

Colisões Elétron-Molécula

Márcio Henrique Franco Bettega

*Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná,
Caixa Postal 19044, 81531-990, Curitiba Paraná, Brazil*

e-mail bettega@fisica.ufpr.br

<http://fisica.ufpr.br/bettega>

Colaboradores

- Luiz Guimarães Ferreira (IF-USP).
- Marco Aurélio Pinheiro Lima (IFGW-UNICAMP).
- Romarly Fernandes da Costa (IFGW-UNICAMP).
- Adriana do Rocio Lopes (CBPF).
- Maria Cristina Andreolli Lopes (UFJF).
- Thiago Corrêa de Freitas (UFPR).
- Camila Berlim Schneider (UFPR).
- Vincent McKoy, Carl Winstead, Murthada Khakoo (USA).
- Hiroshi Tanaka (Japão).
- Casten Makochekanwa (Austrália).

Roteiro

- Motivação.
- O Método de Schwinger multicanal.
- Aplicações.
 - CF_3X ; CFX_3 (X=Cl, Br, I);
 - 1,1- $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$;
 - Efeito isômero (isômeros de C_4H_8);
 - HCOOH ;
 - N_2O ;
 - CH_3OH ;
 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$;
 - $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$;
 - C_3H_8 .
- Agradecimentos.

Motivação

- Processos relacionados a fabricação de semicondutores → a modelagem de ambientes de descarga (plasmas frios) requer uma grande quantidade de dados que servem de "input", entre eles as seções de choque proveniente das colisões dos elétrons com as moléculas do gás.
- Danos causados em DNA por elétrons secundários. Dissociação da molécula causada por "dissociative electron attachment" (DEA) → decaimento de uma ressonância (de forma, de caroço excitado, de Feshbach).
- Efeito isômero. Moléculas com mesma fórmula química, mas existindo em diferentes estruturas estáveis, podem ser identificadas por diferenças em suas seções de choque (totais, integrais, diferenciais etc).
- Colaboração com grupos experimentais. Seções de choque diferenciais. Identificação e caracterização de ressonâncias de forma (posição, simetria etc).

O método SMC

K. Takatsuka e V. McKoy, PRA **24**, 2473 (1981)

K. Takatsuka e V. McKoy, PRA **30**, 1734 (1984)

- Método variacional (amplitude de espalhamento);
- Formulado para colisões elétron-molécula (extensão do Princípio Variacional de Schwinger);
- Considera aspectos importantes, como:
 - Interação de troca (*ab-initio*);
 - Moléculas de geometria arbitrária;
 - Efeitos de polarização do alvo (*ab-initio*);
 - Excitação eletrônica.
- A função de Green carrega a condição de contorno → uso de funções \mathcal{L}^2 na expansão da função de onda de espalhamento.
- Implementação com pseudopotenciais de Bachelet, Hamann and Schlüter (LDA/norm-conserving) → permite o estudo de espalhamento por moléculas contendo átomos pesados.
M. H. F. Bettega, L. G. Ferreira and M. A. P. Lima, PRA **47**, 1111 (1993).

O método SMC

- O Hamiltoniano:

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

- Sabemos resolver o alvo (Hartree-Fock):

$$H_N \Phi_\ell = E_\ell \Phi_\ell$$

- A equação de Lippmann-Schwinger:

$$A^{(\pm)} \Psi_m^{(\pm)} = V S_m; \quad S_m = \Phi_m \exp(i\mathbf{k}_m \cdot \mathbf{r}_{N+1})$$

- A estabilidade variacional exige que:

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

- O operador $A^{(+)}$:

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

O método SMC

- P : operador de projeção sobre os canais abertos do alvo (define o grau de acoplamento entre os canais):

$$P = \sum_{\ell \in open} |\Phi_\ell\rangle\langle\Phi_\ell|$$

- $G_P^{(+)}$: função de Green projetada sobre o espaço de canais abertos (todo o método tem seu preço).
- O SMC method é uma extensão multicanal do princípio variacional de Schwinger e fornece uma aproximação variacional para a amplitude de espalhamento.
- A função de onda de espalhamento é escrita em termos de uma base de $(N+1)$ elétrons

$$|\Psi_{\mathbf{k}}\rangle = \sum_m a_m^\pm(\mathbf{k}) |\chi_m\rangle$$

e os coeficientes desta expansão $a_m^\pm(\mathbf{k})$ fazem o papel de parâmetros variacionais.

O método SMC

- A expressão resultante (de trabalho) para a amplitude de espalhamento é:

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

onde

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

- A base não é completa

$$\sum_n |\chi_n\rangle \langle \chi_n| \approx \mathbb{1}$$

e os cálculos com o SMC dependem de testes de convergência.

O método SMC

- Espaço de configurações - espaço direto:

$$|\chi_m\rangle = |\Phi_1\rangle \otimes |\varphi_m\rangle$$

onde $|\Phi_1\rangle$ é o estado fundamental do alvo e $|\varphi_m\rangle$ é uma função de uma partícula.

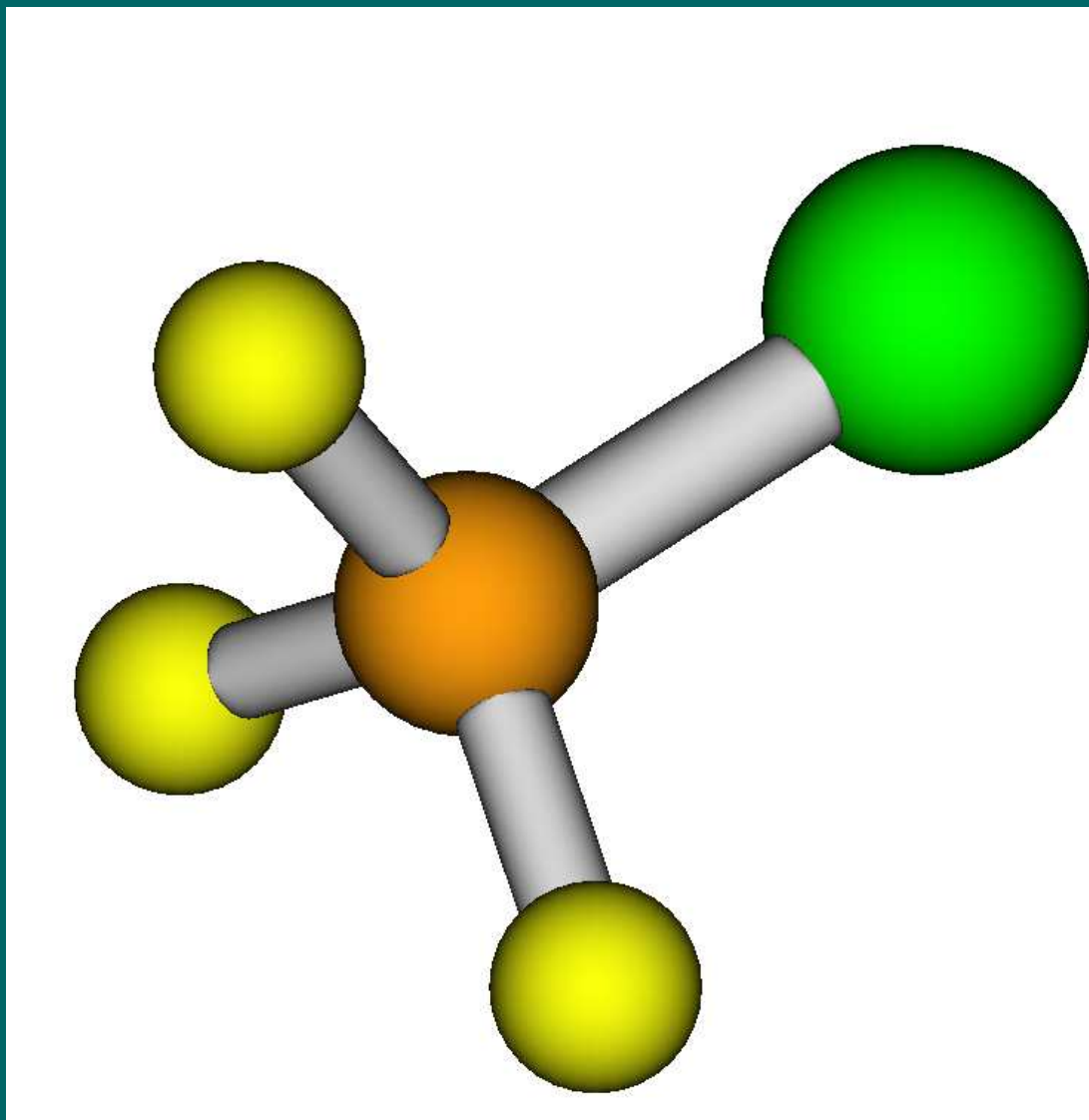
- Espaço de configurações - excitações virtuais (polarização):

$$|\chi_k\rangle = |\Phi_i\rangle \otimes |\varphi_j\rangle, i \geq 2$$

onde $|\Phi_i\rangle$ representa uma excitação simples do alvo e $|\varphi_j\rangle$ é uma função de uma partícula.

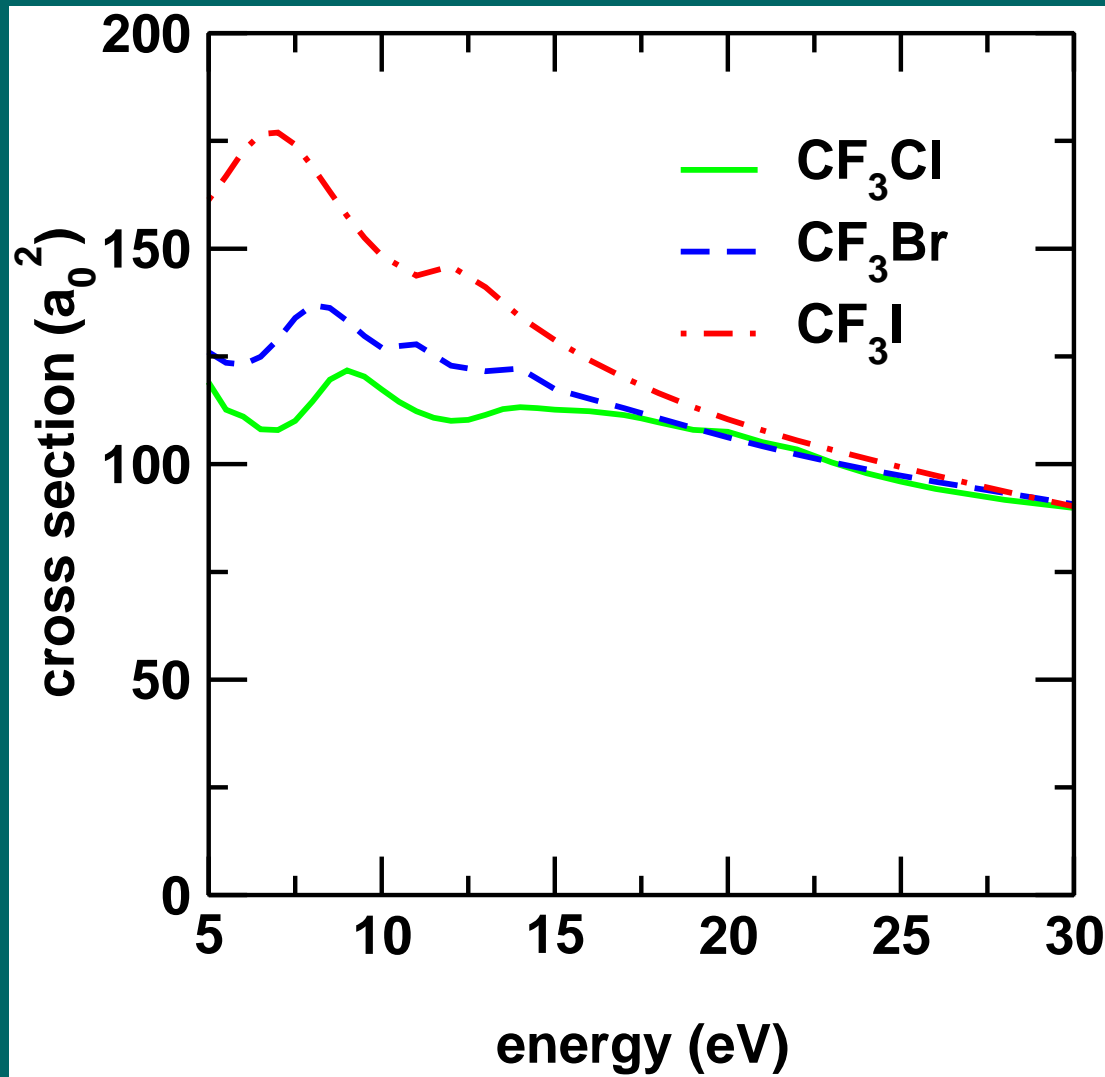
- A "arte" está na escolha dos orbitais (de uma partícula) $|\varphi_j\rangle$ para representar os orbitais de buraco e de partícula (VO, IVO, MVO, NO, PO).

Aplicações: CF_3X ($X=Cl, Br, I$)



Estrutura do CF_3X .

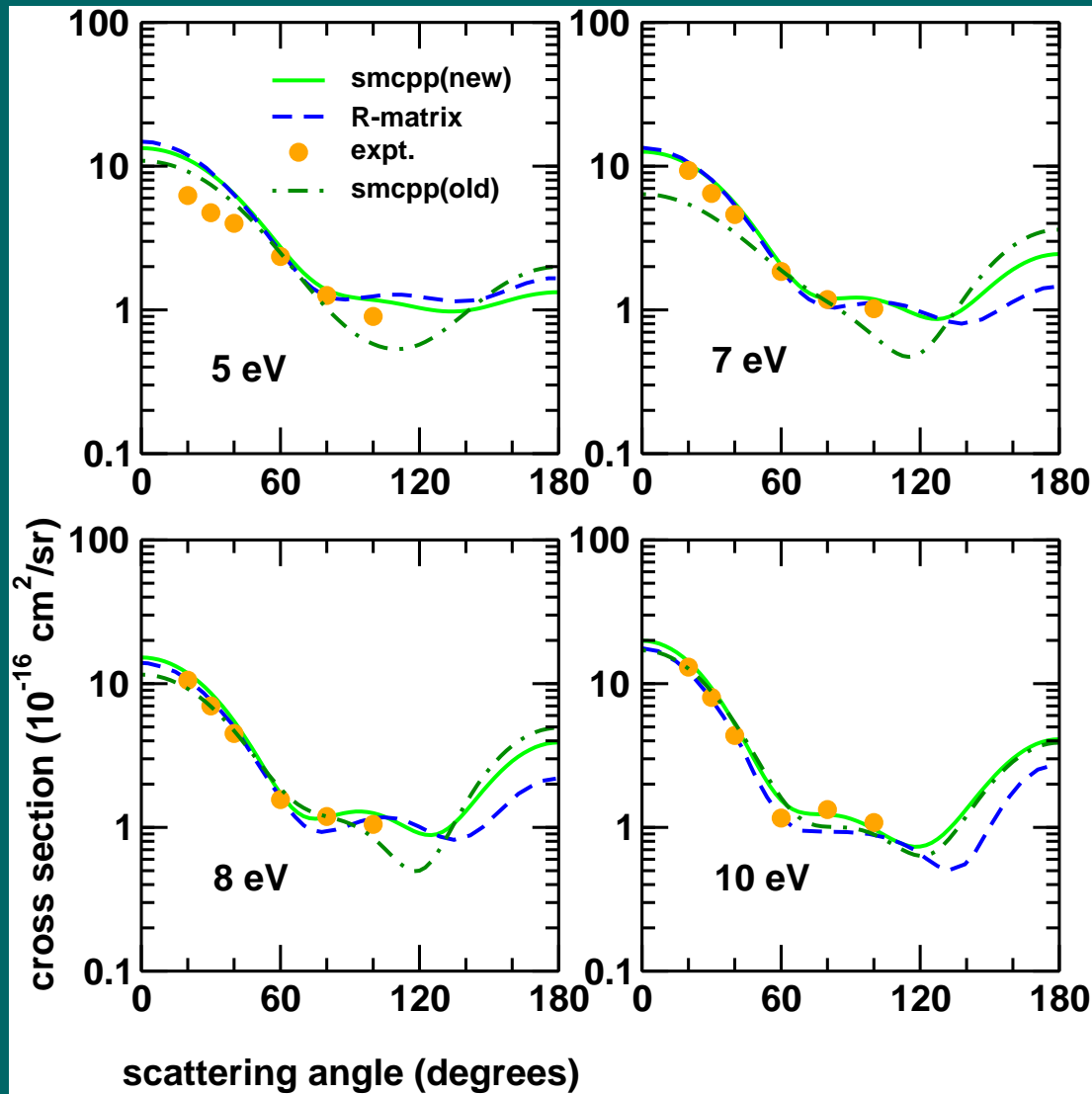
Aplicações: CF_3X ($X=Cl, Br, I$)



Seção de choque integral para CF_3X .

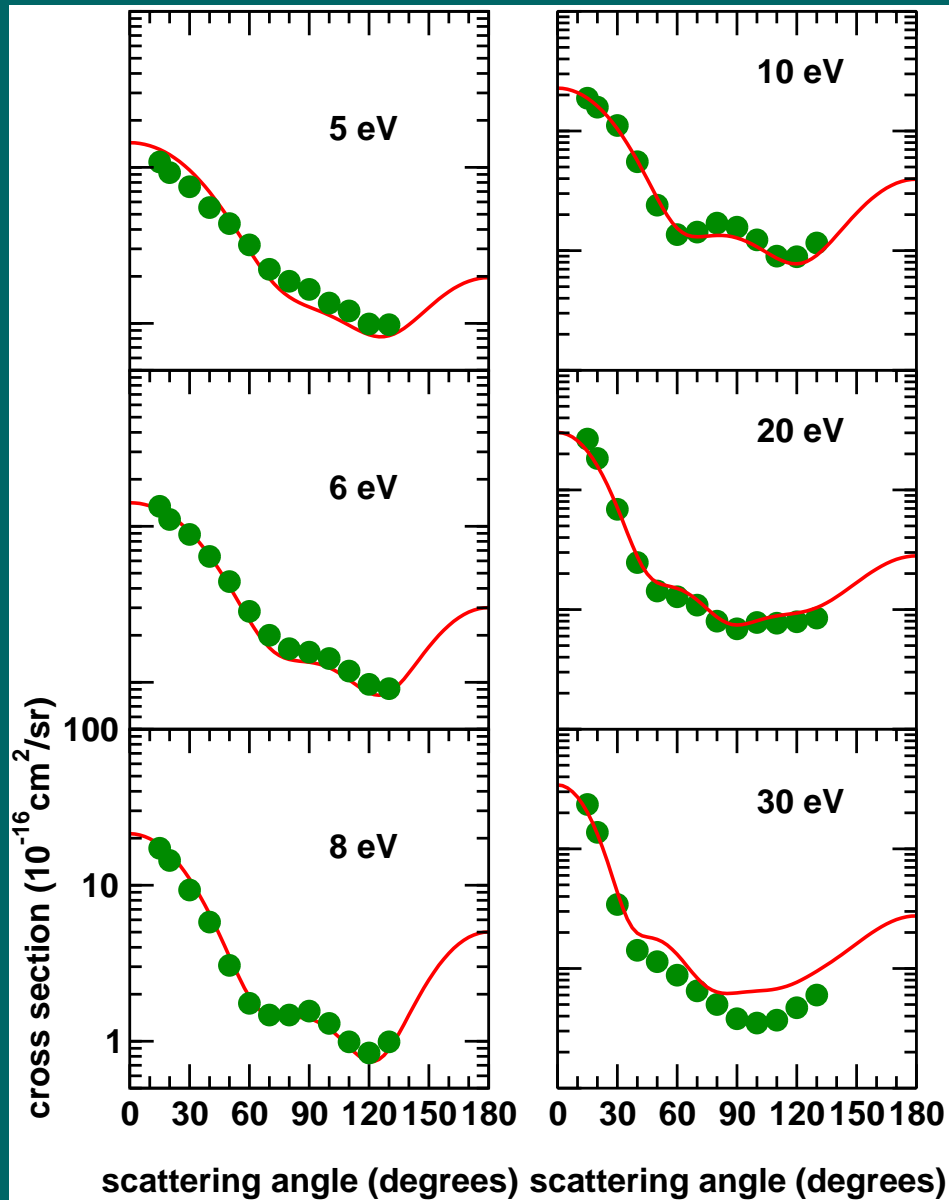
M. H. F. Bettega, A. P. P. Natalense, M. A. P. Lima e L. G. Ferreira, JPB
36, 1263 (2003).

Aplicações: CF_3X ($X=Cl, Br, I$)



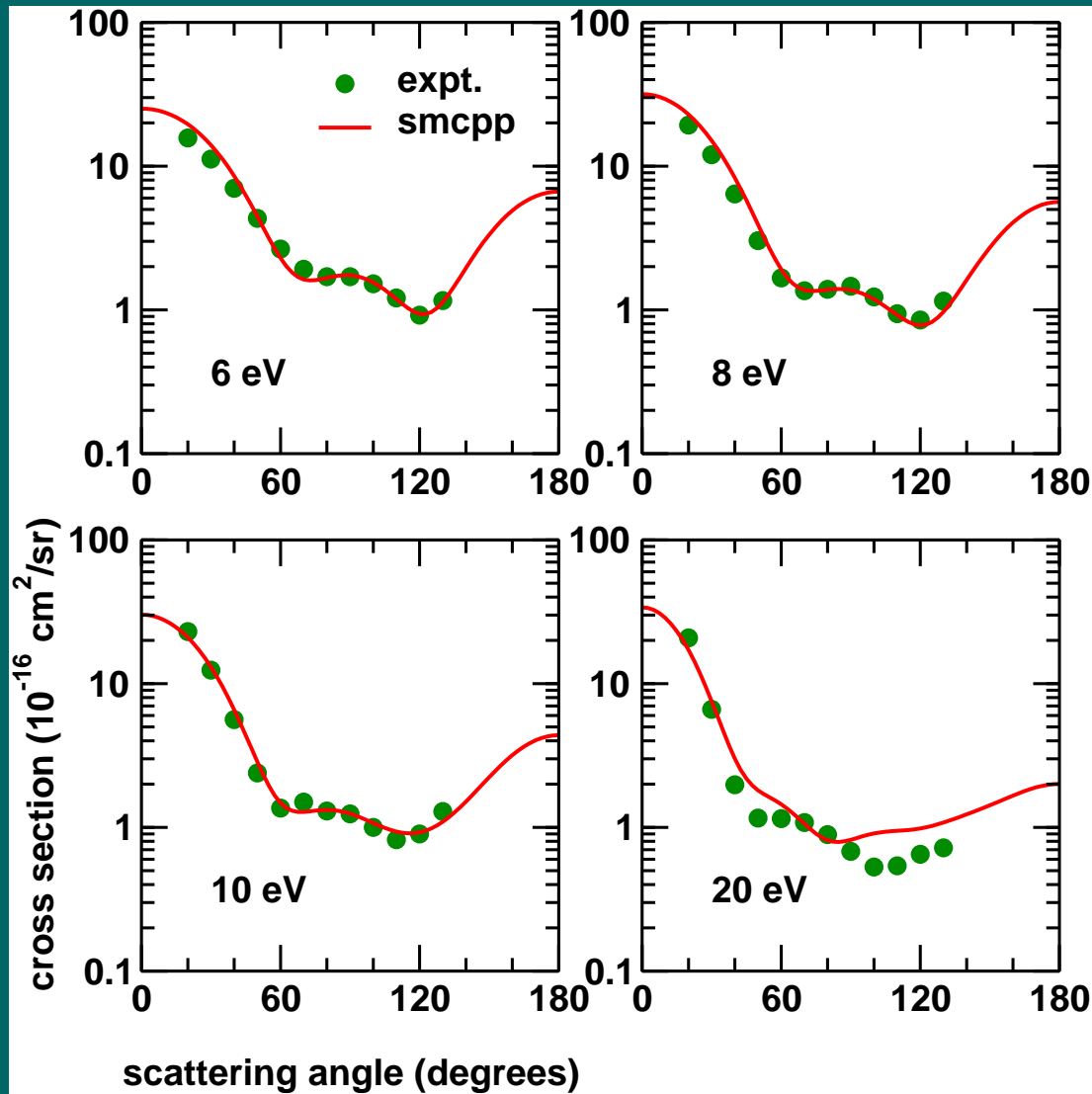
Seção de choque diferencial do CF_3Cl .

Aplicações: CF_3X ($X=Cl, Br, I$)



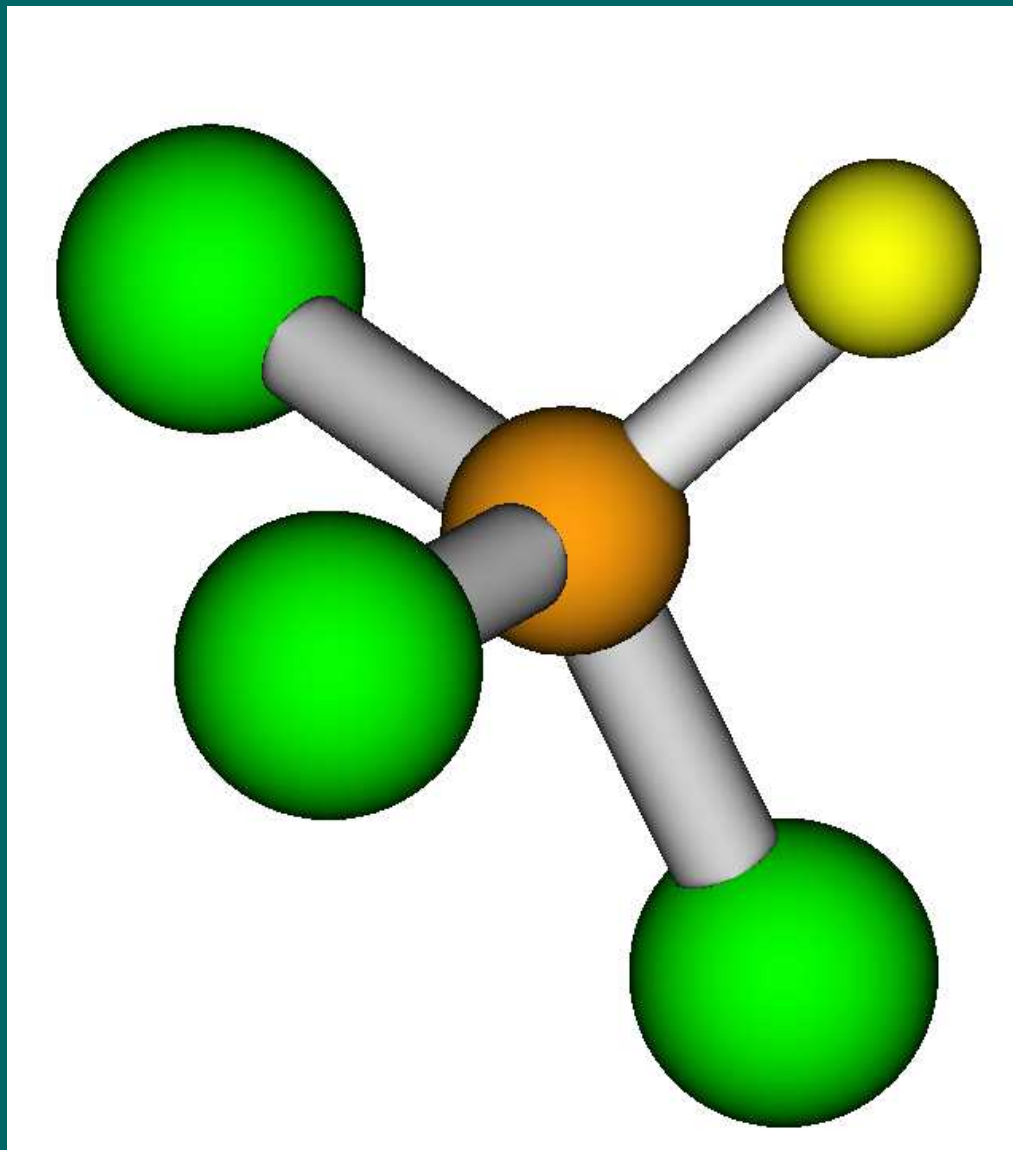
Seção de choque diferencial do CF_3Br .

Aplicações: CF_3X ($X=Cl, Br, I$)



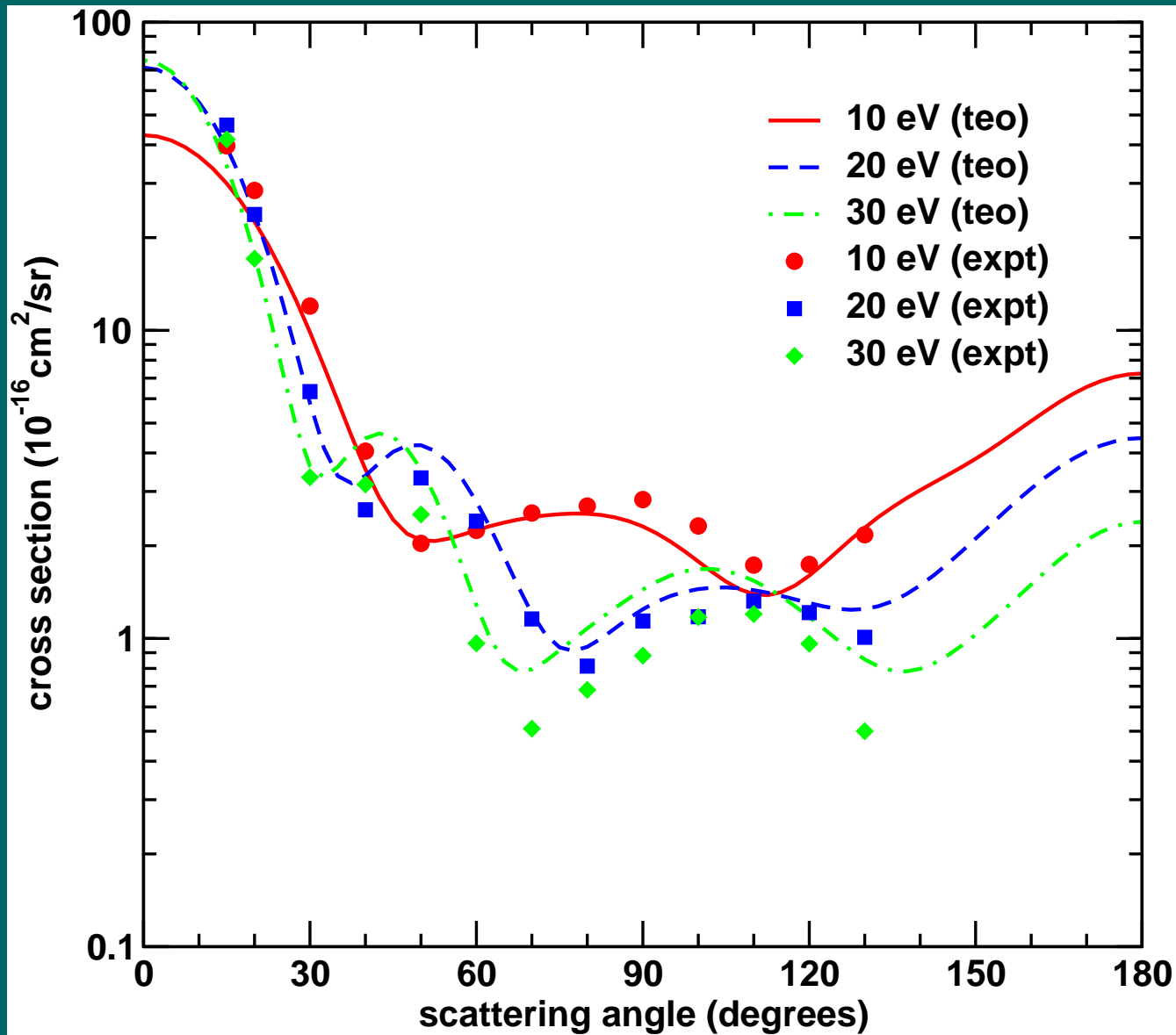
Seção de choque diferencial do CF_3I .

Aplicações: CFX_3 ($X=Cl, Br, I$)



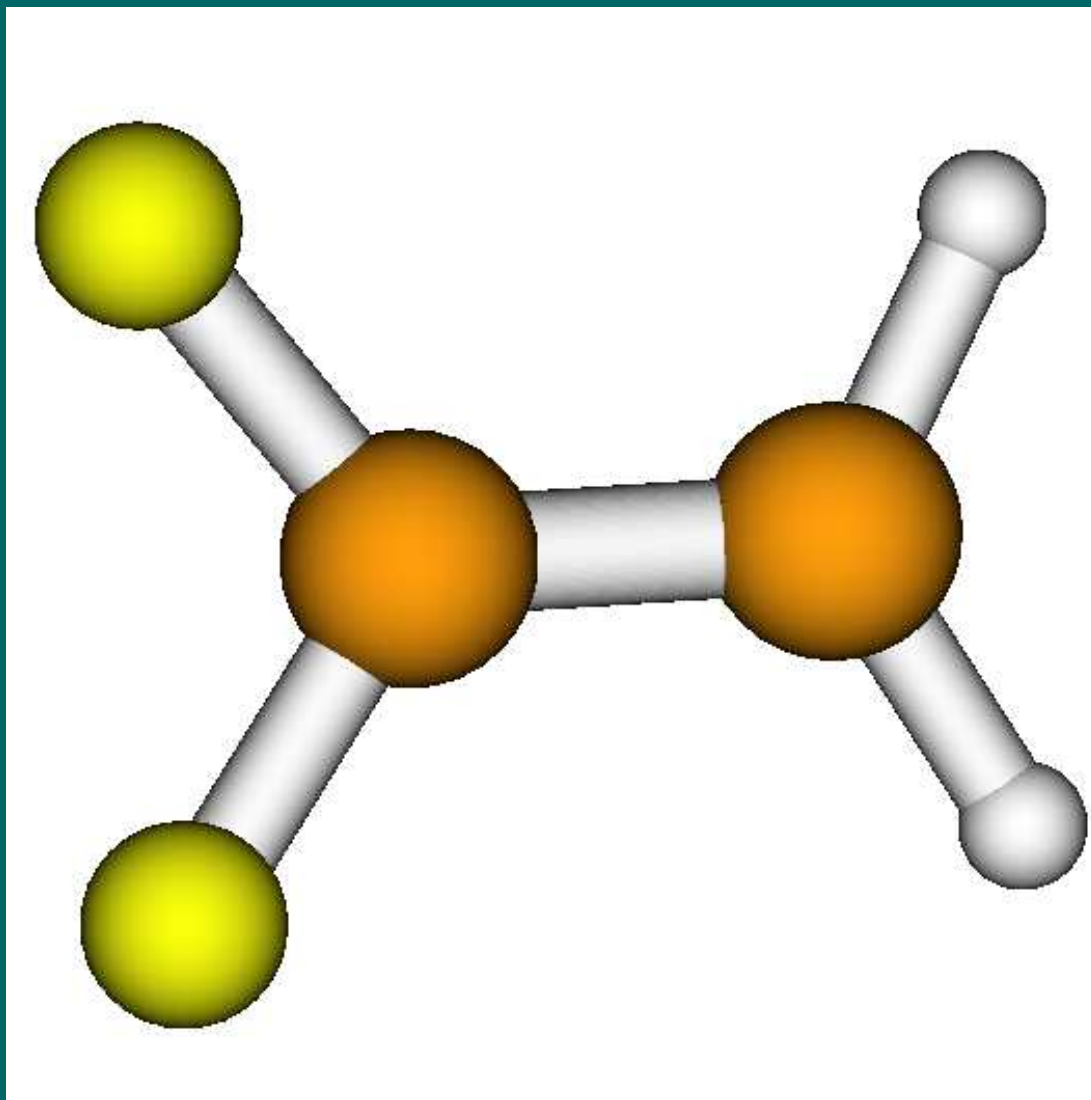
Estrutura do CFX_3 .

Aplicações: CFX_3 ($X=Cl, Br, I$)



Seção de choque diferencial do $CFCl_3$.

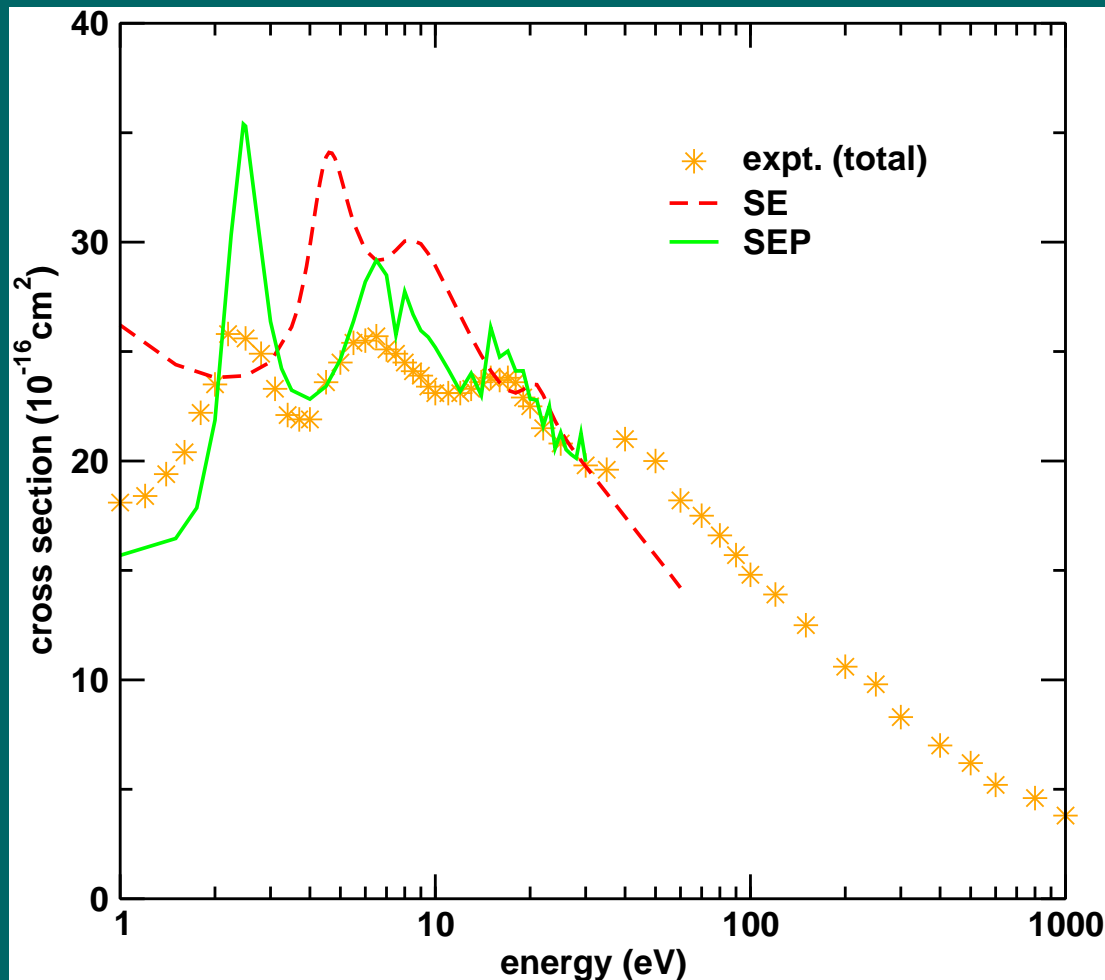
Aplicações: 1,1- $C_2H_2F_2$



Estrutura do 1,1- $C_2H_2F_2$.

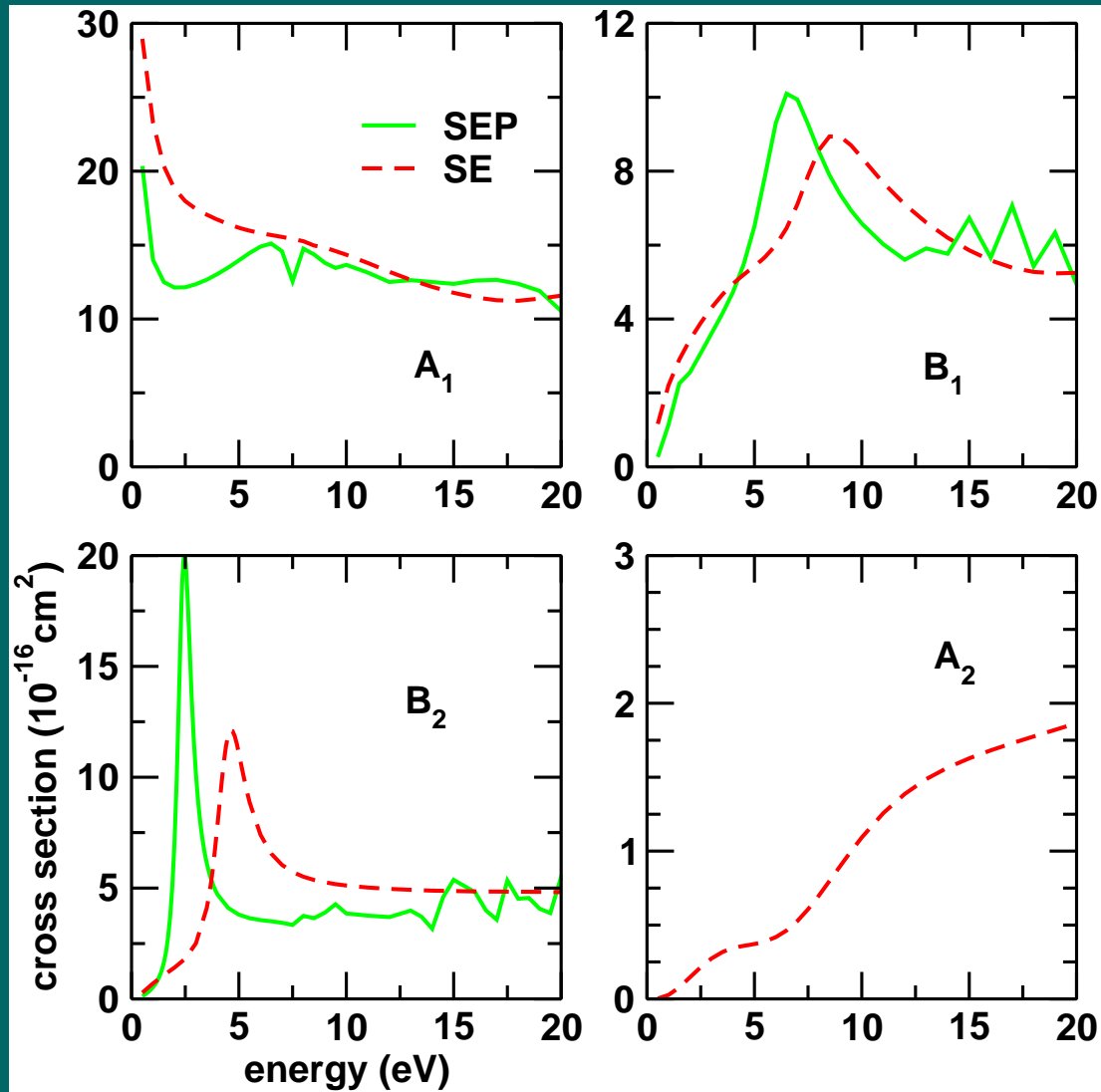
Aplicações: 1,1-C₂H₂F₂

C. Makochekanwa, H. Kato, M. Hoshino, M. H. F. Bettega, M. A. P. Lima, O. Sueoka, e H. Tanaka, JCP **126**, 164309 (2007).



Estrutura do 1,1-C₂H₂F₂.

Aplicações: 1,1-C₂H₂F₂

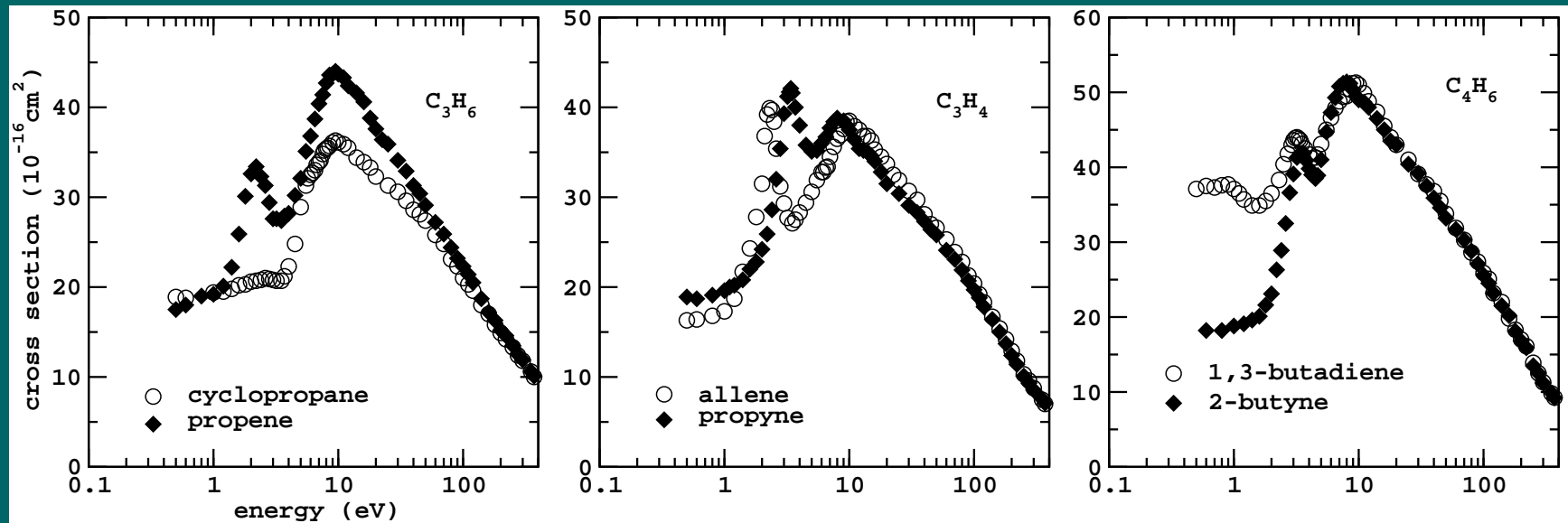


Estrutura do 1,1-C₂H₂F₂.

Motivação (efeito isômero)

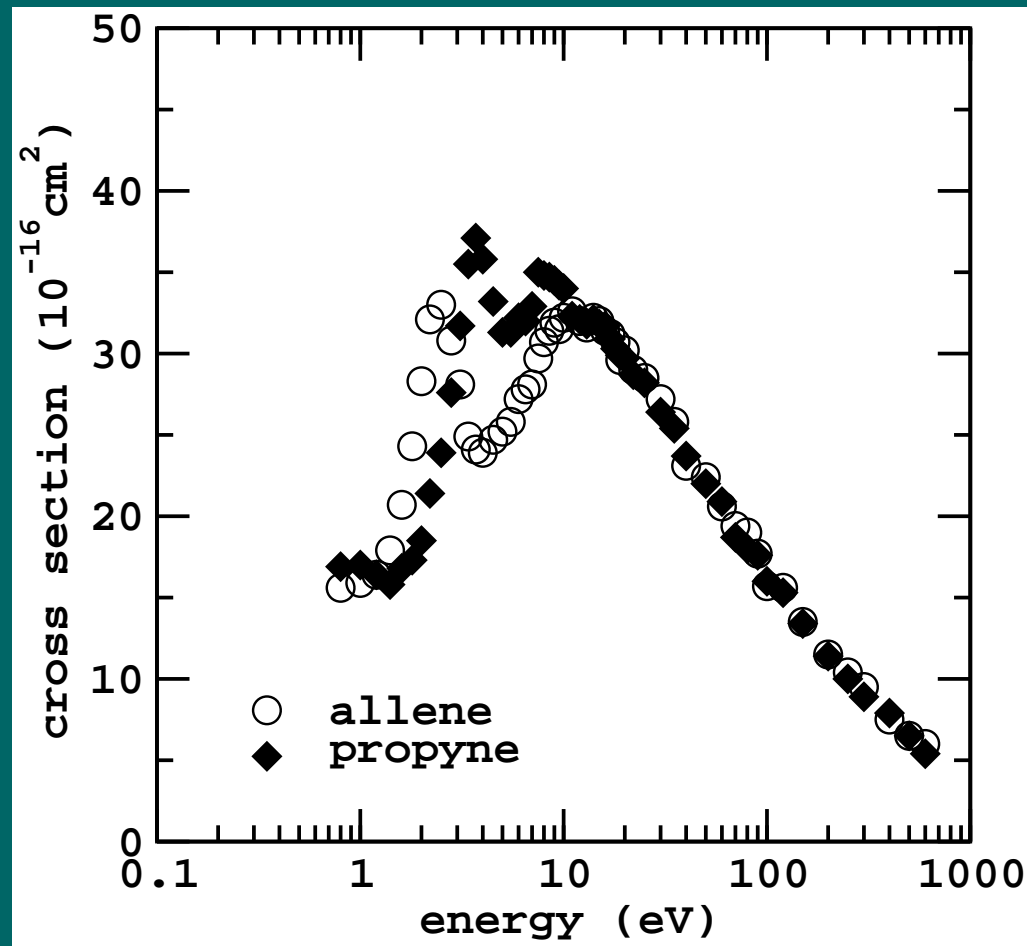
Trabalhos experimentais:

Seções de choque totais: C. Szmytkowski, S. Kwitnewski, JPB 35, 2612 (2002); JPB 35, 3781 (2002); JPB 36, 2129 (2003).



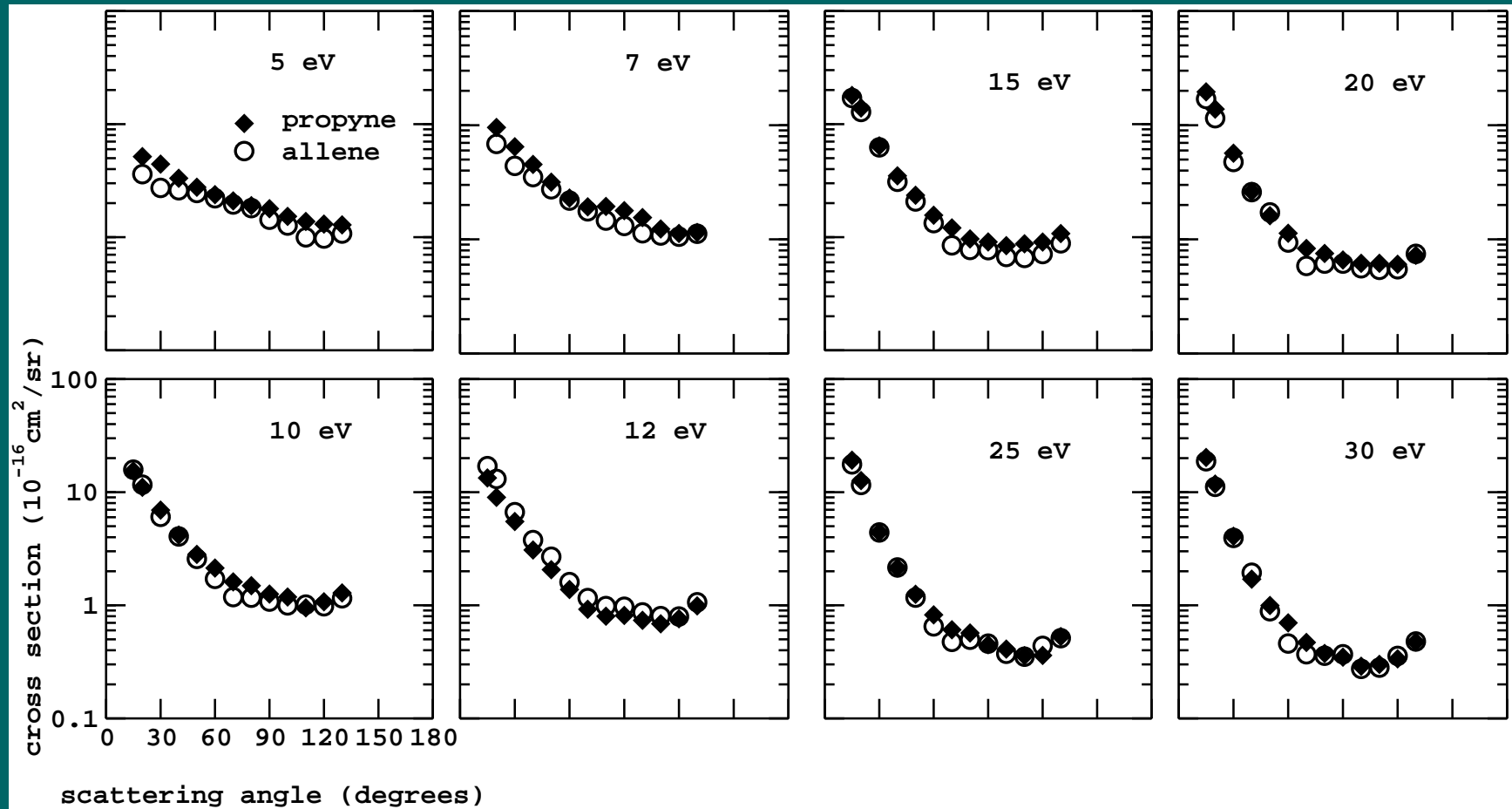
Motivação (efeito isômero)

Seções de choque totais: C. Makochekanwa, H. Kawate, O. Sueoka, M. Kimura, M. Kitajima, M. Hoshino and H. Tanaka, CPL **368**, 82 (2003).



Motivação (efeito isômero)

Seções de choque diferenciais: Y. Nakano, M. Hoshino, M. Kitajima, H. Tanaka, M. Kimura, PRA 66, 032714 (2002).



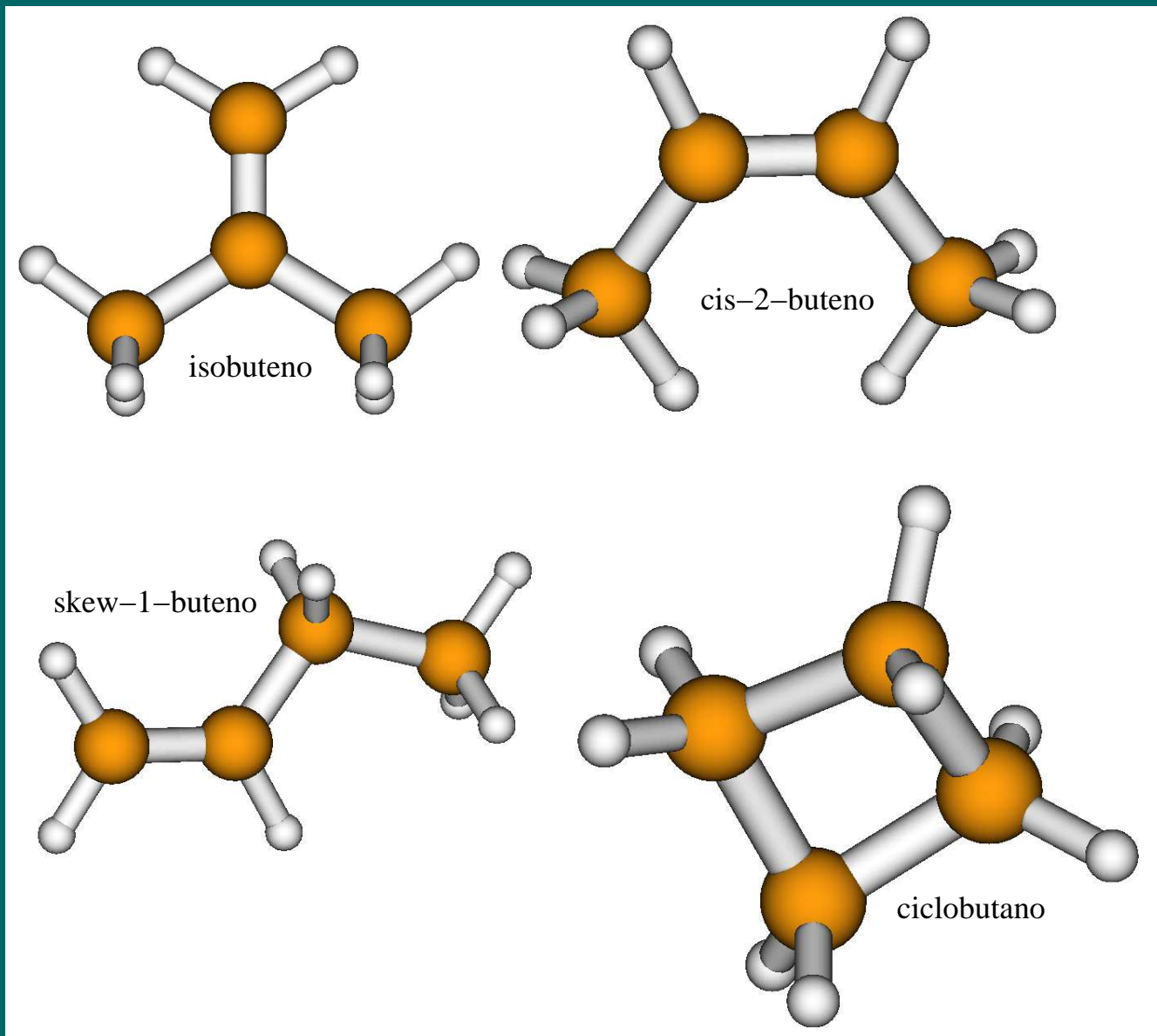
Efeito isômero

- Aplicações:

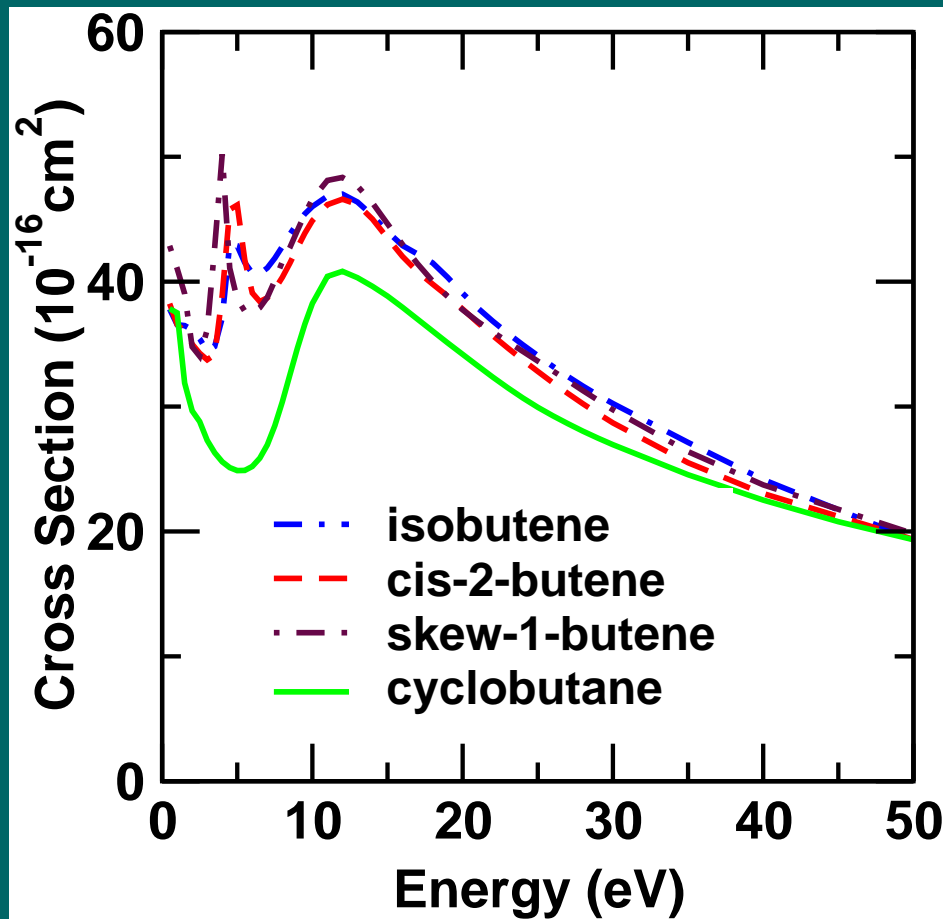


Modelo da sombra.

Aplicações: C_4H_8



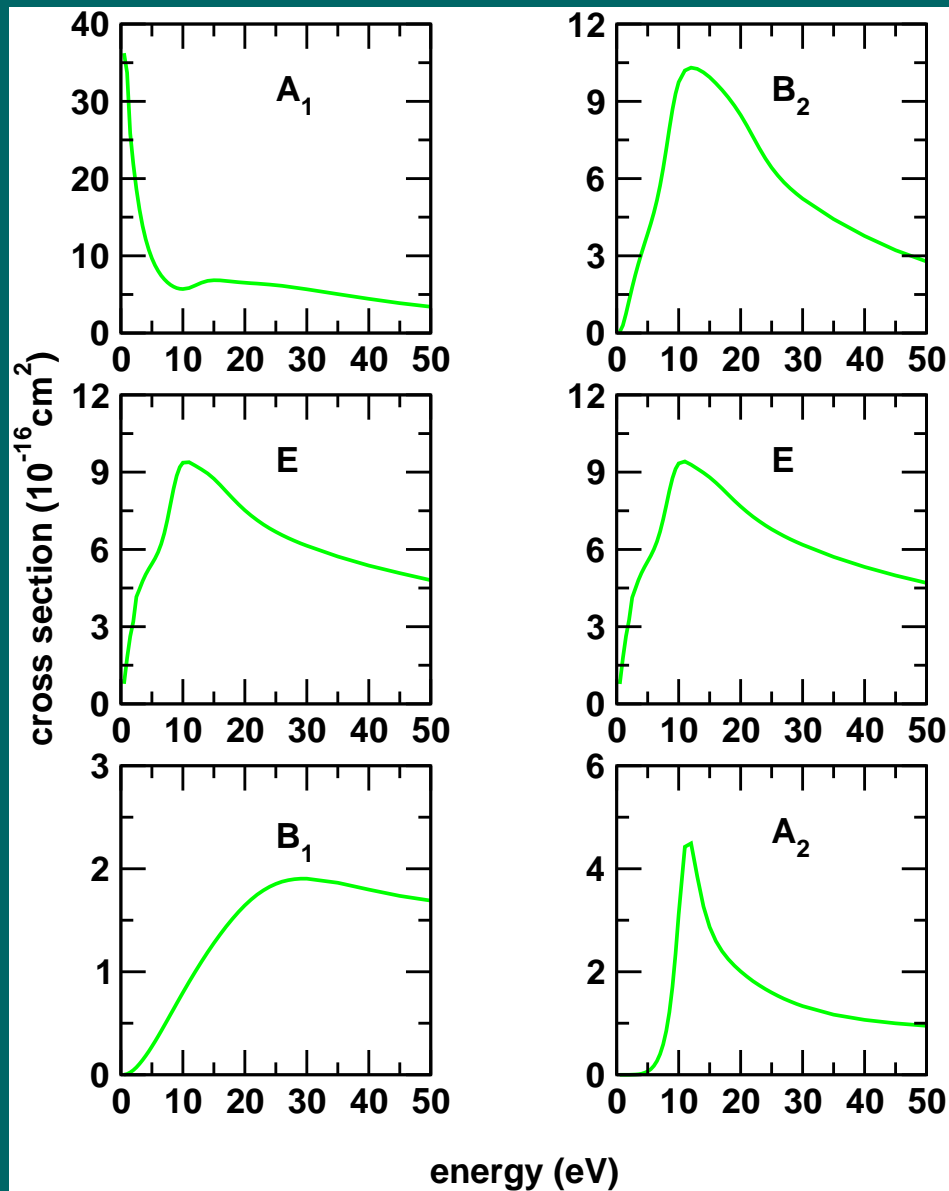
Estrutura dos isômeros de C_4H_8 .



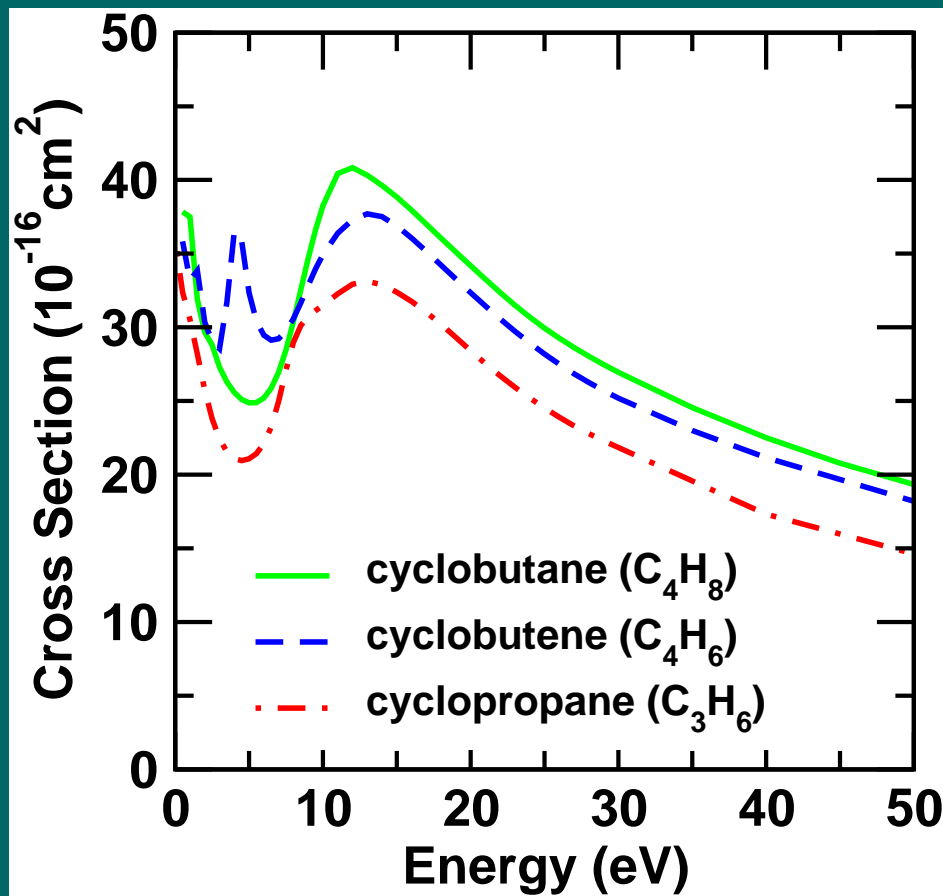
Seção de choque integral dos isômeros de C_4H_8 .

A. R. Lopes, M. H. F. Bettega, M. A. P. Lima, L. G. Ferreira, JPB **37**, 997 (2004) (IOP Select). M. H. F. Bettega, A. R. Lopes, M. A. P. Lima, e L. G. Ferreira, BJP **36**, 570 (2006).

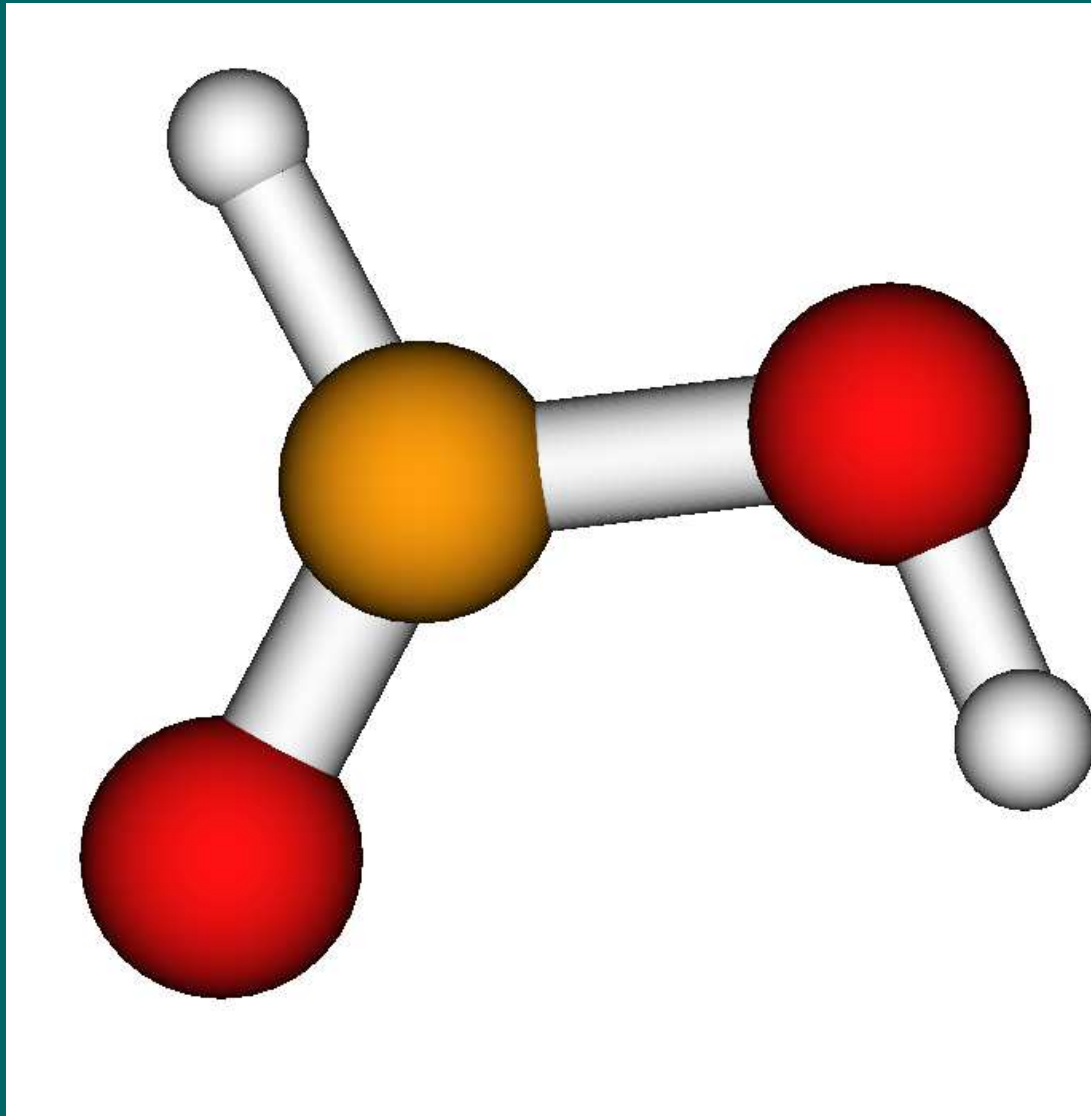
Aplicações: C_4H_8



Decomposição por simetria da seção de choque integral do $c\text{-}C_4H_8$.

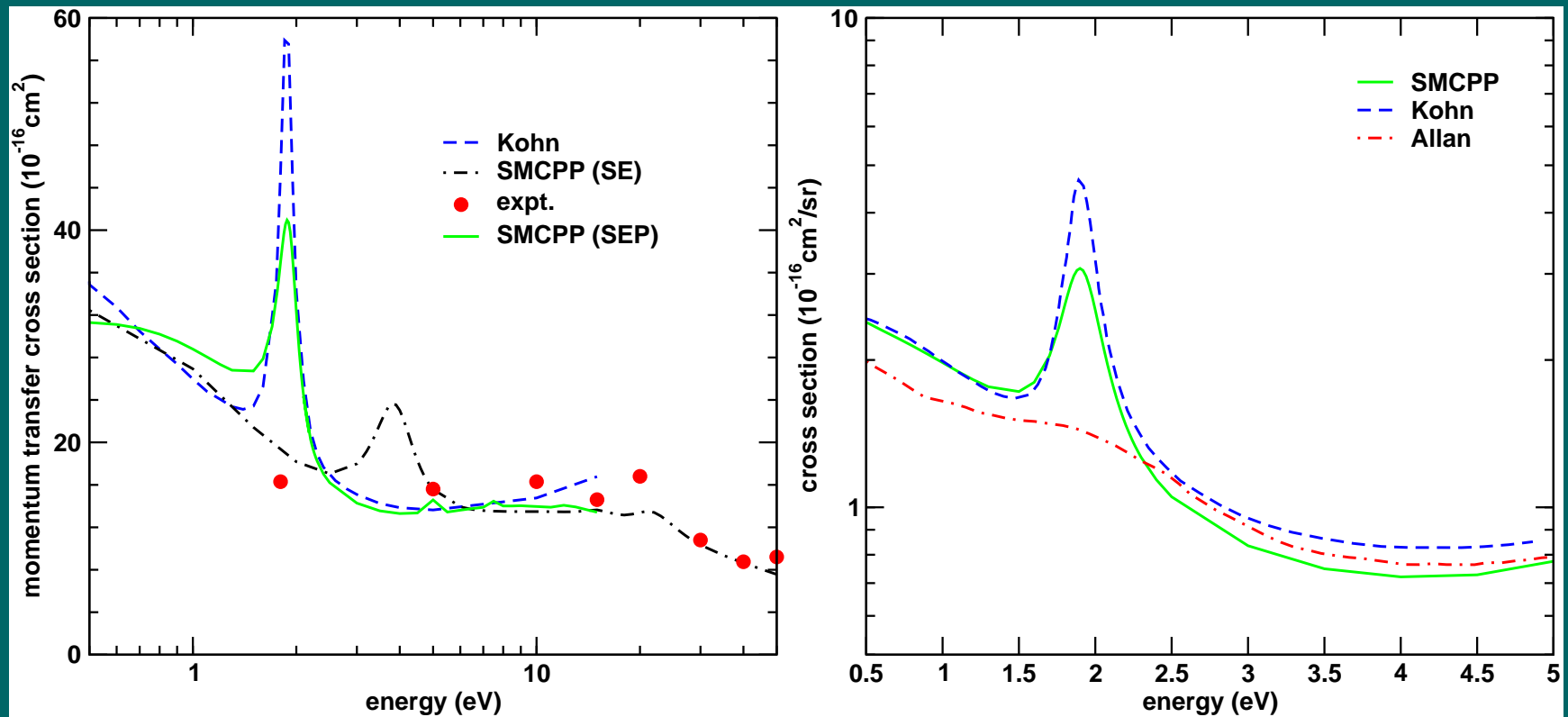


Comparação das seções de choque integrais do C_3H_6 , C_4H_6 e C_4H_8 (todos com cadeia fechada).



Estrutura do HCOOH (ácido fórmico).

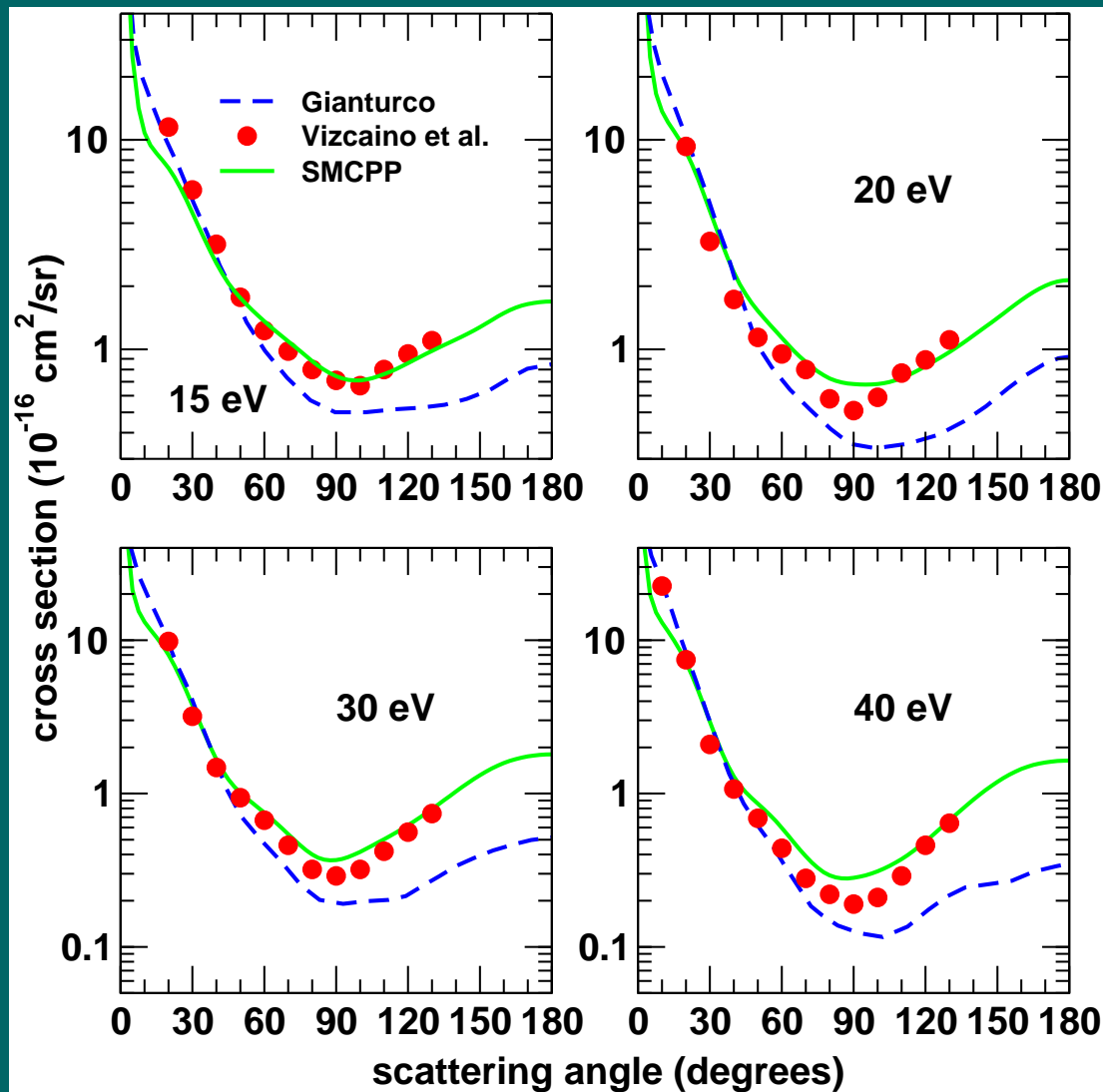
Aplicações: HCOOH



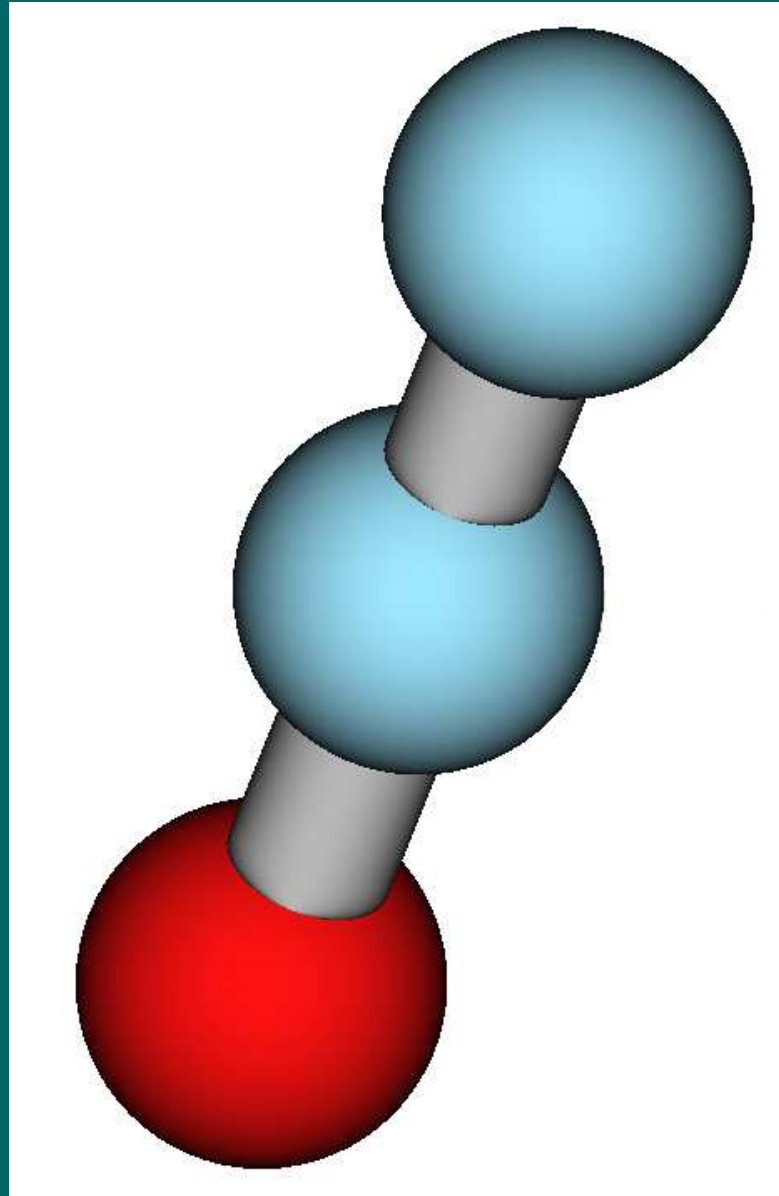
HCOOH (ácido fórmico).

M. H. F. Bettega, Phys. Rev. A **74**, 054701 (2006).

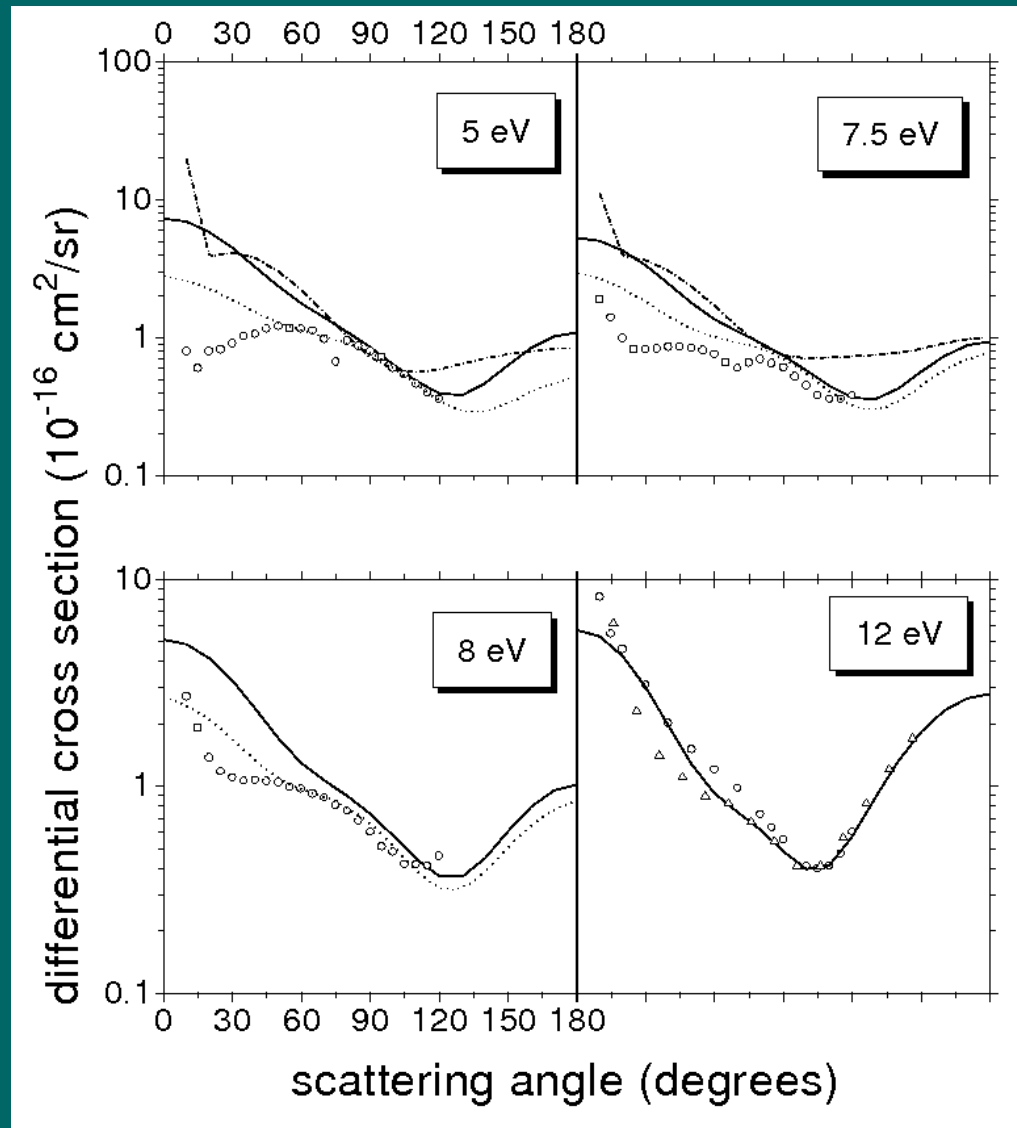
Aplicações: HCOOH



HCOOH (ácido fórmico).



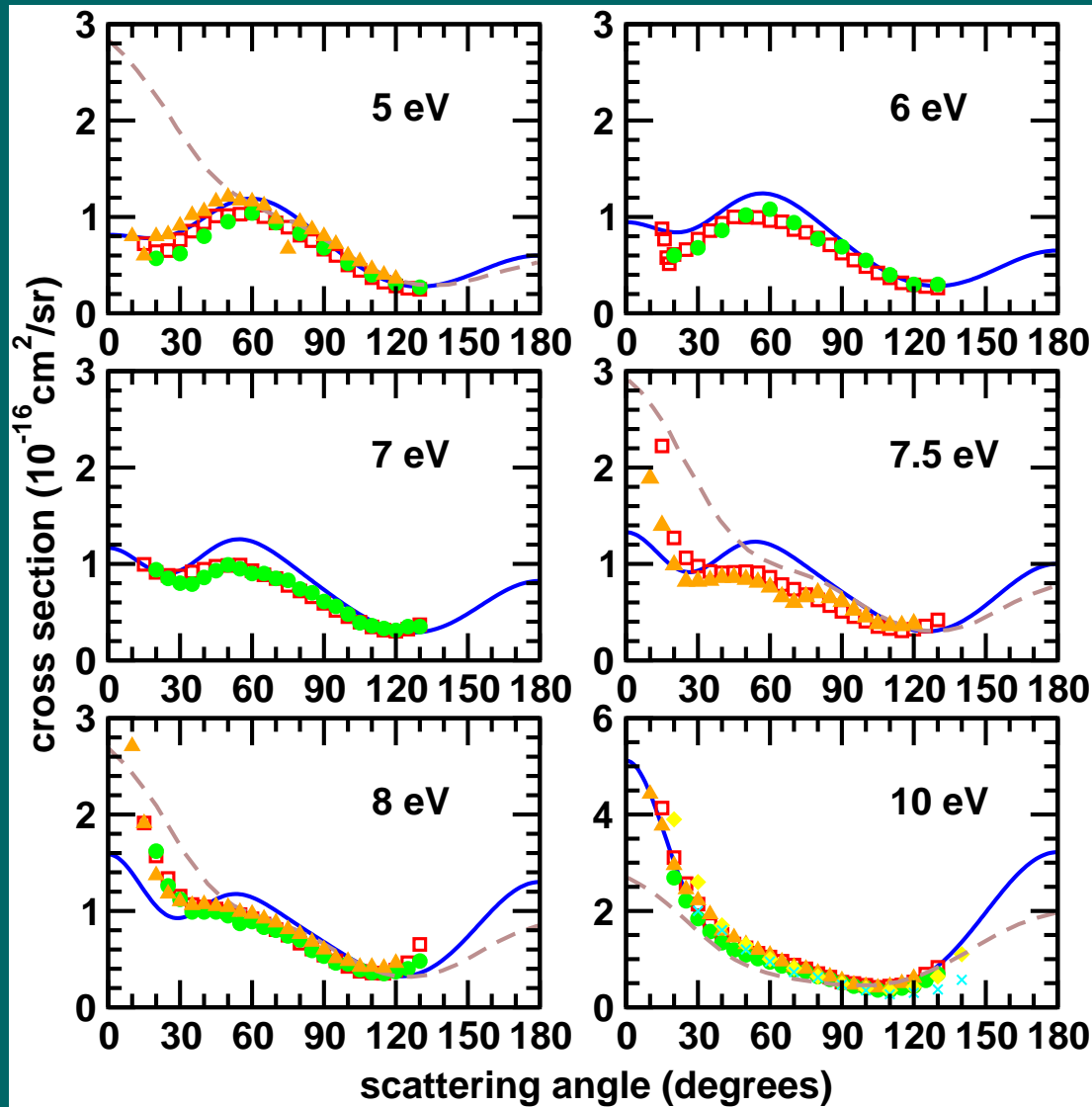
Estrutura do N₂O.



Seção de choque diferencial para N_2O .

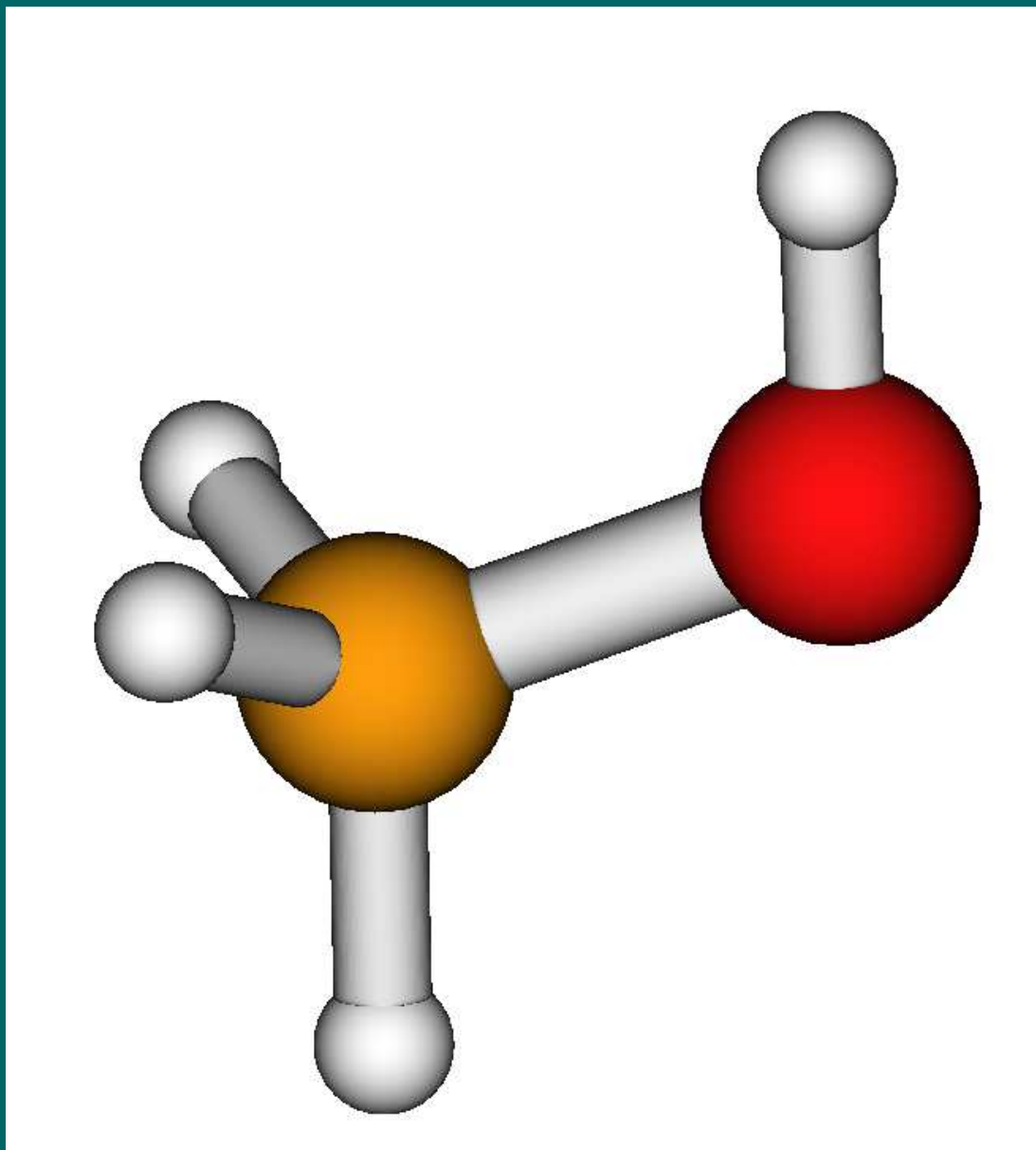
S. M. S. da Costa e M. H. F. Bettega, EPJD 3, 67 (1998) .

Aplicações: N_2O



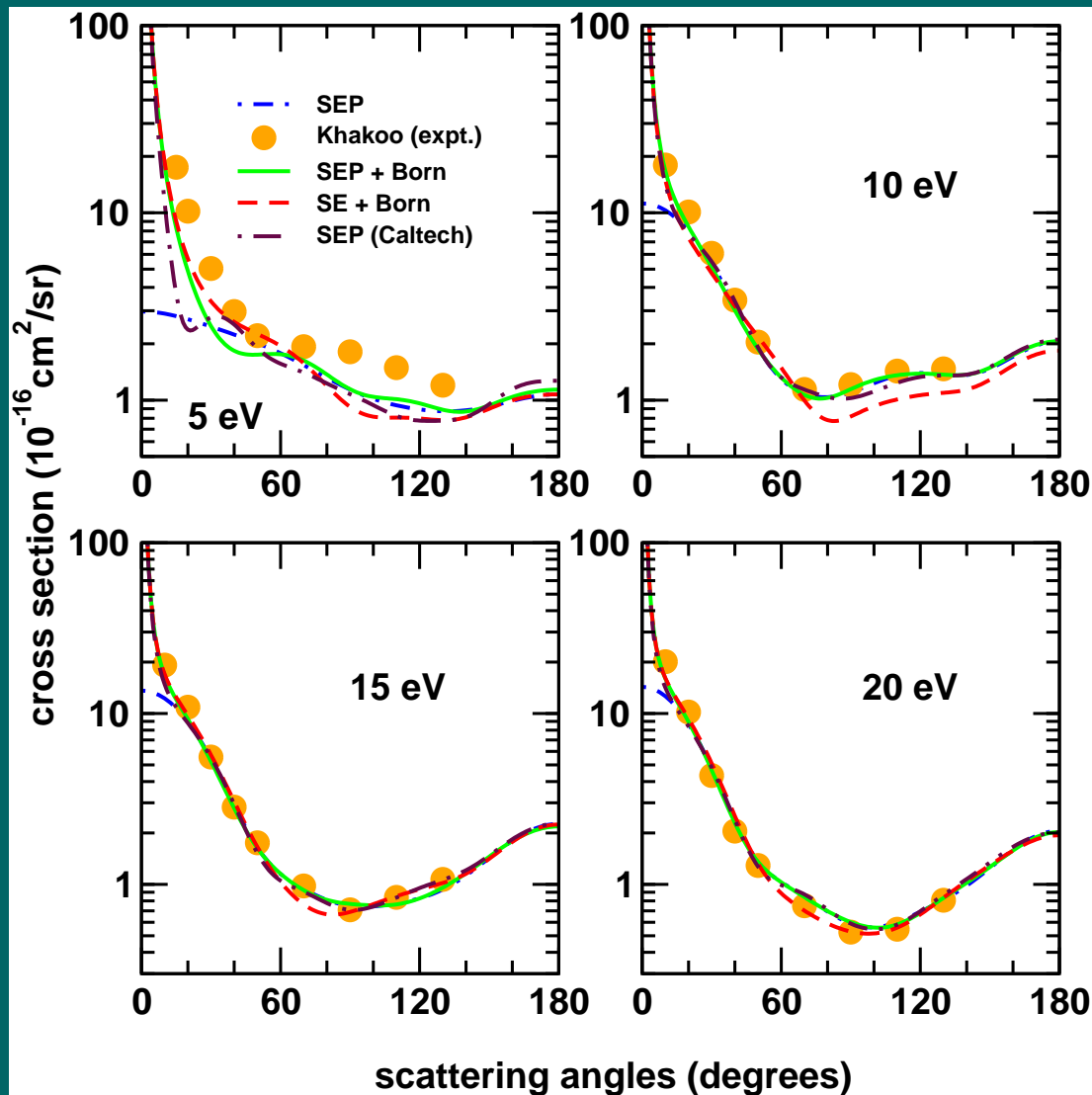
Seção de choque diferencial para N_2O .

M. H. F. Bettega, C. Winstead, e V. McKoy, PRA 74, 022711 (2006).



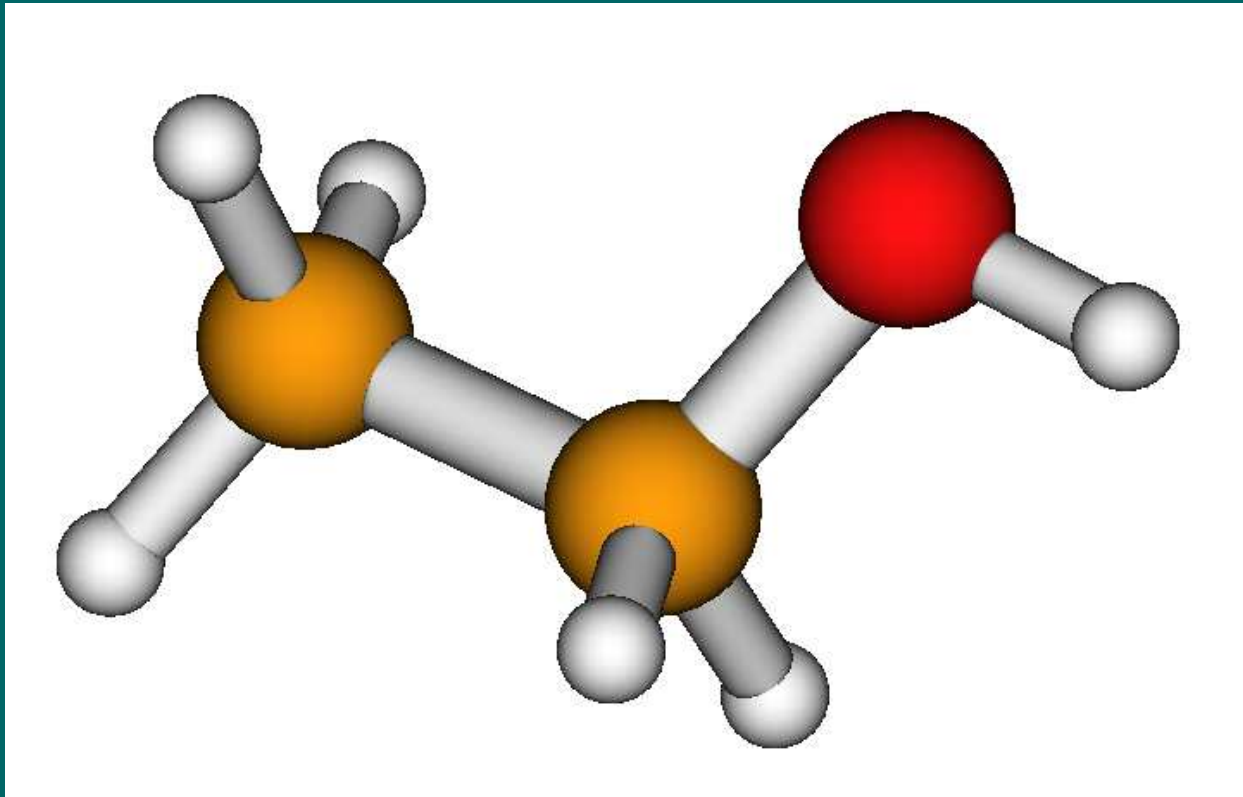
CH₃OH (metanol).

Aplicações: CH_3OH



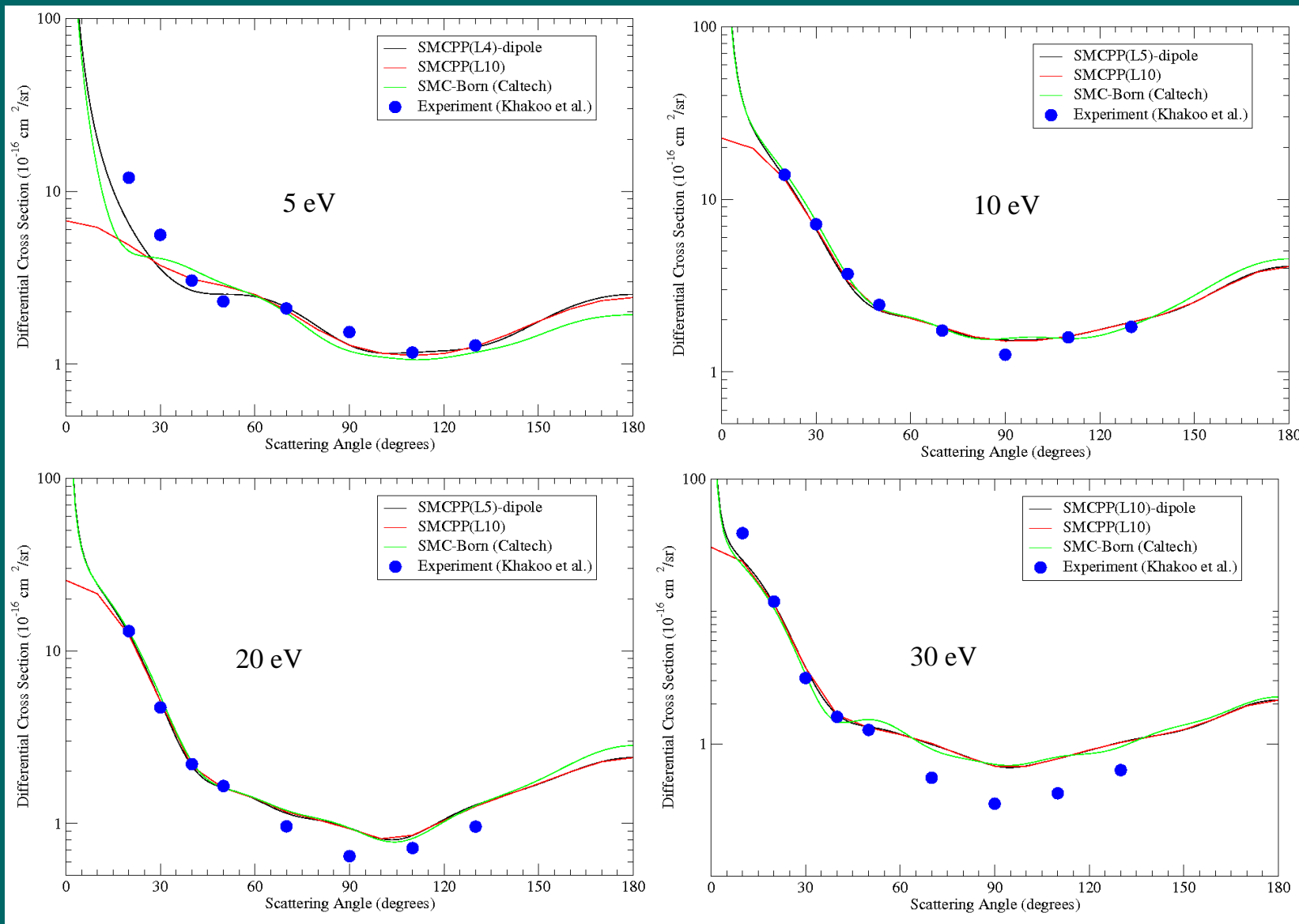
CH_3OH (metanol).

Aplicações: C_2H_5OH

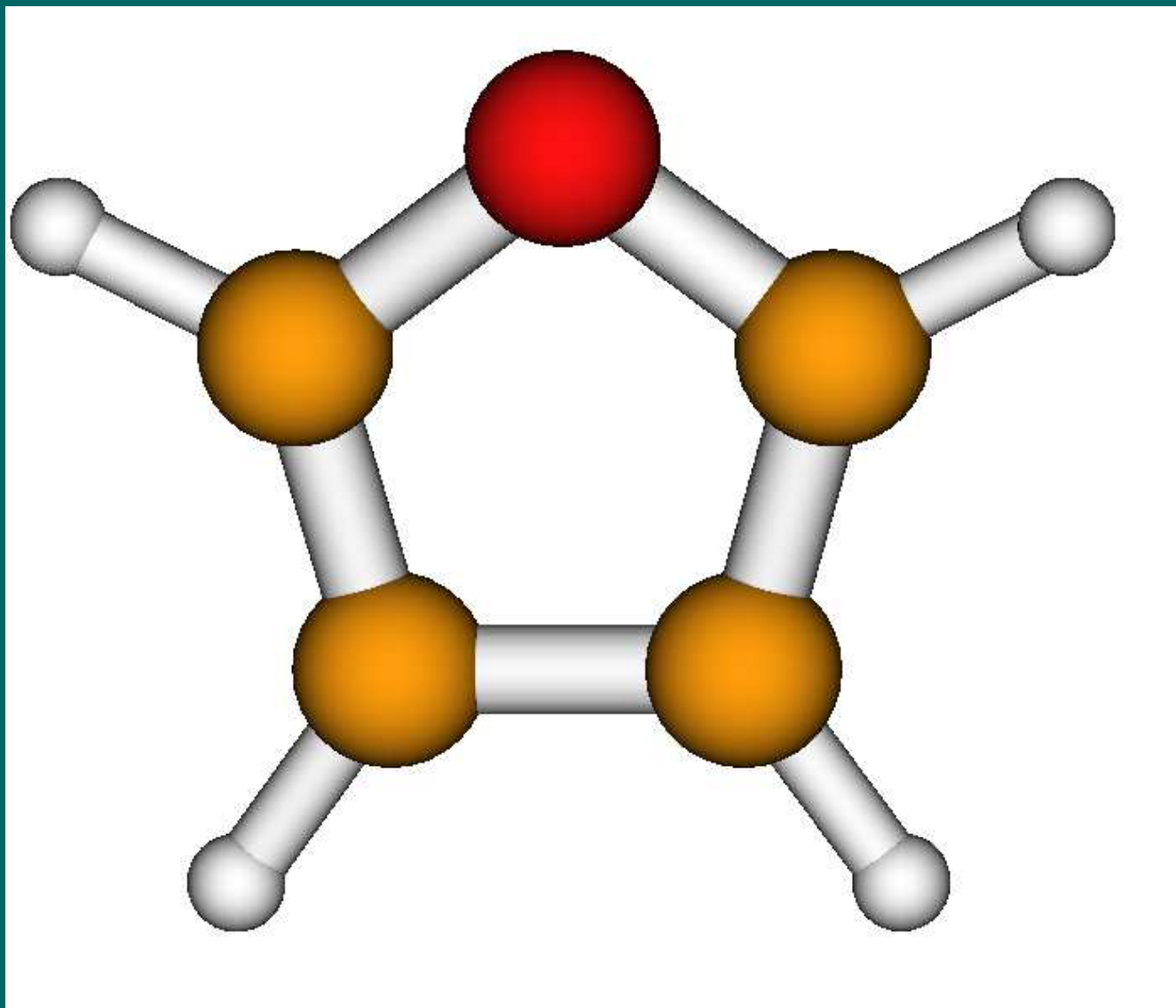


C_2H_5OH (etanol).

Aplicações: C_2H_5OH



Seção de choque diferencial para o C_2H_5OH (etanol).

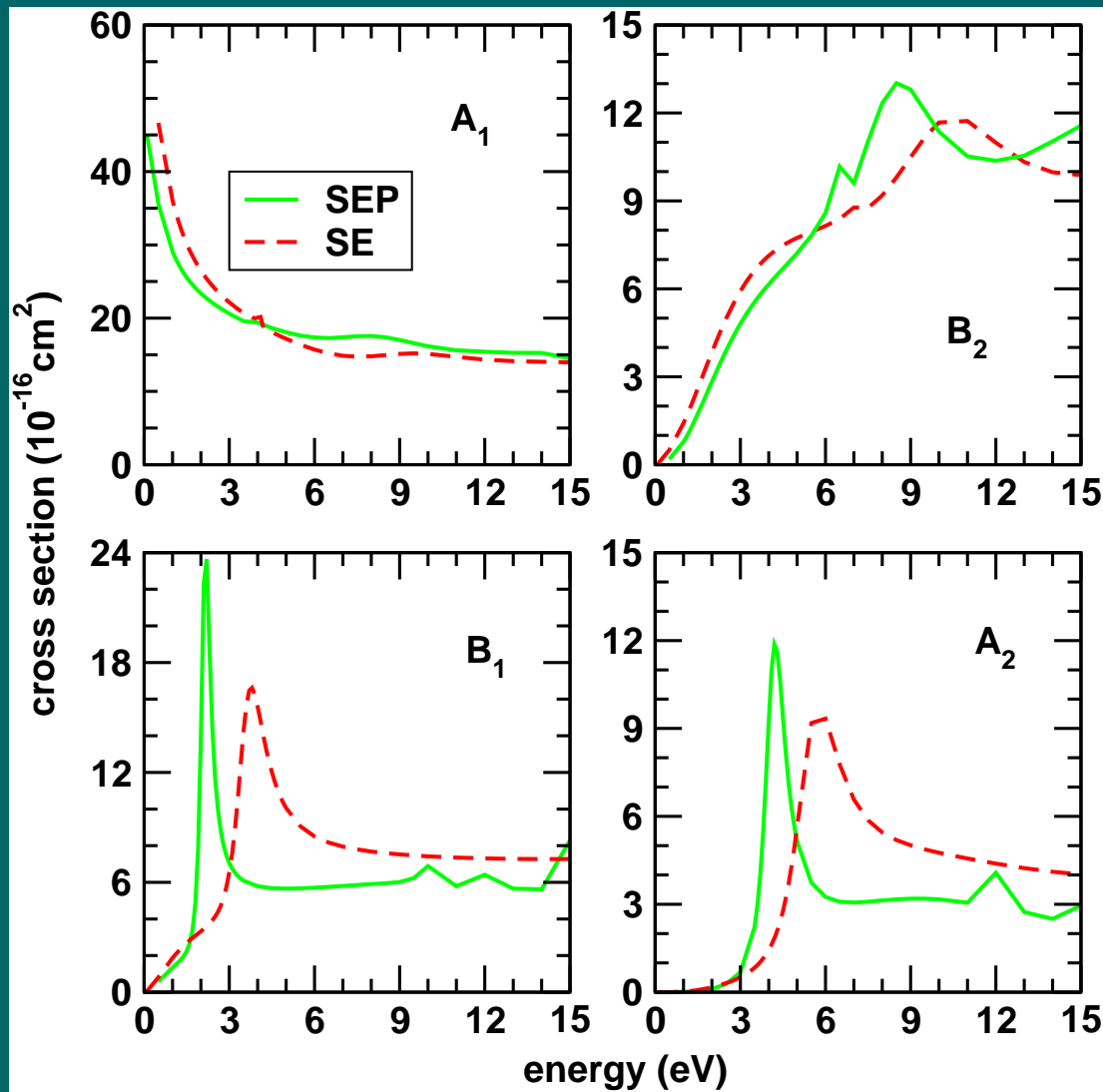


Estrutura do C₄H₄O (furano).

Aplicações: C_4H_4O

- Lembra o C_4H_8O (tetrahydrofurano), que é um pedaço do DNA.
- O primeiro estado tripleto excitado abre entre 3 e 4 eV.
- Modelli and Burrow identificaram a existência de ressonâncias de forma nas simetrias B_1 (1.73 eV) e A_2 (3.15 eV).
A. Modelli and P. W. Burrow, JPCA **108**, 5721 (2004).
- Estudo experimental sobre DEA do furano.
P. Sulzer, S. Ptasinska, F. Zappa, B. Mielewska, A. R. Milosavljevic, P. Scheier, T. D. Märk, I. Bald, S. Gohlke, M. A. Huels, and E. Illenberger, JCP **125**, 044304 (2006)
- Estados excitados:
 ${}^3B_2 \rightarrow$ nosso cálculo: 3.7 eV, CIS: 3.3 eV, expt. 3.5 eV.

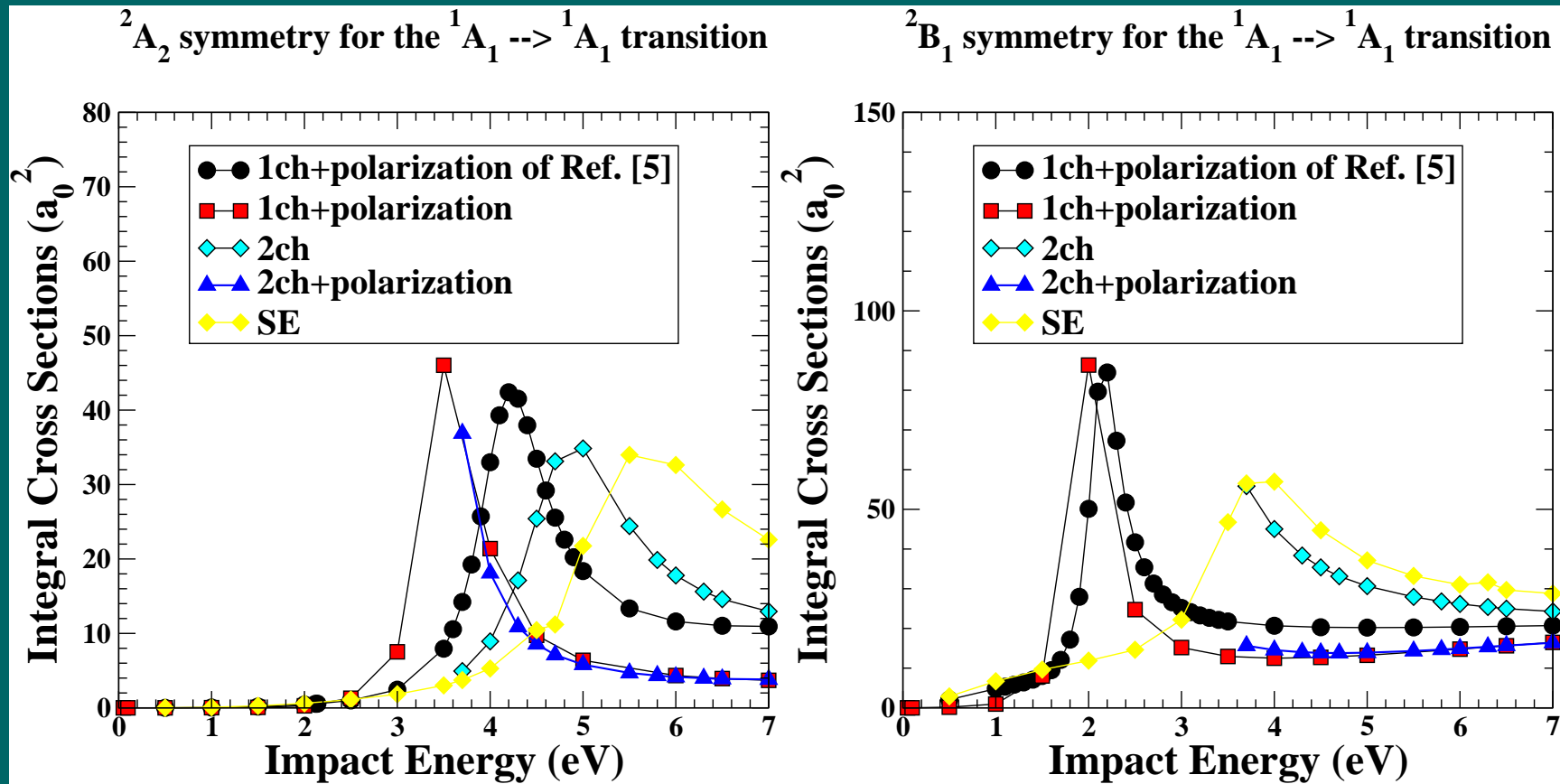
Aplicações: C_4H_4O



C_4H_4O (furano).

M. H. F. Bettega e M. A. P. Lima, JCP 126, 194317 (2007).

Aplicações: C_4H_4O

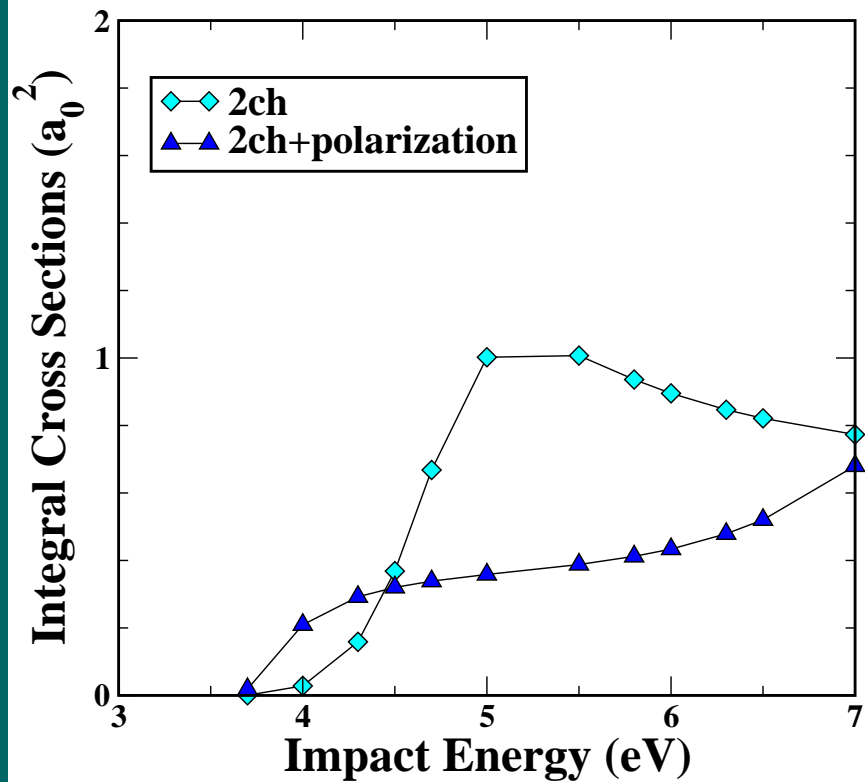


C_4H_4O (furano).

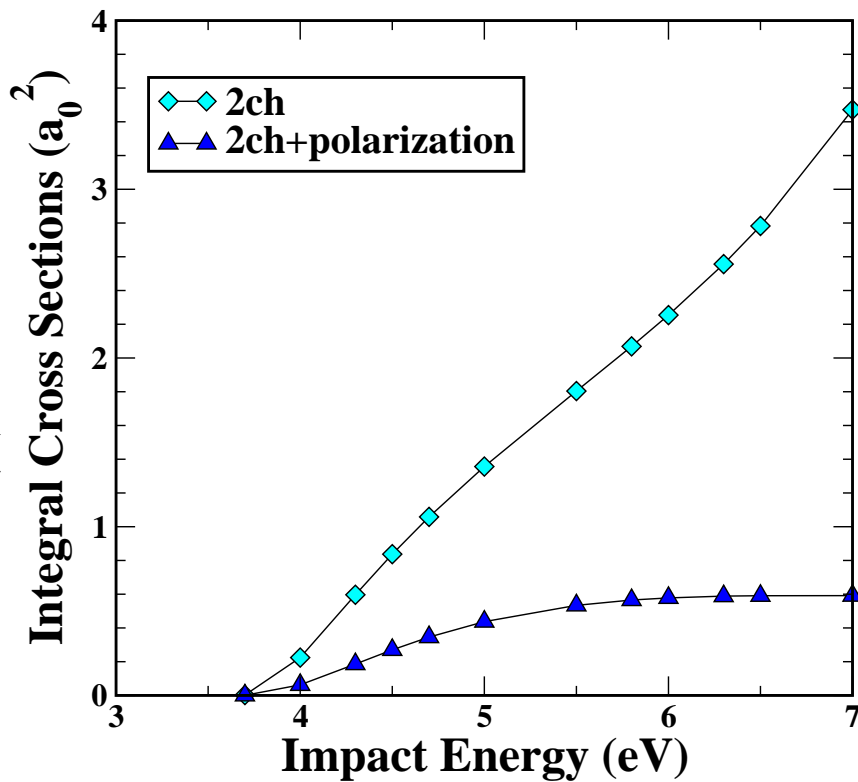
R. F. da Costa, M. H. F. Bettega e M. A. P. Lima, submetido ao PRA (2007).

Aplicações: C_4H_4O

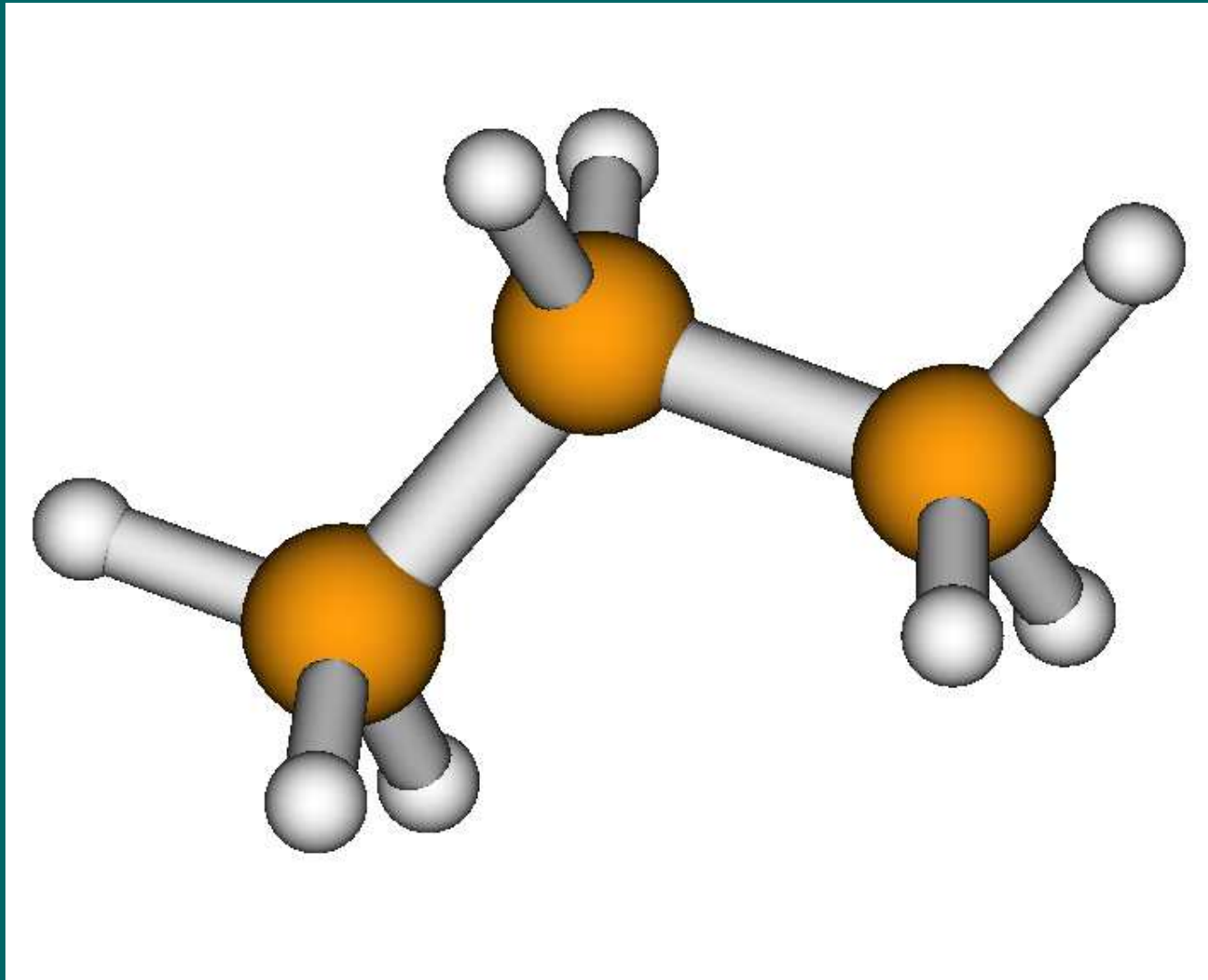
2A_2 symmetry for the $^1A_1 \rightarrow ^3B_2$ transition



2B_1 symmetry for the $^1A_1 \rightarrow ^3B_2$ transition

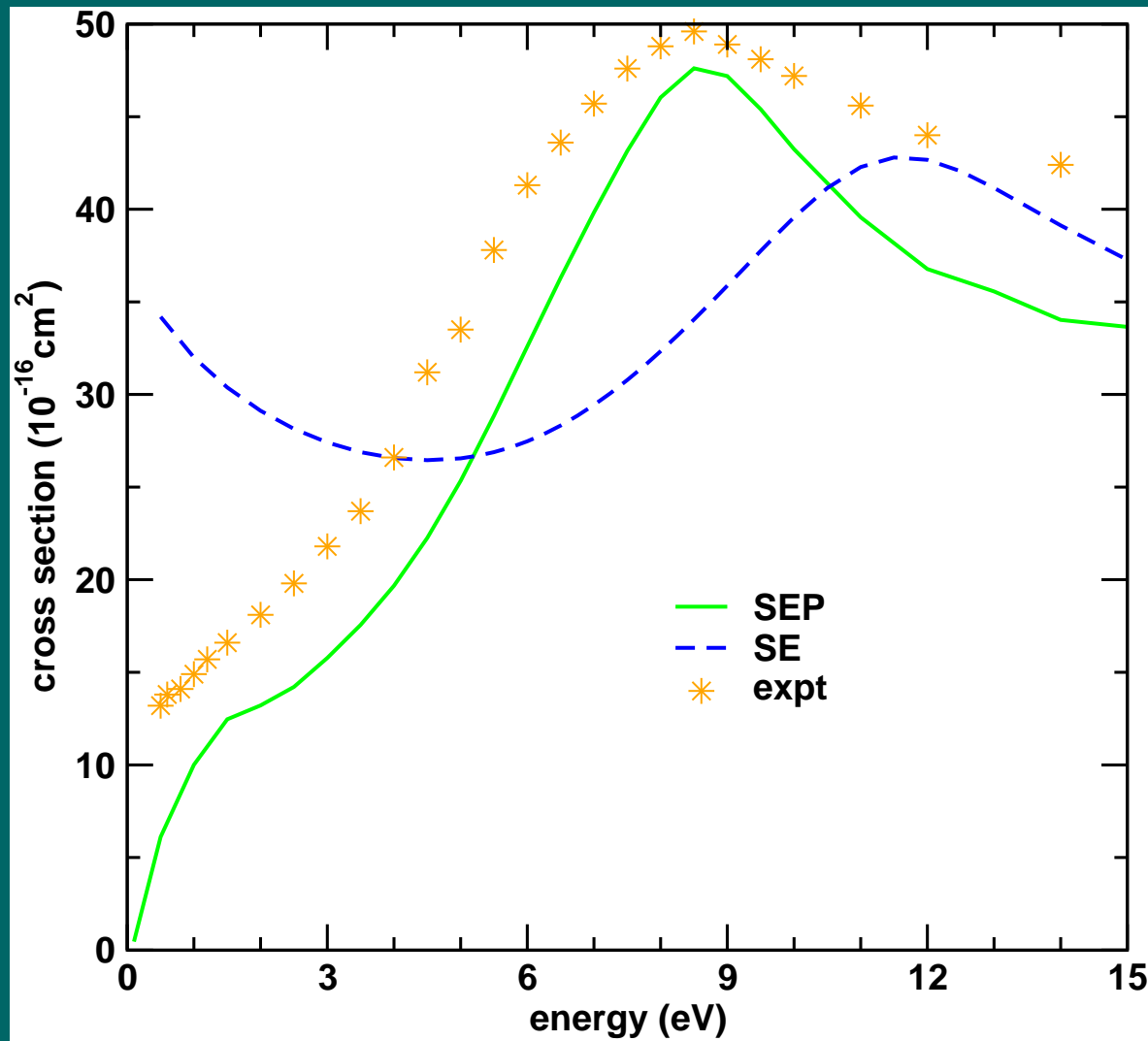


C_4H_4O (furano).



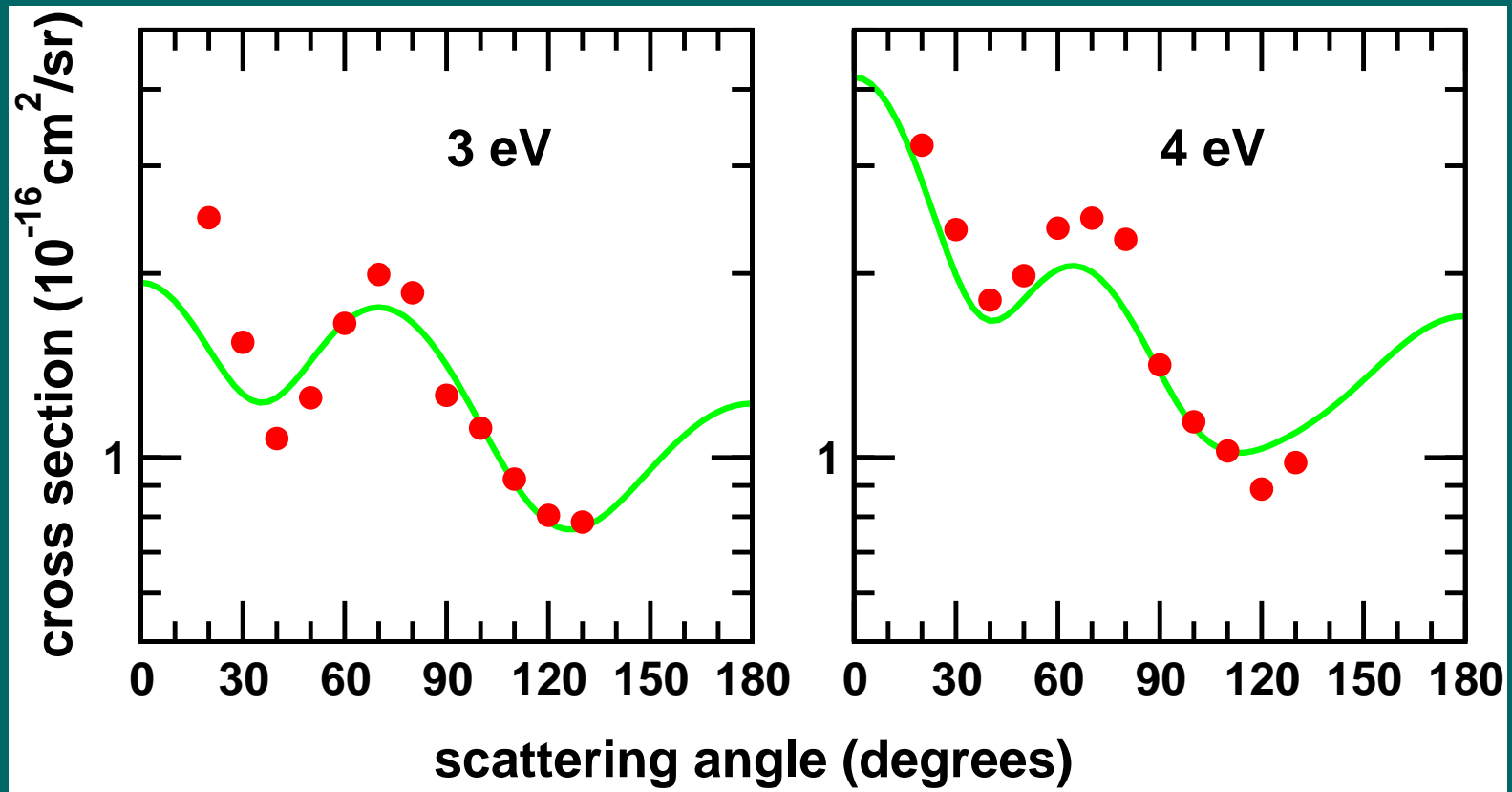
Estrutura do C_3H_8 (propano).

Aplicações: C_3H_8

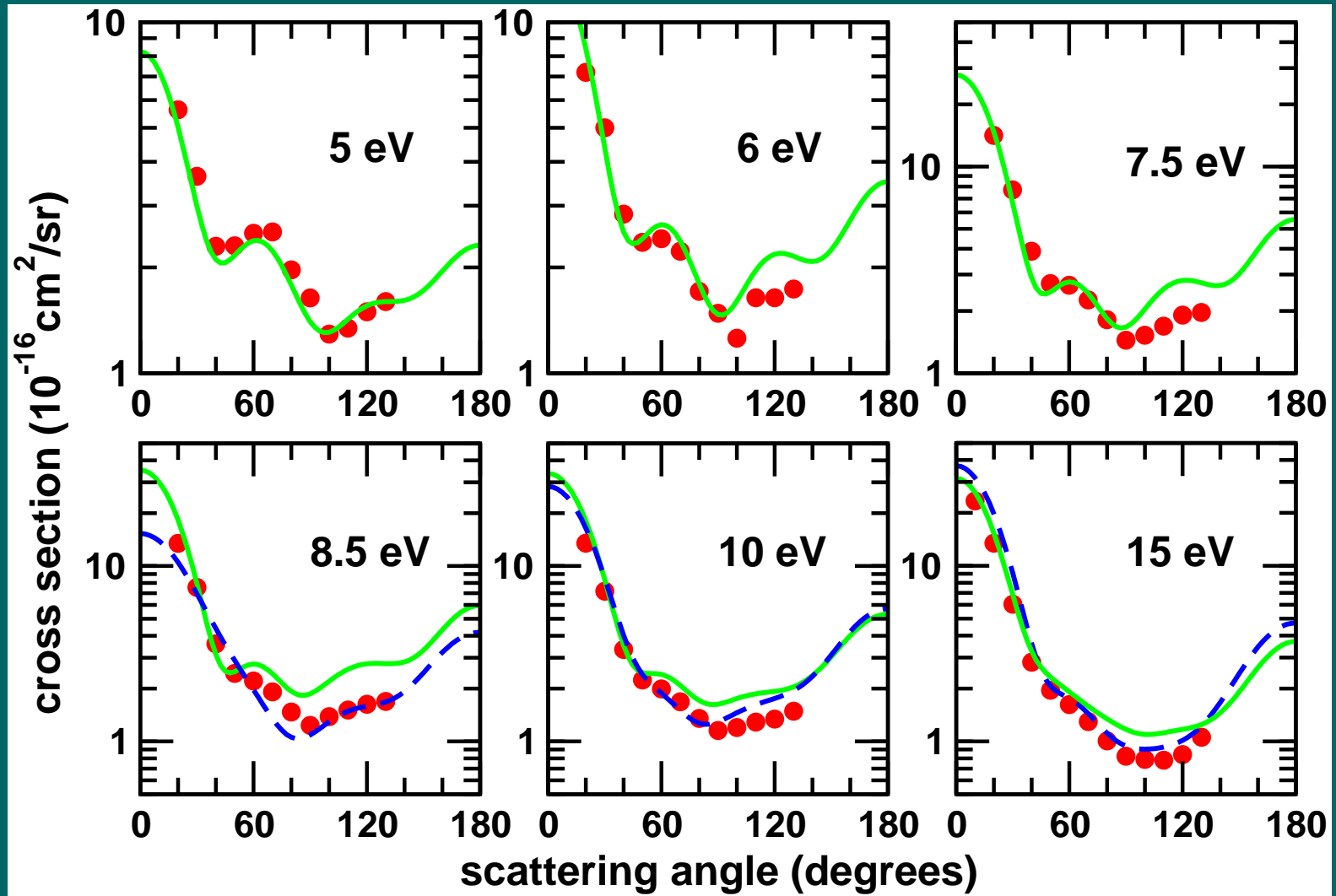


Seção de choque integral do C_3H_8 (propano).

M. H. F. Bettega, R. F. da Costa e M. A. P. Lima, em preparação.



Seção de choque diferencial do C_3H_8 (propano).



Seção de choque diferencial do C_3H_8 (propano).

Mínimo de Ramsauer-Townsend

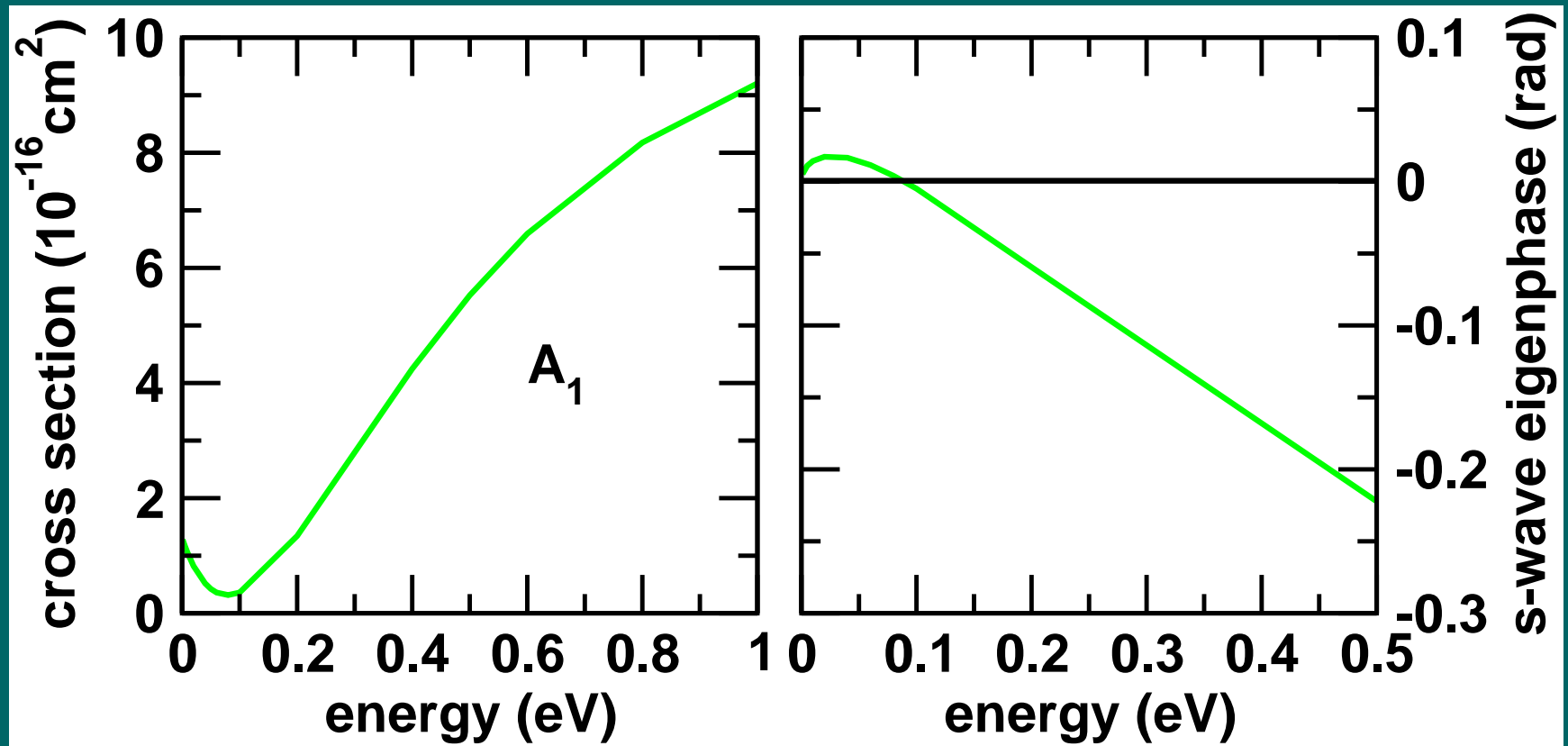
- Aprendemos no espalhamento por um potencial que:

$$\sigma(k) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sigma_{\ell}(k); \quad \sigma_{\ell}(k) = \frac{4\pi}{k^2} (2\ell + 1) \sin^2 \delta_{\ell}(k)$$

- V atrativo: $\delta_{\ell} > 0$
- V repulsivo: $\delta_{\ell} < 0$
- Para baixas energias ($k \rightarrow 0$) o potencial pode ser atrativo o suficiente de tal forma que:

$$\delta_0(k) \text{ passa por } \pi; \quad \delta_{\ell \neq 0} \approx 0$$

- No nosso caso, o potencial é: $V = V_{\text{estático}} + V_{\text{troca}} + V_{\text{polarização}}$
- Quando δ_0 passa por 0, mudando de sinal, V também passa por zero. Neste caso não há espalhamento ("Ramsauer-Townsend minimum").



Mínimo de Ramsauer-Townsend no C_3H_8 (propano).

Agradecimentos

- Aos organizadores, em especial à Profa. Maria Cristina Andreoli Lopes.
- Prof. Carlos M. de Carvalho pelo suporte computacional no DFis-UFPR.
- Apoio financeiro e computacional

