onda dos N elétrons do alvo, é necessário considerar completamente as interações multicentradas nos $N + 1$ elétrons no sistema, incluindo as correlações de troca e eletrônica. Este método se mostra eficiente apenas para o estudo de colisões na faixa de energias baixas (usualmente, o método é aplicado para se determinar seções de choque para energias incidentes até 10 eV).

5.3 - Métodos das Frações Continuadas (MFC)

O método das Frações continuadas (MFC) foi idealizado e desenvolvido por Horacek e Sasakawa ^[33]. O propósito de seu desenvolvimento era o de colocar à disposição um método iterativo eficiente, extremamente simples e de alta precisão para a obtenção da seção de choque de espalhamento. Contudo, o MFC requer custos computacionais elevados para se determinar seções de choque para a interação de elétrons com moléculas que não sejam lineares.

5.4 - Método de Schwinger Multicanal (SMC)

O Método de Schwinger Multicanal (SMC) originou-se ao longo dos anos 80, sendo amplamente utilizado até os dias atuais ^[34]. É um método que apresenta grande eficácia na sondagem de fenômenos físicos finos, além de não ter limitação quanto à simetria do alvo. Por outro lado, apresenta limitação quanto à faixa energética na qual pode ser aplicado com sucesso (geralmente, até 20 eV).

5.5 – Método Variacional de Schwinger Interativo (MVSI)

Este método foi desenvolvido por Lucchese *et al.* ^[35] e baseia-se na utilização de um potencial óptico complexo para a descrição da dinâmica de interação e⁻-molécula. Apresenta uma alternativa ao SMC no que diz respeito à aplicação para energias intermediárias e altas. Contudo, o MVSI leva em consideração o tipo de simetria e a geometria da molécula alvo, sendo que o mesmo foi estendido apenas para alvos com simetria C_{2v} ou geometria linear.

5.6 – O EPolyScat-D

O pacote computacional EPolyScat-D foi desenvolvido originalmente por Lucchese *et al.* ^[24] e, posteriormente, modificado por de Souza *et al.* ^[25] e por Lee *et al.* ^[19]. Assim

como o MVSI, o EPolyScat-D também utiliza-se de um potencial óptico complexo para a interação elétron-molécula.

Em princípio, o referido pacote não apresenta limitação quanto à simetria do alvo ou quanto à faixa energética onde pode ser aplicado, sendo que muito recentemente, o mesmo foi aplicado com sucesso para obtenção das seções de choque de espalhamento para diversos alvos. Posto isso, o EPolyScat-D foi o pacote utilizado no presente trabalho.

Utilizando-se o formalismo denominado *two-potential* ^[27], o potencial óptico pode ser separado arbitrariamente como sendo a soma de duas parcelas, como se segue:

$$U_{opt} = U_1 + U_2, \quad (5.1)$$

Dessa maneira, a matriz T também pode ser reescrita como uma soma de duas partes, isto é:

$$T_{fi} = T_1 + T_2, \quad (5.2)$$

em que:

$$T_1 = \left\langle \phi_{k_f}^0 \left| U_1 \right| \chi_{k_i}^+ \right\rangle, \quad (5.3)$$

e

$$T_2 = \left\langle \chi_{k_f}^- \left| U_2 \right| F_{k_i}^+ \right\rangle. \quad (5.4)$$

Nas equações (5.3) e (5.4), a função χ é denominada de onda distorcida, sendo ela a solução da equação de espalhamento, que leva em consideração somente a primeira parte do potencial,

U_1 . Os índices + e - são referentes às condições de contorno para as ondas emergentes e convergente, respectivamente.

No EPolyScat-D, as parcelas dos potenciais são definidas como:

$$U_1 = U_{est} + U_{tro}^{loc} + U_{cp}, \quad (5.5)$$

e

$$U_2 = U_{tro} - U_{tro}^{loc} + iU_{abs}, \quad (5.6)$$

onde U_{est} , U_{tro} , U_{cp} e U_{abs} são os potenciais reduzidos de estático, troca exata, correlação-polarização e de absorção, respectivamente, ao passo que U_{tro}^{loc} é o potencial reduzido de troca local. Em nossos cálculos, U_{est} e U_{tro} são obtidos exatamente a partir da função de onda Hartree-Fock do alvo, enquanto que U_{cp} é um modelo de potencial livre de parâmetros conseguido em um modelo de gás de elétrons livres (FEG), do inglês Free-Electron-Gas), como estabelecido por Padial *et al.* [28]. O potencial de Hara, também baseado em um modelo de gás de elétrons livres (FEG) [36], é utilizado para gerar o potencial de troca local U_{tro}^{loc} . Já o U_{abs} é o potencial de absorção Scaled Quasi-free Scattering Model (SQFSM) desenvolvido por Lee *et al.* [29].

Desde que U_1 seja composto por potenciais totalmente locais, a equação de espalhamento para a primeira parcela do potencial pode ser resolvida exatamente através de procedimentos numéricos. O método de Runge-Kutta é utilizado para obter T_1 e χ . A obtenção de T_2 é efetuada a partir da equação de Lippmann-Schwinger combinada com o método de aproximantes de Padé.

Como a molécula de interesse deste projeto tem alto momento dipolar, a convergência para a expansão em ondas parciais da amplitude de espalhamento de $j0 = 0$ para $j = 1$ se torna extremamente lenta devido às interações de longo alcance do potencial de dipolo. Não levar em conta esses termos significa obter valores equivocados de seções de

choque diferenciais (principalmente para ângulos pequenos) e conseqüentemente de todas as outras seções de choque. Para levá-los em conta, se fez necessária a utilização da bastante conhecida: complementação com Born ^[37].

De forma geral, a complementação com Born consiste em utilizar-se de uma fórmula analítica para levar em conta a contribuição dos termos maiores da expansão em ondas parciais para a amplitude de espalhamento. Desta maneira, a amplitude de espalhamento (ou, similarmente, a matriz T) pode ser escrita como:

$$f = f_B + \sum_{l'l'm}^{l'máx, m'máx} (f_{l'l'm} - f_{l'l'm}^{Born}), \quad (5.7)$$

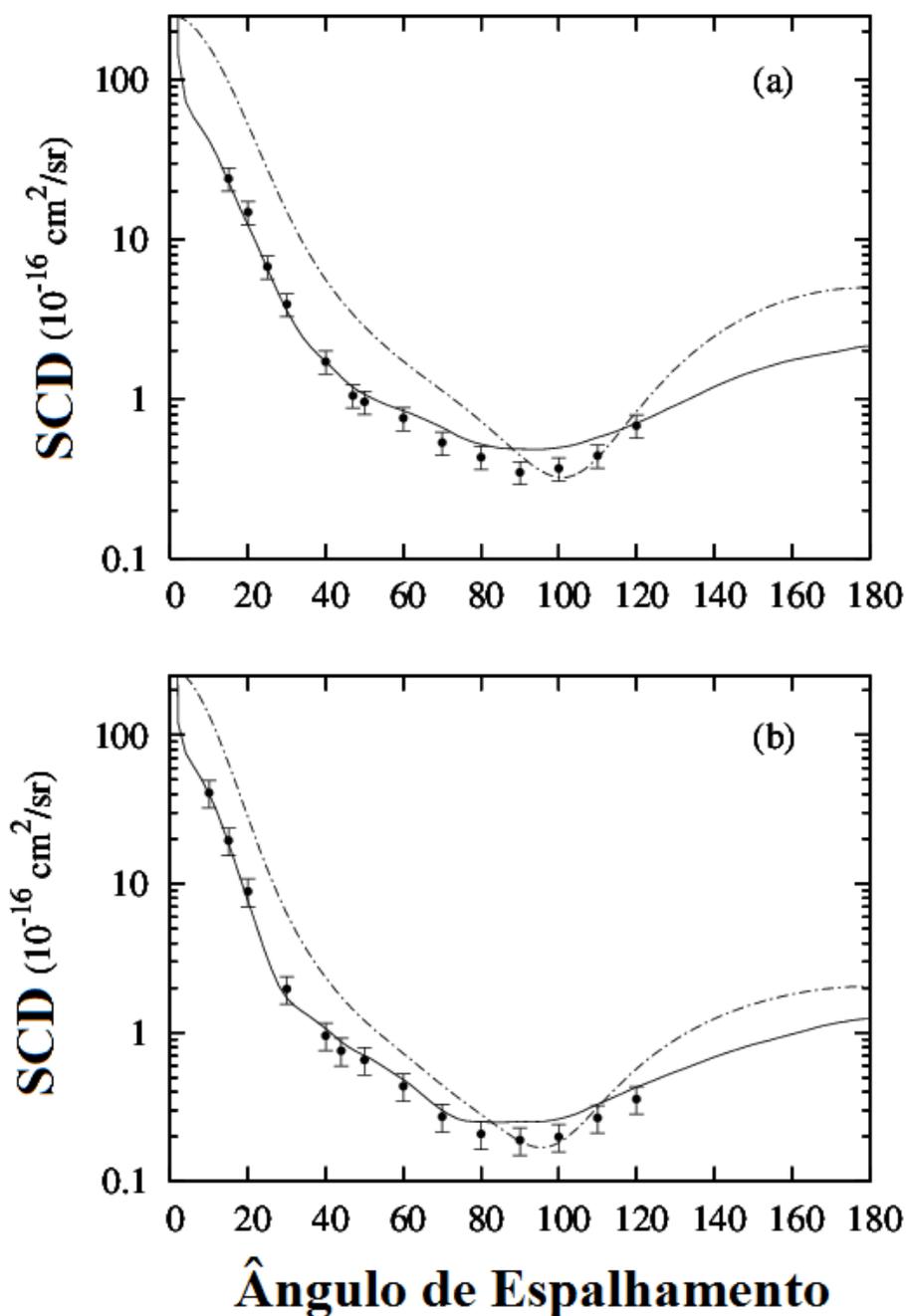
onde f_B é a amplitude de Born completa obtida analiticamente, $f_{l'l'm}$ é a componente da amplitude na expansão em ondas parciais e $f_{l'l'm}^{Born}$ é a componente obtida pela primeira aproximação de Born.

6 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 - Propriedades da Molécula de Formiato de Metila

A função de onda molecular para a molécula de Formiato de Metila foi obtida em nível HF-SCF e conjunto de funções de base TZV, proveniente do banco interno de funções de bases do pacote computacional GAMESS^[38]. Utilizando-se da geometria experimental, o cálculo forneceu a energia total de -227,862862 hartrees, que pode ser comparado ao o valor de -229,157276 hartrees, obtido com a utilização da Teoria do Funcional da Densidade (DFT)^[39]. O momento de dipolo calculado foi 2,084 D, estando em razoável acordo com o valor experimental de 1,77 D^[39]. As polarizabilidades obtidas foram $\alpha(xx) = 28,85$ u.a., $\alpha(yy) = 27,15$ u.a. e $\alpha(zz) = 18,64$ u.a., resultando em uma polarizabilidade média de $\alpha(0) = 24,88$ u.a., valor este em concordância com os 26,93 u.a. determinados com DFT^[39].

6.2 - Seções de Choque Diferenciais Elásticas (SCD)

Gráfico 1 – SCD para espalhamento elástico e^- -HCOOCH₃: (a) 30 eV e (b) 50 eV.

Linha sólida, resultados calculados no presente trabalho (com EPolyScat-D); linha traço-ponto, resultados calculados com o MAI para efeito de comparação; círculos sólidos, resultados experimentais de de Souza *et al.* ^[40].

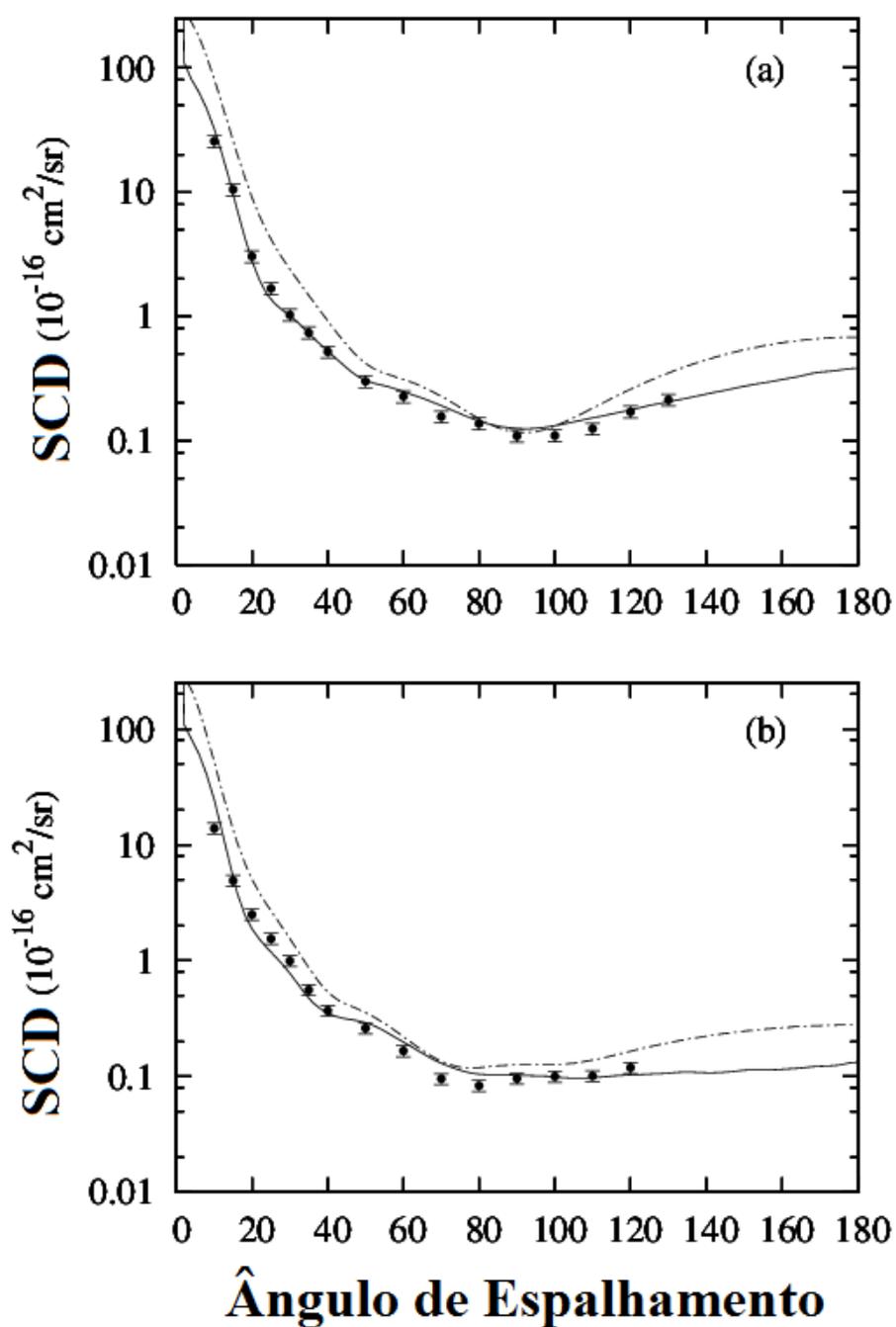


Gráfico 2 – SCD para espalhamento elástico e^- -HCOOCH₃: (a) 100 eV e (b) 150 eV.

Os símbolos são os mesmos que no Gráfico 1.

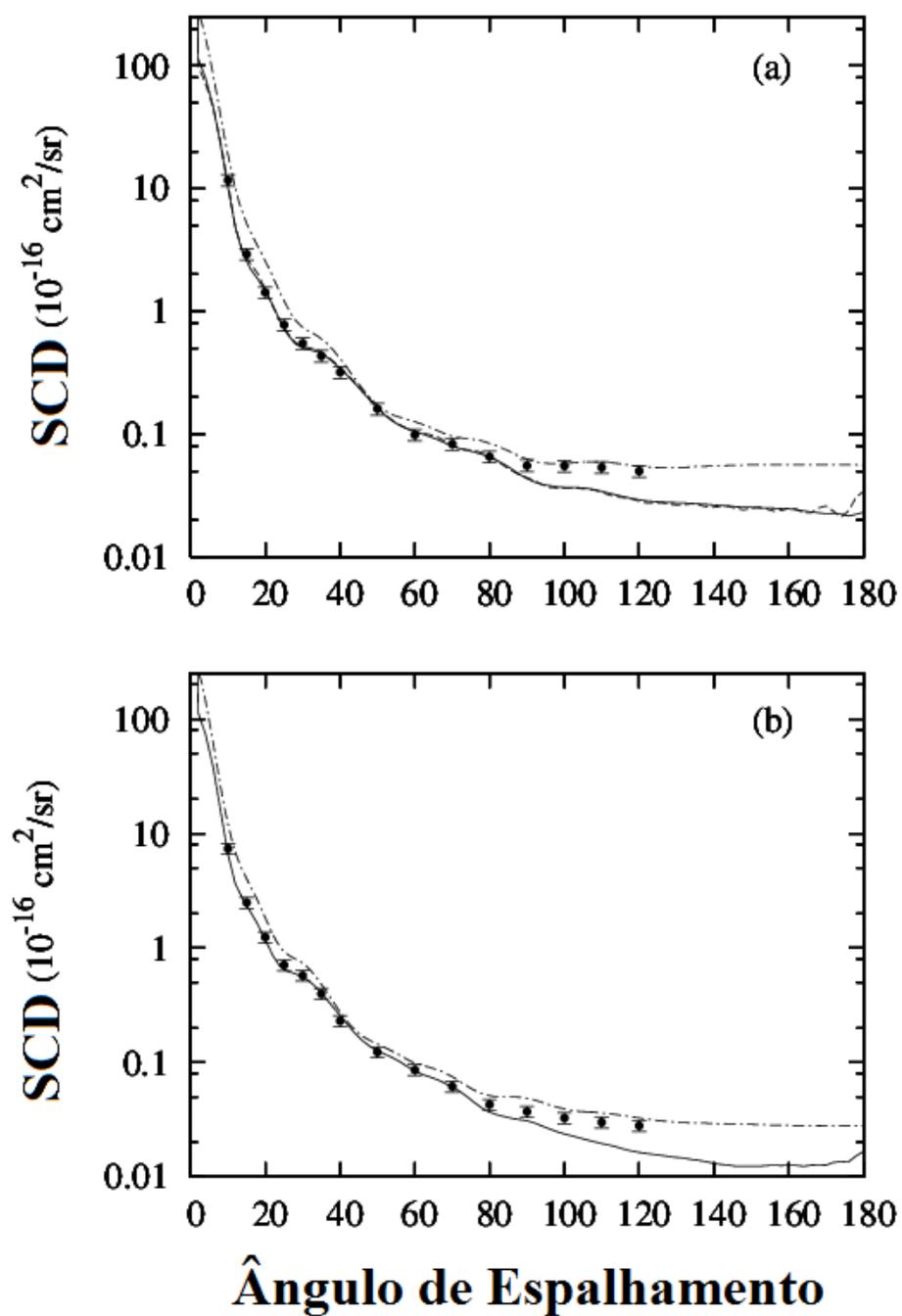


Gráfico 3 – SCD para espalhamento elástico e^- -HCOOCH₃: (a) 300 eV e (b) 400 eV.

Os símbolos são os mesmos que no Gráfico 1.

Nos gráficos 1, 2 e 3, são apresentadas as seções de choque diferenciais elásticas (SCD), para o espalhamento elástico entre o elétron incidente e a molécula de Formiato de Metila (HCOOCH_3), com a energia do elétron incidente compreendendo de 30 a 400 eV. Juntamente com os resultados determinados no presente trabalho, dados experimentais e resultados teóricos calculados utilizando-se do MAI obtidos por de Souza *et al.* ^[40], também são mostrados para fins de comparação. De maneira geral, os resultados calculados no presente trabalho apresentam boa concordância com os dados experimentais. Entretanto, para energias incidentes acima de 300 eV, os resultados obtidos subestimam os valores experimentais das SCD em ângulos maiores, sendo que essa discrepância foi observada em outro estudo recente, realizado por nosso grupo de pesquisas ^[41]. A discrepância em questão pode ser atribuída à falta de convergência na expansão em centro único, da parte nuclear do potencial U_{est} , para os átomos mais afastados do centro da expansão. Esse efeito é mais pronunciado à medida que a energia incidente é aumentada, pois nessas condições o elétron de espalhamento pode penetrar mais profundamente no alvo.

Em energias incidentes menores que 150 eV, os resultados calculados com o MAI claramente superestimam as SCD experimentais. Contudo, para energias mais altas, os resultados do MAI concordam melhor com os dados experimentais do que os resultados determinados com o EPolyScat-D (utilizando um potencial óptico complexo). Esse fato se dá pela natureza multicêntrica do potencial de interação utilizado nos cálculos com o MAI.

6.3 - Seções de Choque Elásticas (SCI) e Seções de Choque Transferência de Momento (SCTM)

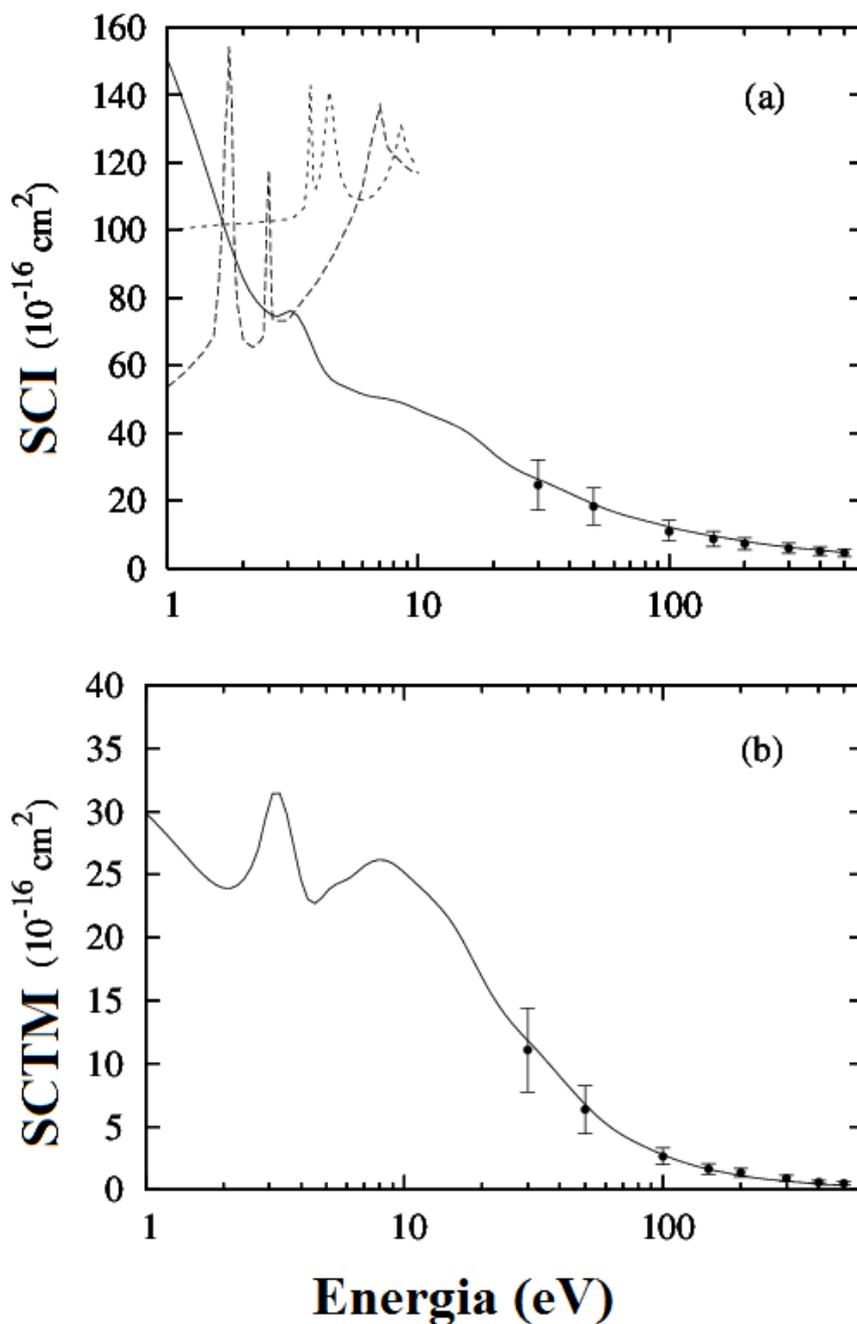


Gráfico 4 – (a) SCI e (b) SCTM para espalhamento e-HCOOCH₃. Linha sólida, resultados obtidos no presente trabalho; linha tracejada, resultados SMC-SEP de Freitas *et al* [42] para elétron-ácido acético; linha tracejada curta, resultados SMC-SE de Freitas *et al* para elétron-ácido acético; círculos sólidos, resultados experimentais de de Souza *et al*. [40].

Infelizmente, não existem dados experimentais e/ou resultados teóricos de seções de choque, do espalhamento de elétrons pelo Formiato de Metila, disponíveis na literatura para comparar com os resultados obtidos no presente trabalho, para energias incidentes menores que 30 eV. Contudo, um estudo teórico do espalhamento de elétrons pela molécula de Ácido Acético, para energias até 10 eV, foi realizado utilizando-se o SMC e, recentemente, publicado por Freitas *et al.* [42]. Como a referida molécula é um isômero do Formiato de Metila, comparar as seções de choque de ambas pode fornecer informações interessantes. Então, no gráfico 4 (a) são apresentados os resultados de seções de choque integrais elásticas (SCI) calculados no presente trabalho, juntamente com as SCI reportadas por Freitas *et al.* [42] para o espalhamento elétron-(Ácido Acético), utilizando-se do SMC na aproximação estático-troca e estático-troca-polarização. Dados experimentais para energias de 30 a 500 eV também são mostrados para fins de comparação.

No gráfico 4(b), seções de choque de transferência de momento (SCTM) determinadas no presente trabalho são apresentadas juntamente com dados experimentais de de Souza *et al.* [40].

Na faixa de energia baixa, ambas SCI e SCTM calculadas no presente trabalho apresentam duas estruturas: um pico localizado em torno de 3,0 eV e uma possível forma ressonante larga centrada em 8,0 eV. O pico localizado em 3,0 eV pode ser atribuído à uma forte ressonância de ${}^2A''$. Essa ressonância é bastante conhecida em experimentos de espalhamento de elétrons por moléculas contendo grupo carbonila. Nesses sistemas, o orbital π^* vazio do referido grupo funcional pode aprisionar momentaneamente o elétron de espalhamento, formando um íon metaestável e ocasionando a ressonância de forma. A referida ressonância foi também observada por Freitas *et al.* [42] para o caso do Ácido Acético, porém em 4,2 eV nos cálculos estático-troca e 1,8 eV nos cálculos estático-troca-polarização. Já a estrutura observada por nossos cálculos em 8,0 eV pode ser atribuída a ${}^2A'$, sendo de

natureza σ^* em hidrocarbonetos, previamente discutida por Kimura *et al.* ^[43]. Em contraste, Freitas *et al.* ^[42] observou duas estruturas no canal de espalhamento $^2A'$, porém ambas foram atribuídas como sendo espúrias, pelos autores.

No gráfico 5 (a), os resultados de seções de choque total (SCT) determinados no presente trabalho são mostrados. Infelizmente, não existem (ao nosso conhecimento) resultados teóricos e/ou experimentais disponíveis na literatura.

No gráfico 5 (b), as seções de choque de absorção totais (SCAT) obtidas no presente trabalho são confrontadas com dados experimentais de seções de ionização total (SCIT) para o Formiato de Metila, reportadas por Hudson *et al.* ^[43]. De forma geral, há boa concordância qualitativa entre as SCAT calculadas e as SCIT medidas para toda a faixa energética. Quantitativamente, há boa concordância entre as SCAT e as SCIT para energias acima de 100 eV. Em energias mais baixas, as SCAT permanecem acima das SCIT. Esse fato está de acordo com o fato de que as SCAT levam em consideração tanto canais de excitações como também canais de ionizações, enquanto que nenhum processo de excitação é incluído no caso das SCIT.

6.4 - Seções de Choque Total (SCT) e de Absorção Total (SCAT)

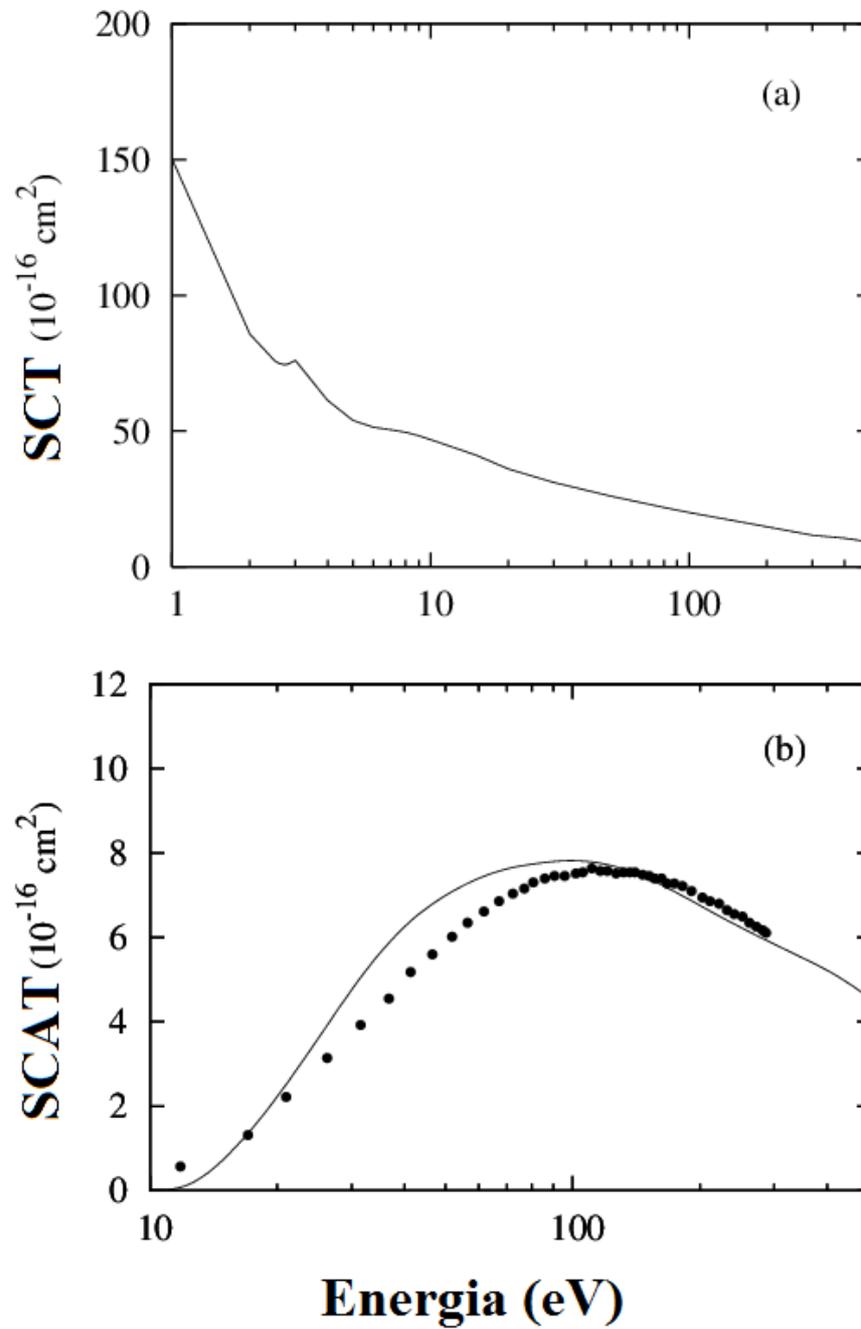


Gráfico 5 – (a) SCT e (b) SCAT para espalhamento e-HCOOCH₃. Linha sólida, resultados obtidos no presente trabalho; círculos sólidos, resultados experimentais de Seções de Choque de Ionização Total (SCIT) de Hudson *et al.* [43].

7 – CONCLUSÕES

Em suma, foi apresentado um estudo teórico do espalhamento de elétrons pela molécula de Formiato de Metila (HCOOCH_3), na faixa de energias de 1 a 500 eV.

Resultados inéditos de diversas seções de choque para a interação elétron- (HCOOCH_3) foram determinados. Os resultados apresentam boa concordância quando comparados à dados experimentais disponíveis na literatura. Além disso, nossos cálculos identificaram uma ressonância ($^2A''$) centrada em 3,0 eV e outra ($^2A'$) centrada em 8,0 eV.

Espera-se que os valores de seções de choque obtidos nesse trabalho possam auxiliar em estudos futuros de interação entre elétron com moléculas orgânicas, além de preencher uma lacuna existente no estudo de seções de choque disponíveis na literatura.

8 – PERSPECTIVAS FUTURAS

Como perspectivas futuras relacionadas ao trabalho realizado, podem se elencada:

- i. O estudo do espalhamento de elétrons por outros compostos pertencentes à classe dos ésteres;
- ii. A busca por padrões nas tendências das seções de choque dos pequenos ésteres, de maneira a se poder prospectar o que ocorre na interação de elétrons com os ésteres de cadeia longa, que são constituintes do biodiesel.

REFERÊNCIAS

- [1] Kirby, K.; “Atmospheric Physics, Collision Physics and Global Change” in AIP Conference Proceedings 295, The Physics of Electronics and Atomic Collision, XVIII International Conference, Aarhus, Denmark p.48 (1993).
- [2] J. Armstrong, L. Degoricija, A. Hildebrand, J. Koehne e P. M. Fleming, Chem. Phys. Lett. **332**, 591 (2000).
- [3] G. P. Smith, R. A. Copeland e D. R. Crosley, J. Chem. Phys. **391**, 1987 (1989).
- [4] T. R. Taylor, R. T. Bise, K. R. Asmis e D. M. Neumark, Chem. Phys. Lett. **301**, 413 (1999).
- [5] Plasma Processing of Materials: Scientific Opportunities and Technological Challenges, Plasma Science Committee, Board on Physics and Astronomy, Committee on Physical Science, Mathematics and Applications, National Research Council (1991).
- [6] H. Tanaka, L. Boesten, H. Sato, M. Kimura, M. G. Dillon e D. Spence, J. Phys. B: At. Mol. Phys. **23**, 577 (1990).
- [7] Ver por exemplo: Swarm studies and inelastic electro-molecule collisions, Proceeding of the meeting of the Fourth International Swarm Seminar and the inelastic Electron-Molecule Collision Symposium, ed. Pó L. Pitchford, V Mckoy, A. Chutjian e S Trajmar (Spring-Verlag, N. York, 1986).
- [8] B. Boudaiffa, P. Cloutier, D. Hunting e col., Science **287**, 1658 (2000).
- [9] L. Sanche, Chem. Phys. Lett. **474**, 1 (2009).
- [10] E. Brun, P. Cloutier, C. Sicard-Roselli e col., J. Chem. Phys. B **113**, 10008 (2009).
- [11] L. Sanche, Nature **461**, 358 (2009).

- [12] A. I. Zanelato, “Investigação Teórica do Espalhamento de Elétrons pela Molécula de Pirimidina ($C_4H_4N_2$)”, Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia para Recursos Amazônicos da UFAM (2014).
- [13] J. R. Ferraz, “Efeito de Absorção em Espalhamento de Elétrons por Molécula de Formaldeído”, Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Física da UFSCar (2011).
- [14] T. C. Freitas, “Espalhamento de elétrons por moléculas de relevância biológica: fase gasosa, microssolvatação e fase condensada”, Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Física da UFPR (2012).
- [15] D. F. Pastega, “Colisão de elétrons de baixa energia com moléculas de acetona, acetaldeído e glicolaldeído”, Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Física da UFPR (2013).
- [16] R. T. Sugohara, “Colisões elásticas de elétrons com moléculas poliatômicas nas energias intermediárias”, Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Física da UFSCar (2012).
- [17] M. A. Khakoo *et al.*, *Phys. Rev. A* **77**, 042705 (2008).
- [18] D. G. Silva *et al.*, *J. Phys. B* **43**, 015201 (2010).
- [19] M.-T. Lee, G. L. C. de Souza *et al.*, *J. Chem. Phys.* **136**, 114311 (2012).
- [20] C. Winstead *et al.*, *J. Chem. Phys.* **127**, 085105 (2007).
- [21] I. Baccarelli *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 6269 (2007).
- [22] J. Horáček e T. Sasakawa, *Phys. Rev. A* **30**, 2274 (1984).
- [23] R. R. Lucchese e F. A. Gianturco, *International Reviews in Physical Chemistry* **15**, 429 (1996).

- [24] F. A. Gianturco e R. R. Lucchese, *J. Phys. B* **29**, 17 (1996).
- [25] G. L. C. de Souza *et al.*, *Phys Ver A* **82**, 012709 (2010).
- [26] G. L. C. de Souza, “Estudos Teóricos e Experimentais da Interação de Elétrons por Moléculas Poliatômicas”, Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Química da UFSCar (2010).
- [27] C. J. Joachain, *Quantum Collision Theory* 3ª edição, Amsterdam, North Holland (1975).
- [28] N. T. Pardial e D. W. Norcross, *Phys. Rev. A* **29**, 1742 (1984).
- [29] M.-T. Lee *et al.*, *Journal of Electron Spectroscopy and related Phenomena* **155**, 14 (2007).
- [30] G. Staszewska, D. W. Schwenke, D. Thirumalai e D. G. Truhlar, *Phys. Rev. A* **28**, 2740 (1983).
- [31] A. Jain e S. S. Tayal, *J. Phys. B* **15**, 23 (1982).
- [32] J. Tennyson *et al.*, *Comp. Phys. Comm.* **114**, 120 (1998).
- [33] J. Horáček e T. Sasakawa, *Phys. Rev. A* **28**, 2151 (1983).
- [34] K. Fedus *et al.*, *Phys. Rev. A* **91**, 042701 (2015).
- [35] R. R. Lucchese, G. Raseev e V. Mckoy, *Phys. Review A* **25**, 2572 (1982).
- [36] S. Hara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **22**, 710 (1967).
- [37] T. N. Rescigno e B. H. Lengsfeld, *Z. Phys. D- Atom. Mol. and Clus.* **24**, 117 (1992).
- [38] M. W. Schmidt *et al.*, “General Atomic and Molecular Electronic-Structure System”, *J. Comput. Chem.* **14**, 1343 (1993)
- [39] <http://cccbdb.nist.gov>.

- [40] G. L. C. de Souza, W. J. C. de Sousa *et al.*, “Electron collisions with small esters: a joint experimental-theoretical investigation” Manuscrito submetido para publicação. Physical Review A.
- [41] M. G. P. Homem *et al.*, Phys. Rev. A **92**, 032711 (2015).
- [42] T. C. Freitas *et al.*, Phys. Rev A **79**, 022706 (2009).
- [43] M. Kimura, O. Sueoka, A. Hamada e Y. Itikawa, Adv. Chem. Phys. **111**, 537 (2000).
- [44] J. E. Hudson *et al.*, Int. J. Mass Spectr. **248**, 42 (2006).