

**Universidade Federal do Paraná**

**FLÁVIO MATIAS DA SILVA**

**ESPALHAMENTO ELÁSTICO DE ELÉTRONS E  
PÓSITRONS POR AMINO-ALCANOS**

**CURITIBA - PR**

**2013**

Flávio Matias da Silva

## **Espalhamento Elástico de Elétrons e Póstrons por Amino-alcanos**

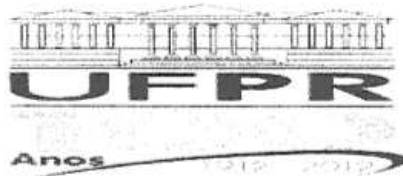
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Física

**Orientador:** Márcio Henrique Franco Bettega

**Co-orientador:** Sergio d'Almeida Sanchez

**Curitiba - PR**

2013






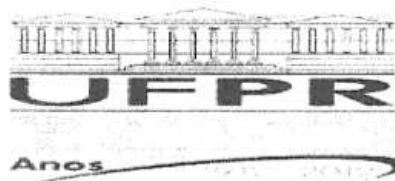
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA  
Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418  
E-mail: [posgrad@fisica.ufpr.br](mailto:posgrad@fisica.ufpr.br)

### PARECER

Os abaixo-assinados membros da banca examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado do aluno FLÁVIO MATIAS DA SILVA, consideram aprovada a redação final da dissertação, cujo título é: **ESPALHAMENTO ELÁSTICO DE ELÉTRONS E PÓSITRONS DE BAIXA ENERGIA POR AMINO-ALCANOS.**

Curitiba, 26 de julho de 2013.

Banca Examinadora	Assinatura	Conceito
Prof. Dr. Márcio Henrique Franco Bettega (UFPR)		<u>  A  </u>
Prof. Dr. Gilberto Medeiros Kremer (UFPR)		<u>  A  </u>
Profª. Drª. Romarly Fernandes da Costa (UFABC)		<u>  A  </u>



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA  
Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418  
E-mail: [posgrad@fisica.ufpr.br](mailto:posgrad@fisica.ufpr.br)

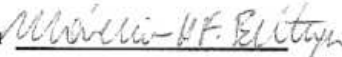
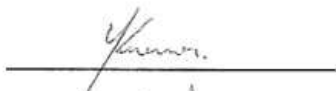

## DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ESPALHAMENTO ELÁSTICO DE ELÉTRONS E PÓSITRONS DE BAIXA ENERGIA  
POR AMINO-ALCANOS.

ALUNO

FLÁVIO MATIAS DA SILVA

Em sessão pública iniciada às 14 horas do dia 26 de julho de 2013, após um seminário sob o título acima e posterior arguição, esta banca examinadora decidiu atribuir ao candidato o conceito global A.

Banca Examinadora	Assinatura	Conceito
Prof. Dr. Márcio Henrique Franco Bettega (UFPR)		<u>A</u>
Prof. Dr. Gilberto Medeiros Kremer (UFPR)		<u>A</u>
Profª. Drª. Romarly Fernandes da Costa (UFABC)		<u>A</u>

*Dedico este trabalho a minha esposa, Kássia Bianco de  
Arcanjo Matias e, aos meus familiares que sempre me  
apoiaram nesta grande jornada.*

# Agradecimentos

- Acima de tudo, em Nome de Jesus Cristo, agradeço a Deus pela oportunidade de iniciar e concluir este trabalho, por quanto, não me faltou força e sabedoria para superar os obstáculos que apareceram nesta jornada.
- Agradeço ao meu orientador Marcio Henrique Franco Bettega e co-orientador Sergio d'Almeida Sanchez, pela realização deste trabalho.
- Agradeço a minha esposa Kássia, pelo apoio e compreensão durante estes dois anos de mestrado.
- Ao prof. Dr. Carlos de Carvalho pelo suporte computacional;
- Agradeço a Capes pela bolsa de mestrado.

# Resumo

Trabalhos recentes revelaram que as seções de choque diferenciais para o espalhamento elástico de elétrons de baixa energia por alcanos, a saber: metano, etano, propano, n-butano e iso-butano e os álcoois: metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, iso-butanol, sec-butanol e terc-butanol, exibiram um padrão de onda  $f$  para moléculas de cadeia linear e  $d$  para moléculas de cadeia ramificada. Para sistemas menores, como o metano e metanol (onde não há ligação C–C), foi observado um padrão de onda  $p$ . Estes padrões de espalhamento foram observados no intervalo de energia entre 6,0 e 10,0 eV, o qual corresponde à posição da ressonância de forma na seção de choque integral. Padrões de onda  $p$ ,  $d$  e  $f$  são caracterizados nas seções de choque diferenciais por um, dois e três mínimos, respectivamente. Motivados por estes resultados, nós realizamos cálculos de espalhamento elástico de elétrons para as moléculas de amino-alcanos para energias de 0,1 a 20,0 eV. Os sistemas investigados foram: metilamina ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ), etilamina ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ ), n-propilamina (n- $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ ) e seu isômero iso-propilamina, n-butilamina (n- $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ ) e seus isômeros iso-butilamina, sec-butilamina e terc-butilamina. Estas moléculas são derivadas de seus correspondentes alcanos, pela substituição de um de seus hidrogênios pelo grupo funcional  $-\text{NH}_2$ . As seções de choque foram obtidas pelo método Schwinger multicanal com pseudopotenciais. Os cálculos foram realizados nas aproximações estático-troca, onde a deformação da nuvem eletrônica causada pelo campo elétrico do elétron incidente é negligenciada; e estático-troca mais polarização, onde a deformação da nuvem eletrônica é considerada explicitamente por excitações virtuais simples do alvo. Nesta aproximação, nós empregamos o conjunto de orbitais virtuais melhorados, obtidos no campo de  $(N - 1)$ -elétrons, onde o operador de Fock do cátion de carga +1 é diagonalizado. Estes orbitais foram usados para representar os orbitais de espalhamento e de partícula. Além disso, o efeito de longo alcance do potencial de dipolo foi contabilizado na amplitude de espalhamento pelo procedimento de Born-closure. Então, nós apresentamos as seções de choque diferenciais, integrais e de transferência de momento. Nossos resulta-

dos para a colisão elétron-metilamina estão em bom acordo com os dados experimentais disponíveis para a seção de choque total. Ainda neste trabalho, nós apresentamos os resultados do espalhamento elástico de pósitrons de baixa energia por metilamina. Nosso objetivo foi o de investigar as diferenças entre o espalhamento elástico de elétrons e pósitrons por metilamina. Para obter as seções de choque para o espalhamento de pósitrons nós aplicamos o método Schwinger multicanal da versão desenvolvida por Germano e Lima. Os cálculos foram realizados nas aproximações estático e estático mais polarização. Nós apresentamos as seções de choque para o espalhamento de pósitrons e elétrons, onde nós comparamos e discutimos as diferenças observadas.



# Abstract

Previous works have shown that the differential cross sections for low-energy electron elastic scattering by alkanes, namely: methane, ethane, propane, butane and isobutane and the alcohols, namely: methanol, ethanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol and tert-butanol exhibit a  $f$ -wave scattering pattern for straight-chain molecules and a  $d$ -wave scattering pattern for branched systems. For the smaller systems, methane and methanol (where there is no C–C bond), one observes a  $p$ -wave scattering pattern. These scattering patterns were observed between 6,0 and 10,0 eV that corresponds to the position of a broad resonance in the elastic integral cross section. A  $p$ -,  $d$ - and  $f$ -wave scattering pattern is characterized in differential cross sections by one, two and three minima in the curve, respectively. Motivated by these results, we performed elastic scattering calculations for the molecules of aminoalkanes (of 0.1 – 20,0 eV), namely: methylamine ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ), ethylamine ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ ), n-propylamine (n- $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ ) and its isomer iso-propylamine, n-butylamine (n- $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ ) and its isomers iso-butylamine, sec-butylamine and tert-butylamine. These molecules can be obtained from the corresponding alkanes by replacing one of their hydrogens by the functional group  $-\text{NH}_2$ . The cross sections for low-energy electron elastic scattering by aminoalkanes were obtained with the Schwinger multichannel method with pseudopotentials. The calculations were performed in the static-exchange approximations, where the distortion of the electronic cloud caused by the electric field of the incident electron is neglected and static-exchange plus polarization, where the distortion of the electronic cloud is considered explicitly by performing virtual single excitations of the target. In these approximations, we employed a set of improved virtual orbitals obtained from the field of  $(N - 1)$ -electrons, where the cationic Fock operator with charge +1 is diagonalized. These orbitals were used to represent the scattering and particle orbitals. In addition, the long-range effect of the dipole potential was accounted for in the scattering amplitude by the standard Born closure procedure. So, we presented the differential, integral and of momentum-transfer cross sections

for these aminoalkanes. Our results for electron-methylamine collision agrees well with the available experimental data for the total cross section. In this work, we present the result for low-energy positron elastic scattering by methylamine. Our goal was to investigate the difference between elastic electron and positron scattering by methylamine. To obtain differential, integral and of momentum-transfer cross sections for positron scattering we applied the Schwinger multichannel method developed by Germano and Lima. The calculations were performed in the static and in the static plus polarization approximations. We present cross sections for the positron and electron scattering, and we compare and discuss the differences observed.

# Sumário

Agradecimentos	vi
Resumo	vii
Abstract	ix
Sumário	xi
Lista de Figuras	xiv
Lista de Tabelas	xix
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Descrição do alvo</b>	<b>8</b>
2.1 Equação de Hartree-Fock . . . . .	8
2.2 Equação de Hartree-Fock-Roothaan . . . . .	11
<b>3 Descrição teórica do processo de colisão</b>	<b>15</b>
3.1 Introdução . . . . .	15
3.2 Canais de espalhamento . . . . .	17
3.3 Seções de choque . . . . .	18
3.3.1 Seção de choque diferencial . . . . .	19

3.3.2	Seção de choque integral e de transferência de momento . . . . .	19
3.4	Fenômenos de ressonâncias . . . . .	20
3.4.1	Ressonâncias de forma . . . . .	20
3.5	O Hamiltoniano de espalhamento . . . . .	22
3.6	O Princípio Variacional de Schwinger . . . . .	25
3.7	O método Schwinger multicanal . . . . .	28
3.8	Mudança de referencial . . . . .	33
3.9	Utilização de pseudopotenciais . . . . .	35
3.10	Aproximação estático-troca e estático-troca mais polarização . . . . .	36
3.11	Orbitais virtuais melhorados e orbitais virtuais modificados . . . . .	37
3.12	Procedimento <i>Born-closure</i> . . . . .	38
<b>4</b>	<b>Moléculas de <math>\text{CH}_3\text{NH}_2</math> e <math>\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2</math></b>	<b>40</b>
4.1	Introdução . . . . .	40
4.2	Procedimentos computacionais . . . . .	42
4.3	Discussão dos resultados . . . . .	45
4.3.1	Molécula de $\text{CH}_3\text{NH}_2$ . . . . .	45
4.3.2	Molécula de $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ . . . . .	49
<b>5</b>	<b>Isômeros de <math>\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2</math></b>	<b>52</b>
5.1	Introdução . . . . .	52
5.2	Procedimentos computacionais . . . . .	53
5.3	Discussão dos resultados . . . . .	55
5.3.1	Molécula de n- $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ . . . . .	55
5.3.2	Molécula de iso- $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ . . . . .	57
<b>6</b>	<b>Isômeros de <math>\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2</math></b>	<b>60</b>
6.1	Introdução . . . . .	60

6.2	Procedimentos computacionais . . . . .	61
6.3	Discussão dos resultados . . . . .	64
6.3.1	Molécula de n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NH <sub>2</sub> . . . . .	64
6.3.2	Moléculas de iso-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NH <sub>2</sub> e sec-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NH <sub>2</sub> . . . . .	66
6.3.3	Molécula de terc-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NH <sub>2</sub> . . . . .	69
<b>7</b>	<b>Amino-alcanos, Alcanos e Álcoois: similaridades nos padrões de onda</b>	<b>72</b>
7.1	Discussão dos resultados . . . . .	72
<b>8</b>	<b>Espalhamento elástico de pósitrons e elétrons por CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub></b>	<b>78</b>
8.1	Introdução . . . . .	78
8.2	Comparação entre o espalhamento de pósitrons e de elétrons . . . . .	81
8.2.1	Metodologia e procedimentos computacionais . . . . .	82
8.3	Discussão dos resultados . . . . .	86
8.4	Considerações finais . . . . .	89
<b>9</b>	<b>Conclusão</b>	<b>90</b>
<b>A</b>	<b>O Método Schwinger Multicanal</b>	<b>93</b>
A.1	Quadratura numérica . . . . .	93
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>95</b>

# Lista de Figuras

1.1	Polinômios de Legendre para $\ell = 1, 2$ e $3$ . Em $\ell = 1$ temos um mínimo centrado em $90^\circ$ ; em $\ell = 2$ temos dois mínimos centrados em $55^\circ$ e $126^\circ$ ; e em $\ell = 3$ temos três mínimos centrados em $39^\circ$ , $90^\circ$ e $141^\circ$ . . . . .	3
1.2	Estruturas geométricas otimizadas para os alcanos (primeira coluna), álcoois (segunda coluna) e amino-alcanos (terceira coluna), as quais foram geradas no programa MacMolPlt [30]. . . . .	6
3.1	Diagrama esquemático da interação de um elétron com um potencial de curto alcance e real. . . . .	18
3.2	Ilustração esquemática dos vetores de onda do elétron do contínuo, onde $\vec{k}_r$ e $\vec{k}_{r'}$ representam os vetores de onda inicial e final, respectivamente. O vetor $\Delta\vec{K} \propto 1 - \cos\theta_{r'}$ , representa a transferência de momento linear para o alvo. . . . .	20
3.3	Potencial efetivo para a $\ell$ -ésima onda parcial. . . . .	21
3.4	Diagrama esquemático para rotacionar os harmônicos esféricos mediante uma rotação de Euler. . . . .	33
4.1	Estruturas geométricas das moléculas de amino-alcanos, geradas pelo programa MacMolPlt [30]. . . . .	42
4.2	Decomposição por simetria da seção de choque integral da metilamina, nas aproximações SE e SEP. Em (a) e (b), temos as representações irreduzíveis $A'$ e $A''$ , respectivamente. . . . .	46

4.3	Seção de choque integral da metilamina, nas aproximações SE, SEP e SEP com correção de Born. . . . .	47
4.4	Seção de choque diferencial da metilamina calculada na aproximação, SE e SEP com correção de Born. . . . .	48
4.5	Decomposição por simetria da seção de choque integral da molécula de etilamina, nas aproximações SE e SEP. Em (a) e (b) temos as representações irreduzíveis $A'$ e $A''$ , respectivamente. . . . .	49
4.6	Seção de choque integral da etilamina, calculada nas aproximações SE, SEP e SEP com correção de Born. . . . .	50
4.7	Seção de choque diferencial da etilamina calculada na aproximação, SE e SEP com correção de Born. . . . .	50
5.1	Estruturas geométricas das moléculas de amino-alcanos, geradas pelo programa MacMolPlt [30]. . . . .	53
5.2	Decomposição por simetrias da seção de choque integral do isômero n-propilamina, calculadas nas aproximações SE e SEP. Em (a) e (b) temos as representações irreduzíveis $A'$ e $A''$ , respectivamente. . . . .	55
5.3	Seção de choque integral para o isômero n-propilamina, calculada nas aproximações SE, SEP e SEP com correção de Born. . . . .	56
5.4	Seção de choque diferencial do isômero, n-propilamina calculada na aproximação, SE e SEP com correção de Born. . . . .	56
5.5	Decomposição por simetria da seção de choque integral do isômero iso-propilamina, calculadas na aproximação, SE e SEP. Em (a) e (b) temos as representações irreduzíveis $A'$ e $A''$ , respectivamente. . . . .	57
5.6	Seções de choque integrais para o isômero iso-propilamina, calculadas nas aproximações, SE, SEP e SEP com correção de Born. . . . .	58
5.7	Seções de choque diferenciais para o isômero iso-propilamina, calculadas nas aproximações, SE e SEP com correção de Born. . . . .	58
6.1	Estruturas geométricas das moléculas de amino-alcanos, geradas pelo programa MacMolPlt [30]. . . . .	61

6.2	Decomposição por simetrias das seções de choque integrais para o isômero n-butilamina, calculadas nas aproximações SE e SEP. Em (a) e (b) temos as representações irreduzíveis $A'$ e $A''$ , respectivamente. . . . .	64
6.3	Seções de choque integrais para o isômero n-butilamina, calculadas nas aproximações SE, SEP e SEP com correção de Born. . . . .	65
6.4	Seções de choque diferenciais para o isômero n-butilamina, calculadas nas aproximações SE, SEP e SEP com correção de Born. . . . .	65
6.5	Seções de choque integrais para a molécula de iso-butilamina, calculadas nas aproximações SE, SEP e SEP com correção de Born. . . . .	66
6.6	Seções de choque integrais para a molécula de sec-butilamina, calculadas nas aproximações SE, SEP e SEP com correção de Born. . . . .	67
6.7	Seções de choque diferenciais para a molécula de iso-butilamina, calculadas nas aproximações SE, SEP e SEP com correção de Born. . . . .	67
6.8	Seções de choque diferenciais para o isômero sec-butilamina, calculadas nas aproximações SE, SEP e SEP com correção de Born. . . . .	68
6.9	Decomposição por simetria das seções de choque integrais para a molécula de terc-butilamina, calculadas nas aproximações SE e SEP. Em (a) e (b) temos as representações irreduzíveis $A'$ e $A''$ , respectivamente. . . . .	69
6.10	Seções de choque integrais para a molécula de terc-butilamina, calculadas nas aproximações SE, SEP e SEP com correção de Born. . . . .	70
6.11	Seções de choque diferenciais para a molécula de terc-butilamina, calculadas nas aproximações SE, SEP e SEP com correção de Born. . . . .	70
7.1	Seções de choque integrais (ICSs). Em (a) temos as ICSs calculadas na aproximação SE: metilamina (preta), etilamina (vermelha), n-propilamina (verde), iso-propilamina (azul), n-butilamina (turquesa), iso-butilamina (laranja), sec-butilamina (marrom) e terc-butilamina (violeta). Em (b) temos as ICSs para as mesmas moléculas, calculadas na aproximação SEP com correção de Born. . . . .	73



7.2	Seções de choque de transferência de momento. Em (a) temos a MTCS calculada na aproximação SE para as moléculas de amino-alcanos: metilamina (preta), etilamina (vermelha), n-propilamina (verde), isômero isopropilamina (azul), n-butilamina (turquesa), isômero iso-butilamina (laranja), isômero sec-butilamina (marrom) e isômero terc-butilamina (violeta). Em (b) temos a MTCS calculada para as mesmas moléculas, mas aproximação SEP com correção de Born. . . . .	74
7.3	Comparação das seções de choque diferenciais, calculadas na aproximação SEP com correção de Born, para as moléculas de n-propilamina e isopropilamina. . . . .	75
7.4	Comparação das seções de choque diferenciais das moléculas de n-butilamina, iso-butilamina, sec-butilamina e terc-butilamina, calculadas na aproximação SEP com correção de Born para as energias de 7,0 – 12,0 eV. . . . .	76
7.5	Seções de choque diferenciais, calculadas na aproximação SEP com correção de Born em 9,0 eV para as moléculas de amino-alcanos (a): metilamina, etilamina n-propilamina e n-butilamina; e (b) para os isômeros iso-propilamina, iso-butilamina, sec-butilamina e terc-butilamina. . . . .	76
8.1	SCFPs medida por Kauppila <i>et al.</i> [75], a partir do limiar para a formação do Ps, para o espalhamento de pósitrons por Neônio, Argônio e Kriptônio. Os pontos de triângulos sólidos correspondem ao o-Ps; os pontos de círculos sólidos correspondem ao p-Ps; e os pontos de triângulos abertos correspondem ao o-Ps (medida por Charlton <i>et al.</i> [76]). . . . .	79
8.2	Estrutura geométrica da molécula de metilamina, gerada pelo programa MacMolPlt [30]. . . . .	83
8.3	Decomposição por simetria da molécula de metilamina: (a) seção de choque integral para a representação $A'$ e (b) seção de choque integral para a representação $A''$ . Em ambas as representações, as seções de choque integrais foram calculadas nas aproximações S (cor magenta) e SP (cor verde). . . . .	86
8.4	Comparação entre o espalhamento elástico de elétrons e pósitrons por metilamina: (a) seção de choque integral medida para elétrons (cor magenta) e para pósitrons (cor verde) e (b) seção de choque integral de transferência de momento. Em ambos os casos, os cálculos foram realizados nas aproximações SEP (elétron) e SP (pósitron) com correção de Born. . . . .	87

8.5	Comparação entre as seções de choque diferenciais para elétrons (cor magenta) e pósitrons (cor verde), calculadas nas aproximações SEP e SP com correção de Born. . . . .	88
-----	---	----

# Lista de Tabelas

4.1	Padrões de onda para os alcanos e álcoois observados nas seções de choque diferenciais de 5,0 – 10,0 eV. . . . .	41
4.2	Funções de base Gaussianas-Cartesianas (não contraídas) geradas com os pseudopotenciais e empregadas para os átomos de carbono e nitrogênio, com os seus respectivos expoentes. . . . .	43
4.3	Conjunto de funções de base Gaussianas-Cartesianas empregadas para o átomo de hidrogênio, com os seus respectivos expoentes e coeficientes. . . .	43
4.4	Número de configurações geradas na aproximação SEP por representações irreduzíveis e o momento de dipolo elétrico (calculado e experimental) para as moléculas de metilamina e etilamina . . . . .	44
4.5	Número de orbitais ocupados/buracos e de partículas/espalhamento usado para gerar o espaço de configurações. . . . .	45
5.1	Padrões de onda para os alcanos e álcoois, observados nas DCSs para energias de 7,0 – 12,0 eV. . . . .	52
5.2	Número de configurações geradas na aproximação SEP por representações irreduzíveis e o momento de dipolo elétrico dos isômeros n-propilamina e iso-propilamina. . . . .	54
5.3	Número de orbitais, ocupados/buracos e de partículas/espalhamento usado para gerar o espaço de configurações. . . . .	54
6.1	Padrões de onda para os alcanos e álcoois, observados nas DCSs para energias de 7,0 – 12,0 eV. . . . .	61

6.2	Número de configurações geradas na aproximação SEP para cada uma das representações irredutíveis e o momento de dipolo elétrico das moléculas de n-butilamina, iso-butilamina, sec-butilamina e terc-butilamina. . . . .	62
6.3	Número de orbitais, ocupados/buracos e de partículas/espalhamento usado para gerar o espaço de configurações. . . . .	63
7.1	Comparação entre a posição da ressonância $\sigma^*$ , com o tipo de cadeia molecular e polarizabilidade. . . . .	73
7.2	Padrões de onda para as moléculas de alcanos, álcoois e amino-alcanos, observados nas DCSs para as energias de 5,0 – 12,0 eV. . . . .	77
8.1	Número de configurações para cada uma das representações irredutíveis e o momento de dipolo elétrico. . . . .	85
8.2	Número de orbitais, ocupados/buracos e de partículas/(ocupados + espalhamento) usado para gerar o espaço de configurações. . . . .	85
8.3	Padrões de onda observados nas DCSs para elétrons e pósitrons. . . . .	88

# Capítulo 1

## Introdução

O estudo de processos de colisão de elétrons de baixa energia ( $\lesssim 50$  eV) por moléculas poliatômicas tem despertado grande interesse na comunidade científica e tecnológica. Na comunidade tecnológica, podemos citar os plasmas de processamento ou plasmas frios. Estes plasmas são gases ionizados e podem ser empregados, por exemplo, na eletrônica para a construção de circuitos integrados e filmes finos [1–5]. Na área ambiental, temos como motivação o estudo de descargas elétricas presentes na atmosfera terrestre, provenientes das colisões entre os elétrons livres e os gases poluentes [6].

Na área biológica, no recente trabalho de Boudaïffa *et al.*, foi relatado que elétrons de baixa energia podem levar à quebra de simples fita e dupla fita no DNA [7]. Estes elétrons são produtos secundários da radiação ionizante que incide no tecido biológico. Após termalizarem devido às sucessivas colisões, existe a probabilidade destes elétrons serem aprisionados por alguma subunidade do DNA (base ou açúcares), levando ao surgimento de íons temporários. Estes íons temporários podem introduzir quebras nas cadeias do DNA. Os pesquisadores científicos verificaram que o aprisionamento destes elétrons, ou a captura eletrônica dissociativa (DEA, do inglês: *Dissociative Electron Attachment*) é local, ou seja, ocorre em alguma subunidade do DNA e, portanto, independe de sua estrutura [8]. O relato de que elétrons de baixa energia são capazes de levar à quebra do DNA, motivou vários pesquisadores teóricos e experimentais a investigar este processo dissociativo [9, 10]. Para os pesquisadores teóricos, investigar estes processos dissociativos por meio de simulações computacionais, acaba sendo um pouco limitado. Isto acontece porque as bases do DNA são estruturas que contém vários átomos pesados e um número muito grande de elétrons e, sendo assim, estudar esses sistemas requer tempo e custo computacional elevados. A solução encontrada é investigar estes processos dissociativos por meio de precursores biológicos. Estes são moléculas orgânicas que apresentam pro-

priedades químicas e/ou estruturais similares às subunidades do DNA ou RNA [11, 12]. Uma melhor descrição do processo de aprisionamento de elétrons de baixa energia pelas subunidades do DNA pode ser vista em [13]. Outras motivações relacionadas ao estudo dos processos de colisão, que envolvem elétrons de baixa energia por moléculas neutras e íons, podem ser encontradas nas referências [14–19].

*A priori*, este trabalho tem por objetivo estudar o espalhamento de elétrons de baixa energia por amino-alcanos. A motivação para a realização deste estudo advém do fato de que o espalhamento elástico de elétrons de baixa energia por metano ( $\text{CH}_4$ ), etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), propano ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ), n-butano ( $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$ ) e iso-butano ( $\text{iso-C}_4\text{H}_{10}$ ) [20–23]; e o espalhamento de elétrons por álcoois: metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), n-propanol ( $\text{n-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ), iso-propanol ( $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ), n-butanol ( $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ), iso-butanol ( $\text{iso-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ), sec-butanol ( $\text{sec-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ) e terc-butanol ( $\text{terc-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ) [24–28], revelaram a ocorrência de diferentes padrões de onda de espalhamento (do tipo  $p$ ,  $d$  e  $f$ ). Estes padrões de onda de espalhamento são observados nas seções de choque diferenciais. As energias das seções de choque diferenciais, onde são observados os padrões de onda  $p$ ,  $d$  e  $f$ , correspondem à estrutura pronunciada (pico) na seção de choque integral, a qual corresponde, no caso de espalhamento elástico, a uma ressonância de forma<sup>1</sup>.

Estes padrões de onda estão relacionados às ondas parciais que mais contribuem para a descrição desta ressonância. A identificação dos padrões de onda  $p$ ,  $d$  e  $f$  é melhor entendida através do método das ondas parciais [29]. De acordo com este método, a amplitude de espalhamento<sup>2</sup> é escrita em termos dos harmônicos esféricos. Nos harmônicos esféricos temos os polinômios associados de Legendre (de ordem zero). Primeiramente iremos analisar somente o comportamento destes polinômios. Expandindo estes polinômios, nós obtemos as expressões para  $\ell = 1, 2$  e  $3$ , respectivamente (onde os  $\ell'$ s representam as ondas parciais):

$$P_1(\cos \theta) = \cos \theta, \quad (1.1)$$

$$P_2(\cos \theta) = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1), \quad (1.2)$$

e

---

<sup>1</sup>Conforme será descrito no Capítulo 3, o processo ressonante é aquele em que ocorre o aprisionamento temporário do elétron do contínuo por um dos orbitais vazios do alvo levando a formação de um íon negativo temporário.

<sup>2</sup>A amplitude de espalhamento é a grandeza física que contém toda a informação do processo de espalhamento. Conforme veremos no Capítulo 3, esta é obtida pelo método Schwinger multicanal.

$$P_3(\cos \theta) = \frac{1}{2}(5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta). \quad (1.3)$$

Na Figura (1.1) apresentamos o polinômio de Legendre ao quadrado em função do ângulo (em radianos). Para  $\ell = 1$  temos um mínimo centrado em  $90^\circ$ ; para  $\ell = 2$  temos dois mínimos centrados em  $55^\circ$  e  $126^\circ$ ; para  $\ell = 3$  temos três mínimos centrados em  $39^\circ$ ,  $90^\circ$  e  $141^\circ$ .

No caso de espalhamento de elétrons, o módulo ao quadrado da amplitude de espalhamento está relacionado diretamente com a seção de choque diferencial [29].

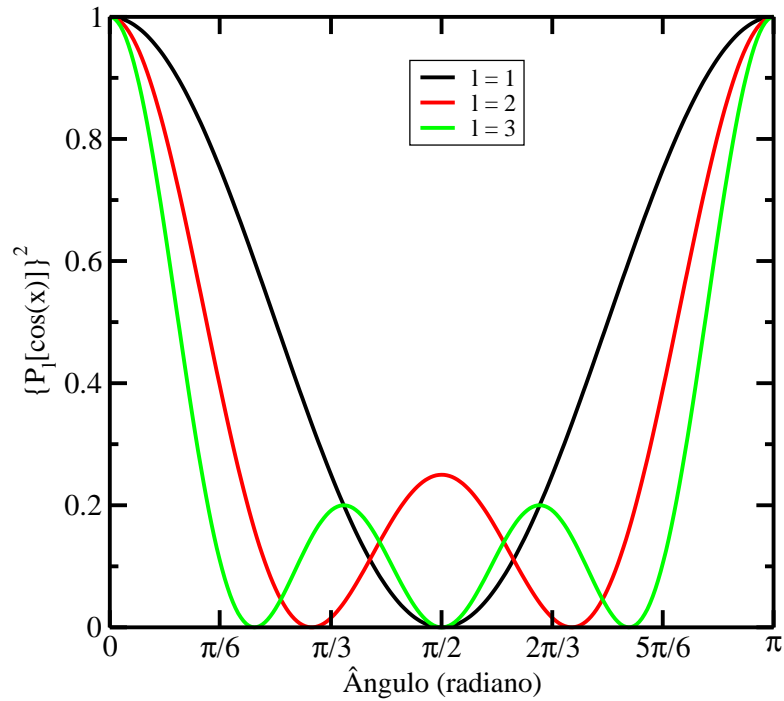
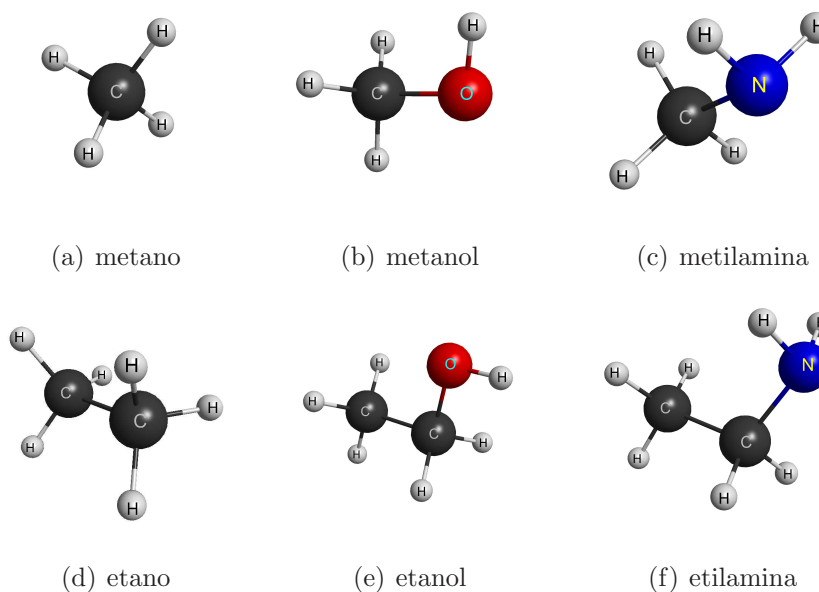


Figura 1.1: Polinômios de Legendre para  $\ell = 1, 2$  e  $3$ . Em  $\ell = 1$  temos um mínimo centrado em  $90^\circ$ ; em  $\ell = 2$  temos dois mínimos centrados em  $55^\circ$  e  $126^\circ$ ; e em  $\ell = 3$  temos três mínimos centrados em  $39^\circ$ ,  $90^\circ$  e  $141^\circ$ .

Como o módulo ao quadrado da amplitude de espalhamento é relacionado diretamente à seção de choque diferencial, então nós observaremos nestas seções de choque diferenciais as contribuições das ondas parciais  $\ell = 1, 2$  e  $3$ . Para cada uma das ondas parciais  $\ell = 1, 2$  e  $3$ , nós podemos associar aos padrões de onda de espalhamento  $p$ ,  $d$  e  $f$ , respectivamente. Estes padrões de onda representam as contribuições do espalhamento para a região onde encontra-se a ressonância de forma. Esta ressonância de forma está relacionada ao aprisionamento temporário do elétron do contínuo por um dos orbitais vazios do

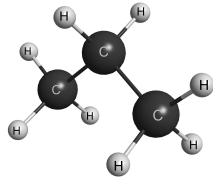
alvo<sup>3</sup>.

Nos Capítulos de resultados 4, 5, 6 e 7 voltaremos a discutir sobre estes padrões de onda, comparando-os com os padrões de onda observados nos alcanos e álcoois. Por ora, os álcoois mencionados acima são derivados dos alcanos, onde um de seus hidrogênios é substituído pelo grupo funcional,  $-\text{OH}$  (hidroxila). As seções de choque diferenciais dos álcoois, apresentaram padrões de onda de espalhamento semelhantes aos observados nos alcanos [20, 21, 23–28]. Estas similaridades de padrões de onda podem estar relacionadas às conformações das estruturas moleculares. Assim como os álcoois, os amino-alcanos são derivados dos alcanos, onde um de seus hidrogênios é substituído pelo grupo funcional,  $-\text{NH}_2$  (amina). Neste trabalho, os amino-alcanos estudados foram: metilamina ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ), etilamina ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ ), os dois isômeros da propilamina, n-propilamina ( $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ ) e iso-propilamina ( $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ ), os quatro isômeros da butilamina, n-butilamina ( $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ ), iso-butilamina ( $\text{iso-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ ), sec-butilamina ( $\text{sec-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ ) e terc-butilamina ( $\text{terc-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ ). Então, estas são as estruturas moleculares que serão usadas no estudo do espalhamento elástico de elétrons. Mediante este estudo, verificaremos se suas seções de choque diferenciais apresentam similaridades nos padrões de onda, ou qual é o efeito de substituímos um dos hidrogênios dos alcanos pela amina. Na Figura (1.2) apresentamos as estruturas geométricas otimizadas para os alcanos (primeira coluna), álcoois (segunda coluna) e amino-alcanos (terceira coluna), as quais foram geradas pelo programa MacMolPlt [30].

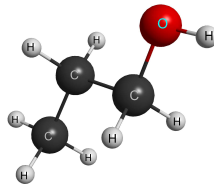


<sup>3</sup>Mais detalhes serão discutidos no capítulo 3.

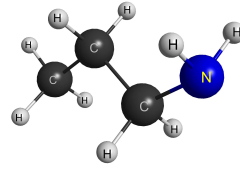




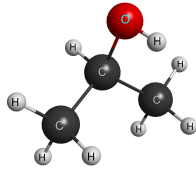
(g) propano



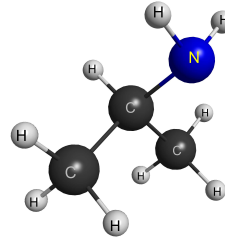
(h) n-propanol



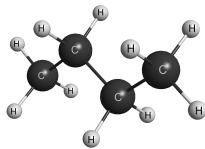
(i) n-propilamina



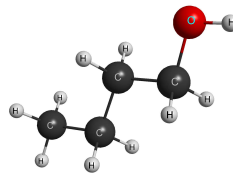
(j) iso-propanol



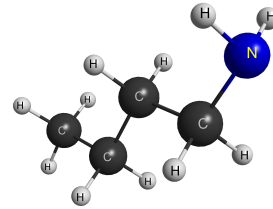
(k) iso-propilamina



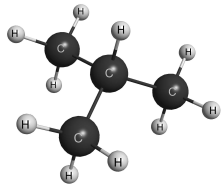
(l) n-butano



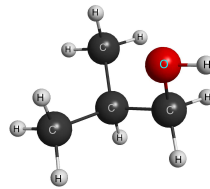
(m) n-butanol



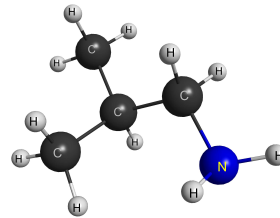
(n) n-butilamina



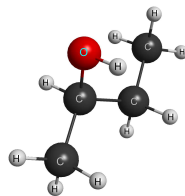
(o) iso-butano



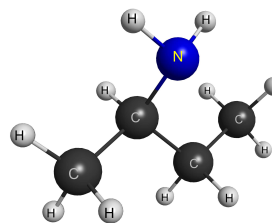
(p) iso-butanol



(q) iso-butilamina



(r) sec-butanol



(s) sec-butilamina

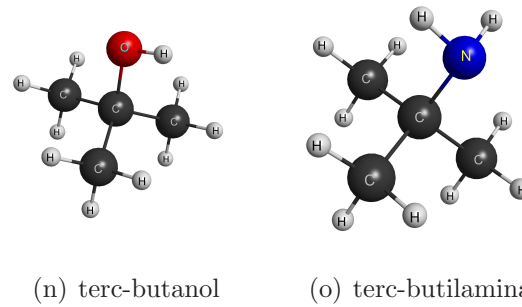


Figura 1.2: Estruturas geométricas otimizadas para os alcanos (primeira coluna), álcoois (segunda coluna) e amino-alcanos (terceira coluna), as quais foram geradas no programa MacMolPlt [30].

Em um processo de colisão, o sistema é constituído pela partícula incidente e pelo alvo molecular. Os auto-estados de espalhamento são escritos em termos de uma base de  $(N + 1)$ -elétrons, onde  $N$  representa o número de elétrons do alvo e, o número 1 representa o elétron do contínuo. Esta base é construída em termos de produtos antissimétricos de um auto-estado do alvo com uma função de uma partícula. Mas antes de iniciarmos a descrição do processo de espalhamento, é necessário descrever o alvo molecular. Para tanto, nós usamos a aproximação de Hartree-Fock (HF) para obtermos o auto-estado de  $N$ -elétrons do alvo, bem como a energia total do estado fundamental da molécula. A aproximação de HF leva em conta a aproximação de Born-Oppenheimer, a qual permite desacoplar as coordenadas eletrônicas das coordenadas nucleares, em virtude da massa nuclear ser muito maior que a do elétron [31]. Então, o auto-estado do alvo molecular, bem como os seus autovalores, dependem explicitamente das coordenadas eletrônicas, e parametricamente das nucleares. Este auto-estado do alvo é escrito em termos de um determinante de Slater (este é escrito em termos dos spin-orbitais) e, portanto, o auto-estado do alvo leva em conta o princípio da exclusão de Pauli (indistinguibilidade dos elétrons). Para descrever o auto-estado do sistema de  $(N + 1)$ -elétrons, nós empregamos o método Schwinger multicanal (SMC) [32, 33]. Este é um método variacional (onde o seu funcional é a amplitude de espalhamento) e é obtido como uma extensão multicanal do Princípio Variacional de Schwinger (PVS) [34]. Então, o grande esforço do método SMC está relacionado à obtenção da amplitude de espalhamento para alvos poliatômicos. Por outro lado, o esforço computacional pode ser diminuído quando apenas os elétrons de valência são considerados no processo de colisão. Quanto aos elétrons de caroço (estes estão mais fortemente ligados ao núcleo), eles são representados por pseudopotenciais (PP) [35]. Estes PP foram gerados na aproximação de densidade local (LDA, do inglês: *local density approximation*) por Bachelet, Hamann e Schlüter (BHS) [36] e foram implementados no método SMC por Bettega *et al.* [35].

---

Para realizar os cálculos de espalhamento, os auto-estados de  $(N + 1)$ -elétrons são expandidos em um espaço de configurações (ou espaço direto), o qual é gerado por funções de estado configuracionais (CSFs, do inglês: *configuration state functions*). Estes cálculos foram realizados em dois níveis de aproximação. Na primeira delas, o espaço direto foi gerado na aproximação estático-troca (SE, do inglês: *static-exchange*), a qual negligencia a deformação da nuvem eletrônica do alvo devido ao campo elétrico do elétron incidente. Na segunda, o espaço direto foi gerado na aproximação estático-troca mais polarização (SEP, do inglês: *static-exchange plus polarization*), a qual permite a distorção da nuvem eletrônica devido ao campo elétrico do elétron incidente, por meio de excitações virtuais simples do alvo. Detalhes mais formais sobre a descrição do alvo molecular e do espalhamento de partículas por amino-alcanos, bem como as aproximações consideradas e características do método SMC serão tratados no decorrer deste trabalho.

De modo geral, no Capítulo 2 serão discutidos os cálculos de estrutura eletrônica para descrever o estado fundamental do alvo molecular, através da aproximação de Hartree-Fock [31]. No Capítulo 3, discutiremos o processo de colisão de elétrons por moléculas mediante o uso do método Schwinger multicanal [32, 33], com pseudopotenciais [35] de Bachelet, Hamann e Schülter [36], bem como as aproximações consideradas na descrição do espalhamento e as principais características do método Schwinger multicanal. Nos Capítulos 4, 5 e 6 nós apresentaremos os procedimentos computacionais utilizados para os cálculos de espalhamento de elétrons por metilamina e etilamina, n-propilamina e iso-propilamina, n-butilamina, iso-butilamina, sec-butilamina e terc-butilamina, respectivamente. Nestes capítulos são apresentadas as seções de choque para estas moléculas. No Capítulo 7, nós apresentaremos as semelhanças e diferenças observadas nas seções de choque para estas moléculas e as seções de choque para os alcanos e álcoois mencionados acima. Ainda neste capítulo será feita uma comparação entre os padrões de onda observados e as conformações das estruturas moleculares. No Capítulo 8, será feita uma abordagem simplificada da metodologia utilizada no estudo do espalhamento elástico de pósitrons de baixa energia por metilamina. Neste capítulo, enunciaremos algumas semelhanças e diferenças observadas nos resultados dos cálculos realizados para o espalhamento de elétrons e pósitrons por metilamina. No Capítulo 9, faremos uma conclusão final sobre a metodologia utilizada, e as aproximações empregadas nos cálculos de espalhamento. E, para finalizar, faremos uma discussão geral sobre os padrões de onda observados nas seções de choque diferenciais calculadas para os amino-alcanos, alcanos e álcoois.

# Capítulo 2

## Descrição do alvo

No presente trabalho estamos considerando que um elétron de baixa energia ( $\lesssim 50$  eV) é espalhado por um alvo. Este alvo, por sua vez, é uma molécula constituída por  $M$  núcleos e  $N$  elétrons. Todavia, antes de descrevermos o processo de colisão, precisamos descrever o alvo molecular. Para tanto, o auto-estado do alvo é obtido usando um método variacional, a saber, o método de Hartre-Fock (HF). Neste caso, é feito um cálculo variacional, onde o funcional é a energia total do estado fundamental, e os seus parâmetros variacionais são os spin-orbitais (estes estão contidos no determinante de Slater). Uma vez que as partículas são elétrons, o princípio da exclusão de Pauli deve ser respeitado. Logo, para alvos multieletrônicos, o auto-estado do alvo é escrito em termos de um determinante de Slater [31].

Este capítulo tem por objetivo descrever o alvo molecular por meio de técnicas de estrutura eletrônica, pois assim, como veremos no Capítulo 3, através do método Schwinger multicanal (SMC) [32, 33] seremos capazes de descrever o processo de espalhamento. Em todo este trabalho, utilizamos unidades atômicas, onde a distância é dada em raios de Bohr e a energia em hartree (sendo  $\hbar = m = e = 1$  e  $1$  hartree  $\simeq 27,212$  eV). Este capítulo está organizado em duas seções. Na primeira delas será descrito de maneira geral, o método de HF e, na segunda seção, o método de Hartre-Fock-Roothaan (HFR).

### 2.1 Equação de Hartree-Fock

O problema de uma molécula de  $M$  núcleos e  $N$  elétrons é descrito pelo operador Hamiltoniano total, ( $H_{tot}$ ), dado por:

$$\begin{aligned}
H_{tot} = & - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{r}_A|} \\
& + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|},
\end{aligned} \tag{2.1}$$

onde  $M_A$  é a razão entre a massa dos núcleos  $A$  e a massa de um elétron, e  $Z_A$  é o número atômico dos núcleos  $A$ . Os termos  $\frac{-1}{2} \nabla_i^2$  e  $\frac{-1}{2M_A} \nabla_A^2$  são, respectivamente, os operadores de energia cinética do  $i$ -ésimo elétron e  $A$ -ésimo núcleo,  $-Z_A/|\vec{r}_i - \vec{r}_A|$  é o operador energia potencial de interação atrativa entre o  $i$ -ésimo elétron e o  $A$ -ésimo núcleo,  $1/|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$  e  $Z_A Z_B/|\vec{R}_A - \vec{R}_B|$  são, respectivamente, os operadores de energia potencial de interação repulsiva entre o  $i$ -ésimo elétron e o  $j$ -ésimo elétron e  $A$ -ésimo núcleo e o  $B$ -ésimo núcleo.

Ao analisarmos a dinâmica dos núcleos e dos elétrons notamos que, em virtude da massa do núcleo ser aproximadamente 1800 vezes maior que a do elétron, o movimento nuclear é muito lento quando comparado ao eletrônico. Por esta razão, podemos separar a função de onda total em uma parte eletrônica e outra nuclear. Isto é a aproximação de Born-Oppenheimer [31]. Então, se os núcleos permanecem fixos, o nosso alvo molecular passa a ser o de  $N$ -elétrons em um campo eletrostático de  $M$  núcleos fixos. Neste caso, o problema passa a ser descrito por um Hamiltoniano puramente eletrônico, ( $H_N$ ), assumindo a seguinte forma:

$$H_N = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{r}_A|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \tag{2.2}$$

Agora nos resta obter o auto-estado do alvo molecular. Este é obtido através da aproximação de HF [31], onde o auto-estado eletrônico<sup>1</sup> é descrito em termos de um determinante de Slater, do tipo:

$$|\Phi_1\rangle = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \cdots & \chi_N(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \cdots & \chi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(x_N) & \chi_2(x_N) & \cdots & \chi_N(x_N) \end{vmatrix}, \tag{2.3}$$

<sup>1</sup>A função de onda eletrônica,  $\Phi_1$ , depende explicitamente das coordenadas eletrônicas, mas parametricamente das nucleares.

onde  $\{\chi_i\}$  representa os spin-orbitais, dados pelo produto de um orbital espacial do elétron (função de três variáveis) e a parte de spin, *up* ( $\alpha(\omega)$ ) ou *down* ( $\beta(\omega)$ ):  $\chi_1(x_1) = \varphi_1(\vec{r}_1)\alpha(\omega)$  ou  $\varphi_1(\vec{r}_1)\beta(\omega)$ . Como estamos trabalhando com moléculas de camada fechada, então o estado de spin resultante é sempre singlete ( $S = 0$ ). O valor esperado da energia eletrônica do estado fundamental é dada por:

$$E_1 = \langle \Phi_1 | H_N | \Phi_1 \rangle. \quad (2.4)$$

Como  $E_1$  é funcional dos spin-orbitais,

$$E_1[\chi^*, \chi], \quad (2.5)$$

então nós impomos que esta energia seja estacionária frente à pequenas variações do conjunto  $\{\chi_i\}$  (com o vínculo que estes spin-orbitais sejam ortonormais), de onde nós obtemos um conjunto de  $N$  equações íntegro-diferenciais acopladas não lineares para os spin-orbitais:

$$f(1) |\chi_i(x_1)\rangle = \varepsilon_i |\chi_i(x_1)\rangle; \quad i = 1, \dots, N. \quad (2.6)$$

A equação acima constitui um problema de autovalor e é conhecida como equação de HF. Conforme mencionado, para moléculas de camada fechada, é feito uma soma sobre os estados de spin e o resultado é sempre um singlete ( $S = 0$ ). Logo, somando sobre os spins, nós obtemos:

$$f(1) |\varphi_j(\vec{r}_1)\rangle = \varepsilon_j |\varphi_j(\vec{r}_1)\rangle; \quad j = 1, \dots, N/2, \quad (2.7)$$

onde  $\varepsilon_j$  é o autovalor (energia do  $j$ -ésimo orbital) associado ao auto-estado  $|\varphi_j\rangle$  ( $j$ -ésimo orbital molecular);  $f(1)$  é o operador de Fock (ou Hamiltoniano efetivo) de um único elétron, o qual é dado por:

$$f(1) = h(1) + \nu^{HF}(1), \quad (2.8)$$

onde  $h(1)$  é dado por

$$h(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_A|}, \quad (2.9)$$

e  $\nu^{HF}(1)$  é o potencial efetivo sentido pelo elétron 1 devido aos demais elétrons e é também conhecido como potencial de HF:

$$\nu^{HF}(1) = \sum_{j=1}^{N/2} [2J_j(1) - K_j(1)], \quad (2.10)$$

onde  $J_j(1)$  e  $K_j(1)$  são respectivamente os operadores de Coulomb (local) – o qual representa a interação de repulsão entre os elétrons – e de troca (não-local) – o qual representa o efeito de troca entre os elétrons:

$$\begin{aligned} J_j(\vec{r}_1)\varphi_i(\vec{r}_1) &= \left[ \int d\vec{r}_2 \varphi_j^*(\vec{r}_2) V_{1,2} \varphi_j(\vec{r}_2) \right] \varphi_i(\vec{r}_1), \\ K_j(\vec{r}_1)\varphi_i(\vec{r}_1) &= \left[ \int d\vec{r}_2 \varphi_j^*(\vec{r}_2) V_{1,2} \varphi_i(\vec{r}_2) \right] \varphi_j(\vec{r}_1), \end{aligned} \quad (2.11)$$

onde,  $V_{1,2} = 1/|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$  é o potencial de repulsão entre os elétrons 1 e 2;  $i, j = 1, 2, \dots, N/2$ , orbitais ocupados.

## 2.2 Equação de Hartree-Fock-Roothaan

A solução da equação de Hartree-Fock, eq. (2.7), é obtida através de um processo iterativo, pois  $f(1)$  depende dos orbitais moleculares, os quais não são conhecidos. O procedimento para resolver este problema consiste no uso do método de campo auto-consistente (SCF, do inglês: *self-consistent-field*), onde os orbitais moleculares (funções não conhecidas) são expandidos em um conjunto de base (funções conhecidas e reais) de orbitais atômicos:

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^k C_{\mu i} \phi_{\mu}, \quad (2.12)$$

onde  $\phi_{\mu}$  são escritos em um conjunto de base de funções Gaussianas-Cartesianas, ou possíveis combinações lineares destas (funções contraídas), do tipo:

$$\phi_i^{\vec{A}}(\vec{r}) = N_{l_i, m_i, n_i} (x - A_x^i)^{l_i} (y - A_y^i)^{m_i} (z - A_z^i)^{n_i} \exp(\alpha_i |\vec{r} - \vec{A}_i|^2), \quad (2.13)$$

onde  $\vec{A}_i$  é o vetor posição, o qual define onde as Gaussianas estão centradas (átomos);  $\alpha_i$  é o expoente da Gaussianas (a partir de agora as funções Gaussianas-Cartesianas serão referidas como orbitais atômicos), o qual dizem respeito ao tamanho de sua extensão espacial;  $N_{l_i, m_i, n_i}$  são as constantes de normalização e  $(l_i, m_i, n_i)$  são números quânticos que determinam o tipo de orbital molecular<sup>2</sup>. Estas funções Gaussianas-Cartesianas são funções de quadrado integrável, do tipo  $L^2$ , e são normalizadas, mas não necessariamente ortogonais quando localizadas em diferentes centros (átomos ou pontos extras).

Conforme proposto por Roothaan, a solução da equação de HF é obtida expandindo os orbitais moleculares em termos dos orbitais atômicos. Com isto nós obtemos uma equação matricial, mais conhecida como equação de Hartree-Fock-Roothaan (HFR) [31]:

$$\sum_{\nu=1}^k F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu=1}^k S_{\mu\nu} C_{\nu i}, \quad (2.14)$$

onde  $i = 1, 2, \dots, k$ ;  $C_{\nu i}$  é a matriz de coeficientes devido a expansão;  $\varepsilon_i$  é uma matriz diagonal, a qual representa as energias dos orbitais moleculares;  $S_{\mu\nu}$  é a matriz de *overlap* (hermitiana). Devido a ausência de ortogonalidade dos orbitais atômicos, a matriz de *overlap* é dada por:

$$S_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi_{\mu}^*(\vec{r}_1) \phi_{\nu}(\vec{r}_1). \quad (2.15)$$

Na eq. (2.14),  $F_{\mu\nu}$  é a matriz de Fock (esta corresponde a um operador efetivo de um elétron), dada por:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + G_{\mu\nu}, \quad (2.16)$$

onde,

$$H_{\mu\nu} = T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{nucleo}. \quad (2.17)$$

O operador energia cinética  $T_{\mu\nu}$ , é dado por:

---

<sup>2</sup>Se  $(l + m + n = 0)$  temos um orbital do tipo  $s$ , se  $(l + m + n = 1)$  temos um orbital do tipo  $p$ , e assim por diante.



$$T_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(\vec{r}_1) \left[ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 \right] \phi_\nu(\vec{r}_1), \quad (2.18)$$

e

$$V_{\mu\nu}^{nucleo} = \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(\vec{r}_1) \left[ \sum_{A=1}^M \frac{-Z_A}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_A|} \right] \phi_\nu(\vec{r}_1), \quad (2.19)$$

é a integral de atração nuclear.  $G_{\mu\nu}$  é a matriz que representa a interação entre dois elétrons, e é dada por:

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu)], \quad (2.20)$$

onde,

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} C_{\lambda i} C_{\sigma i}, \quad (2.21)$$

é a matriz densidade de carga, e

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int d^3\vec{r}_1 \int d^3\vec{r}_2 \phi_\mu^*(1) \phi_\nu(1) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \phi_\lambda^*(2) \phi_\sigma(2) \quad (2.22)$$

é a integral de dois elétrons.

Uma vez definidas as coordenadas e cargas de todos os núcleos atômicos, bem como o conjunto de orbitais atômicos,  $\{\phi_\mu\}$ , então a equação de autovalor [eq. (2.14)], é resolvida através do SCF<sup>3</sup>. De maneira geral, esta equação de autovalor é resolvida da seguinte forma<sup>4</sup>: de início, todas as integrais de um elétron (equações, 2.18 e 2.19) e dois elétrons (equação 2.22) são calculadas e armazenadas. Como  $f(1)$  depende dos orbitais moleculares, que não são conhecidos, os cálculos são realizados através de um processo iterativo. Isto é feito assumindo uma dada escolha para o auto-estado do alvo (este também não é conhecido), gerando assim, uma matriz de coeficientes  $C^{(1)}$ . A partir destes coeficientes e os resultados armazenados das integrais de um e dois elétrons, a matriz de Fock  $F^{(1)}$ , é construída. Neste caso, a equação de autovalor é resolvida, gerando assim, uma nova matriz de coeficientes  $C^{(2)}$ , a qual é usada para construir a matriz de Fock  $F^{(2)}$  e, outra equação de autovalor é resolvida. Este procedimento é realizado até que haja convergência

<sup>3</sup>Mais detalhes sobre o procedimento SCF pode ser encontrado em [31].

<sup>4</sup>O fluxograma deste procedimento pode ser encontrado na página 146 da referência [31].

na energia eletrônica do estado fundamental. Então, quando a convergência é atingida, nós obtemos a matriz dos coeficientes  $C$ , bem como os autovalores  $\varepsilon_i$ , os quais determinam a forma e as energias dos orbitais moleculares. Sendo assim, a energia eletrônica do estado fundamental é dada por:

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

onde  $h_{ii} = \int d\vec{r}_1 \varphi_i^*(\vec{r}_1) h(1) \varphi_i(\vec{r}_1)$  e,  $h(1)$  é dado pela eq. (2.9). Estes elementos de matriz representam a energia cinética entre dois elétrons mais a interação atrativa entre o núcleo e o elétron;  $J_{ij}$  e  $K_{ij}$  são, respectivamente, os operadores de Coulomb (interação repulsiva) e de troca (entre dois elétrons).

Vale notar que a energia eletrônica do estado fundamental foi obtida na aproximação de HF, a qual leva em conta a aproximação de Born-Oppenheimer [31] (aproximação de núcleos fixos). Neste caso, para obtermos a energia total da molécula, a energia de repulsão nuclear é adicionada à energia eletrônica como uma constante. Ou seja,

$$E_{tot} = E_1 + \sum_A \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}. \quad (2.24)$$

Como mencionado na introdução deste capítulo, para descrever o processo de colisão, em primeiro lugar precisamos descrever o alvo. Então, de forma sucinta, a primeira parte foi concluída através das técnicas de estrutura eletrônica, onde o auto-estado do alvo molecular e a energia total da molécula foram obtidos. De fato, descrever e entender estas técnicas de estrutura eletrônica é essencial para compreendermos a descrição do processo de colisão, pois todas estas técnicas são empregadas no método SMC. O próximo capítulo tem por objetivo descrever, através do método Schwinger multicanal, o espalhamento elástico de elétrons de baixa energia por moléculas neutras.

# Capítulo 3

## Descrição teórica do processo de colisão

### 3.1 Introdução

A descrição teórica do processo de colisão de um elétron de baixa energia com um alvo molecular neutro é realizada neste trabalho mediante o método Schwinger multicanal (SMC, do inglês: *Schwinger multichannel*) [32, 33] com pseudopotências (PP) [35] de Bachelet, Hamann e Schlüter (BHS) [36]. Quanto as características do método SMC, podemos citar:

- Independe de parametrização, ou seja, efeitos de troca (o caráter de muitos corpos do auto-estado de  $(N + 1)$ -elétrons é respeitado) e efeitos de polarização (são considerados nos cálculos de espalhamento através de excitações virtuais simples do alvo) são incluídos de forma *ab-initio*;
- Permite realizar cálculos de espalhamento com moléculas de geometria arbitrária;
- Os cálculos de espalhamento podem ser realizados com mais de um canal<sup>1</sup> (acoplamento multicanal), permitindo a descrição/inclusão de excitações reais nos processos de espalhamento;
- Os potenciais oriundos dos elétrons de caroço e núcleos são representados por pseudopotenciais, o que permite o estudo de espalhamento de elétrons por alvos multieletrônicos;

---

<sup>1</sup>Um canal é um possível modo de desdobramento do sistema de  $(N + 1)$ -elétrons.

- A função de Green  $G_0^{(+)}$  apresenta o comportamento assintótico correto;
- Utiliza como base as funções de quadrado integrável  $= L^2$  (Gaussianas-Cartesianas).

Estas características serão comentadas ao final da descrição do método SMC. *A priori*, estas características fazem do método SMC uma ferramenta poderosa para realizar cálculos de espalhamento. Mas, além do método SMC, existem outros métodos que também preservam o caráter de muitos corpos do auto-estado de espalhamento, tais como o método de Kohn Complexo [37] e o método da matriz  $\mathbf{R}$  [38]. Existem aqueles que utilizam os potenciais modelos [39, 40], entretanto não levam em conta este caráter. Então, quando o interesse é estudar espalhamento de elétrons por alvos poliatômicos e de geometria arbitrária, de fato, o método SMC é uma ferramenta poderosa.

Em suma, este capítulo tem por objetivo descrever o espalhamento elástico de elétrons de baixa energia ( $\lesssim 50$  eV) por moléculas neutras, através do método SMC. Serão discutidos os possíveis modos de desdobramento que podem ocorrer durante um processo de colisão, tais como canal elástico e inelástico. Veremos que a grandeza que podemos obter perante os cálculos de espalhamento é a amplitude de espalhamento. Esta amplitude contém toda a informação do processo de espalhamento e está relacionada diretamente com a seção de choque diferencial. Então, uma vez que a amplitude de espalhamento é obtida, as seções de choque diferenciais, seções de choque integrais e de transferência de momento podem ser obtidas imediatamente. No espalhamento elástico de elétrons com um alvo molecular, ainda podemos observar a ocorrência de processos ressonantes. Para tanto, faremos uma discussão sobre os tipos de ressonância que podemos observar na seção de choque integral, bem como a física do problema. Em seguida, apresentaremos de forma sucinta, o método SMC. Conforme será discutido, para construir o espaço de configurações, os orbitais de partícula e de espalhamento são representados pelos orbitais virtuais melhorados. Para diminuir os custos computacionais, os cálculos de espalhamento são realizados explorando o eixo de maior simetria das moléculas. No entanto, é feita uma mudança de referencial (do referencial do corpo para o laboratório) para que as seções de choque possam ser comparadas com os resultados experimentais (quando houver). Por último, será feita uma breve discussão sobre o procedimento de *Born-closure*. O método SMC utiliza a base de funções de quadrado integrável  $= L^2$  (funções Gaussianas-Cartesianas). Neste caso, o potencial de longo alcance (gerado pelo momento de dipolo dos amino-alcanos) não é tratado corretamente, pois estas funções tem alcance finito. Para recuperarmos este efeito, nós utilizamos o procedimento de *Born-closure*, o qual baseia-se no cálculo da amplitude de espalhamento na primeira aproximação de Born<sup>2</sup>.

<sup>2</sup>Na seção 3.12 será feito uma melhor discussão deste procedimento.

## 3.2 Canais de espalhamento

Em um processo de colisão, onde o elétron incidente é espalhado por um alvo molecular, algumas possibilidades de desdobramentos poderão ocorrer [29]. A primeira delas é o espalhamento elástico, onde, após a interação, a estrutura interna do alvo permanece inalterada. Neste caso, o módulo do vetor de onda do elétron incidente e emergente são iguais: ( $|\vec{k}_\Gamma| = |\vec{k}_{\Gamma'}| = k$ ). Ou seja:



Neste processo, o elétron do contínuo interage com o alvo e retorna para o contínuo, sem alterar a estrutura interna do alvo, ou seja, os estados inicial e final do alvo são iguais. A segunda possibilidade de desdobramento é o espalhamento inelástico. Nesta situação, durante a interação elétron-alvo, parte da energia do elétron do contínuo é cedida para o alvo, antes de retornar para o contínuo. Sendo assim, a energia do sistema ainda se conserva, mas o módulo do vetor de onda inicial e final do elétron do contínuo, é diferente. Logo, a estrutura eletrônica do alvo é modificada:



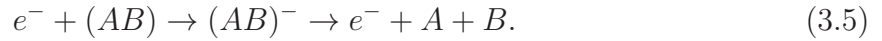
onde  $A^*$  representa um estado eletrônico excitado. Outra possibilidade, é a reação de ionização, onde durante o processo de colisão, o elétron incidente arranca um dos elétrons do alvo deixando-o em um estado ionizado:



Em determinadas energias, o elétron incidente poderá ser aprisionado temporariamente pelo potencial molecular, ocasionando a formação de um íon negativo temporário, que poderá levar a dissociação. Então, para o caso em que ocorre a formação de um íon negativo temporário temos:



Por outro lado, se esta interação resultar em uma dissociação, então de maneira genérica, podemos representá-la da seguinte forma:



Note que, num processo de colisão, o sistema de  $(N + 1)$ -elétrons poderá assumir diversos estados finais. Ao processo de transição do estado inicial para os possíveis estados finais deste sistema, denominamos de canais de espalhamento,  $\Gamma$ . O acoplamento de dois ou mais canais constitui um processo multicanal. Esses canais são definidos como abertos ou fechados. Um canal é dito aberto quando a interação elétron-molécula não viola a conservação de energia. Quanto as excitações de um alvo molecular, temos as excitações reais e virtuais. As excitações reais são aquelas em que o elétron incidente cede parte de sua energia para o alvo, provocando uma excitação real (canal aberto). Por outro lado, se o canal é fechado, mas o alvo é excitado por mera presença do elétron incidente, ou seja, sem que ele ceda energia para o elétron do alvo, então a excitação é virtual.

### 3.3 Seções de choque

Conforme mencionado, a amplitude de espalhamento está relacionada com a seção de choque diferencial, pelo seu módulo ao quadrado. Esta, por sua vez, nos diz como as partículas incidentes interagem com o alvo molecular. Para tanto, considere um elétron incidindo sobre um alvo molecular, o qual possui um potencial de curto alcance. Após a interação, o elétron do contínuo é espalhado por um ângulo,  $\theta$ .

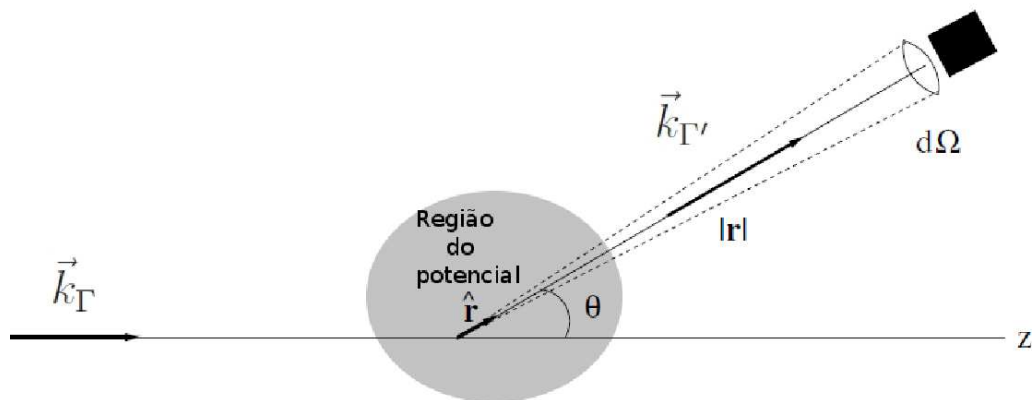


Figura 3.1: Diagrama esquemático da interação de um elétron com um potencial de curto alcance e real.

Para detectarmos o número de elétrons que estão sendo espalhados, um detector de elétrons é colocado fora do alcance deste potencial. Neste caso, a quantidade que podemos medir é a seção de choque diferencial. Na Figura (3.1) apresentamos um diagrama

esquemático do processo de colisão. Nesta Figura, o elétron do contínuo incide no alvo com um vetor de onda  $\vec{k}_\Gamma$  e é espalhado por um ângulo  $\theta_{\Gamma'}$ . Fora do alcance do potencial, é colocado um detector, o qual contabiliza os elétrons espalhados pelo ângulo sólido  $d\Omega_{\Gamma'}$ . Esta figura não apresenta o ângulo azimutal  $\phi$ , justamente porque a seção de choque diferencial não depende deste ângulo. Neste caso, é feita uma soma sobre as orientações azimutais.

### 3.3.1 Seção de choque diferencial

Considere que os elétrons estão sendo espalhados por um potencial molecular de curto alcance e real. Então, a seção de choque diferencial, (DCS, do inglês: *Differential cross section*), nos fornece o número de elétrons espalhados, por unidade de tempo e, por unidade de fluxo de elétrons que incide dentro do ângulo sólido,  $d\Omega(\theta, \phi)$ :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_{\Gamma'}}(\theta_{\Gamma'}) = \frac{1}{4\pi} \frac{k_{\Gamma'}}{k_\Gamma} \int d\hat{k}_\Gamma |f_{\Gamma',\Gamma}^C(\vec{k}_{\Gamma'}, \vec{k}_\Gamma)|^2, \quad (3.6)$$

onde  $k_{\Gamma'}/k_\Gamma$  são os vetores de onda inicial/final da partícula incidente (como estamos considerando apenas o espalhamento elástico, então  $|k_{\Gamma'}| = |k_\Gamma| = k$ ), e  $f_{\Gamma',\Gamma}^C$  é a amplitude de espalhamento calculada na orientação ou referencial da molécula<sup>3</sup>.

### 3.3.2 Seção de choque integral e de transferência de momento

Quando integramos a DCS sobre todos os seus ângulos de espalhamento, nós obtemos a seção de choque integral (ICS, do inglês: *Integral cross section*):

$$\sigma_{ICS}(k) = 2\pi \int_0^\pi d\theta_{\Gamma'} \sin \theta_{\Gamma'} \frac{d\sigma}{d\Omega_{\Gamma'}}. \quad (3.7)$$

Note que a eq. (3.7) foi obtida por integração sobre todos os ângulos de incidência  $\theta_\Gamma$ , e, uma média sobre os ângulos azimutais  $\phi$ .

Outra quantidade que podemos obter, é a seção de choque de transferência de momento (MTCS, do inglês: *Momentum-transfer cross section*):

<sup>3</sup>Para compararmos os nossos resultados teóricos com os resultados experimentais (quando houver), na seção (3.4), a amplitude de espalhamento será calculada no referencial do laboratório, e será denotada por:  $f_{\Gamma',\Gamma}^L(\vec{k}'_{\Gamma'}, \vec{k}_\Gamma)$ .

$$\sigma_{MTCs}(k) = 2\pi \int_0^\pi [1 - \cos \theta_{\Gamma'}] d\theta_{\Gamma'} \sin \theta_{\Gamma'} \frac{d\sigma}{d\Omega_{\Gamma'}}.$$

O fator  $1 - \cos \theta_{\Gamma'}$  representa a transferência de momento linear para o alvo. De acordo com a Figura (3.2) temos o elétron incidente com o vetor de onda inicial  $\vec{k}_{\Gamma}$ , e final  $\vec{k}_{\Gamma'}$ . O vetor que descreve a transferência de momento linear para o alvo é o  $\Delta\vec{K}$ , o qual é diretamente proporcional ao fator  $1 - \cos \theta_{\Gamma'}$ .

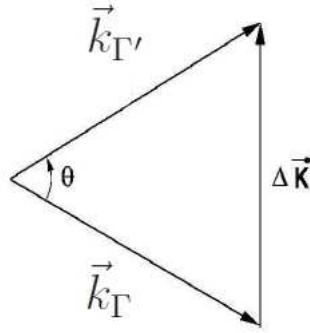


Figura 3.2: Ilustração esquemática dos vetores de onda do elétron do contínuo, onde  $\vec{k}_{\Gamma}$  e  $\vec{k}_{\Gamma'}$  representam os vetores de onda inicial e final, respectivamente. O vetor  $\Delta\vec{K} \propto 1 - \cos \theta_{\Gamma'}$ , representa a transferência de momento linear para o alvo.

Note que, para elétrons espalhados com ângulos maiores, a transferência de momento linear é maior do que aqueles espalhamentos a baixo ângulo.

## 3.4 Fenômenos de ressonâncias

A grosso modo, um fenômeno de ressonância é caracterizado por ser um estado metaestável do sistema de  $(N + 1)$ -elétrons, onde a energia desse sistema é maior do que a energia da molécula isolada. Os tipos de ressonâncias que podemos observar em um processo de colisão, são: *ressonâncias de forma*, *de caroço excitado* e *de Feshbach* [29, 41].

### 3.4.1 Ressonâncias de forma

Em um processo de colisão, onde o elétron incidente de baixa energia colide com uma molécula, podemos observar estados de ressonância [42]. Da interação elétron-molécula, temos um potencial resultante líquido que pode aprisionar o elétron por um certo tempo



(formação de um íon negativo temporário). Esse tempo de aprisionamento está relacionado com a largura da ressonância, a qual é observada na seção de choque integral por uma estrutura pronunciada (pico) e é denominada de ressonância de forma. Para elétrons de baixa energia, as ressonâncias de forma também podem ser observadas em sistemas onde o potencial é do tipo central  $V(r)$ , o que nos permite uma melhor compreensão de sua ocorrência [29]. Assim, de forma genérica, faremos uso de um potencial  $V(r)$  para melhor entender o aprisionamento de um elétron de baixa energia.

A Figura (3.3) é uma representação pictórica do potencial efetivo em função de  $r$ , para um poço esférico de potencial atrativo,  $V(r)$ . O termo  $\ell(\ell + 1)/(r^2)$  é a barreira de momento angular (aqui,  $\ell = 1$ ). Note que, se o elétron estiver com uma energia  $E_1$ , então ele sente o potencial efetivo e, posteriormente, é espalhado sem ser aprisionado. Mas se ele estiver com uma energia  $E_2$ , então ele sente o potencial efetivo, podendo ser aprisionado temporariamente e depois retorna para o contínuo.

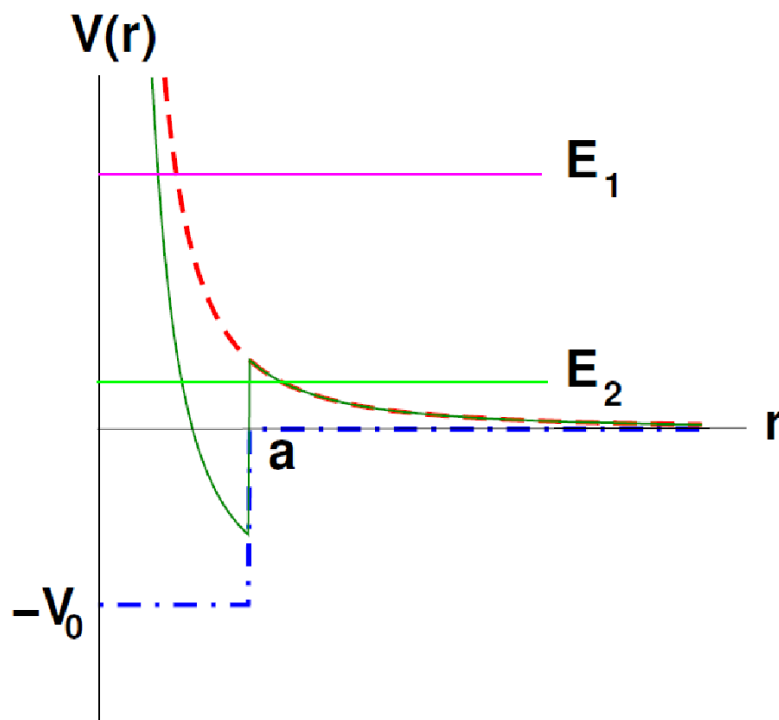


Figura 3.3: Potencial efetivo para a  $\ell$ -ésima onda parcial.

Quanto às classes das ressonâncias de forma, encontram-se as ressonâncias  $\sigma^*$  (estas são observadas em processos de colisão onde o alvo é uma estrutura molecular que apresenta simples ligação), e as ressonâncias  $\pi^*$  (estas são observadas em processos de colisão onde o alvo é uma estrutura molecular que apresenta dupla ligação). Os amino-alcenos da Figura (1.2) apresentam ligações simples e, portanto, somente observaremos ressonâncias

$\sigma^*$  em suas seções de choque integrais. Então, para o caso em que o espalhamento elástico de elétrons envolve um alvo molecular, as ressonâncias são oriundas do aprisionamento temporário de um elétron do contínuo por um dos orbitais antiligantes da molécula (orbitais vazios). Conforme será descrito ainda neste capítulo, os orbitais responsáveis pelo aprisionamento do elétron do contínuo são denominados de orbitais de espalhamento, os quais representam os elétrons do contínuo nas vizinhanças do alvo molecular. O tempo de duração deste aprisionamento está associado com a largura em energia das ressonâncias. Através do princípio de incerteza de Heisenberg, podemos obter uma estimativa do tempo de aprisionamento [43]. A expressão é dada por:

$$(\Delta E)(\Delta t) \sim \hbar, \quad (3.8)$$

onde o termo,  $\Delta E = \Gamma$  corresponde a largura a meia altura e  $\Delta t = \tau$  corresponde ao tempo médio de duração de aprisionamento. Estas duas quantidades estão relacionadas da seguinte forma:

$$\Gamma = \frac{\hbar}{\tau}. \quad (3.9)$$

A expressão acima pode ser reescrita, de forma a obtermos o tempo de aprisionamento em função do inverso da largura a meia altura:

$$\tau = \frac{\hbar}{\Gamma}. \quad (3.10)$$

A grosso modo, o tempo de vida de uma ressonância está associado à energia em que ela está centrada. Quanto menor for esta energia, maior é o tempo de aprisionamento e a ressonância é mais estreita. Então, a eq. (3.10) nos fornece uma estimativa do tempo de aprisionamento. Na próxima seção discutiremos sobre o Hamiltoniano do sistema de  $(N + 1)$ -elétrons, o qual descreve os processos de espalhamento.

### 3.5 O Hamiltoniano de espalhamento

Considerando um sistema de  $(N + 1)$ -elétrons, o operador Hamiltoniano que descreve o processo de espalhamento é dado por:

$$H = (T_{N+1} + H_N) + V, \quad (3.11)$$

onde  $H_N$  é o operador Hamiltoniano do alvo (eq. 2.2);  $V$  é o potencial de interação entre o elétron do contínuo, e o alvo-molecular;  $T_{N+1}$  é o operador energia cinética referente ao elétron do contínuo, os quais são dados, respectivamente por:

$$V = + \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_i|} - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_A|}, \quad (3.12)$$

$$T_{N+1} = -\frac{1}{2} \nabla_{N+1}^2. \quad (3.13)$$

O operador,  $H$ , ainda pode ser escrito em uma forma mais compacta:

$$H = H_0 + V, \quad (3.14)$$

onde,

$$H_0 = T_{N+1} + H_N \quad (3.15)$$

é o Hamiltoniano do sistema não perturbado (sem interação).

O nosso processo de espalhamento consiste de um elétron do contínuo, o qual interage com o alvo e, instantes depois, retorna para o contínuo. Como o canal que estamos considerando é o aberto, ou seja, espalhamento elástico, então a equação que expressa a conservação da energia do sistema de  $(N + 1)$ -elétrons é dada por:

$$E = \frac{k_{\Gamma}^2}{2} + \varepsilon_{\Gamma} = \frac{k_{\Gamma'}^2}{2} + \varepsilon_{\Gamma'}, \quad (3.16)$$

onde  $E$  é a energia total da colisão;  $\varepsilon_{\Gamma}(\varepsilon_{\Gamma'})$  são as energias inicial(final) do alvo;  $k_{\Gamma}(k_{\Gamma'})$  são os módulos dos momentos inicial(final) do elétron do contínuo. Feitas estas considerações, o nosso problema de espalhamento consiste em obter os auto-estados de espalhamento do operador  $H$ :

$$H |\Psi_{\Gamma}\rangle = E |\Psi_{\Gamma}\rangle. \quad (3.17)$$

No limite assintótico, ou seja, longe do alcance do potencial ( $r_{N+1} \rightarrow \infty$ ), o auto-estado de espalhamento satisfaz a seguinte condição de contorno assintótica:

$$|\Psi_\Gamma\rangle \xrightarrow{r_{N+1} \rightarrow \infty} |S_\Gamma\rangle + \sum_{\Gamma'}^{\text{abertos}} f_{\Gamma',\Gamma}(\vec{k}_{\Gamma'}, \vec{k}_\Gamma) |(1/r_{N+1})\exp(ik_{\Gamma'} r_{N+1})\rangle \otimes |\Phi_{\Gamma'}\rangle, \quad (3.18)$$

onde,

$$|S_\Gamma\rangle = |\Phi_\Gamma\rangle \otimes |\exp(i\vec{k}_\Gamma \cdot \vec{r}_{N+1})\rangle \quad (3.19)$$

é solução do sistema não perturbado ( $H_0$ ), sendo  $|\Phi_\Gamma\rangle$  o auto-estado do alvo molecular e,  $|\exp(i\vec{k}_\Gamma \cdot \vec{r}_{N+1})\rangle$  é uma onda plana;  $f_{\Gamma',\Gamma}(\vec{k}_{\Gamma'}, \vec{k}_\Gamma)$  é a amplitude de espalhamento, a qual modula a onda esférica emergente,  $|(1/r_{N+1})\exp(ik_{\Gamma'} r_{N+1})\rangle$ .

No entanto, resolver a equação de Schrödinger impondo condições de contorno assintóticas, não é uma tarefa trivial. Neste caso, devemos procurar por uma forma em que, o auto-estado de espalhamento apresente este comportamento sem a imposição do comportamento assintótico. A solução é utilizarmos a equação de Schrödinger na forma integral, a qual corresponde a equação de *Lippmann-Schwinger* (LS) [29]:

$$|\Psi_\Gamma^{(\pm)}\rangle = |S_\Gamma\rangle + G_0^{(\pm)} V |\Psi_\Gamma^{(\pm)}\rangle, \quad (3.20)$$

onde o super índice (+) diz respeito a condição de contorno do auto-estado de espalhamento com uma onda esférica emergente mais uma onda plana no limite assintótico e, o super índice (−) diz respeito a condição de contorno do auto-estado de espalhamento de uma onda convergente para o alvo mais uma onda plana. Estas duas condições de contorno tem soluções formais. No entanto, a situação física é dada pelo super índice (+), embora ambas sejam soluções matematicamente possíveis. Na eq. (3.20), o operador de Green,  $G_0^{(\pm)}$ , já carrega o comportamento assintótico correto e é dado por:

$$G_0^{(\pm)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{E - H_0 \pm i\epsilon}. \quad (3.21)$$

Note que o operador de Green está associada ao operador,  $H_0 = H_N + T_{N+1}$ . Neste caso, podemos escrevê-lo no espaço dos auto-estados do operador  $H_0$ , os quais satisfazem as seguintes relações de completeza:

$$\mathbb{1}_{H_0} = \mathbb{1}_{H_N} \otimes \mathbb{1}_{T_{N+1}} = \sum_{\alpha} \int d^3k |\Phi_{\alpha}\rangle \langle \Phi_{\alpha}| \otimes \int d^3k |\vec{k}\rangle \langle \vec{k}| = \sum_{\alpha} \int d^3k |\Phi_{\alpha}\vec{k}\rangle \langle \vec{k}\Phi_{\alpha}|, \quad (3.22)$$

onde o símbolo  $\sum_{\alpha}$  representa a soma sobre todos os canais discretos do alvo e integração sobre seu espectro contínuo.

Então, usando o fato de que  $H_N |\Phi_{\alpha}\rangle = \varepsilon_{\alpha} |\Phi_{\alpha}\rangle$  e  $T_{N+1} |\vec{k}\rangle = \frac{k^2}{2} |\vec{k}\rangle$  e ainda mediante as equações (3.16), (3.21) e (3.22), obtemos uma nova expressão para o operador de Green:

$$G_0^{(\pm)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \sum_{\alpha} \int d^3k \frac{|\Phi_{\alpha}\vec{k}\rangle \langle \Phi_{\alpha}\vec{k}|}{\frac{k_{\alpha}^2}{2} - \frac{k^2}{2} \pm i\epsilon}. \quad (3.23)$$

Na próxima seção, a expressão acima será utilizada para descrevermos o Princípio Variacional de Schwinger.

## 3.6 O Princípio Variacional de Schwinger

O método Schwinger multicanal (SMC) [32, 33] é um método variacional, sendo uma extensão da forma bilinear do Princípio Variacional de Schwinger (PVS) [34]. Antes de iniciar a descrição do método SMC, faremos primeiro uma descrição sucinta do PVS. Para tanto, considere a equação de Lippmann-Schwinger, eq. (3.20), multiplicada por um potencial de interação  $V$ . Assim, obtemos:

$$A^{(\pm)} |\Psi_{\Gamma}^{(\pm)}\rangle = V |S_{\Gamma}\rangle, \quad (3.24)$$

onde o operador,  $A^{(\pm)}$  é dado por,

$$A^{(\pm)} = V - VG_0^{(\pm)}V. \quad (3.25)$$

Baseado nas duas possíveis condições de contorno do problema de espalhamento (associadas  $G_0^{(+)}$  e  $G_0^{(-)}$ ), a amplitude de espalhamento, por definição, terá duas expressões formais [29]:

$$f_{\Gamma',\Gamma}(\vec{k}_{\Gamma'}, \vec{k}_{\Gamma}) = -\frac{1}{2\pi} \langle S_{\Gamma'} | V | \Psi_{\Gamma}^{(+)} \rangle, \quad (3.26)$$

e,

$$f_{\Gamma',\Gamma}(\vec{k}_{\Gamma'}, \vec{k}_{\Gamma}) = -\frac{1}{2\pi} \langle \Psi_{\Gamma'}^{(-)} | V | S_{\Gamma} \rangle. \quad (3.27)$$

Ainda podemos obter uma terceira expressão para a amplitude de espalhamento, substituindo a eq. (3.24) em (3.27):

$$f_{\Gamma',\Gamma}(\vec{k}_{\Gamma'}, \vec{k}_{\Gamma}) = -\frac{1}{2\pi} \langle \Psi_{\Gamma'}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\Gamma}^{(+)} \rangle. \quad (3.28)$$

Somando as eqs. (3.26), (3.27) e subtraindo a (3.28), nós obtemos uma expressão exata para a amplitude de espalhamento:

$$f_{\Gamma',\Gamma}(\vec{k}_{\Gamma'}, \vec{k}_{\Gamma}) = -\frac{1}{2\pi} [\langle S_{\Gamma'} | V | \Psi_{\Gamma}^{(+)} \rangle + \langle \Psi_{\Gamma'}^{(-)} | V | S_{\Gamma} \rangle - \langle \Psi_{\Gamma'}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\Gamma}^{(+)} \rangle]. \quad (3.29)$$

O resultado final destes rearranjos constitui um funcional para a amplitude de espalhamento, conhecido como forma bilinear do PVS. A estabilidade deste funcional é somente garantida se substituirmos os estados exatos, ( $|\Psi_{\Gamma}^{(+)}\rangle$  e  $\langle \Psi_{\Gamma'}^{(-)}|$ ), em  $f_{\Gamma',\Gamma}$ , pois assim nós obtemos uma expressão exata para a amplitude de espalhamento. Em outras palavras, a combinação dos elementos de matriz contidos no funcional  $f_{\Gamma',\Gamma}$  somente constituirá um método variacional, se observamos:

$$A^{(+)\dagger} | \Psi_{\Gamma'}^{(-)} \rangle = V | S_{\Gamma'} \rangle, \quad (3.30)$$

e,

$$A^{(+)} | \Psi_{\Gamma}^{(+)} \rangle = V | S_{\Gamma} \rangle, \quad (3.31)$$

ou seja, ao tomarmos variações arbitrárias em  $\langle \Psi_{\Gamma'}^{(-)} | \longrightarrow \langle \Psi_{\Gamma'}^{(-)} | + \delta \langle \Psi_{\Gamma'}^{(-)} |$ , notamos que a eq. (3.29) será estacionária ( $\delta[f_{\Gamma',\Gamma}] = 0$ ) em primeira ordem se  $|\Psi_{\Gamma}^{(+)}\rangle$  satisfizer a eq. (3.20). De forma análoga, tomamos variações arbitrárias em  $|\Psi_{\Gamma}^{(+)}\rangle \longrightarrow |\Psi_{\Gamma}^{(+)}\rangle + \delta |\Psi_{\Gamma}^{(+)}\rangle$  e notamos que a eq. (3.29) será estacionária ( $\delta[f_{\Gamma',\Gamma}] = 0$ ) em primeira ordem se  $\langle \Psi_{\Gamma'}^{(-)} |$  satisfizer a eq. (3.20). Isto implica que a eq. (3.24) só é equivalente as eqs. (3.30) e (3.31) se a condição,

$$A^{(+)\dagger} = A^{(-)}, \quad (3.32)$$

for satisfeita.

Então, uma vez que o PVS constitui um método variacional para a amplitude de espalhamento, nós podemos expandir os auto-estados de espalhamento,  $|\Psi_{\Gamma, \Gamma'}^{(\pm)}\rangle$ , em um conjunto de funções de base,  $\{|\chi_m\rangle\}$  de  $(N + 1)$ -elétrons:

$$|\Psi_{\Gamma}^{(+)}\rangle = \sum_m a_m^{(+)}(\Gamma) |\chi_m\rangle, \quad (3.33)$$

e,

$$\langle \Psi_{\Gamma'}^{(-)} | = \sum_n a_n^{(-)}(\Gamma') \langle \chi_n |, \quad (3.34)$$

onde,  $a_m^{(+)}$  e  $a_n^{(-)}$  são os parâmetros variacionais. Por outro lado, se substituirmos as equações (3.33) e (3.34) em (3.29) e, impondo que esta nova expressão seja estacionária em primeira ordem,

$$\frac{\partial [f_{\Gamma', \Gamma}(\vec{k}_{\Gamma'}, \vec{k}_{\Gamma})]}{\partial a_m^{(+)}} = \frac{\partial [f_{\Gamma', \Gamma}(\vec{k}_{\Gamma'}, \vec{k}_{\Gamma})]}{\partial a_n^{(-)}} = 0, \quad (3.35)$$

nós obtemos os parâmetros variacionais,

$$a_m^{(+)}(\Gamma) = \sum_n (d^{-1})_{m,n} \langle \chi_n | V | S_{\Gamma} \rangle \quad (3.36)$$

e,

$$a_n^{(-)}(\Gamma') = \sum_m (d^{-1})_{m,n} \langle S_{\Gamma'} | V | \chi_m \rangle, \quad (3.37)$$

bem como a expressão de trabalho:

$$f_{\Gamma', \Gamma}(\vec{k}_{\Gamma'}, \vec{k}_{\Gamma}) = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle S_{\Gamma'} | V | \chi_m \rangle (d^{-1})_{m,n} \langle \chi_n | V | S_{\Gamma} \rangle, \quad (3.38)$$

onde,  $d_{m,n}$  é dado por,

$$d_{m,n} = \langle \chi_m | A^{(+)} | \chi_n \rangle \quad (3.39)$$

e,

$$A^{(+)} = V - VG_0^{(+)}V. \quad (3.40)$$

A eq. (3.38) está escrita na forma matricial e é o resultado do método variacional, obtido através do PVS, a qual chamamos de expressão de trabalho para a amplitude de espalhamento. Esta expressão apresenta algumas características essenciais. A primeira delas é o fato de que todos os elementos de matriz são multiplicados pelo potencial de interação  $V$ . Se este potencial for um potencial de curto alcance, então o auto-estado  $|\Psi_{\Gamma}^{(+)}\rangle$  só precisa ser bem descrito na região deste potencial, uma vez que o operador de Green já carrega o comportamento assintótico. Como consequência, este auto-estado pode ser expandido em um conjunto de funções de  $L^2$  conhecidas,  $\{|\chi_m\rangle\}$ .

### 3.7 O método Schwinger multicanal

Os elementos de matriz da eq. (3.38) envolvem o potencial de interação  $V$ . Se o potencial de interação for um potencial de curto alcance, então a sua implementação computacional é viável, pois podemos expandir os auto-estados de espalhamento em uma base de funções de quadrado integrável. Outra observação a ser feita é que o lado direito da eq. (3.20) deve ser antissimétrico [44], uma vez que o auto-estado de espalhamento,  $|\Psi_{\Gamma}^{(+)}\rangle$  é antissimétrico. Isto garante que a condição de estabilidade variacional, expressa pela eq. (3.32), seja satisfeita. Para tanto, o operador de Green, eq. (3.20) já inclui, o espectro discreto e contínuo do alvo. Por um lado, ao exigirmos que a função de Green contabilize todos os estados do contínuo, estamos possibilitando a ocorrência de ionização do alvo. Isto significa que, no limite assintótico, o elétron do contínuo e os elétrons ionizados estariam submetidos ao potencial de Coulomb de um íon. Por outro lado, em processos de colisões que envolvem elétrons de baixa energia, os efeitos de ionização estão fracamente acoplados a outros canais acessíveis e portanto, podem ser desprezados. Sendo assim, o problema é solucionado pela introdução de um operador projeção  $P$ . A função desse operador é projetar  $G_0^{(+)}$  no espaço de canais abertos do alvo eletrônico (neste trabalho, apenas o canal elástico), ou canais energeticamente acessíveis:



$$P \equiv \sum_{\Gamma'}^{\text{abertos}} |\Phi_{\Gamma'}\rangle \langle \Phi_{\Gamma'}|. \quad (3.41)$$

Desta forma, projetando a equação de Lippmann-Schwinger, eq. (3.20), no espaço definido por  $P$ , e ainda multiplicando-a pelo potencial de curto alcance,  $V$ , nós obtemos:

$$VP |\Psi_{\Gamma}^{(+)}\rangle = V |S_{\Gamma}\rangle + VG_P^{(+)}V |\Psi_{\Gamma}^{(+)}\rangle, \quad (3.42)$$

onde

$$P |S_{\Gamma}\rangle = |S_{\Gamma}\rangle \quad (3.43)$$

e,

$$G_P^{(+)} = PG_0^{(+)}. \quad (3.44)$$

A eq. (3.42) pode ser escrita em uma forma mais elegante, da seguinte maneira:

$$A^{(+)} |\Psi_{\Gamma}^{(+)}\rangle = V |S_{\Gamma}\rangle, \quad (3.45)$$

onde o operador  $A^{(+)}$ , é dado por,

$$A^{(+)} = VP - VG_P^{(+)}V. \quad (3.46)$$

O operador de Green projetado no espaço definido por  $P$ , o qual está contido na eq. (3.45), inclui apenas os auto-estados do alvo molecular pertencentes aos canais abertos e é dado por:

$$G_P^{(+)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \sum_{\Gamma'}^{\text{abertos}} \int d^3k \frac{|\Phi_{\Gamma'} \vec{k}\rangle \langle \Phi_{\Gamma'} \vec{k}|}{\frac{k_{\Gamma'}^2}{2} - \frac{k^2}{2} + i\epsilon}. \quad (3.47)$$

A equivalência observada entre a eq. (3.24) e as equações (3.30) e (3.31) era garantida pela condição de estabilidade  $A^{(+)\dagger} = A^{(-)}$ . Com a nova definição deste operador [eq. (3.47)], esta equivalência não é mais observada, pois  $A^{(+)\dagger}$  é diferente de  $A^{(-)}$ . A maneira de garantirmos novamente esta equivalência está em recuperarmos os canais fechados que

foram ignorados ao introduzirmos o operador de projeção  $P$ . Para tanto, vamos escrever o auto-estado de espalhamento como uma soma, tal que o primeiro termo corresponde ao auto-estado de espalhamento projetado sobre o espaço de canais abertos e o segundo termo corresponde ao auto-estado de espalhamento projetado sobre o espaço de canais fechados, a saber:

$$|\Psi_{\Gamma}^{(+)}\rangle = aP|\Psi_{\Gamma}^{(+)}\rangle + (1 - aP)|\Psi_{\Gamma}^{(+)}\rangle, \quad (3.48)$$

onde  $a$  é uma constante a ser determinada. Agora vamos impor que este auto-estado de espalhamento satisfaça a equação de Schrödinger [eq. (3.18)]:

$$(E - H)[aP|\Psi_{\Gamma}^{(+)}\rangle + (1 - aP)|\Psi_{\Gamma}^{(+)}\rangle] = 0. \quad (3.49)$$

E, por fim, substituindo a eq. (3.42) em (3.49) e, usando as relações

$$[H_0, P] = 0 \quad (3.50)$$

e,

$$\begin{aligned} (E - H)P|\Psi_{\Gamma}^{(+)}\rangle &= (E - H_0)P|\Psi_{\Gamma}^{(+)}\rangle - VP|\Psi_{\Gamma}^{(+)}\rangle \\ &= \frac{1}{2}[(E - H_0)P + P(E - H_0)]|\Psi_{\Gamma}^{(+)}\rangle - V|\Psi_{\Gamma}^{(+)}\rangle, \end{aligned} \quad (3.51)$$

nós chegamos à uma expressão semelhante a eq. (3.42), dada por

$$A^{(+)}|\Psi_{\Gamma}^{(+)}\rangle = V|S_{\Gamma}\rangle, \quad (3.52)$$

mas com o operador  $A^{(+)}$ , dado por

$$A^{(+)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(+)}V + \frac{1}{a}[\hat{H} - \frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H})], \quad (3.53)$$

onde  $\hat{H} = E - H$ , é a energia total da colisão menos o Hamiltoniano do sistema. Note que a condição da eq. (3.32) é satisfeita para qualquer elemento de matriz do operador  $A^{(+)}$ , desde que envolvam funções de  $L^2$ . Desta forma, a equivalência das equações (3.24), (3.30) e (3.31) é garantida para qualquer valor de  $a$ , pois  $aP + (1 - aP) = 1$ . No entanto,

para elementos de matriz que envolvem funções do contínuo, a eq. (3.32) não é satisfeita para qualquer valor de  $a$ . O problema está contido no seguinte termo:

$$\frac{1}{a}[\hat{H} - \frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H})]. \quad (3.54)$$

Neste termo está contido o operador  $T_{N+1}$ , o qual acopla duas funções do contínuo (os orbitais de espalhamento). Neste caso, devemos procurar por um valor de  $a$  tal que o operador (3.54) continue sendo hermitiano. Então, para encontrarmos o valor de  $a$ , devemos impor que os elementos de matriz do tipo

$$\langle \Psi_{\Gamma'}^{(-)} | \frac{1}{a}[\hat{H} - \frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H})] | \Psi_{\Gamma}^{(+)} \rangle = 0, \quad (3.55)$$

sejam identicamente nulos. A imposição da eq. (3.55) é feita para estes elementos de matriz porque o  $(N + 1)$ -ésimo elétron do contínuo passa a ocupar os orbitais de espalhamento, os quais estão contidos nos estados  $\Psi_{\Gamma'}^{(-)}$  e  $\Psi_{\Gamma}^{(+)}$ . Com esta condição, nós obtemos<sup>4</sup>  $a = (N + 1)$ .

Uma vez que a condição da eq. (3.32) é satisfeita, os auto-estados de espalhamento são expandidos em um conjunto de base de funções tentativas,  $\{|\chi_m\rangle\}$  (os quais são escritos na base de  $L^2$ ):

$$|\Psi_{\Gamma}^{(+)}\rangle = \sum_m a_m^{(+)}(\Gamma) |\chi_m\rangle, \quad (3.56)$$

e

$$\langle \Psi_{\Gamma'}^{(-)} | = \sum_n a_n^{(-)}(\Gamma') \langle \chi_n |, \quad (3.57)$$

onde  $a_m^{(+)}$  e  $a_n^{(-)}$  são os parâmetros variacionais e,  $\{|\chi_m\rangle\}$  é o conjunto de base de funções tentativas para o sistema de  $(N + 1)$ -elétrons, denominado de espaço de configurações. Este conjunto de base é dado pelo produto antissimétrico de um auto-estado do alvo,  $|\Phi_1\rangle$  (este representa os  $N$  elétrons do estado fundamental da molécula) e, por um orbital de espalhamento,  $|\phi_s\rangle$  (este representa o elétron incidente nas vizinhanças do alvo). Conforme descrito no Capítulo 2, o auto-estado do alvo molecular  $|\Phi_1\rangle$  é escrito em termos de um determinante de Slater, onde os orbitais moleculares são escritos em termos de um conjunto de orbitais atômicos (estes são representados por funções Gaussianas-Cartesianas).

<sup>4</sup>Mais detalhes destes cálculos podem ser encontrados em [41].

Para obtermos a expressão de trabalho para a amplitude de espalhamento, o procedimento é análogo ao que foi feito na seção 3.6: substituímos as equações (3.56) e (3.57) em (3.29) e impomos que este funcional seja estacionário frente à variações de  $|\Psi_{\Gamma}^{(+)}\rangle$  e  $|\Psi_{\Gamma'}^{(-)}\rangle$ , de onde chegamos a:

$$f_{\Gamma',\Gamma}(\vec{k}_{\Gamma'}, \vec{k}_{\Gamma}) = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle S_{\Gamma'} | V | \chi_m \rangle (d^{-1})_{m,n} \langle \chi_n | V | S_{\Gamma} \rangle, \quad (3.58)$$

onde

$$d_{m,n} = \langle \chi_m | A^{(\pm)} | \chi_n \rangle \quad (3.59)$$

e,

$$A^{(\pm)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(\pm)}V + \frac{1}{(N+1)}[\hat{H} - \frac{(N+1)}{2}(\hat{H}P + P\hat{H})]. \quad (3.60)$$

A eq. (3.58) é a que está implementada no método SMC. Ela apresenta algumas características, que fazem do método SMC uma ferramenta poderosa no que diz respeito à descrição dos processos de espalhamento. A primeira característica notável é o fato de que os cálculos dos elementos de matriz, necessários à obtenção da amplitude de espalhamento, podem ser realizados de forma analítica, com exceção do elemento de matriz que envolve o termo  $VG_P^{(+)}V$ , o qual é calculado através de quadratura numérica do tipo Gauss-Legendre<sup>5</sup> [45]. Em virtude do potencial de interação ser um potencial de curto alcance, foi possível expandir os auto-estados de espalhamento em um conjunto de funções do tipo  $L^2$ . Para moléculas que não possuem momento de dipolo permanente (neste caso, o potencial é de curto alcance), o uso das funções Gaussianas-Cartesianas (alcance finito) permite fazer um tratamento correto no processo de espalhamento. Todavia, para moléculas que possuem momento de dipolo permanente (neste caso, o potencial gerado é de longo alcance), o método SMC não faz um tratamento correto, pois a base utilizada tem alcance finito<sup>6</sup>. Outra característica é que o operador de Green  $G_P^{(\pm)}$ , além de carregar a condição de contorno assintótica, contém apenas os canais energeticamente acessíveis. Na próxima seção, obteremos a amplitude de espalhamento no referencial do laboratório.

<sup>5</sup>Ver apêndice A.

<sup>6</sup>A forma de recuperarmos este efeito será descrito na seção 3.12.

### 3.8 Mudança de referencial

A amplitude de espalhamento [eq. (3.58)] é calculada no referencial da molécula, pois neste referencial podemos explorar o seu eixo de maior simetria. Para moléculas que pertencem ao grupo  $C_s$ , os cálculos de espalhamento são realizados para cada uma das representações irredutíveis:  $A'$  e  $A''$ . Isto permite uma redução no tempo e esforço computacional. Porém, o referencial da molécula não corresponde ao referencial do laboratório, pois o eixo de incidência do elétron do contínuo, com vetor de onda  $\vec{k}_\Gamma$ , deve coincidir com o eixo de incidência do laboratório ( $z'$ ). Então é necessário fazer uma mudança de referencial para que as seções de choque diferenciais possam ser calculadas no referencial do laboratório<sup>7</sup> [46]. Na Figura (3.3) é ilustrada a rotação dos eixos de coordenadas da molécula ( $x, y, z$ ) para os eixos de coordenadas do laboratório ( $x', y', z'$ ).

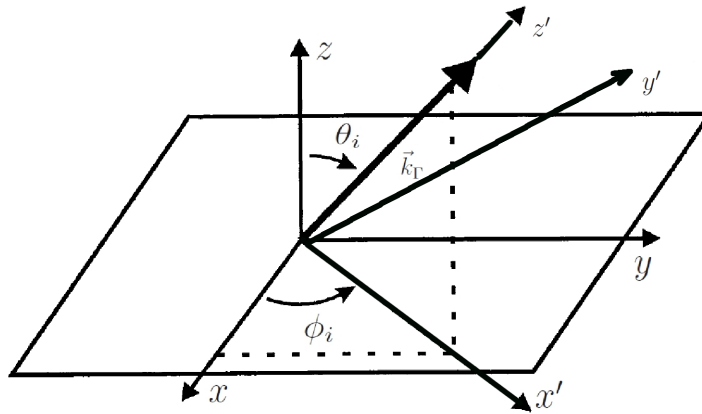


Figura 3.4: Diagrama esquemático para rotacionar os harmônicos esféricos mediante uma rotação de Euler.

Para realizar essa mudança de referencial, a eq. (3.58) é expandida na base de harmônicos esféricos até  $\ell_{SMC}$ :

$$f_{\Gamma',\Gamma}^{SMC}(\vec{k}_{\Gamma'}, \vec{k}_{\Gamma}) = \sum_{\ell=0}^{\ell_{SMC}} \sum_{m=-\ell}^{\ell} f_{\ell,m}^{SMC}(\hat{k}_{\Gamma'}, \vec{k}_{\Gamma}) Y_{\ell}^m(\hat{k}_{\Gamma'}); \quad Y_{\ell}^m(\hat{k}_{\Gamma'}) = \langle \hat{k}_{\Gamma'} | \ell m \rangle, \quad (3.61)$$

onde

<sup>7</sup>Vale notar que a molécula continua no seu referencial. Neste trabalho, o termo mudança de referencial diz respeito a uma mudança na orientação dos eixos de coordenadas da molécula, de modo que o eixo  $z$  (da orientação da molécula) coincida com o eixo de incidência do laboratório,  $z'$ .

$$f_{\ell,m}^{SMC}(\hat{k}_{\Gamma'}, \vec{k}_{\Gamma}) = \langle \ell m | f_{\Gamma',\Gamma}^{SMC}(\vec{k}_{\Gamma'}, \vec{k}_{\Gamma}) | \hat{k}_{\Gamma'} \rangle. \quad (3.62)$$

Esta nova expressão para a amplitude de espalhamento nos permite rotacionar os harmônicos esféricos por meio de rotações de Euler [47], tal que os eixos de coordenadas da orientação da molécula,  $(x, y, z)$ , são rotacionados para os eixos de coordenadas do laboratório,  $(x', y', z')$ . Estas rotações são feitas mediante as matrizes de rotação de *Wigner* [47],  $D_{\mu,m'}^{(\ell)}(\alpha = \phi_i, \beta = \theta_i, \gamma = 0)$ ,

$$Y_{\ell}^{m'}(\hat{k}_{\Gamma'}) = \sum_{\mu=-\ell}^{\ell} D_{\mu,m'}^{(\ell)}(\alpha, \beta, \gamma) Y_{\ell}^{\mu}(\hat{k}_{\Gamma'}). \quad (3.63)$$

De maneira que a amplitude de espalhamento escrita no referencial do laboratório (ou orientação do laboratório) fica:

$$f_{\Gamma',\Gamma}^L(\vec{k}_{\Gamma'}, \vec{k}_{\Gamma}) = \sum_{\ell=0}^{\ell_{SMC}} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \sum_{\mu=-\ell}^{\ell} f_{\ell,m}^{SMC}(\hat{k}_{\Gamma'}, \vec{k}_{\Gamma}) D_{m,\mu}^{(\ell)*}(\alpha, \beta, \gamma) Y_{\ell}^{\mu}(\hat{k}_{\Gamma'}). \quad (3.64)$$

Logo, calcular as DCSs é imediato<sup>8</sup>:

$$\frac{d\sigma^L}{d\Omega'_{\Gamma'}}(\theta'_{\Gamma'}) = \frac{1}{4\pi} \int d\hat{k}_{\Gamma} |f_{\Gamma',\Gamma}^L(\vec{k}_{\Gamma'}, \vec{k}_{\Gamma})|^2. \quad (3.65)$$

Nos processos de espalhamento experimentais, as moléculas do gás tem orientações aleatórias. Então, para levarmos em conta este efeito, a integração em  $d\hat{k}_{\Gamma}$  na eq. (3.65), representa uma média sobre todas as orientações da molécula. De forma equivalente pode-se variar as direções de incidência do elétron, mantendo-se a molécula fixa. Para a integração em,  $\hat{k}_{\Gamma'}$ , contida na eq. (3.62), e da integração em,  $d\hat{k}_{\Gamma}$ , contida na eq. (3.65) são usadas quadraturas numéricas de Gauss-Legendre [45]. Assim, a ICS é obtida fazendo uma média sobre a direção azimutal,  $\phi'$ , uma média sobre os estados iniciais de spin e uma soma sobre os estados finais de spin:

$$\sigma_{ICS}^L(k) = 2\pi \int_0^{\pi} d\theta'_{\Gamma'} \sin \theta'_{\Gamma'} \left( \frac{d\sigma^L}{d\Omega'_{\Gamma'}} \right). \quad (3.66)$$

E por fim, a quantidade, MTCS no referencial do laboratório é dada por:

---

<sup>8</sup>Aqui usamos o fato de que,  $|\vec{k}'_{\Gamma'}| = |\vec{k}_{\Gamma}| = k$ .

$$\sigma_{MTCs}^L(k) = 2\pi \int_0^\pi [1 - \cos \theta'_{r'}] d\theta'_{r'} \sin \theta'_{r'} \left( \frac{d\sigma^L}{d\Omega'_{r'}} \right). \quad (3.67)$$

### 3.9 Utilização de pseudopotenciais

Os elétrons pertencentes em cada átomo de uma molécula podem ser caracterizados como elétrons de caroço – aqueles que estão fortemente ligados ao núcleo, e os demais elétrons representam os de valência. Ao descrevermos as técnicas de estrutura eletrônica no Capítulo 2, as integrais de dois elétrons envolvem quatro funções Gaussianas-Cartesianas. No método SMC, além destas integrais, aparecem as integrais envolvendo três Gaussianas-Cartesianas e uma onda plana. O cálculo destas integrais no método SMC requer bastante tempo e esforço computacional, quando estes são realizados considerando tanto os elétrons de valência quanto os elétrons de caroço. A fim de diminuir este tempo e esforço computacional foram implementados no método SMC os pseudopotenciais (PP), os quais foram gerados para quase todos os átomos da tabela periódica por Bachelet, Hamann e Schlüter (BHS). Estes PP foram obtidos na aproximação de densidade local (LDA, do inglês: *local density approximation*) [36]. Os pseudopotenciais substituem o potencial gerado pelo núcleo e elétrons de caroço e são dados por:

$$\widehat{V}_{PP} = \widehat{V}_{core} + \widehat{V}_{ion}, \quad (3.68)$$

onde  $\widehat{V}_{core}$ , representa um potencial local e é dado por

$$\widehat{V}_{core} = \frac{-Z_\nu}{r} \sum_{i=1}^2 c_i e r f[(\rho_i)^{1/2} r] \quad (3.69)$$

sendo  $erf$  a função erro. O potencial  $\widehat{V}_{ion}$  representa um operador não local e é dado por:

$$\widehat{V}_{ion} = \sum_{n=0}^1 \sum_{j=1}^3 \sum_{\ell=0}^2 A_{nj\ell} r^{2n} e^{-\sigma_{j\ell} r^2} \sum_{m=-\ell}^{\ell} |\ell m\rangle \langle \ell m|, \quad (3.70)$$

sendo  $c_i$ ,  $\rho_i$ ,  $A_{nj\ell}$  e  $\sigma_{j\ell}$ , os parâmetros pelos quais definem a forma do pseudopotencial. Os valores destes parâmetros estão tabelados em [36].

Então, nos cálculos de estrutura eletrônica e de espalhamento, o termo do potencial nuclear,  $-Z_A/r$  é substituído pelo pseudopotencial  $\widehat{V}_{PP}$ . Estas novas integrais, as quais

envolvem o potencial  $\widehat{V}_{PP}$ , ainda continuam sendo calculadas analiticamente [48]. Além disso, outra característica quanto a utilização dos PP é o fato de que as pseudofunções não contém nós na região de caroço. Neste caso podemos utilizar um número menor de funções de base (Gaussianas-Cartesianas) para descrever os elétrons de valência. De fato, esta é uma característica importante, pois o tempo e o esforço computacional diminuem significativamente.

Por outro lado, estes PP foram gerados na LDA e, portanto, as funções de base (Gaussianas-Cartesianas) precisam ser geradas de acordo com cada tipo de pseudopotencial. A implementação dos pseudopotenciais de Bachelet, Hamann e Schlüter no método Schwinger multicanal foi realizada por Bettega *et al.* [35]. Os procedimentos, quanto à geração destas funções de base estão contidos em [49].

### 3.10 Aproximação estático-troca e estático-troca mais polarização

Os cálculos de espalhamento que foram realizados neste trabalho utilizam dois níveis de aproximação. A primeira delas consiste na aproximação estático-troca (SE, do inglês: *static-exchange*), onde a deformação da nuvem eletrônica devido ao campo elétrico gerado pelo elétron incidente é negligenciada (ou, a nuvem eletrônica permanece “congelada” durante a interação com o elétron incidente). Neste nível de aproximação, o espaço de configurações é gerado por funções de estado configuracionais (CSFs) e é representada por  $\{|\chi_m\rangle\}$  (estas são as bases de funções tentativas). O conjunto  $\{|\chi_m\rangle\}$ , forma o espaço de configurações, onde cada configuração é tomada como:

$$|\chi_s\rangle = \mathcal{A}_{N+1} |\Phi_1\rangle \otimes |\phi_s\rangle, \quad (3.71)$$

onde,  $\mathcal{A}$  é o operador de antissimetriação,  $|\Phi_1\rangle$  representa o estado fundamental do alvo (dado pela eq. 2.3) e  $|\phi_s\rangle$  é um orbital de espalhamento. Dentro desta aproximação, os cálculos de espalhamento foram realizados considerando apenas o estado fundamental. Nesta aproximação, os orbitais virtuais (VOs, do inglês: *virtual orbitals*), os quais foram obtidos no cálculo de estrutura eletrônica do alvo, são utilizados para representar os orbitais de espalhamento.

Entretanto, a aproximação SE, como foi mencionado, não leva em conta a distorção da nuvem eletrônica devido ao campo elétrico gerado pelo elétron incidente. Para energias de



impacto acima de 20 eV (aproximadamente), o tempo de interação elétron-alvo é muito menor que o tempo necessário para o rearranjo espacial da nuvem eletrônica. Então, acima de 20 eV, o resultado dos cálculos de espalhamento obtidos de acordo com esta aproximação, em geral estão em bom acordo com os resultados experimentais. Por outro lado, quando o elétron do contínuo incide sobre o alvo com energias mais baixas, a nuvem eletrônica tem tempo suficiente para se distorcer e, portanto, este nível de aproximação já não consegue tratar corretamente o processo de espalhamento.

Então, fica evidente que, para baixos valores de energia (abaixo de  $\sim 20$  eV), a aproximação SE não nos fornece um bom resultado. Neste caso, precisamos fazer uso de uma outra aproximação, tal que a distorção da nuvem eletrônica seja levada em conta. Para tanto, a aproximação estático-troca mais polarização (SEP, do inglês: *static-exchange plus polarization*), nos permite levar em conta a distorção da nuvem eletrônica. Esta distorção é descrita a partir de excitações virtuais simples do alvo, onde cada configuração é tomada como:

$$|\chi_{a,s}^r\rangle = \mathcal{A}_{N+1} |\Phi_a^r\rangle \otimes |\phi_s\rangle, \quad (3.72)$$

onde  $|\Phi_a^r\rangle$  representa uma excitação virtual da molécula, onde  $a$  representa o orbital de onde um elétron é retirado – ocasionando um buraco e  $r$  representa o orbital vazio – este é ocupado pelo elétron excitado, resultando em um orbital de partícula;  $|\phi_s\rangle$  representa uma função de uma partícula relativa ao elétron do contínuo (orbital de espalhamento).

Na aproximação SEP, orbitais de partícula e de espalhamento não são representados pelos orbitais virtuais oriundos dos cálculos de estrutura eletrônica. Neste trabalho, foram usados os orbitais virtuais melhorados, os quais serão descritos na próxima seção.

### 3.11 Orbitais virtuais melhorados e orbitais virtuais modificados

A princípio, os orbitais de partícula e de espalhamento poderiam ser representados pelos orbitais virtuais (VOs) gerados nos cálculos de estrutura eletrônica. No entanto, os VOs, do ponto de vista espacial, estão mais afastados da região de interação elétron-molécula e, portanto, estes orbitais não nos fornecem uma boa descrição para processos de espalhamento que envolvem processos ressonantes. Por este motivo, na aproximação SEP os orbitais de partícula e de espalhamento usados na construção do espaço de configurações

foram representados pelos orbitais virtuais melhorados (IVOs, do inglês: *Improved Virtual Orbitals*) [50]. Este conjunto de IVOs é obtido em um campo de  $(N - 1)$ -elétrons, onde  $N$  é o número de elétrons do alvo, mantendo os orbitais ocupados congelados. Em outras palavras, retira-se um elétron de mais alta energia do alvo e, em seguida o operador de Fock do cátion de carga  $+1$  é diagonalizado, considerando o acoplamento de spin como sendo tripleto. O estado de spin tripleto é mais baixo em energia do que o estado de spin singleto. Em partes, estes orbitais estão mais próximos dos orbitais duplamente ocupados. Então, para processos ressonantes, os IVOs são melhores do que os VOs.

Então, neste trabalho, o conjunto de orbitais utilizado para representar os orbitais de partícula e de espalhamento são os IVOs. Vale notar que, além destes IVOs, existem outras classes de orbitais virtuais. Uma delas corresponde aos orbitais virtuais modificados (MVOs, do inglês: *Modified Virtual Orbitals*) [51]. Estes são obtidos em um campo de  $(N - n)$ -elétrons (onde  $N$  é o número de elétrons do alvo e  $n$  é um número par de elétrons a serem retirados). Em outras palavras, são retirados  $n/2$  orbitais ocupados de mais alta energia, e em seguida, o operador de Fock do cátion de carga  $+n$  é diagonalizado.

### 3.12 Procedimento *Born-closure*

Pelo método SMC, nós obtemos a expressão de trabalho para a amplitude de espalhamento, a qual a partir daqui será denotada por  $f^{SMC}$ . Nela estão contidos os auto-estados de espalhamento, os quais envolvem elementos de matriz com o potencial de curto alcance. Como consequência, os auto-estados de espalhamento puderam ser expandidos em um conjunto de funções de base do tipo  $L^2$ . Como os amino-alcanos descritos neste trabalho são polares, ou seja, possuem momento de dipolo permanente, logo no método SMC o efeito de longo alcance do potencial de dipolo (o qual é gerado por este momento de dipolo permanente) não é tratado corretamente, pois as funções do tipo  $L^2$  tem alcance finito. A maneira de recuperarmos o potencial de longo alcance consiste no procedimento de *Born-closure* [24, 52]. Neste procedimento, a nova expressão de trabalho para a amplitude de espalhamento, a qual contém tanto o efeito de curto quanto o de longo alcance do potencial de dipolo, é dada por:

$$f_{\Gamma, \Gamma'}(\vec{k}_{\Gamma}, \vec{k}_{\Gamma'}) = f^{FBA}(\vec{k}_{\Gamma}, \vec{k}_{\Gamma'}) + \sum_{\ell=0}^{\ell_{SMC}} \sum_{m=-\ell}^{\ell} [f_{\ell m}^{SMC}(\vec{k}_{\Gamma}, k_{\Gamma'}) - f_{\ell m}^{FBA}(\vec{k}_{\Gamma}, k_{\Gamma'})] Y_{\ell m}^*(\hat{k}_{\Gamma'}); \quad (3.73)$$

onde,

$$f^{FBA}(\vec{k}_\Gamma, \vec{k}_{\Gamma'}) = 2i \frac{\vec{D} \cdot (\vec{k}_\Gamma - \vec{k}_{\Gamma'})}{|\vec{k}_\Gamma - \vec{k}_{\Gamma'}|^2} \quad (3.74)$$

é a amplitude de espalhamento calculada na primeira aproximação de Born (FBA, do inglês: *First Born Approximation*) para o momento de dipolo permanente ( $\vec{D}$ ) das moléculas. A eq. (3.74) diverge para  $\theta = 0$ . Neste caso, tomamos  $\vec{k}_{\Gamma'}$  ligeiramente diferente de  $\vec{k}_\Gamma$ , a fim de simular uma excitação rotacional da molécula. Na eq. (3.73), o termo  $f_{\ell m}^{FBA}$  são os coeficientes obtidos pela expansão da amplitude de espalhamento  $f^{FBA}$ , na base de harmônicos esféricos. De forma similar,  $f_{\ell m}^{SMC}$  são os coeficientes obtidos pela expansão da amplitude de espalhamento  $f^{SMC}$ , na base de harmônicos esféricos. Estes coeficientes são obtidos no referencial do laboratório. O termo  $\ell_{SMC}$  representa o máximo de  $\ell$  que contribui para as seções de choque no método SMC. Acima desse valor, o método SMC não consegue tratar corretamente estes  $\ell$ 's.

Os  $\ell$ 's grandes são responsáveis pela descrição do efeito de longo alcance do potencial de dipolo e os  $\ell$ 's pequenos são aqueles que descrevem o potencial de curto alcance. Então, a eq. (3.73) descreve os  $\ell$ 's pequenos e, os  $\ell$ 's grandes (os quais o método SMC não consegue descrever corretamente). De maneira geral, os  $\ell$ 's grandes, anteriormente contidos na amplitude  $f^{SMC}$  são substituídos pelos  $\ell$ 's obtidos na FBA. Assim, os  $\ell$ 's pequenos são mantidos e, acima destes entram os  $\ell$ 's grandes.

Em resumo, as ondas parciais altas ( $\ell > \ell_{SMC}$ ) contribuem para a seção de choque diferencial para ângulos menores de espalhamento. Enquanto que para a seção de choque integral, estas ondas parciais altas contribuem para baixos valores de energias de impacto. Para o caso em que as ondas parciais assumem valores mais baixos ( $\ell < \ell_{SMC}$ ), a grande contribuição advém do método SMC.

A inclusão do efeito de longo alcance do potencial, reflete em um aumento abrupto nas seções de choque diferenciais, para baixos ângulos de espalhamento e um aumento em magnitude na seção de choque integral (mas sem alterar a posição da ressonância de forma), para baixos valores de energia de impacto. Então, considerar este efeito na descrição do espalhamento, torna-se relevante quando o principal objetivo é obter uma melhor descrição das magnitudes das seções de choque para baixos ângulos de espalhamento e baixos valores de energias de impacto. Para baixos valores de energias o espalhamento elástico é dominante. Neste caso, nós esperamos ter um melhor acordo com os resultados experimentais. Por outro lado, se o interesse for apenas detectar as posições das ressonâncias de forma, então não é necessário considerar tal procedimento.

# Capítulo 4

## Moléculas de $\text{CH}_3\text{NH}_2$ e $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$

### 4.1 Introdução

As moléculas de amino-alcanos, metilamina ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ) e etilamina ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ ) são derivadas do metano ( $\text{CH}_4$ ) e etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), respectivamente, onde um dos hidrogênios foi substituído pela amina  $-\text{NH}_2$ . A comparação e análise do conjunto de cálculos de espalhamento elástico de elétrons por moléculas de metano e etano revelaram fenômenos interessantes. Foram observados, em suas respectivas seções de choque diferenciais, padrões de onda de espalhamento  $p$  para o metano e,  $f$  para o etano [20, 21]. Os valores das energias destas seções de choque diferenciais correspondem às regiões de ressonâncias  $\sigma^*$  (observadas na seção de choque integral). No trabalho realizado por Khakoo *et al.*, de espalhamento de elétrons por<sup>1</sup> metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) e etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) [24], bem como no trabalho realizado por Fujimoto *et al.* [25], foi revelado em suas respectivas seções de choque diferenciais o padrão de onda  $p$  para o metanol e  $f$  para o etanol [25]. Em resumo, os padrões de onda observados nestes alcanos e álcoois, estão contidos na Tabela (4.1). Esta tabela denota que os padrões de onda estão associados ao tipo de cadeia que os sistemas moleculares pertencem.

A caracterização destes padrões de onda é melhor entendida através do método das ondas parciais, onde a amplitude de espalhamento é escrita na base de harmônicos esféricos, os quais estão escritos em termos dos polinômios associados de Legendre.

---

<sup>1</sup>Este trabalho foi realizado por quatro grupos de estudos: dois teóricos e dois experimentais.

Tabela 4.1: Padrões de onda para os alcanos e álcoois observados nas seções de choque diferenciais de 5,0 – 10,0 eV.

Alcanos		Álcoois	
<i>moléculas</i>	<i>padrão</i>	<i>moléculas</i>	<i>padrão</i>
CH <sub>4</sub>	<i>p</i>	CH <sub>3</sub> OH	<i>p</i>
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	<i>f</i>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	<i>f</i>

Por exemplo, para  $\ell = 1$  temos um padrão de onda *p* (de acordo com a Figura (1.1), o padrão de onda *p* apresenta um mínimo em torno de  $90^\circ$ ); para  $\ell = 2$  temos um padrão de onda *d* (este apresenta dois mínimos em torno de  $55^\circ$  e  $126^\circ$ ); e para  $\ell = 3$  temos um padrão de onda *f* (este apresenta três mínimos em torno de  $39^\circ$ ,  $90^\circ$  e  $141^\circ$ ). Este mínimos são observados nas seções de choque diferenciais para valores de energia que correspondem à região da ressonância  $\sigma^*$ . Então para o caso das moléculas de metano e metanol o padrão de onda que mais contribui para a região da ressonância é o *p* (ou  $\ell = 1$ ). Já para as moléculas de etano e etanol, a maior contribuição para o espalhamento advém do padrão de onda *f* (ou  $\ell = 3$ ).

A motivação em estudar o espalhamento elástico de elétrons por metilamina e etilamina está em verificar se as similaridades dos padrões de onda (observados nas moléculas de metano, metanol, etano e etanol) estão associadas ao tamanho dos sistemas moleculares (quantidade de átomos e elétrons), uma vez que as moléculas de metilamina e etilamina diferem dos alcanos e álcoois aqui citados, apenas pelo grupo funcional  $-\text{NH}_2$ . Para tanto, o objetivo deste capítulo é o de analisar e comparar os nossos resultados calculados para o espalhamento elástico de elétrons por metilamina e etilamina, com os resultados destes alcanos e álcoois disponíveis na literatura. A seção de choque integral calculada para a molécula de metilamina será comparada com a seção de choque total obtida experimentalmente por Szmytkowski *et al.* [53]. O capítulo, de maneira geral, está organizado da seguinte maneira: na seção 4.2 discutiremos sucintamente a metodologia utilizada, bem como os níveis de aproximações empregados para calcular as seções de choque. Na seção 4.3 apresentaremos de forma separada, os resultados do espalhamento elástico de elétrons por metilamina e etilamina.

## 4.2 Procedimentos computacionais

A geometria do estado fundamental das moléculas metilamina e etilamina foi obtida na aproximação de HF com teoria de perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem (MP2) [54]. A teoria de MP2 inclui a correlação eletrônica. *A priori*, ela nos fornece uma geometria em melhor acordo com as medidas experimentais. Esta otimização foi realizada através do pacote GAMESS [55]. O conjunto de base utilizado foi a 6-311++G(2*d*, 1*p*), isto é, usamos a base 311, com 6 Gaussianas, e 2 funções adicionais, sendo uma do tipo *s* e uma do tipo *p* para os átomos de carbono e nitrogênio, e 3 funções difusas, sendo duas tipo *d* e uma tipo *p*. As estruturas geométricas otimizadas das moléculas metilamina e etilamina foram geradas pelo pacote MacMolPlot [30], e estão ilustradas na Figura (4.1).

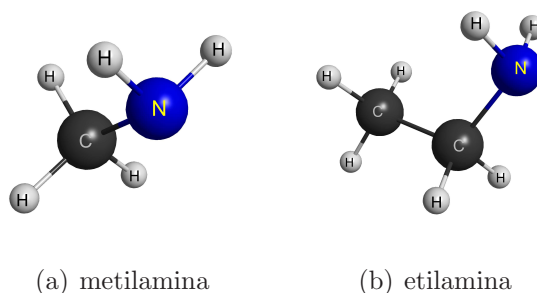


Figura 4.1: Estruturas geométricas das moléculas de amino-alcanos, geradas pelo programa MacMolPlt [30].

Para descrever o processo de espalhamento foi utilizado o método Schwinger multi-canal (SMC) [32, 33]. Tanto nos cálculos de estrutura eletrônica, quanto nos de espalhamento, o potencial gerado pelo núcleo e pelos elétrons de caroço foram substituídos por pseudopotenciais [35] de Bachelet, Hamann e Schülter [36]. Para os elétrons de valência dos átomos de carbono e nitrogênio foi utilizado o conjunto de base não contraída  $5s4p2d$ . Esta base foi gerada para os pseudopotenciais de acordo com o procedimento descrito na referência [49]. No átomo de hidrogênio foi utilizado o conjunto de base contraído  $4s/3s$ , com 1 função adicional do tipo *p*, o qual foi gerado por Dunning [56]. Os tipos de funções de onda e seus expoentes estão contidos na Tabela (4.2). E para o átomo de hidrogênio, na Tabela (4.3). Este conjunto de funções de base foi empregado para C, N e H em todos os amino-alcanos considerados neste trabalho. Então, no capítulo 5 e 6, apenas será feita a referência a estas Tabelas.

Tabela 4.2: Funções de base Gaussianas-Cartesianas (não contraídas) geradas com os pseudopotenciais e empregadas para os átomos de carbono e nitrogênio, com os seus respectivos expoentes.

<b>Tipo</b>	<b>Expoente do Carbono</b>	<b>Expoente do Nitrogênio</b>
<i>s</i>	12,496280	17,567340
<i>s</i>	2,470286	3,423615
<i>s</i>	0,614028	0,884301
<i>s</i>	0,184028	0,259045
<i>s</i>	0,039982	0,055708
<i>p</i>	4,911060	7,050692
<i>p</i>	1,339766	1,910543
<i>p</i>	0,405869	0,579261
<i>p</i>	0,117446	0,165395
<i>d</i>	0,603592	0,403039
<i>d</i>	0,156753	0,091192

Tabela 4.3: Conjunto de funções de base Gaussianas-Cartesianas empregadas para o átomo de hidrogênio, com os seus respectivos expoentes e coeficientes.

<b>Tipo</b>	<b>Expoente do Hidrogênio</b>	<b>Coeficiente do Hidrogênio</b>
<i>s</i>	13,361500	0,130844
<i>s</i>	2,013300	0,921539
<i>s</i>	0,453800	1,000000
<i>s</i>	0,123300	1,000000
<i>p</i>	0,750000	1,000000

Os cálculos de espalhamento foram realizados para cada uma das representações irredutíveis. As moléculas de metilamina e etilamina pertencem ao grupo pontual  $C_s$  e têm as representações irredutíveis  $A'$  e  $A''$ . Em cada uma destas representações, os cálculos de espalhamento foram realizados nas aproximações estático-troca (SE) e estático-troca mais polarização (SEP). O número de configurações para cada uma das representações irredutíveis (somente para a aproximação SEP) e o momento de dipolo elétrico tanto teórico, quanto experimental estão contidos na Tabela (4.4).

Tabela 4.4: Número de configurações geradas na aproximação SEP por representações irreduzíveis e o momento de dipolo elétrico (calculado e experimental) para as moléculas de metilamina e etilamina

<b>molécula de CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub></b>	
Representação	Número de configurações
<i>A'</i>	6707
<i>A''</i>	6317
Momento de dipolo calculado	Momento de dipolo experimental
1,48 D	1,31 D
<b>molécula de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub></b>	
Representação	Número de configurações
<i>A'</i>	6759
<i>A''</i>	6320
Momento de dipolo calculado	Momento de dipolo experimental
1,50 D	1,22 D

Para gerar o espaço de configurações na aproximação SEP, são feitas excitações virtuais simples do alvo. Estas excitações virtuais partem dos orbitais ocupados de valência (orbitais de buraco) para os orbitais de partículas (IVOs). O estado de spin destas excitações virtuais simples são do tipo singletos e tripletos. Como o auto-estado de  $(N + 1)$ -elétrons é dado por um produto antissimétrico de um auto-estado do alvo (estado de spin singleto) e um auto-estado de uma partícula (orbital de espalhamento), o resultado deste acoplamento de estados de spin (do elétron incidente mais os estados de spin do alvo) é um dubleto.

A fim de diminuir custo computacional, nem todas as excitações do tipo buraco-partícula são incluídas nos cálculos de espalhamento. Isto é feito mediante um corte no valor das energias dos IVOs, ou seja, as excitações virtuais simples não abrangem os IVOs que estão acima desse valor de corte em energia. Estes cortes em energias para as moléculas de metilamina e etilamina foram feitos de maneira a obtermos um número de configurações semelhantes. Isto porque estas moléculas não apresentam grandes diferenças em seus respectivos tamanhos e, sendo assim, podemos fazer uma melhor comparação dos resultados. O número de orbitais do tipo buracos/partículas, e de espalhamento, bem como os valores do corte em energia para as moléculas de metilamina e etilamina estão contidas na Tabela (4.5).



Tabela 4.5: Número de orbitais ocupados/buracos e de partículas/espalhamento usado para gerar o espaço de configurações.

<b>Orbitais para a molécula de CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub></b>		
Ocupados/buracos	Partículas/espalhamento	Energia de Corte
7/7	43/43	2,11 hartree
<b>Orbitais para a molécula de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub></b>		
Ocupados/buracos	Partículas/espalhamento	Energia de Corte
10/10	36/36	0,99 hartree

Na seção 3.12 foi mencionado que o potencial de longo alcance não é tratado corretamente no método SMC. Conforme mencionado no Capítulo 3, o método SMC utiliza apenas funções de  $L^2$ , as quais tem alcance finito. Como as ondas parciais altas são responsáveis pela descrição correta do potencial de longo alcance, então recorreremos ao procedimento de Born-closure. Este procedimento foi empregado apenas nos cálculos realizados na aproximação SEP. A justificativa é que, nesta aproximação, os resultados dos cálculos de espalhamento estão mais próximos dos resultados experimentais, uma vez que o efeito da polarização é levado em consideração. A inclusão do potencial de longo alcance (ou simplesmente, a correção de Born) nesta aproximação foi feita pela eq. (3.74), de maneira que, a partir de  $\sim 20^\circ$ , as seções de choque calculadas com e sem correção de Born são similares: para energias até  $\sim 3,5$  eV, nós usamos pequenos valores ( $\ell_{SMC} = 1, 2, 3$ ), para energias entre 4,0 e 6,5 eV, nós usamos os valores ( $\ell_{SMC} = 4, 5, 6$ ), para energias entre 7,0 e 9,5 eV, nós usamos os valores ( $\ell_{SMC} = 7, 8, 9$ ), e para energias acima de 10,0 eV, nós usamos  $\ell_{SMC} = 10$ .

## 4.3 Discussão dos resultados

### 4.3.1 Molécula de CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>

Para cada uma das representações irredutíveis da molécula de metilamina foi calculada a seção de choque integral (ICS). De acordo com a Figura (4.2), em (a), temos a ICS para a representação  $A'$ , e em (b), temos a ICS para a representação  $A''$ , ambas calculadas nas aproximações SE e SEP. Na aproximação SE, o pico da ressonância  $\sigma^*$  está em torno de 12,5 eV em  $A'$ . Já na aproximação SEP, o pico desta ressonância deslocou-se para 9,0

eV. A posição do centro da ressonância se desloca para uma energia mais baixa porque o potencial resultante com o efeito de polarização é mais atrativo para o elétron incidente<sup>2</sup>, levando à estabilidade da ressonância. Este fato pode ser melhor entendido analisando a Figura (3.3). Quando o potencial efetivo é mais atrativo, o poço fica mais profundo e, neste caso, o elétron incidente deve estar com uma energia menor para que exista a probabilidade de aprisionamento temporário. Por esta razão, a ressonância move-se para um valor de energia menor. Além disso, observa-se que a curva calculada na aproximação SEP com correção de Born tem magnitude maior do que a curva sem a correção de Born. Mas isto já era previsto, pois como foi mencionado anteriormente, a inclusão do efeito de longo alcance do potencial de dipolo ocasiona um aumento abrupto nas curvas das seções de choque diferenciais (DCSs) para pequenos ângulos de espalhamento, e um aumento abrupto na curva da ICS para baixos valores de energias.

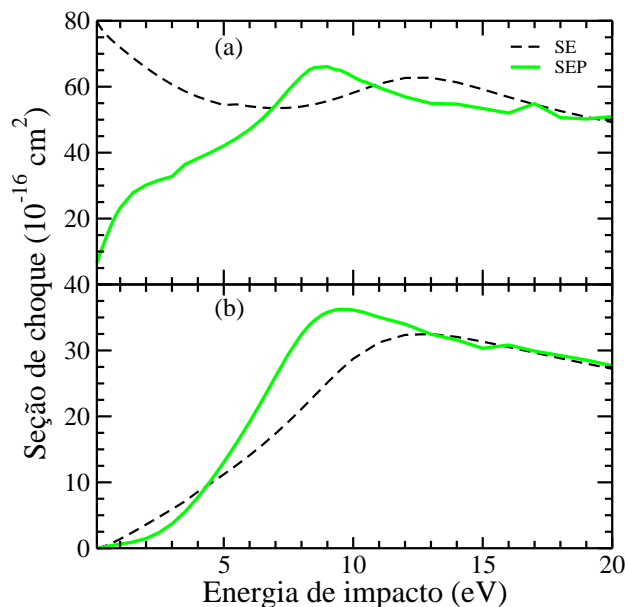


Figura 4.2: Decomposição por simetria da seção de choque integral da metilamina, nas aproximações SE e SEP. Em (a) e (b), temos as representações irredutíveis  $A'$  e  $A''$ , respectivamente.

Na Figura (4.3) apresentamos as seções de choque integrais (ICSs) calculadas nas aproximações SE, SEP e SEP com correção de Born-closure para a molécula de metilamina, bem como a seção de choque total (TCS, do inglês: *total cross section*) obtida experimentalmente por Szymtkowski *et al.* [53]. Na aproximação SE, a ressonância  $\sigma^*$  encontra-se em torno de 12,5 eV e na SEP, em torno de 9,0 eV. A curva calculada na aproximação SEP com correção de Born é maior em magnitude do que a curva sem cor-

<sup>2</sup>Neste nível de aproximação, a medida em que o elétron incidente se aproxima do alvo, ocorre a formação de dipolos elétricos. Por esta razão, a interação elétron-alvo se torna mais atrativa.

reção de Born. Conforme já foi mencionado, o espalhamento elástico para baixos valores de energia é processo dominante. Então, para baixas energias esperamos observar um melhor acordo entre a ICS e a TCS experimental. A diferença em ordem de magnitude da ICS e TCS para baixas energias é atribuída aos valores dos momentos de dipolo. O momento de dipolo calculado é de 1,48 D, enquanto que o experimental é de 1,31 D. Caso o momento de dipolo calculado fosse mais próximo do experimental, nós esperaríamos um melhor acordo para baixas energias. O pico da ressonância  $\sigma^*$  obtida experimentalmente por Szmytkowski está centrada em torno de 8,5 eV. Vale notar que a TCS experimental é medida considerando todos os canais de espalhamento, enquanto que a ICS foi calculada considerando apenas o canal elástico. Então, apesar de não considerarmos os demais canais de espalhamento, ao compararmos a ICS com a TCS experimental notamos que há um bom acordo entre as posições do centro das ressonâncias  $\sigma^*$ , calculada e medida.

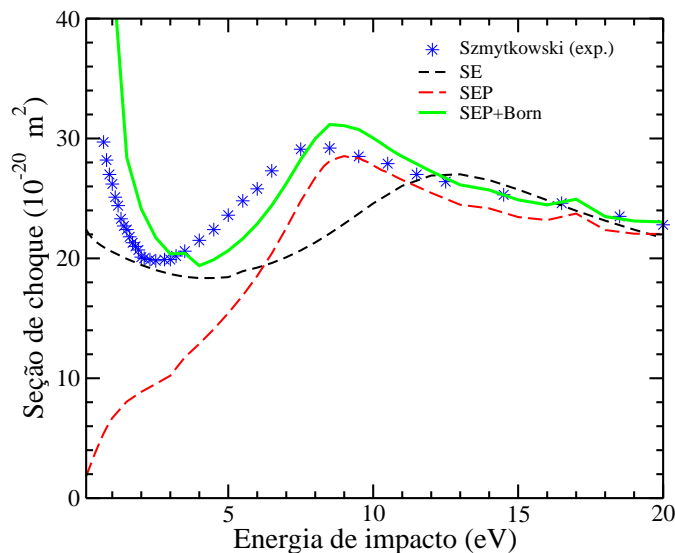


Figura 4.3: Seção de choque integral da metilamina, nas aproximações SE, SEP e SEP com correção de Born.

Ainda podemos observar que a ICS calculada na aproximação SEP para valores de baixas energias sofre uma queda brusca em magnitude. Esta queda brusca em magnitude está associada ao fato de que o potencial de longo alcance, gerado pelo momento de dipolo permanente, não é tratado corretamente no método SMC. Em partes, esta queda brusca na ICS para energias baixas sugere a presença de um mínimo de Ramsauer-Townsend<sup>3</sup>[29]. No entanto, este mínimo somente é observado em moléculas apolares (sem momento de dipolo permanente). Todavia, o início da ICS pode estar à esquerda do valor 0 no gráfico,

<sup>3</sup>O mínimo de Ramsauer-Townsend pode ser caracterizado de duas formas: a primeira, ocorre quando o espalhamento é muito forte, levando a autofase da onda  $s$  ( $\ell = 0$ ) atingir o valor  $\delta_0 = \pi$  e, neste caso, a seção de choque parcial se anula; a outra ocorre quando a autofase da onda  $s$  passe primeiro por zero, levando novamente ao anulamento da seção de choque parcial.

impedindo a visualização deste mínimo. A ideia é que, se a molécula de metilamina fosse mais polarizada, então haveria um deslocamento do início da ICS para valores de energias positivos e, portanto, teríamos um comportamento típico de um mínimo de Ramsauer-Townsend (ICS se anulando em 0 eV).

Na Figura (4.4) apresentamos as DCSs em função do ângulo de espalhamento calculadas nas aproximações SE, SEP e SEP com correção de Born-closure. As curvas destas DCSs foram graficadas para energias de 5,0 – 10,0 eV. Estes valores de energia correspondem a região da ressonância  $\sigma^*$ , a qual é observada na ICS. Nesta figura observamos os padrões de onda  $d$  e  $f$ . Note que, na aproximação SE, entre 5,0 e 7,0 eV temos um padrão de onda  $p$ , e acima de 8,0 eV um padrão de onda  $d$ .

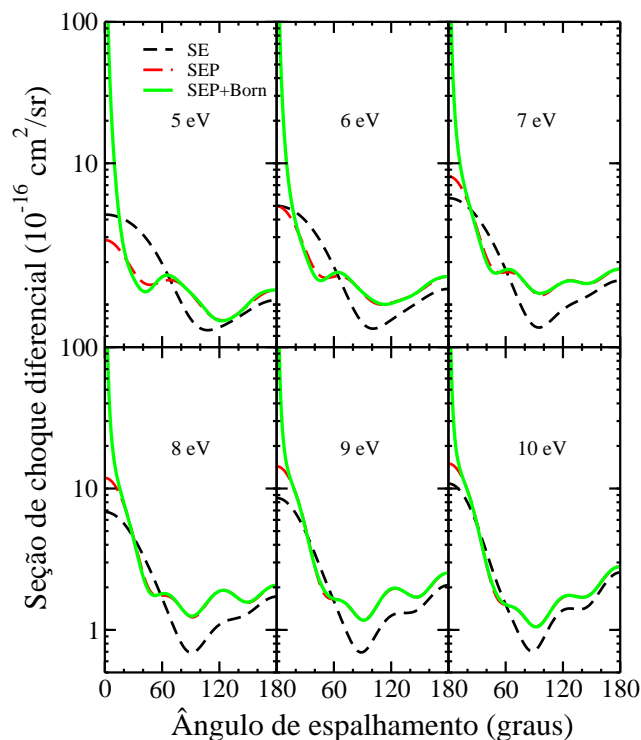


Figura 4.4: Seção de choque diferencial da metilamina calculada na aproximação, SE e SEP com correção de Born.

Na aproximação SEP, onde consideramos os efeitos de polarização, estes padrões de onda tornam-se mais acentuados. Então, entre 5,0 e 6,0 eV temos um padrão de onda  $d$ , e acima de 7,0 eV temos um padrão de onda  $f$ . Em 9,0 e 10,0 eV os mínimos não estão bem definidos. Então pode ter uma mistura de diferentes  $\ell$ 's, como por exemplo, a mistura de ondas parciais  $\ell = 2$  e  $\ell = 3$ . Mas como na posição da ressonância (em 9,0 eV) os mínimos estão centrados em torno de  $55^\circ$ ,  $90^\circ$  e  $145^\circ$ , então o padrão de onda que mais contribui para o espalhamento na região da ressonância  $\sigma^*$  é o  $f$ . Esta mistura de padrões de onda advém do fato da amplitude de espalhamento ser tomada como o módulo ao

quadrado. Isto ocasiona uma interferência ou mistura de ondas parciais do tipo  $\ell = 1, 2$  e  $3$ . Todavia, observaremos nas DCSs algum tipo de padrão de onda dominante na região da ressonância. O efeito de longo alcance do potencial de dipolo foi considerado nestas DCSs e nas DCSs dos demais amino-alcanos, apenas para observamos o seu comportamento a baixos ângulos de espalhamento. Este potencial de longo alcance é o responsável pelo forte espalhamento a baixos ângulos. Então o aumento abrupto na magnitude das DCSs para baixos ângulos de espalhamento ocorre em virtude do potencial de longo alcance.

Para as molécula de metano e metanol foram observados padrões de onda  $p$  [20, 24], conforme mostrado na Tabela (4.1). A molécula de metilamina apresenta uma estrutura molecular maior, quando comparada com o metano e o metanol. Então, o fato de termos observado um padrão de onda  $f$ , ou  $\ell = 3$ , para a molécula de metilamina sugere que a medida que os sistemas aumentam de tamanho, necessariamente precisamos de um número maior de ondas parciais para descrever o espalhamento na região da ressonância.

### 4.3.2 Molécula de $C_2H_5NH_2$

A decomposição por simetria da ICS para a molécula etilamina está contida na Figura (4.5).

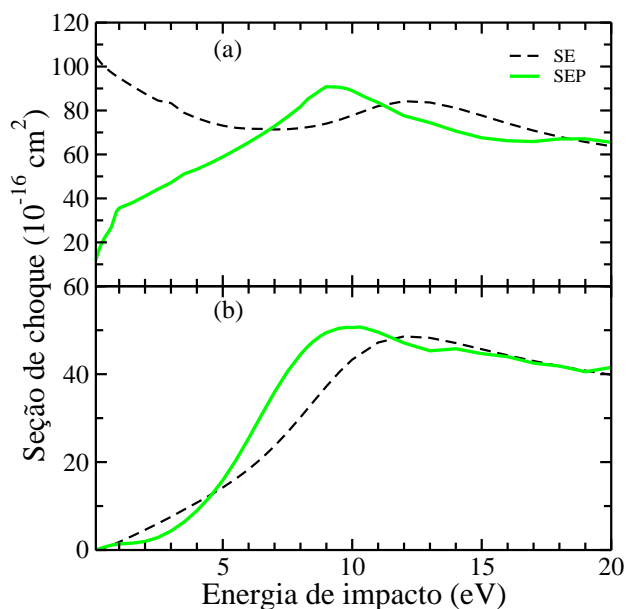


Figura 4.5: Decomposição por simetria da seção de choque integral da molécula de etilamina, nas aproximações SE e SEP. Em (a) e (b) temos as representações irredutíveis  $A'$  e  $A''$ , respectivamente.

Em (a) temos a ICS para a representação  $A'$ , e em (b) temos a ICS para a repre-

sentação  $A''$ , ambas calculadas nas aproximações SE e SEP. Na aproximação SE, o pico da ressonância  $\sigma^*$  está em torno de 12,0 eV em  $A'$ . Na aproximação SEP, o pico desta ressonância desceu em energia para o valor de 9,2 eV.

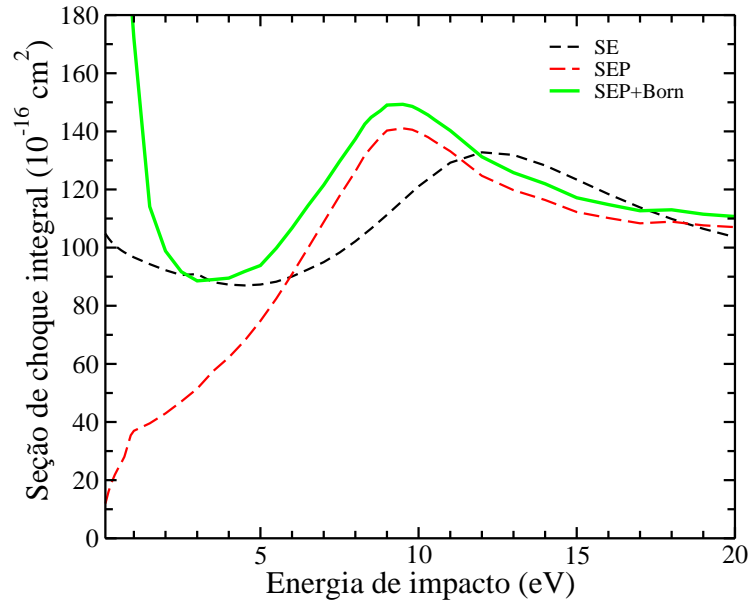


Figura 4.6: Seção de choque integral da etilamina, calculada nas aproximações SE, SEP e SEP com correção de Born.

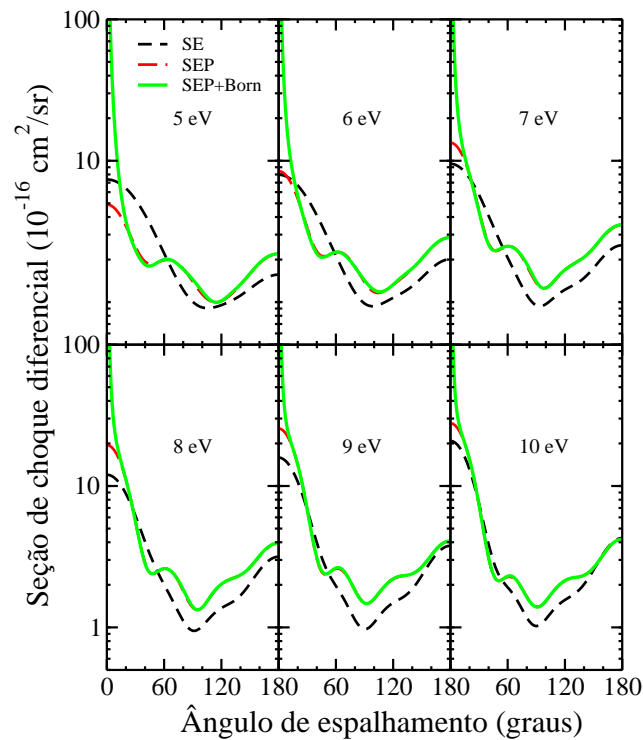


Figura 4.7: Seção de choque diferencial da etilamina calculada na aproximação, SE e SEP com correção de Born.

As contribuições das ICSs de ambas as representações irreduzíveis foram somadas. O resultado desta soma se encontra na Figura (4.6), onde nós apresentamos as ICSs calculadas nas aproximações SE, SEP e SEP com correção de Born-closure. Para a molécula de etilamina não temos resultados experimentais para fins de comparação. Na aproximação SE, a ressonância  $\sigma^*$  encontra-se em torno de 12,0 eV, e na SEP em torno de 9,2 eV.

Na Figura (4.7) apresentamos as DCSs calculadas nas aproximações SE, SEP e SEP com correção de Born-closure. As curvas destas DCSs foram graficadas para energias de 5,0 – 10,0 eV. Nesta DCSs observamos os padrões de onda  $d$  e  $f$ . Note que, na aproximação SE, entre 5,0 e 6,0 eV temos um padrão de onda  $p$ , e entre 7,0 e 8,0 temos um padrão de onda  $d$ , e acima de 9,0 eV temos um padrão de onda  $f$ . Na aproximação SEP, entre 5,0 e 6,0 eV temos um padrão de onda  $d$ , e acima de 7,0 eV temos um padrão de onda  $f$ . Apesar de observarmos uma mistura de diferentes  $\ell$ 's, na posição da ressonância, o padrão de onda  $f$  apresenta os seus mínimos em torno de 55°, 90° e 141° e, portanto, este é o padrão de onda dominante.

Para as moléculas de etano e etanol foi observado um padrão de onda  $f$  [21, 24, 25], conforme descrito na Tabela (4.1). Como a molécula de etilamina apresenta uma estrutura molecular de tamanho similar ao do etano e etanol, então já esperávamos observar um padrão de onda  $f$ .

# Capítulo 5

## Isômeros de $C_3H_7NH_2$

### 5.1 Introdução

As moléculas de n-propilamina ( $n-C_3H_7NH_2$ ) e iso-propilamina ( $iso-C_3H_7NH_2$ ) são isômeros de  $C_3H_7NH_2$ . Estes isômeros são derivados do propano ( $C_3H_8$ ), onde os seus hidrogênios terminal e central foram substituídos pela amina  $-NH_2$ . Para estes isômeros não temos resultados teóricos e experimentais para fins de comparação. Os resultados do espalhamento de elétrons por propano ( $C_3H_8$ ) e n-propanol ( $n-C_3H_7OH$ ) apresentaram o padrão de onda  $f$  [22, 26], e  $d$  para a molécula de iso-propanol ( $iso-C_3H_7OH$ ) [27]. Na Tabela (5.1) apresentamos os padrões de onda observados nestes alcanos e álcoois.

Tabela 5.1: Padrões de onda para os alcanos e álcoois, observados nas DCSs para energias de 7,0 – 12,0 eV.

Alcanos		Álcoois	
<i>moléculas</i>	<i>padrão</i>	<i>moléculas</i>	<i>padrão</i>
$C_3H_8$	$f$	$n-C_3H_7OH$	$f$
–	–	$iso-C_3H_7OH$	$d$

Este capítulo tem por objetivo analisar e comparar os padrões de onda observados para as moléculas de n-propilamina e iso-propilamina, com os padrões de onda observados para as moléculas de propano, n-propanol e iso-propanol. Assim, na seção 5.2 discutiremos sobre a metodologia empregada, bem como os níveis de aproximações empregados para calcular as DCSs e ICSs. Na seção 5.3 apresentaremos de forma separada, os resultados do espalhamento elástico de elétrons por n-propilamina e iso-propilamina.



## 5.2 Procedimentos computacionais

O procedimento para otimizar a geometria do estado fundamental destas moléculas é o mesmo apresentado no Capítulo 4. As estruturas geométricas otimizadas das moléculas de n-propilamina e iso-propilamina foram obtidas pelo programa MacMolPlt [30] e estão ilustradas na Figura (5.1).

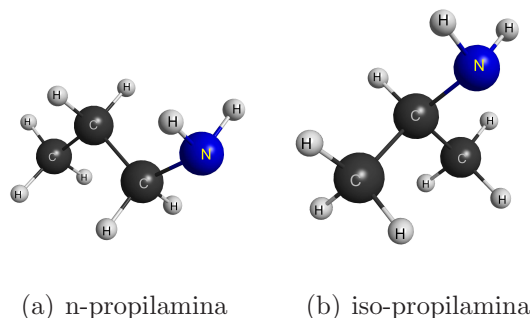


Figura 5.1: Estruturas geométricas das moléculas de amino-alcanos, geradas pelo programa MacMolPlt [30].

Para descrever o processo de espalhamento foi utilizado o método SMC [32, 33]. Tanto nos cálculos de estrutura eletrônica, quanto nos de espalhamento, o potencial gerado pelo núcleo e os elétrons de caroço foram representados por pseudopotenciais [35] de Bachelet, Hamann e Schlüter [36]. O conjunto de base utilizado para representar os elétrons de valência dos átomos de carbono, nitrogênio e hidrogênio, bem como os tipos de funções utilizadas e seus respectivos expoentes são os mesmos do Capítulo 4.

Os cálculos de espalhamento para estes isômeros foram realizados para cada representação irredutível do grupo  $C_s$ . De forma análoga ao Capítulo 4, os cálculos de espalhamento para estes isômeros foram realizados nas aproximações SE, SEP e SEP com correção de Born. Assim sendo, na Tabela (5.2) apresentamos o número de configurações por simetria (aproximação SEP) e o momento de dipolo elétrico, tanto teórico (obtido na aproximação de HF), quanto experimental (somente para a molécula de iso-propilamina).

Na Tabela (5.3) apresentamos o número de orbitais do tipo ocupados/buracos e de partículas/espalhamento, bem como os valores do corte em energia para as moléculas de n-propilamina e iso-propilamina.

Tabela 5.2: Número de configurações geradas na aproximação SEP por representações irredutíveis e o momento de dipolo elétrico dos isômeros n-propilamina e iso-propilamina.

<b>molécula de n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>2</sub></b>	
Representação	Número de configurações
<i>A'</i>	7978
<i>A''</i>	7207
Momento de dipolo teórico	Momento de dipolo experimental
1,57 D	–
<b>molécula de iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>2</sub></b>	
Representação	Número de configurações
<i>A'</i>	7244
<i>A''</i>	7070
Momento de dipolo teórico	Momento de dipolo experimental
1,43 D	1,19 D

Tabela 5.3: Número de orbitais, ocupados/buracos e de partículas/espalhamento usado para gerar o espaço de configurações.

<b>Orbitais para a molécula de n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>2</sub></b>		
ocupados/buraco	partículas/espalhamento	Energia de corte
13/13	34/34	0.84 hartree
<b>Orbitais para a molécula de iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>2</sub></b>		
ocupados/buraco	partículas/espalhamento	Energia de corte
13/13	33/33	0.80 hartree

A inclusão do efeito de longo alcance do potencial de dipolo foi realizada através da eq. (3.74), de maneira geral, da seguinte forma: para energias até  $\sim 4,5$  eV nós usamos pequenos valores ( $\ell_{SMC} = 1, 2, 4$ ), para energias entre 5,0 e 8,0 eV, nós usamos os valores ( $\ell_{SMC} = 5, 6, 7$ ), para energias entre 8,5 e 12,0 eV, nós usamos os valores ( $\ell_{SMC} = 8, 9$ ), e para energias acima de 13,0 eV, nós usamos  $\ell_{SMC} = 10$ .

## 5.3 Discussão dos resultados

### 5.3.1 Molécula de n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>2</sub>

A ICS foi calculada para cada uma das representações irreduzíveis para a molécula de n-propilamina e é mostrada na Figura (5.2). Em (a) temos a ICS para a representação  $A'$ , e em (b) temos a ICS para a representação  $A''$ , ambas calculadas nas aproximações SE e SEP. Na aproximação SE, o pico da ressonância  $\sigma^*$  está em torno de 11,5 eV em  $A'$ . Para a aproximação SEP, o pico desta ressonância encontra-se em torno de 9,8 eV.

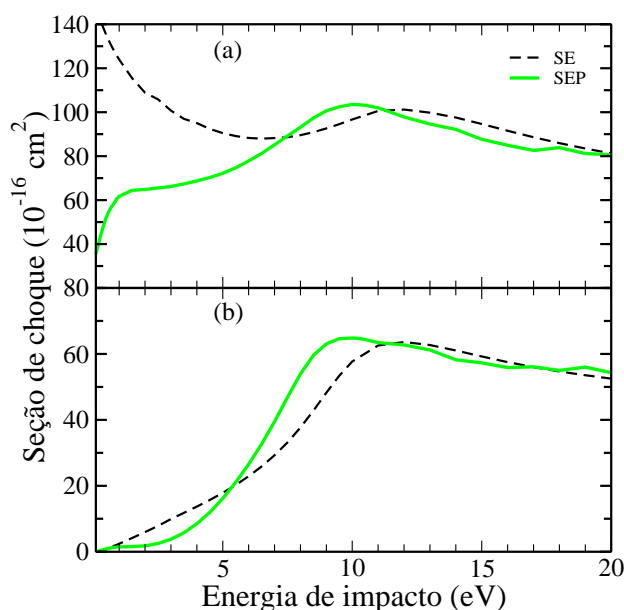


Figura 5.2: Decomposição por simetrias da seção de choque integral do isômero n-propilamina, calculadas nas aproximações SE e SEP. Em (a) e (b) temos as representações irreduzíveis  $A'$  e  $A''$ , respectivamente.

Na Figura (5.3) apresentamos as ICSs calculadas nas aproximações SE, SEP e SEP com correção de Born-closure, as quais correspondem a soma das contribuições de ambas as representações irreduzíveis. Na aproximação SE, a ressonância  $\sigma^*$  encontra-se em torno de 11,5 eV, enquanto que na SEP, em torno de 9,8 eV.

Na Figura (5.4) apresentamos as DCSs calculadas nas aproximações SE, SEP e SEP com correção de Born-closure. As curvas destas DCSs foram graficadas para energias de 7,0 – 12,0 eV. Note que na aproximação SE, acima de 8,0 eV já é possível ver o comportamento da onda  $f$ .

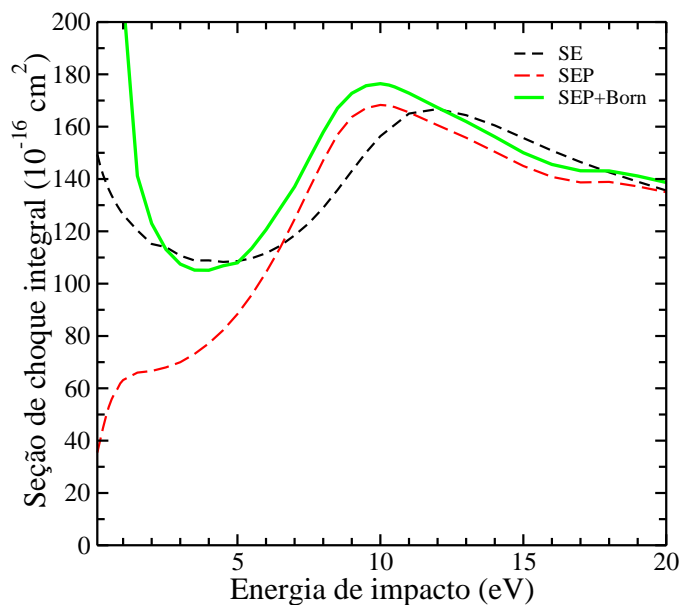


Figura 5.3: Seção de choque integral para o isômero n-propilamina, calculada nas aproximações SE, SEP e SEP com correção de Born.

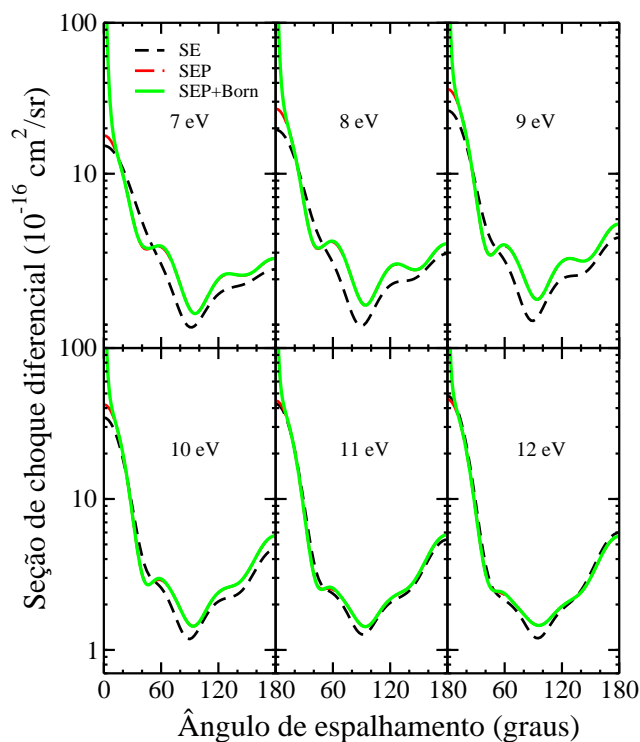


Figura 5.4: Seção de choque diferencial do isômero, n-propilamina calculada na aproximação, SE e SEP com correção de Born.

Na aproximação SEP, o padrão de onda  $f$  apresenta seus mínimos (na posição da ressonância) em torno de  $45^\circ$ ,  $90^\circ$  e  $141^\circ$ . Então, de 7,0 – 12,0 eV temos um padrão de onda  $f$  com mínimos bem definidos.

Para as moléculas de propano e n-propanol foi observado um padrão de onda  $f$  [22, 26], conforme mostrado na Tabela (5.1). A estrutura molecular da n-propilamina, pouco se difere das moléculas de propano e n-propanol. Por esta razão observamos uma similaridade nos padrões de onda.

### 5.3.2 Molécula de iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>2</sub>

Na Figura (5.5) apresentamos as ICSs calculadas para a molécula de iso-propilamina para cada uma das representações irredutíveis. Em (a) temos a ICS para a representação  $A'$ , e em (b) temos a ICS para a representação  $A''$ , ambas calculadas nas aproximações SE e SEP. Na aproximação SE, o pico da ressonância  $\sigma^*$  está em torno de 12,5 eV em  $A'$ . Já na aproximação SEP, a ressonância encontra-se em torno de 10,0 eV.

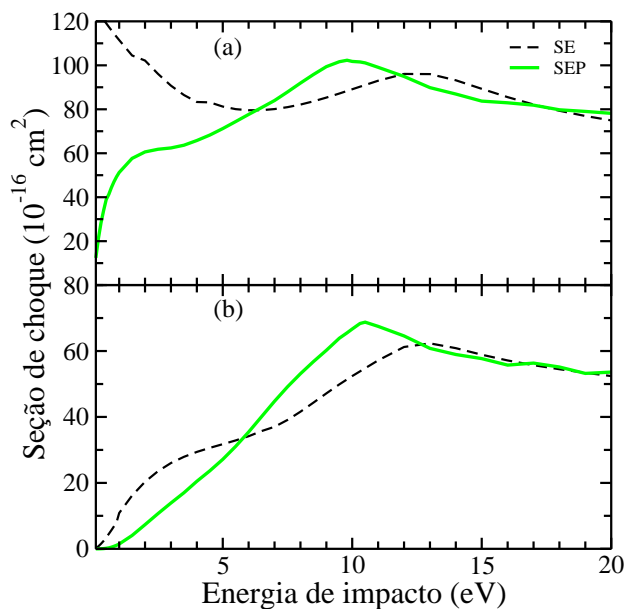


Figura 5.5: Decomposição por simetria da seção de choque integral do isômero iso-propilamina, calculadas na aproximação, SE e SEP. Em (a) e (b) temos as representações irredutíveis  $A'$  e  $A''$ , respectivamente.

As contribuições de ambas as representações irredutíveis foram somadas e o resultado está contido na Figura (5.6).

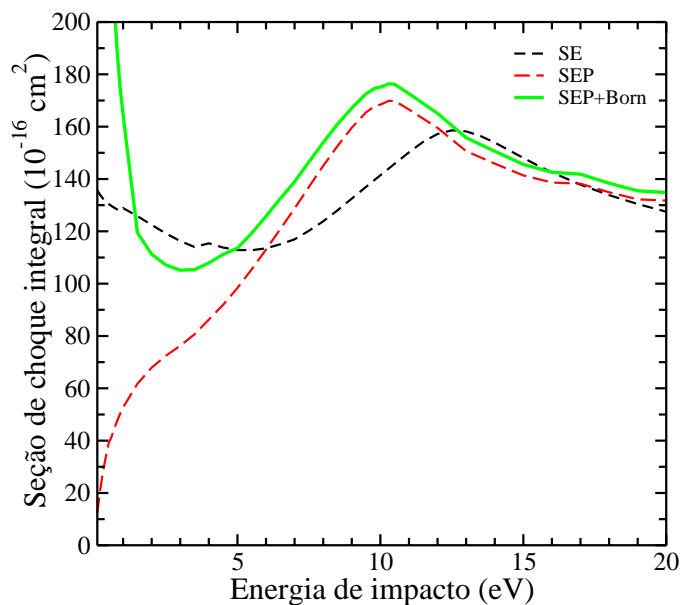


Figura 5.6: Seções de choque integrais para o isômero iso-propilamina, calculadas nas aproximações, SE, SEP e SEP com correção de Born.

Na aproximação SE, a ressonância  $\sigma^*$  encontra-se em torno de 12,5 eV, e 10,0 eV na aproximação SEP.

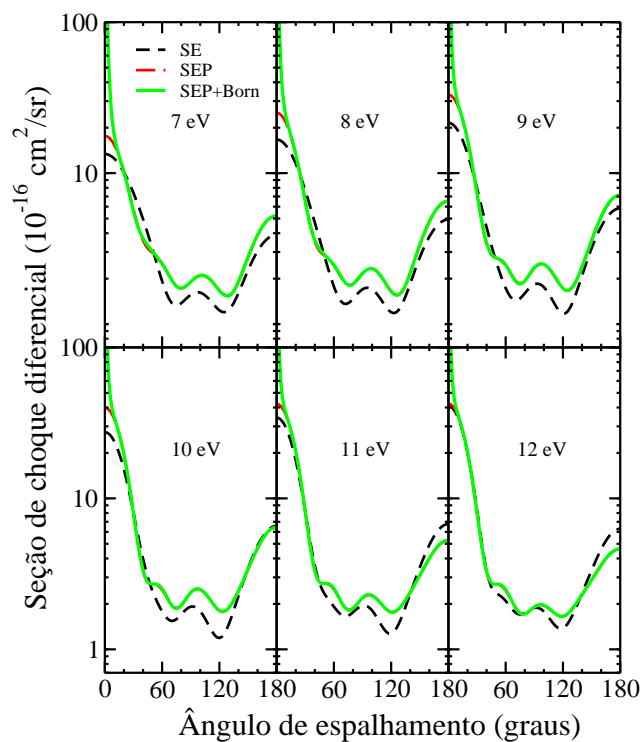


Figura 5.7: Seções de choque diferenciais para o isômero iso-propilamina, calculadas nas aproximações, SE e SEP com correção de Born.

Na Figura (5.7) apresentamos as DCSs calculadas nas aproximações SE, SEP e SEP

com correção de Born-closure. As curvas destas DCSs foram graficadas para energias de 7,0 – 12,0 eV. Nas aproximações SE e SEP, as DCSs para todos os valores de energia apresentam um padrão de onda  $d$ . Vale notar que as DCSs na região da ressonância apresentam um padrão de onda  $d$ , mas com a característica de um padrão de onda  $f$ . Note que há indícios de uma mistura de ondas parciais ( $\ell = 2$  e  $\ell = 3$ ). Mas como o padrão de onda observada apresenta dois mínimos em torno de  $75^\circ$  e  $125^\circ$ , respectivamente, então o padrão de onda  $d$ , ou  $\ell = 2$ , é o que mais contribui para o espalhamento na região da ressonância.

Para a molécula de iso-propanol foi observado um padrão de onda  $d$  [27], conforme mostrado na Tabela (5.1). A molécula de iso-propilamina apresenta uma estrutura molecular similar ao da molécula de iso-propanol, bem como ramificações em suas estruturas moleculares. No capítulo anterior, as moléculas de metilamina e etilamina apresentaram em suas DCSs padrão de onda  $f$ , assim como para a molécula de n-propilamina. Estas são moléculas de cadeia linear. Já a molécula de iso-propilamina apresenta uma ramificação ligada à uma amina e o padrão de onda observado foi o  $d$ . Então, até o momento temos fortes indícios de que moléculas de cadeia linear apresentam padrão de onda  $f$  e moléculas de cadeia ramificada apresentam padrão de onda  $d$ . No próximo capítulo apresentaremos os resultados do espalhamento elástico de elétrons por n-butilamina, iso-butilamina, sec-butilamina e terc-butilamina.

# Capítulo 6

## Isômeros de $C_4H_9NH_2$

### 6.1 Introdução

As moléculas de n-butilamina ( $n-C_4H_9NH_2$ ), iso-butilamina ( $iso-C_4H_9NH_2$ ), sec-butilamina ( $sec-C_4H_9NH_2$ ) e terc-butilamina ( $terc-C_4H_9NH_2$ ) são isômeros da molécula butilamina ( $C_4H_9NH_2$ ). Mais precisamente, estes isômeros são obtidos da seguinte maneira: para obter o isômero n-butilamina, o hidrogênio terminal do butano foi substituído pela amina  $-NH_2$ ; para obter a iso-butilamina, o hidrogênio do carbono primário (aquele que faz somente uma ligação com outro carbono da cadeia) do isômero iso-butano foi substituído pela amina  $-NH_2$ ; para obter a sec-butilamina, o hidrogênio do carbono secundário (aquele que faz duas ligações com outros carbonos da cadeia) do butano foi substituído pela amina  $-NH_2$ ; e para obter a terc-butilamina, o hidrogênio do carbono central ou terciário (aquele que faz três ligações com outros carbonos da cadeia) do isômero iso-butano foi substituído pela amina  $-NH_2$ .

Nos cálculos de espalhamento elástico de elétrons por n-butano e iso-butano foram observados os padrões de onda  $f$  e  $d$ , respectivamente [23]. Para os cálculos de espalhamento elástico de elétrons por n-butanol ( $n-C_4H_9OH$ ), iso-butanol ( $iso-C_4H_9OH$ ), sec-butanol ( $sec-C_4H_9OH$ ) e terc-butanol ( $terc-C_4H_9OH$ ) foram observados os padrões de onda  $f$  e  $d$  (para as três últimas moléculas) [26, 28]. Os padrões de onda observados para estes alcanos e álcoois estão contidos na Tabela (6.1).



Tabela 6.1: Padrões de onda para os alcanos e álcoois, observados nas DCSs para energias de 7,0 – 12,0 eV.

Alcanos		Álcoois	
<i>moléculas</i>	<i>padrão</i>	<i>moléculas</i>	<i>padrão</i>
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	<i>f</i>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	<i>f</i>
iso-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	<i>d</i>	iso-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	<i>d</i>
–	–	sec-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	<i>d</i>
–	–	terc-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	<i>d</i>

Neste capítulo os padrões de onda observados para os alcanos e álcoois citados acima serão analisados e comparados com os padrões de onda observados para as moléculas de n-butilamina, iso-butilamina, sec-butilamina e terc-butilamina. Por ora, não foram encontrados resultados teóricos ou experimentais para fins de comparação. De maneira geral, na seção 6.2 será discutida sucintamente a metodologia utilizada, bem como os níveis de aproximações empregados para os cálculos das seções de choque. Na seção 6.3 apresentaremos os resultados do espalhamento elástico de elétrons por n-butilamina, iso-butilamina, sec-butilamina e terc-butilamina.

## 6.2 Procedimentos computacionais

O procedimento para otimizar a geometria do estado fundamental destas moléculas é o mesmo descrito no Capítulo 4. As estruturas geométricas otimizadas das moléculas de n-butilamina, iso-butilamina, sec-butilamina e terc-butilamina foram obtidas pelo programa MacMolPlt [30] e estão ilustradas na Figura (6.1).

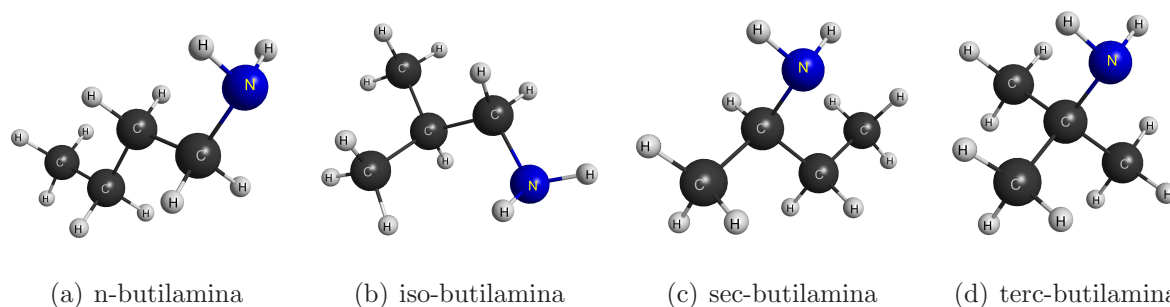


Figura 6.1: Estruturas geométricas das moléculas de amino-alcanos, geradas pelo programa MacMolPlt [30].

Na Tabela (6.2) estão contidos o número de configurações para cada uma das representações irredutíveis.

Tabela 6.2: Número de configurações geradas na aproximação SEP para cada uma das representações irredutíveis e o momento de dipolo elétrico das moléculas de n-butilamina, iso-butilamina, sec-butilamina e terc-butilamina.

<b>molécula de n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NH<sub>2</sub></b>	
Representação	Número de configurações
<i>A'</i>	12113
<i>A''</i>	11186
Momento de dipolo calculado	Momento de dipolo experimental
1,55 D	–
<b>molécula de iso-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NH<sub>2</sub></b>	
Representação	Número de configurações
<i>A</i>	11011
Momento de dipolo calculado	Momento de dipolo experimental
1,26 D	–
<b>molécula de sec-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NH<sub>2</sub></b>	
Representação	Número de configurações
<i>A</i>	11011
Momento de dipolo calculado	Momento de dipolo experimental
1,35 D	–
<b>molécula de terc-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NH<sub>2</sub></b>	
Representação	Número de configurações
<i>A'</i>	10613
<i>A''</i>	10318
Momento de dipolo calculado	Momento de dipolo experimental
1,39 D	–

Os cálculos do espalhamento elástico para estas moléculas foram realizados para cada uma das representações irredutíveis do grupo pontual correspondente. As moléculas de n-butilamina e terc-butilamina pertencem ao grupo  $C_s$ . Já as moléculas de iso-butilamina e sec-butilamina pertencem ao grupo  $C_1$  (sem simetria), onde sua representação irredutível é *A*. Para todas estas moléculas os cálculos de espalhamento foram realizados nas

aproximações SE, SEP e SEP com correção de Born-closure. O número de configurações para cada uma das representações irreduzíveis e os momentos de dipolo elétrico teóricos (para estas moléculas não foram encontrados valores experimentais para o momento de dipolo) estão contidos na Tabela (6.2).

Na Tabela (6.3) apresentamos o número de orbitais do tipo ocupados/buracos e de partículas/espalhamento, bem como os valores dos cortes em energias para as moléculas de n-butilamina, iso-butilamina, sec-butilamina e terc-butilamina.

Tabela 6.3: Número de orbitais, ocupados/buracos e de partículas/espalhamento usado para gerar o espaço de configurações.

<b>Orbitais para a molécula de n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NH<sub>2</sub></b>		
ocupados/buracos	partículas/espalhamento	Energia de corte
16/16	38/38	0.81 hartree
<b>Orbitais para a molécula de iso-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NH<sub>2</sub></b>		
ocupados/buracos	partículas/espalhamento	Energia de corte
16/16	26/26	0.64 hartree
<b>Orbitais para a molécula de sec-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NH<sub>2</sub></b>		
ocupados/buracos	partículas/espalhamento	Energia de corte
16/16	26/26	0.64 hartree
<b>Orbitais para a molécula de terc-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NH<sub>2</sub></b>		
ocupados/buracos	partículas/espalhamento	Energia de corte
16/16	36/36	0.77 hartree

A inclusão do efeito de longo alcance do potencial de dipolo foi realizada através da eq. (3.74) da seguinte forma: para energias até  $\sim 4,5$  eV nós usamos pequenos valores ( $\ell_{SMC} = 2, 4, 5$ ), para energias entre 5,0 e 8,3 eV, nós usamos os valores  $\ell_{SMC} = 6, 7, 8$ , e para energias acima de 8,5 eV, nós usamos  $\ell_{SMC} = 9$  e 10.

## 6.3 Discussão dos resultados

### 6.3.1 Molécula de $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$

A ICS para o espalhamento elástico de elétrons por  $n$ -butilamina foi calculada para cada uma das representações irredutíveis, conforme ilustrado na Figura (6.2). Em (a) temos a ICS para a representação  $A'$ , e em (b) temos a ICS para a representação  $A''$ , ambas calculadas nas aproximações SE e SEP. Na aproximação SE, o pico da ressonância  $\sigma^*$  está em torno de 11,2 eV em  $A'$ . Para a aproximação SEP, o pico da ressonância desceu em energia para o valor de 9,8 eV.

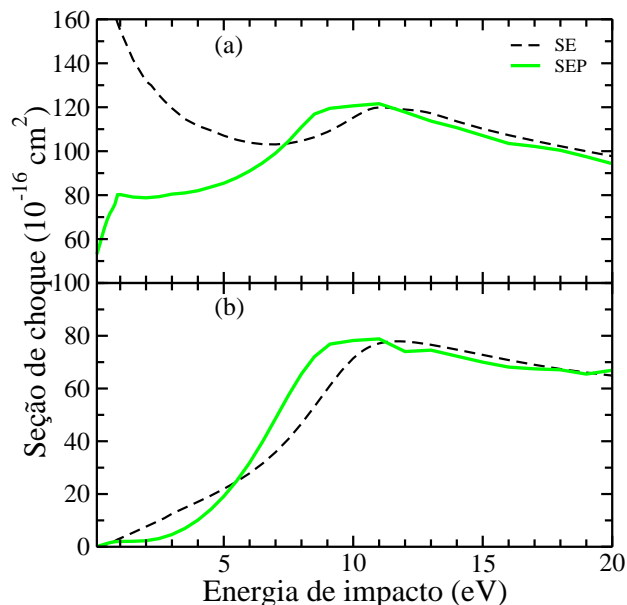


Figura 6.2: Decomposição por simetrias das seções de choque integrais para o isômero  $n$ -butilamina, calculadas nas aproximações SE e SEP. Em (a) e (b) temos as representações irredutíveis  $A'$  e  $A''$ , respectivamente.

Na Figura (6.3) apresentamos a soma das contribuições de ambas as representações irredutíveis, calculadas nas aproximações SE, SEP e SEP com correção de Born. Conforme mencionado anteriormente, a curva calculada na aproximação SEP com correção de Born é maior em magnitude do que a curva sem correção de Born, pois o alcance do conjunto de base utilizado é finito e, portanto, o potencial de longo alcance não é tratado corretamente.

Na Figura (6.4) apresentamos as DCSs calculadas nas aproximações SE, SEP e SEP com correção de Born-closure. As curvas destas DCSs foram graficadas para energias de 7,0 – 12,0 eV. Na aproximação SE, novamente, em 8,0 e 9,0 eV já é possível observar o comportamento da onda  $f$ .

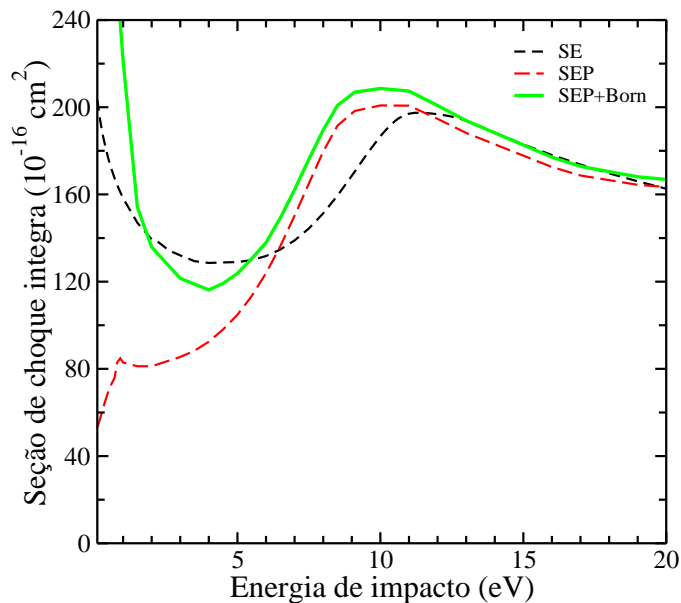


Figura 6.3: Seções de choque integrais para o isômero n-butilamina, calculadas nas aproximações SE, SEP e SEP com correção de Born.

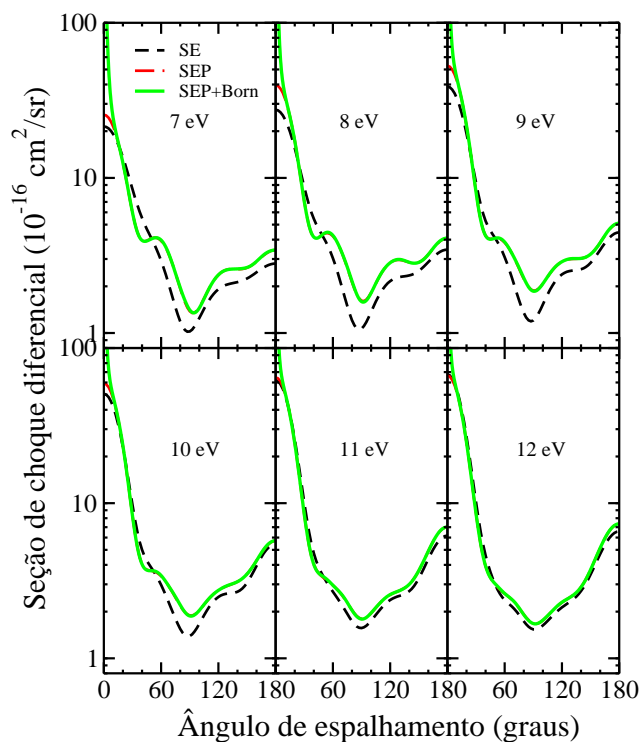


Figura 6.4: Seções de choque diferenciais para o isômero n-butilamina, calculadas nas aproximações SE, SEP e SEP com correção de Born.

Já aproximação SEP, onde o efeito de polarização é considerado, para todos os valores de energias o padrão de onda observado é o  $f$ . Note que os seus mínimos encontram-se centrados em torno de  $45^\circ$ ,  $90^\circ$  e  $141^\circ$ , o que caracteriza um padrão de onda dominante

do tipo  $f$  ou  $\ell = 3$ .

Para as molécula de n-butano e n-butanol, foram observados padrões de onda  $f$  [23, 26], conforme mostrado na Tabela (6.1). Assim como as moléculas de n-butano e n-butanol, a molécula de n-butilamina é um sistema molecular de cadeia linear. Então, fica evidente que moléculas de cadeia linear apresentam em suas DCSs (para a energia da ressonância) o padrão de onda  $f$ .

### 6.3.2 Moléculas de iso-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NH<sub>2</sub> e sec-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NH<sub>2</sub>

As moléculas de iso-butilamina e sec-butilamina pertencem ao grupo C<sub>1</sub>. A molécula iso-butilamina constitui um sistema molecular de cadeia ramificada e a sec-butilamina constitui um sistema molecular de cadeia linear com uma amina ligada ao carbono secundário. Para ambas as moléculas, os cálculos de espalhamento foram realizados para a representação  $A$ , conforme ilustrado nas Figuras (6.5) e (6.6).

Na Figura (6.5) apresentamos as ICSs para a iso-butilamina calculadas nas aproximações SE, SEP e SEP com correção de Born-closure. Na aproximação SE a ressonância  $\sigma^*$  encontra-se em torno de 12,5 eV, enquanto que na SEP, encontra-se em torno de 11,0 eV.

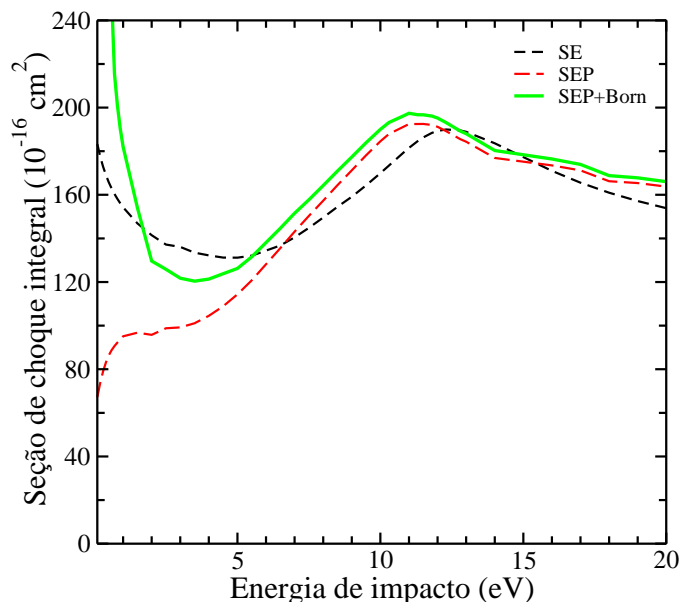


Figura 6.5: Seções de choque integrais para a molécula de iso-butilamina, calculadas nas aproximações SE, SEP e SEP com correção de Born.

Já na Figura (6.6) temos as ICSs para a sec-butilamina calculadas nas aproximações SE, SEP e SEP com correção de Born-closure. Na aproximação SE, a ressonância  $\sigma^*$

encontra-se em torno de 12,5 eV, enquanto que na SEP, encontra-se em torno de 10,5 eV.

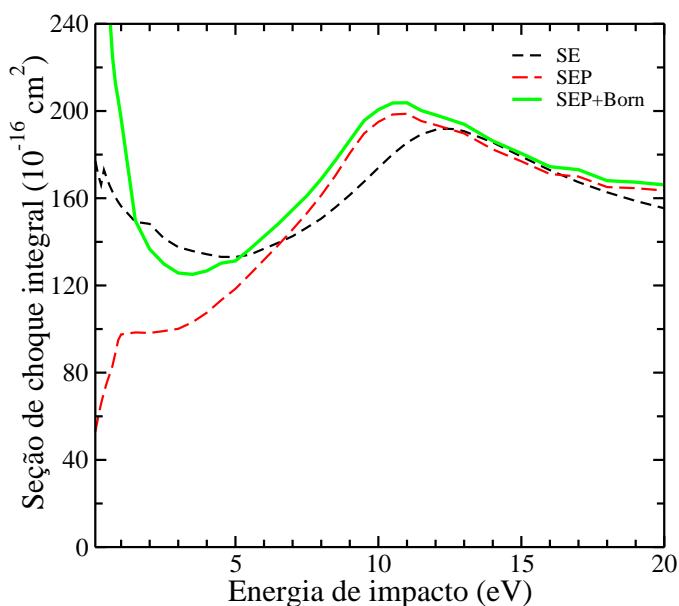


Figura 6.6: Seções de choque integrais para a molécula de sec-butilamina, calculadas nas aproximações SE, SEP e SEP com correção de Born.

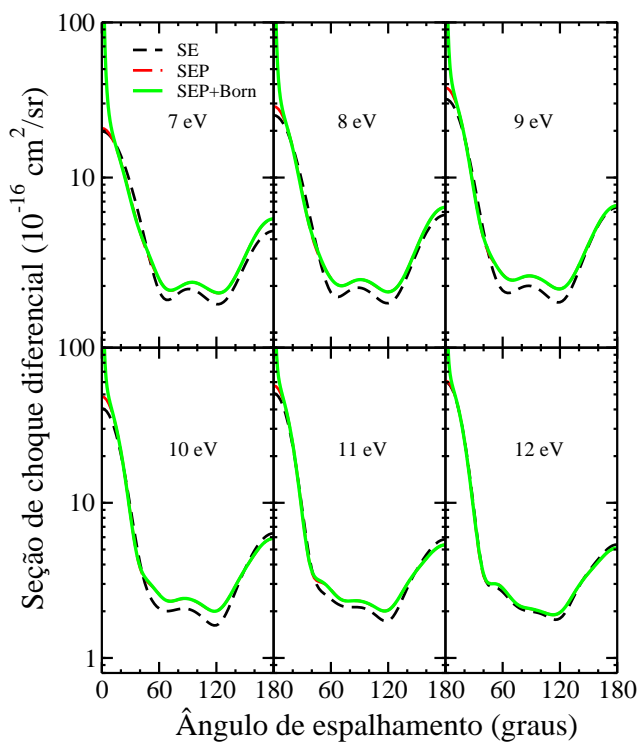


Figura 6.7: Seções de choque diferenciais para a molécula de iso-butilamina, calculadas nas aproximações SE, SEP e SEP com correção de Born.

As DCSs para as moléculas de iso-butilamina e sec-butilamina foram calculadas na

aproximações SE, SEP e SEP com correção de Born, conforme ilustrado na Figura (6.7) e (6.8). As curvas destas DCSs foram graficadas para energias de 7,0 – 12,0 eV. Para ambas as moléculas, tanto na aproximação SE, quanto na aproximação SEP, o padrão de onda observado é o *d*.

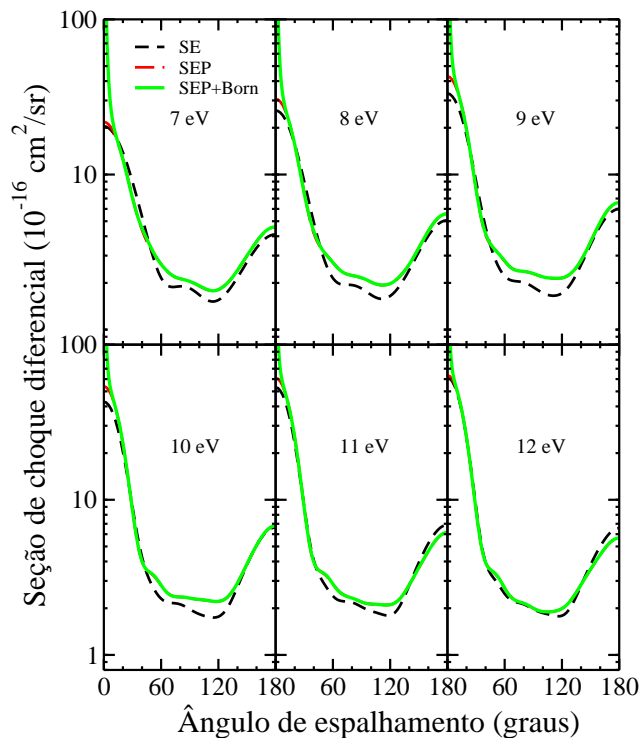


Figura 6.8: Seções de choque diferenciais para o isômero sec-butilamina, calculadas nas aproximações SE, SEP e SEP com correção de Born.

Para a iso-butilamina, o que caracteriza o padrão de onda *d* é o fato de seus dois mínimos estarem em torno de 65° e 120°. Apesar da mistura dos padrões de onda *d* e *f*, podemos notar que o padrão de onda dominante é o *d*. Para as moléculas de iso-butano e iso-butanol, foram observados o padrão de onda *d* [23, 28], conforme mostrado na Tabela (6.1). A molécula de iso-butilamina, bem como as moléculas de iso-butano e iso-butanol são sistemas moleculares de cadeia ramificada. Então, de fato, os sistemas moleculares que apresentam ramificações em suas estruturas é observado o padrão de onda *d*.

Para a molécula de sec-butilamina, o padrão de onda *d* torna-se mais suave na aproximação SEP. Assim como a molécula de sec-butanol, a molécula de sec-butilamina é um sistema de cadeia linear, mas ligada a uma amina no carbono secundário. Por ser um sistema linear, esperávamos observar um padrão de onda *f*. Talvez pelo fato da amina se deslocar do carbono primário para o carbono secundário, isto levou à uma mistura de ondas parciais com magnitudes semelhantes, ou seja, contribuições tanto de  $\ell = 2$ , quanto de  $\ell = 3$ . Mas como temos dois mínimos centrados em torno de 65° e 122°, então o



padrão de onda dominante é o  $d$ . Note que estamos apenas procurando por argumentos que melhor justificam a suavização do padrão de onda na aproximação SEP. No momento, não temos argumentos mais coerentes do que este para justificar tal fato. No entanto, isto também foi observado para a molécula de sec-butanol [28], conforme mostrado na Tabela (6.1).

### 6.3.3 Molécula de $\text{tert-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$

A molécula de  $\text{tert}$ -butilamina pertence ao grupo  $C_s$  e, portanto, a sua ICS foi calculada para cada uma das representações irredutíveis, conforme ilustrado na Figura (6.9).

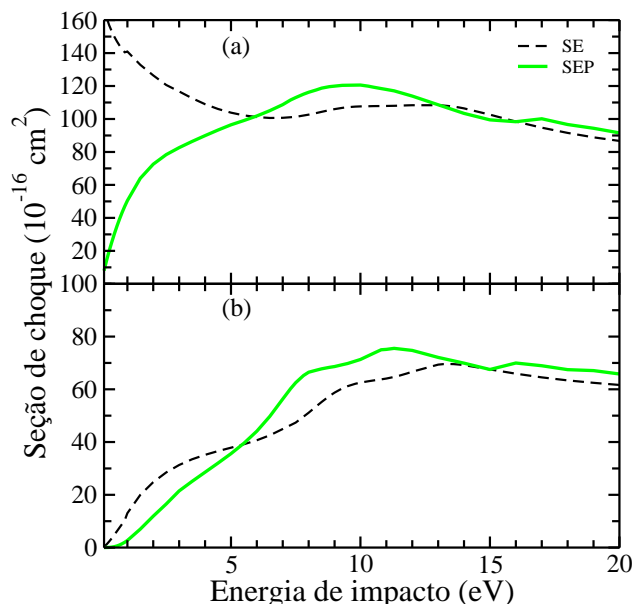


Figura 6.9: Decomposição por simetria das seções de choque integrais para a molécula de  $\text{tert}$ -butilamina, calculadas nas aproximações SE e SEP. Em (a) e (b) temos as representações irredutíveis  $A'$  e  $A''$ , respectivamente.

Em (a) temos a ICS para a representação  $A'$ , e em (b) temos a ICS para a representação  $A''$ , ambas calculadas nas aproximações SE e SEP. Na aproximação SE, o pico da ressonância  $\sigma^*$  está em torno de 12,0 eV na representação  $A'$ . Já na aproximação SEP, a ressonância encontra-se em torno de 10,0 eV.

As contribuições de ambas as representações irredutíveis foram somadas. O resultado são as ICSs calculadas nas aproximações SE, SEP e SEP com correção de Born, conforme ilustrado na Figura (6.10).

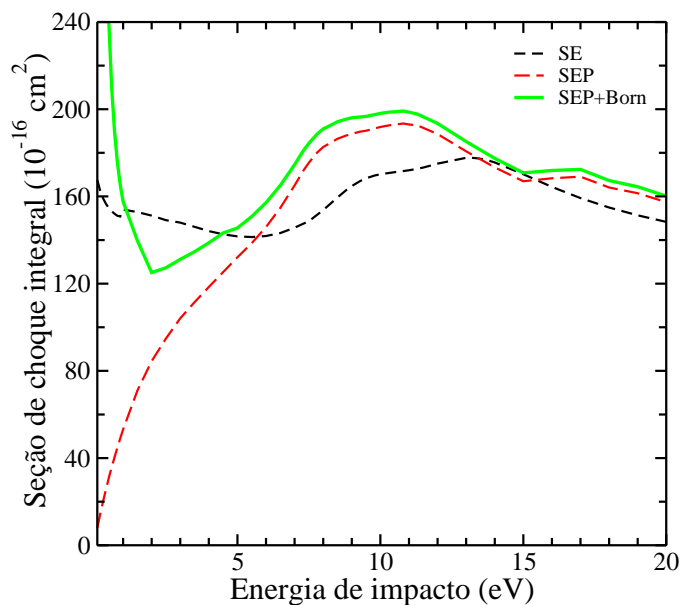


Figura 6.10: Seções de choque integrais para a molécula de terc-butilamina, calculadas nas aproximações SE, SEP e SEP com correção de Born.

Na Figura (6.11) apresentamos as DCSs calculadas nas aproximações SE, SEP e SEP com correção de Born-closure. As curvas destas DCSs foram graficadas para energias de 7,0 – 12,0 eV.

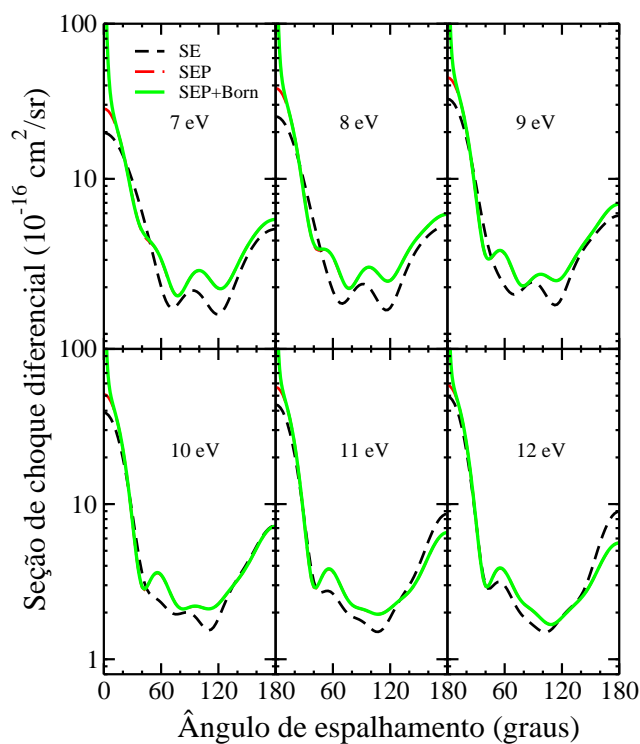


Figura 6.11: Seções de choque diferenciais para a molécula de terc-butilamina, calculadas nas aproximações SE, SEP e SEP com correção de Born.

Note que na aproximação SE, para todos estes valores de energias, foi observado o padrão de onda  $d$ . Na aproximação SEP, o padrão de onda observado continua sendo o  $d$ , mas com uma mistura de ondas parciais do tipo  $\ell = 2$  e  $\ell = 3$ . Em 10 eV, onde a ressonância está aproximadamente centrada, apesar dos padrões de onda  $d$  e  $f$ , o padrão de onda dominante é o  $d$ , pois temos dois mínimos centrados em torno de  $80^\circ$  e  $115^\circ$ .

Para a molécula de terc-butanol também foi observado o padrão de onda  $d$  [28], conforme mostrado na Tabela (6.1). As moléculas de terc-butanol e terc-butilamina são sistemas moleculares de cadeia ramificada. Partanto, o fato de observarmos o padrão de onda  $d$ , já era esperado. Vale notar que esta mistura de ondas parciais na região da ressonância, também foi observada para a molécula de terc-butanol [28]. Diferentemente das outras moléculas de amino-alcanos, o pico da ressonância da molécula de terc-butilamina é o mais largo. Apesar de não termos argumentos para justificar este fato, podemos dizer que esta molécula é a que apresenta maior estrutura espacial. No próximo capítulo, apresentaremos os resultados do espalhamento elástico de elétrons por moléculas de alcanos, álcoois e amino-alcanos aqui citados. O objetivo é fazer uma conclusão geral destes resultados, comparando os padrões de onda observados, quanto ao tipo de cadeia que estes sistemas moleculares pertencem.

# Capítulo 7

## Amino-alcanos, Alcanos e Álcoois: similaridades nos padrões de onda

### 7.1 Discussão dos resultados

Nos Capítulos 4, 5 e 6 foram discutidos os resultados do espalhamento elástico de elétrons por moléculas de amino-alcanos, onde foram comparados os seus padrões de onda com os padrões de onda observados nas moléculas de alcanos e álcoois. Neste capítulo faremos uma comparação geral das ressonâncias  $\sigma^*$ , bem como uma comparação dos padrões de onda observados nas moléculas de amino-alcanos com os seus respectivos alcanos e álcoois.

Na Figura (7.1) apresentamos as ICSs para os sistemas moleculares metilamina, etilamina, n-propilamina, iso-propilamina, n-butilamina, iso-butilamina, sec-butilamina e terc-butilamina. Na Tabela (7.1) apresentamos a posição do centro da ressonância  $\sigma^*$  (para as aproximações SE e SEP), os padrões de onda, o tipo de cadeia molecular e a polarizabilidade calculada para as moléculas de amino-alcanos. Podemos notar que a estabilidade da ressonância está relacionada a polarizabilidade. Por exemplo: a iso-propilamina apresenta polarizabilidade maior do que a n-propilamina. Note que para a iso-propilamina, a posição do centro da ressonância, observada na SEP, deslocou-se de 2,5 eV em relação a ressonância observada na aproximação SE. Enquanto que para a n-propilamina, a posição do centro da ressonância, observada na aproximação SEP, deslocou-se em 1,7 eV com relação à aproximação SE. Isto significa que a iso-propilamina é mais polarizável do que a n-propilamina. A n-butilamina é a que apresenta menor polarizabilidade e a diferença de energia é de 1,4 eV. As moléculas de iso-butilamina, sec-butilamina e terc-butilamina

são as que apresentam maior polarizabilidade.

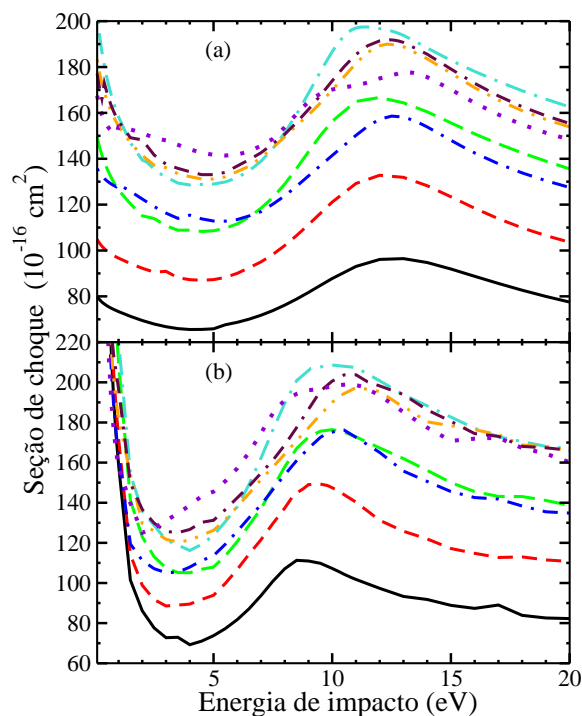


Figura 7.1: Seções de choque integrais (ICSs). Em (a) temos as ICSs calculadas na aproximação SE: metilamina (preta), etilamina (vermelha), n-propilamina (verde), isopropilamina (azul), n-butilamina (turquesa), iso-butilamina (laranja), sec-butilamina (marrom) e terc-butilamina (violeta). Em (b) temos as ICSs para as mesmas moléculas, calculadas na aproximação SEP com correção de Born.

Tabela 7.1: Comparação entre a posição da ressonância  $\sigma^*$ , com o tipo de cadeia molecular e polarizabilidade.

Amino-alcanos		posição da $\sigma^*$ (eV)		Cadeia e polarizabilidade	
<i>moléculas</i>	<i>padrão</i>	SE	SEP	<i>tipo de cadeia</i>	$\alpha_0(a_0^3)$
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	<i>f</i>	12,5	9,0	linear	18,45
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	<i>f</i>	12,0	9,2	linear	28,81
<b>n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>2</sub></b>	<i>f</i>	<b>11,5</b>	<b>9,8</b>	linear	<b>38,93</b>
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NH <sub>2</sub>	<i>f</i>	11,2	9,8	linear	38,98
sec-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NH <sub>2</sub>	<i>d</i>	12,5	10,5	linear	49,19
<b>iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>2</sub></b>	<i>d</i>	<b>12,5</b>	<b>10,0</b>	ramificada	<b>48,81</b>
iso-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NH <sub>2</sub>	<i>d</i>	12,5	11,0	ramificada	49,04
terc-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NH <sub>2</sub>	<i>d</i>	12,0	10,0	ramificada	48,89

Para a iso-butilamina a diferença em energia da posição da ressonância observada nas aproximações SE e SEP é de 1,5 eV e de 2,0 eV para as moléculas de sec-butilamina e terc-butilamina.

Ainda podemos observar que a posição destas ressonâncias assume valores maiores em energia na medida em que os sistemas moleculares aumentam de tamanho. Note que a posição da ressonância dos sistemas moleculares de cadeia linear, tais como as moléculas de metilamina, etilamina, n-propilamina, n-butilamina e sec-butilamina assume um valor de energia em ordem crescente. Para os sistemas moleculares de cadeia ramificada, tais como as moléculas de iso-propilamina, iso-butilamina e terc-butilamina, elas apresentam a posição de sua ressonância em maior valor de energia (para a molécula de iso-butilamina e terc-butilamina, a diferença na polarizabilidade é mínima).

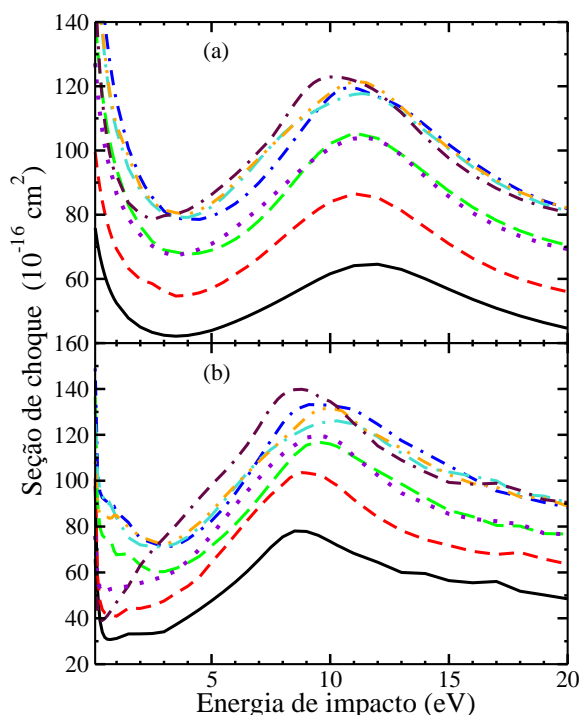


Figura 7.2: Seções de choque de transferência de momento. Em (a) temos a MTCS calculada na aproximação SE para as moléculas de amino-alcenos: metilamina (preta), etilamina (vermelha), n-propilamina (verde), isômero iso-propilamina (azul), n-butilamina (turquesa), isômero iso-butilamina (laranja), isômero sec-butilamina (marrom) e isômero terc-butilamina (violeta). Em (b) temos a MTCS calculada para as mesmas moléculas, mas aproximação SEP com correção de Born.

A molécula de sec-butilamina, apesar de constituir um sistema molecular de cadeia linear, apresenta uma amina no carbono secundário levando a sua ressonância a ocupar uma posição em um valor de energia maior do que os demais sistemas moleculares de cadeia

linear. Portanto, os resultados nos indicam que a posição e a estabilidade da ressonância das moléculas de amino-alcenos variam de acordo com os seus respectivos tamanhos e polarizabilidade.

Na Figura (7.2) apresentamos as seções de choque de transferência de momento (MTCSS) para os mesmos sistemas moleculares da Figura (7.1). Em (a) temos as MTCSS calculadas na aproximação SE, e em (b) temos as MTCSS calculadas na aproximação SEP com a correção de Born.

Na Figura (7.3) apresentamos as DCSs para as moléculas de n-propilamina e iso-propilamina. A n-propilamina constitui um sistema molecular de cadeia linear, e o padrão de onda observado é o *f*. Já a iso-propilamina constitui um sistema molecular de cadeia ramificada, e o padrão de onda observado é o *d*.

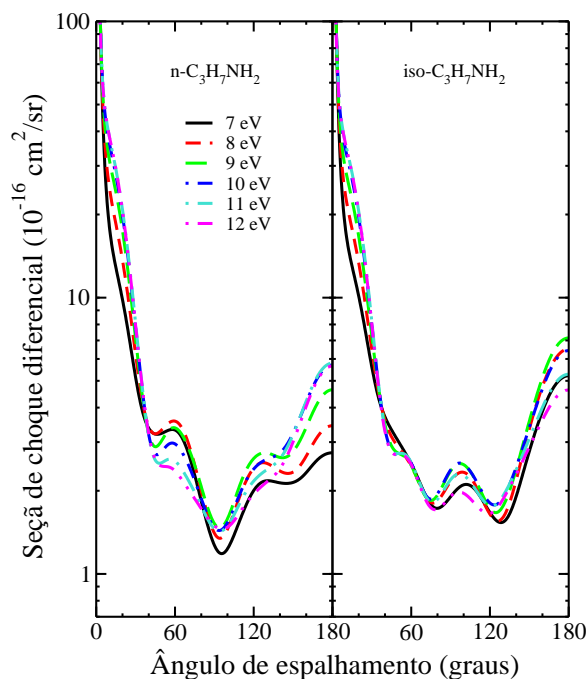


Figura 7.3: Comparação das seções de choque diferenciais, calculadas na aproximação SEP com correção de Born, para as moléculas de n-propilamina e iso-propilamina.

Na Figura (7.4) apresentamos as DCSs para as moléculas de n-butilamina, iso-butilamina, sec-butilamina e terc-butilamina. A molécula de n-butilamina constitui um sistema molecular de cadeia linear, e o padrão de onda observado é o *f*. As moléculas de iso-butilamina e terc-butilamina constituem um sistema molecular de cadeia ramificada, e o padrão de onda observado é o *d*. Quanto à molécula de sec-butilamina, o padrão de onda observado é o *d*. Entretanto, esta molécula constitui um sistema molecular de cadeia linear com uma amina ligada ao carbono secundário.

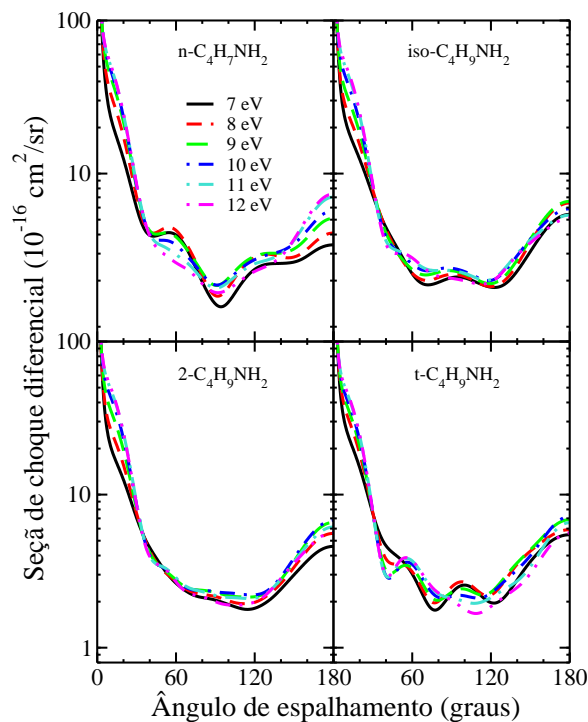


Figura 7.4: Comparação das seções de choque diferenciais das moléculas de n-butilamina, iso-butilamina, sec-butilamina e terc-butilamina, calculadas na aproximação SEP com correção de Born para as energias de 7,0 – 12,0 eV.

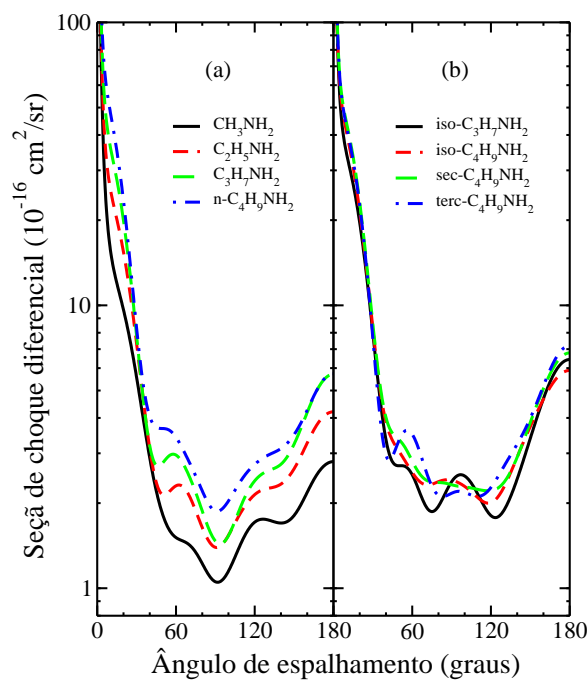


Figura 7.5: Seções de choque diferenciais, calculadas na aproximação SEP com correção de Born em 9,0 eV para as moléculas de amino-alcenos (a): metilamina, etilamina n-propilamina e n-butilamina; e (b) para os isômeros iso-propilamina, iso-butilamina, sec-butilamina e terc-butilamina.



Já na Figura (7.5), nós apresentamos as DCSs calculadas na aproximação SEP com correção de Born, em 9,0 eV para todas as moléculas de amino-alcanos.

Os padrões de onda observados nestas DCSs para 9,0 eV representam um resumo dos padrões de onda observados nas Figuras (7.3) e (7.4). Analisando estas DCSs fica evidente que os padrões de onda observados de fato estão relacionados com o tipo de cadeia de seus sistemas moleculares. Isto foi observado para as moléculas de alcanos e álcoois, aqui citados. Em (a) temos os sistemas moleculares de cadeia linear, os quais apresentam o padrão de onda *f*, e em (b) temos os sistemas moleculares de cadeia ramificada (exceto para a molécula de sec-butilamina, que apesar de ser linear apresenta o padrão de onda *d*), os quais apresentam o padrão de onda *d*.

Na Tabela abaixo apresentamos a relação destes padrões de onda, para as moléculas de amino-alcanos, alcanos e álcoois.

Tabela 7.2: Padrões de onda para as moléculas de alcanos, álcoois e amino-alcanos, observados nas DCSs para as energias de 5,0 – 12,0 eV.

Alcanos		Álcoois		Amino-alcanos	
<i>moléculas</i>	<i>padrão</i>	<i>moléculas</i>	<i>padrão</i>	<i>moléculas</i>	<i>padrão</i>
<b>CH<sub>4</sub></b>	<i>p</i>	<b>CH<sub>3</sub>OH</b>	<i>p</i>	<b>CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub></b>	<i>f</i>
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	<i>f</i>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	<i>f</i>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	<i>f</i>
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	<i>f</i>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	<i>f</i>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NH <sub>2</sub>	<i>f</i>
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	<i>f</i>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	<i>f</i>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NH <sub>2</sub>	<i>f</i>
–	–	iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	<i>d</i>	iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NH <sub>2</sub>	<i>d</i>
iso-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	<i>d</i>	iso-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	<i>d</i>	iso-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NH <sub>2</sub>	<i>d</i>
–	–	sec-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	<i>d</i>	sec-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NH <sub>2</sub>	<i>d</i>
–	–	terc-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	<i>d</i>	terc-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NH <sub>2</sub>	<i>d</i>

Note que para os pequenos sistemas moleculares, tal como o metano e metanol, o padrão de onda observado é o *p*. Ao substituímos um dos hidrogênios do metano pela amina, o novo sistema molecular (metilamina) é bem maior do que o metano e metanol. Por esta razão, o padrão de onda observado é o *f*. Para os demais amino-alcanos, o padrão de onda é o mesmo observado nos demais alcanos e álcoois, pois os seus respectivos tamanhos moleculares são similares.

# Capítulo 8

## Espalhamento elástico de pósitrons e elétrons por $\text{CH}_3\text{NH}_2$

### 8.1 Introdução

O objetivo principal deste capítulo é o de comparar as seções de choque medidas para o espalhamento elástico de pósitrons e elétrons de baixa energia por metilamina, bem como as diferenças técnicas contidas nas expressões do método SMC. Todavia, primeiro faremos uma breve discussão sobre o estudo do pósitron. O pósitron é a anti-partícula do elétron, diferindo apenas pelo sinal da carga. Na natureza, o processo de interação entre o pósitron e o elétron ocorre constantemente. Quando o pósitron e o elétron se encontram na mesma posição, ocorre o processo de aniquilação. Ao se aniquilarem, ocorre a emissão de energia na forma de radiação gama. A princípio, se analisarmos a aniquilação do par elétron-pósitron no referencial do seu do seu centro-de-massa, é fácil perceber que o processo de aniquilação pode emitir dois ou três fótons<sup>1</sup>. A emissão destes fótons está associada ao acoplamento dos spins do par (pósitron + elétron). Se o acoplamento for singlete ( $S = 0$ ), então na aniquilação dois fótons são emitidos e, se o acoplamento for tripleto ( $S = 1$ ), então na aniquilação três fótons são emitidos.

Em um processo de colisão, onde o pósitron do contínuo interage com o alvo (átomos ou moléculas), outro fenômeno interessante é observado. Durante esta interação, existe a probabilidade do pósitron “roubar” um dos elétrons do alvo e formar um “pseudo-átomo” conhecido como positrônio ( $Ps$ ) [57]. Este  $Ps$  corresponde ao estado ligado do par pósitron-elétron. Quando o  $Ps$  se aniquila, ocorre a emissão de radiação gama. A

---

<sup>1</sup>A aniquilação do par pósitron-elétron exige a criação de mais de um fóton para que o momento linear e a energia se conservem. A emissão de mais de três fótons é pouco provável.

partir de agora, quando a aniquilação do  $Ps$  envolver dois fótons, denotaremos por  $p$ - $Ps$  (para- $Ps$ ) e  $o$ - $Ps$  (orto- $Ps$ ) para três fótons emitidos [58]. Todavia, a aniquilação mais provável de acontecer é o  $p$ - $Ps$ .

Este fato é melhor entendido observando a seção de choque de formação de  $Ps$  (SCFPs) medida por Kauppila *et al.*, a partir do limiar (ou *threshold*) para a formação do  $Ps$ . A SCFPs foi medida a partir do limiar em energia da seção de choque total (experimental) do espalhamento de pósitrons por Neônio, Argônio e Kriptônio [58], como mostrado na Figura (8.1). Os pontos de triângulos sólidos e de círculos sólidos são, respectivamente, a SCFPs para  $p$ - $Ps$  e  $o$ - $Ps$ . Os pontos de triângulos abertos é a SCFPs para o  $o$ - $Ps$ , a qual foi medida por Charlton *et al.* [59]. As linhas tracejadas na vertical representam o limiar (ou *threshold*) em energia para a formação do  $Ps$ .

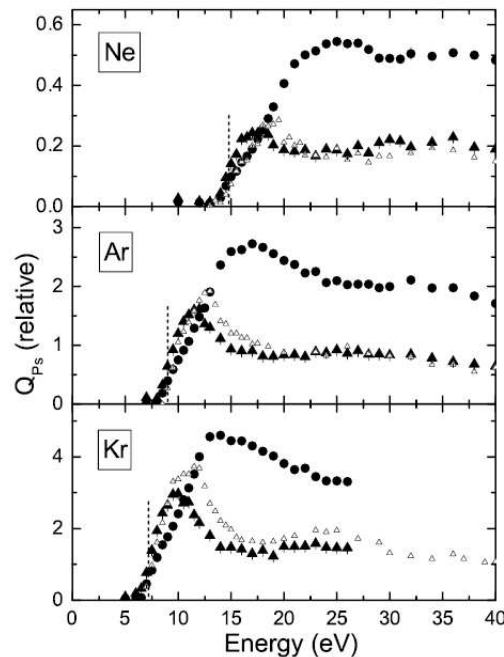


Figura 8.1: SCFPs medida por Kauppila *et al.* [75], a partir do limiar para a formação do  $Ps$ , para o espalhamento de pósitrons por Neônio, Argônio e Kriptônio. Os pontos de triângulos sólidos correspondem ao  $o$ - $Ps$ ; os pontos de círculos sólidos correspondem ao  $p$ - $Ps$ ; e os pontos de triângulos abertos correspondem ao  $o$ - $Ps$  (medida por Charlton *et al.* [76]).

Note que a SCFPs para o  $p$ - $Ps$  é maior em magnitude do que a SCFPs do  $o$ - $Ps$ . Portanto, podemos observar que a maior contribuição para a SCFPs advém do processo  $p$ - $Ps$ . Então, a soma dos processos  $p$ - $Ps$  e  $o$ - $Ps$  corresponde ao total da SCFPs oriunda do limiar em energia para o espalhamento de pósitrons por Neônio, Argônio e Kriptônio.

Em estudos da interação de pósitrons com gás de átomos e moléculas, foi verificado um aumento elevado da seção de choque total após o limiar em energia para a formação do Ps. Em alguns casos, excedendo 50% da seção de choque total [60]. Então, considerar o canal de formação de Ps no espalhamento de pósitrons por moléculas é extremamente importante para um melhor entendimento dos resultados. Neste trabalho, o canal de Ps não é permitido. Porém, podemos fazer uma estimativa para o limiar em energia para a formação de Ps e da ionização. A massa reduzida do par pósitron-elétron é dada por:

$$\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} = \frac{m_e}{2}, \quad (8.1)$$

onde  $m_e = m_p = 1$  (massa do elétron e do pósitron, respectivamente). Logo, o seu espectro de energia é dado por:

$$E_n = \frac{6,8 \text{ eV}}{n^2}, \quad (8.2)$$

onde  $n$  é o número quântico principal. Note que a massa reduzida do par pósitron-elétron e o seu espectro de energia (para o caso em que  $n = 1$ ) é a metade do que seria para o átomo de hidrogênio [43]. A energia do limiar para a formação de Ps é então estimada pela seguinte expressão:

$$E_{Ps} = IP - 6,8 \text{ eV}, \quad (8.3)$$

onde  $IP$  é o potencial de ionização do alvo ( $IP$ , do inglês: *ionization potencial*) [31], o qual diz respeito ao limiar para a ionização. Para a molécula de metilamina  $IP = 10,69$  eV (calculado). Neste caso, o limiar em energia para o Ps assume o valor de  $E_{Ps} = 3,89$  eV. Este é um valor de energia estimado, o qual corresponde ao limiar (na ICS) para a formação do Ps. Na seção de resultados voltaremos a discutir este assunto.

Por ora, o estudo dos processos de aniquilação, seguida da radiação gama (para ou orto), ainda tem sido uma das grandes ferramentas usadas para melhor compreender o universo, tal como em meios interestelares, pulsares e supernovas [61–63]. Além disso, o estudo de pósitron e do processo de aniquilação, proporcionou avanços significativos na medicina, tal como a Tomografia de Emissão de Pósitron (PET, do inglês: *positron emission tomography*) [64]. Estima-se que, de toda a radiação produzida no PET, 80% seja proveniente da aniquilação do par pósitron-elétron [65]. Esta tomografia é funcional e está relacionada, por exemplo, ao estudo do cérebro, com o intuito de diagnosticar

doenças como o mal de Alzheimer e a depressão. Esta tomografia funcional também é de grande importância no estudo diagnóstico do câncer. Recentes trabalhos relacionados ao estudo da aniquilação proveniente do positrônio relataram que, de toda a radiação gama do centro da Galaxia, 95% seja proveniente da aniquilação do  $Ps$  [66]. Existem várias motivações relacionadas ao estudo do pósitron e do processo de aniquilação do  $Ps$ , podendo ser encontradas, por exemplo, em [64, 67–70]. Além destas motivações, existem diversos trabalhos experimentais e teóricos que retratam o espalhamento de pósitrons por átomos/moléculas, bem como as similaridades e diferenças observadas em suas seções de choque. Alguns destes trabalhos podem ser encontrados, por exemplo, em [71–77].

Em particular, este trabalho tem por objetivo o estudo do espalhamento elástico de pósitrons por metilamina e comparar as suas seções de choque com as de elétrons. Veremos que o estudo de colisões de pósitrons e de elétrons por moléculas pode ser substancialmente diferente. Na seção 8.2, discutiremos algumas diferenças observadas no estudo do espalhamento de pósitrons e elétrons. Já na seção 8.2.1, serão discutidos as diferenças observadas na metodologia empregada para a realização dos cálculos de espalhamento e na seção 8.3 apresentaremos os fenômenos observados nas seções de choque medidas para pósitrons e elétrons.

## 8.2 Comparação entre o espalhamento de pósitrons e de elétrons

Para os cálculos de espalhamento de elétrons por um alvo, o auto-estado de  $(N + 1)$ -elétrons deve satisfazer o princípio da exclusão de Pauli. Por outro lado, quando a partícula incidente é um pósitron este princípio não precisa ser satisfeito. Além disso, na interação partícula-molécula, o potencial estático é atrativo para o elétron e repulsivo para o pósitron. Quando o efeito de polarização é considerado nos cálculos de espalhamento, então, o potencial de polarização é atrativo em ambos os casos. O potencial resultante que o pósitron sentirá virá, portanto, da subtração de um potencial atrativo por um repulsivo. Então, se o efeito de polarização não for tratado de forma mais cuidadosa nos cálculos de pósitrons, não teremos bons resultados para as seções de choque. Note que uma das dificuldades em estudar o espalhamento de pósitrons consiste no tratamento correto para o efeito de polarização. Outra diferença observada é que o elétron do contínuo pode ser temporariamente aprisionado por um orbital vazio do alvo, ocasionando uma ressonância de forma. Entretanto, na colisão pósitron-molécula, fenômenos de ressonâncias nunca foram observados. A princípio, o potencial resultante da soma do próprio

potencial molecular mais o de barreira de momento angular não é suficiente para levar ao aprisionamento temporário do pósitron para uma dada energia.

Na construção do espaço de configurações para o espalhamento elástico de pósitrons, os orbitais de caroço são incluídos explicitamente, pois o pósitron do contínuo poderá visitar os orbitais de caroço sem qualquer restrição. Por este motivo, não se usa pseudopotencial para o estudo de colisões pósitron-molécula, como é feito no caso de elétrons. Portanto, realizar os cálculos de espalhamento elástico de pósitrons requer mais tempo e custo computacional, uma vez que os núcleos e os elétrons de caroço não podem ser representados por pseudopotenciais<sup>2</sup>.

Então, fica evidente que realizar cálculos de espalhamento elástico de pósitrons por moléculas é mais complicado do que elétrons. Por exemplo: Na aproximação SE, os cálculos de espalhamento elástico de elétrons por metilamina foram realizados usando 88 funções Gaussianas-Cartesianas não contraídas enquanto, que na aproximação estática (S, do inglês: *static*), os cálculos de espalhamento elástico de pósitrons por metilamina foram realizados usando 137 funções Gaussianas-Cartesianas contraídas. Na aproximação SEP, foram usadas um total de 13.024 configurações e, na aproximação estático mais polarização (SP, do inglês: *static plus polarization*), foram usadas um total de 20.031 configurações. Note que, para o pósitron, a demanda computacional é muito maior, quando comparada com o espalhamento elástico de elétrons.

### 8.2.1 Metodologia e procedimentos computacionais

A otimização da geometria do estado fundamental da molécula metilamina foi feita na aproximação de HF, através do pacote GAMESS [55], tanto para os cálculos de espalhamento elástico de pósitrons, quanto para o de elétrons. No processo de espalhamento foi usado o conjunto de base *triple-zeta valence* (TZV), com duas funções difusas (1 do tipo *s*, e 1 do tipo *p*) e 3 funções adicionais para os átomos de carbono e nitrogênio (3 do tipo *p* e 3 do tipo *d*). A estrutura geométrica otimizada da molécula de metilamina foi gerada pelo programa MacMolPlt [30], com a base descrita no Capítulo 4. Esta estrutura está ilustrada na Figura (8.2).

O processo de espalhamento para elétrons foi realizado por aplicação do método SMC [32, 33] com pseudopotenciais [35] de Bachelet, Hamann e Schlüter [36].

---

<sup>2</sup>O uso de pseudopotenciais nos cálculos de espalhamento de pósitrons restringe a possível visitaçao do pósitron do contínuo nos orbitais de caroço e núcleos.

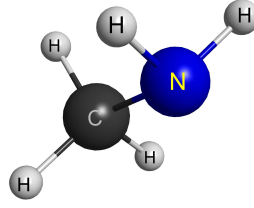


Figura 8.2: Estrutura geométrica da molécula de metilamina, gerada pelo programa MacMolPlt [30].

Para o pósitron, nós aplicamos o método SMC desenvolvido por Germano e Lima [78]. A expressão de trabalho para a amplitude de espalhamento em ambos os casos é dada por:

$$f_{\Gamma',\Gamma}(\vec{k}_{\Gamma'}, \vec{k}_{\Gamma}) = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle S_{\Gamma'} | V | \chi_m \rangle (d^{-1})_{m,n} \langle \chi_n | V | S_{\Gamma} \rangle, \quad (8.4)$$

onde

$$d_{m,n} = \langle \chi_m | A^{(\pm)} | \chi_n \rangle. \quad (8.5)$$

Se o processo de espalhamento for de elétrons, então o operador  $A^{(+)}$  é dado por:

$$A^{(+)} = \frac{\hat{H}}{N+1} - \frac{(\hat{H}P + P\hat{H})}{2} + \frac{(VP + PV)}{2} - VG_P^{(+)}V. \quad (8.6)$$

Já para pósitrons o operador  $A^{(+)}$  é dado por:

$$A^{(+)} = PVP + Q\hat{H}Q - VG_P^{(+)}V. \quad (8.7)$$

Na equação acima,  $S_{\Gamma'}$  é a solução do auto-estado do Hamiltoniano não-perturbado,  $H_0$  é dado pelo produto de um estado do alvo e uma onda plana com momento  $\vec{k}_{\Gamma(\Gamma')}$ ;  $V$  é o potencial de interação entre o elétron incidente e o alvo (se a interação for entre o pósitron do contínuo e o alvo, então os termos do potencial de interação, contidos na eq. (2.2), invertem de sinal);  $\{|\chi_m\rangle\}$  representa o conjunto de base conhecida de  $(N+1)$ -partículas;  $\hat{H} = E - H$  é a energia total da colisão menos o Hamiltoniano do sistema,  $H = H_0 + V$ ;  $P$  é um operador projeção para o espaço de canal aberto e  $G_P^{(+)}$  é a função de Green da partícula livre projetada no espaço definido por  $P$ . Na expressão do operador  $A^{(+)}$  para

o caso de pósitrons,  $Q = (1 - P)$  é um operador projeção para os canais fechados do alvo.

Os cálculos de espalhamento foram realizados na (i) aproximação estático-troca SE (para elétrons) ou estática (S, do inglês: *static*) para pósitron, onde a deformação da nuvem eletrônica foi negligenciada durante o processo de espalhamento; e (ii) estático-troca mais polarização SEP (para elétrons) ou estático mais polarização (SP, do inglês: *static plus polarization*) para pósitron, onde o efeito de polarização foi considerado por excitações virtuais simples do alvo.

No caso de elétrons, na aproximação SE o espaço de configurações é gerado por funções de estado configuracionais (CSFs), dado por:

$$|\chi_m\rangle = \mathcal{A}_{N+1} |\Phi_1\rangle \otimes |\phi_m\rangle, \quad (8.8)$$

onde,  $\Phi_1$  é o estado fundamental do alvo;  $\phi_m$  é um orbital de espalhamento, e  $\mathcal{A}$  é o antisimetrizador.

No caso de pósitrons, as partículas são distinguíveis (pósitron + elétron). Então na aproximação S, o espaço de configurações é gerado por CSFs, da seguinte forma:

$$|\chi_m\rangle = |\Phi_1\rangle \otimes |\phi_m\rangle. \quad (8.9)$$

Por outro lado, na aproximação SEP (elétrons), a deformação da nuvem eletrônica é considerada explicitamente através de excitações virtuais simples do alvo, conforme mencionado anteriormente. Então nesta aproximação, o espaço de configurações é construído por CSFs da seguinte forma:

$$|\chi_{a,s}^r\rangle = \mathcal{A}_{N+1} |\Phi_a^r\rangle \otimes |\phi_s\rangle, \quad (8.10)$$

sendo  $\Phi_a^r$  um estado excitado da molécula de metilamina,  $\phi_s$  é um orbital de espalhamento e,  $\mathcal{A}$  é o antisimetrizador. Na aproximação SP, o espaço de configurações é gerado por CSFs da seguinte forma:

$$|\chi_{a,s}^r\rangle = |\Phi_a^r\rangle \otimes |\phi_s\rangle, \quad (8.11)$$

diferindo apenas da eq. (8.6) pelo operador antisimetrizador, pois no caso de pósitrons (pósitron + elétron), as partículas são distinguíveis.



Nos cálculos de espalhamento elástico de pósitrons, os VOs, obtidos nos cálculos de estrutura eletrônica, não são utilizados para representar os orbitais de partícula e de espalhamento [ver Tabela (8.2)]. Foi utilizado o conjunto de MVOs [51], o qual foi descrito de forma sucinta no Capítulo 3. Os cálculos de espalhamento elástico foram realizados para cada uma das representações irredutíveis do grupo  $C_s$ . Para o caso de pósitrons, na Tabela (8.1) apresentamos o número de configurações para ambas as representações irredutíveis utilizada nos cálculos de espalhamento<sup>3</sup>.

Tabela 8.1: Número de configurações para cada uma das representações irredutíveis e o momento de dipolo elétrico.

<b>molécula de CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub></b>	
Representação	Número de configurações
$A'$	10386
$A''$	9645
Momento de dipolo calculado	Momento de dipolo experimental
1,44 D	1,31 D

Na Tabela (8.2) apresentamos o número de orbitais ocupados/buracos e de partículas/(ocupados + espalhamento) usados na geração das CSFs.

Tabela 8.2: Número de orbitais, ocupados/buracos e de partículas/(ocupados + espalhamento) usado para gerar o espaço de configurações.

<b>Orbitais para a molécula de CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub></b>		
ocupados/buracos	partículas/(ocupados+espalhamento)	Energia de corte
9/7	49/58	5,997 hartree

Conforme mencionado anteriormente, os núcleos e os elétrons de caroço da molécula metilamina foram considerados explicitamente nos cálculos de espalhamento para o pósitron. Isto porque, durante a interação pósitron-molécula, o pósitron tem a probabilidade de visitar os orbitais duplamente ocupados, uma vez que ele não precisa satisfazer o princípio da exclusão de Pauli. Todavia, para gerar as CSFs na aproximação SP, nós usamos apenas os 7 orbitais ocupados de valência. No caso de elétron, o número de configurações

<sup>3</sup>Para o caso de elétrons, a quantidade de configurações são aquelas descritas no Capítulo 4.

para cada uma das representações irredutíveis, bem como o número de orbitais usado nos cálculos de espalhamento, são os mesmos do Capítulo 4, onde para gerar as CSFs, nós consideramos apenas 7 orbitais ocupados de valência e 7 orbitais de buracos.

Na seção 3.12 foi mencionado que o efeito de longo alcance do potencial de dipolo não é tratado corretamente em virtude do alcance finito das funções do tipo  $L^2$ . Então, para recuperarmos este efeito, nós utilizamos o procedimento de Born-closure. Este procedimento foi utilizado apenas nos cálculos de espalhamento realizados na aproximação SEP e SP. A correção de Born para pósitrons neste nível de aproximação foi incluída da seguinte forma: para energias até  $\sim 5.5$  eV, nós usamos pequenos valores ( $\ell_{SMC} = 1$  e  $3$ ), e para energias acima de  $6,0$  eV, nós usamos  $\ell_{SMC} = 4$ . Para o caso de elétrons, o  $\ell_{SMC}$  utilizado são aqueles descritos na Capítulo 4. Em seguida apresentaremos a ICS, MTCS e as DCSs medidas para o espalhamento elástico de pósitron e de elétrons por metilamina.

### 8.3 Discussão dos resultados

Na Figura (8.3) apresentamos a ICS calculada para pósitrons, para as duas representações irredutíveis.

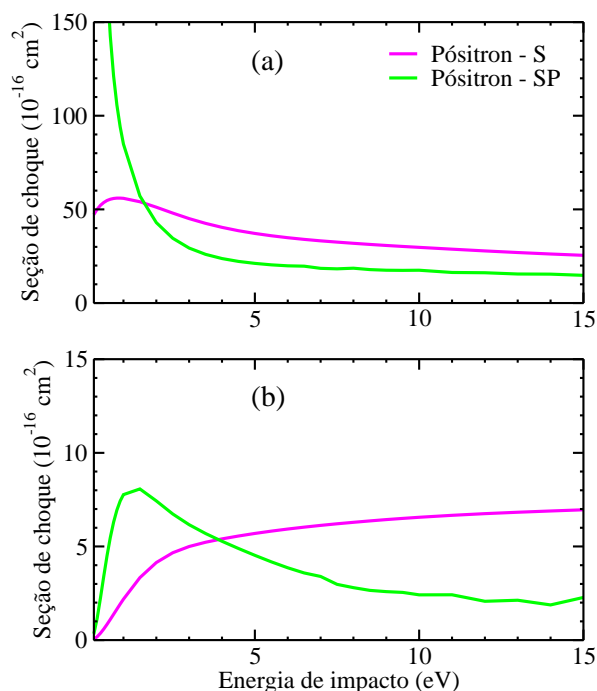


Figura 8.3: Decomposição por simetria da molécula de metilamina: (a) seção de choque integral para a representação  $A'$  e (b) seção de choque integral para a representação  $A''$ . Em ambas as representações, as seções de choque integrais foram calculadas nas aproximações S (cor magenta) e SP (cor verde).

Em (a) temos as ICSs calculadas nas aproximações S (cor magenta) e SP (cor verde), para a representação  $A'$ . Em (b) temos as ICSs calculadas nas aproximações S e SP, para a representação  $A''$ .

Na Figura (8.4) apresentamos a ICS calculada para pósitrons e elétrons. Em (a) temos a ICS calculada na aproximação SEP com correção de Born para elétrons (cor magenta), bem como a ICS calculada na aproximação SP com correção de Born para pósitrons (cor verde). Em (b) temos a MTCS calculada para elétrons, bem como a MTCS calculada para pósitrons. Na ICS e MTCS calculada para elétrons temos uma ressonância  $\sigma^*$  em torno de 9,0 eV. Contudo para pósitrons não observamos nenhum fenômeno de ressonância de forma.

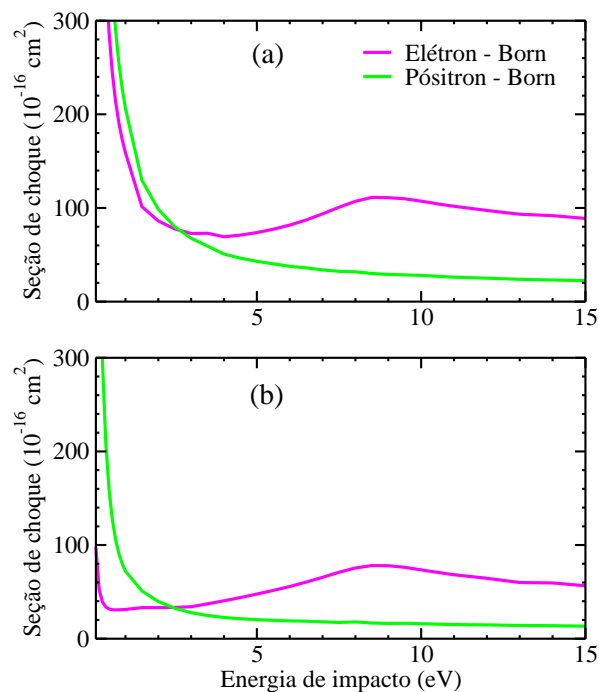


Figura 8.4: Comparação entre o espalhamento elástico de elétrons e pósitrons por metilamina: (a) seção de choque integral medida para elétrons (cor magenta) e para pósitrons (cor verde) e (b) seção de choque integral de transferência de momento. Em ambos os casos, os cálculos foram realizados nas aproximações SEP (elétron) e SP (pósitron) com correção de Born.

O fato mais interessante é que o pósitron é mais espalhado para baixas energias. Note que, abaixo de 2,7 eV, a magnitude da ICS para pósitron é maior do que a ICS do elétron. Note que acima desta energia o fenômeno se inverte, ou seja, a ICS para elétron é maior do que a ICS para pósitron. Na MTCS, este efeito ocorre abaixo de 2,4 eV. *A priori*, não temos argumentos físicos e coerentes para explicar este fato. No entanto, este efeito também é observado em resultados experimentais e teóricos [79, 80]. Outra observação é

que a ICS para pósitrons foi calculada sem considerar o canal de  $Ps$ . No entanto, fizemos uma estimativa para o seu limiar em energia. Este assume um valor de 3,89 eV. A partir desse valor podemos observar a formação de  $Ps$ . Conforme mencionado, em alguns casos, a formação de  $Ps$  pode ser mais que 50% da seção de choque total (experimental) [60]. Logo, a ICS é subestimada a partir do limiar em energia.

Na Figura (8.5) apresentamos as DCSs para elétrons (cor magenta) e pósitrons (cor verde) graficadas para energias de 5,0 – 10,0 eV.

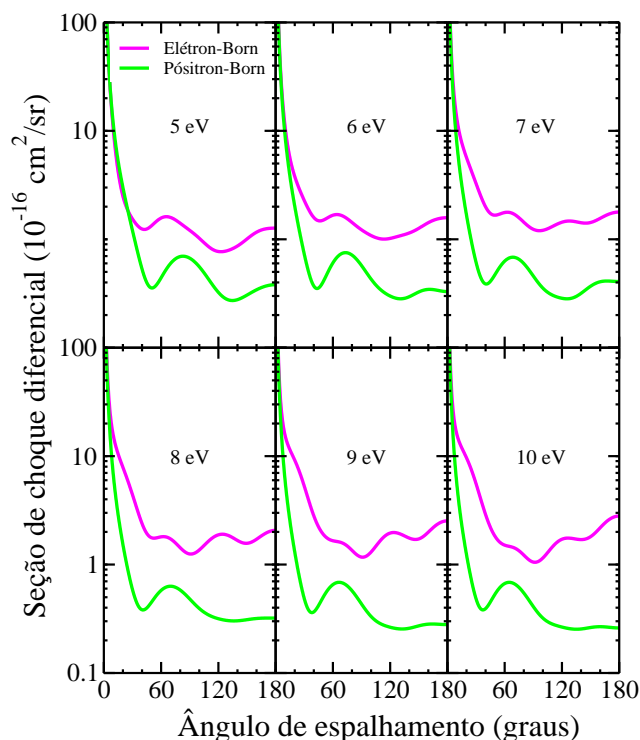


Figura 8.5: Comparação entre as seções de choque diferenciais para elétrons (cor magenta) e pósitrons (cor verde), calculadas nas aproximações SEP e SP com correção de Born.

Em ambos os casos as DCSs foram calculadas nas aproximações SEP e SP com a correção de Born. Lembrando que estes valores de energias correspondem a região da ressonância  $\sigma^*$  observada na ICS de espalhamento de elétrons. Na Tabela (8.3) apresentamos os padrões de onda observados nas DCSs para elétrons e pósitrons.

Tabela 8.3: Padrões de onda observados nas DCSs para elétrons e pósitrons.

Elétrons		Pósitrons	
<i>molécula</i>	<i>padrão</i>	<i>molécula</i>	<i>padrão</i>
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	<i>f</i>	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	<i>d</i>

Para as DCSs graficadas de 5,0 – 6,0 eV, o padrão de onda observado em ambos os casos é o  $d$ . Nas DCSs para elétrons, a partir de 7,0 eV, o padrão de onda que mais contribui para o espalhamento na região da ressonância é o  $f$ . Já para pósitrons, nenhuma mudança foi observada e o padrão de onda continua sendo o  $d$ . A oscilação dos padrões de onda (de  $d$  para  $f$ ) observados para elétrons é justificada pelo fato da presença da ressonância, pois nesta região é necessário um  $\ell = 3$  para descrever o espalhamento. Como não observamos ressonância no espalhamento de pósitrons, não ocorre nenhuma oscilação em suas DCSs.

## 8.4 Considerações finais

Nas expressões matemáticas contidas no método SMC, nós verificamos e discutimos as diferenças observadas quanto à realização dos cálculos de espalhamento elástico de pósitrons e elétrons. Em seguida foram apresentadas as seções de choque calculadas para elétrons e pósitrons. Os resultados deste espalhamento nos revelaram fenômenos interessantes na ICS. Conforme mencionado, a ICS e a MTCS calculadas para pósitrons são maiores em magnitude do que a ICS e MTCS calculadas para elétrons (em energias abaixo de 2,7 e 2,4 eV, respectivamente). Este fenômeno também é observado em outros trabalhos experimentais e teóricos [79, 80]. Na literatura, nenhum argumento físico foi encontrado para justificar este efeito. Nas DCSs medidas para elétrons observamos dois padrões de onda. Todavia, o padrão de onda que mais contribui para o espalhamento na região da ressonância é o  $f$ . As DCSs medidas para pósitrons apresentam um único padrão de onda, o  $d$ . Em nossos cálculos de espalhamento elástico para pósitrons, nós não consideramos o canal de formação de  $Ps$ , subestimando a TCS em comparação com o experimento acima de  $\sim 3,89$  eV.

# Capítulo 9

## Conclusão

Os cálculos de espalhamento elástico de elétrons de baixa energia por amino-alcanos foram realizados pelo método Schwinger multicanal com pseudopotenciais de Bachelet, Hamann e Schlüter. As quantidades calculadas para os amino-alcanos foram as seções de choque diferenciais, integrais e de transferência de momento para energias de impacto de 0,1 – 20,0 eV. Estas quantidades foram calculadas nas aproximações estático-troca e estático-troca mais polarização. Na aproximação estático-troca mais polarização foi incluído nas seções de choque o efeito de longo alcance do potencial de dipolo, o qual é gerado pelo momento de dipolo permanente das moléculas.

Na seção de choque integral para a molécula de metilamina, a posição do centro da ressonância  $\sigma^*$  foi observada em torno de 9,0 eV. Para esta molécula temos o resultado experimental obtido por Szymkowski *et al.*, onde a ressonância  $\sigma^*$  está centrada em torno de 8,5 eV. Note que a diferença na posição do centro da ressonância é de apenas 0,5 eV. Portanto, o nosso resultado está em bom acordo com o resultado obtido por Szymkowski *et al.* Para os demais amino-alcanos não foram encontrados na literatura resultados teóricos ou experimentais para fins de comparação. Na seção de choque integral para a molécula de etilamina, a ressonância  $\sigma^*$  foi observada em torno de 9,2 eV. Nas seções de choque diferenciais da molécula de metilamina, o padrão de onda que mais contribui para o espalhamento na região da ressonância é o  $f$ . Já para as moléculas de metano e metanol foi observado um padrão de onda  $p$ . Nas seções de choque diferenciais da molécula de etilamina foi observado um padrão de onda  $f$ , assim como foi observado para as moléculas de etano e etanol.

Para as moléculas de n-propilamina e iso-propilamina, as seções de choque integrais apresentaram a posição do centro da ressonância  $\sigma^*$  em torno de 9,8 e 10,0 eV, respectivamente. Apesar de ambas serem isômeros da propilamina, a molécula de iso-propilamina

constitui um sistema molecular de cadeia ramificada, enquanto que a molécula de n-propilamina constitui um sistema molecular de cadeia linear. A polarizabilidade da iso-propilamina é maior do que a da n-propilamina e, portanto, na aproximação SEP, a posição da ressonância da iso-propilamina deslocou-se mais do que a ressonância da n-propilamina. Então, de fato a polarizabilidade nos fornece uma estimativa para a estabilidade das ressonâncias. Para os demais amino-alcanos, a análise é a mesma. Nas seções de choque diferenciais para a n-propilamina, o padrão de onda que mais contribui para o espalhamento na região da ressonância é o *f*, tal como foi observado para as moléculas de propano e n-propanol. Nas seções de choque diferenciais da iso-propilamina, o padrão de onda observado é o *d*, assim como foi observado para a molécula de iso-propanol.

As moléculas de n-butilamina, iso-butilamina, sec-butilamina e terc-butilamina (todas isômeros da molécula de butilamina), apresentaram a posição do centro de suas respectivas ressonância  $\sigma^*$  em diferentes posições de energia. Para a n-butilamina (cadeia linear), a seção de choque integral apresentou a ressonância em torno de 9,8 eV. Para a iso-butilamina (cadeia ramificada), a ressonância foi observada em torno de 11,0 eV. E para as moléculas de sec-butilamina (cadeia linear, mas contendo uma amina ligada ao carbono secundário) e terc-butilamina (cadeia ramificada), as seções de choque integrais apresentaram a ressonância em torno de 10,5 e 10,0 eV, respectivamente. Com relação as seções de choque diferenciais, a molécula de n-butilamina apresentou um padrão de onda *f*. E quanto as moléculas de iso-butilamina, sec-butilamina e terc-butilamina, estas apresentaram um padrão de onda *d*.

De fato, a posição das ressonâncias  $\sigma^*$  e os padrões de onda observados nas moléculas de amino-alcanos, alcanos e álcoois estão relacionados com as suas cadeias moleculares. Lembrando que a estabilidade da ressonância está relacionada com a polarizabilidade, temos, em suma, que a medida em que os sistemas moleculares aumentam de tamanho, a polarizabilidade vai aumentando e a ressonâncias  $\sigma^*$  passa à assumir valores maiores de energia. Além disso, as moléculas de cadeia linear apresentam suas respectivas ressonâncias  $\sigma^*$  em menor valor de energia, quando comparadas às moléculas de cadeia ramificada. Quanto aos padrões de onda observados nas moléculas de amino-alcanos, alcanos e álcoois, estes nos indicam que os sistemas moleculares de cadeia linear apresentam padrão de onda *f* (com exceção da molécula de sec-butilamina, que apesar de ser linear, apresenta o padrão de onda *d*) e *d* para sistemas moleculares de cadeia ramificada. Exceto para as moléculas de metano e metanol, as quais apresentaram um padrão de onda *p* (estes são sistemas moleculares menores e não apresentam ligações do tipo C–C).

Ainda neste trabalho realizamos o espalhamento elástico de pósitrons por metilamina

---

para as energias de impacto de  $0,1 - 15,0$  eV. O principal objetivo foi verificar quais são as diferenças observadas no estudo do espalhamento elástico de pósitrons e elétrons. Quanto aos resultados para pósitrons, foi verificado que existe uma grande diferença na magnitude da seção de choque integral para elétrons e pósitrons. Foi observado que na seção de choque integral e de transferência de momento para energias abaixo de  $2,7$  e  $2,4$  eV, respectivamente, o pósitron é mais espalhado do que o elétron. Na literatura não foram encontrados argumentos físicos para justificar este fato.

Entretanto, conforme foi citado na seção de resultados do Capítulo 8, tal fato também é observado em processos de espalhamento experimentais e teóricos. Apesar de não considerarmos o canal de formação de positrônio, nós fizemos uma estimativa do limiar de abertura deste canal em energia num valor de  $3,89$  eV. Em relação as seções de choque diferenciais (de  $5,0 - 10,0$  eV) medidas para pósitrons e elétrons, a diferença está em seus padrões de onda, onde para elétrons foi observado um padrão de onda  $f$  e, para pósitrons, foi observado um padrão de onda  $d$ . O interessante deste resultado é que as seções de choque diferenciais medidas para elétrons iniciam com um padrão de onda  $d$  (início da posição da ressonância) e terminam com um padrão de onda  $f$  (topo da ressonância). Como no espalhamento de pósitrons não observamos fenômenos de ressonâncias, o padrão de onda observado em todos os valores de energias (de  $5,0 - 10,0$  eV) é o  $d$ .



# Apêndice A

## O Método Schwinger Multicanal

### A.1 Quadratura numérica

Para elementos de matriz que envolvem o termo,  $VG_p^{(+)}V$ , a sua solução analítica é inviável no método SMC. Neste apêndice apresentaremos de forma sucinta, a maneira como calculamos estes elementos de matriz. Para tanto, a eq. (3.47) por ser escrita em termos de uma parte real (valor *principal de Cauchy*) e outra imaginária (denominada *Resíduo*):

$$G_P^+ = G_P^{\mathcal{P}} + G_P^R, \quad (\text{A.1})$$

onde

$$G_P^{\mathcal{P}} = \sum_{\ell}^{\text{abertos}} \mathcal{P} \int_0^{\infty} dk \frac{k^2}{\left(\frac{k_{\ell}^2}{2} - \frac{k^2}{2}\right)} \int d\Omega_{\hat{k}_{\ell}} |\Phi_{\ell}\vec{k}\rangle \langle\Phi_{\ell}\vec{k}|, \quad (\text{A.2})$$

sendo,  $\mathcal{P}$  o valor principal de Cauchy, e

$$G_P^R = i\pi \sum_{\ell}^{\text{abertos}} k_{\ell} \int d\Omega_{\hat{k}_{\ell}} |\Phi_{\ell}\vec{k}\rangle \langle\Phi_{\ell}\vec{k}|. \quad (\text{A.3})$$

Note que o elemento de matriz,  $\langle\chi_{\mu}|VG_p^{(+)}V|\chi_{\nu}\rangle$ , pode ser decomposto da seguinte maneira:

$$\langle\chi_{\mu}|VG_P^{(+)}V|\chi_{\nu}\rangle = \langle\chi_{\mu}|VG_P^{\mathcal{P}}V|\chi_{\nu}\rangle + \langle\chi_{\mu}|VG_P^R V|\chi_{\nu}\rangle, \quad (\text{A.4})$$

onde

$$\langle \chi_\mu | VG_P^R V | \chi_\nu \rangle = i\pi \sum_{\ell}^{\text{abertos}} k_\ell g_{\mu\nu}^\ell(k_\ell), \quad (\text{A.5})$$

corresponde ao termo de resíduo (conhecido como *on-shell*) e,

$$\langle \chi_\mu | VG_P^{\mathcal{P}} V | \chi_\nu \rangle = \sum_{\ell}^{\text{abertos}} \mathcal{P} \int_0^\infty dk \frac{1}{(k_\ell^2 - k^2)/2} g_{\mu\nu}^\ell(k) \quad (\text{A.6})$$

corresponde ao termo de valor principal (conhecido como *off-shell*). O termo,

$$g_{\mu\nu}^\ell(k) = \int d\Omega_{\vec{k}_\ell} \langle \chi_\mu | V | \Phi_\ell \vec{k} \rangle \langle \Phi_\ell \vec{k} | V | \chi_\nu \rangle, \quad (\text{A.7})$$

representa as integrais angulares. Tanto as integrais angulares da eq. (A.7), quanto as integrais em  $\vec{k}$  contidas na eq. (A.6), são calculadas por meio de quadraturas numéricas do tipo Gauss-Legendre [45]. As integrais pertencentes ao espaço real  $\{\vec{r}\}$ , presentes nas equações (3.51), (3.52) e (A.7) podem ser calculadas analiticamente. As integrais de dois elétrons com ondas planas e funções Gaussianas, que aparecem na eq. (A.7), são escritas da seguinte forma:

$$\langle \alpha | V | \vec{k} \rangle = \int d^3 r_1 \alpha(\vec{r}_1) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_1|} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_1), \quad (\text{A.8})$$

$$\langle \alpha\beta | V | \gamma \vec{k} \rangle = \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \alpha(\vec{r}_1) \beta(\vec{r}_1) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \gamma(\vec{r}_2) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_2), \quad (\text{A.9})$$

onde na eq. (A.8),  $\alpha$  é uma função Gaussianas-Cartesiana, e em (A.9),  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  são as três funções Gaussianas-Cartesianas.

# Referências Bibliográficas

- [1] W. M. Huo e Y.-K. Kim. *IEEE Trans. Plasma Sci.* **27**, 1225 (1999).
- [2] L. G. Christophorou e J. K. Olthoff. *Applied Surface Science* **192**, 309 (2002).
- [3] C. Winstead e V. McKoy. *Advances in Atomic, Molecular and Optical Physics* **43**, 111 (2000).
- [4] M. A. Lieberman e A. J. Lichtenberg. *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing* (A John Wiley Sons, Inc. Publication, 1994), 2 edição.
- [5] W. N. G. Hitchon. *Plasma Processes for Semiconductor Fabrication* (Cambridge University Press, 1999).
- [6] R. A. Frosch. *Sci. Am.* **283**, 180 (1995).
- [7] B. Boudaïffa, P. Cloutier, D. Hunting, M. A. Huels e L. Sanche. *Science* **287**, 1658 (2000).
- [8] X. Pan, P. Cloutier, D. Hunting e L. Sanche. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 208102 (2003).
- [9] C. Winstead e V. McKoy. *J. Chem. Phys.* **125**, 074302 (2006).
- [10] C. Winstead, V. McKoy e S. d'A. Sanchez. *J. Chem. Phys.* **127**, 085105 (2007).
- [11] M. H. F. Bettega e M. A. P. Lima. *J. Chem. Phys.* **126**, 194317 (2007).
- [12] A. Modelli e P. W. Burrow. *J. Phys. Chem. A* **108**, 5721 (2004).
- [13] E. M. de Oliveira. *Aplicações do Método Multicanal de Schwinger ao Espalhamento de Elétrons e Póstrons por Moléculas; Campinas: Unicamp, IFGW (2010)* (Tese de doutoramento).

- [14] C. Oliveira, J. A. S. Corrêa, M. P. Gomes, B. N. Sismanoglu e J. Amo-Rim. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 041503 (2008).
- [15] S. M. Starikovskaia. *J. Phys. D* **39**, 265 (2006).
- [16] L. Sanche. *Eur. Phys. J. D* **35**, 367 (2005).
- [17] S. Denifl, S. Ptasinska, M. Probst, J. Hrusak, P. Scheier e T. D. Mark. *J. Phys. Chem. A* **108**, 6562 (2004).
- [18] D. Huber, M. Beikircher, S. Denifl, F. Sappa, S. Matejcik, A. Cher, V. Grill, T. D. Mark e P. Scheier. *J. Chem. Phys.* **125**, 084304 (2006).
- [19] F. Martin, P. D. Burrow, Z. Cai, P. Cloutier, D. Hunting e L. Sanche. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 068101 (2004).
- [20] M. A. P. Lima, L. M. Brescansin, A. J. R. da Silva, C. Winstead e V. McKoy. *Phys. Rev. A* **41**, 327 (1990).
- [21] M. H. F. Bettega, R. F. da Costa e M. A. P. Lima. *Braz. J. Phys.* **39**, 69 (2009).
- [22] M. H. F. Bettega, R. F. da Costa e M. A. P. Lima. *Phys. Rev. A* **77**, 052706 (2008).
- [23] M. H. F. Bettega, M. A. P. Lima e L. G. Ferreira. *J. Phys. B* **40**, 3015 (2007).
- [24] M. A. Khakoo, J. Blumer, K. Keane, C. Campbell, H. Silva, M. C. A. Lopes, C. Winstead, V. McKoy, R. F. da Costa, L. G. Ferreira, M. A. P. Lima e M. H. F. Bettega. *Phys. Rev. A* **77**, 042705 (2008).
- [25] M. M. Fujimoto, W. J. Brigg e J. Tennyson. *Eur. Phys. J. D* **66**, 204 (2012).
- [26] M. A. Khakoo, J. Muse, H. Silva, M. C. A. Lopes, C. Winstead, V. McKoy, E. M. de Oliveira, R. F. da Costa, M. T. do N. Varella, M. H. F. Bettega e M. A. P. Lima. *Phys. Rev. A* **78**, 062714 (2008).
- [27] M. H. F. Bettega, C. Winstead e V. McKoy. *Phys. Rev. A* **84**, 042702 (2011).
- [28] M. H. F. Bettega, C. Winstead e V. McKoy. *Phys. Rev. A* **82**, 062709 (2010).
- [29] C. J. Joachain. *Quantum Collision Theory* (Elsevier Science Publishers, 1975), 1 edição.
- [30] B. M. Bode e M. S. Gordon. *J. of Mol. Graphics and Modeling* **16**, 133 (1998).
- [31] A. Szabo e N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry* (Dover, 1996), 5 edição.

- [32] K. Takatsuka e V. McKoy. Phys. Rev. A **24**, 2473 (1981).
- [33] K. Takatsuka e V. McKoy. Phys. Rev. A **30**, 1734 (1984).
- [34] J. Schwinger. Phys. Rev. **72**, 742 (1947).
- [35] M. H. F. Bettega, L. G. Ferreira e M. A. P. Lima. Phys. Rev. A **47**, 1111 (1993).
- [36] G. B. Bachelet, D. R. Hamann e M. Schlüter. Phys. Rev. B **26**, 4199 (1982).
- [37] T. N. Rescigno e B. I. Schneider. Phys. Rev. A **37**, 1044 (1988).
- [38] P. G. Burke, I. Mackey e I. Shimamura. J. Phys. B **10**, 2497 (1977).
- [39] M. T. Lee, L. M. Brescansin e L. E. Machado. Phys. Rev. A **59**, 1208 (1999).
- [40] F. A. Gianturco e R. R. Lucchese. J. Chem. Phys. **108**, 6144 (1998).
- [41] M. T. do N. Varella. Revista Physicae **1**, 45 (2000).
- [42] G. J. Schulz. Rev. Mod. Phys. **45**, 423 (1973).
- [43] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu e F. Laloë. *Quantum Mechanics* (Wiley & Sons, 1991), 1 edição.
- [44] S. Geltman. *Topics in Atomic Collision Theory* (Academic Press, 1969).
- [45] M. A. P. Lima, L. M. Brescansin e A. J. R. da Silva. Phys. Rev. A **41**, 327 (1990).
- [46] M. A. P. Lima, T. L. Gibson, K. Takatsuka e V. McKoy. Phys. Rev. A página 1741 (1984).
- [47] J. J. Sakurai e J. Napolitano. *Modern Quantum Mechanics* (Addison-Weley, 2011), 2 edição.
- [48] M. H. F. Bettega. Espalhamento de elétrons por moléculas através de pseudopotenciais *local density*; **Campinas: Unicamp, IFGW (1993)** (Tese de Doutorado).
- [49] M. H. F. Bettega, A. P. P. Natalense, M. A. P. Lima e L. G. Ferreira. Int. J. Quantum Chem. **60**, 821 (1996).
- [50] W. J. Hunt e W. A. Goddard III. Chem. Phys. Lett. **3**, 414 (1969).
- [51] C. W. Bauschlicher. J. Chem. Phys. **72**, 880 (1980).
- [52] E. M. de Oliveira, R. F. da Costa, S. d'A. Sanchez, A. P. Natalense, M. H. F. Bettega, M. A. P. Lima e M. T. do N. Varella. Phys. Chem. Chem. Phys. **15**, 1682 (2013).

- [53] C. Szmytkowski e A. M. Krzysztofowicz. *J. Phys. B* **28**, 42914300 (1995).
- [54] I. N. Levine. *Quantum Chemistry* (Prentice Hall, Inc., 1991), 5 edição.
- [55] M. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseski, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis e J. A. Montgomery. *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).
- [56] T. H. Dunning Jr. *J. Chem. Phys.* **53**, 2823 (1970).
- [57] M. T. do N. Varella. Densidade de Probabilidade de Aniquilação e Outras Aplicações do Método Multicanal de Schwinger ao Espalhamento de Pósitrons e Elétrons; **Campinas: Unicamp, IFGW (2001)** (Tese de doutoramento).
- [58] W. E. Kauppila, E. G. Miller, H. F. M. Mohamed, K. Pipinos, T. S. Stein e E. Surdutovich. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 11 (2004).
- [59] M. Charlton, G. Clark, T. C. Griffith e G. R. Heyland. *J. Phys. B* **16**, L465 (1983).
- [60] W. E. Kauppila e T. S. Stein. *Advances in Atomic, Molecular, and Optical Physics*, edited by D. Bates and B. Bederson (Academic, New York, 1989) **Vol. 26**, pp. **1-50**.
- [61] N. Guessom, P. Jean e W. Gillard. *Astron. and Astrophys.* **436**, 171 (2005).
- [62] L. Zhang e Z. J. Jiang. *Astroph. Journ.* **632**, 523 (2005).
- [63] M. Casse, B. Cordier, J. Paul e S. Schanne. *Astroph. Journ.* **602**, L17 (2004).
- [64] R. L. Wahl e J. W. Baughman. *Principles and Practice of Positron Emission Tomography* (2002) **p. 442**.
- [65] C. Champion e C. L. Loirec. *Phys. Med. Biol.* **51**, 1707 (2006).
- [66] P. Jean, J. Knudsen, W. Gillard, N. Guessoum, K. Ferrere, A. Marcowith, V. Lonjou e J. P. Roques. *Astron. Astrophys.* **445**, 579 (2006).
- [67] C. Hugenschmidt, U. Holzwarth, M. Jansen, S. Kohn e K. Maier. *Journ. Non-Crist. Solids* **217**, 72 (1997).
- [68] S. Tanigawa. *Hyperfine Interact.* **79**, 575 (1993).
- [69] R. Krause-Rehberg, H. S. Leipner, T. Abgarjan e A. Polity. *Appl. Phys. A* **66**, 599 (1998).
- [70] H. Häkkinen, S. Mäkinen e M. Manninen. *Europhys. Lett.* **9**, 809 (1989).

- [71] H. Kato, S. Kobayashi, C. Makochekekanwa, M. Hoshino, N. Shinonara, O. Sueoka, H. Cho e H. Tanaka. *Phys. Rev. A* **79**, 062702 (2009).
- [72] C. Makochekekanwa, M. Hoshino, H. Kato, O. Sueoka, M. Kimura e H. Tanaka. *Phys. Rev. A* **77**, 042717 (2008).
- [73] H. Kato, C. Makochekekanwa, Y. Shiroyama, M. Hoshino, N. Shinonara, O. Sueoka, M. Kimura e H. Tanaka. *Phys. Rev. A* **75**, 062705 (2007).
- [74] C. Makochekekanwa, H. Kato, M. Hoshino, M. H. F. Bettega, M. A. P. Lima, O. Sueoka e H. Tanaka. *J. Chem. Phys.* **126**, 164309 (2007).
- [75] S. J. Brawley, A. I. Williams, M. Shipman e G. Laricchia. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 263401 (2010).
- [76] M. H. F. Bettega, S. d'A. Sanchez, M. T. do N. Varella, M. A. P. Lima, L. Chiari, A. Zecca, E. Trainotti e M. J. Brunger. *Phys. Rev. A* **86**, 022709 (2012).
- [77] A. Zecca, L. Chiari, E. Trainotti, A. Sarkar, S. d'A. Sanchez, M. H. F. Bettega, M. T. do N. Varella, M. A. P. Lima e M. J. Brunger. *Phys. Rev. A* **85**, 012707 (2012).
- [78] J. S. E. Germano e M. A. P. Lima. *Phys. Rev. A* **47**, 3976 (1993).
- [79] O. Sueoka, C. Makochekekanwa e M. Kimura. *Eur. Phys. J. D* **37**, 377 (2006).
- [80] F. Arretche, R. F. da Costa, S. d'A. Sanchez, A. N. S. Hisi, E. M. de Oliveira, M. T. do N. Varella e M. A. P. Lima. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **247**, 13–19 (2006).



Universidade Federal do Paraná  
Setor de Ciências Exatas  
Departamento de Física

---

## Dissertação de Mestrado

### Autor

*FLÁVIO MATIAS DA SILVA*

<flaviomatias@fisica.ufpr.br>

<http://lattes.cnpq.br/5814251075586443>

### Título da Dissertação

*“ESPALHAMENTO ELÁSTICO DE ELÉTRONS E PÓSITRONS POR AMINO-ALCANOS”*

### Orientador

*Prof. Dr. Márcio Henrique Franco Bettega*

<flaviomatias@fisica.ufpr.br1>

<http://lattes.cnpq.br/2311772094130419>

---

**Programa de Pós-graduação em Física**

**Caixa Postal 81531-980, CEP 19044, Curitiba-PR. Brasil**

**Fone/Fax:** +55-41-36613096 +55-41-33613418

**E-mail:** posgrad@fisica.ufpr.br

**URL:** <http://fisica.ufpr.br/posgrad/>

**Defesa Realizada em 10/06/2013 - Membros da Banca**

*Prof. Dr. Márcio Henrique Franco Bettega* (orientador - presidente)

*Prof. Dr. Nome do membro da banca (ESTADO)*

*Prof. Dr. Nome do membro da banca (ESTADO)*