

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LUIZ VITORINO DOS SANTOS DALAGNOL

ESTUDO DAS RESSONÂNCIAS DE FORMA NO ESPALHAMENTO
ELÁSTICO DE ELÉTRONS POR ALQUINOS [n -C₄H₆ ($n = 1, 2$)] E
HALOBENZENOS [1,4-C₆H₄X₂ (X = F, Cl)]

CURITIBA
2021

LUIZ VITORINO DOS SANTOS DALAGNOL

ESTUDO DAS RESSONÂNCIAS DE FORMA NO ESPALHAMENTO
ELÁSTICO DE ELÉTRONS POR ALQUINOS [n -C₄H₆ ($n = 1, 2$)] E
HALOBENZENOS [1,4-C₆H₄X₂ (X = F, Cl)]

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná como requisito parcial para a obtenção de título de Mestre em Física.

Orientador: Professor Doutor Márcio Henrique Franco Bettega.

CURITIBA
2021

D136e

Dalagnol, Luiz Vitorino Dos Santos

Estudo das Ressonâncias de Forma no Espalhamento Elástico de Elétrons por Alquinos [n -C₄H₆ ($n=1,2$)] e Halobenzenos [1,4-C₆H₄X₂ (X=F, Cl)] [recurso eletrônico] / Luiz Vitorino Dos Santos Dalagnol. – Curitiba, 2021.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em Física, 2021.

Orientador: Márcio Henrique Franco Bettega.

1. Espalhamento (Física). 2. Moléculas. 3. Hidrocarbonetos. 4. Ressonância.
I. Universidade Federal do Paraná. II. Bettega, Márcio Henrique Franco. III. Título.

CDD: 543.66

Bibliotecária: Vanusa Maciel – CRB9/1928

ATA DE SESSÃO PÚBLICA DE DEFESA DE MESTRADO PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM FÍSICA

No dia trinta de setembro de dois mil e vinte e um às 14:00 horas, na sala Teams - Microsoft, por vídeo conferência, foram instaladas as atividades pertinentes ao rito de defesa de dissertação do mestrando **LUIZ VITORINO DOS SANTOS DALAGNOL**, intitulada: "**Estudo das Ressonâncias de Forma no Espalhamento Elástico de Elétrons por Alquinos [n-C₄H₆ (n=1,2)] e Halobenzenos [1,4-C₆H₄X₂ (X=F, Cl)]**", sob orientação do Prof. Dr. MARCIO HENRIQUE FRANCO BETTEGA. A Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em FÍSICA da Universidade Federal do Paraná, foi constituída pelos seguintes Membros: MARCIO HENRIQUE FRANCO BETTEGA (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ), ALESSANDRA DE SOUZA BARBOSA (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ), MANOEL GUSTAVO PETRUCCELLI HOMEM (UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS). A presidência iniciou os ritos definidos pelo Colegiado do Programa e, após exarados os pareceres dos membros do comitê examinador e da respectiva contra argumentação, ocorreu a leitura do parecer final da banca examinadora, que decidiu pela APROVAÇÃO. Este resultado deverá ser homologado pelo Colegiado do programa, mediante o atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca dentro dos prazos regimentais definidos pelo programa. A outorga de título de mestre está condicionada ao atendimento de todos os requisitos e prazos determinados no regimento do Programa de Pós-Graduação. Nada mais havendo a tratar a presidência deu por encerrada a sessão, da qual eu, MARCIO HENRIQUE FRANCO BETTEGA, lavrei a presente ata, que vai assinada por mim e pelos demais membros da Comissão Examinadora.

CURITIBA, 30 de Setembro de 2021.

Assinatura Eletrônica

30/09/2021 17:27:07.0

MARCIO HENRIQUE FRANCO BETTEGA

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

30/09/2021 18:00:08.0

ALESSANDRA DE SOUZA BARBOSA

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

30/09/2021 22:36:03.0

MANOEL GUSTAVO PETRUCCELLI HOMEM

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS)

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **LUIZ VITORINO DOS SANTOS DALAGNOL** intitulada: "**Estudo das Ressonâncias de Forma no Espalhamento Elástico de Elétrons por Alquinos [n-C₄H₆ (n=1,2)] e Halobenzenos [1,4-C₆H₄X₂ (X=F, Cl)]**", sob orientação do Prof. Dr. MARCIO HENRIQUE FRANCO BETTEGA, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa. A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 30 de Setembro de 2021.

Assinatura Eletrônica

30/09/2021 17:27:07.0

MARCIO HENRIQUE FRANCO BETTEGA

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

30/09/2021 18:00:08.0

ALESSANDRA DE SOUZA BARBOSA

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

30/09/2021 22:36:03.0

MANOEL GUSTAVO PETRUCELLI HOMEM

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS)

“Dedicado à todos que lutam, ou outrora lutaram, pela ciência e educação neste país!

Lutem e lutem novamente, até que cordeiros tornem-se leões.”

AGRADECIMENTOS

- Ao professor Doutor Márcio Henrique Franco Bettega pela orientação e exemplo. O senhor foi fundamental para a minha formação, professor. Desde os idos de 2016 na disciplina CF-346: Física Básica II e iniciação científica, até CF-373: Mecânica Quântica II e pós graduação. É uma honra indescritível ser seu aluno, pupilo, e amigo. Em 2019 o senhor formou mais um Bacharel em Física, e agora em 2021, o senhor formou outro Mestre em Física. Também não posso deixar de agradecer pelo senhor ter aceitado ser meu orientador no Doutorado.
- À professora Doutora Alessandra de Souza Barbosa, pela imensa ajuda e paciência, e por ter aceitado ser minha co-orientadora no projeto de Doutorado.
- Ao professor Doutor Sérgio d’Almeida Sanchez por ter ministrado a disciplina CF-352: Fundamentos de Física Atômica e Molecular, no primeiro semestre do ano de 2018, a qual foi de fundamental importância para a formação deste acadêmico. Também agradeço pelos conselhos e pelo aprendizado.
- “Quando tudo parecer sombrio, nebuloso e sem solução, não desista! Lembre-se que os amigos sempre estarão aqui para te ajudar.”. É neste espírito que dedico meu mais sincero agradecimento e minha total admiração à Giseli Maria Moreira, PROFESSORA DOUTORA GISELI, pela disposição, enorme ajuda (e paciência) nos cálculos de espalhamento, tanto na implementação quanto no entendimento, e pelas colaborações envolvendo moléculas “letais” (saudações ao Fosgênio). Esta dissertação não seria realizada se não fosse por você, Giseli. Você me ensinou muito, e espero algum dia, poder retribuir por tudo o que você fez por mim. Foi uma honra ser o seu primeiro “avaliado” numa banca de arguição.
- Aos membros titulares da banca examinadora, professora Doutora Alessandra de Souza Barbosa e professor Doutor Manoel Gustavo Petrucelli Homem, e também aos membros suplentes, professor Doutor Sérgio d’Almeida Sanchez e professor Doutor Marco Aurélio Pinheiro Lima, por aceitarem o convite para a defesa desta dissertação e da avaliação desta.
- Ao grupo de pesquisa do professor Doutor Murtadha Abdulrasul Khakoo, da *California University State Fullerton*, por fornecerem dados inéditos para a presente dissertação.
- Aos membros da banca da qualificação, professor Doutor Sérgio d’Almeida Sanchez e professora Doutora Giseli Maria Moreira, pelas sugestões e correções no texto e na apresentação e, principalmente, pela compreensão em tempos difíceis.
- À Doutora Giseli Maria Moreira (de novo) e à Doutora Letícia da Silva Maioli por terem me aceitado na Sala 113 do Primeiro Andar do Prédio de Ciências exatas, e pela imensa ajuda durante o mestrado.

- Aos meus camaradas de iniciação científica: Cesar Augusto do Amaral, Pedro Alfieri Schadeck Randi e Raul Vinícius Basso Morás pelas discussões, aprendizado e também pelos momentos de descontração.
- Ao Rafael de Oliveira Lima e ao professor Doutor Thiago Corrêa de Freitas, pelas sugestões e aprendizado.
- À todos os colegas do GFAM: Grupo de Física Atômica e Molecular da Universidade Federal do Paraná.
- À minha família, pelo incentivo e apoio incessante, especialmente à minha avó materna, senhora Neusa do Rocio Rocha dos Santos, à minha avó paterna, senhora Leonora Donato Dalagnol, ao meu avô paterno, senhor Severino Dalagnol, ao meu pai, senhor Luiz Carlos Dalagnol, minha mãe, senhora Laura Batista dos Santos Dalagnol, minha irmã, senhorita Anna Paula dos Santos Dalagnol e ao meu tio, Primeiro Tenente da Brigada Militar do Rio Grande do Sul Airton Severo, por acreditarem até quando eu mesmo duvidara.
- Ao meu amigo e contemporâneo de curso, Edvaldo Bandeira da Silva, pela gigantesca amizade, pelo apoio e sobretudo por todos os momentos vividos (dentro e fora do universo acadêmico) ao longo destes quase seis anos de Universidade Federal do Paraná.
- Ao meu mais antigo amigo, Welinton Rodrigo Iarek, pela amizade que dura mais de vinte anos, pelas conversas e momentos de descontração, principalmente na Canastra.
- Ao meu amigo, Cássio Silveira de Lemos, pela amizade, pelas conversas e momentos de descontração, e por “suportar”, junto a mim, a indescritível paixão de ser torcedor do Imortal Tricolor *Grêmio de Foot-Ball Porto Alegrense*. Como dissera o saudoso jornalista Francisco Paulo Sant’Ana: “*Ser gremista é o sonho delirante, ou a realidade concreta, de não conseguir ser, na vida, uma outra coisa.*”
- Ao meu professor de gaita, senhor Vilmar Ferreira de Lima, por ter me ensinado a alegrar as pessoas através do ofício de acordeonista. Recorrer à gaita foi o que me deu motivação em momentos complicados.
- Ao Vilmar Ferreira de Lima (de novo), Rudnei Ribovksi, Juan Karster Herrero, Leandro Kolachinski e João Pedro Batista “Mais-Mais” (*in memoriam*) pelos alegres momentos na música.
- À Thayná Vaz de Freitas, que apareceu de repente e transformou totalmente a vida deste acadêmico, melhorando-a infinitamente. Amo-te.
- Aos meus amigos Eduardo Roberto Faucez e Elisa Paula de Oliveira, pela amizade e por serem fundamentais em um dos momentos mais importantes dos últimos anos.
- À Júlia Schenatto, pela amizade e apoio fundamental.
- Ao meu veterano Alan Guilherme Falkowski, por sempre estar disposto quando fora necessário.
- Ao Gabriel Fernandes Pirkel, pela ajuda com o pacote TikZ do L^AT_EX.
- Ao Pedro “Pepeu” da Nóbrega Bearzoti, pelas conversas, discussões e sugestões.
- Aos demais amigos e camaradas da Universidade Federal do Paraná, excepcionalmente àqueles dos cursos de Bacharelado em Licenciatura em Física.

- À instituição pública Universidade Federal do Paraná (UFPR), por fornecer toda a infraestrutura que possibilitou a formação de mais um acadêmico.
- Ao Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná, à Coordenação dos Cursos de Física da Universidade Federal do Paraná e ao Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, por garantirem e manter o funcionamento dos cursos de Física.
- Aos Corpos Docente e Discente do Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Paraná.
- À Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física, no nome dos professores Doutor Cristiano Francisco Woellner e Doutor Ismael André Heisler, e do secretário Leandro Camilo Florentino, por garantirem e manterem o funcionamento dos cursos de Pós-Graduação em Física.
- Aos professores Doutor Ricardo Luiz Viana, Doutor Cristiano Francisco Woellner, Doutor Mácio Henrique Franco Bettega (de novo), Doutor Giovani Lopes Vasconcelos e Doutor Sérgio Roberto Lopes, pelas disciplinas, obrigatórias e optativas, ministradas durante o curso de Mestrado.
- Ao Centro Acadêmico Hugo Kremer (CAHK), do qual tive a indescritível, imensurável e incomparável honra de participar ativamente da construção da história do mesmo, por atuar como meu “terceiro lar” no decorrer destes quase seis anos de Universidade Federal do Paraná.
- Ao Professor Doutor Carlos Alberto Martins de Carvalho pelo suporte computacional no Laboratório de Física Teórica Computacional do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná (LFTC-DFIS-UFPR), e no Laboratório Central de Processamento de Alto Desempenho da Universidade Federal do Paraná (LCPAD-UFPR).
- À Agência Brasileira de Inovação Financiadora de Estudos e Projetos (ABI-Finep) através dos projetos do Fundo Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico de Infraestrutura da Universidade Federal do Paraná (CT-INFRA/UFPR).
- À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro.

Se cheguei onde cheguei, os senhores(as) tem fundamental participação!

*“Seu foco determina sua realidade.
Preocupe-se com o futuro, mas não em
detrimento do presente.”*

Qui-Gon Jinn.

*“Uma mente precisa de livros assim como
uma espada precisa de uma pedra de amolar,
se quisermos que se mantenha afiada.”*

Tyrion Lannister.

*“Tudo o que chamamos real é feito de coisas
que não podem ser consideradas reais. Se a
Mecânica Quântica não lhe chocou
profundamente, você ainda não a entendeu.”*

Niels Henrik David Bohr.

*“Se enxerguei longe, foi porque subi nos
ombros de gigantes.”*

Isaac Newton.

*“É preciso endurecer-se, mas sem jamais
perder a ternura.”*

Ernesto “Che” Guevara de la Serna.

*“Não se faz uma Revolução com luvas de
seda.”*

Josef Vissarionovich Dzhugashvili (Stalin).

*“Você tem total direito de fazer suas
escolhas, mas há de conviver para o resto da
vida com as consequências de tê-las feito.”*

Autor, parafraseando Ricardo Eliécer Neftalí
Reyes Basoalto (Pablo Neruda).

*“Quando a verdade ofende, mentimos e
mentimos, até não nos lembrarmos mais da
verdade. Cada mentira dita aumenta a
dívida com a verdade, mas, cedo ou tarde,
esta dívida deve ser paga. Onde antes eu
temia o custo da verdade, agora eu pergunto:
Qual é o preço da mentira?”*

Valery Alekseyevich Legasov.

*“Caminhando e cantando e seguindo a canção
Somos todos iguais, braços dados ou não
Nas escolas, nas ruas, campos, construções
Caminhando e cantando e seguindo a canção*

*Vem, vamos embora, que esperar não é saber
Quem sabe faz a hora, não espera acontecer
Vem, vamos embora, que esperar não é saber
Quem sabe faz a hora, não espera acontecer*

*Pelos campos há fome em grandes plantações
Pelas ruas marchando indecisos cordões
Ainda fazem da flor seu mais forte refrão
E acreditam nas flores vencendo o canhão*

*Vem, vamos embora, que esperar não é saber
Quem sabe faz a hora, não espera acontecer
Vem, vamos embora, que esperar não é saber
Quem sabe faz a hora, não espera acontecer*

*Há soldados armados, amados ou não
Quase todos perdidos de armas na mão
Nos quartéis lhes ensinam uma antiga lição
De morrer pela pátria e viver sem razão*

*Vem, vamos embora, que esperar não é saber
Quem sabe faz a hora, não espera acontecer
Vem, vamos embora, que esperar não é saber
Quem sabe faz a hora, não espera acontecer*

*Nas escolas, nas ruas, campos, construções
Somos todos soldados, armados ou não
Caminhando e cantando e seguindo a canção
Somos todos iguais, braços dados ou não
Os amores na mente, as flores no chão
A certeza na frente, a história na mão
Caminhando e cantando e seguindo a canção
Aprendendo e ensinando uma nova lição*

*Vem, vamos embora, que esperar não é saber
Quem sabe faz a hora, não espera acontecer
Vem, vamos embora, que esperar não é saber
Quem sabe faz a hora, não espera acontecer”
(Pra Não Dizer Que Não Falei das Flores;
Geraldo Pedrosa de Araújo Dias.)*

*“Magnífica é aquela tragada
Puxada depois do café
Magnífica é a escola de bola
De um homem chamado Pelé
Magnífico é o papo da tarde
Na mesa de amigos no bar
Magnífico é o barco voltando
Depois dos castigos do mar
Magnífica é a lágrima calma
Que tantos segredos contém
Magnífico é o homem do espaço
Que voa no céu de ninguém
Formidável eu sou eu
Que abraço no espaço
A saudade de alguém
Formidável sou eu esperando
Sabendo que você não vem”*

*(Tudo é Magnífico; Haroldo Barbosa e
Luís Abdenago dos Reis.)*

*“Meus desassossegos sentam na varanda
Pra matear saudades nesta solidão
Cada pôr de sol dói feito uma brasa
Queimando lembranças no meu coração
Vem a noite, aos poucos alumiar o rancho
Com estrelas frias que se vão depois
Nada é mais triste neste mundo louco
Que matear com ausência de quem já se foi*

*Que desgosto o mate cevado de mágoas
Pra quem não se basta, pra viver tão só
A insônia no catre vara a madrugada
Nesse fim de mundo que nem Deus tem dó*

*Meus desassossegos sentam na varanda
Pra matear saudades nesta solidão
Cada pôr de sol dói feito uma brasa
Queimando lembranças no meu coração
Então me pergunto neste desatino
Se este é meu destino, ou Deus se enganou
Todo o desencanto para um só campeiro
Que de tanto amor, se desconsolou*

*Que desgosto o mate cevado de mágoas
Pra quem não se basta, pra viver tão só
A insônia no catre vara a madrugada
Desse fim de mundo que nem Deus tem dó*

*Meus desassossegos sentam na varanda
Pra matear saudades nesta solidão
Cada pôr de sol dói feito uma brasa
Queimando lembranças no meu coração”*

*(Desassossegos; João Chagas Leite e
Vaine Darde.)*

RESUMO

Neste trabalho será apresentado um estudo sobre o espectro de ressonâncias de forma de alquinos e halobenzenos, através do espalhamento elástico de elétrons. Os alquinos estudados neste trabalho são o 1-Butino ($1-C_4H_6$) e 2-Butino ($2-C_4H_6$), dois hidrocarbonetos, obtidos a partir da polimerização do etino, com ampla aplicação industrial, utilizados em sínteses de outras moléculas e como combustíveis de alta performance. Os halobenzenos são o 1,4-Difluorbenzeno ($1,4-C_6H_4F_2$) e o 1,4-Diclorobenzeno ($1,4-C_6H_4Cl_2$), obtidos pela dupla-halogenação da molécula de benzeno onde os hidrogênios das posições 1 e 4 são substituídos por átomos de flúor ou átomos de cloro, respectivamente. Estas são moléculas de relevância biológica, por se tratarem de um dopante utilizado para ionizar as espécies orgânicas solúveis presentes no carvão lignito (mineral), e também é utilizado na Ressonância Magnética Nuclear do Flúor-19, e por se tratarem de um pesticida cancerígeno, respectivamente. O objetivo principal deste trabalho é obter, empregando cálculos de espalhamento elástico para elétrons, um espectro, em energia, das ressonâncias de forma (aprisionamento temporário do elétron incidente, formando um íon negativo temporário) destas moléculas e as seções de choque. Para os cálculos de espalhamento, foi empregado o método multicanal de Schwinger (SMC, do inglês *Schwinger Multichannel Method*), na sua versão paralela, implementado com Pseudo-Potenciais de BHS. Contudo, precedendo os cálculos de espalhamento, são realizados cálculos auxiliares de estrutura eletrônica empregando o método Hartree-Fock utilizando o pacote GAMESS (*The General Atomic and Molecular Electronic Structure System*), empregando a Teoria de Perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem, e também leis de escalas, utilizadas para estimar a posição das ressonâncias. Para ambas as moléculas, são apresentados os orbitais responsáveis pelas ressonâncias, obtidas no cálculo Hartree-Fock, cuja representação gráfica foi obtida usando o MacMolPlt. Os resultados aqui obtidos foram comparados com que há de disponível na literatura, tais como seções de choque totais, integrais e diferenciais e posição, em energia, das ressonâncias. Para os alquinos, também há a comparação com os dados inéditos obtidos pelo grupo do professor Murtadha Abdulrasul Khakoo, da *California University State Fullerton*.

Palavras chave: Espalhamento, Molécula, Orgânica, Hidrocarboneto, Alquino, 1-Butino, 2-Butino, Dihalobenzeno, 1,4-Difluorbenzeno, 1,4-Diclorobenzeno, Energia, Ressonância, Seção de Choque.

ABSTRACT

In this work, it will be presented a study on the shape resonance spectra of alkynes and halobenzenes, through the elastic electron scattering. The alkynes studied in this work are 1-Butyne (1-C₄H₆) and 2-Butyne (2-C₄H₆), two hydrocarbons, obtained from the polymerization of etyne, with wide industrial application, used in the synthesis of other molecules and as high performance fuels. The halobenzenes are 1,4-Difluorobenzene (1,4-C₆H₄F₂) and 1,4-Dichlorobenzene (1,4-C₆H₄Cl₂), obtained by the double-halogenation of the benzene molecule where the 1- and 4-position hydrogens are replaced by fluorine atoms or chlorine atoms, respectively. These are molecules biologically relevant molecules, since they are a dopant used to ionize the soluble organic species present in lignite coal (mineral), and it is also used in Fluorine-19 Nuclear Magnetic Resonance, and a carcinogenic pesticide, respectively. The aim of this work is to obtain, using elastic scattering calculations for electrons, the shape resonance spectra (temporary attachment of the incident electron, forming a temporary negative ion) for these molecules, and the cross sections. For the scattering calculations, the Schwinger Multichannel Method (SMC) was employed, in its parallel version, implemented with Pseudo-Potentials of BHS. However, preceding the scattering calculations, auxiliary electronic structure calculations are performed using the Hartree-Fock method using the GAMESS package (The General Atomic and Molecular Electronic Structure System), with Second order Møller-Plesset Theory of Perturbation, and the scale rules used to estimate the position of resonances. For both molecules, the orbitals are responsible for the resonances, obtained in the Hartree-Fock calculation, whose graphical representation was obtained using MacMolPlt, are presented. The results obtained here were compared with those available in the literature, such as total and differential cross sections and position, in energy, of the resonances. For the alkynes, there is also a comparison with unprecedented data obtained by the group of professor Murtadha Abdulrasul Khakoo, from California University State Fullerton.

Key words: Scattering, Molecule, Organic, Hydrocarbon, Alkyne, 1-Butyne, 2-Butyne, Dihalobenzene, 1,4-Difluorobenzene, 1,4-Dichlorobenzene, Energy, Resonance, Cross Section.

LISTA DE FIGURAS

1.1	Resultados obtidos por Boudaïffa <i>et al.</i> O gráfico A mostra a quebra da Dupla-Fita do DNA; O gráfico B mostra a quebra da Simples-Fita do DNA; E o gráfico C mostra a perda Super-Enrolamento da molécula de DNA [34].	2
1.2	Representação esquemática do etino, do 1-Butino e do 2-Butino. O etino é mostrado apenas como referência. O etino pertence ao grupo pontual $D_{\infty h}$, enquanto o 1-Butino pertence ao grupo C_s e o 2-Butino, ao grupo D_{3h} . Figuras adaptadas de [62,63].	4
1.3	Representação esquemática do benzeno, do 1,4-Difluorbenzeno e do 1,4-Diclorobenzeno. O benzeno é mostrado apenas como referência. O benzeno pertence ao grupo D_{6h} , enquanto que o 1,4-Difluorbenzeno e 1,4-Diclorobenzeno pertencem ao grupo D_{2h} . Figuras adaptadas de [62,63].	6
2.1	Sistema de coordenadas moleculares arbitrário. $i, j =$ Elétrons; $A, B =$ Núcleos [11].	10
2.2	Representação esquemática do potencial $\mathcal{E}_{TOT}(\{\vec{R}_A\})$ [11].	13
2.3	Representação pictórica do espalhamento de partículas A por partículas B . Figura retirada de [127].	31
2.4	Representação das coordenadas utilizadas nos cálculos de espalhamento. Note que, como o espalhamento é elástico, $ \vec{k}_i = \vec{k}_f = k$, o vetor \vec{k}_i (em azul) tem a direção do eixo z ($\vec{k}_i = k\hat{z}$) e que o vetor \vec{k}_f (em verde) tem a direção do vetor \vec{r} ($\vec{k}_f = k\hat{r}$).	36
2.5	Representação da condição assintótica com realidade física, que agora é carregada por $G_0^{(+)}$. Note a onda incidindo com \vec{k}_i , e ondas esféricas emergindo isotropicamente do alvo.	37
2.6	Representação pictórica da aproximação Estático-Troca. Os elétrons são representados por $(-)$ e os núcleos por $(+)$. Note que a nuvem eletrônica permanece congelada (estática) na presença do elétron do contínuo (e^-).	49
2.7	Representação pictórica da aproximação Estático-Troca mais Polarização. Os elétrons são representados por $(-)$ e os núcleos por $(+)$. Note que agora a nuvem eletrônica sofre distorção devido à visita do elétron no campo molecular (polarização da nuvem eletrônica) na presença do elétron do contínuo (e^-).	50
2.8	Potencial simples, mas capaz de suportar uma ressonância de forma, onde E_R é a energia da ressonância e E_{NR} é uma energia não-ressonante.	52
2.9	Classificação das ressonâncias, de acordo com o estado pai. À esquerda, os possíveis estados pai, e à direita, a classificação das ressonâncias.	53
2.10	Representação pictórica de Ressonância, bem como seus possíveis estados finais. Adaptada de [55].	54
2.11	Representação da função de onda $u_0(r)$ de energia muito próxima de zero como função de r para: Potencial repulsivo (a); Potencial atrativo (b) e potencial muito atrativo (c). O comprimento de espalhamento (ponto de interseção da função de onda de energia zero com o eixo r) é mostrado nos três casos. Note a adequação de notação: $R \equiv r_0$ e $a \equiv \alpha$. Adaptada de [4].	58
3.1	Representação gráfica da (a) molécula de 1-Butino ($1-C_4H_6$); e (b) 2-Butino ($2-C_4H_6$) com suas geometrias otimizadas, obtidas com cálculos de estrutura eletrônica em nível Hartree-Fock. As representações das moléculas são feitas com a interface gráfica MacMolPlt [93].	62

3.2	Seção de choque integral (SCI) para a colisão de elétrons por (a) 1-Butino ($1-C_4H_6$); e (b) 2-Butino ($2-C_4H_6$). Linha preta segmentada é a aproximação Estático-Troca, a linha cheia azul é a aproximação Estático-Troca mais Polarização, a linha segmentada em magenta é o resultado de seção de choque integral (SCI) de Lopes <i>et al.</i> [61], na aproximação estático-troca, os triângulos invertidos em verde são os resultados experimentais de seção de choque total (SCT) de Szymtkowski <i>et al.</i> e os círculos roxos são os dados experimentais de Khakoo.	64
3.3	Decomposição por simetria da seção de choque integral para a colisão de elétrons por 1-Butino, de acordo com o grupo pontual C_s . As ressonâncias estão nas simetrias $A'(\pi_1^*)$, $A''(\pi_2^*)$ e $A'(\sigma^*)$. Linha preta segmentada é a aproximação Estático-Troca e a linha cheia azul é a aproximação Estático-Troca mais Polarização.	65
3.4	Decomposição por simetria da seção de choque integral para a colisão de elétrons por 2-Butino, de acordo com o grupo pontual C_{2v} . As ressonâncias estão nas simetrias A_2 e $B_2(\pi^*)$, e $B_2(\sigma^*)$. Linha preta segmentada é a aproximação Estático-Troca e a linha cheia azul é a aproximação Estático-Troca mais Polarização. A linha segmentada em magenta é o resultado de seção de choque integral (SCI) de Lopes <i>et al.</i> [61], na aproximação estático-troca.	65
3.5	Decomposição por simetria da seção de choque integral do $2-C_4H_6$, de acordo com o grupo pontual D_{3h} . As ressonâncias estão nas simetrias $E''(\pi^*)$, e $A_2''(\sigma^*)$. Linha preta segmentada é a aproximação Estático-Troca e a linha cheia azul é a aproximação Estático-Troca mais Polarização. A linha segmentada em magenta é o resultado de seção de choque integral (SCI) de Lopes <i>et al.</i> [61], na aproximação estático-troca.	66
3.6	Representação gráfica do (a) LUMO (simetria A'), responsável pela Ressonância π_1^* ; (b) LUMO+1 (simetria A''), responsável pela Ressonância π_2^* ; e (c) LUMO+3 (simetria A'), responsável pela Ressonância σ^* obtidos no cálculo Hartree-Fock, para o 1-Butino. As figuras são feitas com a interface gráfica MacMolPlt [93].	68
3.7	Representação gráfica do (a) LUMO (simetria E'' , degenerado), responsável pela Ressonância π^* , (b) LUMO+1 (simetria E'' , degenerado), responsável pela Ressonância π^* , (b) LUMO+10 (simetria A_2'' não-degenerado), responsável pela Ressonância σ^* obtidos no cálculo Hartree-Fock, para o 2-Butino. As figuras são feitas com a interface gráfica MacMolPlt [93].	69
3.8	Seção de choque diferencial para a colisão de elétrons por (a) 1-Butino ($1-C_4H_6$); e (b) 2-Butino ($2-C_4H_6$). Linha preta segmentada é a aproximação Estático-Troca, a linha cheia azul é a aproximação Estático-Troca mais Polarização, a linha tracejada em ciano é a aproximação estático-troca mais polarização com a clausura de Born e os círculos roxos são os dados experimentais. O ângulo aqui citado é o ângulo de espalhamento.	70
3.9	Comparativo da seção de choque integral entre o $1-C_4H_6$ e o $2-C_4H_6$, na aproximação ETP. Linha segmentada em violeta é a seção de choque para o 1-Butino e a linha cheia em laranja é a seção de choque para o 2-Butino.	71
3.10	(a) Auto-fase da onda s ($\ell = 0$) para a colisão de elétrons por 2-Butino ($2-C_4H_6$); e (b) Seção de choque integral (SCI) da onda s para a colisão de elétrons por 2-Butino ($2-C_4H_6$). Linha cheia azul é a aproximação Estático-Troca mais Polarização.	72
3.11	Representação gráfica da (a) molécula de 1,4-Difluorbenzeno ($1,4-C_6H_4F_2$) e (b) 1,4-Diclorobenzeno ($1,4-C_6H_4Cl_2$); com suas geometrias otimizadas, obtidas com cálculos de estrutura eletrônica em nível Hartree-Fock. As representações das moléculas são feitas com a interface gráfica MacMolPlt [93].	73

3.12	Seção de choque integral (SCI) para a colisão de elétrons por (a) 1,4-Difluorbenzeno (1,4-C ₆ H ₄ F ₂); e (b) 1,4-Diclorobenzeno (1,4-C ₆ H ₄ Cl ₂). Linha preta segmentada é a aproximação Estático-Troca, linha cheia azul é a aproximação Estático-Troca mais Polarização. Linha segmentada em índigo é o resultado de SCI para o benzeno de Barbosa e Bettega [77], e a linha segmentada-pontilhada em verde é o resultado de SCI para o clorobenzeno de Barbosa <i>et al.</i> [78]. Os quadrados em laranja são os resultados de SCT para o benzeno de Costa <i>et al.</i> [79], e por fim, os triângulos em vermelho são os resultados experimentais de SCT de Makochekanwa <i>et al.</i> para o 1,4-Difluorbenzeno [82] e clorobenzeno [81], respectivamente.	75
3.13	Seção de choque integral (SCI) para a colisão de elétrons por 1,4-Difluorbenzeno (1,4-C ₆ H ₄ F ₂); 1,4-Diclorobenzeno (1,4-C ₆ H ₄ Cl ₂) e benzeno (C ₆ H ₆). Linha índigo segmentada é resultado de SCI para o benzeno de Barbosa e Bettega [77]; linha cheia em verde é o resultado para o 1,4-Difluorbenzeno e a linha cheia em azul é o resultado para o 1,4-Diclorobenzeno.. . . .	76
3.14	Decomposição por simetria da seção de choque integral para a colisão de elétrons por (a) 1,4-Difluorbenzeno (1,4-C ₆ H ₄ F ₂); e (b) 1,4-Diclorobenzeno (1,4-C ₆ H ₄ Cl ₂). Linha preta segmentada é a aproximação Estático-Troca e a linha cheia azul é a aproximação Estático-Troca mais Polarização.	77
3.15	Representação gráfica do (a) LUMO (simetria A_u), responsável pela Ressonância π_1^* ; (b) LUMO+1 (simetria B_{1u}), responsável pela Ressonância π_2^* ; (c) LUMO+7 (simetria B_{3g}), responsável pela Ressonância π_3^* ; (d) LUMO+6 (simetria B_{2u}), responsável pela Ressonância σ_1^* ; e (e) LUMO+8 (simetria A_g), responsável pela Ressonância σ_2^* obtidos no cálculo Hartree-Fock, para o 1,4-Difluorbenzeno. As figuras são feitas com a interface gráfica MacMolPlt [93].	80
3.16	Representação gráfica do (a) LUMO (simetria B_{1u}), responsável pela Ressonância π_1^* ; (b) LUMO+1 (simetria A_u), responsável pela Ressonância π_2^* ; (c) LUMO+8 (simetria B_{3g}), responsável pela Ressonância π_3^* ; (d) LUMO+2 (simetria A_g), responsável pela Ressonância σ_1^* ; e (e) LUMO+3 (simetria B_{2u}), responsável pela Ressonância σ_2^* , obtidos no cálculo Hartree-Fock, para o 1,4-Diclorobenzeno. As figuras são feitas com a interface gráfica MacMolPlt [93].	81
3.17	Representação gráfica do (a) LUMO (simetria E_{2u} , autovalor 4,00 eV, degenerado), responsável pela Ressonância π_1^* ; (b) LUMO+1 (simetria E_{2u} , autovalor 4,00 eV, degenerado), responsável pela Ressonância π_2^* ; (c) LUMO+8 (simetria B_{1g} , autovalor 9,96 eV), responsável pela Ressonância π_3^* obtidos no cálculo Hartree-Fock, para o Benzeno. As figuras são feitas com a interface gráfica <i>MacMolPlt</i> [93].	82
3.18	Seção de choque diferencial para a colisão de elétrons por 1,4-Difluorbenzeno (1,4-C ₆ H ₄ F ₂). Linha preta segmentada é a aproximação Estático-Troca e a linha cheia azul é a aproximação Estático-Troca mais Polarização. Linha segmentada em índigo é o cálculo de Barbosa e Bettega [77] para o benzeno e os círculos amarelos são os resultados experimentais de Cho <i>et al.</i> [80] para o benzeno. O ângulo aqui citado é o ângulo de espalhamento.	82
3.19	Seção de choque diferencial para a colisão de elétrons por 1,4-Diclorobenzeno (1,4-C ₆ H ₄ Cl ₂). Linha preta segmentada é a aproximação Estático-Troca e a linha cheia azul é a aproximação Estático-Troca mais Polarização. Linha segmentada em índigo é o cálculo de Barbosa e Bettega [77] para o benzeno, linha verde segmentada é o resultado de Barbosa <i>et al.</i> [78] para o clorobenzeno, os círculos amarelos são os resultados experimentais de Cho <i>et al.</i> [80] para o benzeno e os losangos em marrom são os resultados experimentais de Barbosa <i>et al.</i> [78] para o clorobenzeno. O ângulo aqui citado é o ângulo de espalhamento.	83
3.20	(a) Auto-fase da onda s ($\ell = 0$) para a colisão de elétrons por 1,4-Difluorbenzeno (1,4-C ₆ H ₄ F ₂); e (b) Seção de choque integral (SCI) da onda s para a colisão de elétrons por 1,4-Difluorbenzeno (1,4-C ₆ H ₄ F ₂). Linha cheia azul é a aproximação Estático-Troca mais Polarização.	84

G.1	Representação gráfica tridimensional para as funções harmônicas esféricas de ordem ℓ e grau m para $\ell \leq 3$. Retirado de https://pt.wikipedia.org/wiki/Harmônicos_esféricos	125
G.2	Representação gráfica tridimensional para as funções harmônicas esféricas reais de ordem ℓ e grau m para $\ell \leq 3$. Retirado de https://en.wikipedia.org/wiki/Cubic_harmonic	127
N.1	Representação gráfica de uma rotação de Euler arbitrária, onde os ângulos antes da rotação são θ_i e ϕ_i e após a rotação são θ_f e ϕ_f . Note que o vetor \vec{k}_i também foi rodado para \vec{k}_f	143
O.1	Espalhamento elástico clássico por uma esfera rígida de raio r_0 , onde uma partícula incide com parâmetro de impacto b é cujo ângulo de espalhamento é θ . Note que b e θ são inversamente proporcionais, de tal maneira que no limite $b = r_0 \Rightarrow \theta = 0$	146
P.1	Polinômios de Legendre para $\ell = 1, 2$ e 3 . Para $\ell = 1$ (onda p), tem-se um mínimo, centrado em 90° ; Para $\ell = 2$ (onda d), tem-se dois mínimos, centrados em 55° e 126° ; E para $\ell = 3$ (onda f), tem-se três mínimos, centrados em 39° e 90° e 141° . Para $\ell = 0$, não há mínimo, pois o respectivo polinômio é constante. Figura retirada de [127].	152

LISTA DE TABELAS

1.1	Tabela com os tempos característicos, em segundos, para cada processo para as moléculas de N_2 e CF_3I [52].	3
2.1	Tabela com o tipo de função Gaussiana-Cartesiana	22
2.2	Tabela com a classificação de cada onda parcial.	55
2.3	Tabela com os expoentes das funções gaussianas-cartesianas usadas nos átomos Carbono para as moléculas de 1-Butino e 2-Butino.	59
2.4	Tabela com os expoentes das funções gaussianas-cartesianas usadas nos átomos Carbono, Fluor e Cloro para as moléculas de 1,4-Difluorbenzeno e 1,4-Diclorobenzeno.	60
2.5	Tabela com os expoentes e os coeficientes das funções gaussianas-cartesianas usadas nos átomos de Hidrogênio.	60
3.1	Dimensão do Espaço de Configurações para a molécula de 1-Butino na aproximação Estático-Troca mais Polarização.	62
3.2	Dimensão do Espaço de Configurações para a molécula de 2-Butino na aproximação Estático-Troca mais Polarização.	63
3.3	Ressonâncias do 1-Butino.	67
3.4	Ressonâncias do 2-Butino.	67
3.5	Larguras e tempos de vida das ressonâncias do 1-Butino.	67
3.6	Larguras e tempos de vida das ressonâncias do 2-Butino.	67
3.7	Valores de ℓ_{SMC} para as respectivas energias.	71
3.8	Dimensão do Espaço de Configurações para a molécula de 1,4-Difluorbenzeno na aproximação Estático-Troca mais Polarização.	74
3.9	Dimensão do Espaço de Configurações para a molécula de 1,4-Diclorobenzeno na aproximação Estático-Troca mais Polarização.	74
3.10	Ressonâncias do 1,4-Difluorbenzeno.	79
3.11	Ressonâncias do 1,4-Diclorobenzeno.	79
3.12	Larguras e tempos de vida das ressonâncias do 1,4-Difluorbenzeno.	79
3.13	Larguras e tempos de vida das ressonâncias do 1,4-Diclorobenzeno.	79
3.14	Estados Virtuais do 1,4-Difluorbenzeno e 1,4-Diclorobenzeno.	85
L.1	Tabela de Multiplicação do grupo pontual C_s [179].	137
L.2	Tabela de caracteres para o grupo pontual de simetria C_s [179].	137
L.3	Tabela de Multiplicação do grupo pontual D_{3h} [180].	138
L.4	Tabela de caracteres para o grupo pontual de simetria D_{3h} [180].	138
L.5	Tabela de Multiplicação do grupo pontual C_{2v} [181].	139
L.6	Tabela de caracteres para o grupo pontual de simetria C_{2v} [181].	139
L.7	Tabela de correspondências entre as representações irredutíveis dos grupos pontuais C_{2v} e D_{3h} [182].	139

L.8	Tabela de Multiplicação do grupo pontual \mathbf{D}_{2h} [183].	140
L.9	Tabela de caracteres para o grupo pontual de simetria \mathbf{D}_{2h} [183].	140
P.1	Tabela com a classificação de cada onda parcial.	152

CONVENÇÃO DE NOTAÇÃO E LISTA DE SÍMBOLOS

Este “capítulo” tem a intenção de situar o leitor acerca da notação e dos conceitos básicos de Mecânica Quântica. É uma coletânea muito breve, mas não menos importante, das referências [1–13], sendo sua leitura facultativa ao leitor que sentir-se confortável com os conceitos fundamentais por ela abordados. A última seção deste capítulo trata apenas da organização do texto da dissertação, fornecendo um singelo roteiro do que aguarda o leitor nos próximos capítulos (e apêndices).

A Notação

Nesta dissertação, adotar-se-á a seguinte convenção de notação:

- Índices latinos maiúsculos estão relacionados com núcleos;
- Índices latinos minúsculos estão relacionados com elétrons;
- Usar-se-á a notação de Heaviside para vetores e matrizes: Símbolos em **negrito** são matrizes, símbolos com seta em cima são vetores. Escalares não são nem negritos e nem terão setas. Versores serão representados por símbolos em negrito com o acento circunflexo (chapéu) em cima.
- As “adagas” (\dagger) representam a *conjugação Hermítiana* de vetores e operadores (matrizes);
- As “estrelas” ($*$) representam a *conjugação complexa* de escalares;
- \vec{r} , \vec{R} são coordenadas espaciais;
- ω é a “coordenada” de spin;
- $\alpha(\omega)$ representa o spin para cima (*spin up*) e $\beta(\omega)$ representa o spin para baixo (*spin down*);
- \vec{x} representa coletivamente o conjunto de coordenadas espaciais e de “coordenadas” de spin, isto é:

$$\vec{x} \equiv \{\vec{r}, \omega\}. \quad (1)$$

- $\vec{x}_i = \{\vec{r}_i, \omega_i\}$ deve ser lido como sendo “a coordenada espacial do i -ésimo elétron vezes a ‘coordenada de spin’ do i -ésimo elétron”:

$$\vec{x}_i = \vec{r}_i \times f_{\uparrow\downarrow}(\omega_i), \quad (2)$$

onde $f_{\uparrow\downarrow}$ significa “ou f_{\uparrow} , ou f_{\downarrow} ”, sendo:

$$f_{\uparrow}(\omega_i) = \alpha(\omega_i) \quad \text{e} \quad f_{\downarrow}(\omega_i) = \beta(\omega_i). \quad (3)$$

- No que concerne ao texto sobre o método de Hartree–Fock e tudo a ele englobado (seção 2.1 do capítulo 2, apêndices D, F, G e H), a letra grega χ representará sempre spin-orbitais, enquanto as letras gregas ψ e φ representarão orbitais espaciais;
- O spin-orbital $\chi_j(\vec{x}_i)$ é formado pelo produto de um orbital espacial $\psi_j(\vec{r}_i)$ com uma das funções de spin $\alpha(\omega_i)$ ou $\beta(\omega_i)$. Desta forma, cada orbital espacial é capaz de gerar dois spin-orbitais:

$$\chi_{2j-1}(\vec{x}_i) = \chi_a(\vec{x}_i) = \psi_j(\vec{r}_i)\alpha(\omega_i). \quad (4)$$

$$\chi_{2j}(\vec{x}_i) = \chi_b(\vec{x}_i) = \psi_j(\vec{r}_i)\beta(\omega_i). \quad (5)$$

- A letra grega δ representa variações sobre funcionais ou parâmetros variacionais, salvo indicação ao contrário;
- O elemento de volume das coordenadas espaciais, $dxdydz$, será escrito como sendo d^3r , onde, em coordenadas esféricas:

$$d^3r = drd\theta d\phi r^2 \sin \theta. \quad (6)$$

- O elemento de volume das coordenadas espaciais e de spin, $d\omega dxdydz$, será escrito como sendo d^4x , onde, em coordenadas esféricas:

$$d^4x = d\omega d^3r = d\omega drd\theta d\phi r^2 \sin \theta. \quad (7)$$

- O elemento de ângulo sólido, $d\Omega$, decorre diretamente da definição de d^3r em coordenadas esféricas:

$$d\Omega = d\theta d\phi \sin \theta = d(-\cos \theta)d\phi, \quad (8)$$

o que possibilita escrever:

$$d^3r = d\Omega dr r^2. \quad (9)$$

- Para o i -ésimo elétron, vale que:

$$d^3r_i = dr_i d\theta_i d\phi_i r_i^2 \sin \theta_i, \quad (10)$$

portanto:

$$d^4x_i = d\omega_i d^3r_i = d\omega_i dr_i d\theta_i d\phi_i r_i^2 \sin \theta_i. \quad (11)$$

- O símbolo $\mathbb{1}$ pode representar tanto o Operador Identidade, quanto a Matriz Identidade;
- O símbolo δ_{ij} é o Delta de Kronecker:

$$\delta_{ij} \equiv \begin{cases} 1 & \text{se } i = j \\ 0 & \text{se } i \neq j \end{cases} \quad (12)$$

- A “função”¹ $\delta(\vec{r} - \vec{r}')$ é a Delta de Dirac:

$$\delta(\vec{r} - \vec{r}') \equiv \begin{cases} 0 & \text{se } \vec{r} \neq \vec{r}' \\ \infty & \text{se } \vec{r} = \vec{r}' \end{cases} \quad (13)$$

¹As aspas aparecem, pelo fato da delta de Dirac ser formalmente uma distribuição, e não uma função.

- A notação de Dirac para *ket*, $|\cdot\rangle$, poderá representar tanto Vetores de Estado quanto Determinantes de Slater normalizados. A distinção será salientada no momento oportuno;
- O símbolo $\{\cdot\}_{i=1}^{\Upsilon}$ representa conjuntos, listas e coleções, com Υ elementos, e cada um deles é rotulado por i .
- Sejam A e B operadores atuantes no espaço de Hilbert \mathbb{H} . O COMUTADOR entre A e B é definido como sendo:

$$[A, B] \equiv AB - BA. \quad (14)$$

- Sendo $|\psi\rangle$ e $|\varphi\rangle$ kets de um Espaço de Hilbert \mathbb{H} , o *produto interno* ou *produto escalar* de $|\varphi\rangle$ com $|\psi\rangle$ é dado por:

$$\langle\varphi|\psi\rangle. \quad (15)$$

cujo resultado é um número complexo, isto é, $\langle\varphi|\psi\rangle \in \mathbb{C}$. Por esta razão, tem-se que: $\langle\psi|\varphi\rangle = \langle\varphi|\psi\rangle^*$;

- Na representação das coordenadas, o produto interno entre dois orbitais espaciais $\varphi(\vec{r})$ e $\psi(\vec{r})$, representados por $|\psi\rangle$ e $|\varphi\rangle$, respectivamente, é dado por:

$$\langle\varphi|\psi\rangle = \int d^3r \varphi^*(\vec{r})\psi(\vec{r}). \quad (16)$$

- De maneira análoga, se $|\chi_i\rangle$ e $|\chi_j\rangle$ representam spin-orbitais nas coordenadas $\{\vec{x}\}$, o produto interno entre dois spin-orbitais $\chi_i(\vec{x})$ e $\chi_j(\vec{x})$ é dado por:

$$\langle\chi_i|\chi_j\rangle = \int d^4x \chi_i^*(\vec{x})\chi_j(\vec{x}). \quad (17)$$

- De maneira análoga, se $|\chi_i\rangle$ e $|\chi_j\rangle$ representam spin-orbitais nas coordenadas $\{\vec{x}\}$, o produto interno entre dois spin-orbitais $\chi_i(\vec{x})$ e $\chi_j(\vec{x})$ é dado por:

$$\langle\chi_i|\chi_j\rangle = \int d^4x \chi_i^*(\vec{x})\chi_j(\vec{x}). \quad (18)$$

- Usar-se-á, sempre, para representar os orbitais espaciais, funções de quadrado integrável. Ou, seja, $\varphi(\vec{r}), \psi(\vec{r}) \in \mathbb{L}^2$, de tal maneira que:

$$\begin{aligned} \int d^3r |\varphi(\vec{r})|^2 &= \int d^3r \varphi^*(\vec{r})\varphi(\vec{r}) < \infty. \\ \int d^3r |\psi(\vec{r})|^2 &= \int d^3r \psi^*(\vec{r})\psi(\vec{r}) < \infty. \end{aligned} \quad (19)$$

- Duas funções $\psi_i(\vec{r}), \psi_j(\vec{r})$ serão ditas *ortogonais*, se, e somente se:

$$\int d^3r \psi_i^*(\vec{r})\psi_j(\vec{r}) = \int d^3r \psi_j^*(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) = 0. \quad (20)$$

Analogamente para $\varphi_i(\vec{r}), \varphi_j(\vec{r})$ serem mutuamente ortogonais entre si:

$$\int d^3r \varphi_i^*(\vec{r})\varphi_j(\vec{r}) = \int d^3r \varphi_j^*(\vec{r})\varphi_i(\vec{r}) = 0. \quad (21)$$

E analogamente para $\chi_i(\vec{x}), \chi_j(\vec{x})$ serem mutuamente ortogonais entre si:

$$\int d^4x \chi_i^*(\vec{x})\chi_j(\vec{x}) = \int d^4x \chi_j^*(\vec{x})\chi_i(\vec{x}) = 0. \quad (22)$$

- Existe uma correspondência entre os *kets* $|\varphi\rangle$ e *bras* $\langle\varphi|$ com as funções $\varphi(\vec{r})$ e $\varphi^*(\vec{r})$, dadas por:

$$\varphi(\vec{r}) = \langle\vec{r}|\varphi\rangle. \quad (23)$$

$$\varphi^*(\vec{r}) = \langle\varphi|\vec{r}\rangle. \quad (24)$$

- Existe uma correspondência entre os *kets* $|\chi\rangle$ e *bras* $\langle\chi|$ dos spin-orbitais com as funções dos spin-orbitais $\chi(\vec{x})$ e $\chi^*(\vec{x})$, dadas por:

$$\chi(\vec{x}) = \langle\vec{x}|\chi\rangle. \quad (25)$$

$$\chi^*(\vec{x}) = \langle\chi|\vec{x}\rangle. \quad (26)$$

- Seja $\{|\varphi_i\rangle\}_{i=1}^{\Upsilon}$, um conjunto discreto com Υ *kets*. Este conjunto formará uma base *ortonormal* e *completa* se forem satisfeitas as propriedades de Ortonormalidade:

$$\langle\varphi_i|\varphi_j\rangle = \delta_{ij}. \quad (27)$$

E de Completeza, que também é conhecida como Clausura ou Fechamento:

$$\sum_{i=1}^{\Upsilon} |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i| = \mathbb{1}. \quad (28)$$

- Seja, então, $\{\varphi_i(\vec{r})\}_{i=1}^{\Upsilon}$, um conjunto discreto com Υ funções. Este conjunto formará uma base *ortonormal* e *completa* se forem satisfeitas as propriedades de Ortonormalidade:

$$\int d^3r \varphi_i^*(\vec{r})\varphi_j(\vec{r}) = \delta_{ij}. \quad (29)$$

E de Completeza, que também é conhecida como Clausura ou Fechamento:

$$\sum_{i=1}^{\Upsilon} \varphi_i(\vec{r})\varphi_i^*(\vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (30)$$

Ou seja, se a base $\{\varphi_i(\vec{r})\}_{i=1}^{\Upsilon}$ for completa, o operador identidade deve ser:

$$\sum_{i=1}^{\Upsilon} \int d^3r' \varphi_i(\vec{r})\varphi_i^*(\vec{r}') = \mathbb{1}. \quad (31)$$

- Para conjuntos contínuos de *kets* $\{|\xi\rangle\}$ e de *bras* $\{\langle\xi|\}$, tal conjunto formará uma base *ortonormal* e *completa* se forem satisfeitas as seguintes propriedades de Ortonormalidade:

$$\langle\xi|\xi'\rangle = \delta(\xi - \xi'), \quad (32)$$

e de Completeza, que também é conhecida como Clausura ou Fechamento:

$$\int d\xi |\xi\rangle\langle\xi| = \mathbb{1}. \quad (33)$$

- Bases ortonormais e completas permitem expansões de qualquer ket ou função.

(i) Para a base de kets $\{|\varphi_i\rangle\}_{i=1}^{\Upsilon}$, um ket arbitrário $|\psi\rangle$ pode ser expandido nela da seguinte maneira:

$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^{\Upsilon} c_i |\varphi_i\rangle, \quad (34)$$

onde:

$$c_i = \langle \varphi_i | \psi \rangle. \quad (35)$$

(ii) Para a base de funções $\{\varphi_i(\vec{r})\}_{i=1}^{\Upsilon}$, uma função arbitrária $\psi(\vec{r})$ pode ser expandido nela da seguinte maneira:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{\Upsilon} C_i \varphi_i(\vec{r}), \quad (36)$$

onde:

$$C_i = \int d^3r \varphi_i^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) = (\varphi_i, \psi), \quad (37)$$

sendo (φ_i, ψ) outra notação comum para o produto interno entre duas funções, que é isomórfica à notação $\langle \varphi_i | \psi \rangle$, ou seja, $(\varphi_i, \psi) \simeq \langle \varphi_i | \psi \rangle$;

- Entretanto, apesar de ser muito conveniente, não é necessário que o conjunto de base seja ortogonal, tampouco ortonormal para permitir expansões (de kets ou funções). O Método de Hartree–Fock usa funções normalizadas, mas não necessariamente ortogonais.
- Seja \mathcal{Q} um operador arbitrário. Os seus elementos de matriz, na base $\{|\varphi_i\rangle\}_{i=1}^{\Upsilon}$, na representação das coordenadas, são dados por:

$$\mathcal{Q}_{ij} = \langle \varphi_i | \mathcal{Q} | \varphi_j \rangle = \int d^3r \varphi_i^*(\vec{r}) \mathcal{Q} \varphi_j(\vec{r}). \quad (38)$$

Analogamente para uma base de spin-orbitais $\{|\chi_i\rangle\}_{i=1}^N$:

$$\mathcal{Q}_{ij} = \langle \chi_i | \mathcal{Q} | \chi_j \rangle = \int d^4x \chi_i^*(\vec{x}) \mathcal{Q} \chi_j(\vec{x}). \quad (39)$$

- Para integrais que envolvem apenas um elétron e spin-orbitais:

$$\langle \chi_p | \mathcal{Q}_1 | \chi_q \rangle = \langle p | \mathcal{Q}_1 | q \rangle = [\chi_p | \mathcal{Q}_1 | \chi_q] = [p | \mathcal{Q}_1 | q] = \int d^4x \chi_p^*(\vec{x}) \mathcal{Q}_1(\vec{x}) \chi_q(\vec{x}). \quad (40)$$

- Notação de Físico para integrais de dois elétrons envolvendo spin-orbitais:

$$\langle \chi_p \chi_q | \chi_r \chi_s \rangle = \langle pq | rs \rangle = \iint d^4x_i d^4x_j \chi_p^*(\vec{x}_i) \chi_q^*(\vec{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_r(\vec{x}_i) \chi_s(\vec{x}_j). \quad (41)$$

Algumas propriedades são:

$$\langle pq | rs \rangle = \langle qp | sr \rangle = \langle rs | pq \rangle^*. \quad (42)$$

- Com isto, define-se a integral de dois elétrons antissimetrizada:

$$\langle pq || rs \rangle = \langle pq | rs \rangle - \langle pq | sr \rangle = \iint d^4x_i d^4x_j \chi_p^*(\vec{x}_i) \chi_q^*(\vec{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} (1 - \mathcal{P}_{ij}) \chi_r(\vec{x}_i) \chi_s(\vec{x}_j). \quad (43)$$

Onde \mathcal{P}_{ij} é o operador de permutação entre as coordenadas do elétron i e do elétron j . Segue da definição que: $\langle pq||rr \rangle = \langle pq||ss \rangle = 0$.

Mnemônica para notação de Físico para integrais de dois elétrons: “*Elétron um (i), elétron dois (j); elétron um (i), elétron dois (j).*”

- Notação de Químico para integrais de dois elétrons envolvendo spin-orbitais:

$$[\chi_p \chi_q | \chi_r \chi_s] = [pq|rs] = \iint d^4x_i d^4x_j \chi_p^*(\vec{x}_i) \chi_q(\vec{x}_i) \frac{1}{r_{ij}} \chi_r^*(\vec{x}_j) \chi_s(\vec{x}_j). \quad (44)$$

Algumas propriedades são:

$$[pq|rs]^* = [qp|sr]; \quad (45)$$

$$[pq|rs] = [rs|pq]; \quad (46)$$

$$[pq|rs] = \langle pr|qs \rangle; \quad (47)$$

$$\langle pq|rs \rangle = [pr|qs]; \quad (48)$$

$$\langle pq||rs \rangle = \langle pq|rs \rangle - \langle pq|sr \rangle = [pr|qs] - [ps|qr]. \quad (49)$$

Mnemônica para notação de Químico para integrais de dois elétrons: “*Elétron um (i), elétron um (i); elétron dois (j), elétron dois (j).*”

- Para integrais envolvendo apenas orbitais espaciais $\psi(\vec{r})$, a notação é:

✓ Integrais de um elétron:

$$(\psi_p | \mathcal{Q}_1 | \psi_q) = (p | \mathcal{Q}_1 | q) = \int d^3r_i \psi_p^*(\vec{r}_i) \mathcal{Q}_1(\vec{r}_i) \psi_q(\vec{r}_i). \quad (50)$$

✓ Integrais de dois elétrons:

$$(\psi_p \psi_q | \psi_r \psi_s) = (pq|rs) = \iint d^3r_i d^3r_j \psi_p^*(\vec{r}_i) \psi_q(\vec{r}_i) \frac{1}{r_{ij}} \psi_r^*(\vec{r}_j) \psi_s(\vec{r}_j). \quad (51)$$

Mnemônica para notação de integrais de dois elétrons envolvendo apenas orbitais espaciais: “*Elétron um (i), elétron um (i); elétron dois (j), elétron dois (j).*”

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 O Sistema de Unidades Atômicas de Hartree	7
1.2 A Organização do Texto	8
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	9
2.1 A Descrição do Alvo: O Método Hartree–Fock	9
2.1.1 O Problema Molecular	9
2.1.2 O Problema Eletrônico e a Aproximação de Born–Oppenheimer	11
2.1.3 A Aproximação e o Método de Hartree–Fock	13
2.1.4 O Método de Hartree–Fock Restrito e as Equações de Hartree–Fock–Roothaan–Hall	19
2.1.5 O Cálculo de Quantidades de Interesse	30
2.2 O Espalhamento: Do Espalhamento por um Potencial ao Espalhamento por Muitos Corpos	31
2.2.1 As Definições Básicas do Espalhamento	31
2.2.2 O Espalhamento por um Potencial	33
2.2.3 O Princípio Variacional de Schwinger	40
2.2.4 O Método Multicanal de Schwinger	42
2.3 O Nível de Aproximação nos Cálculos de Espalhamento	48
2.3.1 A Aproximação Estático–Troca	49
2.3.2 A Aproximação Estático–Troca mais Polarização	50
2.4 Os Fenômenos de Interesse	51
2.4.1 As Ressonâncias	51
2.4.2 O Mínimo de Ramsauer–Townsend	54
2.4.3 O Estado Virtual	56
2.5 Os Detalhes Computacionais	59
3 RESULTADOS	62
3.1 Os Hidrocarbonetos $n\text{-C}_4\text{H}_6$ ($n = 1, 2$)	62
3.2 Os Halobenzenos 1,4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{X}_2$ ($X = \text{F}, \text{Cl}$)	73
4 CONSIDERAÇÕES FINAIS	86
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88
A OS GRUPOS FUNCIONAIS DA QUÍMICA ORGÂNICA: HIDROCARBONETOS E HALETOS ORGÂNICOS	101
B A DETERMINAÇÃO DAS EQUAÇÕES NÃO-CANÔNICAS DE HARTREE–FOCK	103

C A CANONIZAÇÃO DAS EQUAÇÕES DE HARTREE–FOCK: TRANSFORMAÇÕES UNITÁRIAS	105
D AS INTERPRETAÇÕES DAS SOLUÇÕES DAS EQUAÇÕES CANÔNICAS DE HARTREE–FOCK	111
D.1 O Teorema de Koopmans	112
D.2 O Teorema de Brillouin	115
D.3 O Hamiltoniano de Hartree–Fock e a Exatidão do Método até Primeira Ordem	116
D.3.1 O Hamiltoniano de Hartree–Fock	116
D.3.2 A Teoria de Perturbação e o Método de Hartree–Fock	116
E AS EQUAÇÕES DE HARTREE–FOCK PARA SISTEMAS DE CAMADA FECHADA	119
F AS FUNÇÕES UTILIZADAS NO MÉTODO DE HARTREE–FOCK	122
G OS HARMÔNICOS ESFÉRICOS	124
G.1 Os Harmônicos Cúbicos	125
H A ORTOGONALIZAÇÃO DA BASE	128
H.1 A Ortogonalização Simétrica de Löwdin	129
H.2 A Ortogonalização Canônica	130
I A DETERMINAÇÃO DA FORMA OPERACIONAL DA AMPLITUDE DE ESPALHAMENTO	131
J OS ORBITAIS VIRTUAIS MELHORADOS	135
K OS ORBITAIS VIRTUAIS MODIFICADOS	136
L OS GRUPOS PONTUAIS DAS MOLÉCULAS DESTE TRABALHO	137
L.1 O Grupo Pontual C_s	137
L.2 O Grupo Pontual D_{3h}	138
L.3 O Grupo Pontual C_{2v}	139
L.4 O Grupo Pontual D_{2h}	140
M OS PSEUDO-POTENCIAIS DE BACHELET, HAMANN E SCHLÜTER (BHS)	141
N A MUDANÇA DE REFERENCIAL	143
O A CLAUSURA DE BORN	145
P O MÉTODO DA EXPANSÃO EM ONDAS PARCIAIS	148
P.1 Os Polinômios de Legendre	151

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

São várias as aplicações dos processos de interação entre elétrons e moléculas, dentre estas, destaca-se a pesquisa básica, fundamental para o crescimento da ciência, as áreas biológica, tecnológica, industrial e astrofísica.

Na área tecnológica, o principal interesse é devido aos chamados plasmas frios¹ (ou plasmas de processamento), usados para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos e materiais com propriedades modificadas, principalmente por deposição de camadas, além de limpezas de corrosão controlada e descontaminação de superfície. Para a obtenção de um plasma, é inserida em uma câmara de vácuo, uma pequena quantidade de alguma molécula na forma gasosa. Este gás é submetido à campos elétricos e magnéticos alternados que tratam de ionizar parcialmente o gás [14]. Durante este processo de ionização, os elétrons liberados, ao colidirem com as moléculas presentes na câmara, vêm a gerar espécies secundárias [14]. Para a modelagem desses plasmas, sobretudo as colisões entre os elétrons com as espécies do plasma, é necessário conhecer as seções de choque obtidas na colisão de elétrons com moléculas [15,16].

Há também o interesse industrial, onde novos mecanismos procuram melhorar o rendimento e o desempenho do maquinário movido a combustíveis fósseis. Um destes mecanismos é a combustão através de modernas velas de ignição à plasma [17–19], que reduzem os subprodutos não oxidados, tornando a combustão o mais completa possível. Isto produz um aumento significativo no aproveitamento de combustíveis e reduz a emissão de poluentes como CO, SO₂, SO₃, NO₂, N₂O₃ e N₂O₅, melhorando a performance do maquinário e reduzindo o impacto no ambiente.

Na astrofísica, as seções de choque são utilizadas para o entendimento das distribuições de léptons, tais como elétrons e pósitrons, no meio interestelar, bem como aniquilações de pares partícula-antipartícula e interações dos léptons em estrelas, conglomerados, e no próprio espaço livre [20]. Tais fenômenos ocorrem nas faixas de altas energias, da ordem de 500 keV e requerem um tratamento diferente do adotado neste trabalho. No entanto, moléculas prebióticas, precursoras dos aminoácidos e das proteínas, ou seja, moléculas que de uma forma ou de outra estão relacionadas com a origem da vida, foram detectadas em meio interestelar [21–24]. Tais regiões são altamente atingidas por radiações, como elétrons e fótons, o que torna relevante o entendimento da interação de tais moléculas com elétrons, para compreender a produção dos seus subprodutos.

Unindo os interesses astrofísicos e da física de plasmas, há fenômenos envolvendo elétrons de baixa energia, uma vez que elétrons oriundos da radiação estelar, como radiação solar, incidem nas atmosferas planetárias ionizando-as, e portanto, formando uma parcela de plasma em tais atmosferas, ressaltando o interesse no estudo de processos colisionais em tais meios [25,26].

¹São ditos “frios” os plasmas onde apenas uma pequena fração dos componente do plasma estão ionizados. Por esta razão, a energia do plasma frio é baixa, da ordem de 25 meV a 1 eV, e sua temperatura é dita “fria”, da ordem de 300K a 11600 K [14].

O estudo das colisões de elétrons por moléculas de relevância biológica tornou-se o principal objetivo das pesquisas em espalhamento nos últimos vinte e um anos, apesar da captura eletrônica dissociativa (DEA²) ser estudada e entendida desde a década de 1960, como evidenciam os numerosos trabalhos sobre tal assunto [27–33]. Uma vez que danos ao DNA não são somente causados por fótons de alta energia (radiação ionizante, como radiação Röntgen (raios-X), raios- β , raios- γ , entre outras), mas também por subprodutos gerados através da interação desta radiação com a matéria biológica, como por exemplo, elétrons de baixa energia. No final do século XX, precisamente no ano de 2000, de posse desta informação, Badia Boudaïffa *et al.* [34] incidiram feixes de elétrons de baixa energia (entre ~ 1 eV e 20 eV) no DNA³ bacteriano, este na forma de filmes finos, e reportaram que tais elétrons podem causar, e nos casos mais graves, permanentes, à estrutura do DNA e, conseqüentemente, no material genético. Tais danos apresentam-se na forma da perda do caráter de super-enrolamento e da quebra de simples fita e dupla fita do DNA. Destes três efeitos danosos ao DNA, dois deles são irreparáveis, e podem ocasionar seríssimas conseqüências, como, por exemplo Síndrome Aguda da Radiação⁴, além é claro de morte celular e indução de mutações cancerígenas [35–37].

A figura (1.1) mostra a quantidade de dano na cadeia de DNA em função energia do elétron incidente.

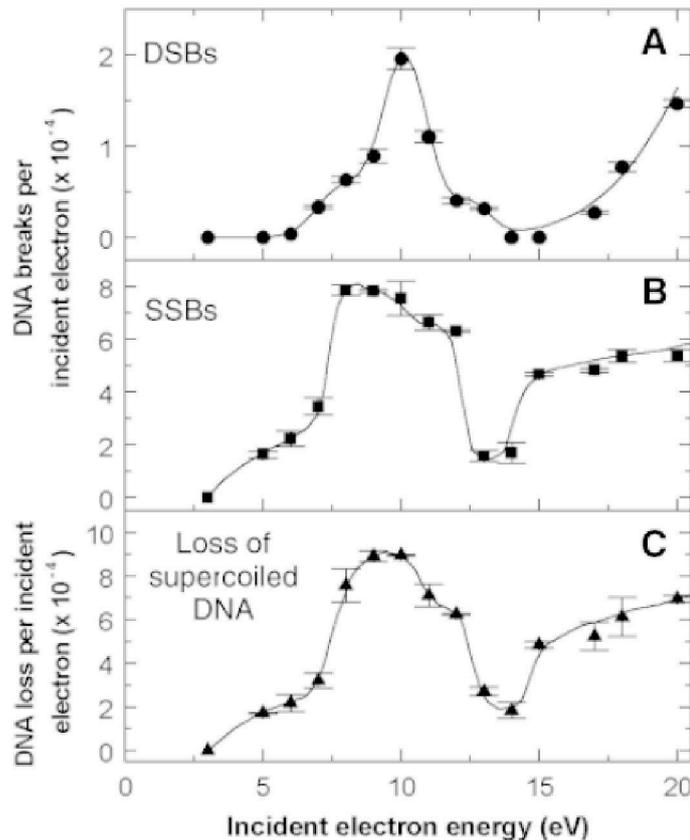


Figura 1.1: Resultados obtidos por Boudaïffa *et al.* O gráfico **A** mostra a quebra da Dupla-Fita do DNA; O gráfico **B** mostra a quebra da Simples-Fita do DNA; E o gráfico **C** mostra a perda Super-Enrolamento da molécula de DNA [34].

Nota-se que há uma dependência entre a perda do material do DNA com a energia do elétron incidente, especialmente abaixo de 15 eV. A quantidade de dano infringido pelo feixe de elétrons incidente é maior para certas energias bem definidas, como por exemplo, no gráfico **A** da figura (1.1), há uma evidente

²Do inglês: *Dissociative Electronic Attachment*.

³Acrônimo extraído do inglês: *Deoxyribonucleic acid*, que em tradução livre fica: “Ácido Desoxirribonucleico”.

⁴Uma vez que, com o DNA corrompido, é impossível o processo de regeneração de ferimentos, até mesmo dos mais leves [37].

maior quebra de dupla fita para uma energia próxima de 10 eV, enquanto que para energias maiores, como 15 eV o dano é menor e 20 eV, o dano é comparável à situação em 10 eV. Um comportamento análogo é visto também nos gráficos **B** e **C** da figura (1.1). Este tipo de comportamento (estruturas bem pronunciadas em torno de uma energia bem definida) é um fortíssimo indício da formação de estados ressonantes. Este trabalho foi o pioneiro da comunidade científica em rumo dos estudos dos mecanismos que levam à dissociação molecular para o caso do DNA, e conseqüentemente, à quebra do DNA e da perda do seu caráter super-enrolado.

Até a descoberta de Boudaïffa *et al.* não estava claro se os elétrons de baixa energia estavam relacionados com genotoxicidade. Dessa forma, era desconhecido que até mesmo elétrons de baixa energia poderiam ocasionar uma complicação que, até então, era atribuída apenas à radiação ionizante. Os autores concluíram que tais elétrons estão relacionados com genotoxicidade, e que o processo de dissociação molecular é mediado pelo aprisionamento temporário do elétron incidente no campo da molécula-alvo. Ou seja, o mecanismo de dissociação molecular é mediado por uma ressonância, para o caso do DNA.

A partir do pioneirismo de Badia Boudaïffa *et al.* no escopo da genotoxicidade dos elétrons de baixa energia, a comunidade científica voltou as atenções para os processos de colisão entre elétrons e moléculas ditas de relevância biológica, e dentre elas, estão, por óbvio, as bases nitrogenadas do DNA (adenina, citosina, guanina e timina) e do RNA⁵ (adenina, citosina, guanina e uracila) [38–41] e ficou claro que as lesões produzidas em materiais biogénéticos pela incidência destes subprodutos da interação da radiação ionizante com a matéria biológica, os elétrons na faixa entre ~ 0 eV até aproximadamente 20 eV, manifestam uma evidente dependência com a energia do elétron incidente. Especificamente para o caso de elétrons de energia entre 4 eV e 5 eV, estes são mais eficientes para a quebra da simples fita do que os elétrons mais energéticos, outro fator que evidencia a importância dos estados ressonantes [42–50].

Em ambos os trabalhos, fica claro que o processo de dissociação molecular, processo no qual há o maior interesse de compreensão, são induzidos tanto por efeitos diretos, como ionização, excitação vibracional, eletrônica, entre outras, e também como mecanismos indiretos e compostos, os quais estão intimamente relacionados com a formação de um estado ressonante durante a interação do elétron do contínuo com a molécula. Quando a formação deste estado ressonante ocorre em energias da ordem de ~ 0 eV até, aproximadamente 5 eV, o estado ressonante é conhecido como ressonância de forma.

Este tipo de resultado, envolvendo moléculas de relevância biológica é de extrema importância para a Medicina, já que na Tomografia por Emissão de Pósitrons⁶, são usados os radiossensibilizadores, como mostrado no trabalho de Yi Zheng e Léon Sanche de 2018 [50], e elétrons de baixa energia podem danificar a estrutura do DNA. Devido à estes fatores é que faz-se de grande importância a compreensão da dissociação molecular, e para isto, deve-se conhecer as seções de choque do espalhamento de elétrons por moléculas.

Numa ressonância, o elétron incidente é aprisionado na campo da molécula-alvo por um tempo de vida finito, que é de ordem de 10^{-15} s a 10^{-10} s [51], e portanto, maior do que o tempo típico de passagem do elétron pela molécula [52], conforme evidenciado na tabela 1.1:

Tabela 1.1: Tabela com os tempos característicos, em segundos, para cada processo para as moléculas de N₂ e CF₃I [52].

	N ₂	CF ₃ I	Típico
Colisão (1 eV)	1×10^{-16}	4×10^{-16}	1×10^{-16}
Colisão (10 eV)	5×10^{-17}	1×10^{-16}	3×10^{-17}
Colisão (30 eV)	3×10^{-17}	7×10^{-17}	2×10^{-17}
Excitação Eletrônica	4×10^{-17}	1×10^{-16}	5×10^{-17}
Rotação	1×10^{-12}	1×10^{-11}	1×10^{-12}
Vibração	1×10^{-15}	5×10^{-15}	1×10^{-14}

⁵Acrônimo extraído do inglês: *Ribonucleic acid*, que em tradução livre fica: “Ácido Ribonucleico”.

⁶Do inglês *PETScan: Positron Emission Tomography*.

Quando existe uma ressonância entre o elétron incidente e um dos estados do alvo, pode acontecer a captura eletrônica. Este aprisionamento temporário do elétron incidente forma um íon negativo temporário, o qual favorece a dissociação molecular [46,53–55]. O mecanismo de captura define a classificação da ressonância: Se o elétron é aprisionado ao estado fundamental da molécula, e a energia do íon negativo temporário está acima da energia do estado fundamental, a ressonância é chamada de **Ressonância de Forma**. Se o elétron é aprisionado a um estado excitado da molécula a ressonância é chamada de **Ressonância de Caroço Excitado**. E finalmente, se o elétron é aprisionado a um estado excitado da molécula, mas a energia da ressonância está abaixo do estado pai, a ressonância é chamada de **Ressonância de Feshbach**⁷. Portanto, pode-se entender que, durante uma ressonância, o elétron ocupa algum orbital vazio da molécula-alvo. Se o orbital ocupado for um orbital π^* diz-se que a ressonância de forma é de natureza π^* . Se o orbital ocupado for σ^* será dita uma ressonância σ^* . A partir de uma ressonância o sistema pode ser levado a diversos estados finais. Por exemplo, pode acontecer o espalhamento elástico se as energias do alvo e do projétil permanecem iguais. Uma outra possibilidade é a de, após a interação, o elétron incidente ser ejetado do campo do alvo o deixando num estado vibracionalmente excitado. E há ainda a possibilidade da ressonância culminar em uma consequente dissociação.

Por estarem predominantemente presentes na natureza o interesse no processo de colisão de elétrons por moléculas orgânicas é, de longe, o mais preeminente. Uma molécula é dita orgânica quando contém, na sua estrutura, carbono e ligações covalentes C–H, ou substâncias que sejam derivados destas em sua composição⁸ [56].

O 1-Butino e o 2-Butino são hidrocarbonetos derivados do petróleo, de cadeia aberta e normal, pertencentes ao grupo dos **Alquinos**, de fórmula química C_nH_{2n-2} com $n = 4$. São isômeros constitucionais de posição (diferem apenas pela posição da ligação tripla) [56].

E é no contexto das aplicações industriais que os hidrocarbonetos 1-Butino e 2-Butino têm relevância, pois o 1-Butino é um gás incolor muito inflamável usado em síntese orgânica, principalmente do alcino mais simples, o etino (acetileno) [57]. Esta molécula é obtida a partir da substituição de um dos hidrogênios do etino por um grupo etil, e por esta razão é que o 1-Butino também é conhecido como “etilacetileno”. O 2-Butino ($2-C_4H_6$) é um líquido incolor inflamável e corrosivo, também usado em síntese orgânica catalítica, principalmente do alcino mais simples, o etino (acetileno). Esta molécula é obtida a partir da substituição dos dois hidrogênios do etino por grupos metil, e por esta razão é que por isto o 2-Butino também é conhecido como “dimetilacetileno”. Este composto também é usado na síntese dos halotanos, quando reage com soluções básicas alcoólicas, e de compostos conhecidos como metalciclobutenos [58]. Além disso, ele também está presente nos combustíveis de alta performance, devido à sua reatividade. As moléculas de 1-Butino e 2-Butino estão representadas estruturalmente, juntamente com o etino, na figura (1.2).

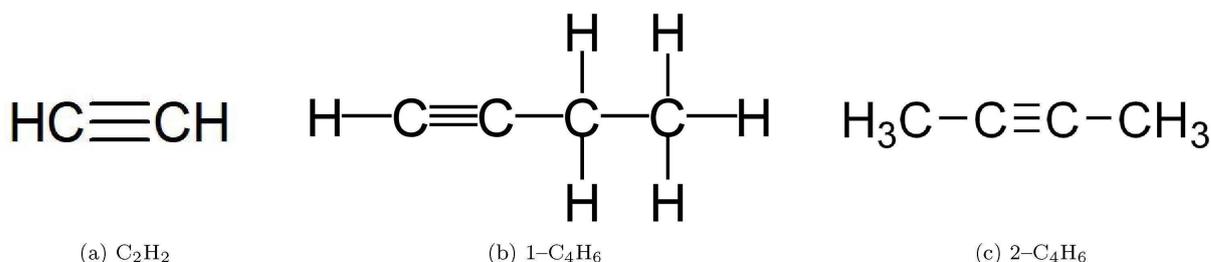


Figura 1.2: Representação esquemática do etino, do 1-Butino e do 2-Butino. O etino é mostrado apenas como referência. O etino pertence ao grupo pontual $D_{\infty h}$, enquanto o 1-Butino pertence ao grupo C_s e o 2-Butino, ao grupo D_{3h} . Figuras adaptadas de [62,63].

⁷No Capítulo 2, Seção 2.4, Subseção 2.4.1, será feita uma breve descrição destes mecanismos.

⁸Para mais detalhes, consulte o apêndice A.

Utilizando Espectroscopia de Transmissão de Elétrons⁹, Szymtkowski *et al.* [59,60] realizaram medições de seção de choque total (SCT)¹⁰ para uma série de hidrocarbonetos e halogenetos, e entre eles, estavam o 1-Butino e o 2-Butino. Em ambos os trabalhos, os autores reportaram a presença de estados ressonantes em torno de 3,20 eV e 7,50 eV para o 1-Butino, e em torno de 3,50 eV e 8,00 eV para o 2-Butino. Não obstante, também há posse de inéditos resultados experimentais para seção de choque diferencial (SCD)¹¹ obtidos em colaboração com o grupo do professor Doutor Murtadha Abdulrasul Khakoo, na *California State University Fullerton*.

Na literatura, sem sombra de dúvidas, os sistemas com mais abundância em trabalhos são os hidrocarbonetos, sobretudo pela sua predominância de existência no planeta Terra, bem como suas vastas aplicações. Contudo, para os casos do 1-Butino e 2-Butino, os trabalhos teóricos do ponto de vista de espalhamento de elétrons são poucos, até o presente momento. Além de contribuir para o crescimento da literatura, o presente trabalho também busca avaliar os efeitos da isomeria posicional nestas duas espécies provindas do etino.

Em contrapartida aos hidrocarbonetos, moléculas formadas apenas por carbono e hidrogênio, os chamados haletos orgânicos são compostos derivados da substituição de um ou mais hidrogênios de hidrocarbonetos pela mesma quantidade de halogênios, e dificilmente se encontram livres na natureza [56].

A grande maioria dos haletos orgânicos é tóxico, corrosivo ou cancerígeno, tornando o seu manuseio experimental bastante complicado [56], contudo, resultados interessantes de efeitos físicos foram reportados com os dois paradihalobenzenos objetos deste trabalho [64,65].

É no contexto de moléculas de interesse biológico e também industrial, que os haletos orgânicos 1,4-Difluorbenzeno e o 1,4-Diclorobenzeno, que são dois di-haletos de arila secundários têm relevância. O Dihalobenzeno conhecido como 1,4-Difluorbenzeno, ou Paradifluorbenzeno (1,4-C₆H₄F₂), é um fluoreto obtido a partir do efeito de dupla Halogenação do benzeno, onde os hidrogênios das posições 1 e 4 são substituídos fluores. Ele tem sido utilizado como dopante, a fim de ionizar as espécies orgânicas solúveis presentes no carvão lignito (mineral), utilizando a técnica de Fotoionização à Pressão Atmosférica Acoplada à Espectrometria de Massas¹² [66]. Também desempenha um papel fundamental na investigação da Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear do Flúor-19¹³ em agentes ditos Tiol-Ativos [67]. Este composto também é usado como solvente catalítico em reações envolvendo a investigação do efeito Stark em moléculas [68].

Já o Dihalobenzeno conhecido como 1,4-Diclorobenzeno, ou Paradiclorobenzeno (1,4-C₆H₄Cl₂), é um cloreto obtido a partir do efeito de dupla Halogenação¹⁴ do benzeno, onde os hidrogênios das posições 1 e 4 são substituídos cloros. A molécula de 1,4-Diclorobenzeno é de grande interesse biológico, já que é componente de pesticidas [69], e durante a sua decomposição são liberados gases tóxicos [70]. Não-obstante, é um agente razoavelmente cancerígeno [71]. Também serve como molécula primitiva para a síntese de outras, e como solvente utilizado na decomposição de cadeias poliméricas [72]. Além disso, fora da área biológica, o 1,4-Diclorobenzeno também é usado como gás, nos reatores de plasma de processamento [73].

Também empregando de Espectroscopia de Transmissão de elétrons, Giordan *et al.* [74], Olthoff *et al.* [75] e Burrow *et al.* [76], realizaram experimentos com o objetivo de encontrar estados ressonantes para uma série de hidrocarbonetos e halobenzenos, e entre eles, estão o 1,4-Difluorbenzeno e o 1,4-Diclorobenzeno. Em ambos os trabalhos, os autores relatam que há a presença de três estados ressonantes do tipo π^* , oriundos do anel benzênico, e dois estados ressonantes do tipo σ^* , advindos da ligação simples

⁹Do inglês *ETS: Electron Transmission Spectroscopy*

¹⁰Do inglês *TCS: Total Cross Section*.

¹¹Do inglês *DCS: Differential Cross Section*.

¹²Do inglês: *APPI-MS Atmospheric Pressure Photoionization Mass Spectroscopy*.

¹³Do inglês: ¹⁹*FNMR-Nuclear Magnetic Resonance*.

¹⁴Para evitar repetições demasiadas, a dupla Halogenação será chamada somente de Halogenação daqui em diante. Quando for necessária uma distinção, será explicitada.

carbono–halogênio. Os autores também relatam que o aparato experimental não tem resolução para aferir os estados ressonantes tipo σ^* do 1,4-Difluorbenzeno e tão pouco estados ressonantes que estejam separados por menos de 0,5 eV. Para estes sistemas, o objetivo é realizar cálculos de espalhamento elástico para levantar o espectro de ressonâncias de forma, afim de compará-los com os resultados obtidos anteriormente por Giordan *et al.* [74], Olthoff *et al.* [75] e Burrow *et al.* [76]. Não obstante, em 2004, Makochekanwa *et al.* [82], através da Espectroscopia de Tempo de Voo (ETV)¹⁵, realizaram medidas de seção de choque total para o fluorbenzeno, 1,3-Difluorbenzeno e 1,4-Difluorbenzeno; assim como Jones *et al.* [83] verificaram a presença de um estado virtual para a molécula de 1,4-Difluorbenzeno. Tais trabalhos também serão utilizados para comparar os resultados obtidos na presente dissertação.

As duas moléculas estão representadas, estruturalmente, juntamente com o Benzeno, a molécula que as origina na figura (1.3):

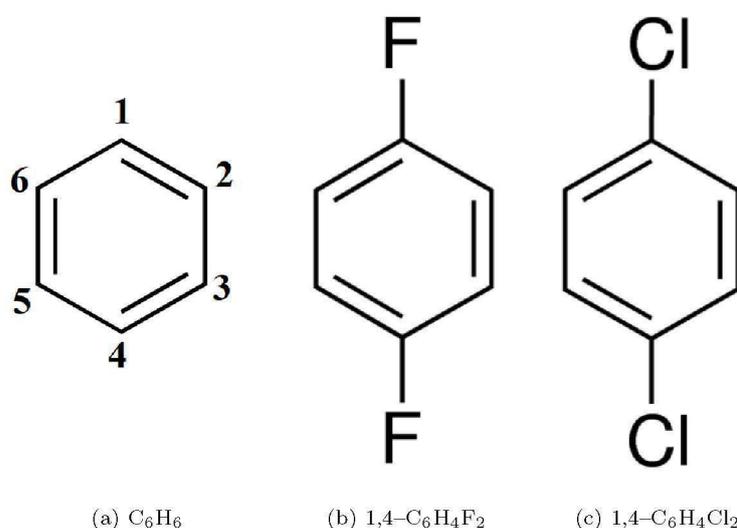


Figura 1.3: Representação esquemática do benzeno, do 1,4-Difluorbenzeno e do 1,4-Diclorobenzeno. O benzeno é mostrado apenas como referência. O benzeno pertence ao grupo D_{6h} , enquanto que o 1,4-Difluorbenzeno e 1,4-Diclorobenzeno pertencem ao grupo D_{2h} . Figuras adaptadas de [62, 63].

Quando a substituição ocorre nas posições 1 e 4 do benzeno, o resultado é uma molécula obviamente mais simétrica do que aquelas produzidas por substituição simples, pois o Grupo Pontual da molécula resultante é o D_{2h} , que assim como o D_{6h} do benzeno original, possui centro de inversão. Isto acarreta implicações sobre propriedades físicas, principalmente sobre o Momento de Dipolo. Sistemas como este, assim como os mono-halogenados, também permitem estudar a interação de ligações Carbono-Halogênio através da análise das ressonâncias [75].

Na literatura, há uma quantidade considerável de trabalhos, tanto teóricos quanto experimentais, envolvendo espalhamento de elétrons pelo benzeno e seus derivados. Contudo, esta não é a realidade para as moléculas de 1,4-Difluorbenzeno e 1,4-Diclorobenzeno, para as quais os trabalhos são escassos, e por esta razão, os resultados do presente trabalho serão comparados com resultados teóricos [77, 78] e experimentais [79–81] para o benzeno e clorobenzeno. Esta dissertação é pioneira em tratar do espalhamento de elétrons por 1,4-Difluorbenzeno e 1,4-Diclorobenzeno, de maneira teórica, pois o trabalho experimental de Makochekanwa *et al.* [82] contempla o espalhamento de elétrons por 1,4-Difluorbenzeno, mas não por 1,4-Diclorobenzeno. Analogamente ao que concerne sobre as moléculas de 1-Butino e 2-Butino, o presente trabalho almeja acrescentar à literatura e investigar os efeitos de dupla halogenação simétrica (substituições nas posições 1 e 4 do benzeno) nos halobenzenos supracitados.

¹⁵Do inglês: *Linear Transmission Time-of-Flight Method*.

Nesta dissertação, são apresentadas as seções de choque integral (SCI)¹⁶, e choque diferencial. O estudo destas moléculas, tratadas dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, pois o movimento nuclear (rotação e vibração) é muito mais lento do que o movimento eletrônico, foi realizado através de cálculos de espalhamento de elétrons pelas mesmas.

Os resultados dos cálculos de espalhamento foram obtidos empregando o método multicanal de Schwinger (SMC)¹⁷ [52, 84–86], implementado com Pseudo-Potenciais de norma conservada [87–90], um robusto e elegante método variacional para a amplitude de espalhamento. Os cálculos prévios de estrutura eletrônica, necessários para a descrição do alvo molecular, foram feitos utilizando o método Hartree-Fock [11, 12], corrigido com a Teoria de Perturbação de Møller-Plesset de Segunda Ordem (MP2)¹⁸, com o pacote GAMESS (*The General Atomic and Molecular Electronic Structure System.*) [91, 92], os orbitais foram obtidos com a interface gráfica MacMolPlt [93]. Os cálculos de espalhamento foram realizados com a versão paralela do SMC. Estes cálculos de espalhamento possibilitaram a obtenção de um espectro, das posições, em energia, de ressonâncias de forma das quatro moléculas. As posições, em energia, das ressonâncias podem ser estimados através de Leis Empíricas de Escala, via Teorema de Koopmans [94], e ajudam a interpretar os resultados obtidos em cálculos de espalhamento. Estes resultados foram comparados com o que havia de disponível na literatura, e com as leis de escala, retiradas de referências [95], [96] e [97]. Até o presente momento, não há dados disponíveis na literatura para as ressonâncias σ^* do 1,4-Difluorbenzeno.

1.1 O Sistema de Unidades Atômicas de Hartree

Nesta dissertação, salvo algumas exceções, as equações serão predominantemente escritas nas Unidades Atômicas de Hartree. Ao escrever uma equação no sistema de unidades atômicas de Hartree [11, 12], deve-se fazer:

$$e = m_e = \hbar = 4\pi\epsilon_0 = \frac{\mu_0}{4\pi} = 1, \quad (1.1)$$

onde $e = q_e$ é a carga do elétron, m_e é a massa do elétron, \hbar é a constante de Planck reduzida ($\hbar \equiv \frac{h}{2\pi}$), ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo e μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo.

Ele deve-se admitir que a unidade de comprimento é o raio de Bohr $a_0 = 0,52918 \text{ \AA} = 5,2918 \times 10^{-11} \text{ m}$, que a unidade de energia é o hartree, tal que $1 \text{ hartree} = 1E_h = 27,2114 \text{ eV} = 4,35974 \times 10^{-18} \text{ J}$ e que a unidade de momento de dipolo elétrico é o debye, tal que $1 \text{ debye} = 1D = 3,33564 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$.

Portanto, a unidade de medida para seção de choque integral é o raio de Bohr ao quadrado (a_0^2), e para efeitos de comparação com os dados disponíveis na literatura, excepcionalmente os experimentais, usar-se-a a unidade de medida para a seção de choque integral Ângstrom ao quadrado ($\text{\AA}^2 = 10^{-20} \text{ m}^2$), que é equivalente a 10^{-16} cm^2 , e para a seção de choque diferencial, a unidade de medida é o raio de Bohr ao quadrado por unidade de estereorradiano ($\frac{a_0^2}{\text{sr}}$), e para efeitos de comparação com os dados disponíveis na literatura, excepcionalmente os experimentais, usar-se-a a unidade de medida para a seção de choque diferencial Ângstrom ao quadrado por unidade de estereorradiano ($\frac{\text{\AA}^2}{\text{sr}} = \frac{10^{-20} \text{ m}^2}{\text{sr}}$), que é equivalente a $\frac{10^{-16} \text{ cm}^2}{\text{sr}}$. A unidade de medida para a energia do elétron incidente é o elétron-Volt (eV). O fator de conversão entre raio de Bohr ao quadrado e Ângstrom ao quadrado é tal que:

$$\frac{\text{\AA}^2}{a_0^2} = 0,280028. \quad (1.2)$$

¹⁶Do inglês, *ICS: Integral Cross Secion*

¹⁷Do inglês, *SMC: Schwinger Multichannel Method.*

¹⁸Do inglês *MP2: Møller-Plesset Second Order Perturbation Theory.*

1.2 A Organização do Texto

No próximo capítulo (Capítulo 2), o leitor encontrará uma revisão da teoria empregada neste trabalho, e também os detalhes computacionais. Seguindo, no capítulo 3, serão expostos os resultados obtidos para as moléculas de 1-Butino, 2-Butino, 1,4-Diclorobenzeno e 1,4-Difluorbenzeno e as respectivas interpretações. No capítulo 4 serão apresentadas algumas considerações finais. Todos os apêndices, com exceção do primeiro e do último, complementam a teoria do Capítulo 2. No Apêndice A, uma breve discussão sobre os grupos funcionais da química orgânica que aparecem neste trabalho é discutida. No Apêndice B é discutida a determinação das equações não-canônicas de Hartree-Fock. No Apêndice C é tratado de transformações unitárias e canonização das equações de Hartree-Fock; No Apêndice D é fornecida uma interpretação para as equações Canônicas de Hartree-Fock; no Apêndice E está a transformação das equações de Hartree-Fock para spin-orbitais nas equações de Hartree-Fock para orbitais espaciais, em sistemas de camada fechada (completa); no Apêndice F são expostas as principais características das funções utilizadas nas expansões dos orbitais moleculares; o Apêndice G foi dedicado apenas a tratar dos Harmônicos Esféricos e dos Harmônicos Cúbicos; no Apêndice I é feita a dedução da forma operacional da amplitude de espalhamento; no Apêndice H é comentado sobre a ortogonalização da base; os apêndices J e K tratam dos orbitais virtuais melhorados e dos orbitais virtuais modificados, respectivamente; o Apêndice L trata dos grupos pontuais das moléculas deste trabalho; o Apêndice M trata dos Pseudo-Potenciais; o Apêndice N discute a mudança para o referencial de laboratório; o Apêndice O trata da Clausura de Born e, finalmente, o Apêndice P fala sobre o método das ondas parciais. As figuras não creditadas a nenhuma referência foram feitas pelo autor deste trabalho utilizando o pacote TikZ, disponível para L^AT_EX.

Capítulo 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo será discorrido sobre a teoria dos métodos empregados nesta dissertação. Alguns dos tópicos serão discutidos em apêndices, posteriormente.

Precedendo os cálculos de espalhamento, principal objetivo neste trabalho, faz-se necessário a descrição do alvo molecular. Tal descrição é realizada através de cálculos de estrutura eletrônica utilizando o Método de Hartree–Fock, em conjunto com a Aproximação de Born–Oppenheimer, munido de correções de ordens superiores (MP2), [11] quando necessário e também de Pseudo-Potenciais de norma conservada, evidentemente, onde houver necessidade.

Uma vez que a descrição do alvo está devidamente feita, é necessário conhecer os fundamentos do problema de espalhamento, conceito fundamental para o prosseguimento com o Princípio Variacional de Schwinger [128], e finalmente, sua implementação para o estudo do espalhamento de elétrons por moléculas, o Método Multicanal de Schwinger (SMC) [84, 85], método utilizado para obter os resultados apresentados nesta dissertação. A discussão sobre mudança para o referencial do laboratório, método da expansão em ondas parciais e procedimento de Clausura de Born¹, devidamente importantes, serão abordados em apêndices.

E por último, mas não menos importantes, fenômenos físicos de relevância observados no espalhamento de elétrons por alvos moleculares, como Ressonâncias e Mínimo de Ramsauer–Townsend, também serão discutidos, para que o leitor desta tenha o entendimento dos fenômenos aqui investigados.

2.1 A Descrição do Alvo: O Método Hartree–Fock

O alvo molecular é descrito através do Método de Hartree–Fock, um método de campo auto-consistente, em conjunto da aproximação de Born–Oppenheimer, uma vez que, mesmo para moléculas pequenas, a Equação de Schrödinger independente do tempo é impossível de ser resolvida de maneira exata.

2.1.1 O Problema Molecular

A descrição de uma molécula é feita a partir das soluções aproximadas da Equação de Schrödinger não-relativística independente do tempo. O objetivo é encontrar os auto-estados estacionários da equação² [11, 12]:

$$\mathcal{H}|\Psi\rangle = \mathcal{E}_{\text{TOT}}|\Psi\rangle. \quad (2.1)$$

Em unidades atômicas, o Hamiltoniano Molecular, \mathcal{H} , para um sistema de N elétrons e M núcleos é

¹Do inglês: “*Born Closure*.”

²Estados estacionários são aqueles onde a energia não varia com o tempo, ou seja, a energia é conservada.

dado por [11,12]:

$$\mathcal{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (2.2)$$

onde M_A é a massa do A -ésimo núcleo, Z_A é a carga do A -ésimo núcleo, Z_B é a carga do B -ésimo núcleo³, r_{iA} é a distância entre o i -ésimo elétron e o A -ésimo núcleo, r_{ij} é a distância entre o i -ésimo e o j -ésimo elétron, R_{AB} é a distância entre o A -ésimo e o B -ésimo núcleo, e os operadores ∇_i^2 e ∇_A^2 atuam sobre as coordenadas dos i -ésimos elétrons e do A -ésimos núcleos, respectivamente [11,12]. As distâncias r_{iA} , r_{ij} e R_{AB} são definidas como sendo:

$$r_{iA} \equiv |\vec{r}_i - \vec{R}_A| \quad (2.3)$$

$$r_{ij} \equiv |\vec{r}_i - \vec{r}_j| \quad (2.4)$$

$$R_{AB} \equiv |\vec{R}_A - \vec{R}_B| \quad (2.5)$$

Um exemplo de sistema de coordenadas moleculares arbitrário está representado na figura (2.1).

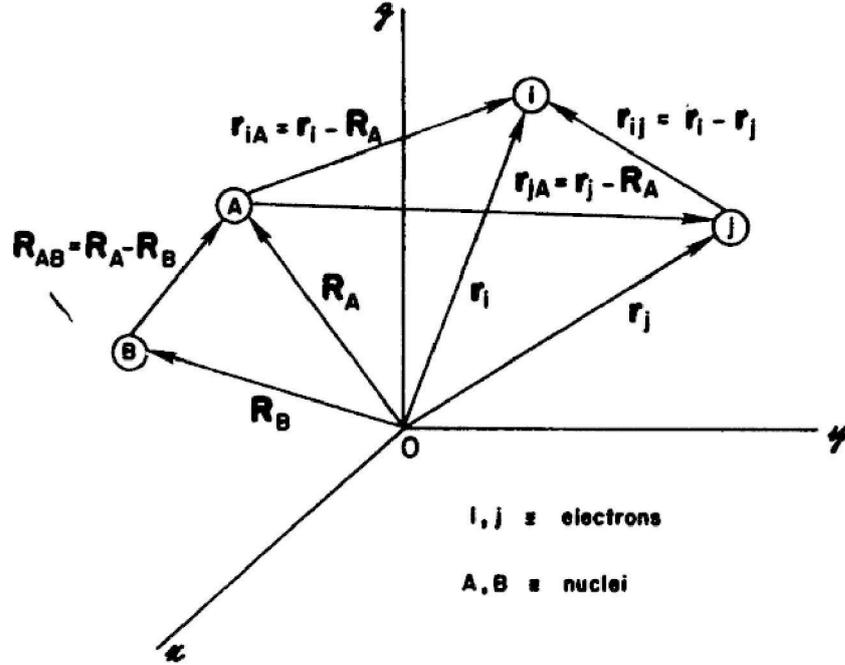


Figura 2.1: Sistema de coordenadas moleculares arbitrário. i, j = Elétrons; A, B = Núcleos [11].

Desta forma, pode se dizer que, na equação (2.2), o primeiro termo é referente à energia cinética dos elétrons, o segundo termo é referente à energia cinética dos núcleos, o terceiro termo representa a atração Coulombiana entre os elétrons e os núcleos, o quarto termo representa a repulsão Coulombiana entre os elétrons e o quinto termo representa a repulsão Coulombiana entre os núcleos [11,12].

Por mais que o problema descrito por (2.1) seja um problema de auto-valores, é impossível resolvê-lo exatamente com o Hamiltoniano dado por (2.2). É por esta, entre outras razões, que faz-se uso de aproximações.

³A massa e a carga do núcleos são dados em termos da massa do elétron e da carga do elétron, respectivamente.

2.1.2 O Problema Eletrônico e a Aproximação de Born–Oppenheimer

Como a massa dos núcleos é muito maior do que a massa dos elétrons ($M_A \gg m_i$), pode-se assumir que eles se movem mais lentamente do que os elétrons, desta forma, o termo de energia cinética dos núcleos pode ser desconsiderado e o termo de interação nuclear torna-se uma constante. Sendo assim, considera-se que os elétrons se movem em um campo de núcleos fixos⁴, desta maneira, o termo de Energia Cinética dos Núcleos [o segundo termo do Hamiltoniano Molecular, dado pela equação (2.2)] pode ser desprezado. Logo, pode-se reescrever o Hamiltoniano Molecular como sendo [11, 12]:

$$\mathcal{H} = H_{\text{el}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (2.6)$$

onde H_{el} é o Hamiltoniano Eletrônico, dado por:

$$H_{\text{el}} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.7)$$

E como o termo de repulsão nuclear, denominado V_{NN} , dado por:

$$V_{\text{NN}} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (2.8)$$

é constante, o problema descrito pela equação (2.1) passa a ser:

$$(H_{\text{el}} + V_{\text{NN}})|\psi_{\text{el}}\rangle = \mathcal{E}|\psi_{\text{el}}\rangle. \quad (2.9)$$

Assim sendo, pode-se escrever:

$$H_{\text{el}}|\psi_{\text{el}}\rangle = (\mathcal{E}_{\text{TOT}} - V_{\text{NN}})|\psi_{\text{el}}\rangle, \quad (2.10)$$

e definindo a Energia Eletrônica, E_{el} como sendo:

$$E_{\text{el}} \equiv \mathcal{E}_{\text{TOT}} - V_{\text{NN}}, \quad (2.11)$$

a equação (2.10) pode ser escrita como sendo:

$$H_{\text{el}}|\psi_{\text{el}}\rangle = E_{\text{el}}|\psi_{\text{el}}\rangle. \quad (2.12)$$

Portanto, a equação (2.12) tem a forma de uma equação de auto-valores para o Hamiltoniano Eletrônico, logo, pode-se dizer que, **dentro da aproximação de Born–Oppenheimer**, o auto-estado $|\Psi\rangle$ é auto-estado do Hamiltoniano Eletrônico, isto é: $|\Psi\rangle = |\psi_{\text{el}}\rangle$.

O fato de V_{NN} ser uma constante é o principal fator que permite a escrita da equação (2.12), sendo que $|\psi_{\text{el}}\rangle$ é o auto-estado eletrônico, que pode ser determinado, pura e simplesmente, resolvendo o problema [11, 12]:

$$H_{\text{el}}|\psi_{\text{el}}\rangle = E_{\text{el}}|\psi_{\text{el}}\rangle. \quad (2.13)$$

Em síntese, a aproximação de Born–Oppenheimer consiste em tomar como auto-estados do operador \mathcal{H} produtos de auto-estados do Hamiltoniano Eletrônico (H_{el}) e de auto-estados do Hamiltoniano Nuclear (H_{nucl}) [11, 12]. Contudo, a dependência de $\psi_{\text{el}}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_A\}) = \langle \{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_A\} | \psi_{\text{el}} \rangle$ com as coordenadas

⁴Esta é a razão da Aproximação de Born–Oppenheimer também ser conhecida como “Aproximação de Núcleos Fixos”.

nucleares $\{\vec{R}_A\}$ é paramétrica, e a energia total \mathcal{E}_{TOT} gera um “campo médio de potencial” para o movimento nuclear. Então, de maneira geral, cada arranjo dos núcleos produz uma função de onda total diferente e o problema será resolvido totalmente somente quando for resolvida a equação de Schrödinger nuclear, dada por:

$$H_{\text{nucl}}|\psi_{\text{nucl}}\rangle = \mathcal{E}_{\text{TOT}}|\psi_{\text{nucl}}\rangle. \quad (2.14)$$

Sendo o Hamiltoniano nuclear dado por:

$$\begin{aligned} H_{\text{nucl}} &= - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \underbrace{\left\langle - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle}_{E_{\text{el}}(\{\vec{R}_A\})} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} = \\ &= - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \underbrace{\left(E_{\text{el}}(\{\vec{R}_A\}) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \right)}_{\mathcal{E}_{\text{TOT}}(\{\vec{R}_A\})} \Rightarrow \\ &H_{\text{nucl}} = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \mathcal{E}_{\text{TOT}}(\{\vec{R}_A\}). \end{aligned} \quad (2.15)$$

e \mathcal{E}_{TOT} , que é a energia total da molécula obtida na aproximação de Born–Oppenheimer, contém os termos de energia eletrônica, translacional, rotacional e vibracional da molécula.

Como a dependência de ψ_{el} com as coordenadas nucleares é paramétrica, para cada arranjo dos núcleos, haverá uma diferente função de onda total, de tal maneira que [11]:

$$\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_A\}) = \psi_{\text{el}}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_A\}) \cdot \psi_{\text{nucl}}(\{\vec{R}_A\}). \quad (2.16)$$

Logo, uma vez resolvida a equação de Schrödinger eletrônica, e conseqüentemente o problema eletrônico, para obter a função de onda total da equação (2.16), é necessário resolver a Equação de Schrödinger Nuclear, escrita como sendo [11]:

$$H_{\text{nucl}}|\psi_{\text{nucl}}\rangle = \mathcal{E}_{\text{TOT}}|\psi_{\text{nucl}}\rangle, \quad (2.17)$$

na qual a energia total $\mathcal{E}_{\text{TOT}}(\{\vec{R}_A\})$ submete os núcleos a um potencial produzido pelos elétrons. Esta é mais uma das conseqüências da Aproximação de Born–Oppenheimer: Os núcleos estão sob a ação de um potencial obtido pela solução do problema eletrônico [11, 12]. O potencial $\mathcal{E}_{\text{TOT}}(\{\vec{R}_A\})$ está exemplificado na figura (2.2).

O problema nuclear deve ser resolvido sob as mesmas aproximações usadas para formular o problema eletrônico: Os elétrons movem-se muito mais rapidamente que os núcleos. Esta é uma aproximação razoável para que as dependências eletrônicas sejam substituídas pelos seus valores médios, calculados com a função de onda eletrônica obtida em (2.13), como feito acima. Isto gera um Hamiltoniano Molecular para o movimento dos núcleos num campo médio dos elétrons [11].

A solução da equação (2.17) descreve a translação, rotação e vibração da molécula, e \mathcal{E}_{TOT} inclui as energias eletrônica, translacional, rotacional e vibracional da molécula. Com isto pode-se fazer a análise dos modos vibracionais utilizando os mesmos conceitos da Mecânica Clássica, com o tratamento quântico, a partir dos conceitos do pião simétrico⁵

Entretanto, todo o interesse está em resolver apenas os problemas eletrônicos, visto que apenas a geometria otimizada da molécula é levada em consideração para obter as quantidades de interesse, a partir de agora, concentraremos apenas nos problemas eletrônicos.

⁵Para uma melhor descrição dos modos vibracionais e da dinâmica de rotação, consulte, por exemplo, a referência [10].

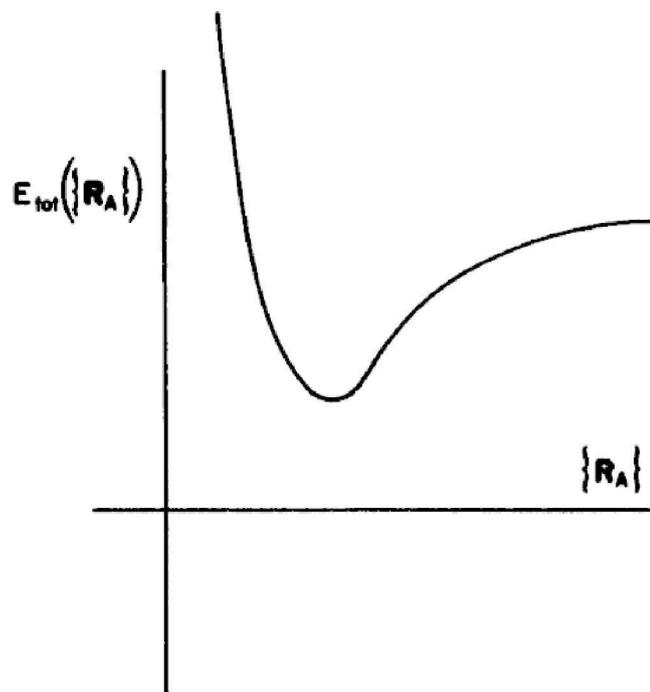


Figura 2.2: Representação esquemática do potencial $\mathcal{E}_{\text{TOT}}(\{\vec{R}_A\})$ [11].

2.1.3 A Aproximação e o Método de Hartree–Fock

Esta é a mais importante aproximação utilizada neste trabalho, pois através dela, um problema de N elétrons, é transformado em N problemas de um elétron apenas, tornando o sistema tratável.

O método de Hartree–Fock foi desenvolvido de maneira independente por Douglas Rayner Hartree⁶ em 1927 e por Vladimir Aleksandrovich Fock⁷ em 1930 [11, 12, 100]. Douglas Hartree introduziu o procedimento de método do campo auto-consistente [101], para calcular aproximações para função de onda e energia para átomos e íons. Hartree baseou-se em métodos anteriores, semi-empíricos, do início da década de 1920 (Fues e Lindsay) [11, 12, 100]. Desenvolveu um analisador diferencial para calcular tais funções de onda, construído a partir de um sistema Meccano [100]. Em 1930, Slater e Fock, independentemente [102, 103], apontaram que as funções de onda calculadas por Hartree não respeitavam o princípio de exclusão de Pauli. Fock, então, introduz o termo de troca [104], e Slater introduz o Determinante de Slater [105] como representação para a função de onda [11, 12]. Somente em 1935 é que Douglas Hartree, com a ajuda de seu pai William Hartree, publica o primeiro resultado completo do seu método [106], agora chamado de Método de Hartree–Fock⁸.

O Método de Hartree–Fock⁹ é um método variacional que utiliza apenas um Determinante de Slater como solução para o estado fundamental de um sistema molecular [11, 12, 100]. Tal solução será chamada, daqui em diante, de $|\Phi_0\rangle$. Por utilizar apenas um Determinante de Slater como solução, o Método de

⁶Douglas Rayner Hartree [*Cambridge, Inglaterra, 27 de Março de 1897 - +Cambridge, Inglaterra, 12 de Fevereiro de 1958 (60 anos)], Físico e Matemático inglês, professor da Universidade de Cambridge, Reino Unido. Dá nome à unidade atômica de energia equivalente à 27, 2114 eV. Membro da *Royal Society*. Foi orientado por Ernest Rutherford [98].

⁷Vladimir Aleksandrovich Fock [*São Petersburgo, Rússia, 22 de Dezembro de 1898 - +Leningrado, União das Repúblicas Socialistas e Soviéticas (atual São Petersburgo, Rússia), 27 de Dezembro de 1974 (76 anos)], Físico Soviético, professor da Universidade Estatal de São Petersburgo, Rússia. Influente em Mecânica Quântica e Eletrodinâmica Quântica. Recebeu a Medalha Helmholtz em 1971, e por ter elevado os níveis da educação em física na União Soviética, recebeu o título de Herói da União Soviética pouco antes da sua morte [99].

⁸Para mais detalhes, consulte, por exemplo, o livro do próprio Hartree acerca do seu método, referência [100] deste trabalho.

⁹O Método de Hartree–Fock é bem discutido também nas referências [107–112] que eventualmente foram consultadas no anseio do entendimento necessário para a discussão subsequente.

Hartree–Fock NÃO É correlacionado eletronicamente, mas recupera a chamada Correlação de Fermi, pois $|\Phi_0\rangle$ respeita o princípio de exclusão de Pauli. O interesse do Método de Hartree–Fock é encontrar um conjunto de spin-orbitais $\{\chi_a\}_{a=1}^N$, tal que um único Determinante de Slater como o da equação (2.18) formado por estes spin-orbitais seja a melhor aproximação possível para o Estado Fundamental do sistema de N -elétrons descrito pelo Hamiltoniano Eletrônico da equação (2.7). Portanto, as soluções das equações de Hartree–Fock são os spin-orbitais $\{\chi_a\}_{a=1}^N$, que formam um único Determinante de Slater, $|\Phi_0\rangle$, de tal maneira a minimizar a energia do estado fundamental do sistema, E_0 , sujeitos à única condição de que os spin-orbitais permaneçam normalizados enquanto a energia é mínima, ou seja, $\langle\chi_a|\chi_b\rangle = \delta_{ab}$ (isto também implica em que $|\Phi_0\rangle$ permaneça normalizado, ou seja, que $\langle\Phi_0|\Phi_0\rangle = 1$).

A solução de (2.13) para o Estado Fundamental, dentro da aproximação de Hartree–Fock, a partir de um conjunto de N Spin-Orbitais é dada pelo Determinante de Slater¹⁰ [11]:

$$|\Phi_0\rangle = |\chi_1\chi_2 \cdots \chi_N\rangle \Leftrightarrow \langle\vec{x}_1\vec{x}_2 \cdots \vec{x}_N|\Phi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \chi_2(\vec{x}_N) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix}, \quad (2.18)$$

onde $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ é um fator de normalização, e o spin-orbital $\chi_j(\vec{x}_i)$ é formado pelo produto de um orbital espacial $\psi_j(\vec{r}_i)$ com uma das funções de spin $\alpha(\omega_i)$ ou $\beta(\omega_i)$. Desta forma, cada orbital espacial é capaz de gerar dois spin-orbitais:

$$\chi_{2j-1}(\vec{x}_i) = \chi_a(\vec{x}_i) = \psi_j(\vec{r}_i)\alpha(\omega_i); \quad (2.19)$$

$$\chi_{2j}(\vec{x}_i) = \chi_b(\vec{x}_i) = \psi_j(\vec{r}_i)\beta(\omega_i). \quad (2.20)$$

onde α e β representam as componentes de Spin *up* e Spin *down*, respectivamente.

Definindo:

$$\mathbf{A} \equiv \begin{pmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \chi_2(\vec{x}_N) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{pmatrix}, \quad (2.21)$$

pode-se escrever a equação (2.18) de maneira mais simples:

$$\langle\vec{x}_1\vec{x}_2 \cdots \vec{x}_N|\Phi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\mathbf{A}). \quad (2.22)$$

Uma parte do funcional a ser minimizado, é a Energia Eletrônica do Estado Fundamental, dada por:

$$E_0 = \langle\Phi_0|H_{el}|\Phi_0\rangle, \quad (2.23)$$

que pode ser escrita de maneira mais amistosa após alguma álgebra, utilizando a regra geral de obtenção dos elementos de matriz descrita em [11]. Definindo o Hamiltoniano de Caroco para o elétron i , o qual contém a energia cinética do elétron i e a interação do elétron i com os M núcleos [11]:

$$h(\vec{r}_i) \equiv -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}}, \quad (2.24)$$

¹⁰Fornece uma função de onda antissimétrica e normalizada que está de acordo como Princípio de Exclusão de Pauli: O mesmo Spin não pode ocupar o mesmo orbital espacial [11, 12].

e de acordo com o Hamiltoniano eletrônico descrito pela equação (2.7), reescrevemos:

$$H_{\text{el}} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \sum_{i=1}^N h(\vec{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.25)$$

Definindo os operadores de um (\mathcal{O}_1) e de dois elétrons (\mathcal{O}_2) como sendo:

$$\mathcal{O}_1(\vec{r}_i) \equiv \sum_{i=1}^N h(\vec{r}_i); \quad (2.26)$$

$$\mathcal{O}_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \equiv \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2.27)$$

pode-se escrever:

$$\langle \Phi_0 | \mathcal{O}_1 | \Phi_0 \rangle = \sum_{a=1}^N \langle a | h | a \rangle = \sum_{a=1}^N [a | h | a]; \quad (2.28)$$

$$\langle \Phi_0 | \mathcal{O}_2 | \Phi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab | ab \rangle = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle, \quad (2.29)$$

ou na notação dos químicos:

$$\langle \Phi_0 | \mathcal{O}_2 | \Phi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N [aa | bb] - [ab | ba], \quad (2.30)$$

com (2.26) e (2.27), a expressão para o Hamiltoniano Eletrônico fica:

$$H_{\text{el}} = \mathcal{O}_1 + \mathcal{O}_2, \quad (2.31)$$

onde a dependência em (\vec{r}_i, \vec{r}_j) está subentendida para facilitar a notação. Enfim, tem-se que [11]:

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \Phi_0 | H_{\text{el}} | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \mathcal{O}_1 + \mathcal{O}_2 | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \mathcal{O}_1 | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | \mathcal{O}_2 | \Phi_0 \rangle \Rightarrow \\ &\Rightarrow E_0 = \sum_{a=1}^N \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab | ab \rangle, \end{aligned} \quad (2.32)$$

ou:

$$E_0 = \sum_{a=1}^N \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle, \quad (2.33)$$

ou ainda:

$$E_0 = \sum_{a=1}^N [a | h | a] + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N [aa | bb] - [ab | ba], \quad (2.34)$$

onde os elementos de matriz da integral de um elétron são dados por:

$$\langle a | h | a \rangle = [a | h | a] = \int d^4 x_i \chi_a^*(\vec{x}_i) h(\vec{r}_i) \chi_a(\vec{x}_i), \quad (2.35)$$

e os elementos de matriz das integrais de dois elétrons são dados por:

$$\langle ab | ab \rangle = [aa | bb] = \iint d^4 x_i d^4 x_j \chi_a^*(\vec{x}_i) \chi_a(\vec{x}_i) \frac{1}{r_{ij}} \chi_b^*(\vec{x}_j) \chi_b(\vec{x}_j); \quad (2.36)$$

$$\langle ab|ba \rangle = [ab|ba] = \iint d^4x_i d^4x_j \chi_a^*(\vec{x}_i) \chi_b(\vec{x}_i) \frac{1}{r_{ij}} \chi_b^*(\vec{x}_j) \chi_a(\vec{x}_j). \quad (2.37)$$

A outra parte do funcional é o vínculo dado pela normalização de $|\Phi_0\rangle$:

$$\langle \Phi_0|\Phi_0 \rangle = 1 \Rightarrow \langle \Phi_0|\Phi_0 \rangle - 1 = 0, \quad (2.38)$$

contudo $|\Phi_0\rangle$ é um determinante de Slater, então há um conjunto de vínculos para os spin-orbitais que formam $|\Phi_0\rangle$. Então, para incluí-los no funcional, deve-se somar sobre todas as dependências dos vínculos com os multiplicadores de Lagrange, isto é, deve-se somar o produto de cada um dos vínculos nos spin-orbitais com os multiplicadores de Lagrange. Em outras palavras, os multiplicadores de Lagrange formam uma matriz, aqui representada por ε [11].

Portanto, o funcional a ser minimizado é [11]:

$$\mathfrak{L}[|\Phi_0\rangle] = E_0 - \varepsilon (\langle \Phi_0|\Phi_0 \rangle - 1) = \left\{ \sum_{a=1}^N \langle a|h|a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab|ab \rangle - \langle ab|ba \rangle \right\} - \varepsilon (\langle \Phi_0|\Phi_0 \rangle - 1). \quad (2.39)$$

Ao aplicar o princípio de Hamilton no funcional dado por (2.39), ou seja, ao fazer:

$$\delta \mathfrak{L} = 0, \quad (2.40)$$

a equação que define os melhores spin-orbitais que satisfazem todas as condições discutidas acima é a Equação Íntegro-Diferencial de Hartree-Fock [11]:

$$h(\vec{r}_i) \chi_a(\vec{x}_i) + \sum_{b \neq a}^N \left[\int d^4x_j \chi_b(\vec{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_b(\vec{x}_j) \right] \chi_a(\vec{x}_i) - \sum_{b \neq a}^N \left[\int d^4x_j \chi_b^*(\vec{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_a(\vec{x}_j) \right] \chi_b(\vec{x}_i) = \varepsilon_a \chi_a(\vec{x}_i), \quad (2.41)$$

que compõe um conjunto de equações íntegro-diferenciais acopladas.

Note que sem os termos que envolvem somatórios, a equação (2.41) é apenas uma Equação de Schödinger para um elétron num potencial central gerado pelos núcleos:

$$h(\vec{r}_i) \chi_a(\vec{x}_i) = \varepsilon_a \chi_a(\vec{x}_i), \quad (2.42)$$

o primeiro termo entre colchetes da equação (2.41) é chamado de *Termo de Coulomb* ou *Termo Direto*, que representa a interação Coulombiana entre dois elétrons, ou seja, possui análogo clássico.

Então, é conveniente definir o *Operador de Coulomb* ou *Operador Direto*, que é um operador local, como sendo [11]:

$$\mathcal{J}_b(\vec{x}_i) \equiv \int d^4x_j \chi_b^*(\vec{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_b(\vec{x}_j), \quad (2.43)$$

e sua ação no spin-orbital $\chi_a(\vec{x}_i)$:

$$\mathcal{J}_b(\vec{x}_i) \chi_a(\vec{x}_i) = \left[\int d^4x_j \chi_b^*(\vec{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_b(\vec{x}_j) \right] \chi_a(\vec{x}_i), \quad (2.44)$$

o segundo termo entre colchetes da equação (2.41) é chamado de *Termo de Troca* ou *Termo "Exchange"*, que não possui interpretação simples por não possuir análogo clássico, e aparece pela natureza antisimétrica da função de onda dada por um Determinante de Slater e pelo fato dos elétrons serem indistinguíveis.

Então, é conveniente definir o *Operador de Troca* ou *Operador "Exchange"*, que é um operador não-

local, definido pela sua ação no spin-orbital $\chi_a(\vec{x}_i)$ [11]:

$$\mathcal{K}_b(\vec{x}_i)\chi_a(\vec{x}_i) = \left[\int d^4x_j \chi_b^*(\vec{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_a(\vec{x}_j) \right] \chi_b(\vec{x}_i). \quad (2.45)$$

Também é conveniente escrever o Operador de Troca em termos do *Operador de Permutação*, \mathcal{P}_{ij} , que troca o elétron i com o elétron j :

$$\mathcal{K}_b(\vec{x}_i) \equiv \int d^4x_j \chi_b^*(\vec{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \mathcal{P}_{ij} \chi_b(\vec{x}_j), \quad (2.46)$$

e sua ação no spin-orbital $\chi_a(\vec{x}_i)$:

$$\mathcal{K}_b(\vec{x}_i)\chi_a(\vec{x}_i) = \left[\int d^4x_j \chi_b^*(\vec{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \mathcal{P}_{ij} \chi_b(\vec{x}_j) \right] \chi_a(\vec{x}_i). \quad (2.47)$$

Os elementos de matriz dos operadores de Coulomb e de Troca são dados por [11]:

$$\langle \chi_a | \mathcal{J}_b | \chi_c \rangle = \iint d^4x_i d^4x_j \chi_a^*(\vec{x}_i) \chi_c(\vec{x}_i) \frac{1}{r_{ij}} \chi_b^*(\vec{x}_j) \chi_b(\vec{x}_j) = [ac|bb]; \quad (2.48)$$

$$\langle \chi_a | \mathcal{K}_b | \chi_c \rangle = \iint d^4x_i d^4x_j \chi_a^*(\vec{x}_i) \chi_b(\vec{x}_i) \frac{1}{r_{ij}} \chi_b^*(\vec{x}_j) \chi_c(\vec{x}_j) = [ab|bc], \quad (2.49)$$

e seus valores esperados são exatamente as integrais de Coulomb e de Troca:

$$\langle \chi_a | \mathcal{J}_b | \chi_a \rangle = \iint d^4x_i d^4x_j \chi_a^*(\vec{x}_i) \chi_a(\vec{x}_i) \frac{1}{r_{ij}} \chi_b^*(\vec{x}_j) \chi_b(\vec{x}_j) = [aa|bb]; \quad (2.50)$$

$$\langle \chi_a | \mathcal{K}_b | \chi_a \rangle = \iint d^4x_i d^4x_j \chi_a^*(\vec{x}_i) \chi_b(\vec{x}_i) \frac{1}{r_{ij}} \chi_b^*(\vec{x}_j) \chi_a(\vec{x}_j) = [ab|ba]. \quad (2.51)$$

Usando as definições dos operadores de Coulomb (2.43) e de Troca (2.46), pode-se escrever a equação (2.41) da seguinte maneira:

$$\left\{ h(\vec{r}_i) + \sum_{b \neq a}^N [\mathcal{J}_b(\vec{x}_i) - \mathcal{K}_b(\vec{x}_i)] \right\} \chi_a(\vec{x}_i) = \varepsilon_a \chi_a(\vec{x}_i), \quad (2.52)$$

a restrição no somatório da equação (2.52) pode ser eliminada, pois:

$$[\mathcal{J}_a(\vec{x}_i) - \mathcal{K}_a(\vec{x}_i)] \chi_a(\vec{x}_i) = 0, \quad (2.53)$$

portanto:

$$\left\{ h(\vec{r}_i) + \sum_{b=1}^N [\mathcal{J}_b(\vec{x}_i) - \mathcal{K}_b(\vec{x}_i)] \right\} \chi_a(\vec{x}_i) = \varepsilon_a \chi_a(\vec{x}_i), \quad (2.54)$$

o termo entre chaves na equação (2.54) é o chamado *Operador de Fock*, que é um operador efetivo de um elétron, definido como sendo, então [11]:

$$f(\vec{x}_i) \equiv h(\vec{r}_i) + \sum_{b=1}^N [\mathcal{J}_b(\vec{x}_i) - \mathcal{K}_b(\vec{x}_i)], \quad (2.55)$$

o somatório na equação (2.55) para o operador de Fock é o chamado *Potencial Efetivo de Hartree-Fock* que fornece a interação média do i -ésimo elétron com os outros $(N-1)$ elétrons da molécula, é e definido

por:

$$V_{\text{HF}}(\vec{x}_i) \equiv \sum_{b=1}^N [\mathcal{J}_b(\vec{x}_i) - \mathcal{K}_b(\vec{x}_i)], \quad (2.56)$$

desta maneira:

$$f(\vec{x}_i) = h(\vec{r}_i) + V_{\text{HF}}(\vec{x}_i), \quad (2.57)$$

explicitamente, o Operador de Fock pode ser escrito em termos do operador de Permutação:

$$f(\vec{x}_i) = h(\vec{r}_i) + \sum_{b=1}^N \int d^4x_j \chi_b^*(\vec{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} (1 - \mathcal{P}_{ij}) \chi_b(\vec{x}_j). \quad (2.58)$$

Introduzindo quaisquer das definições para o operador de Fock na equação (2.54), chega-se em uma equação de auto-valores que envolve o operador de Fock $f(\vec{x}_i)$, o spin-orbital $\chi_a(\vec{x}_i)$ e a energia do respectivo spin-orbital ε_a [11]:

$$f(\vec{x}_i)\chi_a(\vec{x}_i) = \varepsilon_a\chi_a(\vec{x}_i), \quad (2.59)$$

ou, usando a notação de Dirac:

$$f|\chi_a\rangle = \varepsilon_a|\chi_a\rangle, \quad (2.60)$$

de maneira geral, os elementos de matriz do operador de Fock são dados por:

$$\langle\chi_n|f|\chi_m\rangle = \langle n|h|m\rangle + \sum_{b=1}^N \{[nm|bb] - [nb|bm]\} = \langle n|h|m\rangle + \sum_{b=1}^N \langle nb||mb\rangle, \quad (2.61)$$

sendo:

$$\langle\chi_n|f|\chi_m\rangle = \int d^4x_i \chi_n^*(\vec{x}_i) f(\vec{x}_i) \chi_m(\vec{x}_i). \quad (2.62)$$

Mesmo que as equações de Hartree-Fock sejam escritas na forma de uma equação linear de auto-valores, como em (2.59) e em (2.60), elas são pseudo-equações de auto-valores, uma vez que o Operador de Fock tem uma dependência funcional, através dos Operadores de Coulomb e de Troca, com as soluções $\{|\chi_a\rangle\}$ dela mesma. Portanto, as equações de Hartree-Fock são, realmente, não-lineares, e por isto devem ser resolvidas com procedimentos iterativos [11].

Entretanto, o caminho para a equação (2.60) é mais árduo e é abordado nos apêndices C e B.

Aplicando o princípio de Hamilton ao funcional dado pela equação (2.39), temos as Equações Não-Canônicas de Hartree-Fock:

$$f(\vec{x}_i)\chi_a(\vec{x}_i) = \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba}\chi_b(\vec{x}_i), \quad (2.63)$$

ou ainda, utilizando a notação de Dirac:

$$f|\chi_a\rangle = \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba}|\chi_b\rangle, \quad (2.64)$$

Por mais elegantes que sejam as equações (2.63) e (2.64), elas não são equações de auto-valores. Esta forma “não-canônica” dá-se pelo fato de que funções de onda dadas por determinantes de Slater originários de um conjunto de spin-orbitais tem um certo “grau de liberdade”: Os spin-orbitais podem se misturar entre si sem mudar o valor esperado do Hamiltoniano Eletrônico $E_0 = \langle\Phi_0|H_{\text{el}}|\Phi_0\rangle$. E por esta mesma razão, deve existir alguma transformação entre os spin-orbitais que permita a escrita de (2.63) e (2.64) na forma canônica, após alguma álgebra, da seguinte maneira (consulte o Apêndice C para mais detalhes) [11]:

$$f|\chi_a\rangle = \varepsilon_a|\chi_a\rangle, \quad (2.65)$$

ou ainda:

$$f(\vec{x}_i)\chi_a(\vec{x}_i) = \varepsilon_a\chi_a(\vec{x}_i). \quad (2.66)$$

Embora a semelhança seja imensa, este não é um problema de auto-valores e auto-vetores. É um problema de auto-valores e auto-matrizes.

Os spin-orbitais canônicos, soluções das Equações Canônicas de Hartree-Fock, são geralmente delocalizados, isto é, longo de mais de um átomo adjacente, e formam uma base para as representações irredutíveis do grupo pontual da molécula.

Uma vez obtidos os spin-orbitais canônicos, é possível obter um número infinito de conjuntos equivalentes através de transformações unitárias do conjunto canônico.

A resolução das equações de Hartree-Fock deve ser feita de maneira iterativa, e para isso, deve ser introduzido um conjunto de base. Entretanto, há aspectos da equação de auto-valores que independem da base. Estes serão discutidos no Apêndice D.

2.1.4 O Método de Hartree-Fock Restrito e as Equações de Hartree-Fock-Roothaan-Hall

As Equações de Hartree-Fock foram discutidas, até agora, em termos de um conjunto geral de spin-orbitais $\{|\chi_k\rangle\}$. Já há bagagem suficiente para calcular as funções de onda de Hartree-Fock, e para isto, é necessário ser mais específico sobre a “forma” dos spin-orbitais.

Como foram abordados apenas os **spin-orbitais restritos**, que estão sujeitos à condição de possuírem o mesmo orbital espacial para as funções de spin $\alpha(\omega)$ (spin *up*) e $\beta(\omega)$ (spin *down*), este trabalho apenas tratará do método de Hartree-Fock Restrito para sistemas de camada fechada (ou camada completa), dando resultado as Equações de Hartree-Fock-Roothaan-Hall. Para um sistema ser de camada fechada, ele deve ter, necessariamente, o número de elétrons par (condição necessária, mas não suficiente), e todos os orbitais espaciais devem estar duplamente ocupados (condição necessária e suficiente)¹¹.

Spin-orbitais irrestritos (ou não-restritos), que estão sujeitos à condição de possuírem diferentes orbitais espaciais para as funções de spin $\alpha(\omega)$ (spin *up*) e $\beta(\omega)$ (spin *down*), são descritos pelo método de Hartree-Fock Não-Restrito para sistemas de camada aberta (ou camada incompleta), que dá origem às Equações de Hartree-Fock-Pople-Nesbet, não serão tratados neste trabalho [11].

Há, também, o formalismo restrito para sistemas de camada aberta, que fica como sugestão a consulta da referência [113].

Um conjunto restrito de spin-orbitais tem a forma [11]:

$$\chi_c(\vec{x}) = \begin{cases} \psi_b(\vec{r})\alpha(\omega) \\ \psi_b(\vec{r})\beta(\omega) \end{cases} \quad (2.67)$$

Pode-se converter a equação de Hartree-Fock para spin-orbitais para uma equação de autovalores para os orbitais espaciais, onde cada orbital molecular espacial $\{\psi_b\}_{b=1}^{\frac{N}{2}}$ é duplamente ocupado (acoplamento singlete). Parte-se da equação para o elétron i no spin-orbital c [11]:

$$f(\vec{x}_i)\chi_c(\vec{x}_i) = \varepsilon_c\chi_c(\vec{x}_i), \quad (2.68)$$

e, após alguma álgebra (consulte o Apêndice E para maiores detalhes), as equações de Hartree-Fock de

¹¹O melhor exemplo para estas condições é a molécula de O₂. Esta tem 16 elétrons, ou seja, o número de elétrons é par, no entanto, há orbitais π com apenas dois elétrons, ou seja, o oxigênio molecular é uma molécula de camada aberta.

Camada-Fechada são escritas como sendo [11, 12]:

$$\left\{ h(\vec{r}_i) + \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} \left[2J_a(\vec{r}_i) - K_a(\vec{r}_i) \right] \right\} \psi_b(\vec{r}_i) = \varepsilon_b \psi_b(\vec{r}_i), \quad (2.69)$$

ou simplesmente:

$$f(\vec{r}_i) \psi_b(\vec{r}_i) = \varepsilon_b \psi_b(\vec{r}_i) \quad b = 1, 2, 3, \dots, \frac{N}{2}, \quad (2.70)$$

que é uma equação de auto-valores. Estas equações são análogas àquelas para os spin-orbitais, exceto pelo fator 2 que acompanha o operador de Coulomb e pelo limite superior do somatório.

O Determinante de Slater Associado à solução destas equações é [11, 12]:

$$|\Phi_0\rangle = \left| \psi_1 \bar{\psi}_1 \cdots \psi_b \bar{\psi}_b \cdots \psi_{\frac{N}{2}} \bar{\psi}_{\frac{N}{2}} \right\rangle. \quad (2.71)$$

A Energia Hartree-Fock para camada-fechada é:

$$E_0 = \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} 2(a|h|a) + \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{b=1}^{\frac{N}{2}} 2(aa|bb) - (ab|ba), \quad (2.72)$$

e como os elementos de matriz dos operadores hamiltoniano de um elétron h_{aa} , de Coulomb J_{ab} e de Troca K_{ab} podem ser escritos em termos da notação para integrais de dois elétrons como sendo:

$$h_{aa} \equiv \langle a|h|a \rangle = (a|h|a); \quad (2.73)$$

$$J_{ab} \equiv \langle ab|ab \rangle = (aa|bb); \quad (2.74)$$

$$K_{ab} \equiv \langle ab|ba \rangle = (ab|ba); \quad (2.75)$$

$$E_0 = 2 \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} h_{aa} + \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{b=1}^{\frac{N}{2}} (2J_{ab} - K_{ab}), \quad (2.76)$$

e as energias ε_a de cada orbital espacial são dadas por:

$$\varepsilon_a = h_{aa} + \sum_{b=1}^{\frac{N}{2}} (2J_{ab} - K_{ab}). \quad (2.77)$$

Os operadores de Coulomb e de Troca de Camada-Fechada são definidos como sendo:

$$J_a(\vec{r}_i) \equiv \int d^3 r_j \psi_a^*(\vec{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_a(\vec{r}_j); \quad (2.78)$$

$$K_a(\vec{r}_i) \equiv \int d^3 r_j \psi_a^*(\vec{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \mathcal{P}_{ij} \psi_a(\vec{r}_j); \quad (2.79)$$

e suas ações nos orbitais espaciais como sendo:

$$J_a(\vec{r}_i) \psi_b(\vec{r}_i) = \left[\int d^3 r_j \psi_a^*(\vec{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_a(\vec{r}_j) \right] \psi_b(\vec{r}_i); \quad (2.80)$$

$$K_a(\vec{r}_i) \psi_b(\vec{r}_i) = \left[\int d^3 r_j \psi_a^*(\vec{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_b(\vec{r}_j) \right] \psi_a(\vec{r}_i). \quad (2.81)$$

No contexto de sistemas de camada fechada e dentro da Teoria de Hartree-Fock, surgem as Equações

de Roothaan que são uma representação do método de Hartree–Fock em um conjunto de base não-ortogonal. Elas se aplicam para moléculas ou átomos onde toda orbita molecular ou orbita atômica, respectivamente, estão duplamente ocupadas (camada fechada ou completa). Isto é comumente chamada de teoria de Hartree–Fock Restrita (ou Método de Hartree–Fock Restrito) [11, 12].

Este(as) método (equações) foi desenvolvido(a) de forma independente pelos físicos Clemens Carel Johannes Roothaan¹² e George Garfield Hall¹³ em 1951 (ou seja, 21 anos após o desenvolvimento da Teoria de Hartree–Fock), e é algumas vezes chamado de Método (Equações) de Roothaan–Hall [116–118].

Uma vez eliminada a dependência nos spins, o cálculo de orbitais moleculares se resume à resolver o sistema de equações íntegro–diferenciais espacial [11, 12]:

$$f(\vec{r}_i)\psi_b(\vec{r}_i) = \varepsilon_b\psi_b(\vec{r}_i) \quad b = 1, 2, 3, \dots, \frac{N}{2}, \quad (2.82)$$

tais equações devem ser resolvidas numericamente. A contribuição de Roothaan e de Hall foi introduzir um conjunto finito de bases espaciais conhecidas (os orbitais atômicos), convertendo a equação de auto-valores íntegro–diferencial dada por (2.82) em uma equação de auto-valores matricial. Vamos então, escrever o orbital espacial $\psi_b(\vec{r}_i)$ em termos de orbitais atômicos $\varphi_\mu(\vec{r}_i)$, numa base com κ funções pertencentes ao espaço das funções de quadrado integrável à Lebesgue (espaço \mathbb{L}^2), naquilo que se chama “O Orbital Molecular como uma Combinação Linear de Orbitais Atômicos” (OM-CLOA)¹⁴ [116–118]:

$$\psi_b(\vec{r}_i) = \sum_{\mu=1}^{\kappa} C_{\mu b} \varphi_\mu(\vec{r}_i) \quad b = 1, 2, 3, \dots, \kappa. \quad (2.83)$$

A base dos orbitais atômicos pode ser uma função de Slater¹⁵, do tipo *Slater Type Orbital* [121, 122]:

$$\varphi_\mu(\vec{r}_i) = S_\mu(\vec{r}_i) = \mathcal{N}_{\ell mn}^{(\mu)} (x_i - X_A)^\ell (y_i - Y_A)^m (z_i - Z_A)^n \exp \left[-\zeta |\vec{r}_i - \vec{R}_A| \right] \in \mathbb{L}^2, \quad (2.84)$$

que representa a densidade eletrônica na região de valência e além, mas não muito bem próximo do núcleo, onde $\mathcal{N}_{\ell mn}^{(\mu)}$ é um fator de normalização, o expoente ζ diz sobre o alcance da função e a soma $(\ell + m + n)$ vai determinar o tipo da função. Mesmo que os orbitais sejam melhor representados por funções tipo Slater, as integrais de dois elétrons advindas dos elementos de matriz respectivos não são analíticas, o que torna o problema impraticável em questões computacionais, por isto faz-se o uso de Gaussianas–Cartesianas, desenvolvidas por Samuel Francis Boys¹⁶ [123, 124], que possuem todas as integrais analíticas.

¹²Clemens Carel Johannes Roothaan [★Nijmegen, Holanda, 29 de Agosto de 1918 - †Palo Alto, Estados Unidos da América, 17 de Junho de 2019 (100 anos)], Físico e Químico Holandês, diretor do Centro de Computação da Universidade de Chicago, EUA, de 1962 até 1968 e professor da Universidade de Chicago desde 1968 até 1988. Após se aposentar da Universidade de Chicago, tornou-se funcionário da Hewlett–Packard Company (HP), até sua morte. Membro da *Academia Internacional de Ciências Moleculares Quânticas*. e correspondente da *Academia Real de Artes e Ciências da Holanda*. Foi orientado por Robert Sanderson Mulliken. Durante a Segunda Guerra Mundial, Clemens e seu irmão Jan foram prisioneiros dos Nazistas no Campo de Concentração de Vught, onde Clemens realizou seus cálculos de estrutura eletrônica enquanto cativo [114].

¹³George Garfield Hall [★Belfast, Irlanda do Norte 05 de Março de 1925 - †Nottingham, Inglaterra, 06 de Maio de 2018 (93 anos)], Químico e Matemático irlandês, professor da Universidade de Cambridge de 1952 a 1953, Professor do Colégio Imperial de Londres de 1955 a 1962, professor da Universidade de Nottingham de 1962 a 2018, Reino Unido, tendo passado cinco anos (de 1983 a 1988) na Universidade de Kyoto, Japão. Membro da *Academia Internacional de Ciências Moleculares Quânticas*. Foi orientado por Sir John Edward Lennard–Jones [115].

¹⁴Do inglês (*MO–LCAO: The Molecular Orbital as a Linear Combination Of Atomical Orbitals*)

¹⁵John Clarke Slater [★Oak Park, Estados Unidos da América, 22 de Dezembro de 1900 - †Sanibel Island, Estados Unidos da América, 25 de Julho de 1976 (75 anos)] Físico e Químico estadunidense, foi professor do Departamento de Física da Universidade de Harvard de 1924 até 1930 e presidente do Departamento de Física do Massachusetts Institute of Technology de 1930 até sua aposentadoria compulsória em 1965. Em 1950, Slater renunciou ao cargo de Presidente do Departamento de Física, e fundou e chefiou o Grupo de Teoria de Estado Sólido e Molecular, precursor do Centro de Ciência e Engenharia de Materiais do MIT. Foi orientado por Percy Williams Bridgman [119].

¹⁶Samuel Francis Boys [★Pudsey, Inglaterra, 20 de Dezembro de 1911 - †Cambridge, Inglaterra, 16 de Outubro de 1972 (60 anos)], foi um químico britânico. Em 1938, Boys foi nomeado professor assistente em Física Matemática na *Queen’s University Belfast*. Passou toda a Segunda Guerra Mundial trabalhando em pesquisa de explosivos com o Ministério do Abastecimento no Arsenal Real de Woolwich, com Lennard–Jones como seu supervisor. Após a guerra, Boys aceitou uma bolsa no *Imperial College*, em Londres. Em 1949, foi nomeado professor de química teórica na Universidade de Cambridge,

Os Orbitais Tipo Gaussiano (GTO)¹⁷ tomam a forma:

$$\varphi_\mu(\vec{r}_i) = \mathcal{G}_\mu(\vec{r}_i) = \mathcal{N}_{\ell mn}^{(\mu)} (x_i - X_A)^\ell (y_i - Y_A)^m (z_i - Z_A)^n \exp \left[-\alpha |\vec{r}_i - \vec{R}_A|^2 \right] \in \mathbb{L}^2, \quad (2.85)$$

que, apesar de não representar bem a densidade eletrônica, as integrais envolvendo-as são fáceis de avaliar. Na equação (2.85), $\mathcal{N}_{\ell mn}^{(\mu)}$ é um fator de normalização, o expoente α diz sobre o alcance da função e a soma $(\ell + m + n)$ vai determinar o tipo da função. A função do tipo gaussiana cartesiana dada pela equação (2.85) está centrada em $\vec{R}_A = (X_A, Y_A, Z_A)$, em que \vec{R}_A é a coordenada do átomo A . Muitas das vezes, são usadas funções contraídas. Mais detalhes sobre os tipos e nomenclaturas de funções estão nos apêndices F e G. Cada configuração de soma dos expoentes ℓ , m e n irá caracterizar uma *simetria* da função, como exemplificado na tabela (2.1).

Tabela 2.1: Tabela com o tipo de função Gaussiana-Cartesiana

$\ell + m + n$	Tipo de Simetria
0	<i>s</i>
1	<i>p</i>
2	<i>d</i>
3	<i>f</i>
4	<i>g</i>
5	<i>h</i>
6	<i>i</i>
7	<i>j</i>
\vdots	\vdots

A partir deste momento, adotar-se-a a convenção do Szabo [11]: Integrais que envolvem um elétron serão realizadas sobre as coordenadas do elétron 1 ($i \rightarrow 1$), e integrais que envolvem dois elétrons serão realizadas sobre as coordenadas dos elétrons 1 e 2 ($i \rightarrow 1, j \rightarrow 2$). A dependência em $\vec{r}_{i,j}$ das funções será suprimida simplesmente para $\psi(1), \psi(2), \varphi(1), \varphi(2)$. Desta forma:

$$f(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_1) = \varepsilon_b \psi_b(\vec{r}_1) \Rightarrow f(1)\psi_b(1) = \varepsilon_b \psi_b(1) \quad b = 1, 2, 3, \dots, \frac{N}{2}; \quad (2.86)$$

$$\psi_b(\vec{r}_1) = \sum_{\mu=1}^{\kappa} C_{\mu b} \varphi_\mu(\vec{r}_1) \Rightarrow \psi_b(1) = \sum_{\mu=1}^{\kappa} C_{\mu b} \varphi_\mu(1) \quad b = 1, 2, 3, \dots, \kappa; \quad (2.87)$$

$$\psi_b(\vec{r}_2) = \sum_{\mu=1}^{\kappa} C_{\mu b} \varphi_\mu(\vec{r}_2) \Rightarrow \psi_b(2) = \sum_{\mu=1}^{\kappa} C_{\mu b} \varphi_\mu(2) \quad b = 1, 2, 3, \dots, \kappa. \quad (2.88)$$

Da equação (2.83), conclui-se que o problema de calcular os orbitais moleculares de Hartree–Fock reduz-se ao problema de calcular os coeficientes de expansão $C_{\mu b}$. Substituindo a expansão [equação (2.83)] na equação de Hartree–Fock de camada fechada [equação (2.82)]:

$$f(1) \sum_{\nu=1}^{\kappa} C_{\nu b} \varphi_\nu(1) = \varepsilon_b \sum_{\nu=1}^{\kappa} C_{\nu b} \varphi_\nu(1), \quad (2.89)$$

multiplicando por $\varphi_\mu^*(1)$ e integrando sobre todos os \vec{r}_1 tem-se que:

$$\sum_{\nu=1}^{\kappa} C_{\nu b} \int d^3 r_1 \varphi_\mu^*(1) f(1) \varphi_\nu(1) = \varepsilon_b \sum_{\nu=1}^{\kappa} C_{\nu b} \int d^3 r_1 \varphi_\mu^*(1) \varphi_\nu(1). \quad (2.90)$$

lá permanecendo até sua morte. Foi eleito membro da *Royal Society* em 1972, pouco antes de sua morte. Foi orientado por Thomas Martin Lowry e Sir John Edward Lennard-Jones [120].

¹⁷Do inglês “*Gaussian Type Orbitals*”.

Definindo os elementos da Matriz de Fock como sendo:

$$F_{\mu\nu} \equiv \int d^3r_1 \varphi_\mu^*(1) f(1) \varphi_\nu(1), \quad (2.91)$$

sendo que \mathbf{F} é uma matriz $\kappa \times \kappa$, Hermitiana (usualmente real e simétrica se a base for real, isto é, $F_{\mu\nu} = F_{\nu\mu} \Rightarrow \mathbf{F}^\dagger = \mathbf{F}$). O operador de Fock é um operador de um elétron, e qualquer conjunto de funções de um elétron define a representação matricial deste operador.

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & F_{13} & \dots & F_{1\kappa} \\ F_{12}^* & F_{22} & F_{23} & \dots & F_{2\kappa} \\ F_{13}^* & F_{23}^* & F_{33} & \dots & F_{3\kappa} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ F_{1\kappa}^* & F_{2\kappa}^* & F_{3\kappa}^* & \dots & F_{\kappa\kappa} \end{pmatrix}. \quad (2.92)$$

Definindo os elementos da Matriz de Sobreposição¹⁸ como sendo:

$$S_{\mu\nu} \equiv \int d^3r_1 \varphi_\mu^*(1) \varphi_\nu(1), \quad (2.93)$$

sendo que \mathbf{S} também é uma matriz $\kappa \times \kappa$, Hermitiana (usualmente real e simétrica se a base for real, isto é, $S_{\mu\nu} = S_{\nu\mu} \Rightarrow \mathbf{S}^\dagger = \mathbf{S}$). O conjunto de base é assumido ser ortonormal e linearmente independente, mas em geral não é mutuamente ortogonal, portanto, as funções da base se sobrepõem com magnitude $0 \leq |S_{\mu\nu}| \leq 1$. Seus elementos da diagonal são 1 e os elementos fora da diagonal são números com magnitude menor do que 1. Se dois elementos fora da diagonal se aproximam da unidade (em magnitude) isto significará sobreposição completa, e portanto, dependência linear

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} 1 & S_{12} & S_{13} & \dots & S_{1\kappa} \\ S_{12}^* & 1 & S_{23} & \dots & S_{2\kappa} \\ S_{13}^* & S_{23}^* & 1 & \dots & S_{3\kappa} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ S_{1\kappa}^* & S_{2\kappa}^* & S_{3\kappa}^* & \dots & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.94)$$

Todos os seus auto-valores são positivos, e auto-valores próximos de zero estão relacionados com dependência linear. A matriz \mathbf{S} , também chamada de Matriz Métrica, pode ser diagonalizada por uma matriz unitária, que será abordada mais adiante.

Substituindo as definições de (2.91) e (2.93) em (2.90), tem-se que:

$$\sum_{\nu=1}^{\kappa} F_{\mu\nu} C_{\nu b} = \sum_{\nu=1}^{\kappa} S_{\mu\nu} C_{\nu b} \varepsilon_b \quad b = 1, 2, \dots, \kappa. \quad (2.95)$$

A equação (2.95) é a forma explícita de um produto de matrizes em termos dos elementos, logo, finalmente pode-se escrever as equações de Hartree–Fock–Roothaan–Hall:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon. \quad (2.96)$$

que ainda não está na forma usual de equação de auto-valores.

¹⁸Do inglês: *Overlap*.

Na equação (2.96), \mathbf{C} é a matriz $\kappa \times \kappa$ dos coeficientes de expansão $C_{\mu b}$:

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & \dots & C_{1\kappa} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & \dots & C_{2\kappa} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & \dots & C_{3\kappa} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{\kappa 1} & C_{\kappa 2} & C_{\kappa 3} & \dots & C_{\kappa \kappa} \end{pmatrix}, \quad (2.97)$$

e ε é a matriz diagonal das energias dos orbitais ε_b :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_b & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \varepsilon_b & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_b & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \varepsilon_b \end{pmatrix} = \varepsilon_b \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 \end{pmatrix} = \varepsilon_b \mathbb{1}. \quad (2.98)$$

Portanto, a solução do problema são as matrizes (2.97) e (2.98), pois a primeira está relacionada com os orbitais moleculares, isto é, os coeficientes que descrevem o orbital ψ_1 estão na primeira coluna de (2.97), os coeficientes que descrevem o orbital ψ_2 estão na segunda coluna de (2.97), e assim por diante. As colunas da matriz \mathbf{C} são formadas pelos auto-vetores da matriz \mathbf{F} . E a matriz (2.98) contém a energia de cada um dos orbitais, isto é, ε_1 é a energia do orbital ψ_1 , ε_2 é a energia do orbital ψ_2 , e assim por diante, e são os auto-valores da matriz \mathbf{F} .

Manipulando (2.95) e (2.96), chega-se em:

$$\sum_{\nu=1}^k C_{\nu b} (F_{\mu\nu} - \varepsilon_b S_{\mu\nu}) = 0; \quad (2.99)$$

$$(\mathbf{F} - \varepsilon \mathbf{S}) \mathbf{C} = 0, \quad (2.100)$$

cujas soluções não-triviais são dadas por:

$$\det(F_{\mu\nu} - \varepsilon_b S_{\mu\nu}) = 0, \quad (2.101)$$

ou:

$$\det(\mathbf{F} - \varepsilon_b \mathbb{1} \mathbf{S}) = 0, \quad (2.102)$$

contudo, não é vantajoso resolver o problema desta maneira, nem computacionalmente. Além disso, como \mathbf{F} depende de \mathbf{C} [$\mathbf{F} = \mathbf{F}(\mathbf{C})$], tais equações devem ser resolvidas iterativamente.

É necessário conhecer a expressão explícita da matriz de Fock para solucionar as equações matriciais, e para isto, vamos introduzir o conceito de matriz densidade. O operador densidade de carga é dado por:

$$\hat{\rho}(\vec{r}) \equiv \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r}_i - \vec{r}), \quad (2.103)$$

logo:

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} (a | \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) | a) = 2 \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} \int d^3 r_i \psi_a^*(\vec{r}_i) \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) \psi_a(\vec{r}_i), \quad (2.104)$$

usando a propriedade de filtragem da Delta de Dirac: (só sobram as funções no ponto onde a Delta diverge.)

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} |\psi_a(\vec{r})|^2, \quad (2.105)$$

cuja integral resulta apenas no número total de elétrons:

$$\int d^3r \rho(\vec{r}) = N, \quad (2.106)$$

e daí concluí-se que, para um determinante simples, estas equações mostram que a densidade de carga total é a soma das densidades de carga para cada elétron.

Expandindo $\psi_a(\vec{r})$ e $\psi_a^*(\vec{r})$ na base:

$$\psi_a^*(\vec{r}) = \sum_{\nu=1}^{\kappa} C_{\nu a}^* \varphi_{\nu}^*(\vec{r}); \quad (2.107)$$

$$\psi_a(\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^{\kappa} C_{\mu a} \varphi_{\mu}(\vec{r}); \quad (2.108)$$

substituindo (2.107) e (2.108) em (2.105):

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^{\kappa} \sum_{\nu=1}^{\kappa} \left[2 \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} C_{\mu a} C_{\nu a}^* \right] \varphi_{\mu}(\vec{r}) \varphi_{\nu}^*(\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^{\kappa} \sum_{\nu=1}^{\kappa} \left[2 \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} C_{\mu a} (C^{\dagger})_{a\nu} \right] \varphi_{\mu}(\vec{r}) \varphi_{\nu}^*(\vec{r}). \quad (2.109)$$

Definindo os elementos da Matriz Densidade como sendo:

$$P_{\mu\nu} \equiv 2 \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} C_{\mu a} C_{\nu a}^* = 2 \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} C_{\mu a} (C^{\dagger})_{a\nu}, \quad (2.110)$$

em forma matricial:

$$\mathbf{P} \equiv 2\mathbf{C}\mathbf{C}^{\dagger} = \begin{pmatrix} P_{11} & P_{12} & P_{13} & \dots & P_{1\kappa} \\ P_{12}^* & P_{22} & P_{23} & \dots & P_{2\kappa} \\ P_{13}^* & P_{23}^* & P_{33} & \dots & P_{3\kappa} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ P_{1\kappa}^* & P_{2\kappa}^* & P_{3\kappa}^* & \dots & P_{\kappa\kappa} \end{pmatrix}, \quad (2.111)$$

tem-se que:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^{\kappa} \sum_{\nu=1}^{\kappa} P_{\mu\nu} \varphi_{\mu}(\vec{r}) \varphi_{\nu}^*(\vec{r}). \quad (2.112)$$

A Matriz Densidade serve como critério para caracterizar os resultados, pois ela depende diretamente da solução do problema, que são os coeficientes de expansão. Além disso, valores esperados de qualquer operador arbitrário de um elétron:

$$\mathcal{O}_1 = \sum_{i=1}^N q(\vec{r}_i), \quad (2.113)$$

podem ser escritos em termos da Matriz Densidade:

$$\langle \mathcal{O}_1 \rangle = \sum_{\mu=1}^{\kappa} \sum_{\nu=1}^{\kappa} P_{\mu\nu} \langle \nu | q | \mu \rangle, \quad (2.114)$$

onde $(\nu|q|\mu)$ é uma integral de um elétron:

$$(\nu|q|\mu) = \int d^3r_1 \varphi_\nu^*(1)q(1)\varphi_\mu(1) \quad (2.115)$$

A cada iteração da equação de Hartree–Fock–Roothaan–Hall, obtém-se uma nova matriz densidade. Esta deve ser comparada com a anterior até que as diferenças sejam pequenas, por volta de 10^{-8} . Esta é a razão do Método de Hartree–Fock ser chamado de Método de Campo Auto–Consistente¹⁹.

Vamos agora expressar os elementos da matriz de Fock explicitamente. Como:

$$f(1) = h(1) + \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} [2J_a(1) - K_a(1)], \quad (2.116)$$

tem-se que:

$$F_{\mu\nu} = \int d^3r_1 \varphi_\mu^*(1)f(1)\varphi_\nu(1) = \int d^3r_1 \varphi_\mu^*(1)h(1)\varphi_\nu(1) + \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} \int d^3r_1 \varphi_\mu^*(1) [2J_a(1) - K_a(1)] \varphi_\nu(1). \quad (2.117)$$

Definindo os elementos de matriz do Hamiltoniano de Carçoço como sendo:

$$H_{\mu\nu}^{\text{carçoço}} \equiv \int d^3r_1 \varphi_\mu^*(1)h(1)\varphi_\nu(1) = \int d^3r_1 \varphi_\mu^*(1) \left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \varphi_\nu(1), \quad (2.118)$$

tem-se que:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{carçoço}} + \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} \int d^3r_1 \varphi_\mu^*(1) [2J_a(1) - K_a(1)] \varphi_\nu(1), \quad (2.119)$$

os elementos de matriz do Hamiltoniano de Carçoço envolvem o operador de um elétron $h(1)$, que descreve a energia cinética do elétron 1 e a atração nuclear dos M núcleos, isto é:

$$h(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}}, \quad (2.120)$$

calcular os elementos de matriz do Hamiltoniano de Carçoço envolve calcular os elementos de matriz do operador de energia cinética:

$$T_{\mu\nu} \equiv \int d^3r_1 \varphi_\mu^*(1) \left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 \right] \varphi_\nu(1), \quad (2.121)$$

os elementos de matriz do operador de energia potencial de atração nuclear:

$$V_{\mu\nu}^{\text{nuclear}} \equiv \int d^3r_1 \varphi_\mu^*(1) \left[-\sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \varphi_\nu(1), \quad (2.122)$$

de tal maneira que:

$$H_{\mu\nu}^{\text{carçoço}} = T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{\text{nuclear}}. \quad (2.123)$$

¹⁹Do inglês: *Self-Consistent-Field*

Resta agora, a parte das integrais que envolvem dois elétrons. Para isto, vamos usar as expressões que definem a ação dos operadores de Coulomb e de Troca nos orbitais espaciais, dadas por (2.80) e (2.81):

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{caroço}} + \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} \int d^3r_1 \varphi_{\mu}^*(1) [2J_a(1) - K_a(1)] \varphi_{\nu}(1) \Rightarrow \quad (2.124)$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{caroço}} + \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} \iint d^3r_1 d^3r_2 2\varphi_{\mu}^*(1)\psi_a^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_a(2)\varphi_{\nu}(1) - \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} \iint d^3r_1 d^3r_2 \varphi_{\mu}^*(1)\psi_a^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_a(1)\varphi_{\nu}(2). \quad (2.125)$$

Expandindo ψ_a^* e ψ_a :

$$\psi_a^*(2) = \sum_{\sigma=1}^{\kappa} C_{\sigma a}^* \varphi_{\sigma}^*(2); \quad (2.126)$$

$$\psi_a(1) = \sum_{\lambda=1}^{\kappa} C_{\lambda a} \varphi_{\lambda}(1); \quad (2.127)$$

$$\psi_a(2) = \sum_{\lambda=1}^{\kappa} C_{\lambda a} \varphi_{\lambda}(2). \quad (2.128)$$

substituindo (2.126), (2.127) e (2.128) em (2.125), tem-se que:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{caroço}} + \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{\lambda=1}^{\kappa} \sum_{\sigma=1}^{\kappa} 2C_{\sigma a}^* C_{\lambda a} \iint d^3r_1 d^3r_2 \varphi_{\mu}^*(1)\varphi_{\nu}(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_{\sigma}^*(2)\varphi_{\lambda}(2) - \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{\lambda=1}^{\kappa} \sum_{\sigma=1}^{\kappa} C_{\sigma a}^* C_{\lambda a} \iint d^3r_1 d^3r_2 \varphi_{\mu}^*(1)\varphi_{\lambda}(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_{\sigma}^*(2)\varphi_{\nu}(2), \quad (2.129)$$

como:

$$(\mu\nu|\sigma\lambda) = \iint d^3r_1 d^3r_2 \varphi_{\mu}^*(1)\varphi_{\nu}(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_{\sigma}^*(2)\varphi_{\lambda}(2), \quad (2.130)$$

a equação (2.129) pode ser escrita de maneira mais simples:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{caroço}} + \sum_{\lambda=1}^{\kappa} \sum_{\sigma=1}^{\kappa} \left(2 \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} C_{\lambda a} C_{\sigma a}^* \right) \left[(\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2} (\mu\lambda|\sigma\nu) \right]. \quad (2.131)$$

Evocando a definição da matriz Densidade dada por (2.110), tem-se que:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{caroço}} + \sum_{\lambda=1}^{\kappa} \sum_{\sigma=1}^{\kappa} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2} (\mu\lambda|\sigma\nu) \right], \quad (2.132)$$

definindo os elementos da Matriz de Fock de Dois Elétrons como sendo:

$$G_{\mu\nu} \equiv \sum_{\lambda=1}^{\kappa} \sum_{\sigma=1}^{\kappa} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2} (\mu\lambda|\sigma\nu) \right], \quad (2.133)$$

em forma matricial:

$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} & G_{13} & \dots & G_{1\kappa} \\ G_{12}^* & G_{22} & G_{23} & \dots & G_{2\kappa} \\ G_{13}^* & G_{23}^* & G_{33} & \dots & G_{3\kappa} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ G_{1\kappa}^* & G_{2\kappa}^* & G_{3\kappa}^* & \dots & G_{\kappa\kappa} \end{pmatrix}, \quad (2.134)$$

finalmente, temos a expressão completa para a matriz de Fock:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{caroço}} + G_{\mu\nu}, \quad (2.135)$$

ou ainda, em forma matricial:

$$\mathbf{F} = \mathbf{H}^{\text{caroço}} + \mathbf{G}. \quad (2.136)$$

Estas são as expressões finais para a matriz de Fock. Que contém uma parte de um elétron, dada por:

$$\mathbf{H}^{\text{caroço}} = \mathbf{T} + \mathbf{V}^{\text{nuclear}}. \quad (2.137)$$

a qual depende apenas da base, e uma parte de dois elétrons, dada por \mathbf{G} que depende da solução do problema e também de um conjunto de integrais de dois elétrons. Devido ao enorme número, a avaliação e manipulação destas integrais de dois elétrons gera a maior dificuldade em cálculos Hartree–Fock. se a base possuir $\kappa = 100$ funções reais, e como $(\mu\nu|\sigma\lambda) = (\nu\mu|\sigma\lambda) = (\mu\nu|\lambda\sigma) = (\sigma\lambda|\mu\nu)$, etc., o número de integrais únicas de dois elétrons é de $12753775 = o\left(\frac{\kappa^4}{8}\right)$.

A matriz de Fock \mathbf{F} depende da matriz Densidade \mathbf{P} . Esta, por sua vez, depende da matriz dos coeficientes de expansão \mathbf{C} . Portanto, a matriz de Fock depende da solução do problema, o que faz com que as equações de Hartree–Fock–Roothaan–Hall sejam não-lineares (são pseudo-equações de auto-valores), e devem ser resolvidas iterativamente.

Contudo, antes disso, seria muito mais fácil resolvê-las se a base fosse ortonormal, pois isto implicaria em $\mathbf{S} = \mathbf{1}$, a as equações de Hartree–Fock–Roothaan–Hall assumiriam a forma usual de uma equação de auto-valores. Contudo, como a base não é ortonormal, são necessários processos de ortogonalização, que são discutidos com mais detalhes no apêndice H.

Estes procedimentos de ortogonalização eliminam a matriz de sobreposição das equações de Hartree–Fock–Roothaan–Hall, mas não eliminam a necessidade de calcular todas as integrais necessárias.

Como discutido no apêndice H, o processo de ortogonalização será válido, se e somente se:

$$\mathbf{X}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{X} = \mathbf{1}, \quad (2.138)$$

onde \mathbf{X} é a matriz responsável pela ortogonalização, que deve ser invertível, uma vez que define-se:

$$\mathbf{C} \equiv \mathbf{X} \mathbf{C}' \Rightarrow \mathbf{C}' = \mathbf{X}^{-1} \mathbf{C}. \quad (2.139)$$

Definindo a matriz de Fock transformada como sendo:

$$\mathbf{F}' = \mathbf{X}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{X}, \quad (2.140)$$

e utilizando a definição (2.139) nas equações de Hartree–Fock–Roothaan–Hall:

$$\mathbf{F} \mathbf{C} = \mathbf{S} \mathbf{C} \boldsymbol{\varepsilon} \Rightarrow \mathbf{F} \mathbf{X} \mathbf{C}' = \mathbf{S} \mathbf{X} \mathbf{C}' \boldsymbol{\varepsilon}, \quad (2.141)$$

multiplicando pela esquerda por \mathbf{X}^\dagger :

$$\left(\mathbf{X}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{X}\right) \mathbf{C}' = \left(\mathbf{X}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{X}\right) \mathbf{C}' \boldsymbol{\varepsilon} \Rightarrow \mathbf{F}' \mathbf{C}' = \mathbb{1} \mathbf{C}' \boldsymbol{\varepsilon}. \quad (2.142)$$

Finalmente, chega-se nas Equações de Hartree–Fock–Roothaan–Hall transformadas:

$$\mathbf{F}' \mathbf{C}' = \mathbf{C}' \boldsymbol{\varepsilon}, \quad (2.143)$$

ou ainda, como $\boldsymbol{\varepsilon}$ é uma matriz escalar:

$$\mathbf{F}' \mathbf{C}' = \varepsilon_a \mathbb{1} \mathbf{C}' \Rightarrow \mathbf{F}' \mathbf{C}' = \varepsilon_a \mathbf{C}', \quad (2.144)$$

cujas soluções não-triviais são dadas por:

$$\det(\mathbf{F}' - \boldsymbol{\varepsilon}) = \det(\mathbf{F}' - \varepsilon_a \mathbb{1}) = 0, \quad (2.145)$$

que configura um problema de auto-valores. No entanto, é um pseudo-problema de auto-valor–auto-vetor, pois como \mathbf{F}' , \mathbf{C}' e $\boldsymbol{\varepsilon}$ são matrizes, rigorosamente, este é um problema de auto-valor–auto-matriz.

As equações dadas por (2.143) ou (2.144) podem ser resolvidas para \mathbf{C}' e para $\boldsymbol{\varepsilon}$ diagonalizando \mathbf{F}' , pois as colunas de \mathbf{C}' são formadas pelos auto-vetores de \mathbf{F}' e os elementos da diagonal da matriz $\boldsymbol{\varepsilon}$ são os auto-valores de \mathbf{F}' , e portanto, de \mathbf{F} . Uma vez resolvido o problema para \mathbf{C}' , encontra-se \mathbf{C} através da matriz \mathbf{X} , por meio da equação (2.139). Como o procedimento é auto-consistente, este cálculo só termina quando é atingido um critério de convergência pré estabelecido pelo desvio padrão de sucessivos elementos da matriz densidade. (10^{-8} para erro na matriz densidade, por exemplo).

Resolver um problema utilizando o Método de Hartree–Fock requer operar um procedimento *ab initio* de campo auto-consistente:

1. ESPECIFIQUE o sistema molecular: Posição dos núcleos $\{\vec{R}_A\}$, o número atômico Z_A de cada átomo e o número de elétrons N . Forneça um conjunto de base $\{\varphi_\mu\}$ (escolher a base é uma arte [11]).
2. CALCULE TODAS as integrais necessárias: $S_{\mu\nu}$, $H_{\mu\nu}^{\text{caroço}}$ e as integrais de dois elétrons $(\mu\nu|\sigma\lambda)$.
3. DIAGONALIZE a matriz de sobreposição \mathbf{S} para obter a matriz de transformação \mathbf{X} .
4. FORNEÇA um valor inicial para a matriz densidade \mathbf{P} . (Este chute pode ser, inclusive, zero. O que implica que $\mathbf{G} = \mathbf{0}$).
5. CALCULE a matriz \mathbf{G} a partir da matriz densidade \mathbf{P} e das integrais de dois elétrons $(\mu\nu|\sigma\lambda)$.
6. ADICIONE \mathbf{G} ao Hamiltoniano de Caroço $\mathbf{H}^{\text{caroço}}$ para obter a matriz de Fock $\mathbf{F} = \mathbf{H}^{\text{caroço}} + \mathbf{G}$.
7. OBTENHA a matriz de Fock transformada $\mathbf{F}' = \mathbf{X}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{X}$.
8. DIAGONALIZE a matriz de Fock transformada \mathbf{F}' para obter \mathbf{C}' (auto-vetores de \mathbf{F}') e $\boldsymbol{\varepsilon}$ (auto-valores de \mathbf{F}').
9. CALCULE a matriz dos auto-vetores da matriz de Fock $\mathbf{C} = \mathbf{X} \mathbf{C}'$.
10. OBTENHA uma nova matriz densidade $\mathbf{P}_{\text{atual}}$ utilizando os coeficientes de expansão que são as entradas da matriz \mathbf{C} .
11. COMPARE as matrizes densidades $\mathbf{P}_{\text{atual}}$ e $\mathbf{P}_{\text{anterior}}$ para verificar se o procedimento convergiu sob algum critério especificado.

12. SE $\mathbf{P}_{\text{atual}} \neq \mathbf{P}_{\text{anterior}}$, significa que o cálculo não convergiu. Volte ao passo 5 com a nova matriz densidade (ou seja, utilize $\mathbf{P}_{\text{atual}}$ para obter \mathbf{G}).
13. SE $\mathbf{P}_{\text{atual}} = \mathbf{P}_{\text{anterior}}$ (dentro do limite do critério de convergência), então significa que o cálculo convergiu. Utilize as soluções resultantes, representadas por \mathbf{C} , \mathbf{P} , \mathbf{F} para calcular as quantidades de interesse.

Tipicamente, o critério de convergência é baseado no desvio padrão de valores sucessivos dos elementos da matriz densidade, $\Delta P_{\mu\nu}^{(i)}$:

$$\Delta P_{\mu\nu}^{(i)} = \frac{1}{\kappa} \sqrt{\sum_{\mu=1}^{\kappa} \sum_{\nu=1}^{\kappa} [P_{\mu\nu}^{(i)} - P_{\mu\nu}^{(i-1)}]^2} \quad (2.146)$$

um valor de $\Delta P_{\mu\nu}^{(i)} = 10^{-4}$ fornece um erro menor do que $10^{-6} E_h$ na energia, o que é suficientemente adequado.

2.1.5 O Cálculo de Quantidades de Interesse

Uma vez que o cálculo tenha convergido, há varias maneiras de usar a função de onda $|\Phi_0\rangle$ para obter as quantidades de interesse e analisar os resultados do cálculo²⁰. A Energia Eletrônica Hartree–Fock pode ser escrita como:

$$E_0 = 2 \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} h_{aa} + \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{b=1}^{\frac{N}{2}} (2J_{ab} - K_{ab}), \quad (2.147)$$

e as energias dos orbitais:

$$\varepsilon_a = f_{aa} = h_{aa} + \sum_{b=1}^{\frac{N}{2}} (2J_{ab} - K_{ab}), \quad (2.148)$$

substituindo (2.148) em (2.147), obtém-se:

$$E_0 = \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} (h_{aa} + f_{aa}) = E_0 = \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} (h_{aa} + \varepsilon_a). \quad (2.149)$$

Utilizando (2.114) em (2.149), pode-se escrever uma expressão para E_0 da seguinte maneira:

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^{\kappa} \sum_{\nu=1}^{\kappa} P_{\nu\mu} (H_{\mu\nu}^{\text{carosço}} + F_{\mu\nu}). \quad (2.150)$$

Uma vez calculado E_0 , dentro da aproximação de Born–Oppenheimer, a energia total é:

$$\mathcal{E}_{\text{TOT}} = E_0 + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (2.151)$$

que é a quantidade de maior interesse, uma vez que a geometria de equilíbrio ocorre quando \mathcal{E}_{TOT} é mínima.

Mais propriedades que dependem apenas de operadores de um elétron, como momento de dipolo, momento de quadrupolo, susceptibilidade diamagnética e etc. podem ser obtidas a partir da matriz densidade utilizando (2.114). Por exemplo, o momento de dipolo clássico para um sistema com N cargas é dado por:

$$\vec{\mu} = \sum_{i=1}^N q_i \vec{r}_i, \quad (2.152)$$

²⁰Muito mais pode ser aproveitado de cálculos de estrutura eletrônica, como visto, por exemplo, nas referências [125, 126].

a definição quântica para moléculas correspondente é:

$$\vec{\mu} = \left\langle \Phi_0 \left| -\sum_{i=1}^N \vec{r}_i \right| \Phi_0 \right\rangle + \sum_{A=1}^M Z_A \vec{R}_A \Rightarrow \quad (2.153)$$

$$\vec{\mu} = -\sum_{a=1}^N \langle a | \vec{r}_1 | a \rangle + \sum_{A=1}^M Z_A \vec{R}_A = -2 \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} \langle a | \vec{r}_1 | a \rangle + \sum_{A=1}^M Z_A \vec{R}_A. \quad (2.154)$$

Utilizando (2.114), a equação (2.154) pode ser escrita como sendo:

$$\vec{\mu} = -\sum_{\mu=1}^{\kappa} \sum_{\nu=1}^{\kappa} P_{\mu\nu} \langle \nu | \vec{r}_1 | \mu \rangle + \sum_{A=1}^M Z_A \vec{R}_A, \quad (2.155)$$

onde:

$$\langle \nu | \vec{r}_1 | \mu \rangle = \int d^3 r_1 \varphi_{\nu}^*(1) \vec{r}_1 \varphi_{\mu}(1). \quad (2.156)$$

2.2 O Espalhamento: Do Espalhamento por um Potencial ao Espalhamento por Muitos Corpos

Uma vez descrito o alvo, pode-se dissertar sobre alguns dos aspectos do espalhamento. Primeiramente, serão discutidas as definições básicas do espalhamento, em seguida será abordado o espalhamento de uma partícula sem spin por um potencial, no que se configura o Princípio Variacional de Schwinger. Então, na última subsecção, serão discutidas brevemente as maneiras para conduzir a generalização para o espalhamento de elétrons por moléculas naquilo que é o método multicanal de Schwinger.

2.2.1 As Definições Básicas do Espalhamento

“Espalhamento” é o processo físico em que determinada forma de energia ao se propagar em uma trajetória linear sofre uma alteração de caminho devido às interações com o meio pelo qual atravessam. Consideramos o espalhamento de partículas A por partículas B [3–5, 128–133]:

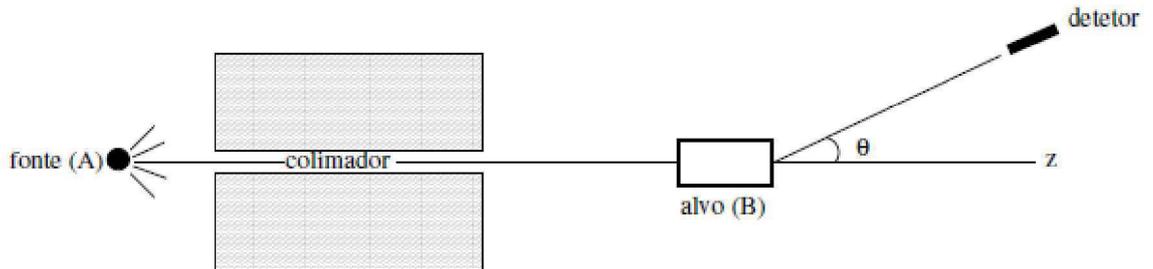


Figura 2.3: Representação pictórica do espalhamento de partículas A por partículas B . Figura retirada de [127].

O feixe de partículas A é colimado e monoenergético, ou seja, estreito e com energia bem definida, de modo que a interação entre as partículas A (efeitos de coerência e interferências entre as partículas A) é desprezada. O alvo contém um grande número de partículas B (centros espalhadores), cujas distâncias intermoleculares são muito maiores do que o comprimento de onda de DeBroglie das partículas A , de maneira que efeitos de coerência entre A e B são ignorados e, desta maneira, cada partícula B atua como um único centro espalhador. Particularizando, quando um feixe de elétrons (partículas A) colide com um

gás, as moléculas deste gás atuam como os centros espalhadores (partículas B), e para que o efeito de espalhamento múltiplo possa ser devidamente desprezado, este gás deve estar em baixas densidades, da ordem de 10^{18} partículas por metro cúbico, ou seja, uma partícula por micrômetro cúbico (equivalente a entre 10^{-9} g/m³ a 10^{-5} g/m³); baixas pressões, da ordem de 10^{-3} Pa a 10^0 Pa; e temperatura da ordem²¹ de 273 K a 330 K [134,135]. Além disso, observaremos um certo evento: número de partículas A espalhadas por elemento de ângulo sólido $d\Omega$, pelos centros espalhadores. As informações são coletadas por um detetor localizado a uma distância suficientemente afastada da região de interação²² [3–5,128–133].

Há diferentes classificações para as colisões (espalhamento), as quais são [3, 5, 52, 128]:

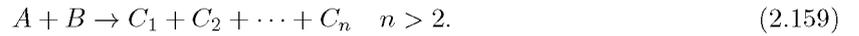
Elástico: Não há mudança na estrutura interna das partículas A e B ;



Inelástico: Ocorre mudança no estado interno das partículas A e/ou B ;



Reação: As partículas A e B se decompõe em $n \geq 2$ partículas;



Particularizando para o caso de espalhamento de elétrons e^- por moléculas \mathcal{M} , considerando apenas a estrutura eletrônica molecular:

Elástico: Não há mudança na estrutura interna do alvo \mathcal{M} ;



Inelástico: Ocorre mudança no estado interno do alvo \mathcal{M} .



Cada estado excitado final possível é considerado um canal independente.

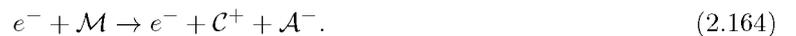
Ionização: O elétron incidente ioniza a molécula \mathcal{M} ;



Absorção: O elétron incidente é absorvido pela molécula \mathcal{M} ;



Dissociação: O elétron incidente dissocia a molécula $\mathcal{M} = (\mathcal{C}^+ \mathcal{A}^-)$ em íons que compõe a molécula;



Relacionado à natureza elástica, inelástica, ionizante, de absorção ou dissociante da colisão, há uma correlação com o conceito de **Canal**, que é um possível modo de fragmentação do sistema $A + B$ (estado do sistema $A + B$) durante a colisão.

²¹Estes são os valores típicos para estes parâmetros que aparecem nos artigos experimentais consultados nesta dissertação.

²²Esta condição é satisfeita, uma vez que o comprimento de onda do elétron é da ordem de 10^{-10} m, e a distância entre o detetor e a região de interação é da ordem de 10^{-2} m, o que resulta em, pelo menos, oito ordens de grandeza de diferença. Mais do que suficiente para satisfazer esta condição.

O objetivo do presente trabalho é apresentar resultados apenas para espalhamento elástico, ou seja, quando o elétron incidente e a molécula alvo permanecem com suas energias inalteradas.

As informações e resultados de um processo de colisão são dados em termos das seções de choque (diferencial, integral, entre outras). Define-se *seção de choque* ou *seção eficaz*, representada pela letra grega σ , como sendo o número de partículas espalhadas por unidade de tempo e por unidade do fluxo de partículas incidentes, ou seja:

$$\sigma \equiv \frac{\text{NÚMERO DE PARTÍCULAS ESPALHADAS POR UNIDADE DE TEMPO}}{\text{FLUXO DE PARTÍCULAS INCIDENTES}}. \quad (2.165)$$

e deriva diretamente a definição de seção de choque diferencial, que é o número de partículas espalhadas por unidade de tempo e por unidade do fluxo de partículas incidentes, por unidade de ângulo sólido

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \equiv \frac{\text{NÚMERO DE PARTÍCULAS ESPALHADAS POR UNIDADE DE TEMPO POR UNIDADE DE ÂNGULO SÓLIDO}}{\text{FLUXO DE PARTÍCULAS INCIDENTES}}. \quad (2.166)$$

2.2.2 O Espalhamento por um Potencial

Considere o espalhamento elástico e não-relativístico de uma partícula de massa²³ m e sem spin por um potencial $V(\vec{R})$. A equação de Schrödinger para a partícula espalhada é²⁴:

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle, \quad (2.167)$$

onde E é a energia total da colisão, sendo Hamiltoniano do problema dado por:

$$H = H_0 + V(\vec{R}), \quad (2.168)$$

onde $V(\vec{R})$ é o potencial de interação, e H_0 é dado por:

$$H_0 = \frac{\vec{P}^2}{2m}, \quad (2.169)$$

onde \vec{R} e \vec{P} são os operadores posição e momento, respectivamente. Seja $|S_{\vec{k}}\rangle$ a solução do problema na ausência de interação ($V(\vec{R}) = 0$). Como H_0 é dado por (2.169), a equação homogênea com o mesmo autovalor E é:

$$H_0|S_{\vec{k}}\rangle = E|S_{\vec{k}}\rangle, \quad (2.170)$$

cuja solução é simplesmente uma onda plana com vetor de onda \vec{k} :

$$|S_{\vec{k}}\rangle = |\vec{k}\rangle, \quad (2.171)$$

que, na representação das coordenadas é:

$$S_{\vec{k}}(\vec{r}) = \langle \vec{r} | S_{\vec{k}} \rangle = \langle \vec{r} | \vec{k} \rangle = \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}}, \quad (2.172)$$

cujos auto-valor é $E = E_k$:

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (2.173)$$

Como a colisão é elástica, a energia deve se conservar. Logo a energia total da colisão, E será igual

²³As unidades atômicas serão evocadas quando oportuno.

²⁴Para a construção desta seção, foram consultadas as referências [3–6, 128–133].

ao auto-valor de $|S_{\vec{k}}\rangle$.

$$E = E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (2.174)$$

sendo $k \equiv |\vec{k}|$ o módulo do vetor de onda associado à partícula livre.

Já sabe-se que a solução do problema sem interação é dada pela equação (2.170). Adicionando a interação, faz-se necessário resolver o seguinte problema:

$$\left[H_0 + V(\vec{R}) \right] |\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \Rightarrow (E - H_0)|\Psi\rangle = V(\vec{R})|\Psi\rangle, \quad (2.175)$$

supondo que o operador $(E - H_0)$ possua um inverso, a solução do problema com interação é:

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{E - H_0} V(\vec{R})|\Psi\rangle, \quad (2.176)$$

onde, para facilitar a notação, define-se o inverso do operador $(E - H_0)$ como sendo:

$$(E - H_0)^{-1} \equiv \frac{1}{E - H_0}. \quad (2.177)$$

No entanto, o operador $(E - H_0)^{-1}$ é singular, uma vez que E é autovalor H_0 . Tal singularidade pode ser eliminada inserindo uma constante ϵ positiva, mas muito pequena, tornando o denominador do operador definido por (2.177) complexo. Dessa forma, a equação (2.176) fica:

$$|\Psi\rangle = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{E - H_0 \pm i\epsilon} V(\vec{R})|\Psi\rangle. \quad (2.178)$$

Definindo o operador de Green da partícula livre como sendo:

$$G_0^{(\pm)} \equiv \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{E - H_0 \pm i\epsilon}, \quad (2.179)$$

a equação (2.178) fica:

$$|\Psi\rangle = G_0^{(\pm)} V(\vec{R})|\Psi\rangle, \quad (2.180)$$

que é a solução do problema com interação. Portanto, como o espectro de autovalores é contínuo, deseja-se que:

$$\lim_{V \rightarrow 0} |\Psi\rangle = |S_{\vec{k}}\rangle, \quad (2.181)$$

logo, compomos a solução geral do problema como sendo a soma da solução da equação homogênea com a solução da equação não-homogênea, isto é:

$$|\Psi_{\vec{k}}^{(\pm)}\rangle = |S_{\vec{k}}\rangle + G_0^{(\pm)} V(\vec{R})|\Psi_{\vec{k}}^{(\pm)}\rangle, \quad (2.182)$$

que é a equação de Lippmann²⁵-Schwinger²⁶ para o espalhamento por um potencial [139].

²⁵Bernard Abram Lippmann [*Nova York, Estados Unidos da América, 18 de Agosto de 1914 - +Palo Alto, Estados Unidos da América 12 de Fevereiro de 1988 (73 anos)], foi um físico estadunidense. Lippmann ingressou na indústria, onde desempenhou várias funções de engenheiro até a entrada dos Estados Unidos na Segunda Guerra Mundial, quando ingressou no Laboratório de Radiação do MIT, de 1941 até o final da guerra, conduzindo pesquisas experimentais e teóricas. Durante seu doutorado, desenvolveu, juntamente com Schwinger, a formulação integral da Equação de Schrödinger: A Equação de Lippmann-Schwinger. De 1948 até 1968, conduziu pesquisas em várias instituições estadunidenses, como o Laboratório de Pesquisa Naval, Instituto de Ciências Matemáticas da Universidade de Nova York (NYU) e no Instituto Politécnico de Brooklyn. Além disso, de 1957 a 1962, ele foi pesquisador no Laboratório Nacional Lawrence Berkeley da Universidade de Nova York, seguido por um período como diretor de pesquisa da Corporação Geral de Pesquisa, Califórnia. Mais tarde, de 1968 a 1969, ele era um associado de pesquisa sênior da Instituto Goddard de Estudos Espaciais da NASA. Posteriormente, Lippmann voltou à academia quando foi nomeado professor de física na NYU em 1969 até sua aposentadoria em 1977. Foi orientado por Julian Seymour Schwinger [136].

²⁶Julian Seymour Schwinger [*Nova York, Estados Unidos da América, 12 de Fevereiro de 1918 - +Los Angeles, Estados

Escrevendo a equação (2.182) na representação das coordenadas $|\vec{r}\rangle$, onde $S_{\vec{k}}(\vec{r})$ é dado pela equação (2.172) e $\Psi(\vec{r})$ é dado por:

$$\Psi_{\vec{k}}^{(\pm)}(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \Psi_{\vec{k}}^{(\pm)} \rangle, \quad (2.183)$$

tem-se que:

$$\Psi_{\vec{k}}^{(\pm)}(\vec{r}) = S_{\vec{k}}(\vec{r}) + \langle \vec{r} | G_0^{(\pm)} V(\vec{R}) | \Psi_{\vec{k}}^{(\pm)} \rangle. \quad (2.184)$$

Introduzindo a relação de completeza da base das coordenadas:

$$\mathbb{1} = \int d^3 r' |\vec{r}'\rangle \langle \vec{r}'|, \quad (2.185)$$

a equação (2.184) fica:

$$\Psi_{\vec{k}}^{(\pm)}(\vec{r}) = S_{\vec{k}}(\vec{r}) + \int d^3 r' \langle \vec{r} | G_0^{(\pm)} | \vec{r}' \rangle \langle \vec{r}' | V(\vec{R}) | \Psi_{\vec{k}}^{(\pm)} \rangle. \quad (2.186)$$

Definindo a função de Green $G_0^{(\pm)}(\vec{r}, \vec{r}')$ como sendo:

$$G_0^{(\pm)}(\vec{r}, \vec{r}') \equiv \frac{\hbar^2}{2m} \langle \vec{r} | G_0^{(\pm)} | \vec{r}' \rangle, \quad (2.187)$$

e usando que:

$$\langle \vec{r}' | V(\vec{R}) | \Psi_{\vec{k}}^{(\pm)} \rangle = V(\vec{r}') \Psi_{\vec{k}}^{(\pm)}(\vec{r}'), \quad (2.188)$$

finalmente, temos a equação de Lippmann-Schwinger na representação das coordenadas:

$$\Psi_{\vec{k}}^{(\pm)}(\vec{r}) = S_{\vec{k}}(\vec{r}) + \frac{2m}{\hbar^2} \int d^3 r' G_0^{(\pm)}(\vec{r}, \vec{r}') V(\vec{r}') \Psi_{\vec{k}}^{(\pm)}(\vec{r}'), \quad (2.189)$$

que é uma Equação Integral de Fredholm [141, 142] para a função $\Psi^{(\pm)}(\vec{r})$. A equação de Lippmann-Schwinger substitui a Equação de Schrödinger (2.198) e também a condição de contorno (2.191), que passa a estar contida na função de Green $G_0^{(\pm)}(\vec{r}, \vec{r}')$.

Para um potencial $V(\vec{r})$ de curto alcance, isto é:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} r^2 V(\vec{r}) = 0, \quad (2.190)$$

a função de onda de espalhamento deve respeitar a seguinte condição de contorno assintótica:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \left[e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + f(k, \theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \right], \quad (2.191)$$

onde $r \equiv |\vec{r}|$ e o super-índice (\pm) diz respeito à condição de contorno adotada: $(+)$ relaciona-se a uma onda esférica divergente (“emergindo” do alvo) no limite assintótico, estando em acordo com a realidade física. Já $(-)$, na qual, a onda esférica é convergente (“entrando” no alvo), relaciona-se a uma solução que, embora não física, tem valor formal [52, 128]; e $f(k, \theta, \phi)$ é a amplitude de espalhamento, cujas coordenadas θ e ϕ estão representadas na figura (2.4)

Unidos da América 16 de Julho de 1994 (76 anos)], foi um físico estadunidense, reconhecido como um dos maiores físicos do século XX, por contribuições na Mecânica Quântica e Teoria Quântica de Campos. Em 1941, Schwinger entrou como professor na Universidade Purdue, no entanto, durante a Segunda Guerra Mundial, trabalhou no MIT e no Laboratório Nacional de Los Alamos no Projeto RADAR. Depois da guerra, transferiu-se para a Universidade Harvard, onde trabalhou de 1945 até 1974, e de 1975 até sua morte, foi professor da Univesidade da Califórnia. Em 1965, foi laureado com o Nobel de Física, juntamente com Richard Phillips Feynman e Shin'ichirō Tomonaga por trabalhos fundamentais em eletrodinâmica quântica, com implicações essenciais na física de partículas. Foi orientado por Isidor Isaac Rabi [137, 138].

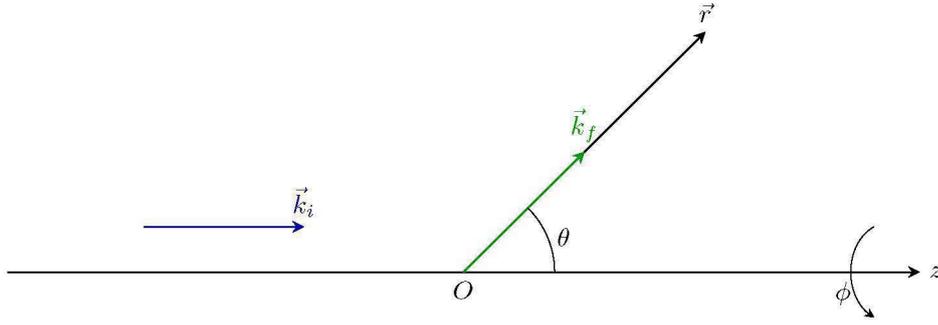


Figura 2.4: Representação das coordenadas utilizadas nos cálculos de espalhamento. Note que, como o espalhamento é elástico, $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f| = k$, o vetor \vec{k}_i (em azul) tem a direção do eixo z ($\vec{k}_i = k\hat{z}$) e que o vetor \vec{k}_f (em verde) tem a direção do vetor \vec{r} ($\vec{k}_f = k\hat{r}$).

Note que, fora do alcance do potencial, a função de onda de espalhamento deve ser a soma de uma onda plana com uma onda esférica emergindo do alvo modulada pela grandeza fundamental de espalhamento: A amplitude de espalhamento $f(k, \theta, \phi)$, uma vez que, é a partir dela que se obtém as seções de choque diferencial e integral, dadas por:

Seção de choque diferencial:

$$\sigma_D(k, \theta, \phi) = \frac{d\sigma(k, \theta, \phi)}{d\Omega} = |f(k, \theta, \phi)|^2, \quad (2.192)$$

seção de choque integral:

$$\sigma_I(E) = \int d\Omega \sigma_D(k, \theta, \phi) = \int d\Omega \frac{d\sigma(k, \theta, \phi)}{d\Omega} = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi d\phi d\theta \sin\theta |f(k, \theta, \phi)|^2. \quad (2.193)$$

A função de Green $G_0^{(\pm)}(\vec{r}, \vec{r}')$ pode ser obtida escrevendo a equação (2.187) na representação das ondas planas e integrando, ou de maneira mais elegante, analisando a equação de Schrödinger para o espalhamento, dada por (2.175), uma vez que ela e a equação de Lippmann-Schwinger são completamente equivalentes [3, 4, 128, 129]. Escrevendo a equação (2.175) na representação das coordenadas $|\vec{r}\rangle$, onde $\Psi_{\vec{k}}^{(\pm)}(\vec{r})$ é dado por (2.183) tem-se que:

$$\left[\frac{1}{2m} \langle \vec{r} | \vec{P}^2 | \Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)} \rangle + \langle \vec{r} | V(\vec{R}) | \Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)} \rangle \right] = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)}(\vec{r}), \quad (2.194)$$

usando (2.188) e ainda as seguintes relações:

$$\langle \vec{r} | \vec{r}' \rangle = \delta(\vec{r} - \vec{r}'); \quad (2.195)$$

$$\langle \vec{r}' | \vec{P} | \Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)} \rangle = -i\hbar \vec{\nabla}_{\vec{r}'} \Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)}(\vec{r}'), \quad (2.196)$$

tem-se que:

$$\int d^3r' \delta(\vec{r} - \vec{r}') \left\{ \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}'}^2 + V(\vec{r}') \right] \Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)}(\vec{r}') \right\} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Psi^{(\pm)}(\vec{r}), \quad (2.197)$$

de tal maneira que, utilizando a propriedade de filtragem da Delta de Dirac, pode-se escrever:

$$(\nabla^2 + k^2) \Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)}(\vec{r}) = \frac{2m}{\hbar^2} V(\vec{r}) \Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)}(\vec{r}), \quad (2.198)$$

que é uma Equação de Helmholtz [141–145] para a função $\Psi^{(\pm)}(\vec{r})$, cuja solução para a equação homogênea associada:

$$(\nabla^2 + k^2) \Psi_h^{(\pm)}(\vec{r}) = 0, \quad (2.199)$$

são apenas as ondas planas:

$$\Psi_{\text{h}}^{(\pm)}(\vec{r}) = S_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)}(\vec{r}) = \frac{e^{i\vec{k}_{i,f} \cdot \vec{r}}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}}, \quad (2.200)$$

e cuja solução da parte não-homogênea:

$$(\nabla^2 + k^2) \Psi_{\text{nh}}^{(\pm)}(\vec{r}) = \frac{2m}{\hbar^2} V(\vec{r}) \Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)}(\vec{r}), \quad (2.201)$$

é, simplesmente, a integral em todo o espaço do produto da função de Green para o operador de Helmholtz $(\nabla^2 + k^2)$, com as devidas condições de contorno, com $\frac{2m}{\hbar^2} V(\vec{r}) \Psi^{(\pm)}(\vec{r})$ [141–145]:

$$\Psi_{\text{nh}}^{(\pm)}(\vec{r}) = \frac{2m}{\hbar^2} \int d^3 r' G_0^{(\pm)}(\vec{r}, \vec{r}') V(\vec{r}') \Psi^{(\pm)}(\vec{r}'). \quad (2.202)$$

A solução geral será a soma das soluções das partes homogênea e não-homogênea:

$$\Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)}(\vec{r}) = \Psi_{\text{h}}^{(\pm)}(\vec{r}) + \Psi_{\text{nh}}^{(\pm)}(\vec{r}), \quad (2.203)$$

efetuando explicitamente a soma da equação (2.203), chega-se na equação de Lippmann-Schwinger.

A função de Green para o operador de Helmholtz é a função que resolve a seguinte equação diferencial parcial [141–145]:

$$(\nabla^2 + k^2) G_0^{(\pm)}(\vec{r}, \vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}'), \quad (2.204)$$

que é bem conhecida e pode ser encontrada, por exemplo, nas referências²⁷ [141–145]:

$$G_0^{(\pm)}(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{\pm ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (2.205)$$

A condição assintótica está contida inteiramente em $G_0^{(\pm)}(\vec{r}, \vec{r}')$. Enquanto a função $G_0^{(-)}(\vec{r}, \vec{r}')$ representa a condição assintótica de ondas entrando no alvo, algo sem qualquer realidade física, a função $G_0^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}')$ representa a condição assintótica de ondas emergindo do alvo, esta sim com realidade física. Na figura (2.5) é mostrada uma representação desta condição assintótica, onde a onda plana incidente possui vetor de onda \vec{k}_i .

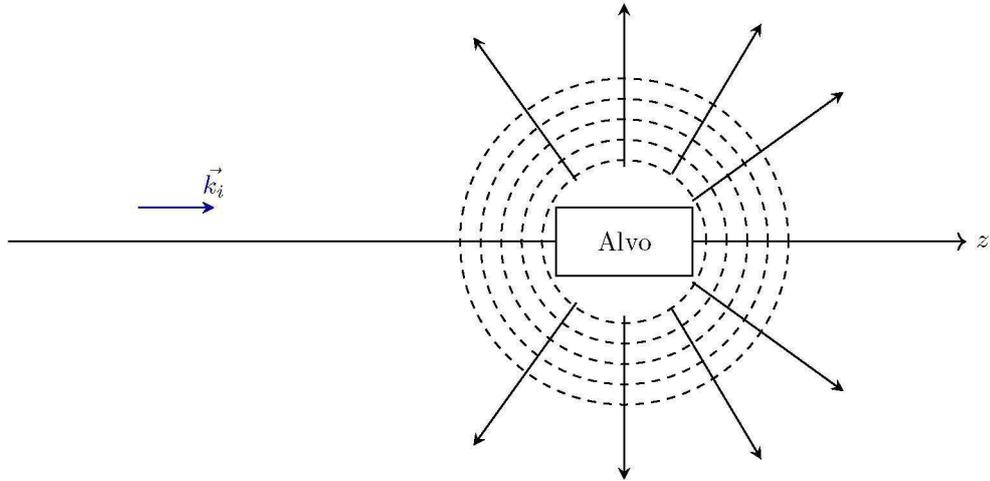


Figura 2.5: Representação da condição assintótica com realidade física, que agora é carregada por $G_0^{(+)}$. Note a onda incidindo com \vec{k}_i , e ondas esféricas emergindo isotropicamente do alvo.

A função de onda de espalhamento, dada pela solução da equação de Schrödinger (Lippmann-Schwinger),

²⁷E também está tabelada nas referências [146, 147].

é fundamental para os cálculos de espalhamento, entretanto, pode ser demasiado complicado, e até mesmo impossível, obtê-la de maneira analítica. No entanto, mesmo sem conhecer a forma analítica da função de onda de espalhamento, podemos determinar uma expressão para a amplitude de espalhamento. Substituindo a equação (2.205) na equação (2.189) tem-se que:

$$\Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)}(\vec{r}) = \frac{e^{i\vec{k}_{i,f} \cdot \vec{r}}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} - \frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \int d^3r' \frac{e^{\pm ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} V(\vec{r}') \Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)}(\vec{r}'). \quad (2.206)$$

Para determinar uma expressão para a amplitude de espalhamento, analisamos o comportamento assintótico de $\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r})$, no limite $r = |\vec{r}| \rightarrow \infty$. Logo:

$$\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}) = \frac{e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} - \frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \int d^3r' \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} V(\vec{r}') \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}'). \quad (2.207)$$

Neste limite, significa que, e podemos usar a seguinte expansão de Taylor [141, 142]:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} = \frac{e^{ikr} e^{-ik\hat{r} \cdot \vec{r}'}}{r} \left(1 + \frac{\hat{r} \cdot \vec{r}'}{r} + \dots \right). \quad (2.208)$$

onde:

$$\hat{r} \equiv \frac{\vec{r}}{|\vec{r}|} = \frac{\vec{r}}{r}, \quad (2.209)$$

mantendo apenas termos de ordem r^{-1} nesta expansão, podemos escrever neste limite:

$$\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}) = \frac{e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} - \left(\frac{e^{ikr}}{r} \right) \left[\frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \int d^3r' e^{-ik\hat{r} \cdot \vec{r}'} V(\vec{r}') \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}') \right], \quad (2.210)$$

da figura (2.4), nota-se que $\vec{k}_f = k\hat{r}$, e daí, pode-se escrever:

$$\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}) = \frac{e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} - \left(\frac{e^{ikr}}{r} \right) \left[\frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \int d^3r' e^{-i\vec{k}_f \cdot \vec{r}'} V(\vec{r}') \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}') \right]. \quad (2.211)$$

Comparando as equações (2.211) com a equação (2.191), obtemos uma expressão para a amplitude de espalhamento:

$$f_{\vec{k}_{i,f}}^-(\theta, \phi) = -\frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} (2\pi)^{\frac{3}{2}} \int d^3r' e^{-i\vec{k}_f \cdot \vec{r}'} V(\vec{r}') \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}'), \quad (2.212)$$

que pode ser escrita na notação de Dirac, pois:

$$\langle S_{\vec{k}_f}^- | \vec{r}' \rangle = S_{\vec{k}_f}^* (\vec{r}') = \frac{e^{-i\vec{k}_f \cdot \vec{r}'}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \Rightarrow e^{-i\vec{k}_f \cdot \vec{r}'} = (2\pi)^{\frac{3}{2}} \langle S_{\vec{k}_f}^- | \vec{r}' \rangle, \quad (2.213)$$

como $V(\vec{r}') \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}') = \langle \vec{r}' | V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle$:

$$f_{\vec{k}_{i,f}}^-(\theta, \phi) = -\frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} (2\pi)^{\frac{3}{2}} (2\pi)^{\frac{3}{2}} \int d^3r' \langle S_{\vec{k}_f}^- | \vec{r}' \rangle \langle \vec{r}' | V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \quad (2.214)$$

usando a relação de completeza da base das coordenadas, finalmente tem-se uma expressão para a amplitude de espalhamento na notação de Dirac:

$$f_{\vec{k}_{i,f}}^-(\theta, \phi) = -\frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} (2\pi)^3 \langle S_{\vec{k}_f}^- | V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \quad (2.215)$$

Analogamente, partindo da expressão para a função $\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}(\vec{r})$, e utilizando a equação de Lippmann-

Schwinger conjugada, obtém-se uma outra expressão para a amplitude de espalhamento:

$$f_{\vec{k}_i, f}(\theta, \phi) = -\frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} (2\pi)^{\frac{3}{2}} \int d^3 r' \Psi_{\vec{k}_f}^{*(-)}(\vec{r}') V(\vec{r}') e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}'}, \quad (2.216)$$

ou ainda:

$$f_{\vec{k}_i, f}(\theta, \phi) = -\frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} (2\pi)^{\frac{3}{2}} (2\pi)^{\frac{3}{2}} \int d^3 r' \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | \vec{r}' \rangle \langle \vec{r}' | S_{\vec{k}_i}^- \rangle, \quad (2.217)$$

e usando a relação de completeza da base das coordenadas, finalmente tem-se uma outra expressão para a amplitude de espalhamento²⁸ na notação de Dirac:

$$f_{\vec{k}_i, f}(\theta, \phi) = -\frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} (2\pi)^3 \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | S_{\vec{k}_i}^- \rangle. \quad (2.218)$$

Apesar das expressões (2.215) e (2.218) representarem a mesma quantidade, elas possuem significados físicos diferentes: A primeira é correspondente a uma onda plana incidente com vetor de onda \vec{k}_i e uma onda esférica saindo da região de influência do alvo, de acordo com a realidade física. A segunda é correspondente a uma onda plana incidente com vetor de onda \vec{k}_f e uma onda esférica entrando na região de influência do alvo, que apesar de não possuir realidade física alguma, tem valor formal.

Ainda é possível determinar uma terceira expressão para a amplitude de espalhamento, através da equação de Lippmann-Schwinger:

$$|\Psi_{\vec{k}_i, f}^{(\pm)}\rangle = |S_{\vec{k}_i, f}^{\pm}\rangle + G_0^{(\pm)} V |\Psi_{\vec{k}_i, f}^{(\pm)}\rangle, \quad (2.219)$$

onde finalmente é possível relacionar os super-índices (+) e (-) com os índices \vec{k}_i e \vec{k}_f , respectivamente. Multiplicando a equação (2.219) por V , podemos escrevê-la da seguinte maneira:

$$(V - V G_0^{(\pm)} V) |\Psi_{\vec{k}_i, f}^{(\pm)}\rangle = V |S_{\vec{k}_i, f}^{\pm}\rangle, \quad (2.220)$$

definindo o operador $A^{(\pm)}$ como sendo:

$$A^{(\pm)} \equiv V - V G_0^{(\pm)} V, \quad (2.221)$$

que respeita a seguinte condição, da qual trataremos mais a frente:

$$[A^{(+)}]^\dagger = A^{(-)}, \quad (2.222)$$

então a equação de Lippmann-Schwinger pode ser escrita como

$$A^{(\pm)} |\Psi_{\vec{k}_i, f}^{(\pm)}\rangle = V |S_{\vec{k}_i, f}^{\pm}\rangle, \quad (2.223)$$

escolhendo o super-índice (+) para a equação (2.223):

$$V |S_{\vec{k}_i}^+\rangle = A^{(+)} |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle, \quad (2.224)$$

substituindo a equação (2.224) na equação (2.218), obtemos uma terceira expressão para a amplitude de espalhamento:

$$f_{\vec{k}_i, f}(\theta, \phi) = -\frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} (2\pi)^3 \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle. \quad (2.225)$$

As três expressões para a amplitude de espalhamento aqui deduzidas, dadas pelas equações (2.215),

²⁸A notação é sempre equivalente: $f_k(\theta, \phi) = f_{\vec{k}_i, f}(\theta, \phi) = f(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = f(k, \theta, \phi)$.

(2.218) e (2.225), serão utilizadas para construir o funcional do princípio variacional de Schwinger.

2.2.3 O Princípio Variacional de Schwinger

Foi desenvolvido por Julian Seymour Schwinger, no final da década de 1940, e é um método variacional para a amplitude de espalhamento $f_{\vec{k}_i, f}(\theta, \phi)$, considerando um espalhamento de uma partícula de massa m por um potencial arbitrário V . Por mais que o presente trabalho envolva um problema de muitos corpos, é necessário e fundamental conhecer o Princípio Variacional de Schwinger²⁹ na sua versão mais simples, que é o caso do espalhamento por um potencial [140]. Obtemos o funcional desejado a partir das três expressões dadas por (2.215), (2.218) e (2.225), deduzidas na seção anterior, conhecido como forma bilinear do Princípio Variacional de Schwinger [128, 140]:

$$\left[f(\vec{k}_i, \vec{k}_f) \right] = -\frac{(2\pi)^3}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \left[\langle S_{\vec{k}_f}^- | V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle + \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | S_{\vec{k}_i}^- \rangle - \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \right]. \quad (2.226)$$

Sabe-se do cálculo variacional que, para pequenas variações arbitrárias nos *kets* e *bras*:

$$|\tilde{\Psi}_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle + |\delta\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle. \quad (2.227)$$

$$\langle \tilde{\Psi}_{\vec{k}_f}^{(-)} | = \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | + \langle \delta\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} |. \quad (2.228)$$

O funcional deverá ser estacionário, isto é:

$$\delta[f(\vec{k}_i, \vec{k}_f)] = 0. \quad (2.229)$$

Substituindo as expressões (2.227) e (2.228) na equação (2.226), mantendo termos apenas de primeira ordem nas variações, chega-se na seguinte expressão:

$$\delta[f(\vec{k}_i, \vec{k}_f)] = -\frac{(2\pi)^3}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \left(\langle S_{\vec{k}_f}^- | V | \delta\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle - \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \delta\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle + \langle \delta\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | \langle S_{\vec{k}_i}^- \rangle - \langle \delta\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \right), \quad (2.230)$$

que pode ser rearranjada como sendo:

$$\delta[f(\vec{k}_i, \vec{k}_f)] = -\frac{(2\pi)^3}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \left[\left(\langle S_{\vec{k}_f}^- | V - \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} \right) | \delta\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle + \langle \delta\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | \left(V | S_{\vec{k}_i}^- \rangle - A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \right) \right], \quad (2.231)$$

agora, impondo a condição (2.229) tem-se que:

$$\delta[f(\vec{k}_i, \vec{k}_f)] = \left[\left(\langle S_{\vec{k}_f}^- | V - \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} \right) | \delta\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle + \langle \delta\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | \left(V | S_{\vec{k}_i}^- \rangle - A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \right) \right] = 0, \quad (2.232)$$

como $|\delta\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$ e $\langle \delta\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} |$ são totalmente arbitrárias e independentes, conclui-se que o funcional será estacionário se, e somente se forem satisfeitas as seguintes equações:

$$A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle = V | S_{\vec{k}_i}^- \rangle; \quad (2.233)$$

$$\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} = \langle S_{\vec{k}_f}^- | V, \quad (2.234)$$

²⁹O Princípio Variacional de Schwinger e o Método Multicanal de Schwinger são bem discutidos também nas referências [107–112, 148–151] que eventualmente foram consultadas no anseio do entendimento necessário para a discussão subsequente.

uma vez que V é hermitiano, tomando o conjugado hermitiano da equação (2.234):

$$\left[A^{(+)}\right]^\dagger |\Psi_{\vec{k}_i}^{(-)}\rangle = V|S_{\vec{k}_i}\rangle, \quad (2.235)$$

que é a equação de Lippmann-Schwinger para o super-índice $(-)$, e será satisfeita, se, e somente se:

$$\left[A^{(+)}\right]^\dagger = A^{(-)}, \quad (2.236)$$

onde $A^{(\pm)}$ é dado pela equação (2.221). E daí, obtemos as condições para o funcional bilinear dado por (2.226) ser estacionário

$$A^{(-)}|\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}\rangle = V|S_{\vec{k}_f}\rangle, \quad (2.237)$$

ou seja, o funcional (2.226) será estacionário quando $|\Psi_{\vec{k}_i, \vec{k}_f}^{(\pm)}\rangle$ forem soluções da equação de Lippmann-Schwinger e quando o conjugado hermitiano de $A^{(+)}$ for $A^{(-)}$. A condição (2.236) é chamada de condição de estabilidade variacional³⁰, e ela deve ser satisfeita sempre para que o Princípio Variacional de Schwinger seja aplicável.

Considerando os *kets* e *bras* tentativos:

$$|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle \rightarrow A|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle; \quad (2.238)$$

$$\langle\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}| \rightarrow B^*\langle\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}|, \quad (2.239)$$

tratando A e B^* como parâmetros variacionais, substituindo as equações (2.238) e (2.239) na expressão (2.226), aplicando a condição do funcional ser estacionário:

$$\frac{\partial[f(\vec{k}_i, \vec{k}_f)]}{\partial A} = \frac{\partial[f(\vec{k}_i, \vec{k}_f)]}{\partial B^*} = 0, \quad (2.240)$$

obtém-se a forma fracionária do princípio variacional de Schwinger:

$$[f_{\vec{k}_i, \vec{k}_f}] = -\frac{(2\pi)^3}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \frac{\langle\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}|V|S_{\vec{k}_i}\rangle\langle S_{\vec{k}_f}|V|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle}{\langle\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}|A^{(+)}|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle}. \quad (2.241)$$

Como todos os termos aparecem multiplicados pelo potencial de interação V , as funções de espalhamento só precisam ser descritas apenas na região onde V é apreciável, e as condições de contorno já incluídas no operador de Green $G_0^{(\pm)}$, podemos expandir função de espalhamento em uma base conhecida $\{|\chi_\mu\rangle\}_{\mu=1}^\Lambda$ de funções de quadrado integrável, pertencentes ao espaço \mathbb{L}^2 , sendo Λ o número total de *kets* (funções) de base [128, 140].

$$|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = \sum_{\nu=1}^\Lambda \mathfrak{a}_\nu^{(+)}(\vec{k}_i)|\chi_\nu\rangle; \quad (2.242)$$

$$\langle\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}| = \sum_{\mu=1}^\Lambda \mathfrak{a}_\mu^{*(-)}(\vec{k}_f)\langle\chi_\mu|; \quad (2.243)$$

$$\langle\vec{r}|\chi_\mu\rangle = \chi_\mu(\vec{r}) \in \mathbb{L}^2 \quad \forall \mu. \quad (2.244)$$

³⁰Entende-se por “estabilidade variacional” o seguinte: “Deve ser satisfeito pelo operador $A^{(\pm)}$ a condição de $[A^{(\pm)}]^\dagger = A^{(\mp)}$ para que as equações para os super-índices (\pm) não estejam incorretas ao tomar a devida conjugação hermitiana das mesmas.”

Agora os coeficientes da expansão $\mathbf{a}_\nu^{(+)}(\vec{k}_i)$ e $\mathbf{a}_\mu^{*(-)}(\vec{k}_f)$ são os parâmetros variacionais, e são todos mutuamente independentes. Substituindo as expressões (2.242) e (2.243) em (2.226), e impondo a condição de que o funcional seja estacionário obtém-se a forma operacional da amplitude de espalhamento, após uma alguma álgebra (consulte o Apêndice I para a dedução completa) [140]:

$$f(k, \theta, \phi) = -\frac{4m\pi^2}{\hbar^2} \sum_{\mu=1}^{\Lambda} \sum_{\nu=1}^{\Lambda} \langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_\mu \rangle (d^{-1})_{\mu\nu} \langle \chi_\nu | V | S_{\vec{k}_i} \rangle, \quad (2.245)$$

onde $d_{\mu\nu}$ é dado por:

$$d_{\mu\nu} \equiv \langle \chi_\mu | A^{(+)} | \chi_\nu \rangle, \quad (2.246)$$

e $A^{(+)}$ é dado por:

$$A^{(+)} \equiv V - VG_0^{(+)}V, \quad (2.247)$$

Evocando as unidades atômicas de Hartree ($m = \hbar = 1$), a amplitude de espalhamento é escrita como:

$$f(k, \theta, \phi) = -4\pi^2 \sum_{\mu=1}^{\Lambda} \sum_{\nu=1}^{\Lambda} \langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_\mu \rangle (d^{-1})_{\mu\nu} \langle \chi_\nu | V | S_{\vec{k}_i} \rangle. \quad (2.248)$$

Dentre as vantagens do Princípio Variacional de Schwinger, estão as de que as funções tentativas $\{\chi_\mu(\vec{r}')\}_{\mu=1}^{\Lambda}$ não precisam obedecer condição de contorno alguma, uma vez que a função de Green $G_0^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}')$ já carrega todas as condições de contorno do problema. Além disso, como a função de onda de espalhamento sempre aparece multiplicada pelo potencial V , e este é de curto alcance, os $\{|\chi_\mu\rangle\}_{\mu=1}^{\Lambda}$ podem ser representadas por função de quadrado integrável (pertencentes ao espaço \mathbb{L}^2), descrevendo assim o problema de espalhamento apenas na região onde V é apreciável.

2.2.4 O Método Multicanal de Schwinger

É um método variacional para a amplitude de espalhamento aplicado ao problema de espalhamento de elétrons e pósitrons por moléculas³¹, que permite o estudo de moléculas de geometria arbitrária a partir de cálculos *ab-initio* (interação de troca e efeitos de polarização são introduzidos na função de onda). Além disso, permite o acoplamento de canais em excitação eletrônica, as condições de contorno da função de onda de espalhamento também são carregadas pelo operador de Green [52, 84, 85], e o estudo de átomos pesados [87, 88] utilizando os Pseudo-Potenciais³² de BHS de norma conservada [89, 90].

Há mudanças em relação ao espalhamento por um potencial, abordado na seção 2.2.3 do capítulo 2, visto que agora, trataremos de um problema de muitos corpos. O método multicanal de Schwinger (SMC) é uma extensão do princípio variacional de Schwinger [84, 85] aplicado a muitos corpos. Este é um problema de $N + 1$ elétrons (os N elétrons da molécula mais o elétron incidente do contínuo), tal que o Hamiltoniano é [52, 84, 85]:

$$H_{N+1} = \mathcal{H} + T_{N+1} + V = H_0 + V, \quad (2.249)$$

onde \mathcal{H} é o Hamiltoniano molecular (do alvo) em unidades atômicas na aproximação de Born–Oppenheimer:

$$\mathcal{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (2.250)$$

³¹Neste trabalho será tratado somente o espalhamento de elétrons.

³²Para mais detalhes, consulte o apêndice M.

T_{N+1} é o operador de energia cinética do elétron incidente do contínuo:

$$T_{N+1} = -\frac{1}{2}\nabla_{N+1}^2, \quad (2.251)$$

os quais agora, definem o hamiltoniano livre de interação H_0 :

$$H_0 = \mathcal{H} + T_{N+1}, \quad (2.252)$$

e V é o potencial de interação entre o elétron incidente e o alvo:

$$V = -\sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{R}_A|} + \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_i|}. \quad (2.253)$$

Note que o hamiltoniano H_{N+1} é similar ao hamiltoniano dado pela equação (2.168), acrescido de \mathcal{H} , então vamos generalizar as expressões obtidas na subseção 2.2.3 da seção 2.2 do capítulo 2 para muitos corpos. A condição de contorno assintótica que as soluções da equação de Schrödinger associadas ao hamiltoniano H_{N+1} devem satisfazer agora é [84, 85]:

$$\lim_{r_{N+1} \rightarrow \infty} \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \left[\Phi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_{N+1}} + \sum_{f=0}^{N_{\text{abertos}}} f(k, \theta, \phi) \Phi_f(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \frac{e^{ik_f r_{N+1}}}{r_{N+1}} \right] \quad (2.254)$$

onde $\Phi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ é a função de onda do estado inicial do alvo, \vec{k}_i é o momento linear inicial e \vec{k}_f é o momento linear final do elétron incidente, $\Phi_f(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ é a função de onda do estado final do alvo, N_{abertos} é o número total de possíveis estados finais do alvo após a interação com o elétron do contínuo. Todos os possíveis estados finais devem respeitar a conservação da energia, da seguinte maneira:

$$E = E_i + \frac{k_i^2}{2} = E_f + \frac{k_f^2}{2}, \quad (2.255)$$

onde E é a energia total da colisão, E_i é a energia do estado inicial do alvo e E_f é a energia do estado final do alvo. Particularizando para o caso do espalhamento elástico, $|\vec{k}_f| = |\vec{k}_i| = k$, e o único estado final acessível é o estado inicial do alvo, logo [84, 85]:

$$\lim_{r_{N+1} \rightarrow \infty} \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \left[\Phi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_{N+1}} + f(k, \theta, \phi) \Phi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \frac{e^{ik r_{N+1}}}{r_{N+1}} \right]. \quad (2.256)$$

Para resolver o problema do alvo, entra a estrutura eletrônica:

$$\mathcal{H}|\Phi_\Gamma\rangle = E_\Gamma|\Phi_\Gamma\rangle. \quad (2.257)$$

Seja a equação de Lippmann-Schwinger em unidades atômicas:

$$|\Psi_{\vec{k}_i, f}^{(\pm)}\rangle = |\mathcal{S}_{\vec{k}_i, f}^{(i)}\rangle + G_0^{(\pm)} V |\Psi_{\vec{k}_i, f}^{(\pm)}\rangle, \quad (2.258)$$

onde o operador de Green livre de interação é definido como sendo:

$$G_0^{(\pm)} \equiv \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{E - H_0 \pm i\epsilon}, \quad (2.259)$$

e a solução de H_0 é, simplesmente o estado inicial do alvo em produto direto com a onda plana proveniente

do elétron do contínuo:

$$|\mathcal{S}_{\vec{k}_{i,f}}^{(i)}\rangle = |\Phi_i\rangle \otimes |\vec{k}_{i,f}\rangle. \quad (2.260)$$

Novamente, a equação de Lippmann-Schwinger pode ser escrita em termos do operador $A^{(+)}$ da seguinte maneira:

$$A^{(+)}|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = V|\mathcal{S}_{\vec{k}_{i,f}}^{(i)}\rangle, \quad (2.261)$$

sendo que a condição de estabilidade variacional deve ser satisfeita:

$$\left[A^{(-)}\right]^\dagger = A^{(+)}, \quad (2.262)$$

do contrário, é impossível aplicar o princípio variacional de Schwinger. Tal condição será satisfeita quando o lado direito de (2.258) for antissimétrico, pois $|\Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)}\rangle$ é antissimétrico. Como já discutido em [130], para que o lado direito de (2.258) seja antissimétrico, é preciso incluir os estados do contínuo do alvo na função de Green. Como o espaço no qual H_0 está definido é dado pela produto direto dos espaços expandidos pelos auto-estados do alvo, e do elétron do contínuo:

$$\mathbb{1}_{H_0} \equiv \mathbb{1}_N \otimes \mathbb{1}_{\vec{k}} = \sum_{\Gamma}^{\dagger} \int d^3k |\Phi_{\Gamma\vec{k}}\rangle \langle \Phi_{\Gamma\vec{k}}|, \quad (2.263)$$

onde o símbolo:

$$\sum_{\Gamma}^{\dagger} \quad (2.264)$$

significa uma soma sobre os estados discretos e uma integral sobre os estados contínuos do alvo.

Expandindo $G_0^{(\pm)}$ na base dos auto-estados de H_0 :

$$G_0^{(\pm)} = \sum_{\Gamma}^{\dagger} \int d^3k \frac{|\Phi_{\Gamma\vec{k}}\rangle \langle \Phi_{\Gamma\vec{k}}|}{E - H_0 \pm i\epsilon}, \quad (2.265)$$

uma vez que:

$$H_0|\Phi_{\Gamma\vec{k}}\rangle = \left(E_{\Gamma} + \frac{k^2}{2}\right)|\Phi_{\Gamma\vec{k}}\rangle, \quad (2.266)$$

em-se que:

$$G_0^{(\pm)} = \sum_{\Gamma}^{\dagger} \int d^3k \frac{|\Phi_{\Gamma\vec{k}}\rangle \langle \Phi_{\Gamma\vec{k}}|}{E - E_{\Gamma} - \frac{k^2}{2} \pm i\epsilon}, \quad (2.267)$$

usando (2.255) para E :

$$G_0^{(\pm)} = \sum_{\Gamma}^{\dagger} \int d^3k \frac{|\Phi_{\Gamma\vec{k}}\rangle \langle \Phi_{\Gamma\vec{k}}|}{\frac{k_{\Gamma}^2}{2} - \frac{k^2}{2} \pm i\epsilon}, \quad (2.268)$$

No entanto, implementar esta inclusão dos estados do contínuo do alvo na função de Green é impossível [130]. Para contornar esta dificuldade, definimos o operador de projeção sobre os canais abertos do alvo, P , como sendo:

$$P = \sum_{n \in \text{abertos}}^{N_{\text{abertos}}} |\Phi_n\rangle \langle \Phi_n|, \quad (2.269)$$

e aplicamos este operador de projeção na equação de Lippmann-Schwinger, afim de retirar os estados do contínuo:

$$P|\Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(+)}\rangle = |\mathcal{S}_{\vec{k}_{i,f}}^{(i)}\rangle + G_P^{(+)}V|\Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(+)}\rangle, \quad (2.270)$$

onde $G_P^{(\pm)}$ é o operador de Green projetado no espaço dos canais abertos do alvo:

$$G_P^{(\pm)} = P G_0^{(\pm)} = \sum_{n \in \text{abertos}}^{N_{\text{abertos}}} \int d^3 k \frac{|\Phi_n \vec{k}\rangle \langle \Phi_n \vec{k}|}{\frac{k_n^2}{2} - \frac{k^2}{2} \pm i\epsilon}, \quad (2.271)$$

multiplicando a equação (2.270) por V e procedendo de maneira totalmente análoga ao que foi feito na subseção 2.2.3, obtém-se o seguinte:

$$A^{(+)} |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = V |\mathcal{S}_{\vec{k}_i, f}^{(i)}\rangle, \quad (2.272)$$

mas agora o operador $A^{(+)}$ é dado por:

$$A^{(+)} = VP - VG_P^{(+)}V, \quad (2.273)$$

o qual não garante mais a estabilidade variacional, pois $[A^{(+)}]^\dagger \neq A^{(-)}$, uma vez que $[V, P] \neq 0$, e o operador VP não é hermitiano. Para resolver este grave problema, deve-se recuperar a informação do espaço complementar ao espaço gerado por P , separando $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$ em duas partes, sendo que uma projetada no espaço dos canais abertos e outra é projetada no espaço dos canais fechados, definido pelo projetor complementar $(\mathbb{1} - aP)$, onde a é um parâmetro que será determinado posteriormente:

$$|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = P |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle + (\mathbb{1} - aP) |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle, \quad (2.274)$$

e impondo que este $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$ dado por (2.274) satisfaça a seguinte equação de Schrödinger:

$$H_{N+1} \left[P |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle + (\mathbb{1} - aP) |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle \right] = E \left[P |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle + (\mathbb{1} - aP) |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle \right], \quad (2.275)$$

definindo \hat{H} como sendo:

$$\hat{H} \equiv E - H_{N+1}, \quad (2.276)$$

pode-se escrever

$$\hat{H} \left[P |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle + (\mathbb{1} - aP) |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle \right] = 0, \quad (2.277)$$

inserindo (2.270) na equação (2.277), e usando as seguintes relações [86]:

$$P^2 = P; \quad (2.278)$$

$$[P, H_0] = 0; \quad (2.279)$$

e

$$\hat{H} P |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = \frac{1}{2} [(E - H_0) P + P (E - H_0)] |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle - V |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle, \quad (2.280)$$

e após algumas acrobacias algébricas, chega-se no seguinte [86]:

$$A^{(+)} |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = V |\mathcal{S}_{\vec{k}_i}^{(i)}\rangle, \quad (2.281)$$

com $A^{(+)}$ dado por:

$$A^{(+)} \equiv \frac{1}{2} (PV + VP) - VG_P^{(+)}V + \frac{1}{a} \left[\hat{H} - \frac{a}{2} (\hat{H}P + P\hat{H}) \right]. \quad (2.282)$$

O operador $A^{(+)}$ dado por (2.282) satisfaz a condição de estabilidade variacional para qualquer valor de a com a restrição de que todas as funções envolvidas nos elementos de matriz deste devem pertencer ao espaço \mathbb{L}^2 , pois procedendo de maneira análoga com a equação de Lippmann-Schwinger conjugada de

(2.281) e $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(-)}\rangle$, obtém-se que $A^{(-)}$ é dado por:

$$A^{(-)} \equiv \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(-)}V + \frac{1}{a} \left[\hat{H} - \frac{a}{2} (\hat{H}P + P\hat{H}) \right], \quad (2.283)$$

e verifica-se de maneira imediata que $[A^{(+)}]^\dagger = A^{(-)}$. Entretanto, nos cálculos de espalhamento, aparecem as funções do contínuo, que não pertencem ao espaço \mathbb{L}^2 , e neste caso, a condição de estabilidade variacional não é mais satisfeita. Todo este grave problema está em elementos de matriz do operador:

$$\frac{1}{a} \left[\hat{H} - \frac{a}{2} (\hat{H}P + P\hat{H}) \right], \quad (2.284)$$

entre funções que não pertencem ao espaço \mathbb{L}^2 [86], pois o operador dado por (2.284) contém o operador de energia cinética do elétron do contínuo T_{N+1} , e os elementos que envolvem funções que não são de quadrado integrável fazem com que nem T_{N+1} e nem \hat{H} sejam hermitianos. Para fins didáticos, vamos analisar o caso unidimensional dos elementos de matriz do tipo:

$$\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | T_{N+1} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle = -\frac{1}{2} \int d^3r \Psi_{\vec{k}_f}^{*(-)} \nabla_{N+1}^2 \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}, \quad (2.285)$$

em uma dimensão, usando o teorema da integração por partes duas vezes:

$$-\frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \Psi_{\vec{k}_f}^{*(-)} \frac{d^2 \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}}{dx^2} = -\frac{1}{2} \left[\Psi_{\vec{k}_f}^{*(-)} \frac{d\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}}{dx} \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \frac{d\Psi_{\vec{k}_f}^{*(-)}}{dx} \Big|_{-\infty}^{+\infty} + \int_{-\infty}^{+\infty} dx \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \frac{d^2 \Psi_{\vec{k}_f}^{*(-)}}{dx^2} \right], \quad (2.286)$$

Como $\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}$ e $\Psi_{\vec{k}_f}^{*(-)}$ são funções do contínuo, que não pertencem ao espaço \mathbb{L}^2 , os dois primeiros termos do lado direito da equação (2.286) não se anulam, o que implica que o operador T_{N+1} não é hermitiano, e, por consequência imediata, \hat{H} também deixa de ser, e assim, como pior consequência, a estabilidade variacional não é mais garantida. Este problema grave é resolvido impondo que todos os termos que envolvem duas funções do contínuo e o operador \hat{H} sejam nulos, isto é:

$$\left\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} \left| \frac{1}{a} \left[\hat{H} - \frac{a}{2} (\hat{H}P + P\hat{H}) \right] \right| \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \right\rangle = 0 \quad \forall \Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)} \notin \mathbb{L}^2, \quad (2.287)$$

pode-se escrever:

$$\frac{1}{a} \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | \hat{H} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle - \frac{1}{2} \left[\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | P\hat{H} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle + \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | \hat{H}P | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \right] = 0, \quad (2.288)$$

já foi mostrado em [52, 85, 86, 109, 149], por exemplo, que:

$$\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | P\hat{H} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle = \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | \hat{H}P | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle = \frac{1}{N+1} \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | \hat{H} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle, \quad (2.289)$$

e daí:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{a} \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | \hat{H} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle - \frac{1}{2} \left[\frac{1}{N+1} \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | \hat{H} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle + \frac{1}{N+1} \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | \hat{H} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \right] = 0 \Rightarrow \\ & \Rightarrow \frac{1}{a} \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | \hat{H} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle - \frac{1}{2} \left[\frac{2}{N+1} \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | \hat{H} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \right] = 0 \Rightarrow \\ & \Rightarrow \left[\frac{1}{a} - \frac{1}{N+1} \right] \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | \hat{H} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle = 0, \end{aligned} \quad (2.290)$$

admitindo que $\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | \hat{H} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \neq 0 \forall | \Psi_{\vec{k}_i, f}^{(\pm)} \rangle$, tem-se que:

$$\frac{1}{a} - \frac{1}{N+1} = 0 \Rightarrow \frac{1}{a} = \frac{1}{N+1} \Rightarrow a = N+1, \quad (2.291)$$

portanto a restrição dada por (2.287) será satisfeita quando:

$$a = N+1 \quad (2.292)$$

Finalmente, inserindo (2.292) em (2.282) tem-se que $A^{(+)}$ é³³:

$$A^{(+)} = \frac{\hat{H}}{N+1} - \frac{(\hat{H}P + P\hat{H})}{2} + \frac{(VP + PV)}{2} - VG_P^{(+)}V, \quad (2.293)$$

que garante a estabilidade variacional, uma vez que o operador $A^{(+)}$ dado por (2.293) satisfaz a condição $[A^{(+)}]^\dagger = A^{(-)}$.

Está faltando determinar uma expressão para a amplitude de espalhamento do método multicanal de Schwinger. Para isto, utilizando procedimentos totalmente análogos aos usados na Subseção 2.2.3 e no Apêndice I, a forma bilinear do funcional será:

$$\left[f(\vec{k}_i, \vec{k}_f) \right] = -(2\pi)^2 \left[\langle \mathcal{S}_{\vec{k}_f}^{(i)} | V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle + \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | \mathcal{S}_{\vec{k}_i}^{(i)} \rangle - \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \right]. \quad (2.294)$$

Expandindo a função de espalhamento em uma base conhecida $\{|\chi_\mu\rangle\}_{\mu=1}^\Lambda$ de funções de quadrado integrável, pertencentes ao espaço L^2 , aqui sendo gaussianas-cartesianas³⁴ [84, 85]:

$$|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = \sum_{\nu=1}^\Lambda \mathfrak{a}_\nu^{(+)}(\vec{k}_i) |\chi_\nu\rangle; \quad (2.295)$$

$$\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | = \sum_{\mu=1}^\Lambda \mathfrak{a}_\mu^{*(-)}(\vec{k}_f) \langle \chi_\mu |, \quad (2.296)$$

onde $\mathfrak{a}_\nu^{(+)}(\vec{k}_i)$ e $\mathfrak{a}_\mu^{*(-)}(\vec{k}_f)$ são mutuamente independentes e Λ é o número de kets (funções) da base. Impondo a condição de extremo no funcional (2.294), obtém-se:

$$f(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = -(2\pi)^2 \sum_{\mu=1}^\Lambda \sum_{\nu=1}^\Lambda \langle \mathcal{S}_{\vec{k}_f}^{(i)} | V | \chi_\mu \rangle (d^{-1})_{\mu\nu} \langle \chi_\nu | V | \mathcal{S}_{\vec{k}_i}^{(i)} \rangle. \quad (2.297)$$

Explicitando as constantes de normalização das ondas planas, de tal maneira que:

$$|\mathcal{S}_{\vec{k}_i, f}^{(i)}\rangle = \frac{|S_{\vec{k}_i, f}\rangle}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}}, \quad (2.298)$$

tem-se que:

$$f(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = -\frac{(2\pi)^2}{(2\pi)^3} \sum_{\mu=1}^\Lambda \sum_{\nu=1}^\Lambda \langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_\mu \rangle (d^{-1})_{\mu\nu} \langle \chi_\nu | V | S_{\vec{k}_i} \rangle, \quad (2.299)$$

E após esta jornada algébrica, obtemos, finalmente, a amplitude de espalhamento no referencial da

³³A expressão para $A^{(+)}$ agora é monstruosa porque $A^{(+)}$ não comuta com $G_P^{(+)}$. Todo o método tem seu preço.

³⁴Normalizadas, mas não necessariamente ortogonais, uma vez que o SMC ortogonaliza-as posteriormente através do processo de ortogonalização de Gram-Schmidt.

molécula³⁵:

$$f^{(B)}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = -\frac{1}{2\pi} \sum_{\mu=1}^{\Lambda} \sum_{\nu=1}^{\Lambda} \langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_{\mu} \rangle (d^{-1})_{\mu\nu} \langle \chi_{\nu} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle, \quad (2.300)$$

onde:

$$d_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | A^{(+)} | \chi_{\nu} \rangle \quad (2.301)$$

mas agora $A^{(+)}$ é dado por:

$$A^{(+)} = \frac{\hat{H}}{N+1} - \frac{(\hat{H}P + P\hat{H})}{2} + \frac{(VP + PV)}{2} - VG_P^{(+)}V, \quad (2.302)$$

A base $|\chi_{\mu}\rangle$ não é completa, isto é:

$$\sum_{\mu=1}^{\Lambda} |\chi_{\mu}\rangle \langle \chi_{\mu}| \approx \mathbb{1}, \quad (2.303)$$

e, portanto, o SMC depende de testes de convergência (escolha da base e tamanho do espaço de configurações) e não é um método de campo auto-consistente como o Hartree–Fock, pois envolve apenas o cálculo de uma quantidade. Todos elementos de matriz de $f^{(B)}f(\vec{k}_i, \vec{k}_f)$ podem, e são, calculadas analiticamente, inclusive os elementos que envolvem o operador $VG_P^{(+)}V$. No entanto, os resultados mostram-se mais acurados quando os elementos que envolvem o termo $VG_P^{(+)}V$ são calculados por quadratura numérica. Isto ocorre pois, uma vez que a base não é completa, os resultados calculados analiticamente utilizando a relação de “quase-completude” da base dada por (2.303) são menos razoáveis do que os resultados obtidos por integração numérica. Vale ressaltar também que número de integrais envolvidas nestes cálculos é da ordem de Λ^3 .

Para que o resultado possa ser comparado com os dados experimentais [152], a amplitude de espalhamento deve ser escrita com respeito ao referencial do laboratório³⁶ [$f^{(L)}$], onde neste, o eixo z define a direção da incidência do feixe³⁷.

As seções de choque fisicamente mensuráveis são obtidas fazendo-se uma média sobre o ângulo azimutal do laboratório, uma média sobre os spins do estado inicial e uma soma sobre os spins do estado final para as transições de interesse [152].

2.3 O Nível de Aproximação nos Cálculos de Espalhamento

Uma vez que o método já está bem discutido e fundamentado, é chegado o momento para discutir acerca do conjunto de funções empregados no cálculo de espalhamento. É neste momento que entra o chamado “nível de aproximação dos cálculos”, e no espalhamento de elétrons por moléculas, existem dois níveis diferentes de aproximação, cada um com suas particularidades e significados: A Aproximação Estático–Troca (ET ou SE³⁸) e a Aproximação Estático–Troca mais Polarização (ETP ou SEP³⁹). O conjunto das funções é chamado de Espaço de Configurações (ou Espaço Configuracional) de $(N+1)$ partículas e cada uma das funções recebe o nome de “configuração”. Tais funções produzidas nos diferentes níveis de aproximação são chamadas de Funções de Estado Configuracionais, e são dadas pelo produto antissimetrizado de um estado do alvo com uma função do contínuo representando o elétron incidente, a qual recebe o nome de orbital de espalhamento.

Nesta seção, abordaremos os dois níveis de aproximação acima supracitados, bem como discutiremos os critérios para a construção de cada um dos Espaços Configuracionais. Vale ainda ressaltar que, como

³⁵Do inglês *Body-Frame*, definido pelos eixos principais de simetria da molécula

³⁶Do inglês: *Lab-Frame*

³⁷Para mais detalhes, consulte o apêndice N.

³⁸Do inglês *SE: Static-Exchange*.

³⁹Do inglês *SEP: Static-Exchange plus Polarization*.

trataremos apenas de espalhamento elástico, o operador de projeção definido por (2.269) possui apenas um único termo, que é o estado fundamental da molécula alvo $|\Phi_0\rangle$, sendo então, dado por:

$$P_{\text{elástico}} = |\Phi_0\rangle\langle\Phi_0|. \quad (2.304)$$

2.3.1 A Aproximação Estático–Troca

Na aproximação estático–troca (ET, ou do inglês *SE: Static–Exchange*), só é considerada a interação coulombiana (advinda do potencial estático atrativo entre o elétron incidente e os núcleos moleculares) e a interação de troca (advinda da interação entre o elétron incidente e um elétron da molécula. Esta interação provém da indistinguibilidade dos elétrons e da antissimetria da função de onda de $N+1$ elétrons). O elétron incidente interage com uma configuração estática da nuvem eletrônica da molécula.

$$|\chi_\mu\rangle = \mathcal{A}_{N+1}|\Phi_0\rangle \otimes |\varphi_\mu\rangle, \quad (2.305)$$

onde $|\Phi_0\rangle$ é o estado fundamental do alvo e $|\varphi_\mu\rangle$ é o orbital de espalhamento (aqui foram usados os VO's⁴⁰ da molécula) e \mathcal{A}_{N+1} é o operador de anti-simetrização de $N+1$ elétrons,

$$\mathcal{A}_{N+1} = \frac{1}{\sqrt{(N+1)!}} \sum_{q=1}^{(N+1)!} \eta_q \mathcal{Q}_q, \quad (2.306)$$

onde η_q é o sinal da permutação e \mathcal{Q} é o operador de permutação. O acoplamento de spin das configurações é dubleto, uma vez que é acoplado o spin do estado fundamental da molécula, que é singlete ($S=0$), com o spin do elétron incidente $s=\frac{1}{2}$, e daí tem-se que o spin total da configuração é $S=0+\frac{1}{2}=\frac{1}{2}$ que resulta em multiplicidade $\mathcal{M}=2$, caracterizando dubleto.

Como nesta aproximação o único estado molecular considerado é o estado fundamental, o elétron interage com uma nuvem eletrônica não-distorcível, isto significa que a nuvem eletrônica da molécula permanece estática após a interação com o elétron incidente, e por esta razão e que este nível de aproximação só vale para “altas energias”, ou seja, energias tipicamente maiores do que 10 eV, pois com altas energias, o elétron “rápido” do contínuo passa tão rapidamente pelo campo molecular que os efeitos de distorção da nuvem eletrônica podem ser negligenciados. Na figura a seguir está uma representação pictórica da aproximação Estático-Troca:

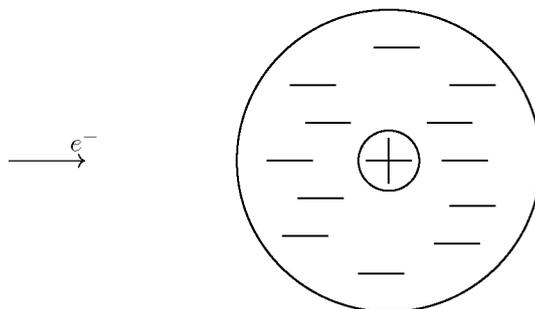


Figura 2.6: Representação pictórica da aproximação Estático–Troca. Os elétrons são representados por (–) e os núcleos por (+). Note que a nuvem eletrônica permanece congelada (estática) na presença do elétron do contínuo (e^-).

A aproximação estático-troca permite identificar ressonâncias, mas com resultado superestimado, pois a “baixas energias” (tipicamente abaixo de 10 eV), o efeito de polarização da nuvem eletrônica deve ser considerado, pois este elétron “lento” interage por “bastante tempo” com o alvo, de forma que os efeitos de

⁴⁰Do inglês *Virtual Orbitals*.

distorção da nuvem eletrônica são cruciais. Além disso, o custo computacional é pequeno, se comparado com estático-troca mais polarização.

2.3.2 A Aproximação Estático-Troca mais Polarização

Tendo em vista que a aproximação Estático-Troca negligencia os efeitos de polarização e distorção da nuvem eletrônica durante a colisão. Tal aproximação não descreve de maneira adequada o espalhamento a “baixas energias”, justamente onde geralmente estão as ressonâncias [153]. Dessa maneira, uma descrição mais realista é fornecida pela aproximação Estático-Troca mais Polarização, na qual, além dos efeitos Coulombiano e de troca, também é considerada a distorção e polarização da nuvem eletrônica durante a colisão, através de excitações virtuais simples (são ditas virtuais por serem energeticamente inacessíveis⁴¹ e simples para que não haja interação com o estado fundamental, conforme o Teorema de Brillouin⁴²), tornando a nuvem eletrônica mais flexível. Dessa forma, o espaço de configurações na aproximação Estático-Troca mais Polarização é formado pelo espaço dado por (2.305) acrescido por estados configuracionais da forma:

$$|\chi_\mu\rangle = \mathcal{A}_{N+1}|\Phi_a^r\rangle \otimes |\varphi_\mu\rangle, \quad (2.307)$$

onde $|\Phi_a^r\rangle$ corresponde a uma excitação virtual simples do a -ésimo orbital de buraco⁴³ para o r -ésimo orbital de partícula⁴⁴ da molécula, $|\varphi_\mu\rangle$ é o orbital de espalhamento (uma vez que os VO's são inadequados para esta aproximação, pois são gerados num campo de N elétrons, não sendo adequados para representar excitações, aqui foram usados os IVO's (do inglês *Improved Virtual Orbitals*) e MVO's (do inglês *Modified Virtual Orbitals*) da molécula, descritos no Apêndices J e K respectivamente) e \mathcal{A}_{N+1} é o operador de anti-simetrização de $N + 1$ elétrons dado por (2.306). Note que μ é um índice composto, que engloba o orbital de espalhamento $|\varphi_\mu\rangle$ e todas as excitações simples do alvo $|\Phi_a^r\rangle$ para cada valor do índice μ .

A aproximação Estático-Troca mais Polarização descreve muito melhor os efeitos à “baixas energias”, pois à estas energias, o elétron “lento” induz um momento de dipolo ao se aproximar da molécula, deformando a nuvem eletrônica, deformação que agora é levada em consideração através das excitações virtuais simples do alvo. Na figura a seguir está uma representação pictórica da aproximação Estático-Troca mais Polarização:

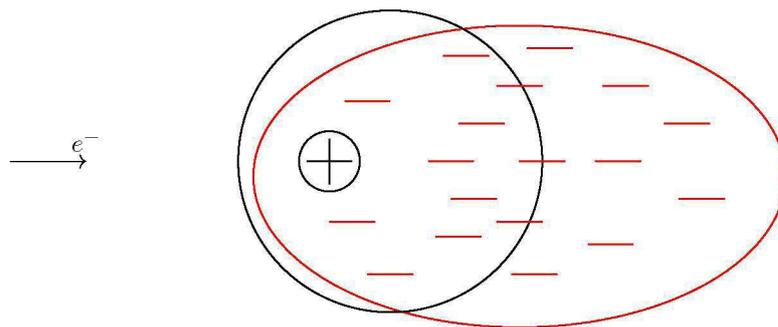


Figura 2.7: Representação pictórica da aproximação Estático-Troca mais Polarização. Os elétrons são representados por (-) e os núcleos por (+). Note que agora a nuvem eletrônica sofre distorção devido à visita do elétron no campo molecular (polarização da nuvem eletrônica) na presença do elétron do contínuo (e^-).

As excitações $|\Phi_a^r\rangle$ do alvo podem ter estado de spin total igual à singleto ($S = 0$) ou tripleto ($S = 1$), de tal maneira que o acoplamento de spin das configurações pode ser dubleto, uma vez que é acoplado o spin das excitações singleto ($S = 0$), com o spin do elétron incidente $s = \frac{1}{2}$, e daí tem-se que o spin

⁴¹Dessa forma, pretende-se evitar a abertura de novos canais além do elástico.

⁴²Vide seção D.2 do apêndice D.

⁴³Orbital de Buraco é o orbital ocupado de onde foi retirado um elétron a ser promovido para o orbital de partícula [11].

⁴⁴Orbital de Partícula é o orbital desocupado de o elétron retirado do orbital de buraco será promovido [11].

total da configuração é $S = 0 + \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$ que resulta em multiplicidade $\mathcal{M} = 2$, caracterizando dubleto; ou quadrupletto, uma vez que é acoplado o spin das excitações tripleto ($S = 1$), com o spin do elétron incidente $s = \frac{1}{2}$, e daí tem-se que o spin total da configuração é $S = 1 + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$ que resulta em multiplicidade $\mathcal{M} = 4$, caracterizando quadrupletto. Para os cálculos de espalhamento nesta aproximação, apenas os dubletos são mantidos.

Ao incluir tais excitações na descrição do problema de espalhamento, a função de onda de espalhamento estará muito suscetível à supercorrelação, ainda mais se a função de onda do alvo for Hartree–Fock, como é o nosso caso [153]. Isto pode fazer com que as posições das ressonâncias apareçam em posições abaixo das experimentais, e no caso de posições muito baixas, as ressonâncias poderão vir a desaparecer, tornando-se Estados Ligados. Portanto, há de se ter certo cuidado ao construir o espaço de configurações da aproximação Estático-Troca mais Polarização, uma vez que um espaço de configuração muito grande pode gerar uma supercorrelação.

No Método Multicanal de Schwinger, os cálculos de espalhamento são realizados de acordo com cada Representação Irredutível (também chamada de “Simetria”) de cada Grupo Pontual⁴⁵ a que pertence cada molécula. Assim, busca-se estados que pertençam à Representação Irredutível para a qual será calculada a seção de choque. Para os cálculos na aproximação Estático-Troca, basta que o estado pertença à Representação Irredutível adequada, pois o estado fundamental é um singlete que pertence à representação irredutível totalmente simétrica. Já na aproximação Estático-Troca mais Polarização é preciso que a composição do estado, dada por:

$$\left(|\text{buraco}\rangle \mapsto |\text{partícula}\rangle \right) \otimes |\text{espalhamento}\rangle, \quad (2.308)$$

pertença à Representação Irredutível pertinente, onde \mapsto representa uma excitação virtual simples.

Se a molécula não possuir momento de dipolo permanente, apenas a aproximação Estático-Troca mais Polarização já é suficiente para a descrição correta das seções de choque integral e diferencial à baixas energias. Entretanto, caso o momento de dipolo permanente seja diferente de zero, a correta descrição das seções de choque integral e diferencial só será completamente satisfeita quando a aproximação Estático-Troca mais Polarização for amplificada com um procedimento chamado de “Clausura de Born” (em inglês *Born Closure*) [154]. Consulte o Apêndice O para maiores detalhes sobre a Clausura de Born.

2.4 Os Fenômenos de Interesse

Nesta seção, serão discutidos efeitos fenomenológicos muitos interessantes oriundos da interação de elétrons com moléculas, tais como ressonâncias, mínimo de Ramsauer-Townsend e estado virtual.

2.4.1 As Ressonâncias

Durante o espalhamento de elétrons por moléculas, pode ocorrer a formação de Ressonâncias, as quais ocorrem pelo aprisionamento temporário do elétron incidente no campo da molécula alvo (por isso, também são chamadas de íon negativo temporário) [155–159], o que pode ocasionar em dissociação molecular, por exemplo. Estas ressonâncias ocorrem numa “posição”, em energia, relativamente bem definida e tem tempo de vida da ordem de 10^{-15} s a 10^{-10} s. Este tempo de vida é da ordem do tempo típico da passagem do elétron pela molécula (10^{-16} s), por esta razão, sabendo a largura da Ressonância, é possível estimar o tempo de vida da mesma através do Princípio de Incerteza Energia–Tempo:

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \Rightarrow \Delta E \Delta t \propto \hbar, \quad (2.309)$$

⁴⁵Para mais informações sobre os grupos pontuais envolvidos neste trabalho, o leitor pode consultar o Apêndice L.

e dessa maneira, com largura $\Delta E = \Gamma$, o tempo de vida da ressonância $\Delta t = \tau$ é:

$$\tau \propto \frac{\hbar}{\Gamma} \quad (2.310)$$

As Ressonâncias são classificadas como sendo: *Ressonâncias de Carço Excitado*, *Ressonâncias de Forma* (Devido à forma do potencial efetivo que aprisiona o elétron) e *Ressonâncias de Feshbach*. Neste trabalho, o interesse está nas Ressonâncias de Forma.

Quando há a formação de uma ressonância de forma, o elétron incidente é conectado ao estado fundamental da molécula por um potencial de interação. Um modelo simples, porém que descreve uma ressonância, é exemplificado pelo espalhamento por um poço esférico atrativo, cujo potencial efetivo (V_{ef}), é atrativo a curtas distâncias e repulsivo a grandes distâncias, dado por:

$$V_{\text{ef}}(r) = -V_0 + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2mr^2}, \quad (2.311)$$

e representado na figura (2.311):

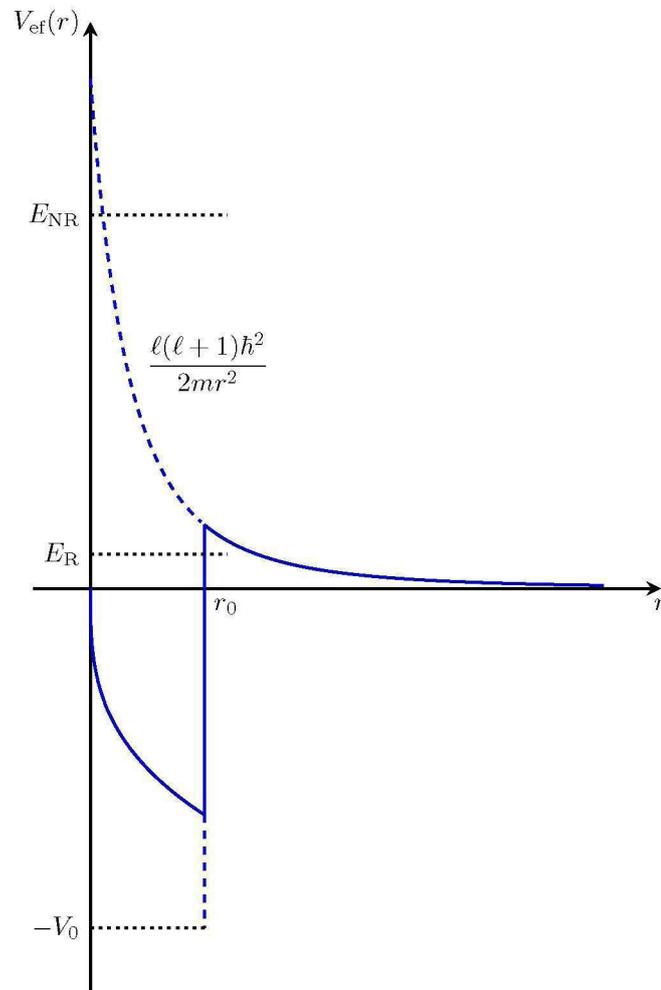


Figura 2.8: Potencial simples, mas capaz de suportar uma ressonância de forma, onde E_R é a energia da ressonância e E_{NR} é uma energia não-ressonante.

este potencial efetivo é dado pela soma de uma parte totalmente atrativa ($-V_0$) com os efeitos repulsivos da barreira de momento angular $\left[\frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2mr^2}\right]$. Na figura (2.8), V_0 é a magnitude, e r_0 é o alcance do poço atrativo. Se um elétron incide com energia E_R , este pode formar um estado ligado temporário, sendo

possível ajustar um número inteiro de meios comprimentos de onda [5, 6] na região atrativa do campo da molécula alvo, ou seja, se há algum estado cuja energia seja suficientemente próxima da energia do elétron incidente, pode ocorrer a ressonância. Ainda nota-se que no caso de onda s ($\ell = 0$), o potencial é puramente atrativo, admitido apenas estados ligados genuínos [5, 6].

Já nas ressonâncias de Carço Excitado, estas são associadas a um estado eletrônico excitado da molécula, chamado de **Estado PAI**. O elétron incidente excita a molécula e então pode ocorrer o seu aprisionamento no campo dela. São classificadas de acordo com a sua energia com respeito a energia do estado pai: Se a ressonância se localiza abaixo do estado pai, então esta Ressonância é chamada de *Ressonância de Carço Excitado do Tipo I*, ou de *Ressonância de Feshbach*; Se a Ressonância se localiza acima do estado pai, é chamada *Ressonância de Carço Excitado do Tipo II*, ou *Ressonância de Forma de Carço Excitado*, pois é a forma do potencial quem aprisiona o elétron. A figura (2.9) exemplifica de maneira simples a classificação das ressonâncias.

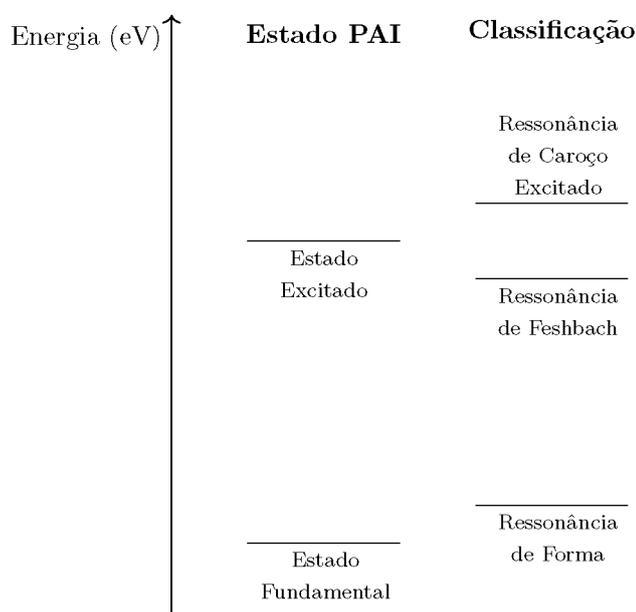


Figura 2.9: Classificação das ressonâncias, de acordo com o estado pai. À esquerda, os possíveis estados pai, e à direita, a classificação das ressonâncias.

em relação ao tempo de vida de cada uma destas, pode-se dizer, com base no princípio de incerteza, que as ressonâncias que vem a ocorrer em energias mais altas tem um tempo de vida mais curto em relação àquelas que ocorrem em energias mais baixas. A largura da ressonância é quem determina o tempo de vida, sendo que ressonâncias mais largas tem um tempo de vida menor do que as mais estreitas.

As ressonâncias são verificadas nas seções de choque através de estruturas pronunciadas nas mesmas. Outra forma de verificar a presença de uma ressonância é através da auto-fase que, num caso ideal, varia de 0 a π radianos na região da ressonância. A formação da ressonância corresponde a passagem por $\frac{\pi}{2}$. [5, 6]. Uma maneira de estimar a energia da ressonância de forma é através do uso de relações empíricas de escala [94–97]. Tais relações fornecem uma estimativa servem para a energia em que ocorre uma ressonância de forma, obtida experimentalmente, com a energia do orbital vazio apropriado, obtido em cálculos de estrutura eletrônica.

$$\text{VAE} = m \times \text{VOE} + b, \quad (2.312)$$

em que VAE (do inglês, *Vertical Attachment Energy*) é a energia do aprisionamento vertical (energia da ressonância), VOE (do inglês, *Virtual Orbital Energy*) é a energia do orbital vazio e b e m são coeficientes que são ajustados de acordo com um conjunto de dados disponíveis. Neste trabalho, serão usadas as Leis

de Escala obtidas por Staley e Strnad [95], Freitas *et al.* [96] e Aflatooni *et al.* [97].

A assinatura das ressonâncias são curvas *lorentzianas* nas seções de choque, as quais são ditas “finas” ou “estreitas” (do inglês *sharp form*) para as ressonâncias π^* e “largas” (do inglês *smooth form*) para as ressonâncias σ^* [128]. Analisando as propriedades analíticas da amplitude de espalhamento, é possível obter a seguinte expressão para a seção de choque total pura de uma ressonância [5, 128]:

$$\sigma_R(E) = \frac{4\pi(2\ell + 1)}{k^2} \frac{\Gamma^2}{4(E - E_R)^2 + \Gamma^2}, \quad (2.313)$$

onde E_R é a “posição”, em energia da ressonância, e Γ é a “largura”, em energia, da mesma.

Como anteriormente mencionado, processos ressonantes podem resultar em diversos fenômenos, tais como dissociação ou excitação, por exemplo. O processo de Ressonância e seus possíveis desdobramentos estão representados, pictoricamente, na figura (2.10):

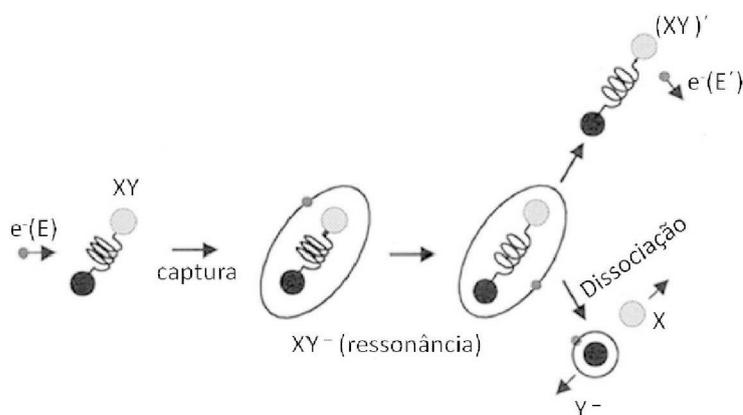


Figura 2.10: Representação pictórica de Ressonância, bem como seus possíveis estados finais. Adaptada de [55].

na figura (2.10), o elétron do contínuo, e^- , incide com energia E sobre o sistema XY . Durante a interação, tal elétron é capturado pelo sistema-alvo, formando o íon negativo temporário tão citado nesta subseção, dando origem à ressonância XY^- . Nesta captura, o elétron do contínuo ocupa um dos estados vazios do alvo. Em seguida, estão representados dois possíveis desdobramentos, na forma dos estados finais do sistema e^-XY : Na seta de cima, está representado o estado final onde o elétron é ejetado do alvo, com energia E' diferente da energia de incidência, e deixando o alvo em um estado vibracionalmente excitado, representado por $(XY)'$. Já na seta de baixo, o estado final representado é aquele onde elétron dissocia o alvo XY , através do mecanismo de captura eletrônica dissociativa, mediado pela ressonância, dando origem a dois novos componentes do alvo original, sendo Y^- e X . Ainda assim, note que o elétron pode ser ejetado sem excitar a molécula e sem mudar a energia. Esta última é a ressonância vista no espalhamento elástico.

2.4.2 O Mínimo de Ramsauer–Townsend

O interessante e peculiar fenômeno físico que ocorre a baixas energias chamado de Mínimo de Ramsauer–Townsend já foi verificado tanto no espalhamento de elétrons quanto no espalhamento de pósitrons por moléculas. Ele consiste no aparente “desaparecimento” da molécula frente ao projétil incidente, uma vez que verifica-se uma anulação da seção de choque para a onda parcial s , e é como se o projétil não sentisse qualquer influência do alvo durante sua visita ao campo molecular. No entanto, apesar de soar um pouco absurdo, pois como seria possível a seção de choque se anular se a molécula está presente no sistema, a explicação deste evento deu origem ao fenômeno chamado de Mínimo de Ramsauer–Townsend.

Este fenômeno, inicialmente chamado de “transparência dos gases nobres”, descoberto de forma independente pelos físicos Carl Wilhelm Ramsauer e Sir John Sealy Edward Townsend, em 1920, foi a primeira evidência experimental da natureza ondulatória do elétron [160,161].

Considere o espalhamento de ondas parciais⁴⁶. Neste formalismo, a seção de choque integral para o espalhamento por um potencial é dada por:

$$\sigma_I(k) = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{\ell=0}^{+\infty} (2\ell + 1) \text{sen}^2 [\delta_\ell(k)] = \sum_{\ell=0}^{+\infty} \sigma_\ell(k), \quad (2.314)$$

onde todas as ondas parciais estão contidas na expressão (2.314). Pode-se restringir o espalhamento por ondas de escolha, da seguinte maneira:

$$\sigma_I(k) = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{\ell=0}^{\ell_{\text{máx}}} (2\ell + 1) \text{sen}^2 [\delta_\ell(k)] = \sum_{\ell=0}^{\ell_{\text{máx}}} \sigma_\ell(k), \quad (2.315)$$

nas expressões (2.314) e (2.315), k é o módulo do vetor de onda da partícula incidente e $\delta_\ell(k)$ é a auto-fase correspondente a cada conda ℓ , onde a escolha de $\ell_{\text{máx}}$ determina a “maior onda” de espalhamento. Tal classificação é dada pela tabela:

Tabela 2.2: Tabela com a classificação de cada onda parcial.

ℓ	Onda
0	s
1	p
2	d
3	f
\vdots	\vdots

Na região de baixas energias, apenas a onda s é relevante para a seção de choque, uma vez que todas as outras não contribuem de forma significativa em baixas energias, então $\ell_{\text{máx}} = 0$, e daí a seção de choque dada pela equação (2.315) toma a forma:

$$\sigma_I(k) = \sigma_0(k) = \frac{4\pi}{k^2} \text{sen}^2 [\delta_0(k)] \quad (2.316)$$

Para entender o significado deste fenômeno, é necessário compreender o balanceamento dos potenciais atrativo e repulsivo envolvidos no processo colisional: No exato ponto em energia em que o potencial de interação passa de atrativo para repulsivo, a auto-fase da onda s vai a zero, e decorre diretamente da equação (2.316) que se $\delta_0(k) = 0$ a seção de choque para a onda s se anula neste ponto. Note que, no caso do espalhamento de elétrons por moléculas, o potencial V é a soma de dois potenciais atrativos (estático Coulombiano e de polarização) com um potencial repulsivo (de troca, devido ao princípio de exclusão de Pauli), ou seja, na ocorrência do mínimo de Ramsauer⁴⁷-Townsend⁴⁸, os potenciais estático Coulombiano

⁴⁶Consulte o Apêndice P para mais detalhes acerca do método da expansão em ondas parciais e decomposição de Fourier.

⁴⁷Carl Wilhelm Ramsauer [*Oldemburgo, Alemanha, 06 de Fevereiro de 1869 - +Berlim, Alemanha, 24 de Dezembro de 1955 (76 anos)], foi um físico alemão. Iniciou sua carreira como professor na Universidade de Heidelberg, onde atuou de 1907 até 1909. Convocado para o serviço militar durante a Primeira Guerra Mundial, Ramsauer serviu como oficial da artilharia, voltando a lecionar somente em 1921, na Universidade Técnica de Danzig. De 1928 até 1945, foi diretor da divisão de pesquisas da Companhia Geral de Eletricidade, e de 1931 a 1945, manteve em conjunto o título de professor honorário da Universidade Técnica de Berlim. Eleito presidente da divisão de Berlim da Sociedade Alemã de Física em 1937, e posteriormente, presidente geral, Ramsauer atuou fortemente contra as práticas de politização da ciência impostas pelo Governo Nazista, as quais eram anti-semitas e extremamente preconceituosas com a física teórica. Ramsauer se aposentou em 1955 e faleceu pouco depois [164, 165].

⁴⁸Sir John Sealy Edward Townsend [*Gelway, Irlanda, 07 de Julho de 1868 - +Oxford, Inglaterra, 16 de Fevereiro de 1957 (88 anos)], foi um físico irlandês. Foi professor na Universidade de Oxford desde 1900 até sua aposentadoria compulsória, em 1941. Entrou para *Royal Society* em 1903, e durante a Primeira Guerra Mundial, serviu na divisão de pesquisas do Real

e de polarização são anulados pelo potencial de troca [162, 163].

2.4.3 O Estado Virtual

Alguns sistemas, mesmo sem momento de dipolo permanente, na região de energias muito baixas, tipicamente $E < 1$ eV, apresentam um súbito crescimento da seção de choque. Esta é uma clara e manifesta característica de um estado virtual, que é um estado “fracamente ligado”, mas com auto-valor positivo (daí o nome de Estado Virtual), formado a energias muito baixas, no limite em que E tende a zero. Este fenômeno ocorre se o potencial de interação suportar a formação de estados ligados [128]. Para baixas energias, a onda s ($\ell = 0$) é dominante no espalhamento, portanto, uma análise da sua auto-fase e do chamado comprimento de espalhamento já é suficiente para determinar a formação de estados virtuais.

O comprimento de espalhamento é definido por:

$$\alpha \equiv - \lim_{k \rightarrow 0} \frac{1}{k} \operatorname{tg} [\delta_0(k)], \quad (2.317)$$

onde $\operatorname{tg} [\delta_0(k)]$ é a tangente da auto-fase da onda s , e daí, é possível analisar a caracterização de estados virtuais nas regiões de baixa energia, apenas com a auto-fase da onda s , sendo que esta, no caso ideal, deve tender a $\frac{\pi}{2}$, fazendo com que a seção de choque tenda ao infinito.

Portanto, se a inclinação da curva da auto-fase da onda s for positiva ($\operatorname{tg} [\delta_0(k)] > 0$), então o comprimento de espalhamento é negativo, o que caracteriza um **estado virtual** [128]. E se a inclinação da curva da auto-fase da onda s for negativa ($\operatorname{tg} [\delta_0(k)] < 0$), então o comprimento de espalhamento é positivo, o que caracteriza um **estado ligado** [128].

A energia do estado virtual pode ser calculada, a partir do valor do comprimento de espalhamento, da seguinte maneira:

$$\varepsilon_0^{(V)} = \frac{1}{2\alpha^2}; \quad (2.318)$$

analogamente para a energia do estado ligado:

$$\varepsilon_0^{(L)} = -\frac{1}{2\alpha^2}. \quad (2.319)$$

Para tornar estas afirmações mais claras, considere o espalhamento por um potencial esfericamente simétrico. A equação radial para a função de onda é [4]:

$$\frac{d^2 u_\ell(r)}{dr^2} + \left[k^2 - \frac{2m}{\hbar^2} V(r) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] u_\ell(r) = 0, \quad (2.320)$$

onde

$$u_\ell(r) \equiv r R_\ell(r). \quad (2.321)$$

Assumindo um potencial de alcance finito, isto é, dado um alcance r_0 , $V(r) = 0 \quad \forall r \geq r_0$, considere o espalhamento de ondas s ($\ell = 0$) com energia extremamente baixa ($k \approx 0$). Na região onde $r \geq r_0$, a função de onda radial deve satisfazer:

$$\frac{d^2 \bar{u}_0(r)}{dr^2} = 0, \quad (2.322)$$

cuja solução é bastante simples:

$$\bar{u}_0(r) = A(r - \alpha), \quad (2.323)$$

Serviço Aeronaval. Conhecido por seu temperamento dogmático, Townsend foi culpado de má conduta após recusar-se a apoiar o esforço de guerra através do ensino-serviço, em 1941. Avisado de que seria demitido, Townsend, recém ordenado Cavaleiro em Janeiro de 1941, renunciou ao cargo de professor em Oxford em setembro e se aposentou. Foi orientado por Joseph John Thomson, e dos seus orientados, destaca-se o famoso físico estadunidense Robert Jemison Van de Graaff [166].

isto é, uma mera reta, onde A é uma constante arbitrária. Mas esta é uma solução para k rigorosamente nulo. Para k não nulo, a solução formal de (2.320) é dada por:

$$u_0(r) = \frac{A}{k} \operatorname{sen}[kr + \delta_0(k)] = \frac{A}{k} \operatorname{sen} \left[k \left(r + \frac{\delta_0(k)}{k} \right) \right]. \quad (2.324)$$

Desta maneira, podemos entender que a função de onda dada por (2.323) é o limite para comprimentos de onda infinitamente longos da expressão formal para a função de onda, dada pela equação (2.324), isto é:

$$\lim_{k \rightarrow 0} u_0(r) = \bar{u}_0(r). \quad (2.325)$$

Dessa maneira, podemos comparar as derivadas logarítmicas das funções u_0 dadas por (2.323) e (2.324), de maneira a obter uma relação entre α e δ_0 que independe da constante A , isto é, deve-se comparar:

$$\lim_{k \rightarrow 0} \frac{1}{u_0(r)} \frac{du_0(r)}{dr} = \lim_{k \rightarrow 0} \frac{1}{\bar{u}_0(r)} \frac{d\bar{u}_0(r)}{dr}. \quad (2.326)$$

De um lado temos:

$$\frac{du_0(r)}{dr} = A \cos[kr + \delta_0(k)], \quad (2.327)$$

por outro lado temos:

$$\frac{d\bar{u}_0(r)}{dr} = A, \quad (2.328)$$

que resulta em:

$$\lim_{k \rightarrow 0} \frac{A \cos[kr + \delta_0(k)]}{\frac{A}{k} \operatorname{sen}[kr + \delta_0(k)]} = \lim_{k \rightarrow 0} \frac{A}{A(r - \alpha)} \Rightarrow \lim_{k \rightarrow 0} k \cot[kr + \delta_0(k)] = \frac{1}{r - \alpha}. \quad (2.329)$$

Agora, tome $r = 0$:

$$-\frac{1}{\alpha} = \lim_{k \rightarrow 0} k \cot[\delta_0(k)], \quad (2.330)$$

que, após uma simples álgebra, reproduz exatamente a definição do comprimento de espalhamento, dada por (2.317).

A seção de choque, no limite de k muito próximo de zero é [4]:

$$\lim_{k \rightarrow 0} \sigma_0(k) = 4\pi \lim_{k \rightarrow 0} \left| \frac{1}{k \cot[\delta_0(k)] - ik} \right|^2 = 4\pi\alpha^2. \quad (2.331)$$

evidenciando o fato de que, caso o módulo do comprimento de espalhamento seja muito grande, a seção de choque também será.

Note que, embora o comprimento de espalhamento compartilhe da mesma dimensão do alcance do potencial, estas grandezas podem diferir em ordens de magnitude, conforme mostra a figura (2.11).

O significado físico do comprimento de espalhamento é obtido notando que ele é simplesmente o ponto de interseção da função de onda com energia próxima de zero com o eixo r . Observe que, para um potencial repulsivo [figura (2.11a)], o comprimento de espalhamento é positivo e também é da ordem do alcance do potencial. Para um potencial atrativo [figura (2.11b)], a interseção pode ocorrer no eixo r negativo, e portanto, o comprimento de espalhamento é negativo. No entanto, para um potencial muito atrativo [figura (2.11c)], tal interseção pode voltar a acontecer no eixo r positivo, e portanto, o comprimento de espalhamento volta a ser positivo.

A mudança de sinal no comprimento de espalhamento, que está relacionado com o aumento da atração, é resultado do desenvolvimento de um estado ligado para o potencial $V(r)$. Um potencial repulsivo não suporta estados ligados, logo, o comprimento de espalhamento será positivo, mas com magnitude pequena.

Se a repulsão for suficientemente pequena, tal potencial estará na iminência de suportar um estado ligado com energia positiva e muito próxima de zero, e seu comprimento de espalhamento será negativo, com magnitude muito grande.

O mesmo acontece caso o potencial seja muito atrativo, suportando apenas estados ligados genuínos, com energia infinitesimalmente negativa (estados fracamente ligados), de tal maneira que o comprimento de espalhamento será positivo e com magnitude muito grande. Se a atração for suficientemente pequena, tal potencial estará na iminência de suportar um estado ligado, o qual terá energia positiva e muito próxima de zero, e seu comprimento de espalhamento será negativo, com magnitude muito grande.

Ao estado ligado para o espalhamento com energia cinética zero e energia de ligação ligeiramente positiva dá-se o nome de **Estado Virtual**.

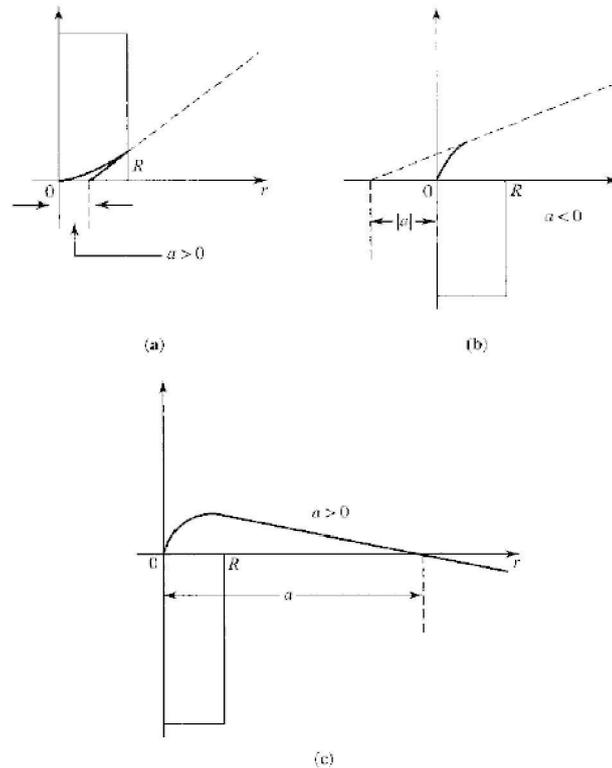


Figura 2.11: Representação da função de onda $u_0(r)$ de energia muito próxima de zero como função de r para: Potencial repulsivo (a); Potencial atrativo (b) e potencial muito atrativo (c). O comprimento de espalhamento (ponto de interseção da função de onda de energia zero com o eixo r) é mostrado nos três casos. Note a adequação de notação: $R \equiv r_0$ e $a \equiv \alpha$. Adaptada de [4].

Portanto, obtemos as conclusões de que um estado virtual é aquele que possui energia de ligação ligeiramente positiva e comprimento de espalhamento tendendo a menos infinito:

$$\alpha \rightarrow -\infty \Rightarrow \text{Estado Virtual}, \quad (2.332)$$

e que um estado fracamente ligado é aquele que possui energia de ligação ligeiramente negativa e comprimento de espalhamento tendendo a infinito:

$$\alpha \rightarrow \infty \Rightarrow \text{Estado Fracamente Ligado}. \quad (2.333)$$

Para que as soluções sejam consistentes e atendam a todas as condições de contorno, deve ser satisfeito que [4]:

$$\varepsilon_0^{(V)} = -\varepsilon_0^{(L)}. \quad (2.334)$$

2.5 Os Detalhes Computacionais

Neste trabalho foi empregado o método de Hartree-Fock restrito com MP2 para efetuar cálculos *ab initio* relacionados à estrutura eletrônica das moléculas em estudo, tais como otimização da geometria e energia utilizando o pacote GAMESS [91, 92]. Primeiramente, utilizando a interface gráfica MacMolPlt [93], ou o banco de dados do NIST dado pela referência [62], é feita a primeira aproximação das posições dos átomos das molécula.. Então, os dados são exportados para o pacote GAMESS [91, 92], onde para realizar um cálculo, deve-se informar a posição dos núcleos $\{\vec{R}_A\}$, o número atômico de cada elemento que compõe a molécula $\{Z_A\}$ e o conjunto de base $\{\varphi_\mu\}_{\mu=1}^K$.

Para obtenção da geometria otimizada de equilíbrio de cada molécula, foram efetuados cálculos de Otimização, utilizando a base 6-31G(1d) (Conjunto de base de valência dividida, com seis Gaussianas para os Orbitais de Caroço, três para a Camada de Valência Interna e uma para a Camada de Valência Externa, adicionando uma função de polarização do tipo *d* adicionada nos átomos pesados⁴⁹) empregando MP2, já que as leis empíricas de escala utilizadas para estimar a posição das ressonâncias foram obtidas por Staley e Strnad [95], Freitas *et al.* [96] e Aflatooni *et al.* [97] para esta base, nesta configuração de RHF.

Já a otimização da geometria para o alvo foi realizada de tal maneira que os únicos planos utilizados para efetuar as operações de simetria entre os orbitais moleculares sejam os planos XY e YZ. O plano XZ não está implementado nesta versão do SMC, utilizada neste trabalho. Este aparente “problema” pode ser contornado otimizando a geometria de maneira adequada.

A seguir, a descrição do alvo molecular foi feita empregando pseudo-potenciais. As funções gaussianas cartesianas aqui empregadas como base precisam ser construídas de acordo com o pseudo-potencial utilizado, conforme descrito na referência [89]. O método empregando também foi o Hartree-Fock restrito, onde os elétrons de valência⁵⁰ dos átomos pesados dos hidrocarbonetos, foi descrito utilizando a base *5s5p3d*, conforme a tabela abaixo:

Tabela 2.3: Tabela com os expoentes das funções gaussianas-cartesianas usadas nos átomos Carbono para as moléculas de 1-Butino e 2-Butino.

Tipo de Função	Carbono (C)
<i>s</i>	12,49628
<i>s</i>	2,470286
<i>s</i>	0,614028
<i>s</i>	0,184028
<i>s</i>	0,039982
<i>p</i>	5,228869
<i>p</i>	1,592058
<i>p</i>	0,568612
<i>p</i>	0,210326
<i>p</i>	0,072250
<i>d</i>	1,794795
<i>d</i>	0,420257
<i>d</i>	0,101114

⁴⁹Entende-se por “Átomos Pesados” todos os átomos que não são Hidrogênios.

⁵⁰Devido à implementação com pseudo-potenciais, apenas os elétrons de valência precisam ser descritos pelas bases citadas.

Para a descrição dos átomos pesados dos halobenzenos, cada elétron de valência dos carbonos e dos fluoreos foi descrito utilizando a base $5s5p3d$, e finalmente para o cloro, a base foi $7s5p2d$, conforme a tabela abaixo:

Tabela 2.4: Tabela com os expoentes das funções gaussianas-cartesianas usadas nos átomos Carbono, Fluor e Cloro para as moléculas de 1,4-Difluorbenzeno e 1,4-Diclorobenzeno.

Tipo de Função	Carbono (C)	Flúor (F)	Cloro (Cl)
<i>s</i>	12,49628	16,05878	10,49065
<i>s</i>	2,470286	5,920242	6,836599
<i>s</i>	0,614028	1,034907	2,420592
<i>s</i>	0,184028	0,316843	0,513579
<i>s</i>	0,039982	0,065203	0,188863
<i>s</i>			0,062954
<i>s</i>			0,015738
<i>p</i>	5,228869	9,852550	6,037205
<i>p</i>	1,592058	2,330403	2,012401
<i>p</i>	0,568612	0,462593	0,686842
<i>p</i>	0,210326	0,154197	0,218056
<i>p</i>	0,072250	0,051399	0,071193
<i>d</i>	1,794795	2,198622	1,611766
<i>d</i>	0,420257	0,576811	0,328314
<i>d</i>	0,101114	0,166254	

Para a descrição dos átomos de valência dos hidrogénios, em todas as moléculas, foi descrito pela base $4s/3s1p$, conforme a tabela abaixo:

Tabela 2.5: Tabela com os expoentes e os coeficientes das funções gaussianas-cartesianas usadas nos átomos de Hidrogênio.

Tipo de Função	Expoente	Coeficiente de Contração
<i>s</i>	13,3515	0,130844
<i>s</i>	2,01330	0,921539
<i>s</i>	0,45380	1,000000
<i>s</i>	0,12330	1,000000
<i>p</i>	0,75000	1,000000

Vale destacar que as bases listadas nas tabelas (2.3), (2.4) e (2.5), foram escolhidas com base em testes de estabilidade. Antes da escolha final, diversos cálculos com outras bases, que se mostraram deveras instáveis⁵¹, foram realizados. Além disso, as funções de base dos átomos pesados são todas descontraídas, enquanto que as funções do hidrogênio levam contração.

Finalmente, com o alvo descrito, inicia-se o cálculo da amplitude de espalhamento, dada pela equação (2.300). Primeiro, define-se os orbitais de espalhamento para cada representação irredutível do grupos pontuais aos quais pertencem as moléculas⁵², e para cada uma delas é calculada a seção de choque integral chamada de “seção de choque de decomposição por simetria”. Para as seções de choque integrais, uma grade de energia deve ser escolhida, e neste trabalho, a grade foi de 0 eV a 30 eV para todas as moléculas. Por fim, em posse das seções de choque de decomposição por simetria, é calculada a seção de choque integral e as seções de choque diferenciais.

Obtidas estas quantidades, os gráficos são feitos com o pacote xmGrace, analisados e interpretados,

⁵¹Algumas não convergiram. Outras acarretaram em uma mistura inadequada no espectro de orbitais. E houveram bases que apresentaram problemas sérios de dependência linear.

⁵²Veja o Apêndice L para maiores informações.

para então, extrair o valor em energia das ressonâncias e, conseqüentemente, o espectro desejado, a largura e o tempo de vida das ressonâncias; e o valor, em energia, da posição do mínimo de Ramsauer-Townsend.

Para a análise com as leis de escala, usa-se a geometria de equilíbrio otimizada das moléculas. Com esta nova geometria é feito o cálculo de energia, mantendo a mesma base e a mesma configuração de RHF. O resultado deste último cálculo é utilizado, por exemplo, para obter uma estimativa do potencial de ionização, da afinidade eletrônica, do momento de dipolo, e, e das posições em energia das ressonâncias via Teorema de Koopmans.

Os orbitais de interesse são obtidos utilizando novamente a interface gráfica MacMolPlt [93] com o respectivo resultado do cálculo de Energia.

Capítulo 3

RESULTADOS

3.1 Os Hidrocarbonetos $n\text{-C}_4\text{H}_6$ ($n = 1, 2$)

O 1-Butino é um gás incolor, obtido a partir da substituição de um dos hidrogênios do etino por um grupo etil, muito inflamável usado em síntese orgânica, principalmente do alcino mais simples, o etino (acetileno). O 2-Butino ($1\text{-C}_4\text{H}_6$) é um líquido incolor, obtido a partir da substituição dos dois hidrogênios do etino por grupos metil, inflamável e corrosivo, também usado em síntese orgânica catalítica, principalmente do alcino mais simples, o etino (acetileno). Este composto também é usado na síntese dos halotanos, quando reage com soluções básicas alcoólicas, e de metalciclobutenos livres de tetrahidrofurano. Na figura a seguir, as moléculas estão representadas após a otimização da geometria das mesmas.

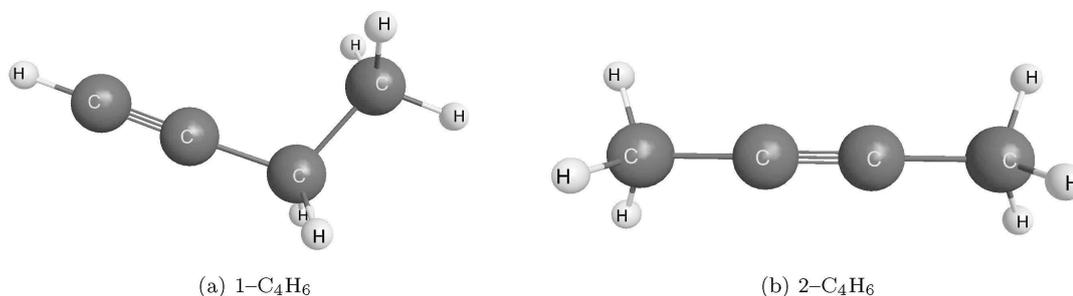


Figura 3.1: Representação gráfica da (a) molécula de 1-Butino ($1\text{-C}_4\text{H}_6$); e (b) 2-Butino ($2\text{-C}_4\text{H}_6$) com suas geometrias otimizadas, obtidas com cálculos de estrutura eletrônica em nível Hartree-Fock. As representações das moléculas são feitas com a interface gráfica MacMolPlt [93].

Para ambas as moléculas, na aproximação estático-troca mais polarização foram utilizados os IVO's. Para a molécula de 1-Butino, o espaço de configurações foi construído usando como orbitais de buraco todos os 11 orbitais de valência duplamente ocupados e os 55 primeiros IVO's desocupados como orbitais de partícula e também de espalhamento, para todas as representações irredutíveis da molécula. O resultado desta escolha está listado na tabela (3.1):

Tabela 3.1: Dimensão do Espaço de Configurações para a molécula de 1-Butino na aproximação Estático-Troca mais Polarização.

Representação Irredutível	Número de Configurações
A'	16762
A''	16690
TOTAL	33452

Já para a polarização da molécula de 2-Butino, a estratégia adotada foi essencialmente a mesma, com a inclusão de um pequeno detalhe: Uma vez que o espectro desta molécula é degenerado, há de se preservar a degenerescência ao escolher os orbitais de partícula e espalhamento. Para cumprir esta exigência, aos 55 primeiros IVO's desocupados foram adicionados 11, culminando na utilização dos 66 primeiros IVO's desocupados como orbitais de partícula e de espalhamento, para todas as quatro representações irredutíveis da molécula. O resultado deste critério está listado na tabela (3.2):

Tabela 3.2: Dimensão do Espaço de Configurações para a molécula de 2-Butino na aproximação Estático-Troca mais Polarização.

Representação Irredutível	Número de Configurações
A_1	12284
A_2	11762
B_1	11761
B_2	12286
TOTAL	48093

A seguir, serão apresentados os resultados para as Ressonâncias e comparações com seção de choque total (SCT) de Szymtkowski *et al.* [59, 60] e seção de choque integral de Lopes *et al.* [61].

Utilizando Espectroscopia de Transmissão de Elétrons, ao medir a seção de choque total, Szymtkowski *et al.* reportaram a presença de estruturas ressonantes em ambas as moléculas. Para o 1-Butino, os autores reportaram um estado ressonante do tipo π^* em torno de 3,20 eV, mas não conseguem notar o outro estado ressonante do tipo π^* por estar em energia muito próxima do primeiro. Além disso, os autores reportam a possível presença de um estado ressonante do tipo σ^* por volta de 7,50 eV, mas também de contribuições inelásticas por volta desta energia, tais como excitação eletrônica e vibracional [59].

Já para o 2-Butino os autores reportaram apenas um estado ressonante do tipo π^* em torno de 3,50 eV, pois este é degenerado. Além disso, os autores reportam a possível presença de um estado ressonante do tipo σ^* por volta de 8,00 eV, mas também de contribuições inelásticas por volta desta energia, tais como excitação eletrônica e vibracional [60].

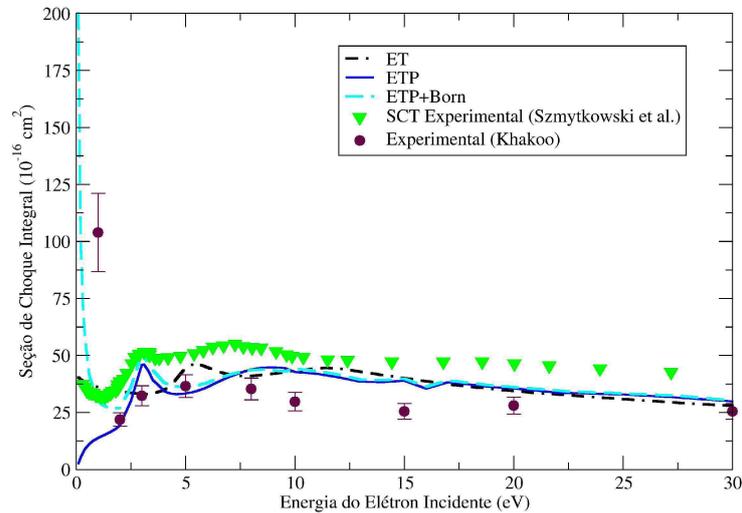
Para estimar a posição, em energia, da ressonância (VAE), utilizando relações empíricas de escala, primeiramente é necessário calcular a energia do orbital desocupado responsável pela mesma. Para isto, as geometrias do 1-Butino e do 2-Butino foram otimizadas com MP2, usando a base 6-31G(1d), pois as tais leis de escala que foram determinadas para esta base nesta configuração para o cálculo de estrutura eletrônica. Usando as geometria otimizadas, foi feito um cálculo de energia em nível Hartree-Fock, onde foram obtidas as energias do primeiro e do segundo orbitais desocupados, que são responsáveis pelas ressonâncias π^* , e do quarto orbital desocupado, responsável pela possível ressonância σ^* , para o caso do 1-Butino, e do primeiro orbital desocupado (VOE), que é responsável pela ressonância π^* , e do décimo primeiro orbital desocupado, responsável pela possível ressonância σ^* . Para o caso do 2-Butino, e devido à tripla ligação, é esperado encontrar nestes hidrocarbonetos duas ressonâncias de forma do tipo π^* no 1-Butino, e apenas uma no 2-Butino, pois os LUMO e LUMO+1 são degenerados. Ainda, é razoável esperar por uma ressonância tipo σ^* , oriunda da ligação carbono-hidrogênio.

Feito isso, usando a Lei Empírica de Escala para as duplas ligações carbono-carbono obtida por Staley e Strnad [95]: $VAE = 0,64795 \times VOE - 1,4298$, foi possível estimar o valor das ressonâncias π^* . Para estas ressonâncias σ^* , não há lei de escala disponível na literatura.

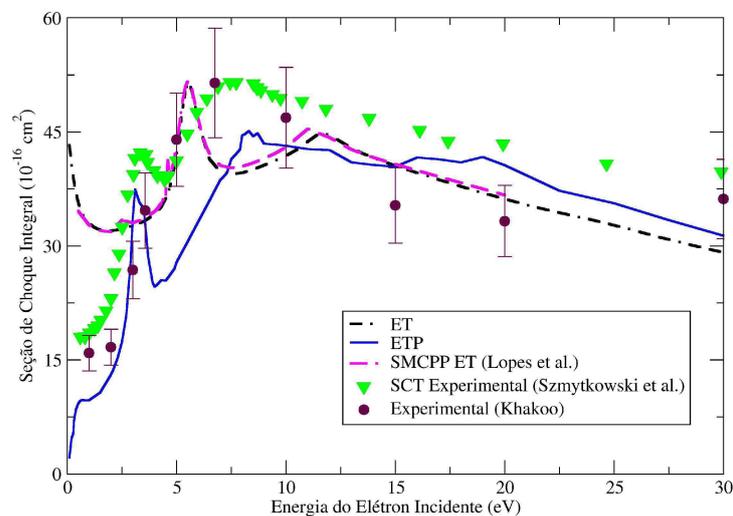
Em posse da estimativa, sabendo quais são os orbitais ressonantes, foram realizados os cálculos de espalhamento, na aproximação estático-troca e Estático-Troca mais Polarização, implementado com pseudo-potenciais¹. As seções de choque integrais, obtidas na aproximação ET e ETP seguem, e para

¹A descrição do cálculo está no capítulo 2, seção 2.5.

estas moléculas, apresentamos também os inéditos resultados experimentais obtidos em colaboração com o grupo do professor Murtadha A. Khakoo, na *California State University Fullerton*, aqui representados por círculos roxos:



(a) Seção de Choque Integral do 1-C₄H₆



(b) Seção de Choque Integral do 2-C₄H₆

Figura 3.2: Seção de choque integral (SCI) para a colisão de elétrons por (a) 1-Butino (1-C₄H₆); e (b) 2-Butino (2-C₄H₆). Linha preta segmentada é a aproximação Estático-Troca, a linha cheia azul é a aproximação Estático-Troca mais Polarização, a linha segmentada em magenta é o resultado de seção de choque integral (SCI) de Lopes *et al.* [61], na aproximação estático-troca, os triângulos invertidos em verde são os resultados experimentais de seção de choque total (SCT) de Szmytkowski *et al.* e os círculos roxos são os dados experimentais de Khakoo.

Os picos nas figuras (3.2a) e (3.2b), por volta de 3 eV e 10 eV indicam a presença de estados ressonantes, os quais são mais claramente observados ao analisar a seção de choque integral de decomposição por simetria.

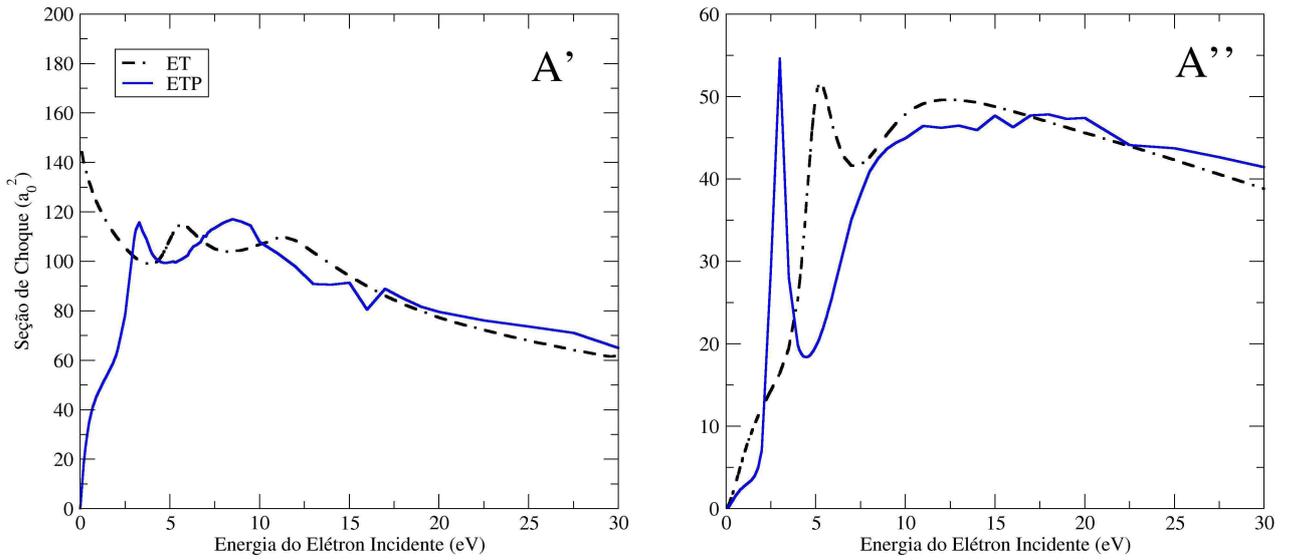


Figura 3.3: Decomposição por simetria da seção de choque integral para a colisão de elétrons por 1-Buteno, de acordo com o grupo pontual C_s . As ressonâncias estão nas simetrias $A'(\pi_1^*)$, $A''(\pi_2^*)$ e $A'(\sigma^*)$. Linha preta segmentada é a aproximação Estático-Troca e a linha cheia azul é a aproximação Estático-Troca mais Polarização.

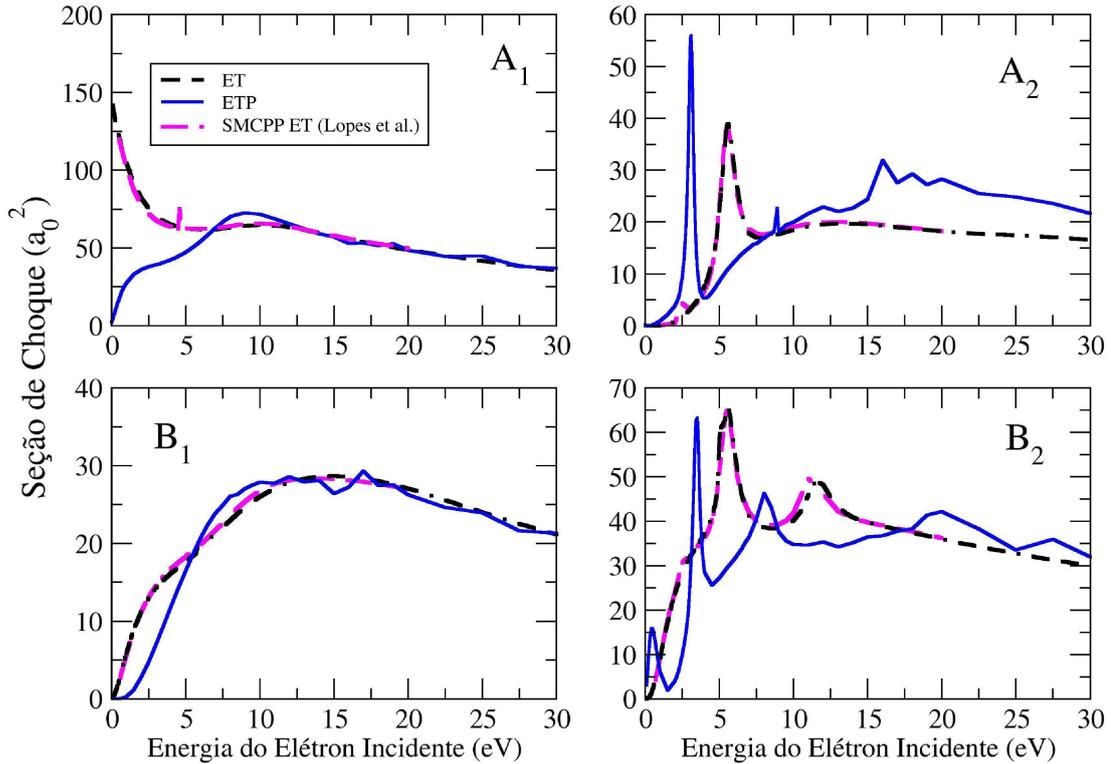


Figura 3.4: Decomposição por simetria da seção de choque integral para a colisão de elétrons por 2-Buteno, de acordo com o grupo pontual C_{2v} . As ressonâncias estão nas simetrias A_2 e $B_2(\pi^*)$, e $B_2(\sigma^*)$. Linha preta segmentada é a aproximação Estático-Troca e a linha cheia azul é a aproximação Estático-Troca mais Polarização. A linha segmentada em magenta é o resultado de seção de choque integral (SCI) de Lopes *et al.* [61], na aproximação estático-troca.

Note que os resultados de Lopes *et al.* [61] estão de acordo com o resultado obtido na aproximação estático-troca. Também, note que a forma da seção de choque está em bom acordo com os resultados experimentais, a não ser pela magnitude. Em relação à Szymkowski *et al.* [59, 60], nosso resultado

encontra-se abaixo devido às contribuições dos canais que tratamos como fechados, uma vez que o grupo de Szmytkowski mede seção de choque total, e além disso, os resultados do grupo de Szmytkowski superestimam, categoricamente, os resultados obtidos pelo nosso grupo. Uma possibilidade para justificativa deste último apontamento é a de que o erro venha a ser sistemático, devido à maneira com a qual o grupo de Szmytkowski realiza a normalização dos dados experimentais. E em relação aos resultados de Khakoo, a curva encontra-se acima porque tais resultados experimentais são resultado de extrapolações da seção de choque diferencial medidas por Khakoo. No geral, os resultados estão em bom acordo com os dados experimentais.

Note que, na figura (3.3), há duas estruturas pronunciadas na representação irredutível A' e uma estrutura na representação irredutível A'' . A estrutura em mais baixa energia na representação irredutível A' , por volta de 5,30 eV na aproximação ET e 3,20 na aproximação ETP, é oriunda de um ressonância do tipo π^* , assim como a única estrutura na representação irredutível A'' , por volta de 5,70 eV na aproximação ET e 3,40 na aproximação ETP. A outra estrutura na representação irredutível A' provém da ressonância σ^* , por volta de 10,5 eV na aproximação ET e 8,51 na aproximação ETP.

Agora, para a figura (3.4), nota-se que as estruturas nas representações irredutíveis A_2 e B_2 , por volta de 5,61 eV na aproximação ET e 3,55 na aproximação ETP, estão na mesma energia, em ambas as aproximações. Isto acontece porque o 2-Butino é duplamente degenerado, e pertence ao grupo pontual D_{3h} , o qual possui esta dupla degenerescência. Não é possível realizar cálculos de espalhamento na aproximação estático-troca mais polarização usando o SMC para grupos não-abelianos, portanto, deve-se procurar o sub-grupo abeliano do grupo original da molécula com maior dimensão para realizar os cálculos, que no caso do grupo D_{3h} , é o grupo abeliano C_{2v} . A estrutura ressonante provém do LUMO e do LUMO+1, que no grupo D_{3h} pertencem à representação irredutível E'' . No grupo C_{2v} , estes orbitais pertencem às representações irredutíveis A_2 e B_2 . A outra estrutura que aparece na representação irredutível B_2 provem de uma ressonância σ^* , e no grupo D_{3h} , pertence à representação irredutível A_2'' . Com estes resultados, nota-se claramente a quebra da dupla degenerescência do 2-Butino, ao mudar a posição da tripla ligação. Para exemplificar, pode-se executar o cálculo de espalhamento, na aproximação ET, para o 2-Butino no seu grupo pontual:

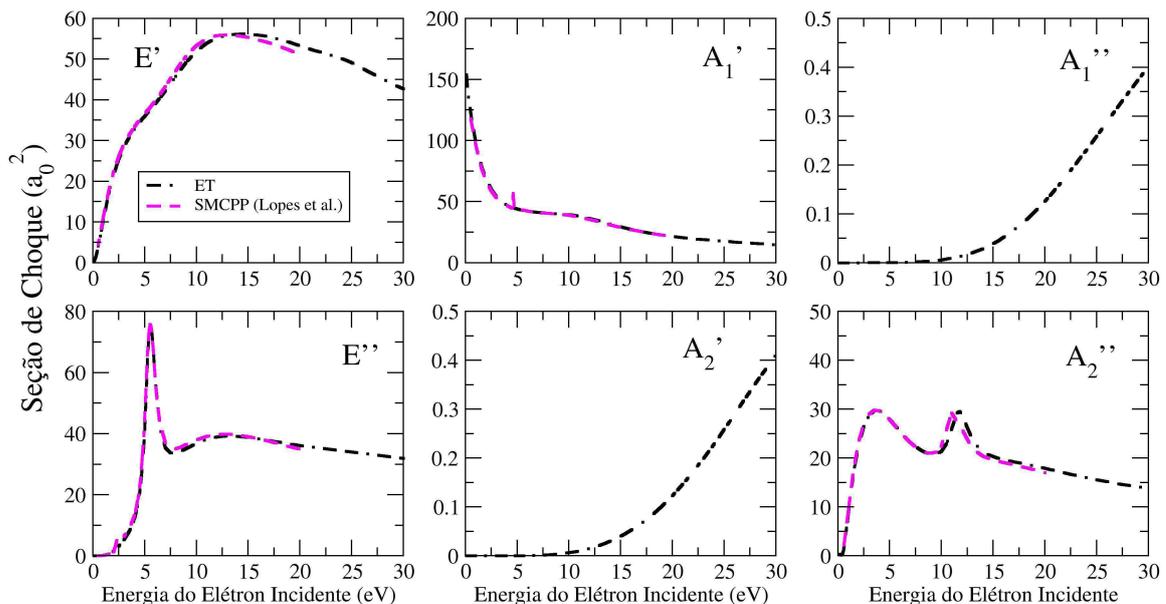


Figura 3.5: Decomposição por simetria da seção de choque integral do 2- C_4H_6 , de acordo com o grupo pontual D_{3h} . As ressonâncias estão nas simetrias $E''(\pi^*)$, e $A_2''(\sigma^*)$. Linha preta segmentada é a aproximação Estático-Troca e a linha cheia azul é a aproximação Estático-Troca mais Polarização. A linha segmentada em magenta é o resultado de seção de choque integral (SCI) de Lopes *et al.* [61], na aproximação estático-troca.

Note o bom acordo com [61]. Observe que a ressonância da representação irreduzível E'' se divide em contribuições nas representações irreduzíveis A_2 e B_2 do grupo C_{2v} . Isto ocorre pois, uma vez que D_{3h} é subgrupo de D_{3h} , há uma correspondência entre suas representações irreduzíveis. Em particular, $E'' = A_2 \oplus B_2$ e $A_2' = A_2$. Consulte o apêndice L, seção L.2 para mais detalhes acerca desta correspondência.

Ainda há a estrutura por volta de 11,5 eV na aproximação ET e 8,00 na aproximação ETP, na representação B_2 , relacionada com a possível ressonância σ^* .

As estruturas que aparecem em altas energias são pseudo-ressonâncias. Estas surgem pois no espalhamento elástico, tratamos como fechados canais que deveriam ser tratados como abertos. As estruturas nas representações irreduzíveis onde não há ressonâncias são todas estruturas não-físicas, e compõe o espalhamento de fundo na composição da seção de choque integral.

Todos os resultados estão listados nas tabelas (3.3) e (3.4), onde também estão os resultados da Lei de Escala (VAE).

Tabela 3.3: Ressonâncias do 1-Butino.

Ressonância	VAE (eV)	ET (eV)	ETP (eV)	Experimental (eV) [59]
π_1^*	2,24	5,30	3,20	3,20
π_2^*	2,43	5,70	3,40	3,20
σ^*	—	10,5	8,51	7,50

Tabela 3.4: Ressonâncias do 2-Butino.

Ressonância	VAE (eV)	ET (eV)	ETP (eV)	Experimental (eV) [60]
π^*	2,48	5,61	3,55	3,50
σ^*	—	11,5	8,00	8,00

Portanto, a mudança na posição da tripla ligação ocasiona a quebra da degenerescência do espectro 2-Butino, e é por isso que no 1-Butino, vê-se três ressonâncias em vez de duas. Este é um dos efeitos da mudança da posição da tripla ligação nestes sistemas. Um processo análogo ocorre no caso dos halobenzenos, que serão discutidos na próxima seção. A mudança na posição da tripla ligação do 2-Butino também provoca uma estabilização dos orbitais π^* e σ^* , uma vez que a energia da ressonância diminui, conforme as tabelas. Além disso, observe que o acordo com os dados experimentais é bom, dentro dos limites da aproximação.

Também foi feita uma estimativa das larguras Γ e dos tempos de vida τ de cada ressonância. Para isto, foi utilizado o melhor ajuste de uma curva *lorentziana*, que representa a função de Breit-Wigner, característica de ressonâncias. Os resultados estão nas tabelas (3.5) e (3.6).

Tabela 3.5: Larguras e tempos de vida das ressonâncias do 1-Butino.

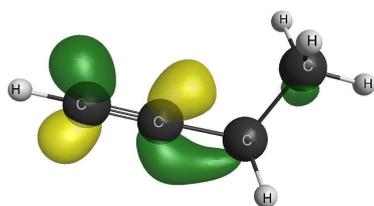
Ressonância	Γ (eV)	τ (s)
π_1^*	1,14	$5,76 \times 10^{-16}$
π_2^*	0,42	$1,57 \times 10^{-15}$
σ^*	5,54	$1,19 \times 10^{-16}$

Tabela 3.6: Larguras e tempos de vida das ressonâncias do 2-Butino.

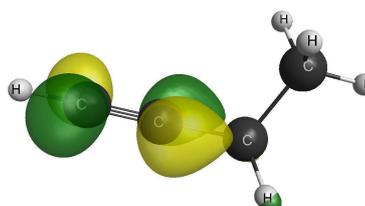
Ressonância	Γ (eV)	τ (s)
π^*	0,11	$6,16 \times 10^{-15}$
σ^*	5,54	$1,00 \times 10^{-15}$

Como esperado, as estruturas mais largas e suaves tem tempos de vida mais curtos do que as estruturas mais finas e estreitas. As ressonâncias σ^* possuem tempos de vida menores do que as ressonâncias π^* , conforme predito pela teoria.

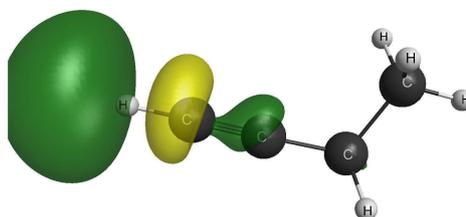
Os orbitais desocupados relacionados às ressonâncias do 1-Butino estão representados na figuras (3.6) e os do 2-Butino estão representados na figuras (3.7).



(a) LUMO (A')

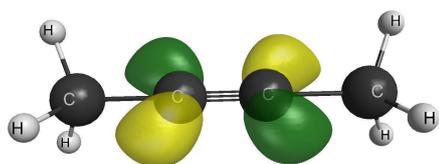


(b) LUMO+1 (A'')

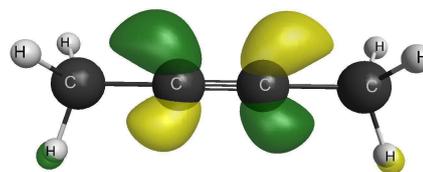


(c) LUMO+3 (A')

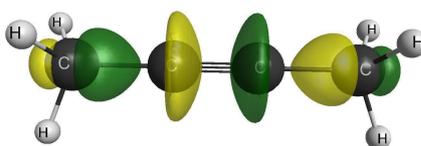
Figura 3.6: Representação gráfica do (a) LUMO (simetria A'), responsável pela Ressonância π_1^* ; (b) LUMO+1 (simetria A''), responsável pela Ressonância π_2^* ; e (c) LUMO+3 (simetria A'), responsável pela Ressonância σ^* obtidos no cálculo Hartree-Fock, para o 1-Butino. As figuras são feitas com a interface gráfica MacMolPlt [93].



(a) LUMO ($E'' = A_2 \oplus B_2$)



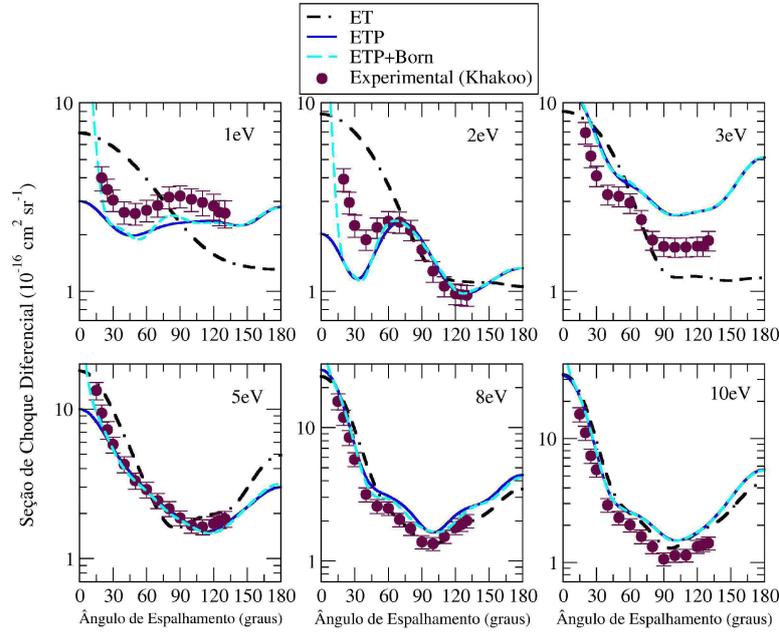
(b) LUMO+1 ($E'' = A_2 \oplus B_2$)



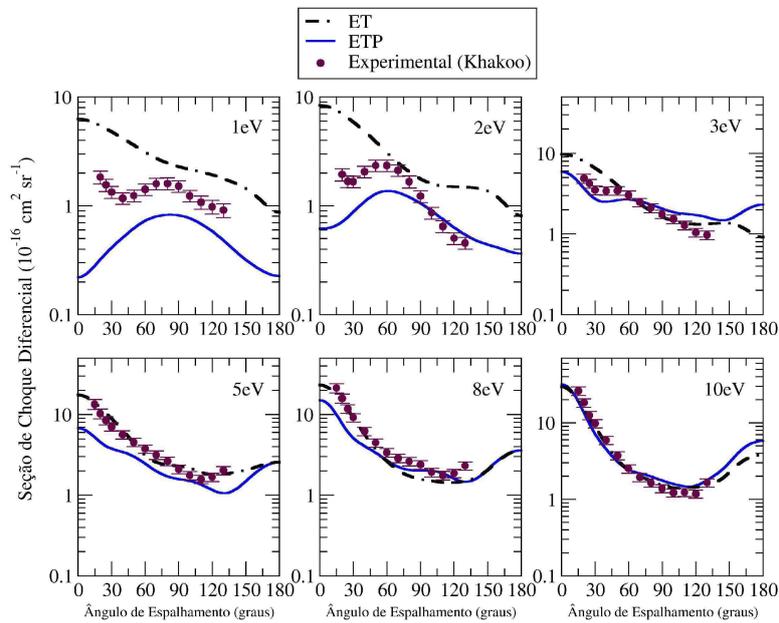
(c) LUMO+10 ($A_2'' = B_2$)

Figura 3.7: Representação gráfica do (a) LUMO (simetria E'' , degenerado), responsável pela Ressonância π^* , (b) LUMO+1 (simetria E'' , degenerado), responsável pela Ressonância π^* , (c) LUMO+10 (simetria A_2'' não-degenerado), responsável pela Ressonância σ^* obtidos no cálculo Hartree-Fock, para o 2-Butino. As figuras são feitas com a interface gráfica MacMolPlt [93].

Outro fenômeno que pode-se investigar é o efeito da dominância de cada onda parcial no espalhamento de elétrons por moléculas. As assinaturas das mesmas são o surgimento de máximos e mínimos locais no gráfico da seção de choque diferencial. Este padrão é mostrado na figura (3.8), onde os resultados também são comparadas com dados experimentais.



(a) Seção de choque diferencial do 1-C₄H₆.



(b) Seção de choque diferencial do 2-C₄H₆.

Figura 3.8: Seção de choque diferencial para a colisão de elétrons por (a) 1-Butino (1-C₄H₆); e (b) 2-Butino (2-C₄H₆). Linha preta segmentada é a aproximação Estático-Troca, a linha cheia azul é a aproximação Estático-Troca mais Polarização, a linha tracejada em ciano é a aproximação estático-troca mais polarização com a clausura de Born e os círculos roxos são os dados experimentais. O ângulo aqui citado é o ângulo de espalhamento.

Note que, na figura (3.8a), para as energias de 1 e 2 eV, há dois mínimos, indicando que a onda do tipo d (relacionada ao Harmônico-Esférico $Y_2^0(\theta, \phi)$) é dominante no espalhamento à estas energias, e já para as energias de 3, 5, 8 e 10 eV, há três mínimos, indicando a dominância da onda f (relacionada ao Harmônico-Esférico $Y_3^0(\theta, \phi)$) no espalhamento. Além disso, como já mencionado, o acordo com os dados experimentais só é melhor com a inclusão da clausura de Born na aproximação estático-troca mais polarização, pois o 1-Butino possui um momento de dipolo permanente calculado foi de 0,856 Debye (o valor experimental é 0,782 Debye [167]). Além disso, vê-se que, conforme a energia aumenta, o acordo também fica melhor. Os valores de ℓ_{SMC} escolhidos para as correções da clausura de Born são:

Tabela 3.7: Valores de ℓ_{SMC} para as respectivas energias.

Energia (eV)	ℓ_{SMC}
1	4
2	6
3	6
5	4
8	4
10	6

Para a figura (3.8b), não é necessária a clausura de Born porque o 2-Butino não possui momento de dipolo permanente, uma vez que pertence ao grupo D_{3h} . Para a energia de 1eV, a onda p (relacionada ao Harmônico-Esférico $Y_1^0(\theta, \phi)$) domina o espalhamento, já que há apenas um mínimo local. Para 2 eV, a onda d (relacionada ao Harmônico-Esférico $Y_2^0(\theta, \phi)$) domina o espalhamento, já que há dois mínimos locais, e já para as energias de 3, 5, 8 e 10 eV, há três mínimos, indicando a dominância da onda f (relacionada ao Harmônico-Esférico $Y_3^0(\theta, \phi)$) no espalhamento. Não obstante, pode-se notar que no geral, nossos resultados estão em bom acordo com os dados experimentais, dentro do limite das aproximações empregadas no presente trabalho.

Ainda podemos observar o efeito de mudança na posição da ligação tripla, analisando a seção de choque integral dos dois sistemas:

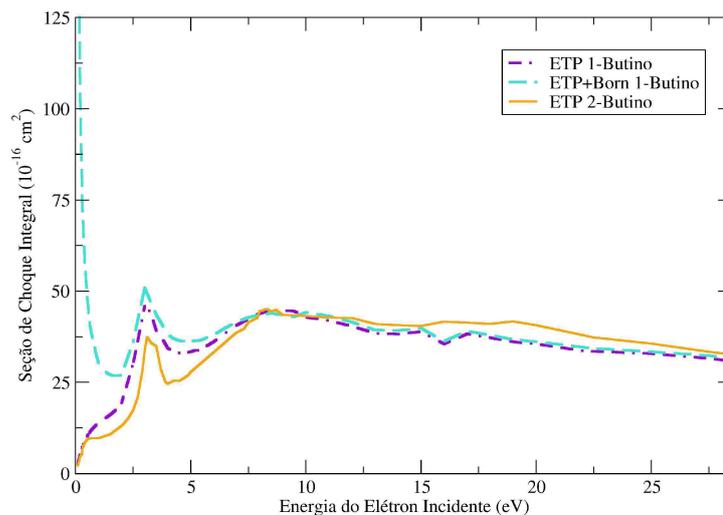
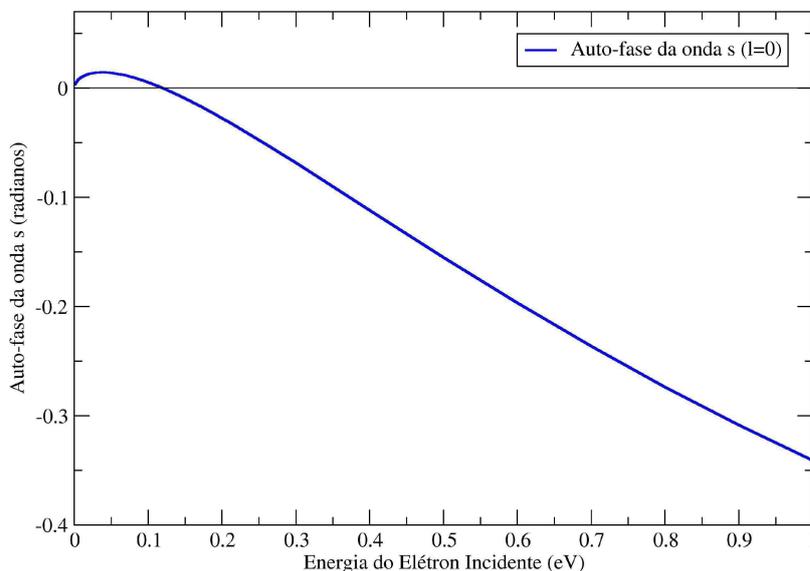


Figura 3.9: Comparativo da seção de choque integral entre o 1- C_4H_6 e o 2- C_4H_6 , na aproximação ETP. Linha segmentada em violeta é a seção de choque para o 1-Butino e a linha cheia em laranja é a seção de choque para o 2-Butino.

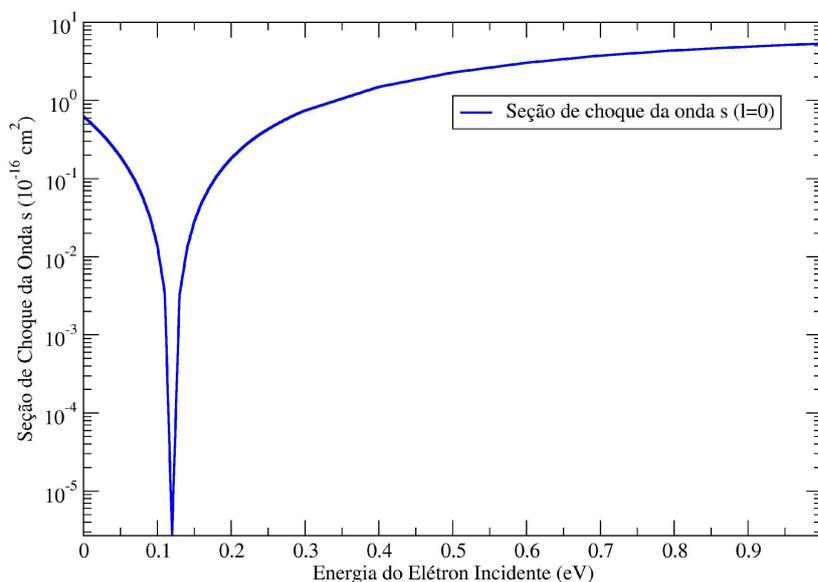
Note o aumento da magnitude da seção de choque quando a posição da ligação tripla é trocada da posição 2 para a posição 1. Também, vê-se a diferença na posição da estrutura ressonante por volta de

5 eV, mostrando que tal mudança na posição da ligação tripla estabiliza as ressonâncias.

Como a molécula de 2-Butino não possui momento de dipolo, um outro fenômeno interessante que foi observado é o mínimo de Ramsauer-Townsend. Este aparece de maneira mais clara ao analisarmos a seção de choque da onda s ($\ell = 0$), a qual domina o espalhamento à energias baixas, e também da sua auto-fase, para baixas energias, conforme mostrado na figura (3.10):



(a) Auto fase da onda s para o 2-C₄H₆



(b) Seção de Choque Integral da onda s para o 2-C₄H₆

Figura 3.10: (a) Auto-fase da onda s ($\ell = 0$) para a colisão de elétrons por 2-Butino (2-C₄H₆); e (b) Seção de choque integral (SCI) da onda s para a colisão de elétrons por 2-Butino (2-C₄H₆). Linha cheia azul é a aproximação Estático-Troca mais Polarização.

Note que, quando a fase passa por zero radiano, aproximadamente na energia de 0,1 eV, a seção de choque da onda s tende a zero, o que caracteriza a presença de um mínimo de Ramsauer-Townsend para este sistema.

3.2 Os Halobenzenos 1,4-C₆H₄X₂ (X = F, Cl)

O 1,4-Difluorbenzeno também é uma molécula de relevância biológica, utilizada como dopante para ionizar as espécies orgânicas solúveis presentes no carvão lignito (mineral), e também é utilizado na Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear do Flúor-19. Ele é obtido a partir da dupla halogenação do benzeno ao substituir os Hidrogênios das posições 1 e 4 do benzeno por flúores. O 1,4-Diclorobenzeno é uma molécula de relevância biológica e industrial, utilizada como solvente de polímeros, sintetizador de outras moléculas orgânicas, em desodorantes e desinfetantes, e como pesticida. Ele é obtido a partir da dupla halogenação do benzeno ao substituir os Hidrogênios das posições 1 e 4 do Benzeno por Cloros. Na figura a seguir, as moléculas estão representadas após a otimização da geometria das mesmas.

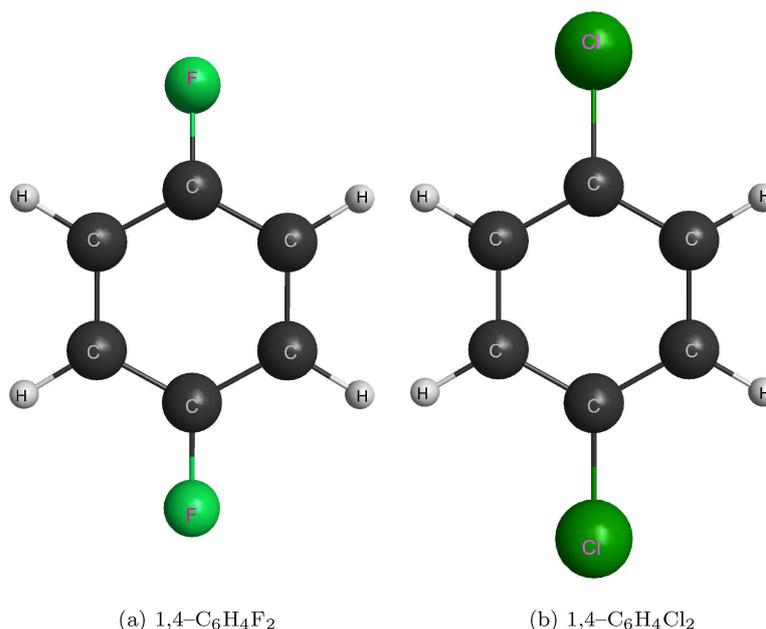


Figura 3.11: Representação gráfica da (a) molécula de 1,4-Difluorbenzeno (1,4-C₆H₄F₂) e (b) 1,4-Diclorobenzeno (1,4-C₆H₄Cl₂); com suas geometrias otimizadas, obtidas com cálculos de estrutura eletrônica em nível Hartree-Fock. As representações das moléculas são feitas com a interface gráfica MacMolPlt [93].

Em ambas as moléculas, a distribuição de cargas é uniforme devido à simetria da mesma, então o Momento de Dipolo calculado para essa molécula é nulo. Este resultado foi previsto antes mesmo de realizar os cálculos, e que afeta os cálculos de espalhamento, pois a baixas energias, a seção de choque sofre alterações no caso de moléculas polares, e felizmente, no caso deste trabalho, tal alteração não existe devido à nulidade do momento de dipolo das moléculas.

Para a polarização destas moléculas, foram utilizados MVO's, e foi adotada a seguinte estratégia: Todos os 21 orbitais de valência duplamente ocupados foram utilizados como orbitais de buraco. Para a representação irredutível A_g , foram utilizados os 90 primeiros MVO's desocupados como orbitais de partícula e de espalhamento. Para as representações irredutíveis A_u e B_{1u} , foi utilizado apenas um orbital como orbital de espalhamento, e todos os demais orbitais desocupados como orbitais de partícula. Para as demais representações irredutíveis, foram utilizados os 80 primeiros orbitais desocupados como orbitais de partícula e espalhamento. As tabelas (3.8) e (3.9) explicitam o tamanho do espaço de configurações utilizados nos cálculos de espalhamento:

Tabela 3.8: Dimensão do Espaço de Configurações para a molécula de 1,4-Difluorbenzeno na aproximação Estático-Troca mais Polarização.

Representação Irredutível	Número de Configurações
A_g	22430
B_{1g}	17499
B_{2g}	15915
B_{3g}	16145
A_u	664
B_{1u}	672
B_{2u}	17755
B_{3u}	17525
TOTAL	108605

Tabela 3.9: Dimensão do Espaço de Configurações para a molécula de 1,4-Diclorobenzeno na aproximação Estático-Troca mais Polarização.

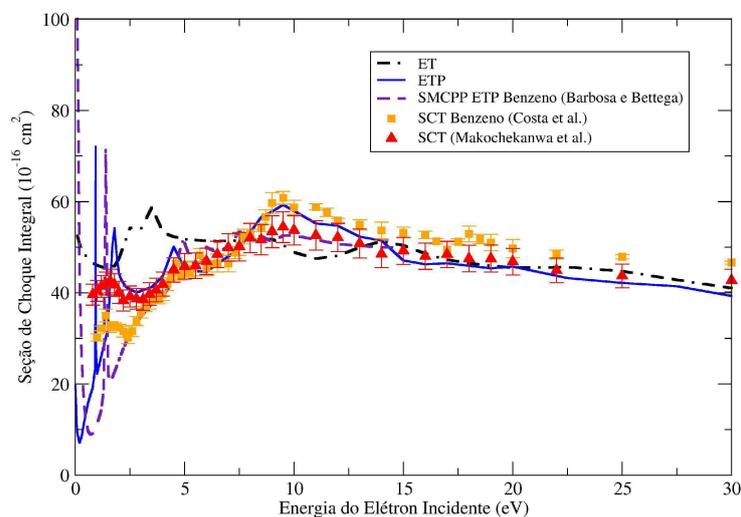
Representação Irredutível	Número de Configurações
A_g	22775
B_{1g}	17612
B_{2g}	15728
B_{3g}	16056
A_u	924
B_{1u}	933
B_{2u}	17942
B_{3u}	17623
TOTAL	109593

A seguir, serão apresentados os resultados para as Ressonâncias. Para estimar a posição, em energia, da ressonância (VAE), utilizando relações empíricas de escala, primeiramente é necessário calcular a energia do orbital desocupado responsável pela mesma. Para isto, as geometrias do 1,4-Diclorobenzeno e do 1,4-Difluorbenzeno foram otimizadas com MP2. Usando as geometria otimizadas, foi feito um cálculo de Energia, também em nível Hartree-Fock, onde foram obtidas as energias do primeiro, segundo e oitavo orbitais desocupados, que são responsáveis pelas ressonâncias π^* , e do sétimo e nono orbitais desocupados, responsáveis pelas ressonâncias σ^* , para o caso do 1,4-Difluorbenzeno, e do primeiro, segundo e nono orbitais desocupados (VOE), que são responsáveis pelas ressonâncias π^* , e do terceiro e quarto orbitais desocupados, responsáveis pelas ressonâncias σ^* , para o caso do 1,4-Diclorobenzeno, e devido ao anel benzênico com três ligações duplas, é esperado encontrar nestes dihalobenzenos três ressonâncias de forma do tipo π^* , concentradas no anel. Ainda, são esperadas duas do tipo σ^* , nas ligações carbono-flúor e carbono-cloro.

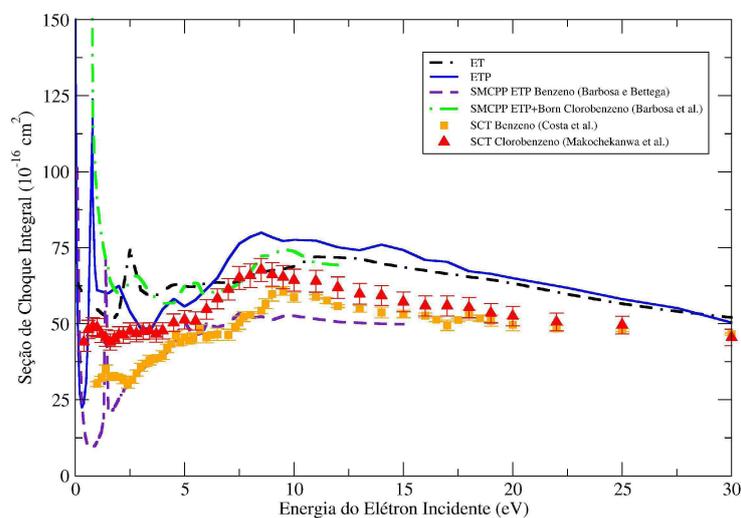
Feito isso, usando a Lei Empírica de Escala para as duplas ligações carbono-carbono obtida por Staley e Strnad [95]: $VAE = 0,64795 \times VOE - 1,4298$, foi possível estimar o valor das ressonâncias π^* . Para estimar a posição das ressonâncias σ^* do 1,4-Difluorbenzeno, usou-se a Lei Empírica de Escala para a ligação carbono-cloro² obtida por Freitas *et al.* [96]: $VAE = 0,92859 \times VOE - 2,2061$, para estimar a posição das ressonâncias σ^* . Já para as estimar o valor das ressonâncias σ^* do 1,4-Diclorobenzeno, usou-se a Lei Empírica de Escala para a ligação carbono-cloro obtida por Aflatooni *et al.* [97]: $VAE = 0,901 \times VOE - 2,55$.

²Por mais que esta não seja uma lei de escala específica para a ligação carbono-flúor, ela é a melhor aproximação, dentre as consultadas, para esta ligação, pois: Envolve moléculas cujos átomos de flúor são significantes nas ressonâncias sigma; descreve uma ressonância sigma do halogênio com número atômico mais próximo do flúor, o cloro; a ligação é simples carbono-halogênio. Os resultados obtidos com esta lei de escala para as ressonâncias σ^* do 1,4-Difluorbenzeno são apenas para um mapeamento de referência.

Em posse da estimativa, sabendo quais são os orbitais ressonantes, foram realizados os cálculos de espalhamento, na aproximação estático-troca e Estático-Troca mais Polarização, implementado com pseudo-potenciais³. As seções de choque integrais, obtidas na aproximação ET e ETP seguem:



(a) Seção de Choque Integral do 1,4-C₆H₄F₂



(b) Seção de Choque Integral do 1,4-C₆H₄Cl₂

Figura 3.12: Seção de choque integral (SCI) para a colisão de elétrons por (a) 1,4-Difluorbenzeno (1,4-C₆H₄F₂); e (b) 1,4-Diclorobenzeno (1,4-C₆H₄Cl₂). Linha preta segmentada é a aproximação Estático-Troca, linha cheia azul é a aproximação Estático-Troca mais Polarização. Linha segmentada em índigo é o resultado de SCI para o benzeno de Barbosa e Bettega [77], e a linha segmentada-pontilhada em verde é o resultado de SCI para o clorobenzeno de Barbosa *et al.* [78]. Os quadrados em laranja são os resultados de SCT para o benzeno de Costa *et al.* [79], e por fim, os triângulos em vermelho são os resultados experimentais de SCT de Makochekanwa *et al.* para o 1,4-Difluorbenzeno [82] e clorobenzeno [81], respectivamente.

³A descrição do cálculo está no capítulo 2, seção 2.5.

O primeiro fato que se observa é o aumento na magnitude causado pelo efeito de halogenação. Note que na figura (3.12), nosso resultado está acima dos do benzeno, tanto teórico quanto experimentais. Isto evidencia a dependência da seção de choque com o número atômico, Z , do átomo. Em razão disso, é que a curva para o 1,4-Difluorbenzeno está acima da curva para o benzeno, mas abaixo da curva do 1,4-Diclorobenzeno, que fica ainda mais evidente quando analisamos a figura das seções de choque para estes três sistemas na mesma figura:

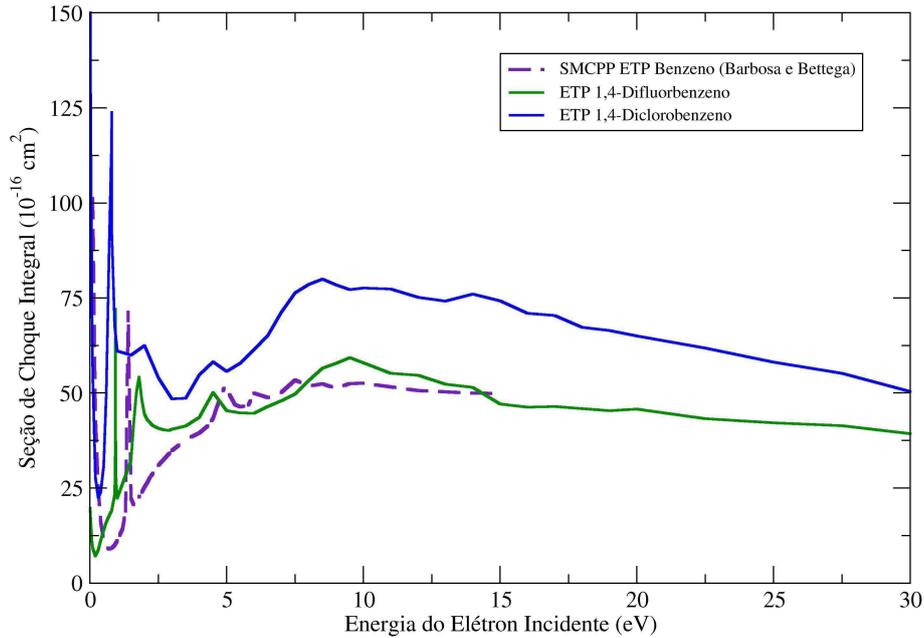


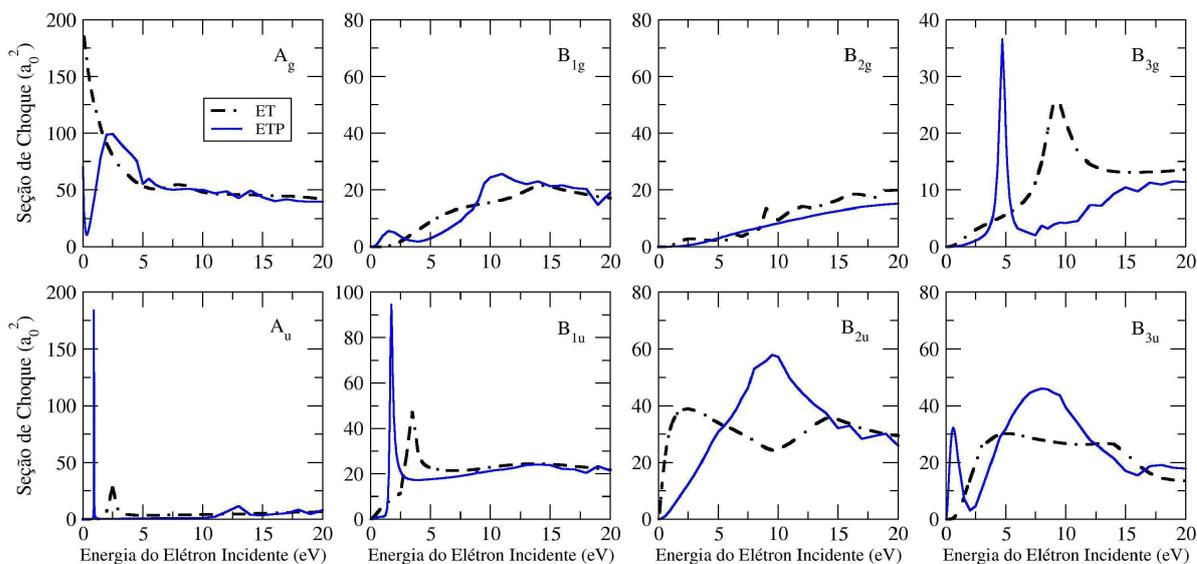
Figura 3.13: Seção de choque integral (SCI) para a colisão de elétrons por 1,4-Difluorbenzeno ($1,4\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}_2$); 1,4-Diclorobenzeno ($1,4\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$) e benzeno (C_6H_6). Linha índigo segmentada é resultado de SCI para o benzeno de Barbosa e Bettega [77]; linha cheia em verde é o resultado para o 1,4-Difluorbenzeno e a linha cheia em azul é o resultado para o 1,4-Diclorobenzeno..

Observa-se claramente as diferenças de magnitude na seção de choque integral. A curva para o 1,4-Diclorobenzeno está sempre acima das demais, pois este sistema possui nele o halogênio com maior número atômico. A curva para o 1,4-Difluorbenzeno está no intermédio entre as curvas do 1,4-Diclorobenzeno e benzeno, enquanto que a curva do benzeno está abaixo das demais. Um resultado esperado, já que $Z_{\text{Cl}} = 17 > Z_{\text{F}} = 9 > Z_{\text{H}} = 1$. Além disso, o acordo com os dados experimentais de Makochekanwa *et al.* [82] para o 1,4-Difluorbenzeno é excelente.

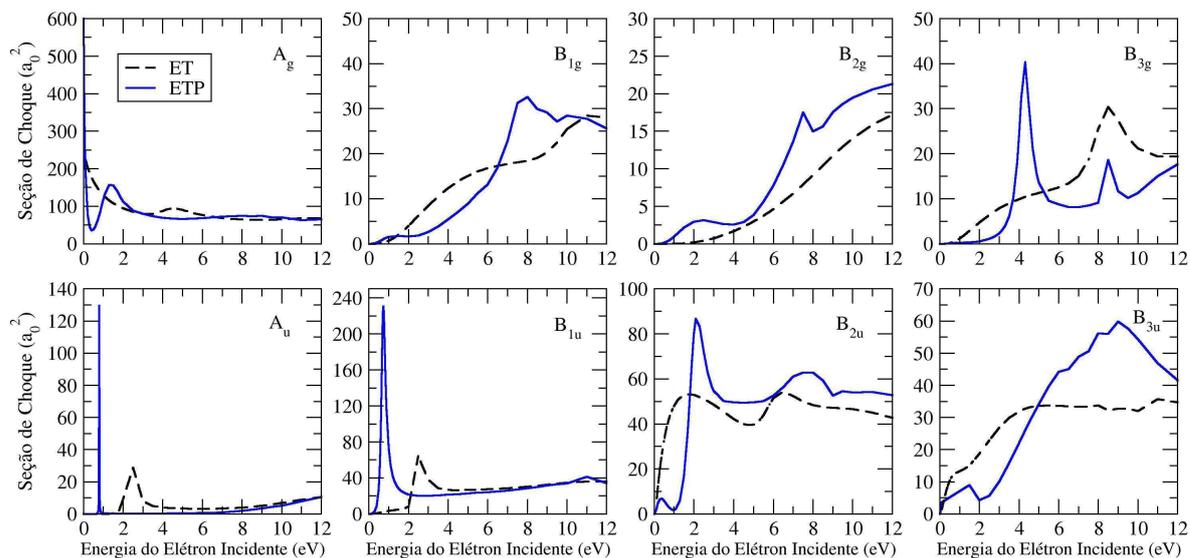
Na figura (3.12b), também há a comparação entre os resultados de Barbosa *et al.* [78] com os resultados do presente trabalho. Barbosa *et al.* realizaram cálculos de espalhamento para a molécula de clorobenzeno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$), fruto da halogenação simples do benzeno. Note que, como esperado, a curva do 1,4-Diclorobenzeno está acima da curva do clorobenzeno, exceto para baixas energias, onde o momento de dipolo tem influência na seção de choque. O clorobenzeno apresenta momento de dipolo permanente, em contraste ao 1,4-Diclorobenzeno, e por esta razão, é a sua seção de choque tem magnitude maior a baixas energias.

As estruturas pronunciadas nas figuras (3.12b) e (3.12a) indicam a presença de estados ressonantes, os quais são mais claramente observados ao analisar a seção de choque integral de decomposição por

simetria, onde são apresentadas oito seções de choque integrais (uma para cada simetria, ou representação irreduzível, do grupo pontual da molécula) para cada uma das moléculas.



(a) Decomposição por simetria da seção de choque integral do 1,4-C₆H₄F₂. As ressonâncias estão nas simetrias $B_{1u}(\pi_1^*)$ por volta de 2,30 eV na aproximação ET e 0,93 na aproximação ETP; $A_u(\pi_2^*)$, por volta de 3,50 eV na aproximação ET e 1,75 na aproximação ETP; $B_{3g}(\pi_3^*)$, por volta de 9,10 eV na aproximação ET e 4,70 na aproximação ETP; $A_g(\sigma_1^*)$, por volta de 8,00 eV na aproximação ET e 2,50 na aproximação ETP e $B_{2u}(\sigma_2^*)$, por volta de 14,6 eV na aproximação ET e 9,50 na aproximação ETP,.



(b) Decomposição por simetria da seção de choque integral do 1,4-C₆H₄Cl₂. As ressonâncias estão nas simetrias $A_u(\pi_1^*)$, por volta de 2,61 eV na aproximação ET e 0,72 na aproximação ETP; $B_{1u}(\pi_2^*)$, por volta de 2,53 eV na aproximação ET e 0,80 na aproximação ETP; $B_{3g}(\pi_3^*)$, por volta de 8,58 eV na aproximação ET e 4,48 na aproximação ETP; $B_{2u}(\sigma_1^*)$, por volta de 4,50 eV na aproximação ET e 1,50 na aproximação ETP e $A_g(\sigma_2^*)$, por volta de 6,50 eV na aproximação ET e 2,15 na aproximação ETP.

Figura 3.14: Decomposição por simetria da seção de choque integral para a colisão de elétrons por (a) 1,4-Difluorbenzeno (1,4-C₆H₄F₂); e (b) 1,4-Diclorobenzeno (1,4-C₆H₄Cl₂). Linha preta segmentada é a aproximação Estático-Troca e a linha cheia azul é a aproximação Estático-Troca mais Polarização.

No espectro das figuras (3.14a) e (3.14b), as estruturas ressonantes são bem representadas.. Os comportamentos das estruturas ressonantes do tipo π^* são estreitas (A_u , B_{1u} e B_{3g}); e σ^* é larga (A_g e B_{2u}).

Nos cálculos de espalhamento foi permitido o acoplamento tripleto na construção do espaço de con-

figurações, pois como reportado por Nenner e Schulz [159], a ressonância oriunda da representação irreduzível B_{3g} é de caráter misto de ressonância de forma e de caroço excitado, uma vez que há a presença de estados tripleto de baixa energia. Um cálculo de interação de configurações com excitações simples e duplas⁴ para os estados ressonantes mostra este fato, pois é observado que as ressonâncias oriundas das representações irreduzíveis A_u e B_{1u} são ressonâncias de forma puras, enquanto que a ressonância oriunda de B_{3g} é de caráter misto.

As estruturas que aparecem em altas energias são pseudo-ressonâncias. Estas surgem pois no espalhamento elástico, tratamos como fechados canais que deveriam estar abertos. As estruturas nas representações irreduzíveis onde não há ressonâncias são todas a sobreposição de muitos fenômenos, tais como ressonâncias σ^* C-H, σ^* C-C, *background*, e compõe o espalhamento de fundo na composição da seção de choque integral.

A halogenação tem efeitos sobre as ressonâncias do benzeno. Conforme Jordan e Burrow [158], a substituição do hidrogênio do benzeno por fluor desestabiliza os orbitais π^* duplamente degenerados do benzeno, pois a energia da ressonância aumenta; Enquanto que a substituição por cloro estabiliza tais orbitais. Isto é claramente notado ao analisarmos as ressonâncias do benzeno e dos dois halobenzenos por este trabalho abordados. A primeira ressonância π^* do benzeno está em 1.09 eV [74, 75], e é esta que dá origem às duas primeiras ressonâncias dos para-dihalobenzenos. Para o caso do 1,4-Difluorbenzeno, a remoção da dupla degenerescência do espectro do benzeno⁵ pelo efeito de halogenação é notada pelo aparecimento de dois estados ressonantes nas representações irreduzíveis A_u e B_{1u} . Tais ressonâncias encontram-se em 0,93 e 2,00 eV, respectivamente. Note que uma delas tem energia maior do que a do benzeno, portanto ocorre uma desestabilização. Para o caso do 1,4-Diclorobenzeno, a remoção da dupla degenerescência do espectro do benzeno pelo efeito de halogenação também é notada pelo aparecimento de dois estados ressonantes quase degenerados nas representações irreduzíveis A_u e B_{1u} . Tais ressonâncias encontram-se em 0,72 e 0,80 eV, respectivamente. Note que as duas apresentam energia mais baixa do que a do benzeno, portanto ocorre uma estabilização. Também é possível ver estes fatos na figura (3.13), onde a estrutura pronunciada está deslocada para a direita, no caso do 1,4-Difluorbenzeno, evidenciando a desestabilização, e para a esquerda no caso do 1,4-Diclorobenzeno, mostrando a estabilização.

Há também o aparecimento de dois estados ressonantes do tipo σ^* devido ao efeito de dupla halogenação. Tais estados são oriundos da ligação carbono-halogênio.

Um outro efeito, advindo do número atômico do halogênio em questão, é que as ressonâncias para sistemas com halogênios de maior número atômico encontram-se em energias mais baixas. A razão para isto é que a polarizabilidade dipolar depende diretamente do número atômico, e aumenta conforme o número atômico aumenta. Este resultado também é observado neste trabalho, pois todas as ressonâncias do 1,4-Diclorobenzeno encontram-se em energias mais baixas do que as do 1,4-Difluorbenzeno.

Todos os resultados estão listados nas tabelas (3.11) e (3.10), onde também estão os resultados das Leis de Escala (VAE). Os resultados são comparados com os dados experimentais de Giordan *et al.* [74], de Olthoff *et al.* [75] e de Burrow *et al.* [76], que através de Espectroscopia de Transmissão de Elétrons (ETS), apresentaram valores para as energias das ressonâncias para quatro para-dihalobenzenos, entre eles o 1,4-Difluorbenzeno e o 1,4-Diclorobenzeno. Eles apresentaram valores para três ressonâncias do tipo π^* , as quais foram classificadas pelos autores como sendo a primeira, segunda e terceira ressonâncias⁶, e apenas um valor para a ressonância σ^* do 1,4-Diclorobenzeno, assim como nos Halobenzenos resultantes de Halogenação simples. Isto ocorre porque a separação entre as ressonâncias σ^* deve ser da ordem de 0,5 eV ou menos, e não apresentaram resultados para as ressonâncias σ^* do 1,4-Difluorbenzeno, pois

⁴Do inglês, *CISD: Configuration Interaction with singles and doubles*.

⁵Em sistemas com bastante simetria, é esperado que surgem degenerescências nos respectivos espectros. Ao mesmo passo que possíveis quebras de tais simetrias podem remover tais degenerescências.

⁶Na referência [75], estas Ressonâncias estão representadas como π_4^* , π_5^* e π_6^* , entretanto, para facilitar a compreensão, neste trabalho, serão denominadas π_1^* , π_2^* e π_3^* .

o valor da energia das mesmas está fora da resolução do experimento, por ser de energia maior do que 6,00 eV [74–76].

Tabela 3.10: Ressonâncias do 1,4-Difluorbenzeno.

Ressonância	VAE (eV)	ET (eV)	ETP (eV)	Experimental (eV) [74,75]
π_1^*	0,56	2,30	0,93	0,65
π_2^*	1,12	3,50	1,75	1,38
π_3^*	4,88	9,10	4,70	4,54
σ_1^*	3,41	8,00	2,50	–
σ_2^*	4,47	14,6	9,50	–

Tabela 3.11: Ressonâncias do 1,4-Diclorobenzeno.

Ressonância	VAE (eV)	ET (eV)	ETP (eV)	Experimental (eV) [74,75]	Experimental (eV) [76]
π_1^*	0,56	2,61	0,72	0,3	0,28
π_2^*	0,58	2,53	0,80	$0,3 \pm 0,5$	$0,28 \pm 0,5$
π_3^*	4,34	8,58	4,48	4,1	4,04
σ_1^*	1,74	4,50	1,50	2,25	2,25
σ_2^*	2,77	6,50	2,15	$2,25 \pm 0,5$	$2,25 \pm 0,5$

Nota-se que todos os valores estimados por este cálculo, para ambas as moléculas, estão superestimados tanto dos experimentais de Giordan *et al.* [74], Olthoff *et al.* [75] e de Burrow *et al.* [76], quanto dos cálculos com lei de escala, mesmo na aproximação estático-troca mais polarização. No entanto, o acordo é bastante razoável.

Também foi feita uma estimativa das larguras Γ e dos tempos de vida τ de cada ressonância. Para isto, foi utilizado o melhor ajuste de uma curva *lorentziana*, que representa a função de Breit-Wigner, característica de ressonâncias. Os resultados estão nas tabelas (3.12) e (3.13).

Tabela 3.12: Larguras e tempos de vida das ressonâncias do 1,4-Difluorbenzeno.

Ressonância	Γ (eV)	τ (s)
π_1^*	$7,31 \times 10^{-2}$	$9,17 \times 10^{-15}$
π_2^*	0,20	$2,16 \times 10^{-15}$
π_3^*	0,48	$1,37 \times 10^{-15}$
σ_1^*	0,37	$1,76 \times 10^{-15}$
σ_2^*	1,20	$5,50 \times 10^{-16}$

Tabela 3.13: Larguras e tempos de vida das ressonâncias do 1,4-Diclorobenzeno.

Ressonância	Γ (eV)	τ (s)
π_1^*	$8,00 \times 10^{-2}$	$8,23 \times 10^{-15}$
π_2^*	0,13	$5,66 \times 10^{-15}$
π_3^*	0,35	$1,88 \times 10^{-15}$
σ_1^*	0,44	$1,50 \times 10^{-15}$
σ_2^*	0,25	$2,63 \times 10^{-15}$

Os orbitais desocupados relacionados às ressonâncias do 1,4-Difluorbenzeno estão representados na figuras (3.15) e os do 1,4-Diclorobenzeno estão representados na figuras (3.16).

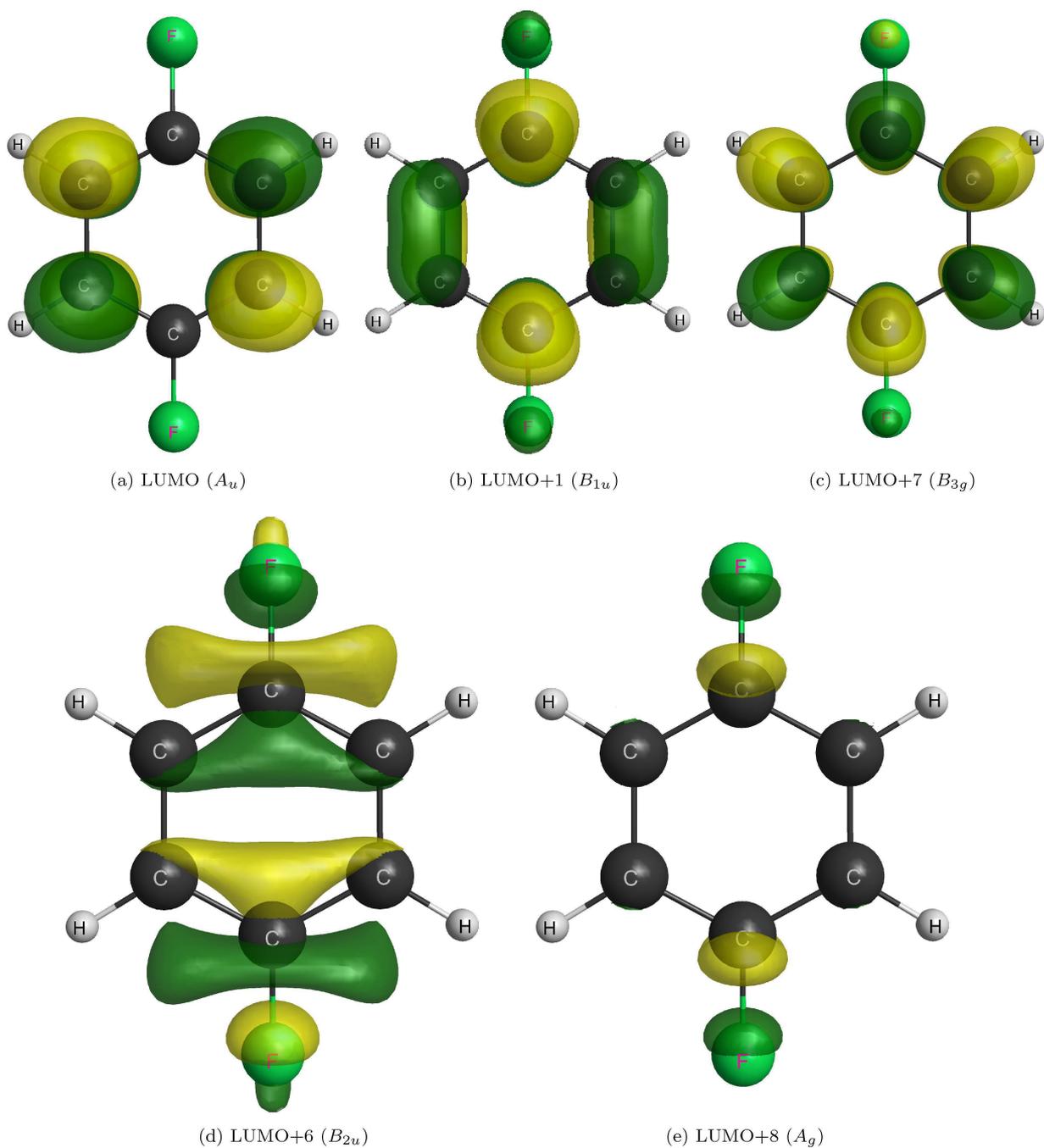


Figura 3.15: Representação gráfica do (a) LUMO (simetria A_u), responsável pela Ressonância π_1^* ; (b) LUMO+1 (simetria B_{1u}), responsável pela Ressonância π_2^* ; (c) LUMO+7 (simetria B_{3g}), responsável pela Ressonância π_3^* ; (d) LUMO+6 (simetria B_{2u}), responsável pela Ressonância σ_1^* ; e (e) LUMO+8 (simetria A_g), responsável pela Ressonância σ_2^* obtidos no cálculo Hartree-Fock, para o 1,4-Difluorbenzeno. As figuras são feitas com a interface gráfica MacMolPlt [93].

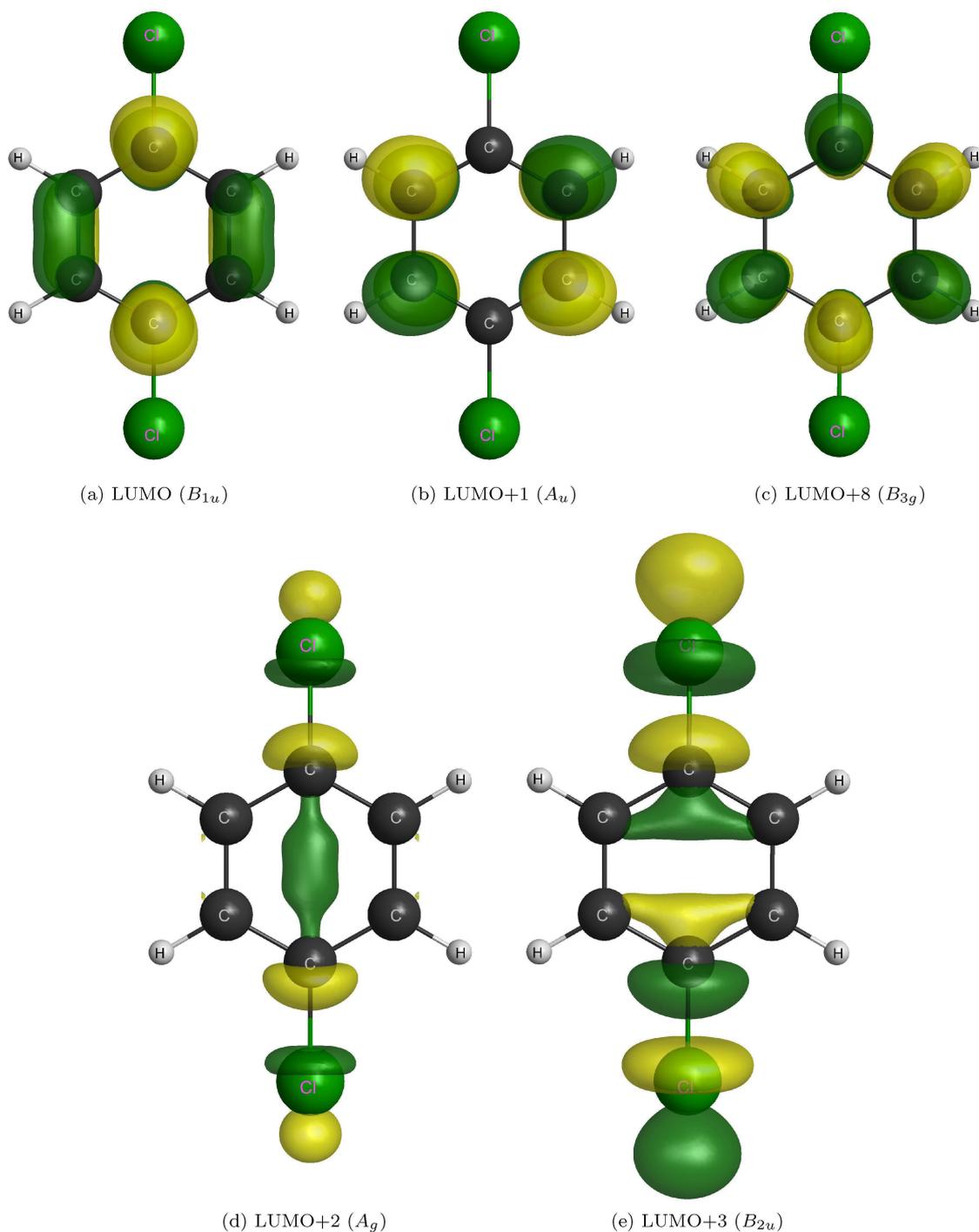


Figura 3.16: Representação gráfica do (a) LUMO (simetria B_{1u}), responsável pela Ressonância π_1^* ; (b) LUMO+1 (simetria A_u), responsável pela Ressonância π_2^* ; (c) LUMO+8 (simetria B_{3g}), responsável pela Ressonância π_3^* ; (d) LUMO+2 (simetria A_g), responsável pela Ressonância σ_1^* ; e (e) LUMO+3 (simetria B_{2u}), responsável pela Ressonância σ_2^* , obtidos no cálculo Hartree-Fock, para o 1,4-Diclorobenzeno. As figuras são feitas com a interface gráfica MacMolPlt [93].

Como as moléculas de 1,4-Difluorbenzeno e 1,4-Diclorobenzeno são derivadas do Benzeno, os orbitais do tipo π^* devem ser semelhantes em forma, sendo diferentes apenas nos autovalores de energia e na degenerescência, que é eliminada após o efeito de halogenação. Nas figuras a seguir, encontram-se estes respectivos orbitais, sendo que para a obtenção dos orbitais do Benzeno, foi utilizada a mesma configuração (mesma base, com a mesma teoria de perturbação) descrita na seção 2.5 do capítulo 2.

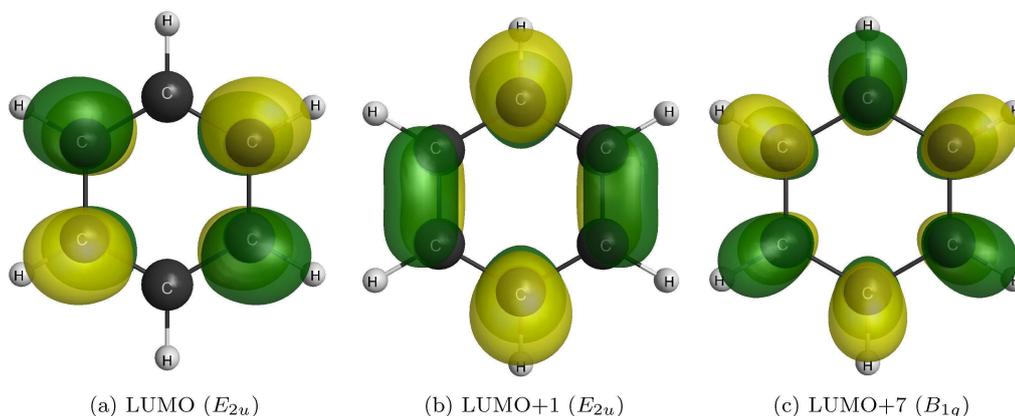


Figura 3.17: Representação gráfica do (a) LUMO (simetria E_{2u} , autovalor 4,00 eV, degenerado), responsável pela Ressonância π_1^* ; (b) LUMO+1 (simetria E_{2u} , autovalor 4,00 eV, degenerado), responsável pela Ressonância π_2^* ; (c) LUMO+8 (simetria B_{1g} , autovalor 9,96 eV), responsável pela Ressonância π_3^* obtidos no cálculo Hartree-Fock, para o Benzeno. As figuras são feitas com a interface gráfica *MacMolPlt* [93].

As formas dos orbitais são as mesmas, entretanto, o ordenamento e a simetria mudam, devido aos Grupos Pontuais serem diferentes (benzeno pertence D_{6h} , enquanto as outras duas pertencem D_{2h}). Entretanto, vê-se claramente a quebra da dupla degenerescência do Benzeno após o efeito de halogenação. Este resultado era esperado.

Pode-se analisar, também, o efeito da dominância do número quântico ℓ nas seções de choque diferenciais (SCDs), onde a assinatura das mesmas são o surgimento de máximos e mínimos locais no gráfico da seção de choque diferencial, conforme mostram as figuras (3.18) e (3.19).

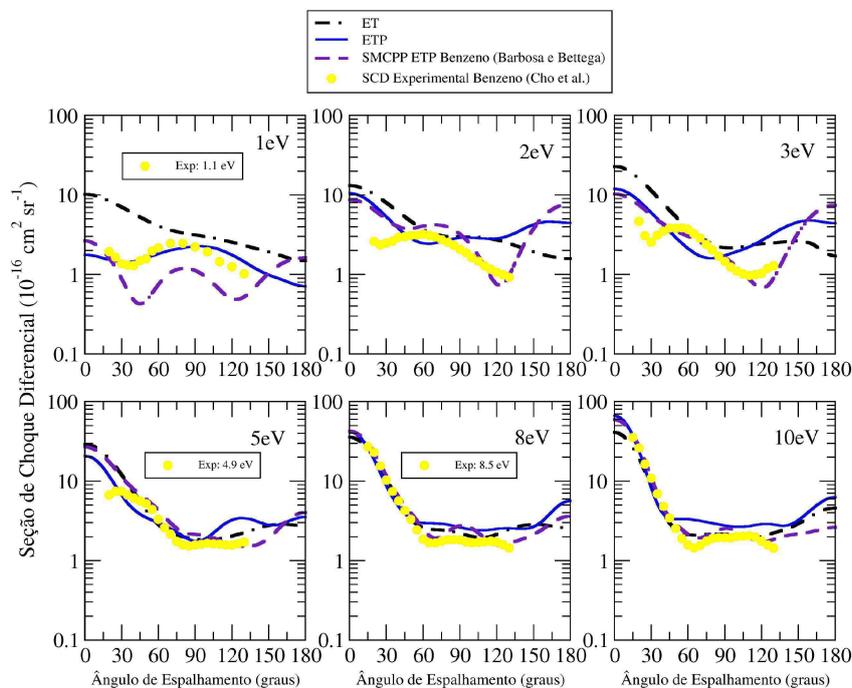


Figura 3.18: Seção de choque diferencial para a colisão de elétrons por 1,4-Difluorbenzeno ($1,4\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}_2$). Linha preta segmentada é a aproximação Estático-Troca e a linha cheia azul é a aproximação Estático-Troca mais Polarização. Linha segmentada em índigo é o cálculo de Barbosa e Bettega [77] para o benzeno e os círculos amarelos são os resultados experimentais de Cho *et al.* [80] para o benzeno. O ângulo aqui citado é o ângulo de espalhamento.

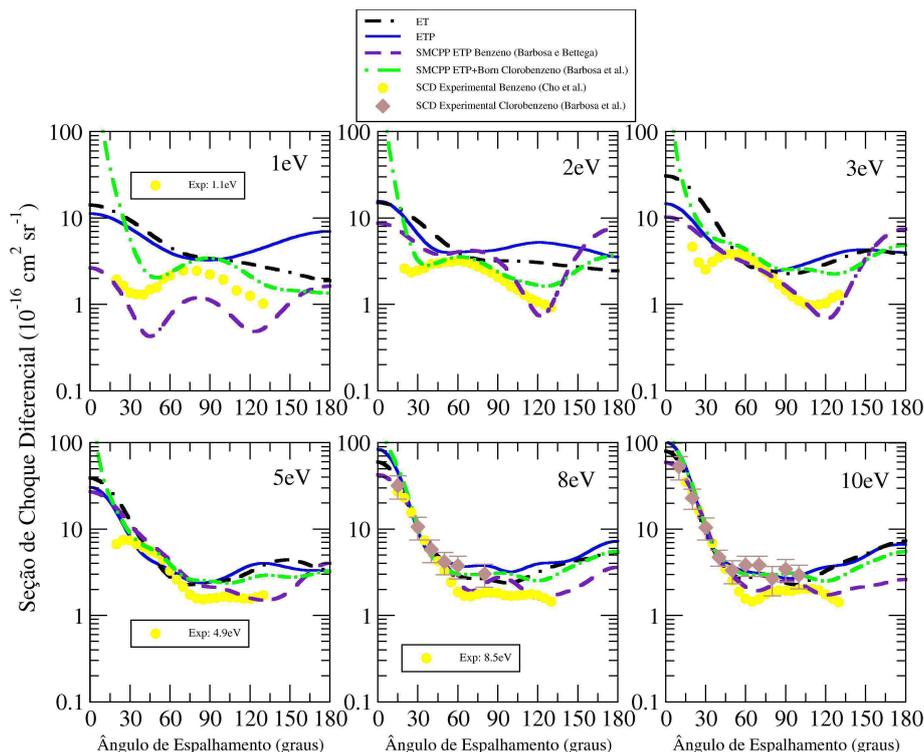


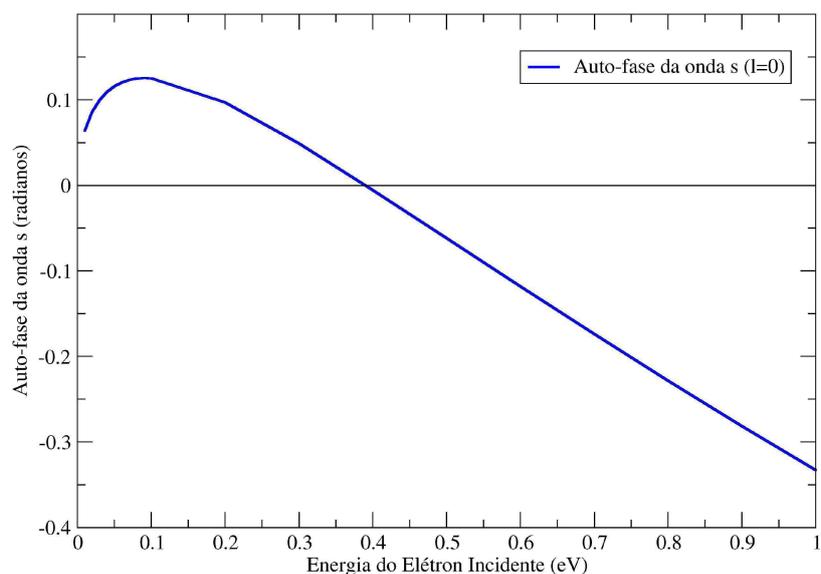
Figura 3.19: Seção de choque diferencial para a colisão de elétrons por 1,4-Diclorobenzeno ($1,4\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$). Linha preta segmentada é a aproximação Estático-Troca e a linha cheia azul é a aproximação Estático-Troca mais Polarização. Linha segmentada em índigo é o cálculo de Barbosa e Bettiga [77] para o benzeno, linha verde segmentada é o resultado de Barbosa *et al.* [78] para o clorobenzeno, os círculos amarelos são os resultados experimentais de Cho *et al.* [80] para o benzeno e os losangos em marrom são os resultados experimentais de Barbosa *et al.* [78] para o clorobenzeno. O ângulo aqui citado é o ângulo de espalhamento.

O comportamento das seções de choque são similares, mas não iguais por completo. A substituição do hidrogênio por um átomo halogênio também resulta no aumento da magnitude da seção de choque diferencial. Percebe-se que para energias mais altas, as seções de choque diferenciais tendem a convergir.

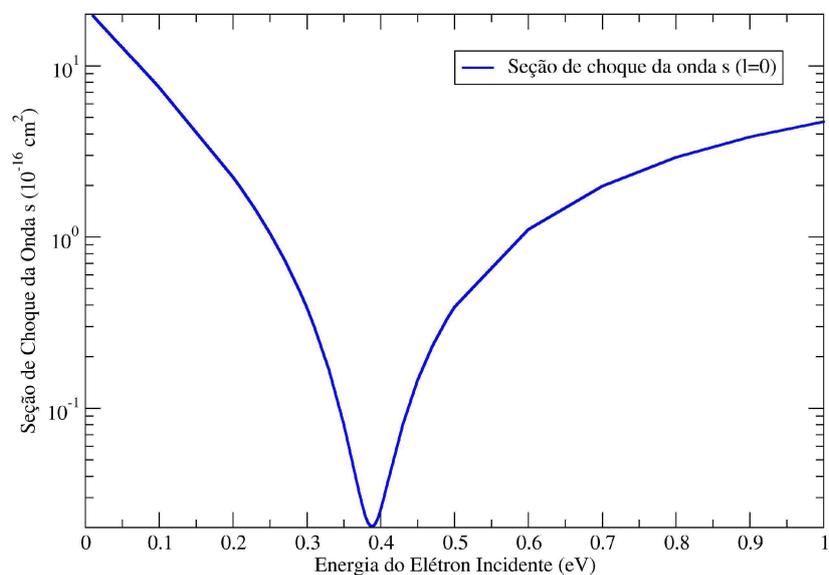
Para o 1,4-Diclorobenzeno, também há a comparação com o clorobenzeno, onde percebe-se que a seção de choque diferencial tem magnitude maior, exceto para baixos ângulos, onde os efeitos do momento de dipolo causam aumento na seção de choque diferencial do clorobenzeno.

Note que, para as energias de 1, 2 e 3 eV, há dois mínimos, indicando que a onda do tipo d (relacionada ao Harmônico-Esférico $Y_2^0(\theta, \phi)$) é dominante no espalhamento à estas energias, e já para as energias de 5, 8 e 10 eV, há três mínimos, indicando a dominância da onda f (relacionada ao Harmônico-Esférico $Y_3^0(\theta, \phi)$) no espalhamento.

Com o molécula de 1,4-Difluorbenzeno não possui momento de dipolo, um outro fenômeno interessante que foi observado é o mínimo de Ramsauer-Townsend. Este aparece ao analisarmos a seção de choque da onda s ($\ell = 0$) e também da sua auto-fase, para baixas energias, conforme mostrado na figura (3.20):



(a) Auto fase da onda s para o 1,4- $C_6H_4F_2$



(b) Seção de Choque Integral da onda s para o 1,4- $C_6H_4F_2$

Figura 3.20: (a) Auto-fase da onda s ($\ell = 0$) para a colisão de elétrons por 1,4-Difluorbenzeno (1,4- $C_6H_4F_2$); e (b) Seção de choque integral (SCI) da onda s para a colisão de elétrons por 1,4-Difluorbenzeno (1,4- $C_6H_4F_2$). Linha cheia azul é a aproximação Estático-Troca mais Polarização.

Note que, quando a fase passa por zero radiano, aproximadamente na energia de 0,40 eV, a seção de choque da onda s tende a zero. Este evento caracteriza o mínimo de Ramsauer-Townsend no 1,4-Difluorbenzeno.

Para o 1,4-Diclorobenzeno, a presença do mínimo de Ramsauer-Townsend também foi investigada,

mas não foi observada.

Um outro fenômeno que pode se fazer presente nos halobenzenos são os estados virtuais. Observe que, nas figuras (3.14a) e (3.14b), a magnitude da seção de choque para a representação irredutível totalmente simétrica (A_g) sofre um abrupto crescimento para $E < 0,1\text{eV}$, o que é um forte indicativo da presença de um estado virtual. Em posse destes dados, e utilizando as fórmulas da subseção 2.4.3, foi calculado o valor do comprimento de espalhamento, e a energia do estado, que estão listados na tabela (3.14):

Tabela 3.14: Estados Virtuais do 1,4-Difluorbenzeno e 1,4-Diclorobenzeno.

Molécula	$\alpha (a_0)$	Conclusão	$\alpha (a_0)$ experimental [83]
1,4-Difluorbenzeno (1,4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2$)	-2,79	Estado Virtual Fraco	$-8,0 \pm 0,5$
1,4-Diclorobenzeno (1,4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$)	-7,31	Estado Virtual Fraco	-

Para ambas as moléculas, o resultado obtido foi de comprimento de espalhamento negativo, evidenciando a presença de estado virtual, explicando assim, o abrupto aumento de magnitude para a seção de choque na representação irredutível A_g . Para o 1,4-Difluorbenzeno, o resultado obtido é comparado com o de Jones *et al.* [83], onde nota-se que o acordo é razoável, já que o comprimento de espalhamento resultou em um número negativo. Como a magnitude do comprimento de espalhamento, para ambos os halobenzenos, é pequena, pode-se afirmar apenas que estes sistemas moleculares apresentam o chamado estado virtual fraco. Tais conclusões estão listadas na tabela (??)

Capítulo 4

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foi realizado o estudo do espectro das ressonâncias de forma de alquinos (1-Butino e 2-Butino) e halobenzenos (1,4-Difluorbenzeno e 1,4-Diclorobenzeno), através de cálculos de espalhamento de elétrons por estas moléculas, empregando o método multicanal de Schwinger [52, 84, 85, 87], implementado com pseudo-potenciais de BHS [88, 90]. O alvo molecular foi descrito utilizando o método Hartree-Fock restrito com o auxílio do pacote GAMESS [91, 92] e da interface gráfica MacMolPlt [93]. Em primeiro lugar, para cada uma das moléculas, utilizando a base 6-31G(1d) e empregando Teoria de Perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem, determinou-se a geometria de equilíbrio e a partir desta geometria, foram efetuados os cálculos de espalhamento para que com estes, fosse possível determinar as quantidades de interesse. Previamente, uma estimativa das posições em energia das ressonâncias, utilizando leis de escala retiradas das referências [95], [96] e [97] e cálculos de estrutura eletrônica, foi realizada.

Em posse dos cálculos de espalhamento, foram obtidos as seções de choque de interesse. Para as moléculas de 1-Butino e 2-Butino, ao analisar os gráficos de seção de choque integral em (3.2a) e (3.2b), nota-se a presença de estruturas ressonantes, que são posteriormente analisados também nas decomposições por simetria das moléculas, que estão nas figuras (3.3) e (3.4), sendo que a decomposição por simetria do 2-Butino foi feita no grupo pontual C_{2v} , uma vez que a molécula pertence ao grupo D_{3h} , o qual é degenerado. A análise destas seções de choque possibilitou a identificação de estruturas ressonantes, listadas nas tabelas 3.3 e 3.4, e também notou-se a quebra da dupla degenerescência da molécula de 2-Butino ao mudar a posição da ligação tripla. As seções de choque diferenciais em (3.8a) e (3.8b) também evidenciaram a presença de estruturas ressonantes, uma vez que foi detectado o padrão oscilatório das ondas p , d e f no espalhamento, através da análise da decomposição em ondas parciais. Além disso, o cálculo para o 1-Butino só está completo quando é adicionada à aproximação estático-troca mais polarização a clausura de Born. O 2-Butino apresenta mínimo de Ramsauer-Townsend, como mostrado na figura (3.10). Os orbitais responsáveis pelas ressonâncias estão nas figuras (3.6) e (3.7). As seções de choque integral foram comparadas com os resultados de Szmytkowki *et al.* [59, 60] e Lopes *et al.* [61], e as seções de choque diferenciais foram comparadas com os resultados experimentais obtidos em colaboração com o professor Doutor Murtadha Abdurrassul Khakoo, da *California State University Fullerton*. Nossos resultados apresentam bom acordo com os resultados experimentais e teóricos comparados.

Para os halobenzenos, ao analisar os gráficos da seção de choque integral, em (3.12a) e (3.12b), nota-se a presença de estruturas ressonantes, identificadas pelos máximos locais em tais gráficos. O espectro então determina-se através da decomposição por simetria da seção de choque integral, nas figuras (3.14a) e (3.14b), que mostra a seção de choque integral para cada uma das oito representações irredutíveis do grupo pontual ao qual pertencem as moléculas. As seções de choque diferenciais apresentadas em (3.18) e (3.19) evidenciam a presença de estruturas ressonantes por volta das energias respectivamente relacionadas à elas. Os resultados deste trabalho confirmam o esperado: Cinco ressonâncias de forma em

cada halobenzeno, sendo duas do tipo σ^* nas ligações carbono–halogênio, e três do tipo π^* nos grupos C–H do anel benzênico devido às ligações duplas, todas em energias diferentes, já que o efeito de halogenação remove a dupla degenerescência do benzeno, e foram comparados com os resultados experimentais de Giordan *et al.* [74], Olthoff *et al.* [75] e de Burrow *et al.* [76], apresentando bom acordo. Além disso, o 1,4-Difluorbenzeno apresenta mínimo de Ramsauer-Townsend, que está apresentados nas figuras (3.20), e os dois halobenzenos apresentam estado virtual que estão apresentados na tabela (3.14). Os orbitais responsáveis pelas ressonâncias estão nas figuras (3.15) e (3.16).

Estes resultados permitem boas análise do espectro de ressonâncias e forma das moléculas de 1-Butino, 2-Butino, 1,4-Difluorbenzeno e 1,4-Diclorobenzeno, importante e relevante para o estudo e compreensão dos sistemas moleculares. Nossos resultados foram comparados com o que havia de disponível na literatura e, no geral, o acordo é bastante satisfatório. Na continuidade deste trabalho, um estudo importante que pode-se realizar é o do efeito do acoplamento multicanal no espalhamento de elétrons por estes sistemas, descrevendo os processos elásticos e inelásticos do problema de espalhamento envolvendo estas moléculas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PIZA, Antônio Fernando Ribeiro de Toledo. **Mecânica Quântica**. 1. ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo (EdUSP), 2003.
- [2] COHEN-TANNOUDJI, Claude; DIU, Bernard; LALOË, Franck. **Quantum Mechanics, Volume I**. 1. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 1977.
- [3] COHEN-TANNOUDJI, Claude; DIU, Bernard; LALOË, Franck. **Quantum Mechanics, Volume II**. 1. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 1977.
- [4] SAKURAI, Jun John; NAPOLITANO, Jim. **Mecânica Quântica Moderna**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2013.
- [5] SCHWABL, Franz. **Quantum Mechanics**. 4. ed. New York: Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [6] SHANKAR, Ramamurti. **Principles of Quantum Mechanics**. 2. ed. New York: Plenum Press, 2011.
- [7] MERZBACHER, Eugen. **Quantum Mechanics**. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, 1998.
- [8] MESSIAH, Albert. **Quantum Mechanics: Two Volumes Bound As One**. 1. ed. New York: Dover Publications INC., 2017.
- [9] BOHM, Arno. **Quantum Mechanics: Foundations and Applications**. 3. ed. New York: Springer Berlin Heidelberg, 1993.
- [10] DAVYDOV, Alexandr Sergeyevitch. **Quantum Mechanics**. 1. ed. Peaks Island, Maine: NEO Press, 1967.
- [11] SZABO, Attila; OSTLUND, Neil S.. **Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory**. 3. ed. Mineola, New York: Dover Publication, 1996.
- [12] LEVINE, Ira N.. **Quantum Chemistry**. 5. ed. Upple Saddle River, New Jersey: Prentice Hall, 1970.
- [13] TRSIC, Milan. PINTO, Melissa Fabíola Siqueira. **Química Quântica: Fundamentos e Aplicações**. 1. ed. Barueri, São Paulo: Manole, 2009.
- [14] CHEN, Francis F. **Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion**. 3. ed. New York: Springer Berlin Heidelberg, 2016.
- [15] HUO, W. M.; KIM, Y. K.. **Electron collision cross-section data for plasma modeling**. *IEEE Transactions on Plasma Science*, **27(5)**: 1225–1240, (1999).

- [16] CHEN, Francis F. **Industrial applications of low-temperature plasma physics.** *Physics of Plasmas*, **2(6)**: 2164–2175, (1995).
- [17] ADAMOVIČH, I. V.; CHOI, I.; JIANG, N.; KIM, J-H; KESHAV, S.; LEMPert, W. R.; MINTU-SOV, E.; NISHIARA, M.; SAMIMY, M.; UDDI, M.. **Plasma assisted ignition and high-speed flow control: non-thermal and thermal effects.** *Plasma Sources Science and Technology*, **18(3)**: 034018 (2009).
- [18] SINGLETON, D. R.; KUTHI, A.; SANDERS, J. M.; GUNDERSEN, M. A.; SIMONE, A.; PENDLETON, S. J.. **Low energy compact power modulators for transient plasma ignition.** *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, **18(4)**: 1084-1090 (2011).
- [19] SEVIK, J.; WALLNER, T.; PAMMINGER, M.; SCARCELLI, R.; SINGLETON, D.; SANDERS, J.. **Extending Lean and Exhaust Gas Recirculation-Dilute Operating Limits of a Modern Gasoline Direct-Injection Engine Using a Low-Energy Transient Plasma Ignition System.** *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, **138(11)**: 112807 (2016).
- [20] JONHSON III, W. N.; HARNDEN JR, F. R.; HAYMES, R. C.. **The spectrum of low-energy gamma radiation from the galactic-center region.** *The Astrophysical Journal*, **172**: L1, (1972).
- [21] WALSH, C.; LOOMIS, R. A.; ÖLBERG, K. I.; KAMA, M.; VAN'T HOFF, M. L. R.; MILLAR, T. J.; AIKAWA, Y.; HERBST, E.; WEAVER, S. L. W.; NOMURA, H.. **First detection of gas-phase methanol in a protoplanetary disk.** *The Astrophysical Journal Letters*, **823(1)**: L10, (2016).
- [22] MCGUIRE, B. L.; CARROLL, P. B.; LOOMIS, R. A.; FINNERAN, I. A.; JEWELL, P. R.; REMIJAN, A. J.; BLAKE, G. A.. **Discovery of the interstellar chiral molecule propyleneoxide (CH₃CHCH₂O).** *Science*, **352(6292)**: 1449–1452, (2016).
- [23] HABBING, R. J.; McDONALD, G. H.. **Methyl cyanide in Orion-KL.** *Astronomy and Astrophysics*, **252**: 705–711, (1991).
- [24] MEHRINGER, D. M.; PEARSON, J. C.; KEENE, J.; PHILLIPS, T. G.. **Detection of vibrationally excited ethyl cyanide in the interstellar medium.** *The Astrophysical Journal*, **608(1)**: 303–313, (2004).
- [25] CAMPBELL, L.; BRUNGER, M. J.. **Modelling of plasma processes in cometary and planetary atmospheres.** *Plasma Sources Science and Technology*, **22(1)**: 013002, (2013).
- [26] JOHNSON, P. V.; MALONE, C. P.; KHAKOO, M. A.; McCONKEY, J. W.; KANIK, I.. **Electron collisions with constituents of planetary atmospheres.** *Journal of Physics: Conference Series*, **88(1)**: 012069, (2007).
- [27] CLARIDGE, R. F. C.; WILLARD, J. E.. **Production of Trapped Radicals from Alkyl Halides in Organic Glasses by Dissociative Electron Attachment and by Photodissociation.** *Journal of the American Chemical Society*, **87(22)**: 4992-4997, (1965).
- [28] CHRISTOPHOROU, L. G.; COMPTON, R. N.; HURST, G. S.; REINHARDT, P. W.. **Dissociative Electron Capture by Benzene Derivatives.** *The Journal of Chemical Physics*, **45(2)**: 536, (1966).
- [29] CHRISTOPHOROU, L. G.; STOCKDALE, J. A. D.. **Dissociative Electron Attachment to Molecules.** *The Journal of Chemical Physics*, **48(5)**: 1956, (1968).

- [30] CHRISTOPHOROU, L. G.; COMPTON, R. N.; DICKSON, H. W.. **Dissociative Electron Attachment to Hydrogen Halides and their Deuterated Analogs.** *The Journal of Chemical Physics*, **48(5)**: 1949, (1968).
- [31] HOLROYD, R. A.; GLASS, J. W.. **Radicals Formed by Electron Transfer to Pyrimidine Derivatives.** *International Journal of Radiation Biology and Related Studies in Physics, Chemistry and Medicine*, **14(5)**: 445-452, (1968).
- [32] ZIMBRICK, J. D.; WARD, J. F.; MYERS, L. S.. **Studies on the Chemical Basis of Cellular Radiosensitization by 5-bromouracil Substitution in DNA I. Pulse- and Steady-state Radiolysis of 5-bromouracil and Thymine.** *International Journal of Radiation Biology and Related Studies in Physics, Chemistry and Medicine*, **16(6)**: 505-523, (1969).
- [33] WENTWORTH, W. E.; GEORGE, R. KEITH, H.. **Dissociative Thermal Electron Attachment to Some Aliphatic Chloro, Bromo, Iodo Compounds.** *The Journal of Chemical Physics*, **51(5)**: 1791, (1969).
- [34] BOUDAÏFFA, B.; CLOUTIER, P.; HUNTING, D.; HUELS, M. A.; SANCHE, L.. **Resonant formation of DNA strand breaks by low-energy (3 to 20 eV) electrons.** *Science*, **287(5458)**: 1658-1660, (2000).
- [35] BEESTRA, Sasja; THOMAS, Philip; SALISBURY, Carolyn; TURNER, Julie; FENECH, Michael. **Folic acid deficiency increases chromosomal instability, chromosome 21 aneuploidy and sensitivity to radiation-induced micronuclei.** *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, **578(1-2)**: 317-326, (2005).
- [36] DEPINHO, Ronald A.. **The age of cancer.** *Nature*, **408**: 248-254, (2000).
- [37] DAFRE, Alcir Luiz; MARIS, Angelica Francesca. **Efeitos biológicos da radiação.** 1. ed. Florianópolis, BIOLOGIA/UFSC, 2013.
- [38] AFLATOONI, Kayvan; SCHEER, Adam M.; BURROW, P. D.. **Total dissociative electron attachment cross sections for molecular constituents of DNA.** *The Journal of Chemical Physics*. **125(5)**: 054301 (2006).
- [39] MOŹEIKO, Paweł.; SANCHE, Léon.. **Cross section calculations for electron scattering from DNA and RNA basis.** *Radiation and Environmental Biophysics*. **42(3)**: 201–211 (2003).
- [40] TAN, Z.; XIA, Y.; LIU, X.; ZHAO, M.; JI, Y.; Li, F.; HUANG, B.. **Cross sections of electron inelastic interactions in DNA.** *Radiation and Environmental Biophysics*. **43(3)**: 173–182 (2004).
- [41] TONZANI, S; GREENE, C. H.. **Low-energy electron scattering from DNA and RNA basis: Shape resonances and radiation damage.** *The Journal of Chemical Physics*. **124(5)**: 054312 (2006).
- [42] SANCHE, León. **Low energy electron-driven damage in biomolecules.** *The European Physical Journal D*. **35**: 367–390 (2005).
- [43] GORFINKIEL, Jimena D.; PTASINSKA, Sylwia. **Electron scattering from molecules and molecular aggregates of biological relevance.** *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*. **50**: 182001, (2017).
- [44] IONOKUTI, M.. **Atomic and molecular data for radiotherapy and radiation research: final report of a co-ordinated research programme.** volume 799. IAEA, 1995.

- [45] LA VERNE, J. A.; PIMBLOTT, S. M.. **Electron energy-loss distributions in solid, dry DNA.** *Radiation Research.* **141(2)**: 208–215 (1995).
- [46] PAN, X.; CLOUTIER, P.; HUNTING, D.; SANCHE, L.. **Dissociative electron attachment to DNA.** *Physical Review Letters.* **90(20)**: 208102 (2003).
- [47] HUELS, M. A.; BOUDAÏFFA, B.; CLOUTIER, P.; SANCHE, L.. **Single, double, and multiple double strand breaks induced in dna by 3 – 100 eV electrons.** *Journal of the American Chemical Society.* **125(15)**: 4467–4477 (2003).
- [48] MARTIN, F.; BURROW, P. D.; CAI, Z.; CLOUTIER, P.; HUNTING, D.; SANCHE, L.. **DNA strand breaks induced by 0–4 eV electrons: The role of shape resonances.** *Physical Review Letters.* **93(6)**: 068101 (2004).
- [49] BETTEGA, M. H. F.; RIDENTI, M. A.; FILHO, J. A.; BRUNGER, M. J.; DA COSTA, R. F.; VARELLA, M. T. do N.; LIMA, M. A. P.. **Electron scattering by biomass molecular fragments: Useful data for plasma applications?.** *The European Physical Journal D.* **70(8)**: 161 (2016).
- [50] ZHENG, Yi.; SANCHE, Léon.. **Effective and absolute cross sections for low-energy (1-30 eV) electron interactions with condensed biomolecules.** *Applied Physics Reviews.* **5**, 021302: (2018).
- [51] SCHULZ, G. J.. **Resonances in electron impact on diatomic molecules.** *Reviews of Modern Physics.* **45(3)**: 423–486, (1973).
- [52] VARELLA, Márcio Teixeira do Nascimento. **O Método Multicanal de Schwinger Aplicado ao Espalhamento de Elétrons I: Aspectos Formais.** *Physicae.* **1(1)**: 45–53, (2000).
- [53] ANUSIEWICZ, I.; SOBCZYK, M.; BERDYS-KOCHANSKA, J.; SKURSKI, P.; SIMONS, J.. **A theoretical model for indirect dissociative electron attachment.** *Journal of Physical Chemistry A,* **109(3)**: 484–492, (2005).
- [54] SIMONS, J.. **How do low-energy (0.1–2 eV) electrons cause DNA-strand breaks?.** *Accounts of Chemical Research,* **39(10)**: 772–779, (2006).
- [55] HOTOP, H.. **Dynamics of low energy electron collisions with molecules and clusters.** In L. G. Christophorou; J. K. Olthoff, editor, *Gaseous Dielectrics IX*, pages 3–14. Springer US, (2001).
- [56] RUSSELL, John Blair. **Química Geral, Volume II.** 2. ed. São Paulo: Pearson Universidades, 1994.
- [57] MIURA, T.; NAKAHASHI, J.; SASATSU, T.; MURAKAMI, M.. **Stereoselective Synthesis of anti-Isomers of γ -Boryl-Substituted Homoallylic Alcohols.** *Angewandte Chemie International Edition.* **58**: 1138–1142, (2019).
- [58] SHAPIRO, E. A.; DOLGII, I. E.; NEFEDOV, O. M.. **Reaction of alkyl diazoacetates with simpler gaseous acetylenes.** *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science.* **29**: 1493–1499, (1980).
- [59] SZMYTKOWSKI, C.; MOŹEJKO, P.; ZAWADZKI, M.; MACIAG, K.; PTASIŃSKA-DENGA, E.. **Electron-scattering cross sections for selected alkyne molecules: Measurements and calculations.** *Physical Review A.* **89**: 052702 (2014).
- [60] SZMYTKOWSKI, C.; KWITNEWSKI, S.. **Electron scattering from C_4H_6 and C_4F_6 molecules.** *Journal Of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics.* **36**: 2129–2138 (2003).

- [61] LOPES, A. R.; LIMA, M. A. P.; FERREIRA, L. G.; BETTEGA, M. H. F.. **Low-energy electron collisions with C₄H₆ isomers.** *Physical Review A*. **69**: 014702 (2004).
- [62] JOHNSON III, Russell D. (Ed.). **NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database.** NIST (National Institute of Standards and Technology). Disponível em: <<https://cccbdb.nist.gov/>>. Acesso em: 15 de Maio de 2020.
- [63] **National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Database.** Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>>. Acesso em: 28 de Abril de 2020.
- [64] STREETS, D. G.; CAESAR, G. P.. **Inductive mesomeric effects on the π orbitals of halobenzenes.** *Molecular Physics*. **26**: 1037 (1973).
- [65] RIEGER, D.; REISER, G.; MULLER-DETHLEFS, K.; SCHLAG, E. W.. **Zero kinetic energy photoelectron spectroscopy of p-difluorobenzene.** *Journal of Physical Chemistry*. **96**: 12, (1992).
- [66] YU, Ya-Ru; FAN, Xing; ZHAO, Yun-Peng; CAO, Jing-Pei; KANG, Shi-Gang; WEI, Xian-Yong. **Analysis of Soluble Organic Species of Huolinguole Lignite by Atmospheric Pressure Photoionization–Mass Spectrometry.** *Chinese Journal of Analytical Chemistry*. **45**: 1005-1011, (2017).
- [67] KOVÁCS, Szabolcs; BAYARMAGNAI, Bilguun; GOOSSEN, Lukas J.. **Preparation of Electrophilic Trifluoromethylthio Reagents from Nucleophilic Tetramethylammonium Trifluoromethylthiolate.** *Advanced Synthesis & Catalysis*. **359**: 250-254, (2017).
- [68] MARTÍN, M. E.; SÁNCHEZ, M. L.; CORCHADO, J. C.; MUÑOZ-LOSA, A.; GALVÁN, I. F.; DEL VALLE, F. J. O.; AGUILAR, M. A.. **Theoretical study of the role of solvent Stark effect in electron transitions.** *Theoretical Chemistry Accounts*. **128**: 783-793, (2011).
- [69] TAKAHASHI, O.; OISHI, S.; YONEYAMA, M.; OGATA, A.; KAMIMURA, H.. **Antiestrogenic effect of paradichlorobenzene in immature mice and rats.** *Archives of Toxicology*. **81**: 505-517, (2007).
- [70] YOSHIDA, T.; ANDOH, K.; KOSAKA, H.; KUMAGAI, S.; MATSUNAGA, I.; AKASAKA, S.; NAKAMURA, S.; ODA, H.; FUKUHARA, M.. **Inhalation toxicokinetics of p-dichlorobenzene and daily absorption and internal accumulation in chronic low-level exposure to humans.** *International Archives of Occupational and Environmental Health*. **76**: 306-315, (2002).
- [71] HSIAO, P.; LIN, Y.; SHIH, T.; CHIUNG, Y.. **Effects of occupational exposure to 1,4-dichlorobenzene on hematologic, kidney, and liver functions.** *International Archives of Occupational and Environmental Health*. **82**: 1077, (2009).
- [72] IAKUSHKINA, S. E.; KISLIAKOVA, N. V.. **Carbonylation of para-dichlorobenzene.** *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science volume*. **7**: 1085-1088, (1958).
- [73] SUN, Y.; CHMIELEWSKI, A. G.; BULKA, S.; ZIMEK, Z.. **Influence of Base Gas Mixture on Decomposition of 1,4-Dichlorobenzene in an Electron Beam Generated Plasma Reactor.** *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. **26**: 347-359, (2006).
- [74] GIORDAN, Judith C.; MOORE, John H.; TOSSELL, John A.. **Anion States of Paradisubstituted Benzenes: The 1,4-Dihalobenzenes.** *Journal of American Chemical Society*. **106(24)**: 7397-7399 (1984).

- [75] OLTHOFF, James K.; TOSSELL, John A.; MOORE, John H.. **Electron attachment by haloalkenes and halobenzenes.** *The Journal of Chemical Physics.* **83**: 5627 (1985).
- [76] BURROW, P. D.; MODELLI, A.; JORDAN, K. D.. **Temporary Anion States of the Chlorobenzenes.** *Chemical Physics Letters.* **132(4,5)**: 441-447 (1986).
- [77] BARBOSA, Alessandra de Souza; BETTEGA, Márcio Henrique Franco. **Shape resonances, virtual state, and Ramsauer-Townsend minimum in the lowenergy electron collisions with benzene.** *The Journal of Chemical Physics.* **146**: 154302 (2017).
- [78] BARBOSA, A. S.; VARELLA, M. T. do N.; SANCHEZ, S. d'A.; AMEIXA, J.; BLANCO, F.; GARCÍA, G.; LIMÃO-VIEIRA, P.; SILVA, F. F.; BETTEGA, M. H. F.. **Theoretical and experimental study on electron interactions with chlorobenzene: Shape resonances and differential cross sections.** *The Journal of Chemical Physics.* **145**: 084311 (2016).
- [79] COSTA, F.; ÁLVARES, L.; LOZANO, A. I.; BLANCO, F.; OLLER, J. C.; BARBOSA, A. S.; BETTEGA, M. H. F.; SILVA, F. F.; LIMÃO-VIEIRA, P.; WHITE, R. D.; BRUNGER, M. J.; GARCÍA, G.. **Experimental and theoretical analysis for total electron scattering cross sections of benzene.** *The Journal of Chemical Physics.* **151**: 084310 (2019).
- [80] CHO, H; GULLEY, R. J.; SUNOHARA, K.; KITAJIMA, M; UHLMANN, L. J; TANAKA, H; BUCKMAN, S. J.. **Elastic electron scattering from C₆H₆ and C₆F₆.** *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics.* **34**: 1019–138, (2001).
- [81] MAKOCHEKANWA, C.; SUEOKA, O.; KIMURA, M.. **A comparative study of electron and positron scattering from chlorobenzene (C₆H₅Cl) and chloropentafluorobenzene (C₆F₅Cl) molecules.** *The Journal of Chemical Physics.* **119**: 12257 (2003).
- [82] MAKOCHEKANWA, C.; SUEOKA, O.; KIMURA, M.. **Experimental investigation of electron and positron interactions with monosubstituted and disubstituted benzene derivatives: fluorobenzene, 1,3-difluorobenzene and 1,4-difluorobenzene molecules.** *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics.* **37**: 1841–1957 (2004).
- [83] JONES, N. C.; FIELD, D.; ZIESEL, J. P.; FIELD, T. A.. **Virtual state scattering with cold electrons: para-xylene and para-difluorobenzene.** *The Journal of Chemical Physics.* **122(7)**: 074301 (2005).
- [84] TAKATSUKA, Kazuo; MCKOY, Vincent.. **Extension of the Schwinger variational principle beyond the static-exchange approximation.** *Physical Review A.* **24**: 2473 (1981).
- [85] TAKATSUKA, Kazuo; MCKOY, Vincent.. **Theory of electronically inelastic scattering of electrons by molecules.** *Physical Review A.* **30**: 1734 (1984).
- [86] LIMA, Marco Aurélio Pinheiro; MCKOY, Vincent.. **Aspects of the Schwinger multi channel variational formulation.** *Physical Review A.* **38**: 501 (1988).
- [87] BETTEGA, M. H. F.; FERREIRA, L. G.; LIMA, M. A. P.. **Transferability of local density norm-conserving pseudopotentials to electron-molecule-collision calculations.** *Physical Review A.* **47**: 1111 (1993).
- [88] DA COSTA, Romarly Fernandes; VARELLA, Márcio Teixeira do Nascimento; BETTEGA, Márcio Henrique Franco; LIMA, Marco Aurélio Pinheiro. **Recent Advances in the application of the Schwinger Multichannel Method with pseudopotentials to electron–molecule collisions.** *The European Physical Journal D.* **69**: 159 (2015).

- [89] BETTEGA, M. H. F.; NATALENSE, A. A. P.; LIMA, M. A. P.; FERREIRA, L. G. Ferreira.. **Note on the Generation of Gaussian Bases for Pseudopotential Calculations.** *International Journal of Quantum Chemistry*, **60**: 821 (1993).
- [90] BACHELET, G. B.; HAMANN, D. R.; SCHLÜTER, M.. **Pseudopotentials that work: From H to Pu.** *Physical Review B*, **26**: 4199 (1982).
- [91] SCHMIDT, M. W.; BALDRIDGE, K. K.; BOATZ, J. A.; ELBERT, S. T.; GORDON, M. S.; JENSEN, J. H.; KOSESKI, S.; MATSUNAGA, N.; NGUYEN, K. A.; SU, S. J.; WINDUS, T. L.; DOPIUS, M.; MONTGOMERY, J. A.. **GAMESS: General Atomic and Molecular Electronic Structures Systems.** *Journal of Computational Chemistry*. **14**: 1347 (1993).
- [92] BARCA, G. M. J.; BERTONI, C.; CARRINGTON, L.; DATTA, D.; DE SILVA, N.; DEUSTUA, J. E.; FEDOROV, D. G.; GOUR, J. R.; GUNINA, A. O.; GUIDEZ, E.; HARVILLE, T.; IRLE, S.; IVANIC, J.; KOWALSKI, K.; LEANG, S. S.; LI, H.; LI, W.; LUTZ, J. J.; MAGOULAS, I.; MATO, J.; MIRONOV, V.; NAKATA, H.; PHAM, B. Q.; PIECUCH, P.; POOLE, D.; PRUITT, S. R.; RENDELL, A. P.; ROSKTOP, L. B.; RUEDENBERG, K.; SATTASATHUCHANA, T.; SCHMIDT, M. W.; SHEN, J.; SLIPCHENKO, L.; SOSONKINA, M.; SUNDRIYAL, V.; TIWARI, A.; GALVEZ VALLEJO, J. L.; WESTHEIMER, B.; WLOCH, M.; XU, P.; ZAHARIEV, F.; GORDON, M. S.. **Recent developments in the general atomic and molecular electronic structure system.** *The Journal of Chemical Physics*. **152(15)**: 154102 (2020).
- [93] BODE, B. M.; GORDON, M. S.. **MacMolPlt: A graphical user interface for GAMESS.** *Journal of Molecular Graphics and Modeling*. **16**: 133 (1998).
- [94] SOMMERFELD, T.; WEBER, R. J.. **Empirical correlation methods for temporary anions.** *The Journal of Physical Chemistry A*, **115(24)**: 6675–6682, (2011).
- [95] STALEY, S. W.; STRNAD, J. T.. **Calculation of the Energies of Pi-Asterisk Negative-ion Resonance States by the use of Koopman Theorem.** *Journal of Physical Chemistry*, **98(1)**: 116–121 (1994).
- [96] FREITAS, T.C.; LOPES, A. R.; AZEREDO, A. D.; BETTEGA, M. H.F.. **alogenation effects on electron collisions with CF₃Cl, CF₂Cl₂, and CFCI₃.** *The Journal of Chemical Physics*. **144**: 164302 (2016).
- [97] AFLATOONI, Kayvan; GALLUP, Gordon A.; BURROW, Paul D.. **Temporary Anion States of Dichloroalkanes and Selected Polychloroalkanes.** *Journal of Physical Chemistry A*. **104**: 7359 (2000).
- [98] O'CONNOR, J. J.; ROBERTSON, E. F.. **Douglas Rayner Hartree.** Disponível em: <https://mathshistory.st-andrews.ac.uk/Biographies/Hartree/>. Acesso em: 31 de Julho de 2019.
- [99] Russian Mathematical Society. **Vladimir Alexandrovich Fock.** Disponível em: <http://www.mathsoc.spb.ru/pantheon/fock/fock2.html>. Acesso em: 31 de Julho de 2019.
- [100] HARTREE, Douglas Rayner. **The Calculation Of Atomic Structures.** 1. ed. New York: John Willey & Sons, 1957.
- [101] HARTREE, Douglas Rayner. **The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field.** *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, **24(1)**: 111, (1928).

- [102] FOCK, Vladimir Aleksandrovich. **Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems.** *Zeitschrift für Physik*, **61(1)**: 121, (1930).
- [103] SLATER, John Clarke. **Note on Hartree's Method.** *Physical Review*, **35(2)**: 210–211, (1930).
- [104] FOCK, Vladimir Aleksandrovich. **“Selfconsistent field” mit Austausch für Natrium.** *Zeitschrift für Physik*, **62(11)**: 795, (1930).
- [105] SLATER, John Clarke. **The Self Consistent Field and the Structure of Atoms.** *Physical Review*, **32(3)**: 339–348, (1928).
- [106] HARTREE, Douglas Rayner; HARTREE, William. **Self-consistent field, with exchange, for beryllium.** *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **150**: 869, (1935).
- [107] BARBOSA, Alessandra de Souza. **Espalhamento de Elétrons por Halopirimidinas e Píridina.** 2013. 99 f. Dissertação (Mestrado)–Pós-Graduação em Física, Setor de Ciências Exatas, Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.
- [108] KIATAKI, Matheus Bacigalupo. **Espalhamento de elétrons por hidrocarbonetos (C_4H_6 , C_5H_8 , C_6H_{10}) e halogenetos (CF_3Br , CF_3I , C_3F_6).** 2018. 101 f. Dissertação (Mestrado)–Pós-Graduação em Física, Setor de Ciências Exatas, Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2018.
- [109] FALKOWSKI, Alan Guilherme. **Excitação Eletrônica do Etanol por Impacto de Elétrons de Baixa Energia.** 2020. 81 f. Dissertação (Mestrado)–Instituto de Física Gleb–Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2020.
- [110] MOREIRA, Giseli Maria. **Espalhamento de Elétrons por Moléculas de CCl_4 , XF_4 ($X = Si, Ge$) e 1,2-butadieno.** 2016. 104 f. Dissertação (Mestrado)–Pós-Graduação em Física, Setor de Ciências Exatas, Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.
- [111] MOREIRA, Giseli Maria. **Espalhamento de elétrons e pósitrons por moléculas: espalhamento elástico, acoplamento multicanal e microsolvatação.** 2020. 192 f. Tese (Doutorado)–Pós-Graduação em Física, Setor de Ciências Exatas, Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2020.
- [112] PASTEGA, Diego Farago. **Colisões de elétrons de baixa energia com sistemas em fase gasosa e líquida.** 2017. 151 f. Tese (Doutorado)–Pós-Graduação em Física, Setor de Ciências Exatas, Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2017.
- [113] HURLEY, Andrew Crowther. **Introduction to the Electron Theory of Small Molecules.** 1. ed. Cambridge, Massachusetts: Academic Press, 1976.
- [114] LERNER, Louise. **Clemens C.J. Roothaan, eminent quantum chemist and concentration camp survivor, 1918-2019.** Disponível em: <https://news.uchicago.edu/story/clemens-cj-roothaan-eminent-quantum-chemist-and-concentration-camp-survivor-1918-2019>. Acesso em: 31 de Julho de 2019.
- [115] ANDERS, Udo. **George G. Hall.** Disponível em: <http://www.quantum-chemistry-history.com/Hall11.htm#yyy>. Acesso em: 31 de Julho de 2019.
- [116] Roothann, Clemens Carel Johannes. **New Developments in Molecular Orbital Theory.** *Review of Modern Physics*. **23**, 69 (1951).

- [117] HALL, George Garfield. **The Molecular Orbital Theory of Chemical Valency. VIII. A Method of Calculating Ionization Potentials.** *Proceedings of the Royal Society.* **22:** 541,552 (1951).
- [118] HALL, George Garfield. **Applications of quantum mechanics in theoretical chemistry.** *Reports on Progress in Physics.* **22,** 1, (1959).
- [119] MORSE, Philip M.. **John Clarke Slater, 1900-1976. A Biographical Memoir by Philip M. Morse.** 1. ed. Washington D. C., National Academy of Sciences Press, 1982.
- [120] COULSON, Charles Alfred. **Samuel Francis Boys, 1911-1972.** *Biographical Memoirs of Fellows of the Royal Society.* **19:** 94–115 (1973).
- [121] SLATER, John Clarke. **Atomic shielding constants.** *Physical Review,* **36:** 57–64, (1930).
- [122] SLATER, John Clarke. **Analytic atomic wave functions.** *Physical Review,* **42:** 33–43, (1932).
- [123] BOYS, Samuel Francis. **The integral formulae for the variational solution of the molecular many-electron wave equation in terms of Gaussian functions with direct electronic correlation.** *Proceedings of Royal Society A,* **258:** 402, (1960).
- [124] BOYS, Samuel Francis. **Electronic wave functions. I.A general method of calculation for the stationary states of any molecular system.** *Proceedings of Royal Society A,* **200:** 542, (1950).
- [125] VIANNA, José David Manguera; FAZZIO, Adalberto; CANUTO, Sylvio Roberto Accioly. **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional.** 1. ed. São Paulo: Livraria da Física, 2004.
- [126] MORGON, Nelson Henrique e COUTINHO, Kaline Ribeiro (Editores). **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular.** 1. ed. São Paulo: Livraria da Física, 2007.
- [127] Página pessoal do professor Doutor Márcio Henrique Franco Bettega. Disponível em <https://fisica.ufpr.br/bettega>.
- [128] JOACHAIN, Charles Jean. **Quantum Collision Theory.** 3. ed. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1983.
- [129] RODBERG, Leonard S; THALER, Roy M.. **Introduction to the Quantum Theory of Scattering.** 1. ed. Cambridge, Massachusetts: Academic Press, 1967.
- [130] GELTMAN, Sydney. **Topics in Atomic Collision Theory.** 1. ed. Cambridge, Massachusetts: Academic Press, 1969.
- [131] TAYLOR, John Robert. **Scattering Theory: The Quantum Theory of Nonrelativistic Collisions.** 1. ed. Mineola, New York: Dover Publications INC., 2006.
- [132] BURKE, Philip George; JOACHAIN, Charles Jean. **Theory of Electron-Atom Collisions: Part 1: Potential Scattering (Physics of Atoms and Molecules).** 1. ed. New York: Springer Berlin Heidelberg, 1995.
- [133] GOLDBERG, Marvin Leonard; WATSON, Kenneth Marshall. **Collision Theory.** 1. ed. Mineola, New York: Dover Publications INC., 2004.

- [134] HOMEM, Manoel Gustavo Petrucelli. **Seções de choque diferenciais absolutas para o espalhamento elástico de elétrons de energias baixas e intermediárias por moléculas poliatómicas em fase gasosa**. 2002. 128 f. Tese (Doutorado)–Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.
- [135] GOULART, Marcelo Moreira. **Seção de choque total do Espalhamento de Elétrons por Metano e Etano**. 2010. 118 f. Dissertação (Mestrado)–Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2010.
- [136] KELLER, Joseph B.. **Bernard A. Lippmann**. *Physics Today*. **42(6)**, 110 (1989).
- [137] MEHRA, Jagdish; MILTON, Kimball A.. **Climbing the mountain: the scientific biography of Julian Schwinger**. 1. ed. Oxford: Oxford University Press, 2000.
- [138] NobelPrize.org. **Julian Schwinger–Facts**. Disponível em <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1965/schwinger/facts/>. Acesso em: 15 de Junho de 2021.
- [139] LIPPMANN, Bernard Abraham; SCHWINGER, Julian. **Variational Principles for Scattering Processes I**. *Physical Review*. **79**, 469 (1950).
- [140] SCHWINGER, Julian. **A variational principle for scattering problems**. *Physical Review*. **72**, 742 (1947).
- [141] BUTKOV, Eugene. **Física Matemática** 1. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos (LTC), 1978.
- [142] ARFKEN, George Brown; Weber, Hans-Jurgen. **Física Matemática - Métodos Matemáticos para Engenharia e Física** 5. ed. Rio de Janeiro: Campus Elsevier, 2005.
- [143] DUFFY, Dean G.. **Green's Functions With Applications**. 1. ed. Florida: Chapman & Hall/CRC, 2001.
- [144] BARTON, Gabriel. **Elements of Green's Functions and Propagations: Potentials, Diffusion and Waves**. 1. ed. Oxford: Clarendon Press, 1989.
- [145] BYRON JUNIOR, Frederick William, FULLER, Robert Works. **Mathematics of Classic and Quantum Physics: Two Volumes Bound as One**. 1. ed. New York: Dover Publications INC, 1992.
- [146] SPIEGEL, Murray Ralph; LIPSCHUTZ, Seymour; LIU, John. **Manual de fórmulas e tabelas matemáticas** 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.
- [147] ABRAMOWITZ, Milton; STEGUN, Irene Ann. **Handbook of Mathematical Functions With Formulas, Graphs and Mathematical Tables** 9. ed. New York: Dover Publications INC., 1972.
- [148] BETTEGA, Márcio Henrique Franco. **Estudo do Espalhamento Elástico de Elétrons por Átomos Através de Pseudo-Potenciais**. 1990. 77 f. Dissertação (Mestrado)–Instituto de Física, Departamento de Física dos Materiais e Mecânica Universidade de São Paulo, São Paulo, 1990.
- [149] VARELLA, Márcio Teixeira do Nascimento. **Excitações Rotacionais de Moléculas Poliatómicas pelo Impacto de Elétrons de Baixa Energia**. 1997. 158 f. Dissertação (Mestrado)–Instituto de Física Gleb–Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

- [150] BETTEGA, Márcio Henrique Franco. **Espalhamento de Elétrons por Moléculas através de Pseudopotenciais *Local Density***. 1993. 107 f. Tese (Doutorado)–Instituto de Física Gleb–Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1993.
- [151] VARELLA, Márcio Teixeira do Nascimento. **Densidade de Probabilidade de Aniquilação e Outras Aplicações do Método Multicanal de Schwinger ao Espalhamento de Pósitrons e Elétrons**. 2001. 192 f. Tese (Doutorado)–Instituto de Física Gleb–Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.
- [152] LIMA, M. A. P.; GIBSON, T. L.; TAKATSUKA, K.; McKOY, V.. **Multichannel Schwinger variational cross sections for electron-impact excitation of the $b^3\Sigma_u^+$ state in H_2** . *Physical Review A*, **30** 1741, (1984).
- [153] WINSTEAD, Carl; McKOY, Vincent.. **Electron collisions with nitrous oxide**. *Physical Review A*, **57(5)** 3589, (1998).
- [154] ITIKAWA, Y.. **The Born closure approximation for the scattering amplitude of an electron-molecule collision**. *Theoretical Chemistry Accounts*. **105**, 123 (2000).
- [155] SCHULZ, G. J.. **Resonances in electron impact on atoms**. *Reviews of Modern Physics*, **45** 378, (1973).
- [156] SCHULZ, G. J.. **Resonances in electron impact on diatomic molecules**. *Reviews of Modern Physics*, **45**, 423, (1973).
- [157] BARDSLEY, J. N.; MANDL, F.. **Resonant scattering of electrons by molecules**. *Reports on Progress in Physics*, **31** 471, (1968).
- [158] JORDAN, Kenneth D.; BURROW, Paul D.. **Temporary Anion States of Polyatomic Hydrocarbons**. *Chemical Reviews*. **87**, 557-588 (1987).
- [159] NENNER, I.; SCHULZ, G. J.. **Temporary negative ions and electron affinities of benzene and N-heterocyclic molecules: pyridine, pyridazine, pyrimidine, pyrazine, and s-triazine**. *The Journal of Chemical Physics*. **62**, 1747-1758 (1975).
- [160] RAMSAUER, Carl. **Über den Wirkungsquerschnitt der Gasmoleküle gegenüber langsamen Elektronen**. *Annalen der Physik IV*. **64**: 513–540, (1921).
- [161] BAILEY, V. A.; TOWNSEND, J. S. E.. **The motion of electrons in gases**. *Philosophical Magazine Series 6*. **42(252)**: 873–891, (1921).
- [162] LIMA, M. A. P.; WATARI, K.; McKOY, V.. **Polarization effects in low-energy e - CH_4 collisions**. *Physical Review A*. **39**, 4312 (1989).
- [163] NESTMANN, B. M.; PFINGST, K.; PEYERIMHOFF, S. D.. **R-matrix calculation for electron-methane scattering cross sections**. *Journal Of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*. **27**, 2297 (1994).
- [164] MEHRA, Jagdish; RECHENBERG, Helmut. **The Historical Development of Quantum Theory**. 1. ed. New York: Springer Berlin Heidelberg, 1982.
- [165] BEYERCHEN, Alan D.. **Scientists Under Hitler: Politics and the Physics Community in the Third Reich**. 1. ed. New Haven: Yale University Press, 1977.

- [166] VON ENGEL, A. **John Sealy Edward Townsend, 1868-1957.** *Biographical Memoirs of Fellows of the Royal Society.* **3**: 256–272, (1957).
- [167] LANDSBERG, B. M.; SUENRAM, R. D.. **1-Butyne microwave spectrum, barrier to internal rotation, and molecular dipole moment.** *Journal of Molecular Spectroscopy.* **98(1)**: 210-220, (1983).
- [168] KOOPMANS, Tjalling Charles. **Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den einzelnen Elektronen eines Atoms.** *Physica, Elsevier.* **1 (1–6)**: 104–113 (1934).
- [169] HUZINAGA, S.. **Gaussian-Type functions for polyatomic systems. I.** *The Journal of Chemical Physics.* **42**, 1293 (1965).
- [170] DUNNING, T. H.. **Gaussian basis functions for use in molecular calculations. I. Contraction of (9s5p) basis sets for the first-row atoms.** *The Journal of Chemical Physics.* **53**, 2823 (1970).
- [171] STEWART, R. F.. **Small Gaussian expansion of Slater-Type Orbitals.** *The Journal of Chemical Physics.* **52**, 431 (1970).
- [172] POPLE, J. A.; NESBET, R. K.. **Self-consistent orbitals for radicals.** *The Journal of Chemical Physics.* **22**, 571 (1954).
- [173] MUGGLI, J.. **Cubic harmonics as linear combinations of spherical harmonics.** *Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Physik.* **23(2)**, 311-317 (1972).
- [174] HUNT, W. J.; GODDARD III, W. A.. **Excited States of H₂O using improved virtual orbitals.** *Chemical Physics Letters*, **3**: 414, (1969).
- [175] BAUSCHLICHER, C. W.. **The construction of modified virtual orbitals (mvo's) which are suited for configuration interaction calculations.** *The Journal of Chemical Physics*, **72(2)**: 880–885, (1980).
- [176] COTTON, Frank Albert. **Chemical Applications of Group Theory.** 3. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 1990.
- [177] ALTMAN, Simon Leonardo; HERZIG, Peter. **Point-Group Theory Tables.** 2. ed. Wien: Universität Wien Phaidra akademische Presse, 2011.
- [178] OLIVEIRA, Gelson Manzoni de. **Simetria de Moléculas e Cristais: Fundamentos da Espectroscopia Vibracional.** 1. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.
- [179] WEB Chemical Portal. **C_s–Tabelas de Caracteres dos Grupos Pontuais.** WEBQC.org. Disponível em: <https://pt.webqc.org/symmetrypointgroup-cs.html>. Acesso em: 31 de Setembro de 2019.
- [180] WEB Chemical Portal. **D_{3h}–Tabelas de Caracteres dos Grupos Pontuais.** WEBQC.org. Disponível em: <https://pt.webqc.org/symmetrypointgroup-d3h.html>. Acesso em: 31 de Setembro de 2019.
- [181] WEB Chemical Portal. **C_{2v}–Tabelas de Caracteres dos Grupos Pontuais.** WEBQC.org. Disponível em: <https://pt.webqc.org/symmetrypointgroup-c2v.html>. Acesso em: 31 de Setembro de 2019.

- [182] BETTEGA, Márcio Henrique Franco. **Elastic scattering of low-energy electrons by boron trihalides**. *Physical Review A*. **61**, 042703 (2000).
- [183] WEB Chemical Portal. **D_{2h}–Tabelas de Caracteres dos Grupos Pontuais**. WEBQC.org. Disponível em: <https://pt.webqc.org/symmetrypointgroup-d2h.html>. Acesso em: 31 de Setembro de 2019.

Apêndice A

OS GRUPOS FUNCIONAIS DA QUÍMICA ORGÂNICA: HIDROCARBONETOS E HALETOS ORGÂNICOS

Como mencionado no capítulo 1, moléculas são ditas orgânicas quando possuem carbono e ligações covalentes C–H, ou substâncias que sejam derivados destas em sua composição. Os átomos que predominam a formação de moléculas orgânicas são Carbono (C), Hidrogênio (H), Oxigênio (O), Nitrogênio (N), Fósforo (P) e Enxofre (S), seguidos dos Halogênios [Flúor (F), Cloro (Cl), Bromo (Br), Iodo (I) e Astató (At)], Calcogênios¹ [Selênio (Se), Telúrio (Te), Polônio (Po) e Livermório (Lv)], e em seguida os átomos metálicos [56].

Moléculas orgânicas são classificadas conforme os seus grupos funcionais, que são grupos de compostos orgânicos que têm comportamento químico similar. Destes, os principais são: Hidrocarboneto, Aldeído, Álcool, Enol, Fenol, Cetona, Ácido Carboxílico, Éter, Éster, Amina, Amida, Nitrocomposto, Nitrila, Ácido Sulfônico, Haleta Orgânico, Haleta de Ácido, Anidrido, Tiol e Composto Organometálico. No entanto, neste trabalho, são tratadas apenas moléculas orgânicas pertencentes ao grupo dos Hidrocarbonetos e dos Haletos Orgânicos [56].

Os Hidrocarbonetos são compostos orgânicos constituídos apenas por átomos de carbono e hidrogênio, cujos diferentes arranjos moleculares dão origem às propriedades físicas. Sua formação natural ocorre a grandes pressões no interior da Terra (tipicamente a mais de 150 km de profundidade) e são trazidos para zonas de menor pressão através de processos geológicos, onde formam aglomerados como petróleo, carvão e gás. O metano (CH₄), que é o hidrocarboneto mais simples, é o único que pode se formar em condições de pressão e temperatura mais baixas, todos os demais hidrocarbonetos não são formados espontaneamente nas camadas superficiais da Terra. Todos os hidrocarbonetos apresentam uma propriedade comum: Oxidam-se (ou superoxidam) muito facilmente liberando calor, isto é, explodem ou entram em combustão. Inúmeras são as aplicações dos hidrocarbonetos derivados do petróleo. Algumas destas são: Polímeros (plásticos, componentes eletrônicos); combustíveis derivados do petróleo (Diesel, Gasolina, Querosene, Gás Liquefeito de Petróleo, Gás Natural Veicular); solventes como Benzeno, Tolueno e Xileno, tintas e componentes industriais, como a solda de acetileno [56].

Os hidrocarbonetos podem ser classificados em:

¹Oxigênio e Enxofre também são classificados como Calcogênios.

- **Alifáticos:** (Do grego *Aleiphar* que significa gordura, óleo). Hidrocarbonetos de cadeias abertas e fechadas (cíclicas), não aromáticas.
- **Aromáticos:** Que contêm anéis benzênicos ou anéis de átomos similares;
- **Saturados:** Presença apenas de ligações simples na cadeia carbônica;
- **Insaturados:** Presença de, pelo menos, uma ligação dupla ou tripla na cadeia carbônica.

Hidrocarbonetos Alifáticos podem ser tanto saturados quanto insaturados, enquanto os Aromáticos são exclusivamente saturados [56].

O grupo dos hidrocarbonetos alifáticos não-cíclicos pode ser ainda dividido em [56]:

- **Alcanos:** Cadeia saturada apenas com ligações simples. Apresentam fórmula molecular C_nH_{2n+2} , sendo $n \geq 1$;
- **Alquenos ou Alcenos:** Cadeia insaturada, com pelo menos uma ligação dupla e sem ligação tripla. Apresentam fórmula molecular C_nH_{2n} , sendo $n \geq 2$;
- **Alquinos ou Alcinos:** Cadeia insaturada, com pelo menos uma ligação tripla e sem ligação dupla. Apresentam fórmula molecular C_nH_{2n-2} , sendo $n \geq 2$.

Já os haletos orgânicos são compostos derivados da substituição de um ou mais hidrogênios de hidrocarbonetos pela mesma quantidade de halogênios. Sua classificação pode ser [56]:

- Quanto ao número de halogênios ligados à cadeia carbônica: podem ser mono-haletos, di-haletos, tri-haletos, quadri-haletos, etc;
- Quanto ao tipo de halogênio presente na molécula: podem ser fluoretos, cloretos, brometos, iodetos ou mistos (se houver mais de um tipo de halogênio);
- Quanto à tipificação do carbono a que o haleto está ligado diretamente: podem ser primários, secundários ou terciários;
- Quanto à característica da cadeia carbônica principal à qual o halogênio se liga, podendo ser:
 - Haleto de alcoíla ou alquila: Se o halogênio estiver ligado a um carbono saturado de uma cadeia aberta, como em todos os exemplos anteriores;
 - Haleto de arila: Se o halogênio estiver ligado diretamente a um anel benzênico.

Apêndice B

A DETERMINAÇÃO DAS EQUAÇÕES NÃO-CANÔNICAS DE HARTREE-FOCK

Utilizando a notação dos químicos para os elementos de matriz pertinentes em termos dos spin-orbitais, pode-se escrever o funcional dado pela equação (2.39) da seguinte maneira:

$$\mathcal{L}\{\{\chi_a\}\} = \sum_{a=1}^N [\chi_a|h|\chi_a] + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N [\chi_a\chi_a|\chi_b\chi_b] - [\chi_a\chi_b|\chi_b\chi_a] - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} ([\chi_a|\chi_b] - \delta_{ab}), \quad (\text{B.1})$$

onde ε_{ba} formam um conjunto de multiplicadores de Lagrange. Como E_0 é real, e $[\chi_b|\chi_a]^* = [\chi_a|\chi_b]$, os multiplicadores de Lagrange devem formar uma matriz Hermitiana. Isto é:

$$\varepsilon_{ba} = \varepsilon_{ab}^*, \quad (\text{B.2})$$

pequenas variações nos spin-orbitais:

$$\chi_a \longrightarrow \chi_a + \delta\chi_a, \quad (\text{B.3})$$

devem manter o funcional estacionário, que eliminando variações de segunda ordem e maiores, resulta em:

$$\delta\mathcal{L}\{\{\chi_a\}\} = \delta \left(\sum_{a=1}^N [\chi_a|h|\chi_a] + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N [\chi_a\chi_a|\chi_b\chi_b] - [\chi_a\chi_b|\chi_b\chi_a] \right) - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \delta[\chi_a|\chi_b] = 0, \quad (\text{B.4})$$

que, após alguma álgebra, devolve o seguinte:

$$\sum_{a=1}^N \left\{ [\delta\chi_a|h|\chi_a] + \sum_{b=1}^N ([\delta\chi_a\chi_a|\chi_b\chi_b] - [\delta\chi_a\chi_b|\chi_b\chi_a] - \varepsilon_{ba}[\delta\chi_a|\chi_b]) \right\} + \text{c. c.} = 0, \quad (\text{B.5})$$

onde a notação, para poupar espaço, “c. c.” significa: “*O complexo conjugado da expressão anterior.*”

Através das definições dos elementos de matriz utilizando a notação dos químicos, as definições dos Operadores de Coulomb e de Troca, dadas por (2.43) e (2.45) respectivamente, e com mais algumas

manipulações algébricas, obtém-se o seguinte resultado:

$$\sum_{a=1}^N \int d^4 x_i \delta\chi_a^*(\vec{x}_i) \left\{ \left[h(\vec{r}_i) + \sum_{b=1}^N \left\{ \mathcal{J}_b(\vec{x}_i) - \mathcal{K}_b(\vec{x}_i) \right\} \right] \chi_a(\vec{x}_i) - \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \chi_b(\vec{x}_i) \right\} = 0. \quad (\text{B.6})$$

Utilizando a definição do Operador de Fock, dada por (2.55), chegamos a:

$$\sum_{a=1}^N \int d^4 x_i \delta\chi_a^*(\vec{x}_i) \left\{ f(\vec{x}_i) \chi_a(\vec{x}_i) - \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \chi_b(\vec{x}_i) \right\} = 0, \quad (\text{B.7})$$

como $\delta\chi_a^*(\vec{x}_i)$ são arbitrárias e independentes, a única maneira de (B.7), e conseqüentemente $\delta\mathcal{L}[\{\chi_a\}] = 0$, é se o termo entre chaves da equação (B.7) for zero para todo e qualquer a . Finalmente, tem-se que:

$$f(\vec{x}_i) \chi_a(\vec{x}_i) - \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \chi_b(\vec{x}_i) = 0. \quad (\text{B.8})$$

Por fim, oficialmente, temos as Equações Não-Canônicas de Hartree-Fock:

$$f(\vec{x}_i) \chi_a(\vec{x}_i) = \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \chi_b(\vec{x}_i), \quad (\text{B.9})$$

ou ainda, utilizando a notação de Dirac:

$$f|\chi_a\rangle = \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} |\chi_b\rangle. \quad (\text{B.10})$$

Apêndice C

A CANONIZAÇÃO DAS EQUAÇÕES DE HARTREE–FOCK: TRANSFORMAÇÕES UNITÁRIAS

Para “canonizar” (ou seja, escrevê-las na forma de equação de auto-valores) as equações não-canônicas de Hartree–Fock, vamos considerar um novo conjunto de spin-orbitais, $\{\chi'_a\}_{a=1}^N$, obtidos a partir de uma Transformação Unitária dos spin-orbitais antigos $\{\chi_a\}_{a=1}^N$. Sabe-se que transformações unitárias preservam a norma, e portanto, a ortonormalidade, e farão as funções de onda diferirem apenas por meras fases globais, preservando, então, toda a física do problema, que está contida no módulo ao quadrado da função de onda (vide postulados da Mecânica Quântica).

O novo conjunto de spin-orbitais, será dado por:

$$\chi'_a = \sum_{b=1}^N \chi_b U_{ba}. \quad (\text{C.1})$$

E uma transformação é **unitária**, se e somente se, o operador responsável por tal transformação, \mathbf{U} , satisfaz a seguinte propriedade:

$$\mathbf{U}^\dagger = \mathbf{U}^{-1} \Rightarrow \mathbf{U}^\dagger \mathbf{U} = \mathbf{U} \mathbf{U}^\dagger = \mathbb{1}, \quad (\text{C.2})$$

sendo \mathbf{U} :

$$\mathbf{U} \equiv \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & \dots & U_{1N} \\ U_{21} & U_{22} & \dots & U_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ U_{N1} & U_{N2} & \dots & U_{NN} \end{pmatrix} \quad (\text{C.3})$$

Recordando da notação para o Determinante de Slater solução do problema em (2.22), em termos da matriz \mathbf{A} , dada por (2.21):

$$\langle \vec{x}_1 \vec{x}_2 \dots \vec{x}_N | \Phi_0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\mathbf{A}), \quad (\text{C.4})$$

o novo Determinante de Slater pode ser escrito como sendo:

$$\langle \vec{x}_1 \vec{x}_2 \cdots \vec{x}_N | \Phi'_0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\mathbf{A}'). \quad (\text{C.5})$$

Vamos transformar unitariamente a matriz \mathbf{A} :

$$\mathbf{A} \equiv \begin{pmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \chi_2(\vec{x}_N) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{pmatrix}, \quad (\text{C.6})$$

$$\mathbf{A}' = \mathbf{A}\mathbf{U} \quad (\text{C.7})$$

$$\Rightarrow \mathbf{A}' = \begin{pmatrix} \chi'_1(\vec{x}_1) & \chi'_2(\vec{x}_1) & \cdots & \chi'_N(\vec{x}_1) \\ \chi'_1(\vec{x}_2) & \chi'_2(\vec{x}_2) & \cdots & \chi'_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi'_1(\vec{x}_N) & \chi'_2(\vec{x}_N) & \cdots & \chi'_N(\vec{x}_N) \end{pmatrix}. \quad (\text{C.8})$$

Da Álgebra Linear, tem-se que, se \mathbf{B} e \mathbf{D} são matrizes, então:

$$\det(\mathbf{BD}) = \det(\mathbf{B}) \det(\mathbf{D}), \quad (\text{C.9})$$

como o novo Determinante de Slater, $|\Phi'_0\rangle$, é dado por (C.5), então:

$$\langle \vec{x}_1 \vec{x}_2 \cdots \vec{x}_N | \Phi'_0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\mathbf{A}') = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\mathbf{A}\mathbf{U}), \quad (\text{C.10})$$

usando (C.9), vem:

$$\langle \vec{x}_1 \vec{x}_2 \cdots \vec{x}_N | \Phi'_0 \rangle = \left[\frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\mathbf{A}) \right] \det(\mathbf{U}), \quad (\text{C.11})$$

portanto:

$$\langle \vec{x}_1 \vec{x}_2 \cdots \vec{x}_N | \Phi'_0 \rangle = \det(\mathbf{U}) \langle \vec{x}_1 \vec{x}_2 \cdots \vec{x}_N | \Phi_0 \rangle \Rightarrow |\Phi'_0\rangle = \det(\mathbf{U}) |\Phi_0\rangle, \quad (\text{C.12})$$

como \mathbf{U} é unitário:

$$\begin{aligned} \det(\mathbf{U}\mathbf{U}^\dagger) &= \det(\mathbf{1}) = 1 \Rightarrow \det(\mathbf{U}\mathbf{U}^\dagger) = \det(\mathbf{U}) \det(\mathbf{U}^\dagger) = \\ &= [\det(\mathbf{U})][\det(\mathbf{U})]^* = |\det(\mathbf{U})|^2 = \det(\mathbf{1}) = 1, \end{aligned} \quad (\text{C.13})$$

o que implica diretamente em:

$$\det(\mathbf{U}) = e^{i\gamma}. \quad (\text{C.14})$$

Portanto, o determinante de \mathbf{U} é apenas uma fase global, fazendo com que o Determinante de Slater transformado:

$$|\Phi'_0\rangle = e^{i\gamma} |\Phi_0\rangle, \quad (\text{C.15})$$

difira do original apenas por um fator de fase, preservando toda a física do problema. Todas as propriedades observáveis dependem do módulo ao quadrado da solução, portanto $|\Phi'_0\rangle$ e $|\Phi_0\rangle$ são idênticos.

Os conjuntos de spin-orbitais que fazem o valor esperado da energia ser estacionário não são únicos, e isto não tem nenhuma significância ou relevância física: Um conjunto de spin-orbitais localizados não

é “mais físico” do que um conjunto de spin-orbitais delocalizados, por exemplo.

Como o Determinante de Slater solução do problema é invariante por transformações unitárias, podemos usar este fato importantíssimo para tentar escrever a equação (2.64) na forma de uma equação de auto-valores.

Vamos verificar se o operador de Fock é invariante por transformações unitárias nos spin-orbitais. Escrevendo $f'(\vec{x}_i)$ como sendo:

$$f'(\vec{x}_i) = h'(\vec{r}_i) + \sum_{a=1}^N \left[\mathcal{J}'_a(\vec{x}_i) - \mathcal{K}'_a(\vec{x}_i) \right]. \quad (\text{C.16})$$

$h(\vec{r}_i)$ não depende dos spin-orbitais, portanto:

$$h'(\vec{r}_i) = h(\vec{r}_i). \quad (\text{C.17})$$

Aplicando a transformação unitária na soma com o operador de Coulomb:

$$\sum_{a=1}^N \mathcal{J}'_a(\vec{x}_i) = \sum_{a=1}^N \int d^4x_j \chi_a'^*(\vec{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi'_a(\vec{x}_j). \quad (\text{C.18})$$

As transformações para os spin-orbitais são:

$$\chi'_a = \sum_{c=1}^N \chi_c U_{ca}; \quad (\text{C.19})$$

$$\chi'_a{}^* = \sum_{b=1}^N \chi_b^* U_{ba}^* = \sum_{b=1}^N \chi_b^* (U^\dagger)_{ab}. \quad (\text{C.20})$$

A relação de unitariedade de \mathbf{U} em termos dos seus elementos de matriz é:

$$\sum_{a=1}^N U_{ca} (U^\dagger)_{ab} = (UU^\dagger)_{cb} = \delta_{cb}. \quad (\text{C.21})$$

Inserindo (C.19) e (C.20) em (C.18), tem-se que:

$$\begin{aligned} & \sum_{a=1}^N \int d^4x_j \chi_a'^*(\vec{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi'_a(\vec{x}_j) = \\ &= \sum_{a=1}^N \int d^4x_j \left[\sum_{b=1}^N \chi_b^*(\vec{x}_j) (U^\dagger)_{ab} \right] \frac{1}{r_{ij}} \left[\sum_{c=1}^N \chi_c(\vec{x}_j) U_{ca} \right] = \\ &= \sum_{b=1}^N \sum_{c=1}^N \int d^4x_j \chi_b^*(\vec{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_c(\vec{x}_j) \underbrace{\left[\sum_{a=1}^N U_{ca} (U^\dagger)_{ab} \right]}_{\delta_{cb}} = \\ &= \sum_{b=1}^N \sum_{c=1}^N \int d^4x_j \chi_b^*(\vec{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_c(\vec{x}_j) \delta_{cb} = \end{aligned}$$

Usando no somatório em c a propriedade de filtro do Delta de Kronecker: Transforma o índice repetido no índice livre e o somatório com o índice repetido desaparece.

$$= \sum_{b=1}^N \int \underbrace{d^4 x_j \chi_b^*(\vec{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_b(\vec{x}_j)}_{\mathcal{J}_b(\vec{x}_i)} = \sum_{b=1}^N \mathcal{J}_b(\vec{x}_i),$$

portanto:

$$\sum_{a=1}^N \mathcal{J}'_a(\vec{x}_i) = \sum_{b=1}^N \mathcal{J}_b(\vec{x}_i), \quad (\text{C.22})$$

e como índices mudos pouco importam:

$$\mathcal{J}'_b(\vec{x}_i) = \mathcal{J}_b(\vec{x}_i). \quad (\text{C.23})$$

Procedemos de maneira análoga para o operador de Troca. Aplicando a transformação unitária na soma com o operador de Troca, apenas utilizamos sua definição com o operador de Permutação:

$$\sum_{a=1}^N \mathcal{K}'_a(\vec{x}_i) = \sum_{a=1}^N \int d^4 x_j \chi_a'^*(\vec{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \mathcal{P}_{ij} \chi_a'(\vec{x}_j). \quad (\text{C.24})$$

Inserindo (C.19) e (C.20) em (C.24), tem-se que:

$$\begin{aligned} & \sum_{a=1}^N \int d^4 x_j \chi_a'^*(\vec{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \mathcal{P}_{ij} \chi_a'(\vec{x}_j) = \\ &= \sum_{a=1}^N \int d^4 x_j \left[\sum_{b=1}^N \chi_b^*(\vec{x}_j) (U^\dagger)_{ab} \right] \frac{1}{r_{ij}} \mathcal{P}_{ij} \left[\sum_{c=1}^N \chi_c(\vec{x}_j) U_{ca} \right] = \\ &= \sum_{b=1}^N \sum_{c=1}^N \int d^4 x_j \chi_b^*(\vec{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \mathcal{P}_{ij} \chi_c(\vec{x}_j) \underbrace{\left[\sum_{a=1}^N U_{ca} (U^\dagger)_{ab} \right]}_{\delta_{cb}} = \\ &= \sum_{b=1}^N \sum_{c=1}^N \int d^4 x_j \chi_b^*(\vec{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \mathcal{P}_{ij} \chi_c(\vec{x}_j) \delta_{cb} = \end{aligned}$$

usando no somatório em c a propriedade de filtro do Delta de Kronecker:

$$= \sum_{b=1}^N \int \underbrace{d^4 x_j \chi_b^*(\vec{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \mathcal{P}_{ij} \chi_b(\vec{x}_j)}_{\mathcal{K}_b(\vec{x}_i)} = \sum_{b=1}^N \mathcal{K}_b(\vec{x}_i),$$

portanto:

$$\sum_{a=1}^N \mathcal{K}'_a(\vec{x}_i) = \sum_{b=1}^N \mathcal{K}_b(\vec{x}_i), \quad (\text{C.25})$$

e como índices mudos pouco importam:

$$\mathcal{K}'_b(\vec{x}_i) = \mathcal{K}_b(\vec{x}_i). \quad (\text{C.26})$$

Os resultados em (C.17), (C.23) e (C.26) nos permitem afirmar que o operador de Fock é invariante

por transformações unitárias, isto é:

$$f'(\vec{x}_i) = f(\vec{x}_i). \quad (\text{C.27})$$

Ainda falta determinar o efeito da transformação unitária nos multiplicadores de Lagrange. Para tal, vamos primeiro mostrar que os elementos de matriz do Operador de Fock são os multiplicadores de Lagrange a partir da equação (2.64):

$$\langle \chi_c | f | \chi_a \rangle = \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \langle \chi_c | \chi_b \rangle = \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \delta_{cb} = \varepsilon_{ca}, \quad (\text{C.28})$$

portanto, vamos avaliar o efeito da transformação unitária sob os multiplicadores de Lagrange utilizando o fato de que eles são os elementos de matriz do operador de Fock:

$$\varepsilon'_{ab} = \langle \chi'_a | f | \chi'_b \rangle = \int d^4 x_i \chi'_a{}^*(\vec{x}_i) f(\vec{x}_i) \chi'_b(\vec{x}_i). \quad (\text{C.29})$$

As transformações para os spin-orbitais são:

$$\chi'_b = \sum_{d=1}^N \chi_d U_{db}; \quad (\text{C.30})$$

$$\chi'_a{}^* = \sum_{c=1}^N \chi_c^* U_{ca}^* = \sum_{c=1}^N \chi_c^* (U^\dagger)_{ac}. \quad (\text{C.31})$$

Inserindo (C.30) e (C.31) em (C.29) tem-se que:

$$\begin{aligned} \varepsilon'_{ab} &= \langle \chi'_a | f | \chi'_b \rangle = \int d^4 x_i \chi'_a{}^*(\vec{x}_i) f(\vec{x}_i) \chi'_b(\vec{x}_i) = \\ &= \int d^4 x_i \left[\sum_{c=1}^N \chi_c^*(\vec{x}_i) (U^\dagger)_{ac} \right] f(\vec{x}_i) \left[\sum_{d=1}^N \chi_d(\vec{x}_i) U_{db} \right] = \\ &= \sum_{c=1}^N \sum_{d=1}^N (U^\dagger)_{ac} U_{db} \underbrace{\left[\int d^4 x_i \chi_c^*(\vec{x}_i) f(\vec{x}_i) \chi_d(\vec{x}_i) \right]}_{\varepsilon_{cd}} = \\ &= \sum_{c=1}^N \sum_{d=1}^N (U^\dagger)_{ac} \varepsilon_{cd} U_{db} \Rightarrow \varepsilon'_{ab} = (U^\dagger \varepsilon U)_{ab}, \end{aligned}$$

ou, em notação matricial:

$$\boldsymbol{\varepsilon}' = \mathbf{U}^\dagger \boldsymbol{\varepsilon} \mathbf{U}. \quad (\text{C.32})$$

Como $\boldsymbol{\varepsilon}$ é uma matriz Hermitiana, é sempre possível encontrar uma única matriz unitária \mathbf{U} cuja transformação dada por (C.32) a diagonaliza. Portanto $\boldsymbol{\varepsilon}'$ é uma matriz diagonal, cujos elementos da diagonal são os multiplicadores de Lagrange ε'_{ab} .

$$\boldsymbol{\varepsilon}' = \begin{pmatrix} \varepsilon'_{ab} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \varepsilon'_{ab} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon'_{ab} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \varepsilon'_{ab} \end{pmatrix} = \varepsilon'_{ab} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 \end{pmatrix}. \quad (\text{C.33})$$

Como só há elementos na diagonal, podemos rebatizar os multiplicadores de Lagrange com apenas um índice, isto é, $\varepsilon'_{ab} = \varepsilon'_a$. E desta maneira, a matriz ε' é o que se chama de “matriz escalar”, ou seja:

$$\varepsilon' = \varepsilon_a \mathbb{1}. \quad (\text{C.34})$$

Então, deve existir um conjunto de spin-orbitais $\{\chi'_a\}$ para os quais a matriz dos multiplicadores de Lagrange é diagonal. E daí, finalmente pode-se escrever:

$$f|\chi'_a\rangle = \varepsilon'_a|\chi'_a\rangle, \quad (\text{C.35})$$

o único conjunto de spin-orbitais $\{\chi'_a\}$ obtidos resolvendo a equação de auto-valores dada por (C.35) é chamado de *conjunto de spin-orbitais canônicos*.

Podemos, então, daqui em diante, abandonar as aspas e finalmente, após esta longa jornada, escrever as Equações Canônicas de Hartree-Fock, que são equações de auto-valores:

$$f|\chi_a\rangle = \varepsilon_a|\chi_a\rangle, \quad (\text{C.36})$$

ou ainda:

$$f(\vec{x}_i)\chi_a(\vec{x}_i) = \varepsilon_a\chi_a(\vec{x}_i). \quad (\text{C.37})$$

Apêndice D

AS INTERPRETAÇÕES DAS SOLUÇÕES DAS EQUAÇÕES CANÔNICAS DE HARTREE–FOCK

O operador de Fock tem uma dependência funcional com os spin-orbitais ocupados, mas, uma vez determinados os N spin-orbitais ocupados $\{|\chi_a\rangle\}$, o operador de Fock torna-se um Operador Hermitiano bem definido, que possui um número infinito de auto-spin-orbitais (auto-funções) e infinitos auto-valores [11]:

$$f|\chi_i\rangle = \varepsilon_i|\chi_i\rangle \quad i = 1, 2, 3, \dots, \infty. \quad (\text{D.1})$$

Os multiplicadores de Lagrange, ε_i , são, finalmente, os auto-valores do operador de Fock, e fisicamente, representam as energias dos spin-orbitais obtidos no cálculo Hartree–Fock, pois cada uma das soluções $|\chi_i\rangle$ tem uma energia de spin-orbital ε_i . Os orbitais $a, b, c, \dots, q = N$ são chamados de Orbitais Ocupados ou Orbitais de Buraco, e possuem auto-valores (energias) negativos. Os orbitais r, s, t, \dots, ∞ são chamados de Orbitais Virtuais (Vazios) ou Orbitais de Partícula, e possuem auto-valores (energias) positivos [11].

Calculando explicitamente ε_i :

$$\varepsilon_i = \langle \chi_i | f | \chi_i \rangle = \langle \chi_i | h | \chi_i \rangle + \sum_{b=1}^N \left(\langle \chi_i | \mathcal{J}_b | \chi_i \rangle - \langle \chi_i | \mathcal{K}_b | \chi_i \rangle \right), \quad (\text{D.2})$$

onde f foi escrito como sendo:

$$f = h + \sum_{b=1}^N \left(\mathcal{J}_b - \mathcal{K}_b \right). \quad (\text{D.3})$$

Usando as definições (2.48) e (2.49) para os elementos de matriz dos operadores de Coulomb e de Troca tem-se que:

$$\varepsilon_i = \langle i | h | i \rangle + \sum_{b=1}^N \left(\langle ib | ib \rangle - \langle ib | bi \rangle \right) = \langle i | h | i \rangle + \sum_{b=1}^N \langle ib | | ib \rangle, \quad (\text{D.4})$$

desta forma:

$$\varepsilon_a = \langle a | h | a \rangle + \sum_{b=1}^N \langle ab | | ab \rangle; \quad (\text{D.5})$$

$$\varepsilon_r = \langle r|h|r \rangle + \sum_{b=1}^N \langle rb||rb \rangle, \quad (\text{D.6})$$

como $\langle aa||aa \rangle = 0$, pode-se escrever:

$$\varepsilon_a = \langle a|h|a \rangle + \sum_{b \neq a}^N \langle ab||ab \rangle. \quad (\text{D.7})$$

A energia de um orbital ocupado, ε_a , contém os termos de energia cinética e de atração nuclear e de interação Coulombiana e de Troca com os outros $(N - 1)$ elétrons da molécula no estado fundamental. Energias (auto-valores) de orbitais ocupados são sempre negativos.

A energia de um orbital vazio, ε_r , contém os termos de energia cinética e de atração nuclear e de interação Coulombiana e de Troca com os outros (N) elétrons da molécula no estado fundamental. Isto significa que um elétron foi adicionado a $|\Phi_0\rangle$ produzindo um estado eletrônico de $(N + 1)$ elétrons. O valor ε_r representa a energia deste elétron extra. Energias (auto-valores) de orbitais desocupados são quase sempre positivos [11].

Vamos agora verificar se a soma das energias dos estados ocupados resultam na energia do estado fundamental:

$$\sum_{a=1}^N \varepsilon_a = \sum_{a=1}^N \langle a|h|a \rangle + \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab||ab \rangle. \quad (\text{D.8})$$

Contudo, a energia do estado fundamental é:

$$E_0 = \sum_{a=1}^N \langle a|h|a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab||ab \rangle, \quad (\text{D.9})$$

da onde conclui-se que:

$$\sum_{a=1}^N \varepsilon_a \neq E_0, \quad (\text{D.10})$$

pois a soma das energias dos orbitais ocupados contabiliza as interações elétron–elétron duas vezes. Então, se a soma das energias dos orbitais ocupados não é a energia do estado fundamental, qual é a significância física das energias dos orbitais? Isto se responde investigando efeitos de extração e inclusão de elétrons no Determinante de Slater do Estado Fundamental [11].

D.1 O Teorema de Koopmans

O Teorema de Koopmans dá a interpretação física para as energias dos orbitais, baseada no potencial de ionização, ou seja, na energia necessária para arrancar um elétron da molécula¹ [11]:

$$\text{IP} = {}^{N-1}E_c - {}^N E_0. \quad (\text{D.11})$$

Para o sistema no estado fundamental, considerado neutro:

$${}^N E_0 = \langle {}^N \Phi_0 | H_{\text{el}} | {}^N \Phi_0 \rangle = \sum_{a=1}^N \langle a|h|a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab||ab \rangle, \quad (\text{D.12})$$

¹“IP” vem do inglês “*Ionization Potential*”, assim como “EA” que significa “*Electronic Affinity*” (ou “*Electron Affinity*”). Cujos significados em português, são, respectivamente: “*Potencial de Ionização*” e “*Afinidade Eletrônica*”.

onde:

$$|{}^N\Phi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_{c-1}\chi_c\chi_{c+1}\cdots\chi_N\rangle. \quad (\text{D.13})$$

Para o estado com $(N - 1)$ elétrons:

$${}^{N-1}E_c = \langle {}^{N-1}\Phi_c | H_{\text{el}} | {}^{N-1}\Psi_c \rangle = \sum_{a \neq c} \langle a|h|a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a \neq c} \sum_{b \neq c} \langle ab||ab \rangle, \quad (\text{D.14})$$

onde:

$$|{}^{(N-1)}\Phi_c\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_{c-1}\chi_{c+1}\cdots\chi_N\rangle \quad (\text{D.15})$$

portanto:

$$\begin{aligned} {}^{N-1}E_c - {}^N E_0 &= \sum_{a \neq c} \langle a|h|a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a \neq c} \sum_{b \neq c} \langle ab||ab \rangle - \\ &- \sum_{a=1}^N \langle a|h|a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab||ab \rangle = -\langle c|h|c \rangle - \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \langle ac||ac \rangle - \frac{1}{2} \sum_{b=1}^N \langle cb||cb \rangle = \\ &= -\langle c|h|c \rangle - \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \langle ac||ac \rangle - \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \langle ca||ca \rangle, \end{aligned} \quad (\text{D.16})$$

Decorre da definição de $\langle ij||k\ell \rangle$ que:

$$\langle k\ell||k\ell \rangle = \langle \ell k||\ell k \rangle, \quad (\text{D.17})$$

então:

$$\begin{aligned} &= -\langle c|h|c \rangle - \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \langle ac||ac \rangle - \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \langle ac||ac \rangle = -\langle c|h|c \rangle - \sum_{a=1}^N \langle ac||ac \rangle = \\ &= -\left(\langle c|h|c \rangle - \sum_{a=1}^N \langle ac||ac \rangle \right) = -\varepsilon_c \quad \therefore \end{aligned}$$

$$\text{IP} = -\varepsilon_c, \quad (\text{D.18})$$

logo, se $|\chi_q\rangle$ é o último spin-orbital ocupado, com auto-valor de energia ε_q , a menor energia necessária para arrancar um elétron da molécula é:

$$\text{IP} = -\varepsilon_q. \quad (\text{D.19})$$

Analogamente para a afinidade eletrônica:

$$\text{EA} = {}^N E_0 - {}^{N+1} E_r; \quad (\text{D.20})$$

$$\begin{aligned} {}^{N+1} E_r &= \langle {}^{N+1}\Phi_r | H_{\text{el}} | {}^{N+1}\Phi_r \rangle + \sum_{a=1}^N \langle a|h|a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab||ab \rangle + \\ &+ \langle r|h|r \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \langle ar||ar \rangle + \frac{1}{2} \sum_{b=1}^N \langle rb||rb \rangle, \end{aligned} \quad (\text{D.21})$$

onde:

$$|{}^{(N+1)}\Phi_r\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_{c-1}\chi_c\chi_{c+1}\cdots\chi_N\chi_r\rangle, \quad (\text{D.22})$$

logo:

$${}^N E_0 - {}^{N+1} E_r = -\langle r|h|r \rangle - \sum_{b=1}^N \langle rb||rb \rangle = -\left(\langle r|h|r \rangle + \sum_{b=1}^N \langle rb||rb \rangle \right),$$

portanto:

$${}^N E_0 - {}^{N+1} E_r = -\varepsilon_r, \quad (\text{D.23})$$

e daí

$$\text{EA} = -\varepsilon_r. \quad (\text{D.24})$$

Se ε_r é negativo, então EA é positivo, e a molécula é mais estável com um elétron a mais.

Estes dois resultados foram obtidos primeiro em 1934 por Tjalling Charles Koopmans, físico e economista holandês ganhador do Prêmio Nobel de Economia de 1975 [168].

Teorema D.1.1 (Teorema de Koopmans) *Dado um determinante simples de Hartree-Fock de N elétrons $|{}^N \Phi_0\rangle$ com os spin-orbitais ocupados e virtuais com energia $\varepsilon_q = \varepsilon_{\text{HOMO}}$ e $\varepsilon_r = \varepsilon_{\text{LUMO}}$, respectivamente. Então o potencial de ionização para produzir um determinante simples de $(N-1)$ elétrons $|{}^{N-1} \Phi_q\rangle$ com idênticos Spin-orbitais, obtidos removendo um elétron do Spin-orbital $|\chi_q\rangle$, e a afinidade eletrônica para produzir um determinante simples de $(N+1)$ elétrons $|{}^{N+1} \Phi_r\rangle$ com idênticos spin-orbitais, obtidos adicionando um elétron para o spin-orbital $|\chi_r\rangle$, são apenas $-\varepsilon_q$ e $-\varepsilon_r$, respectivamente. Isto é*

$$\begin{aligned} \text{IP} &= {}^{N-1} E_q - {}^N E_0 = -\varepsilon_q = -\varepsilon_{\text{HOMO}}; \\ \text{EA} &= {}^N E_0 - {}^{N+1} E_r = -\varepsilon_r = -\varepsilon_{\text{LUMO}}. \end{aligned} \quad (\text{D.25})$$

Dito de outra maneira, o Teorema de Koopmans afirma que: “Para uma molécula no estado fundamental com N elétrons e energia total E_0 , o negativo do autovalor correspondente a um spin-orbital ocupado ε_q é igual a diferença entre a energia total da molécula com $(N-1)$ elétrons, ${}^{N-1} E_q = E_{N-1}$, obtida com os mesmos spin-orbitais utilizados no cálculo da energia do estado fundamental (E_0), e a energia total da molécula com N elétrons, E_0 .”

E analogamente para spin-orbitais virtuais (vazios, desocupados): “Para uma molécula no estado fundamental com N elétrons e energia total E_0 , o negativo do autovalor correspondente a um spin-orbital desocupado ε_r é igual a diferença entre a energia total da molécula com N elétrons, E_0 , e a energia total da molécula com $(N+1)$ elétrons, ${}^{N+1} E_r = E_{N+1}$, obtida com os mesmos spin-orbitais utilizados no cálculo da energia do estado fundamental (E_0).”

HOMO = Orbital molecular ocupado de maior energia, do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*.

LUMO = Orbital molecular desocupado de menor energia, o inglês *Lower Unoccupied Molecular Orbital*.

As Leis Semi-Empíricas de Escala do tipo:

$$\text{VAE} = m \times \text{VOE} + b, \quad (\text{D.26})$$

onde VAE é a *energia do aprisionamento vertical* (do inglês: *Vertical Attachment Energy*) (energia da ressonância), VOE é a *energia do orbital virtual* (do inglês: *Virtual Orbital Energy*) (energia do orbital vazio), e m e b são parâmetros ajustados pelos dados experimentais, são todas baseadas no Teorema de Koopmans e na afinidade eletrônica.

D.2 O Teorema de Brillouin

Vamos agora propor uma correção de primeira ordem para $|\Phi_0\rangle$ adicionando um Determinante de Slater de excitações simples (correção de primeira ordem) [11]:

$$|\Phi_0\rangle = c_0|\Phi_0\rangle + \sum_{a=1}^N \sum_{r=1}^n c_a^r |\Phi_a^r\rangle, \quad (\text{D.27})$$

onde c_a^r lê-se: “ c sub-índice a , super-índice r ”, e para $|\Phi_a^r\rangle$ lê-se: “ $|\Phi\rangle$ sub-índice a , super-índice r ”, e n é o número de orbitais desocupados. Considere o problema de auto-valores para apenas um Determinante de Slater de excitações simples:

$$\begin{pmatrix} \langle \Phi_0 | H_{\text{el}} | \Phi_0 \rangle & \langle \Phi_0 | H_{\text{el}} | \Phi_a^r \rangle \\ \langle \Phi_a^r | H_{\text{el}} | \Phi_0 \rangle & \langle \Phi_a^r | H_{\text{el}} | \Phi_a^r \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_a^r \end{pmatrix} = \mathcal{E}_0 \begin{pmatrix} c_0 \\ c_a^r \end{pmatrix}. \quad (\text{D.28})$$

A mistura dos dois estados depende dos elementos fora da diagonal. Eles podem ser calculados, uma vez que:

$$\langle \Phi_0 | H_{\text{el}} | \Phi_a^r \rangle = \langle a | h | r \rangle + \sum_{b=1}^N \langle ab | rb \rangle. \quad (\text{D.29})$$

O lado direito da equação (D.29) são os elementos do operador de Fock, conforme (2.61):

$$\langle \Phi_0 | H_{\text{el}} | \Phi_a^r \rangle = \langle \chi_a | f | \chi_r \rangle = \varepsilon_r \langle \chi_a | \chi_r \rangle = 0, \quad (\text{D.30})$$

portanto, o problema dado por (D.28) reduz-se a:

$$\begin{pmatrix} \langle \Phi_0 | H_{\text{el}} | \Phi_0 \rangle & 0 \\ 0 & \langle \Phi_a^r | H_{\text{el}} | \Phi_a^r \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_a^r \end{pmatrix} = \mathcal{E}_0 \begin{pmatrix} c_0 \\ c_a^r \end{pmatrix}. \quad (\text{D.31})$$

A solução para (D.31) é:

$$E_0 = \langle \Phi_0 | H_{\text{el}} | \Phi_0 \rangle; \quad (\text{D.32})$$

$$E_1 = \langle \Phi_a^r | H_{\text{el}} | \Phi_a^r \rangle \neq E_0. \quad (\text{D.33})$$

Substituindo estes auto-valores na equação correspondente, encontra-se:

$$(E_1 - E_0) c_a^r = 0 \Rightarrow c_a^r = 0, \quad (\text{D.34})$$

logo:

$$\begin{pmatrix} \langle \Phi_0 | H_{\text{el}} | \Phi_0 \rangle & 0 \\ 0 & \langle \Phi_a^r | H_{\text{el}} | \Phi_a^r \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = E_0 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{D.35})$$

E finalmente:

$$|\Phi_0\rangle = |\Phi_0\rangle, \quad (\text{D.36})$$

onde $c_0 = 1$ por normalização.

Teorema D.2.1 (Teorema de Brillouin) *Determinantes de Slater de excitações simples $|\Phi_a^r\rangle$ não in-*

teragem diretamente com o Determinante de Slater do Estado Fundamental $|\Phi_0\rangle$.

$$\langle \Phi_0 | H_{\text{el}} | \Phi_a^r \rangle = 0; \quad (\text{D.37})$$

$$\langle \Phi_0 | H_{\text{el}} | \Phi_{ab}^{rs} \rangle \neq 0; \quad (\text{D.38})$$

$$\langle \Phi_a^r | H_{\text{el}} | \Phi_{ab}^{rs} \rangle \neq 0. \quad (\text{D.39})$$

D.3 O Hamiltoniano de Hartree–Fock e a Exatidão do Método até Primeira Ordem

D.3.1 O Hamiltoniano de Hartree–Fock

A equação de auto-valores que envolve o Hamiltoniano de Hartree–Fock, definido por [11]:

$$H_0 = \sum_{i=1}^N f(\vec{x}_i), \quad (\text{D.40})$$

cuja solução é o Determinante de Slater $|\Phi_0\rangle$

$$H_0 |\Phi_0\rangle = E_0^{(0)} |\Phi_0\rangle, \quad (\text{D.41})$$

onde o auto-valor do Hamiltoniano de Hartree–Fock é a soma das energias dos orbitais [11]:

$$E_0^{(0)} = \sum_{a=1}^N \varepsilon_a. \quad (\text{D.42})$$

D.3.2 A Teoria de Perturbação e o Método de Hartree–Fock

A solução exata para E_0 , em expansão perturbativa é:

$$E_0 = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} + E_0^{(2)} + \dots \quad (\text{D.43})$$

E em primeira ordem apenas fica:

$$E_0 = E_0^{(0)} + E_0^{(1)}. \quad (\text{D.44})$$

Tratando o problema eletrônico como teoria de perturbação, pode-se escrever:

$$H_{\text{el}} = H_0 + W, \quad (\text{D.45})$$

onde a perturbação W pode ser determinada da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} W = H_{\text{el}} - H_0 &= \sum_{i=1}^N h(\vec{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N f(\vec{x}_i) = \\ &= \sum_{i=1}^N h(\vec{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N h(\vec{r}_i) - \sum_{i=1}^N V_{\text{HF}}(\vec{x}_i) \Rightarrow \end{aligned} \quad (\text{D.46})$$

$$W = H_{\text{el}} - H_0 = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N V_{\text{HF}}(\vec{x}_i) \quad (\text{D.47})$$

Note que W depende de um operador de dois elétrons, que é o duplo somatório em i e j da equação (D.47); e de um operador de um elétron, que é a soma sobre o potencial efetivo de Hartree–Fock, pois $V_{\text{HF}}(\vec{x}_i)$ é um operador de um elétron.

Calculando o valor da energia com correção perturbativa:

$$E_0 = \langle \Phi_0 | H_{\text{el}} | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | H_0 | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | W | \Phi_0 \rangle \quad (\text{D.48})$$

$$\langle \Phi_0 | H_0 | \Phi_0 \rangle = E_0^{(0)} = \sum_{a=1}^N \varepsilon_a = \sum_{a=1}^N \langle a | h | a \rangle + \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab || ab \rangle \quad (\text{D.49})$$

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | W | \Phi_0 \rangle &= E_0^{(1)} = \left\langle \Phi_0 \left| \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N V_{\text{HF}}(\vec{x}_i) \right| \Phi_0 \right\rangle = \\ &= \langle \Phi_0 | \mathcal{O}_2 | \Phi_0 \rangle - \left\langle \Phi_0 \left| \sum_{i=1}^N V_{\text{HF}}(\vec{x}_i) \right| \Phi_0 \right\rangle = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab || ab \rangle - \sum_{a=1}^N \langle a | V_{\text{HF}} | a \rangle = \end{aligned} \quad (\text{D.50})$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab || ab \rangle - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle a | \mathcal{J}_b - \mathcal{K}_b | a \rangle = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab || ab \rangle - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \left(\langle a | \mathcal{J}_b | a \rangle - \langle a | \mathcal{K}_b | a \rangle \right) = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab || ab \rangle - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \left(\langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle \right) = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab || ab \rangle - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab || ab \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab || ab \rangle, \end{aligned} \quad (\text{D.51})$$

onde foram usadas as expressões (2.28), (2.29), (2.50), (2.51) e (2.56). Portanto:

$$\langle \Phi_0 | W | \Phi_0 \rangle = E_0^{(1)} = -\frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab || ab \rangle. \quad (\text{D.52})$$

Substituindo (D.49) e (D.52) em (D.44) tem-se que:

$$\begin{aligned} E_0^{(0)} + E_0^{(1)} &= \sum_{a=1}^N \langle a | h | a \rangle + \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab || ab \rangle + \left(-\frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab || ab \rangle \right) = \\ &= \sum_{a=1}^N \langle a | h | a \rangle + \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab || ab \rangle - \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab || ab \rangle = \\ &= \sum_{a=1}^N \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab || ab \rangle = E_0, \end{aligned} \quad (\text{D.53})$$

finalmente:

$$\langle \Phi_0 | H_0 | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | W | \Phi_0 \rangle = E_0. \quad (\text{D.54})$$

A correção em primeira ordem, $E_0^{(1)}$, cancela a contagem dupla das repulsões elétron-elétron em $E_0^{(0)} = \sum_{a=1}^N \varepsilon_a$, resultando na energia Hartree-Fock correta E_0 .

A equação (D.54) evidencia que o resultado é exatamente a energia do estado fundamental obtida a partir de H_{el} .

ISTO SIGNIFICA QUE O MÉTODO DE HARTREE-FOCK É EXATO ATÉ PRIMEIRA ORDEM EM TEORIA DE PERTURBAÇÃO [11, 12]!

Apêndice E

AS EQUAÇÕES DE HARTREE–FOCK PARA SISTEMAS DE CAMADA FECHADA

Parte-se da equação para o elétron i no spin-orbital c :

$$f(\vec{x}_i)\chi_c(\vec{x}_i) = \varepsilon_c\chi_c(\vec{x}_i). \quad (\text{E.1})$$

Vamos assumir que o spin-orbital c possui spin $\alpha(\omega_i)$:

$$f(\vec{x}_i)\psi_b(\vec{r}_i)\alpha(\omega_i) = \varepsilon_b\psi_b(\vec{r}_i)\alpha(\omega_i), \quad (\text{E.2})$$

onde ε_b , a energia do orbital espacial ψ_b é idêntica à energia ε_c , do spin-orbital χ_c .

Multiplicando por $\alpha^*(\omega_i)$ e integrando sobre ω_i , tem-se que:

$$\left[\int d\omega_i \alpha^*(\omega_i) f(\vec{x}_i) \alpha(\omega_i) \right] \psi_b(\vec{r}_i) = \varepsilon_b \psi_b(\vec{r}_i). \quad (\text{E.3})$$

Relembrando a definição do Operador de Fock:

$$f(\vec{x}_i) = h(\vec{r}_i) + \sum_{a=1}^N \int d^4x_j \chi_a^*(\vec{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} (1 - \mathcal{P}_{ij}) \chi_a(\vec{x}_j), \quad (\text{E.4})$$

onde, novamente, \mathcal{P}_{ij} é o operador de permutação entre os elétrons i e j .

Substituindo (2.55) na equação (E.3), tem-se que:

$$\begin{aligned} \left[\int d\omega_i \alpha^*(\omega_i) f(\vec{x}_i) \alpha(\omega_i) \right] \psi_b(\vec{r}_i) &= \left[\int d\omega_i \alpha^*(\omega_i) h(\vec{r}_i) \alpha(\omega_i) \right] \psi_b(\vec{r}_i) + \\ &+ \sum_{a=1}^N \left[\iint d\omega_i d^4x_j \alpha^*(\omega_i) \chi_a^*(\vec{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} (1 - \mathcal{P}_{ij}) \chi_a(\vec{x}_j) \alpha(\omega_i) \right] \psi_b(\vec{r}_i) = \varepsilon_b \psi_b(\vec{r}_i). \end{aligned} \quad (\text{E.5})$$

Definindo o Operador de Fock de Camada Fechada, $f(\vec{r}_i)$, como sendo:

$$f(\vec{r}_i) \equiv \int d\omega_i \alpha^*(\omega_i) f(\vec{x}_i) \alpha(\omega_i), \quad (\text{E.6})$$

tem-se que:

$$\begin{aligned} f(\vec{r}_i) \psi_b(\vec{r}_i) &= h(\vec{r}_i) \psi_b(\vec{r}_i) + \\ &+ \sum_{a=1}^N \iint d\omega_i d^4 x_j \alpha^*(\omega_i) \chi_a^*(\vec{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_a(\vec{x}_j) \alpha(\omega_i) \psi_b(\vec{r}_i) - \\ &- \sum_{a=1}^N \iint d\omega_i d^4 x_j \alpha^*(\omega_i) \chi_a^*(\vec{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_a(\vec{x}_i) \alpha(\omega_j) \psi_b(\vec{r}_j) = \varepsilon_b \psi_b(\vec{r}_i). \end{aligned} \quad (\text{E.7})$$

Agora, usando as regras para transição de spin-orbitais para orbitais espaciais admitindo camada fechada, como $\chi_a = \psi_a \alpha = \psi_a$ ou $\chi_a = \psi_a \beta = \bar{\psi}_a$, troca-se cada um dos somatórios por dois somatórios com limite superior igual à $\frac{N}{2}$:

$$\sum_{a=1}^N \chi_a \longrightarrow \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} \psi_a + \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} \bar{\psi}_a \implies \sum_{a=1}^N \longrightarrow \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} + \sum_{\bar{a}=1}^{\frac{N}{2}}, \quad (\text{E.8})$$

portanto:

$$\begin{aligned} f(\vec{r}_i) \psi_b(\vec{r}_i) &= h(\vec{r}_i) \psi_b(\vec{r}_i) + \\ &+ \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} \iiint d\omega_i d\omega_j d^3 r_j \alpha^*(\omega_i) \psi_a(\vec{r}_j) \alpha^*(\omega_j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_a(\vec{r}_j) \alpha(\omega_j) \alpha(\omega_i) \psi_b(\vec{r}_i) + \\ &+ \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} \iiint d\omega_i d\omega_j d^3 r_j \alpha^*(\omega_i) \psi_a(\vec{r}_j) \beta^*(\omega_j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_a(\vec{r}_j) \beta(\omega_j) \alpha(\omega_i) \psi_b(\vec{r}_i) - \\ &- \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} \iiint d\omega_i d\omega_j d^3 r_j \alpha^*(\omega_i) \psi_a(\vec{r}_j) \alpha^*(\omega_j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_a(\vec{r}_i) \alpha(\omega_i) \alpha(\omega_j) \psi_b(\vec{r}_j) - \\ &- \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} \iiint d\omega_i d\omega_j d^3 r_j \alpha^*(\omega_i) \psi_a(\vec{r}_j) \beta^*(\omega_j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_a(\vec{r}_i) \beta(\omega_i) \alpha(\omega_j) \psi_b(\vec{r}_j) = \varepsilon_b \psi_b(\vec{r}_i). \end{aligned} \quad (\text{E.9})$$

Integrando sobre ω_i e ω_j , e usando a ortonormalidade de spin:

$$\int d\omega \alpha^*(\omega) \alpha(\omega) = \int d\omega \beta^*(\omega) \beta(\omega) = 1; \quad (\text{E.10})$$

$$\int d\omega \alpha^*(\omega) \beta(\omega) = \int d\omega \beta^*(\omega) \alpha(\omega) = 0, \quad (\text{E.11})$$

tem-se que:

$$f(\vec{r}_i) \psi_b(\vec{r}_i) = \left[h(\vec{r}_i) + \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} \int d^3 r_j \psi_a^*(\vec{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} (2 - \mathcal{P}_{ij}) \psi_a(\vec{r}_j) \right] \psi_b(\vec{r}_i) = \varepsilon_b \psi_b(\vec{r}_i), \quad (\text{E.12})$$

então, o operador de Fock de Camada-Fechada é definido como sendo:

$$f(\vec{r}_i) \equiv \left[h(\vec{r}_i) + \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} \int d^3 r_j \psi_a^*(\vec{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} (2 - \mathcal{P}_{ij}) \psi_a(\vec{r}_j) \right]. \quad (\text{E.13})$$

Definindo os operadores de Coulomb e de Troca de Camada-Fechada como sendo:

$$J_a(\vec{r}_i) \equiv \int d^3 r_j \psi_a^*(\vec{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_a(\vec{r}_j); \quad (\text{E.14})$$

$$K_a(\vec{r}_i) \equiv \int d^3 r_j \psi_a^*(\vec{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \mathcal{P}_{ij} \psi_a(\vec{r}_j), \quad (\text{E.15})$$

e suas ações nos orbitais espaciais como sendo:

$$J_a(\vec{r}_i) \psi_b(\vec{r}_i) = \left[\int d^3 r_j \psi_a^*(\vec{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_a(\vec{r}_j) \right] \psi_b(\vec{r}_i) \quad (\text{E.16})$$

$$K_a(\vec{r}_i) \psi_b(\vec{r}_i) = \left[\int d^3 r_j \psi_a^*(\vec{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_b(\vec{r}_j) \right] \psi_a(\vec{r}_i), \quad (\text{E.17})$$

podemos escrever uma outra definição equivalente para o operador de Fock de camada-fechada:

$$f(\vec{r}_i) \equiv h(\vec{r}_i) + \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} \left[2J_a(\vec{r}_i) - K_a(\vec{r}_i) \right], \quad (\text{E.18})$$

e as equações de Hartree–Fock de Camada-Fechada são:

$$\left\{ h(\vec{r}_i) + \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} \left[2J_a(\vec{r}_i) - K_a(\vec{r}_i) \right] \right\} \psi_b(\vec{r}_i) = \varepsilon_b \psi_b(\vec{r}_i), \quad (\text{E.19})$$

ou simplesmente:

$$f(\vec{r}_i) \psi_b(\vec{r}_i) = \varepsilon_b \psi_b(\vec{r}_i) \quad b = 1, 2, 3, \dots, \frac{N}{2}. \quad (\text{E.20})$$

Apêndice F

AS FUNÇÕES UTILIZADAS NO MÉTODO DE HARTREE–FOCK

Muitas vezes, são usadas combinações lineares destas na forma de gaussianas contraídas [11]:

$$\varphi_{\mu}(\vec{r}_i) = \sum_{p=1}^{\mathcal{L}} d_{p\mu} \mathcal{G}_p(\vec{r}_i), \quad (\text{F.1})$$

onde $d_{p\mu}$ são obtidos pelo método dos mínimos quadrados e \mathcal{L} também depende do Método dos Mínimos Quadrados. Consulte, por exemplo, as referências [169] e [170] para mais informações acerca de contrações de funções gaussianas-cartesianas.

Note que a parte angular está contida na parte cartesiana das funções. Vamos tratar apenas das gaussianas, pois são estas as funções utilizadas nos cálculos.

Usando a coordenada relativa $\vec{r} \equiv \vec{r}_i - \vec{R}_A$, pode-se escrever a equação (2.85) como sendo:

$$\mathcal{G}_{\mu}(\vec{r}) = \mathcal{N}_{\ell mn}^{(\mu)} x^{\ell} y^m z^n e^{-\alpha|\vec{r}|^2}. \quad (\text{F.2})$$

Usando as definições em coordenadas esféricas:

$$x = r \sin \theta \cos \phi; \quad (\text{F.3})$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi; \quad (\text{F.4})$$

$$z = r \cos \theta; \quad (\text{F.5})$$

tem-se que

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_{\mu}(\vec{r}) &= \mathcal{N}_{\ell mn}^{(\mu)} r^{\ell+m+n} (\sin \theta \cos \phi)^{\ell} (\sin \theta \sin \phi)^m (\cos \theta)^n e^{-\alpha|\vec{r}|^2} = \\ &= \mathcal{N}_{\ell mn}^{(\mu)} \left\{ \sqrt{\frac{2\pi}{3}} [Y_1^{-1}(\theta, \phi) - Y_1^1(\theta, \phi)] \right\}^{\ell} \left\{ i \sqrt{\frac{2\pi}{3}} [Y_1^{-1}(\theta, \phi) + Y_1^1(\theta, \phi)] \right\}^m \left[\sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_1^0(\theta, \phi) \right]^n \times \\ &\times r^{\ell+m+n} e^{-\alpha|\vec{r}|^2}, \end{aligned} \quad (\text{F.6})$$

onde $Y_{\ell}^m(\theta, \phi)$ são os Harmônicos Esféricos e a soma dos expoentes ℓ , m e n vai determinar o tipo de função. Algumas dessas funções são [123, 124]:

$$g_s(\vec{r}_i) = \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{\frac{3}{4}} \exp \left(-\alpha|\vec{r}_i - \vec{R}_A|^2 \right). \quad (\text{F.7})$$

$$g_{p_x}(\vec{r}_i) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} 2\sqrt{\alpha}(x_i - X_A) \exp\left(-\alpha|\vec{r}_i - \vec{R}_A|^2\right). \quad (\text{F.8})$$

$$g_{p_y}(\vec{r}_i) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} 2\sqrt{\alpha}(y_i - Y_A) \exp\left(-\alpha|\vec{r}_i - \vec{R}_A|^2\right). \quad (\text{F.9})$$

$$g_{p_z}(\vec{r}_i) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} 2\sqrt{\alpha}(z_i - Z_A) \exp\left(-\alpha|\vec{r}_i - \vec{R}_A|^2\right). \quad (\text{F.10})$$

$$g_{d_{xy}}(\vec{r}_i) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} 4\sqrt{\alpha}(x_i - X_A)(y_i - Y_A) \exp\left(-\alpha|\vec{r}_i - \vec{R}_A|^2\right). \quad (\text{F.11})$$

$$g_{d_{xz}}(\vec{r}_i) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} 4\sqrt{\alpha}(x_i - X_A)(z_i - Z_A) \exp\left(-\alpha|\vec{r}_i - \vec{R}_A|^2\right). \quad (\text{F.12})$$

$$g_{d_{yz}}(\vec{r}_i) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} 4\sqrt{\alpha}(y_i - Y_A)(z_i - Z_A) \exp\left(-\alpha|\vec{r}_i - \vec{R}_A|^2\right). \quad (\text{F.13})$$

$$g_{d_{x^2}}(\vec{r}_i) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} \frac{4\alpha}{\sqrt{3}}(x_i - X_A)^2 \exp\left(-\alpha|\vec{r}_i - \vec{R}_A|^2\right). \quad (\text{F.14})$$

$$g_{d_{y^2}}(\vec{r}_i) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} \frac{4\alpha}{\sqrt{3}}(y_i - Y_A)^2 \exp\left(-\alpha|\vec{r}_i - \vec{R}_A|^2\right). \quad (\text{F.15})$$

$$g_{d_{z^2}}(\vec{r}_i) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} \frac{4\alpha}{\sqrt{3}}(z_i - Z_A)^2 \exp\left(-\alpha|\vec{r}_i - \vec{R}_A|^2\right). \quad (\text{F.16})$$

Cada conjunto de base pode ser:

- **Mínimo:** Uma função de base para cada orbital atômico para cada átomo;
- **N-zeta:** N funções de base para cada orbital atômico para cada átomo;

E estas ainda se dividem em:

- ✓ **STO-NG:** “*Orbital Tipo Slater com N Gaussianas*”¹, desenvolvidas por Samuel Francis Boys e R. F. Stewart [123, 124, 171]. Nomenclatura: STO-NG;
- ✓ **Valência Dividida**²: Conjunto de Base de Valência Dividida, desenvolvidas por John Anthony Pople e R. K. Nesbet [172].
- ✓ **Correlação Consistente**³: Conjunto de Base Consistente com Correlação, desenvolvidas por Thomas H. Dunning [170]. Nomenclatura: cc-pVNZ ou cc-pCVNZ para correlação de caroço. N é o número de bases “*Split Valence*”. O prefixo “aug” aplica-se para o caso de inclusão de funções difusas.

¹Do inglês *Slater Type Orbital N Gaussians*.

²Do inglês *Split Valence*.

³Do inglês *Correlation-Consistent*.

Apêndice G

OS HARMÔNICOS ESFÉRICOS

As Funções Harmônicas Esféricas de grau ℓ e ordem m , ou seja, Harmônicos Esféricos¹ são solução da equação de Laplace angular em coordenadas esféricas [141, 142]:

$$\nabla_{\Omega}^2 Y_{\ell}^m(\theta, \phi) = \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] Y_{\ell}^m(\theta, \phi) = 0, \quad (\text{G.1})$$

e todos eles são dados por:

$$Y_{\ell}^m(\theta, \phi) = \frac{(-1)^{\ell+m}}{2^{\ell} \ell!} \sqrt{\frac{(2\ell+1)(\ell-m)!}{4\pi(\ell+m)!}} \sin^m \theta e^{im\phi} \frac{d^{\ell+m}}{d(\cos \theta)^{\ell+m}} \sin^{2\ell} \theta, \quad (\text{G.2})$$

onde:

$$\frac{d}{d(\cos \theta)} = -\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta}. \quad (\text{G.3})$$

Todos eles são ortonormais entre si:

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} d\phi d\theta \sin \theta \left[Y_{\ell'}^{m'}(\theta, \phi) \right]^* Y_{\ell}^m(\theta, \phi) = \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} \quad (\text{G.4})$$

Alguns dos Harmônicos Esféricos são [146, 147]:

$$Y_0^0(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}. \quad (\text{G.5})$$

$$Y_1^{-1}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\phi}. \quad (\text{G.6})$$

$$Y_1^0(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta. \quad (\text{G.7})$$

$$Y_1^1(\theta, \phi) = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\phi}. \quad (\text{G.8})$$

$$Y_2^{-2}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{-2i\phi}. \quad (\text{G.9})$$

$$Y_2^{-1}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{-i\phi}. \quad (\text{G.10})$$

$$Y_2^0(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1). \quad (\text{G.11})$$

¹São ditos **Harmônicos** pois são soluções da equação de Laplace.

$$Y_2^1(\theta, \phi) = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{i\phi}. \quad (\text{G.12})$$

$$Y_2^2(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{2i\phi}. \quad (\text{G.13})$$

Os Harmônicos Esféricos para $\ell \leq 3$ estão graficados na figura G.1:

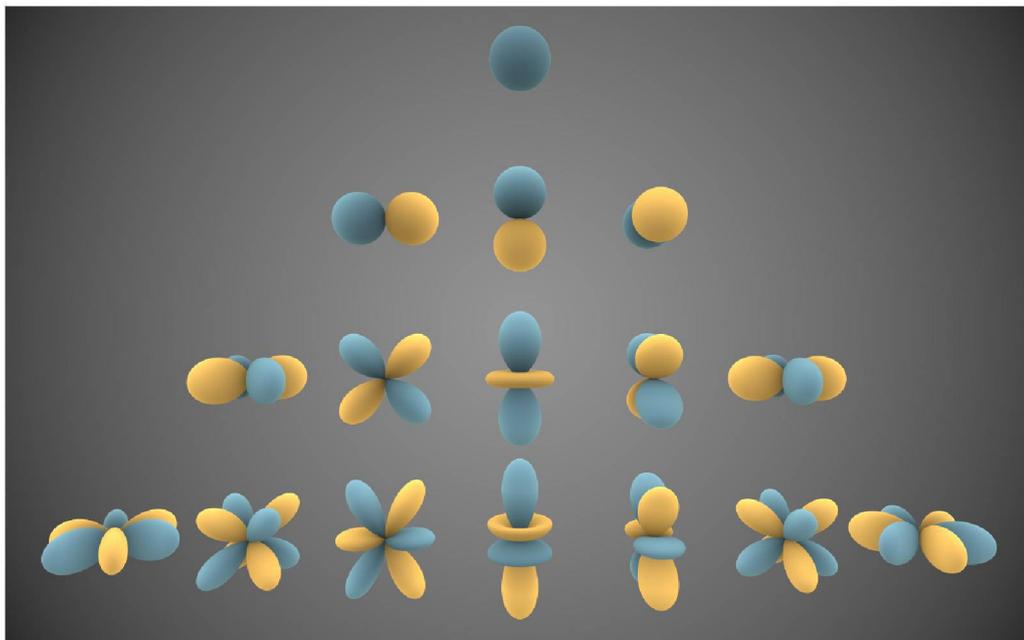


Figura G.1: Representação gráfica tridimensional para as funções harmônicas esféricas de ordem ℓ e grau m para $\ell \leq 3$. Retirado de [https://pt.wikipedia.org/wiki/Harmônicos_esféricos](https://pt.wikipedia.org/wiki/Harm%C3%B4nicos_esf%C3%A9ricos)

G.1 Os Harmônicos Cúbicos

Muito utilizados na química, os Harmônicos Cúbicos, também nomeados Harmônicos Esféricos Reais são combinações lineares dos Harmônicos Esféricos. Alguns deles são [173]:

$$X_0^0(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} = Y_0^0(\theta, \phi). \quad (\text{G.14})$$

$$X_1^{-1}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \phi = \frac{i}{\sqrt{2}} [Y_1^{-1}(\theta, \phi) + Y_1^1(\theta, \phi)]. \quad (\text{G.15})$$

$$X_1^0(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta = Y_1^0(\theta, \phi). \quad (\text{G.16})$$

$$X_1^1(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \phi = \frac{1}{\sqrt{2}} [Y_1^{-1}(\theta, \phi) - Y_1^1(\theta, \phi)]. \quad (\text{G.17})$$

$$X_2^{-2}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \theta \cos(2\phi) = \frac{1}{\sqrt{2}} [Y_2^{-2}(\theta, \phi) + Y_2^2(\theta, \phi)]. \quad (\text{G.18})$$

$$X_2^{-1}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin \theta \cos \theta \sin \phi = \frac{i}{\sqrt{2}} [Y_2^{-1}(\theta, \phi) + Y_2^1(\theta, \phi)]. \quad (\text{G.19})$$

$$X_2^0(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) = Y_2^0(\theta, \phi) \quad (\text{G.20})$$

$$X_2^1(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin \theta \cos \theta \cos \phi = \frac{1}{\sqrt{2}} [Y_2^{-1}(\theta, \phi) - Y_2^1(\theta, \phi)]. \quad (\text{G.21})$$

$$X_2^2(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \theta \sin(2\phi) = \frac{i}{\sqrt{2}} [Y_2^{-2}(\theta, \phi) - Y_2^2(\theta, \phi)]. \quad (\text{G.22})$$

Graças à elas que as funções tem a nomenclatura usual s, p, d, \dots [173]:

$$s(r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} R_{10}(r) = R_{10}(r) Y_0^0(\theta, \phi) = R_{10}(r) X_0^0(\theta, \phi). \quad (\text{G.23})$$

$$p_x(r, \theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r} R_{21}(r) = R_{21}(r) \frac{1}{\sqrt{2}} [Y_1^{-1}(\theta, \phi) - Y_1^1(\theta, \phi)] = R_{21}(r) X_1^1(\theta, \phi). \quad (\text{G.24})$$

$$p_y(r, \theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r} R_{21}(r) = R_{21}(r) \frac{i}{\sqrt{2}} [Y_1^{-1}(\theta, \phi) + Y_1^1(\theta, \phi)] = R_{21}(r) X_1^{-1}(\theta, \phi). \quad (\text{G.25})$$

$$p_z(r, \theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r} R_{21}(r) = R_{21}(r) Y_1^0(\theta, \phi) = R_{21}(r) X_1^0(\theta, \phi). \quad (\text{G.26})$$

$$d_{xy}(r, \theta, \phi) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{xy}{r^2} R_{32}(r) = R_{32}(r) \frac{i}{\sqrt{2}} [Y_2^{-2}(\theta, \phi) - Y_2^2(\theta, \phi)] = R_{32}(r) X_2^2(\theta, \phi). \quad (\text{G.27})$$

$$d_{xz}(r, \theta, \phi) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{xz}{r^2} R_{32}(r) = R_{32}(r) \frac{1}{\sqrt{2}} [Y_2^{-1}(\theta, \phi) - Y_2^1(\theta, \phi)] = R_{32}(r) X_2^1(\theta, \phi). \quad (\text{G.28})$$

$$d_{yz}(r, \theta, \phi) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{yz}{r^2} R_{32}(r) = R_{32}(r) \frac{i}{\sqrt{2}} [Y_2^{-1}(\theta, \phi) + Y_2^1(\theta, \phi)] = R_{32}(r) X_2^{-1}(\theta, \phi). \quad (\text{G.29})$$

$$d_{x^2-y^2}(r, \theta, \phi) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{x^2 - y^2}{2r^2} R_{32}(r) = R_{32}(r) \frac{1}{\sqrt{2}} [Y_2^{-2}(\theta, \phi) + Y_2^2(\theta, \phi)] = R_{32}(r) X_2^{-2}(\theta, \phi). \quad (\text{G.30})$$

$$d_{z^2}(r, \theta, \phi) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{3z^2 - r^2}{2r^2 \sqrt{3}} R_{32}(r) = R_{32}(r) Y_2^0(\theta, \phi) = R_{32}(r) X_2^0(\theta, \phi), \quad (\text{G.31})$$

onde $R_{n\ell}(r)$ são as funções radiais soluções da equação radial do átomo de hidrogênio [2, 141, 142]²:

$$\frac{d^2}{dr^2} [r R_{n\ell}(r)] - \frac{2m_e}{\hbar^2} \left[\frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2m_e r^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \right] = E_n r R_{n\ell}(r), \quad (\text{G.32})$$

cuja solução é:

$$R_{n\ell}(r) = \exp\left(-\frac{r}{na_0}\right) \sum_{q=0}^{n-\ell-1} (-1)^q \left(\frac{2}{n}\right)^q \frac{(2\ell+1)!(n-\ell-q)!}{q!(q+2\ell+1)!(n-\ell-q-1)!} c_0 \left(\frac{r}{a_0}\right)^{q+\ell}, \quad (\text{G.33})$$

sendo c_0 uma constante determinada por normalização, e E_n dado por:

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2} = -\frac{13,6 \text{ eV}}{n^2}. \quad (\text{G.34})$$

²Note que aqui foram utilizadas para exemplificar, e por uma questão histórica, as funções $R_{n\ell}(r)$ para escrever as funções relativas aos orbitais s, p e d . Mas, essa escrita vale apenas nesta página, pois no Método Hartree-Fock e no Método Multicanal de Schwinger, o $R_{n\ell}(r)$ é substituída pelas funções gaussianas $g(\vec{r}_i)$, citadas da equação (F.7) até (F.16) no apêndice F.

Os Harmônicos Cúbicos para $\ell \leq 3$ estão graficados na figura G.2:

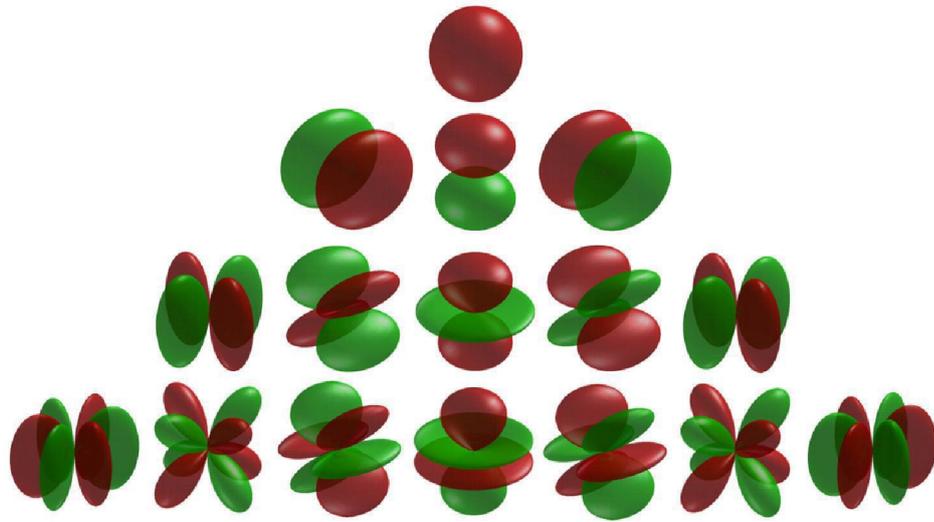


Figura G.2: Representação gráfica tridimensional para as funções harmônicas esféricas reais de ordem ℓ e grau m para $\ell \leq 3$. Retirado de https://en.wikipedia.org/wiki/Cubic_harmonic

Apêndice H

A ORTOGONALIZAÇÃO DA BASE

O conjunto de base não é ortonormal, isto é:

$$\int d^3r_1 \varphi_\mu^*(1)\varphi_\nu(1) = S_{\mu\nu} \neq \delta_{\mu\nu}. \quad (\text{H.1})$$

A integral acima só é igual a um para funções iguais centradas no mesmo átomo [11].

Contudo, é sempre possível encontrar uma matriz de transformação \mathbf{X} (não unitária), que ortogonaliza a base [11]:

$$\varphi'_\nu(1) = \sum_{\sigma=1}^{\kappa} X_{\sigma\nu}\varphi_\sigma(1); \quad (\text{H.2})$$

$$\varphi_\mu'^*(1) = \sum_{\lambda=1}^{\kappa} X_{\lambda\mu}^*\varphi_\lambda^*(1), \quad (\text{H.3})$$

de tal maneira que:

$$\int d^3r_1 \varphi_\mu'^*(1)\varphi'_\nu(1) = \delta_{\mu\nu}. \quad (\text{H.4})$$

Vamos derivar as propriedades da matriz \mathbf{X} inserindo as transformações (H.2) e (H.3) em (H.4):

$$\begin{aligned} \int d^3r_1 \varphi_\mu'^*(1)\varphi'_\nu(1) &= \int d^3r_1 \left[\sum_{\lambda=1}^{\kappa} X_{\lambda\mu}^*\varphi_\lambda^*(1) \right] \left[\sum_{\sigma=1}^{\kappa} X_{\sigma\nu}\varphi_\sigma(1) \right] = \\ &= \sum_{\lambda=1}^{\kappa} X_{\lambda\mu}^* \sum_{\sigma=1}^{\kappa} X_{\sigma\nu} \int d^3r_1 \varphi_\lambda^*(1)\varphi_\sigma(1) = \sum_{\lambda=1}^{\kappa} \sum_{\sigma=1}^{\kappa} (X^\dagger)_{\mu\lambda} X_{\sigma\nu} S_{\lambda\sigma} = \\ &= \sum_{\lambda=1}^{\kappa} \sum_{\sigma=1}^{\kappa} (X^\dagger)_{\mu\lambda} S_{\lambda\sigma} X_{\sigma\nu} = \delta_{\mu\nu}. \end{aligned} \quad (\text{H.5})$$

A equação (H.5) será verdadeira, se e somente se [11]:

$$\mathbf{X}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{X} = \mathbb{1}. \quad (\text{H.6})$$

A equação (H.6) determina a condição que a matriz \mathbf{X} deve obedecer para que ela ortogonalize o conjunto de base. Além disso, \mathbf{X} deve possuir uma inversa, pois define-se [11]:

$$\mathbf{C} \equiv \mathbf{X} \mathbf{C}' \Rightarrow \mathbf{C}' = \mathbf{X}^{-1} \mathbf{C}. \quad (\text{H.7})$$

A matriz de sobreposição \mathbf{S} é Hermitiana, portanto ela pode ser diagonalizada e “desdiagonalizada” por uma matriz unitária \mathbf{U} :

$$\mathbf{U}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{U} = \mathbf{s} \Rightarrow \mathbf{S} = \mathbf{U} \mathbf{s} \mathbf{U}^\dagger, \quad (\text{H.8})$$

onde \mathbf{s} é a matriz diagonal, cujos elementos da diagonal são os auto-valores de \mathbf{S} :

$$\mathbf{s} = \begin{pmatrix} s_1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & s_2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & s_3 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & s_\kappa \end{pmatrix}, \quad (\text{H.9})$$

e \mathbf{U} é a matriz unitária cujas colunas são os auto-vetores de \mathbf{S} :

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & U_{13} & \dots & U_{1\kappa} \\ U_{21} & U_{22} & U_{23} & \dots & U_{2\kappa} \\ U_{31} & U_{32} & U_{33} & \dots & U_{3\kappa} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ U_{\kappa 1} & U_{\kappa 2} & U_{\kappa 3} & \dots & U_{\kappa \kappa} \end{pmatrix}. \quad (\text{H.10})$$

A matriz \mathbf{U} é unitária, pois satisfaz a seguinte propriedade:

$$\mathbf{U} \mathbf{U}^\dagger = \mathbf{U}^\dagger \mathbf{U} = \mathbb{1}. \quad (\text{H.11})$$

H.1 A Ortogonalização Simétrica de Löwdin

Há duas maneiras muito comuns para ortogonalizar o conjunto de base. A primeira delas chama-se: ORTOGONALIZAÇÃO SIMÉTRICA DE LÖWDIN. Esta faz uso do inverso da raiz quadrada da matriz \mathbf{S} para definir a matriz \mathbf{X} [11]:

$$\mathbf{X} \equiv \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} = \mathbf{U} \mathbf{s}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{U}^\dagger. \quad (\text{H.12})$$

Diagonaliza a matriz \mathbf{S} e extrai o inverso da raiz quadrada de seus auto-valores para obter a matriz $\mathbf{s}^{-\frac{1}{2}}$. Após isto, “desdiagonaliza” $\mathbf{s}^{-\frac{1}{2}}$ com \mathbf{U} e \mathbf{U}^\dagger para obter $\mathbf{X} = \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}$. Uma vez que \mathbf{S} é Hermitiana, então $\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}$ também é.

Substituindo (H.12) em (H.6):

$$\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{S} \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} = \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{S}^{\frac{1}{2}} = \mathbf{S}^0 = \mathbb{1}. \quad (\text{H.13})$$

Portanto $\mathbf{X} = \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}$ é uma matriz de transformação que ortogonaliza a base, e o novo conjunto de orbitais moleculares, agora ortonormal é dado por [11]

$$\varphi_\mu(1) = \sum_{\lambda=1}^{\kappa} X_{\lambda\mu} \varphi_\lambda(1) \quad \mu = 1, 2, 3, \dots, \kappa. \quad (\text{H.14})$$

Como os autovalores da matriz de sobreposição são positivos, não há dificuldades em extrair raízes quadradas, contudo, se houver dependência linear, ou algo próximo de dependência linear, alguns autovalores de \mathbf{S} vão se aproximar de zero, e $\mathbf{X} = \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}$ envolverá divisão por números quase nulos. Portanto, a Ortogonalização Simétrica leva a problemas de precisão numérica para bases com “quase” dependência linear.

H.2 A Ortogonalização Canônica

O outro processo de ortogonalização muito utilizado é o processo de ORTOGONALIZAÇÃO CANÔNICA ou ORTOGONALIZAÇÃO DE LÖWDIN MODIFICADA. Esta faz uso do inverso da raiz quadrada dos autovalores da matriz de sobreposição, multiplicados pela matriz unitária \mathbf{U} [11]:

$$\mathbf{X} \equiv \mathbf{U} \mathbf{s}^{-\frac{1}{2}}, \quad (\text{H.15})$$

ou seja, cada coluna da matriz unitária \mathbf{U} é dividida pela raiz quadrada do correspondente auto-valor:

$$X_{\mu\nu} = \frac{U_{\mu\nu}}{\sqrt{s_\nu}}. \quad (\text{H.16})$$

Diagonaliza \mathbf{S} e extrai o inverso da raiz quadrada dos seus auto-valores para compôr a matriz $\mathbf{s}^{-\frac{1}{2}}$, e usa seus auto-vetores para compôr a matriz \mathbf{U} . Uma vez que \mathbf{S} é Hermtiana, então $\mathbf{s}^{-\frac{1}{2}}$ também é.

Substituindo (H.15) em (H.6):

$$\begin{aligned} \mathbf{X}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{X} &= \left(\mathbf{U} \mathbf{s}^{-\frac{1}{2}} \right)^\dagger \mathbf{S} \mathbf{U} \mathbf{s}^{-\frac{1}{2}} = \mathbf{s}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{U}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{U} \mathbf{s}^{-\frac{1}{2}} = \\ &= \mathbf{s}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{s} \mathbf{s}^{-\frac{1}{2}} = \mathbf{s}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{s}^{\frac{1}{2}} = \mathbf{s}^0 = \mathbb{1}. \end{aligned} \quad (\text{H.17})$$

Portanto $\mathbf{X} = \mathbf{U} \mathbf{s}^{-\frac{1}{2}}$ é uma matriz de transformação que ortogonaliza a base.

Pode parecer que a Ortogonalização Canônica carrega os mesmos problemas da Ortogonalização Simétrica no caso de dependência linear. Contudo, este problema pode ser contornado com a Ortogonalização Canônica, uma vez que pode-se ordenar os auto-valores da matriz de sobreposição [11]:

$$s_1 > s_2 > s_3 > s_4 > \dots, \quad (\text{H.18})$$

e remover os m autovalores que sejam tão pequenos a ponto de gerar problemas numéricos. Este procedimento se chama **SVD: Decomposição em Valores Singulares**¹ (do inglês: *SVD: Singular Value Decomposition*). Ao fazer isto, trunca-se a matriz \mathbf{X} eliminando as últimas m colunas, formando uma matriz $\kappa \times (\kappa - m)$ [11].

$$\tilde{\mathbf{X}} = \begin{pmatrix} \frac{U_{11}}{\sqrt{s_1}} & \frac{U_{12}}{\sqrt{s_2}} & \frac{U_{13}}{\sqrt{s_3}} & \dots & \frac{U_{1(\kappa-m)}}{\sqrt{s_{\kappa-m}}} \\ \frac{U_{21}}{\sqrt{s_1}} & \frac{U_{22}}{\sqrt{s_2}} & \frac{U_{23}}{\sqrt{s_3}} & \dots & \frac{U_{2(\kappa-m)}}{\sqrt{s_{\kappa-m}}} \\ \frac{U_{31}}{\sqrt{s_1}} & \frac{U_{32}}{\sqrt{s_2}} & \frac{U_{33}}{\sqrt{s_3}} & \dots & \frac{U_{3(\kappa-m)}}{\sqrt{s_{\kappa-m}}} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{U_{\kappa 1}}{\sqrt{s_1}} & \frac{U_{\kappa 2}}{\sqrt{s_2}} & \frac{U_{\kappa 3}}{\sqrt{s_3}} & \dots & \frac{U_{\kappa(\kappa-m)}}{\sqrt{s_{\kappa-m}}} \end{pmatrix}. \quad (\text{H.19})$$

E o conjunto ortonormal será dado por:

$$\varphi_\mu(1) = \sum_{\lambda=1}^{\kappa} \tilde{X}_{\lambda\mu} \varphi_\lambda(1) \quad \mu = 1, 2, 3, \dots, \kappa - m. \quad (\text{H.20})$$

¹Uma boa discussão sobre os efeitos da decomposição SVD no espalhamento pode ser encontrada na referência [109].

Apêndice I

A DETERMINAÇÃO DA FORMA OPERACIONAL DA AMPLITUDE DE ESPALHAMENTO

O funcional bilinear do princípio variacional de Schwinger é:

$$\left[f(\vec{k}_i, \vec{k}_f) \right] = -\frac{(2\pi)^3}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \left[\langle S_{\vec{k}_f} | V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle + \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle - \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \right], \quad (\text{I.1})$$

podemos expandir função de espalhamento em uma base conhecida $\{|\chi_\mu\rangle\}_{\mu=1}^\Lambda$ de funções¹ de quadrado integrável, pertencentes ao espaço \mathbb{L}^2 [128, 140].

$$|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = \sum_{\nu=1}^\Lambda \mathbf{a}_\nu^{(+)}(\vec{k}_i) |\chi_\nu\rangle; \quad (\text{I.2})$$

$$\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | = \sum_{\mu=1}^\Lambda \mathbf{a}_\mu^{*(-)}(\vec{k}_f) \langle \chi_\mu |; \quad (\text{I.3})$$

$$\langle \vec{r} | \chi_\mu \rangle = \chi_\mu(\vec{r}) \in \mathbb{L}^2 \quad \forall \mu. \quad (\text{I.4})$$

Agora os coeficientes da expansão $\mathbf{a}_\nu^{(+)}(\vec{k}_i)$ e $\mathbf{a}_\mu^{*(-)}(\vec{k}_f)$ são os parâmetros variacionais, e são todos mutuamente independentes. Substituindo as expressões (I.2) e (I.3) em (I.1), obtém-se:

$$\begin{aligned} \left[f(\vec{k}_i, \vec{k}_f) \right] &= -\frac{(2\pi)^3}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \left[\sum_{\nu=1}^\Lambda \langle S_{\vec{k}_f} | V \mathbf{a}_\nu^{(+)}(\vec{k}_i) |\chi_\nu\rangle + \sum_{\mu=1}^\Lambda \langle \chi_\mu | \mathbf{a}_\mu^{*(-)}(\vec{k}_f) V | S_{\vec{k}_i} \rangle - \right. \\ &\quad \left. - \sum_{\nu=1}^\Lambda \sum_{\mu=1}^\Lambda \langle \chi_\mu | \mathbf{a}_\mu^{*(-)}(\vec{k}_f) A^{(+)} \mathbf{a}_\nu^{(+)}(\vec{k}_i) |\chi_\nu\rangle \right] \Rightarrow \end{aligned} \quad (\text{I.5})$$

$$\begin{aligned} \left[f(\vec{k}_i, \vec{k}_f) \right] &= -\frac{(2\pi)^3}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \left[\sum_{\nu=1}^\Lambda \mathbf{a}_\nu^{(+)}(\vec{k}_i) \langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_\nu \rangle + \sum_{\mu=1}^\Lambda \mathbf{a}_\mu^{*(-)}(\vec{k}_f) \langle \chi_\mu | V | S_{\vec{k}_i} \rangle - \right. \\ &\quad \left. - \sum_{\nu=1}^\Lambda \sum_{\mu=1}^\Lambda \mathbf{a}_\mu^{*(-)}(\vec{k}_f) \mathbf{a}_\nu^{(+)}(\vec{k}_i) \langle \chi_\mu | A^{(+)} | \chi_\nu \rangle \right], \end{aligned} \quad (\text{I.6})$$

¹ Λ é o número total de kets (funções) de base.

então impondo a condição de extremo no funcional (I.6):

$$\frac{\partial[f(\vec{k}_i, \vec{k}_f)]}{\partial[\mathfrak{a}_\nu^{(+)}(\vec{k}_i)]} = 0; \quad (\text{I.7})$$

$$\frac{\partial[f(\vec{k}_i, \vec{k}_f)]}{\partial[\mathfrak{a}_\mu^{*(-)}(\vec{k}_f)]} = 0, \quad (\text{I.8})$$

da equação (I.7), tem-se que:

$$\sum_{\nu=1}^{\Lambda} \left[\langle S_{\vec{k}_f}^- | V | \chi_\nu \rangle - \sum_{\mu=1}^{\Lambda} \mathfrak{a}_\mu^{*(-)}(\vec{k}_f) \langle \chi_\mu | A^{(+)} | \chi_\nu \rangle \right] = 0. \quad (\text{I.9})$$

Definindo os elementos de matriz do denominador $d_{\mu\nu}$ como:

$$d_{\mu\nu} \equiv \langle \chi_\mu | A^{(+)} | \chi_\nu \rangle, \quad (\text{I.10})$$

o qual deve admitir um inverso, tal que [150]:

$$\sum_{\mu=1}^{\Lambda} d_{\lambda\mu} (d^{-1})_{\mu\nu} = \delta_{\lambda\nu}, \quad (\text{I.11})$$

tem-se que:

$$\langle S_{\vec{k}_f}^- | V | \chi_\nu \rangle - \sum_{\mu=1}^{\Lambda} \mathfrak{a}_\mu^{*(-)}(\vec{k}_f) d_{\mu\nu} = 0 \Rightarrow \sum_{\mu=1}^{\Lambda} \mathfrak{a}_\mu^{*(-)}(\vec{k}_f) d_{\mu\nu} = \langle S_{\vec{k}_f}^- | V | \chi_\nu \rangle. \quad (\text{I.12})$$

Multiplicando a equação (I.12) por $(d^{-1})_{\nu\lambda}$ e somando sobre todos os ν :

$$\begin{aligned} \sum_{\nu=1}^{\Lambda} \langle S_{\vec{k}_f}^- | V | \chi_\nu \rangle (d^{-1})_{\nu\lambda} &= \sum_{\mu=1}^{\Lambda} \sum_{\nu=1}^{\Lambda} \mathfrak{a}_\mu^{*(-)}(\vec{k}_f) d_{\mu\nu} (d^{-1})_{\nu\lambda} = \sum_{\mu=1}^{\Lambda} \mathfrak{a}_\mu^{*(-)}(\vec{k}_f) \delta_{\mu\lambda} = \mathfrak{a}_\lambda^{*(-)}(\vec{k}_f) \Rightarrow \\ &\Rightarrow \mathfrak{a}_\lambda^{*(-)}(\vec{k}_f) = \sum_{\nu=1}^{\Lambda} \langle S_{\vec{k}_f}^- | V | \chi_\nu \rangle (d^{-1})_{\nu\lambda} \end{aligned} \quad (\text{I.13})$$

e como índices mudos pouco importam, pode-se escrever:

$$\mathfrak{a}_\mu^{*(-)}(\vec{k}_f) = \sum_{\lambda=1}^{\Lambda} \langle S_{\vec{k}_f}^- | V | \chi_\lambda \rangle (d^{-1})_{\lambda\mu}, \quad (\text{I.14})$$

de maneira totalmente análoga, da equação (I.8), tem-se que:

$$\sum_{\mu=1}^{\Lambda} \left[\langle \chi_\mu | V | S_{\vec{k}_i}^- \rangle - \sum_{\nu=1}^{\Lambda} \mathfrak{a}_\nu^{(+)}(\vec{k}_i) \langle \chi_\mu | A^{(+)} | \chi_\nu \rangle \right] = 0, \quad (\text{I.15})$$

ou seja:

$$\sum_{\nu=1}^{\Lambda} \mathfrak{a}_\nu^{(+)}(\vec{k}_i) d_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | V | S_{\vec{k}_i}^- \rangle. \quad (\text{I.16})$$

Multiplicando a equação (I.16) por $(d^{-1})_{\sigma\mu}$ e somando sobre todos os μ :

$$\mathfrak{a}_\sigma^{(+)}(\vec{k}_i) = \sum_{\mu=1}^{\Lambda} \langle \chi_\mu | V | S_{\vec{k}_i}^- \rangle (d^{-1})_{\sigma\mu}, \quad (\text{I.17})$$

e como índices mudos pouco importam, pode-se escrever:

$$\mathbf{a}_\nu^{(+)}(\vec{k}_i) = \sum_{\sigma=1}^{\Lambda} \langle \chi_\sigma | V | S_{\vec{k}_i}^- \rangle (d^{-1})_{\nu\sigma}. \quad (\text{I.18})$$

Substituindo as expressões (I.14) e (I.18) em (I.6), vem:

$$\begin{aligned} [f(\vec{k}_i, \vec{k}_f)] &= -\frac{(2\pi)^3}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \left[\sum_{\nu=1}^{\Lambda} \sum_{\sigma=1}^{\Lambda} \langle \chi_\sigma | V | S_{\vec{k}_i}^- \rangle (d^{-1})_{\nu\sigma} \langle S_{\vec{k}_f}^- | V | \chi_\nu \rangle + \sum_{\mu=1}^{\Lambda} \sum_{\lambda=1}^{\Lambda} \langle \chi_\mu | V | S_{\vec{k}_i}^- \rangle (d^{-1})_{\lambda\mu} \langle S_{\vec{k}_f}^- | V | \chi_\lambda \rangle - \right. \\ &\quad \left. - \sum_{\nu=1}^{\Lambda} \sum_{\mu=1}^{\Lambda} \sum_{\lambda=1}^{\Lambda} \sum_{\sigma=1}^{\Lambda} \langle S_{\vec{k}_f}^- | V | \chi_\lambda \rangle (d^{-1})_{\lambda\mu} \langle \chi_\sigma | V | S_{\vec{k}_i}^- \rangle d_{\mu\nu} (d^{-1})_{\nu\sigma} \right] = \\ &= -\frac{4m\pi^2}{\hbar^2} \left\{ \sum_{\nu=1}^{\Lambda} \sum_{\sigma=1}^{\Lambda} \langle S_{\vec{k}_f}^- | V | \chi_\nu \rangle (d^{-1})_{\nu\sigma} \langle \chi_\sigma | V | S_{\vec{k}_i}^- \rangle + \sum_{\mu=1}^{\Lambda} \sum_{\lambda=1}^{\Lambda} \langle S_{\vec{k}_f}^- | V | \chi_\lambda \rangle (d^{-1})_{\lambda\mu} \langle \chi_\mu | V | S_{\vec{k}_i}^- \rangle - \right. \\ &\quad \left. - \sum_{\mu=1}^{\Lambda} \sum_{\lambda=1}^{\Lambda} \sum_{\sigma=1}^{\Lambda} \langle S_{\vec{k}_f}^- | V | \chi_\lambda \rangle (d^{-1})_{\lambda\mu} \langle \chi_\sigma | V | S_{\vec{k}_i}^- \rangle \left[\sum_{\nu=1}^{\Lambda} d_{\mu\nu} (d^{-1})_{\nu\sigma} \right] \right\} = \end{aligned} \quad (\text{I.19})$$

$$\begin{aligned} &= -\frac{4m\pi^2}{\hbar^2} \left[\sum_{\nu=1}^{\Lambda} \sum_{\sigma=1}^{\Lambda} \langle S_{\vec{k}_f}^- | V | \chi_\nu \rangle (d^{-1})_{\nu\sigma} \langle \chi_\sigma | V | S_{\vec{k}_i}^- \rangle + \sum_{\mu=1}^{\Lambda} \sum_{\lambda=1}^{\Lambda} \langle S_{\vec{k}_f}^- | V | \chi_\lambda \rangle (d^{-1})_{\lambda\mu} \langle \chi_\mu | V | S_{\vec{k}_i}^- \rangle - \right. \\ &\quad \left. - \sum_{\mu=1}^{\Lambda} \sum_{\lambda=1}^{\Lambda} \sum_{\sigma=1}^{\Lambda} \langle S_{\vec{k}_f}^- | V | \chi_\lambda \rangle (d^{-1})_{\lambda\mu} \langle \chi_\sigma | V | S_{\vec{k}_i}^- \rangle \delta_{\mu\sigma} \right] = \\ &= -\frac{4m\pi^2}{\hbar^2} \left\{ \left[\sum_{\nu=1}^{\Lambda} \sum_{\sigma=1}^{\Lambda} \langle S_{\vec{k}_f}^- | V | \chi_\nu \rangle (d^{-1})_{\nu\sigma} \langle \chi_\sigma | V | S_{\vec{k}_i}^- \rangle \right] + \left[\sum_{\mu=1}^{\Lambda} \sum_{\lambda=1}^{\Lambda} \langle S_{\vec{k}_f}^- | V | \chi_\lambda \rangle (d^{-1})_{\lambda\mu} \langle \chi_\mu | V | S_{\vec{k}_i}^- \rangle \right] - \right. \\ &\quad \left. - \left[\sum_{\lambda=1}^{\Lambda} \sum_{\sigma=1}^{\Lambda} \langle S_{\vec{k}_f}^- | V | \chi_\lambda \rangle (d^{-1})_{\lambda\sigma} \langle \chi_\sigma | V | S_{\vec{k}_i}^- \rangle \right] \right\}. \end{aligned} \quad (\text{I.20})$$

Agora, como índices mudos pouco importam, vamos fazer algumas mudanças de índices na equação (I.20): No primeiro termo entre colchetes $\nu \rightarrow \mu$ e $\sigma \rightarrow \nu$; no segundo termo entre colchetes $\lambda \rightarrow \mu$ e $\mu \rightarrow \nu$; e no terceiro termo entre colchetes $\lambda \rightarrow \mu$ e $\sigma \rightarrow \nu$. Com isso, obtém-se:

$$\begin{aligned} f(\vec{k}_i, \vec{k}_f) &= -\frac{4m\pi^2}{\hbar^2} \left[\sum_{\mu=1}^{\Lambda} \sum_{\nu=1}^{\Lambda} \langle S_{\vec{k}_f}^- | V | \chi_\mu \rangle (d^{-1})_{\mu\nu} \langle \chi_\nu | V | S_{\vec{k}_i}^- \rangle + \sum_{\mu=1}^{\Lambda} \sum_{\nu=1}^{\Lambda} \langle S_{\vec{k}_f}^- | V | \chi_\mu \rangle (d^{-1})_{\mu\nu} \langle \chi_\nu | V | S_{\vec{k}_i}^- \rangle - \right. \\ &\quad \left. - \sum_{\mu=1}^{\Lambda} \sum_{\nu=1}^{\Lambda} \langle S_{\vec{k}_f}^- | V | \chi_\mu \rangle (d^{-1})_{\mu\nu} \langle \chi_\nu | V | S_{\vec{k}_i}^- \rangle \right] = \\ &= -\frac{4m\pi^2}{\hbar^2} \left[2 \sum_{\mu=1}^{\Lambda} \sum_{\nu=1}^{\Lambda} \langle S_{\vec{k}_f}^- | V | \chi_\mu \rangle (d^{-1})_{\mu\nu} \langle \chi_\nu | V | S_{\vec{k}_i}^- \rangle - \sum_{\mu=1}^{\Lambda} \sum_{\nu=1}^{\Lambda} \langle S_{\vec{k}_f}^- | V | \chi_\mu \rangle (d^{-1})_{\mu\nu} \langle \chi_\nu | V | S_{\vec{k}_i}^- \rangle \right] = \end{aligned} \quad (\text{I.21})$$

$$= -\frac{4m\pi^2}{\hbar^2} \sum_{\mu=1}^{\Lambda} \sum_{\nu=1}^{\Lambda} \left[2\langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_{\mu} \rangle (d^{-1})_{\mu\nu} \langle \chi_{\nu} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle - \langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_{\mu} \rangle (d^{-1})_{\mu\nu} \langle \chi_{\nu} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle \right]. \Rightarrow \quad (\text{I.22})$$

E finalmente, após esta exaustiva manipulação algébrica, obtém-se a forma operacional da amplitude de espalhamento [140]:

$$f(k, \theta, \phi) = -\frac{4m\pi^2}{\hbar^2} \sum_{\mu=1}^{\Lambda} \sum_{\nu=1}^{\Lambda} \langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_{\mu} \rangle (d^{-1})_{\mu\nu} \langle \chi_{\nu} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle, \quad (\text{I.23})$$

onde $d_{\mu\nu}$ é dado por (I.10) e $A^{(+)}$ é dado por:

$$A^{(+)} \equiv V - VG_0^{(+)}V, \quad (\text{I.24})$$

Evocando as unidades atômicas de Hartree ($m = \hbar = 1$), a amplitude de espalhamento é escrita como:

$$f(k, \theta, \phi) = -4\pi^2 \sum_{\mu=1}^{\Lambda} \sum_{\nu=1}^{\Lambda} \langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_{\mu} \rangle (d^{-1})_{\mu\nu} \langle \chi_{\nu} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle. \quad (\text{I.25})$$

Apêndice J

OS ORBITAIS VIRTUAIS MELHORADOS

Ao obter a estrutura eletrônica de algum sistema molecular pelo Método de Hartree–Fock, o número de orbitais gerados representa não apenas os $\frac{N}{2}$ orbitais ocupados com auto-valor negativo, mas também $k - \frac{N}{2}$ orbitais desocupados com auto-valor positivo, chamados de ORBITAIS VIRTUAIS¹. Tais orbitais desocupados aparecem porque, na imensa maioria das vezes, $\kappa > \frac{N}{2}$. (Onde κ é o número de funções da base).

Para algumas situações, os Orbitais Virtuais não são adequados. Um exemplo é para descrever excitações simples da molécula. Pois, se um elétron for alocado em um VO, o sistema resultante apresentará resultados para um sistema de $(N + 1)$ -elétrons, pois os VO foram gerados a partir de um Determinante de Slater de N elétrons (diz-se, também, “campo de N elétrons”). Uma alternativa para isto é utilizar orbitais gerados num campo de $(N - 1)$ -elétrons, como é o caso dos IVO’s [174].

Um IVO² é um ORBITAL VIRTUAL MELHORADO obtido em um campo de $(N - 1)$ -elétrons, sendo aproximações para estados excitados [174]. Eles são obtidos retirando um elétron no último orbital ocupado (do HOMO) dos orbitais gerados pelo cálculo de estrutura eletrônica para o estado fundamental da molécula. Então obtém-se um novo operador de Fock para este cátion de carga +1 e da sua diagonalização resultam os IVO’s gerados num campo de $(N - 1)$ -elétrons. A construção dos IVO’s permite a escolha de acoplamento singlete ou tripleto para os orbitais resultantes. O Determinante de Slater para gerar os IVO’s pode ser escrito como sendo [174]:

$$|\Psi_{\text{IVO}}\rangle = |\chi_1\chi_2 \cdots \chi_a\chi_b \cdots \chi_{N-2}\chi_{N-1}\rangle. \quad (\text{J.1})$$

Ao diagonalizar um operador de $(N - 1)$ -elétrons, os orbitais vazios resultantes são aproximações para estados com mais um elétron (pelo Teorema de Koopmans), neste caso N [11].

Para obter as excitações simples, um elétron extra é alocado no sistema com $(N - 1)$ -elétrons. Pelo Teorema de Koopmans a energia para adicionar um elétron a um sistema de (N) elétrons é o negativo do autovalor de energia do orbital desocupado onde o elétron será alocado, logo o negativo da energia do IVO agora ocupado é a energia necessária para adicionar um elétron ao sistema de $(N - 1)$ -elétrons. Estes orbitais descrevem os estados excitados da molécula, pois obtém-se autovalores associados a um estado da molécula com $(N - 1 + 1) = N$ elétrons, ou seja, estados da molécula neutra. E, os IVO’s preservam a energia do estado fundamental, uma vez que, pelo Teorema de Brillouin, Determinantes de Slater de excitações simples não interagem com o Estado Fundamental [11, 174].

¹Do inglês *VO: Virtual Orbitals*.

²Do inglês *IVO: Improved Virtual Orbital*.

Apêndice K

OS ORBITAIS VIRTUAIS MODIFICADOS

Um MVO¹ é um ORBITAL VIRTUAL MODIFICADO, desenvolvido para acelerar a convergência de cálculos com interação de configuração, pois o seu caráter é mais compacto e localizado do que o dos VO's [175]. Os MVO's são obtidos de maneira muito semelhante aos IVO's, no entanto, são retirados n elétrons (sendo n um número par) de $\frac{n}{2}$ orbitais ocupados de mais alta energia mantendo a simetria espacial e de spin do estado fundamental. Então é obtido um novo operador de Fock para este cátion com carga $+n$ e da sua diagonalização resultam os MVO's gerados num campo de $(N - n)$ -elétrons. O Determinante de Slater para gerar os MVO's pode ser escrito como sendo [175]:

$$|\Psi_{\text{MVO}}\rangle = |\chi_1\chi_2 \cdots \chi_a\chi_b \cdots \chi_{N-n-1}\chi_{N-n}\rangle. \quad (\text{K.1})$$

A priori, poderia-se eliminar um grande número de orbitais ocupados para obter os MVO's, no entanto, é escolhido um critério de energia que é suficiente para eliminar os orbitais de valência e manter os orbitais de caroço do estado fundamental, gerando assim, orbitais mais compactos do que os VO's. Os MVO's são boas aproximações para descrever ressonâncias [175].

Para gerar IVO's e MVO's, obtenha os VO's via Hartree–Fock para o estado fundamental. Congele os orbitais ocupados Hartree–Fock e mude a ocupação dos orbitais. Gere o operador de Fock e o diagonalize.

¹Do inglês: *Modified Virtual Orbital*.

Apêndice L

OS GRUPOS PONTUAIS DAS MOLÉCULAS DESTE TRABALHO

Neste apêndice, serão abordados, de forma breve e sucinta, os quatro Grupos Pontuais mencionados no corpo deste trabalho. Um grupo pontual é um grupo de simetrias geométricas que mantém inalterado pelo menos um ponto fixo sob determinadas operações [176–178]. Os grupos pontuais tornam factíveis cálculos envolvendo sistemas complicados, a exemplo de sistemas moleculares, uma vez que não há mais a garantia de simetria esférica, como no caso dos átomos, de tal maneira que os números n , ℓ e m deixam de ser os números quânticos adequados para a total descrição do sistema. Dito de outra maneira, em geral, para sistemas moleculares, o operador Hamiltoniano (H), o operador quadrado do momento angular (L^2) e o operador componente z do momento angular (L_z) deixam de formar um Conjunto Completo de Observáveis Compatíveis (CCOC) [176–178].

Cada molécula pertence a um único grupo pontual distinto, o qual, munido de suas representações irredutíveis e suas respectivas operações de simetria, descreve de maneira unívoca todas as possíveis características simétricas do sistema molecular [176–178].

L.1 O Grupo Pontual C_s

O Grupo Pontual de Simetria C_s é um Grupo **Abeliano**, ou seja, a “Regra de Composição” (multiplicação) é comutativa. Além disso, ele apenas duas representações irredutíveis de dimensão unitária, e seu único subgrupo é o grupo C_1 [176–178]. A Tabela de Multiplicação deste grupo encontra-se abaixo:

Tabela L.1: Tabela de Multiplicação do grupo pontual C_s [179].

*	A'	A''
A'	A'	A''
A''	A''	A'

Para os Caracteres, o Grupo Pontual de Simetria C_s [179] apresenta a seguinte tabela de caracteres:

Tabela L.2: Tabela de caracteres para o grupo pontual de simetria C_s [179].

	E	σ_h
A'	1	1
A''	1	-1

onde E é o elemento neutro e σ_h é o único plano de reflexão. Este grupo é abeliano, então toda a representação irredutível é de ordem um. A resposta 1 da tabela indica simetria, enquanto a resposta -1 indica anti-simetria [176–178].

Se o elemento é simétrico em relação ao plano, recebe o caractere A' , caso contrário, recebe o caractere A'' [176–178].

Das moléculas deste trabalho, pertence ao grupo pontual C_s apenas a molécula de 1-Butino.

L.2 O Grupo Pontual D_{3h}

O Grupo Pontual de Simetria D_{3h} é o único Grupo **Não-Abeliano**¹, ou seja, a “Regra de Composição” (multiplicação) não é comutativa, que aparece neste trabalho. Além disso, ele possui seis representações irredutíveis, sendo quatro delas de dimensão unitária, e duas de dimensão dois, e seus subgrupos são: C_1 , C_s , C_2 , C_3 , D_3 , C_{2v} , C_{3v} e C_{3h} [176–178]. A Tabela de Multiplicação deste grupo encontra-se abaixo:

Tabela L.3: Tabela de Multiplicação do grupo pontual D_{3h} [180].

*	A'_1	A'_2	E'	A''_1	A''_2	E''
A'_1	A'_1	A'_2	E'	A''_1	A''_2	E''
A'_2	A'_2	A'_1	E'	A''_2	A''_1	E''
E'	E'	E'	$A'_1 + A'_2 + E'$	E''	E''	$A''_1 + A''_2 + E''$
A''_1	A''_1	A''_2	E''	A'_1	A'_2	E'
A''_2	A''_2	A''_1	E''	A'_2	A'_1	E'
E''	E''	E''	$A''_1 + A''_2 + E''$	E'	E'	$A'_1 + A'_2 + E'$

Para os Caracteres, o Grupo Pontual de Simetria D_{3h} apresenta a seguinte tabela de caracteres:

Tabela L.4: Tabela de caracteres para o grupo pontual de simetria D_{3h} [180].

	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	σ_v
A'_1	1	1	1	1	1	1
A'_2	1	1	-1	1	1	-1
E'	2	-1	0	2	-1	0
A''_1	1	1	1	-1	-1	-1
A''_2	1	1	-1	-1	-1	1
E''	2	-1	0	-2	1	0

onde E é o elemento neutro, C_3 é o eixo de rotação de 120° , C_2 é o eixo de rotação de 180° , σ_h é o plano horizontal de reflexão, S_3 é o eixo de rotação imprópria de 120° e σ_v é o plano vertical de reflexão. Além disso, o grupo possui um centro de inversão i , que é irrelevante para a tabela de caracteres. Este grupo não é abeliano, então nem toda a representação irredutível é de ordem um. A resposta positiva da tabela indica simetria, enquanto a resposta negativa indica anti-simetria [176–178].

Se o elemento possui resposta 1 em relação ao elemento neutro, então recebe a letra A . Se o elemento possui resposta 2 em relação ao elemento neutro, então recebe a letra E . Elementos com resposta diferente de 1 em relação ao elemento neutro são degenerados, e o número da resposta indica o grau de degenerescência. Neste caso, significa que E possui dupla degenerescência. O número sub-índice nos elementos A representa o elemento simétrico em relação ao eixo C_2 sendo que 1 representa simetria e 2 anti-simetria. Elementos simétricos em relação ao plano σ_h recebem uma linha, enquanto que elementos

¹Todos os grupos não-Abelianos possuem algum grau de degenerescência.

anti-simétricos em relação ao plano σ_h recebem duas linhas. Note que E' e E'' não possuem número, pois possuem resposta zero em relação ao eixo C_2 [176–178].

Das moléculas deste trabalho, pertence ao grupo pontual D_{3h} apenas a molécula de 2-Butino.

L.3 O Grupo Pontual C_{2v}

O Grupo Pontual de Simetria C_{2v} é um Grupo **Abeliano**, ou seja, a “Regra de Composição” (multiplicação) é comutativa. Além disso, ele possui quatro representações irredutíveis de dimensão unitária, e seus subgrupos são: C_1 e C_s [176–178]. A Tabela de Multiplicação deste grupo encontra-se abaixo:

Tabela L.5: Tabela de Multiplicação do grupo pontual C_{2v} [181].

*	A_1	A_2	B_1	B_2
A_1	A_1	A_2	B_1	B_2
A_2	A_2	A_1	B_2	B_1
B_1	B_1	B_2	A_1	A_2
B_2	B_2	B_1	A_2	A_1

Para os Caracteres, o Grupo Pontual de Simetria C_{2v} apresenta a seguinte tabela de caracteres:

Tabela L.6: Tabela de caracteres para o grupo pontual de simetria C_{2v} [181].

	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

onde E é o elemento neutro, $C_2(z)$ é o eixo de rotação de 180° em torno do eixo z , $\sigma_v(xz)$ é o plano vertical xz de reflexão e $\sigma_v(yz)$ é o plano vertical yz de reflexão. Este grupo é abeliano, então toda a representação irredutível é de ordem um. A resposta 1 da tabela indica simetria, enquanto a resposta -1 indica anti-simetria [176–178].

Se o elemento é simétrico em relação ao eixo C_2 , recebe a letra A , caso contrário, letra B ; Para os elementos A , o número sub-índice 1 representa simetria em relação aos dois planos, enquanto que número sub-índice 2 representa anti-simetria em relação aos dois planos; Para os elementos B , o número sub-índice representa o plano σ_v em relação ao qual há simetria, sendo que $1 \rightarrow \sigma_v(xz)$ e $2 \rightarrow \sigma_v(yz)$ [176–178].

Como o grupo pontual C_{2v} é sub-grupo do grupo pontual D_{3h} , das moléculas deste trabalho, os cálculos com polarização da molécula de de 2-Butino foram feitos no grupo pontual C_{2v} . A correspondência entre as representações irredutíveis dos grupos C_{2v} e D_{3h} é dada pela tabela (L.7) [182]:

Tabela L.7: Tabela de correspondências entre as representações irredutíveis dos grupos pontuais C_{2v} e D_{3h} [182].

C_{2v}	D_{3h}
A_1	$A'_1 \oplus E'$
A_2	$A''_1 \oplus E''$
B_1	$A'_2 \oplus E'$
B_2	$A''_2 \oplus E''$

L.4 O Grupo Pontual D_{2h}

O Grupo Pontual de Simetria D_{2h} é um Grupo **Abeliano**, ou seja, a “Regra de Composição” (multiplicação) é comutativa. Além disso, ele possui oito representações irreduzíveis de dimensão unitária, e seus subgrupos são: C_1 , C_s , C_i , C_2 , C_{2v} e C_{2h} [176–178]. A Tabela de Multiplicação deste grupo encontra-se abaixo:

Tabela L.8: Tabela de Multiplicação do grupo pontual D_{2h} [183].

*	A_g	B_{1g}	B_{2g}	B_{3g}	A_u	B_{1u}	B_{2u}	B_{3u}
A_g	A_g	B_{1g}	B_{2g}	B_{3g}	A_u	B_{1u}	B_{2u}	B_{3u}
B_{1g}	B_{1g}	A_g	B_{3g}	B_{2g}	B_{1u}	A_u	B_{3u}	B_{2u}
B_{2g}	B_{2g}	B_{3g}	A_g	B_{1g}	B_{2u}	B_{3u}	A_u	B_{1u}
B_{3g}	B_{3g}	B_{2g}	B_{1g}	A_g	B_{3u}	B_{2u}	B_{1u}	A_u
A_u	A_u	B_{1u}	B_{2u}	B_{3u}	A_g	B_{1g}	B_{2g}	B_{3g}
B_{1u}	B_{1u}	A_u	B_{3u}	B_{2u}	B_{1g}	A_g	B_{3g}	B_{2g}
B_{2u}	B_{2u}	B_{3u}	A_u	B_{1u}	B_{2g}	B_{3g}	A_g	B_{1u}
B_{3u}	B_{3u}	B_{2u}	B_{1u}	A_u	B_{3g}	B_{2g}	B_{1g}	A_g

Para os Caracteres, o Grupo Pontual de Simetria D_{2h} apresenta a seguinte tabela de caracteres:

Tabela L.9: Tabela de caracteres para o grupo pontual de simetria D_{2h} [183].

	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1

onde E é o elemento neutro, $C_2(z)$ é o eixo de rotação de 180° em torno do eixo z , $C_2(y)$ é o eixo de rotação de 180° em torno do eixo y , $C_2(x)$ é o eixo de rotação de 180° em torno do eixo x , i é o centro de inversão, localizado no centro do anel benzênico da molécula, $\sigma(xy)$ é o plano xy de reflexão, $\sigma(xz)$ é o plano xz de reflexão, e $\sigma(yz)$ é o plano yz de reflexão. Este grupo é abeliano, então toda a representação irreduzível é de ordem um. A resposta 1 da tabela indica simetria, enquanto a resposta -1 indica anti-simetria [176–178].

Se o elemento é simétrico em relação a todos os eixos C_2 , recebe a letra A , caso contrário, letra B ; O índice g indica que o elemento é simétrico em relação ao centro de inversão, caso contrário, índice u ; O número ao lado dos índices g ou u nos elementos B representa o eixo C_2 em relação ao qual há simetria, sendo que $1 \rightarrow z$, $2 \rightarrow y$ e $3 \rightarrow x$ [176–178].

Das moléculas deste trabalho, pertencem ao grupo pontual D_{2h} as moléculas de 1,4-Difluorbenzeno e 1,4-Diclorobenzeno.

Apêndice M

OS PSEUDO-POTENCIAIS DE BACHELET, HAMANN E SCHLÜTER (BHS)

O número total de funções necessárias para realizar os cálculos de espalhamento depende diretamente do número total de elétrons de cada átomo de compõe a molécula. Ao descrever todos os elétrons da molécula, o número de funções pode ficar demasiado grande, aumentando, e muito, o custo computacional. Para contornar este obstáculo, os cálculos são implementados com um conceito oriundo da física do Estado-Sólido: Os Pseudo-potenciais.

Os elétrons de um sistema molecular pode ser separados em duas categorias: *Elétrons de Carço*, que estão mais fortemente ligados aos núcleos atômicos e *Elétrons de Valência*. No limite energético tratado neste trabalho, apenas os elétrons de valência são acessíveis durante o processo colisional, e além disso, são estes os elétrons responsáveis pelas ligações químicas. Portanto, seria de grande auxílio se fosse possível eliminar todos os elétrons de carço sem que os resultados de espalhamento sejam enleados, pois esta manobra reduziria o custo computacional. Felizmente, pode-se fazer exatamente isto, através da implementação dos Pseudo-potenciais de Bachelet, Hamann e Schlüter no método multicanal de Schwinger, que agora ganha uma nova abreviatura [86–89]: SMCPP¹

Os Pseudo-potenciais de Bachelet, Hamann e Schlüter ditos “aproximação local de densidade e de norma conservada” são representados por [90]:

$$\hat{V}_{\text{PP}} \equiv \hat{V}_{\text{Ion}} + \hat{V}_{\text{Núcleo}}. \quad (\text{M.1})$$

Possuindo partes local e não local. A parte local é de longo alcance:

$$\hat{V}_{\text{Núcleo}} = -\frac{Z_v}{r} \sum_{i=1}^2 c_i \operatorname{erf}[r\sqrt{\rho_i}], \quad (\text{M.2})$$

e a parte não-local, de curto alcance:

$$\hat{V}_{\text{Ion}} = \sum_{n=0}^1 \sum_{\ell=0}^2 \sum_{j=1}^3 A_{nj\ell} r^{2n} e^{-\sigma_j r^2} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} |\ell m\rangle \langle \ell m|, \quad (\text{M.3})$$

onde Z_v é a carga de valência e o conjunto de parâmetros $A_{nj\ell}$, $\sigma_{j\ell}$, c_i e ρ_i estão tabelados no artigo de

¹Do inglês *SMCPP: Schwinger Multichannel Method with Pseudo-Potentials*.

BHS [90]. No operador \hat{V}_{PP} estão contidas todas as interações do núcleo e dos elétrons de caroço com os elétrons de valência. Ele representa o potencial produzido pelo átomo “despido” dos seus elétrons de caroço, descrito de maneira apropriada. Dá-se a implementação substituindo todos os termos $(\frac{Z}{r})$ por \hat{V}_{PP} nas integrais pertinentes. [86–88, 150].

Por exemplo, Pseudo-Potencial no Hartree-Fock:

$$\int d^3r \varphi_\mu(\vec{r}) \left[\frac{Z}{r} \right] \varphi_\nu(\vec{r}) \longrightarrow \int d^3r \varphi_\mu(\vec{r}) \hat{V}_{\text{PP}} \varphi_\nu(\vec{r}). \quad (\text{M.4})$$

E as integrais que envolvem uma onda plana e um orbital no SMC:

$$\int d^3r e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \left[\frac{Z}{r} \right] \varphi_\nu(\vec{r}) \longrightarrow \int d^3r e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \hat{V}_{\text{PP}} \varphi_\nu(\vec{r}). \quad (\text{M.5})$$

Os orbitais $\varphi_{\mu,\nu}(\vec{r})$ são expandidos em funções gaussianas-cartesianas, de tal maneira que as integrais dadas por (M.4) e (M.5) são todas calculadas analiticamente. Tais funções gaussianas-cartesianas precisam ser geradas em conformidade com o Pseudo-Potencial empregado, e isto é feito de acordo com a referência [89].

Apêndice N

A MUDANÇA DE REFERENCIAL

Como já mencionado na Sub-Seção 2.2.4 da Seção 2.2 do Capítulo 2, a expressão (2.300) obtida para a amplitude está no referencial da molécula, o qual é definido pelos eixos principais de simetria da molécula. No entanto, para comparar os resultados com os dados experimentais, é necessário transferir a amplitude de espalhamento para o referencial de laboratório, no qual o vetor \vec{k}_i deve estar no eixo z , pois este eixo define a direção do feixe incidente. Isto é feito através de uma rotação de Euler da amplitude de espalhamento, conforme exemplificado na figura (N.1):

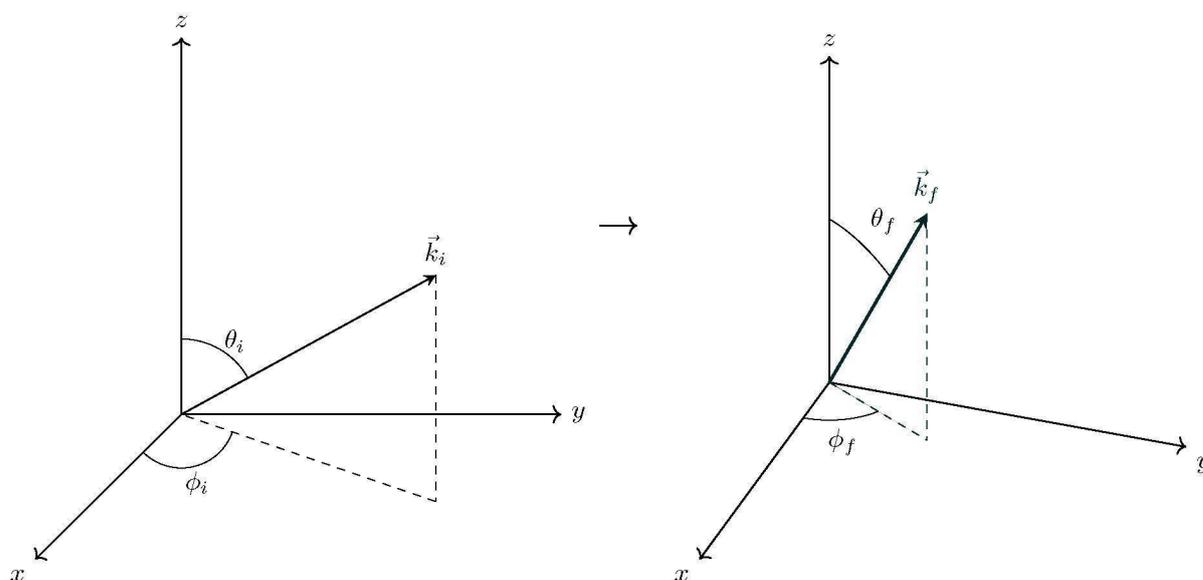


Figura N.1: Representação gráfica de uma rotação de Euler arbitrária, onde os ângulos antes da rotação são θ_i e ϕ_i e após a rotação são θ_f e ϕ_f . Note que o vetor \vec{k}_i também foi rodado para \vec{k}_f .

O referencial da molécula é definido pelos ângulos (θ, ϕ) e o referencial de laboratório é definido pelos ângulos (θ', ϕ') . Expandindo a amplitude de espalhamento no referencial da molécula em termos dos Harmônicos Esféricos [4, 6]:

$$f^{(B)}(k, \theta, \phi) = \sum_{\ell=0}^{\ell_{\text{máx}}} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} f_{\ell m}(k) Y_{\ell}^m(\theta, \phi) \quad (\text{N.1})$$

onde os coeficientes $f_{\ell m}(k)$ são dados por:

$$f_{\ell m}(k) \equiv \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} d\phi d\theta \sin \theta f^{(B)}(k, \theta, \phi) Y_{\ell}^{*m}(\theta, \phi) \quad (\text{N.2})$$

Portanto, nota-se que para rotacionar $f^{(B)}$ e obter $f^{(L)}$ faz-se necessário rotacionar os Harmônicos Esféricos. Sabe-se que os Harmônicos Esféricos são rotacionados pelas Matrizes de Wigner $\mathcal{D}_{m'm}(\alpha, \beta, \gamma)$ [4, 6], onde α, β, γ são os ângulos de Euler, que recebem este nome justamente devido à convenção de ordem de rotação da Mecânica Clássica: Primeiro uma rotação de α em torno do eixo z ; em seguida uma segunda rotação de β em torno de x , e finalmente a última rotação de γ em torno de z . Particularizando para o nosso caso $\alpha = \theta$, $\beta = \phi$ e $\gamma = 0$, de tal maneira que o eixo z' coincide com a direção de \vec{k}_i .

Os Harmônicos Esféricos rotacionam pelas matrizes de Wigner da seguinte maneira [4, 6]:

$$Y_\ell^{m'}(\theta', \phi') = \sum_{m=-\ell}^{+\ell} \mathcal{D}_{m'm}(\alpha, \beta, \gamma) Y_\ell^m(\theta, \phi), \quad (\text{N.3})$$

cuja relação inversa é:

$$Y_\ell^m(\theta, \phi) = \sum_{m'=-\ell}^{+\ell} \mathcal{D}_{mm'}^*(\alpha, \beta, \gamma) Y_\ell^{m'}(\theta', \phi'). \quad (\text{N.4})$$

Fazendo $\alpha = \theta$, $\beta = \phi$ e $\gamma = 0$: Cuja relação inversa é:

$$Y_\ell^m(\theta, \phi) = \sum_{m'=-\ell}^{+\ell} \mathcal{D}_{mm'}^*(\theta, \phi, 0) Y_\ell^{m'}(\theta', \phi'), \quad (\text{N.5})$$

inserindo (N.5) em (N.1) obtemos a expressão para a amplitude de espalhamento do referencial de laboratório:

$$f^{(L)}(k, \theta, \phi, \theta', \phi') = \sum_{\ell=0}^{\ell_{\text{máx}}} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} \sum_{m'=-\ell}^{+\ell} f_{\ell m}(k) \mathcal{D}_{mm'}^*(\theta, \phi, 0) Y_\ell^{m'}(\theta', \phi'). \quad (\text{N.6})$$

Como em um gás, as moléculas estão orientadas de forma totalmente aleatória. Isto é levado em conta integrando sobre os ângulos (θ, ϕ) . Isto é equivalente a mantermos a molécula fixa no espaço e considerarmos uma média sobre todas as direções de incidência. Logo, a seção de choque diferencial no referencial de laboratório é dada por:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega'}(k, \theta', \phi') = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi d\phi d\theta \sin \theta \left| f^{(L)}(k, \theta, \phi, \theta', \phi') \right|^2. \quad (\text{N.7})$$

Ainda é feita uma média (integração) sobre o ângulo azimutal ϕ' , uma média (integração) sobre os estados iniciais de spin e uma soma sobre os estados finais de spin do elétron do contínuo para as transições de interesse para a obtenção da seção de choque fisicamente mensurável [152], logo:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega'}(k, \theta') = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi d\phi' d\phi d\theta \sin \theta \left| f^{(L)}(k, \theta, \phi, \theta', \phi') \right|^2. \quad (\text{N.8})$$

A seção de choque integral no referencial de laboratório será, finalmente, dada por:

$$\sigma_I(k) = \int_0^{2\pi} d\theta' \sin \theta' \frac{d\sigma}{d\Omega'}(k, \theta'). \quad (\text{N.9})$$

Apêndice O

A CLAUSURA DE BORN

Como mencionado na Subseção 2.3.2 da Seção 2.3 do Capítulo 2, a aproximação Estático-Troca mais Polarização só é suficiente para a descrição correta das seções de choque integral e diferencial à baixas energias se a molécula não possuir momento de dipolo permanente, pois utilizamos funções pertencentes ao espaço \mathbb{L}^2 . Entretanto, caso o momento de dipolo permanente seja diferente de zero, a correta descrição das seções de choque integral e diferencial à baixas energias só será completamente satisfeita quando a aproximação Estático-Troca mais Polarização for amplificada com um procedimento chamado de “Clausura de Born” (em inglês *Born Closure*). Neste Apêndice vamos descrever esse procedimento para munir a aproximação Estático-Troca mais Polarização de tal maneira que a descrição seja aceitável.

Considere o potencial de dipolo para uma molécula com momento de dipolo permanente \vec{D} , cujo ângulo com \vec{r} é ϑ , em unidades atômicas:

$$V_D(\vec{r}) = \frac{\vec{D} \cdot \vec{r}}{r^3} = \frac{D \cos \vartheta}{r^2}. \quad (\text{O.1})$$

Pode-se notar da equação (O.1) que o momento de dipolo permanente induz uma força de longo alcance entre a molécula e o elétron incidente, que acaba sendo negligenciada pelas funções pertencentes ao espaço \mathbb{L}^2 utilizadas na expansão dos orbitais moleculares, pois estas não representam corretamente o lento decaimento da força dipolar para regiões longe do campo de influência do alvo [154]. O efeito de longo alcance do dipolo tem ônus à baixos ângulos e baixas energias.

Este problema é contornado através do procedimento da Clausura de Born, que, através da primeira aproximação de Born para a amplitude de espalhamento, dada por:

$$f^{(\text{FBA})}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = 2i \frac{\vec{D} \cdot (\vec{k}_i - \vec{k}_f)}{|\vec{k}_i - \vec{k}_f|^2}. \quad (\text{O.2})$$

Para construir uma nova amplitude de espalhamento “completada, enclausurada”, a qual descreverá o lento decaimento do potencial dipolar. Na equação (O.2), o super-índice FBA vem do inglês *First Born Approximation* (Primeira Aproximação de Born), e $\vec{k}_{i,f}$ é o momento inicial/final da partícula incidente.

Expandindo $f^{(\text{FBA})}$ em Harmônicos Esféricos:

$$f^{(\text{FBA})}(k, \theta, \phi) = \sum_{\ell=0}^{\ell_{\text{máx}}} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} f_{\ell m}^{(\text{FBA})}(k) Y_{\ell}^m(\theta, \phi), \quad (\text{O.3})$$

onde os coeficientes $f_{\ell m}^{(\text{FBA})}(k)$ são dados por:

$$f_{\ell m}^{(\text{FBA})}(k) \equiv \int_0^{2\pi} \int_0^\pi d\phi d\theta \sin \theta f^{(\text{FBA})}(k, \theta, \phi) Y_\ell^{*m}(\theta, \phi). \quad (\text{O.4})$$

Da mesma maneira, a amplitude de espalhamento obtida pelo SMC:

$$f^{(\text{SMC})}(k, \theta, \phi) = \sum_{\ell=0}^{\ell_{\text{máx}}} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} f_{\ell m}^{(\text{SMC})}(k) Y_\ell^m(\theta, \phi), \quad (\text{O.5})$$

onde os coeficientes $f_{\ell m}(k)$ são dados por:

$$f_{\ell m}^{(\text{SMC})}(k) \equiv \int_0^{2\pi} \int_0^\pi d\phi d\theta \sin \theta f^{(\text{SMC})}(k, \theta, \phi) Y_\ell^{*m}(\theta, \phi). \quad (\text{O.6})$$

A amplitude de espalhamento obtida pelo SMC, quando expandida em harmônicos esféricos, será bem descrita até um determinado ℓ_{SMC} , que depende da energia da colisão e é escolhido de maneira a obter o melhor ajuste para a seção de choque diferencial para ângulos maiores com e sem a clausura de Born. Assim, ao fazer a inclusão dos efeitos de longo alcance do momento de dipolo é preciso excluir de $f^{(\text{FBA})}$ as contribuições até o ℓ_{SMC} , de tal maneira que as contribuições na amplitude de espalhamento para valores de $\ell \leq \ell_{\text{SMC}}$ são dadas por $f^{(\text{SMC})}$ e para $\ell > \ell_{\text{SMC}}$ são dadas por $f^{(\text{FBA})}$. Desta forma assim descrita, a nova amplitude de espalhamento construída através do procedimento da Clausura de Born é:

$$f(k, \theta, \phi) = \sum_{\ell=0}^{\ell_{\text{SMC}}} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} f_{\ell m}^{(\text{SMC})}(k) Y_\ell^m(\theta, \phi) + \left[f^{(\text{FBA})}(k, \theta, \phi) - \sum_{\ell=0}^{\ell_{\text{SMC}}} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} f_{\ell m}^{(\text{FBA})}(k) Y_\ell^m(\theta, \phi) \right]. \quad (\text{O.7})$$

Pra explicar o motivo pelo qual o espalhamento por um potencial de longo alcance tem maior magnitude a baixos ângulos, fazendo-se necessário a inclusão de ondas parciais maiores (com ℓ maior), vamos evocar o espalhamento “semi-clássico” por uma esfera rígida de raio r_0 [131].

Considere o espalhamento de uma partícula incidente com parâmetro de impacto b por uma esfera rígida de raio r_0 , representado na figura (O.1):

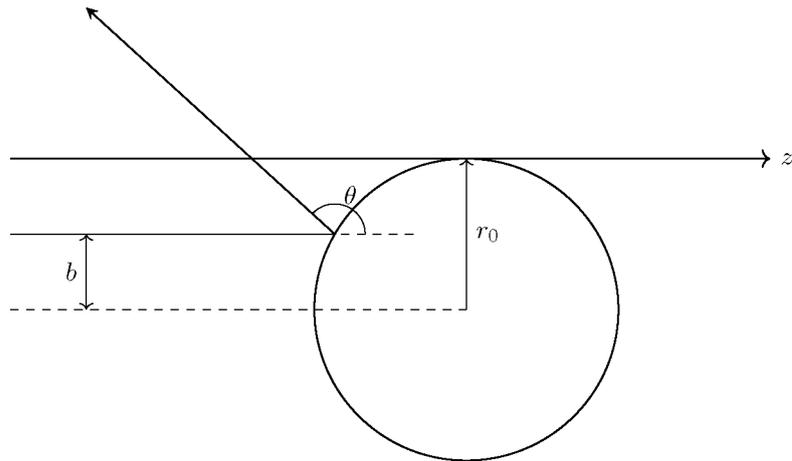


Figura O.1: Espalhamento elástico clássico por uma esfera rígida de raio r_0 , onde uma partícula incide com parâmetro de impacto b e cujo ângulo de espalhamento é θ . Note que b e θ são inversamente proporcionais, de tal maneira que no limite $b = r_0 \Rightarrow \theta = 0$.

O momento angular da partícula incidente é dado por:

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}, \quad (\text{O.8})$$

em módulo:

$$L = rp \sin \Theta, \quad (\text{O.9})$$

onde \vec{r} é o vetor posição da partícula, \vec{p} é o momento linear e Θ é o ângulo entre \vec{r} e \vec{p} . Usando trigonometria elementar, pode-se provar que:

$$r \sin \Theta = b, \quad (\text{O.10})$$

e daí, o módulo do momento angular será dado por:

$$L = bp, \quad (\text{O.11})$$

de tal maneira que, inserindo (O.11) em (O.9):

$$b = \frac{L}{p}. \quad (\text{O.12})$$

Agora, vamos usar as regras de quantização de Wilson-Sommerfeld-Bohr:

$$L^2 = \ell(\ell + 1)\hbar^2 \Rightarrow L = \hbar\sqrt{\ell(\ell + 1)}, \quad (\text{O.13})$$

em conjunto com a relação de DeBroglie-Einstein:

$$\vec{p} = \hbar\vec{k} \Rightarrow p = \hbar k \quad (\text{O.14})$$

para escrever, inserindo (O.13) e (O.14) em (O.12):

$$b = \frac{\hbar\sqrt{\ell(\ell + 1)}}{\hbar k} = \frac{\sqrt{\ell(\ell + 1)}}{k} \simeq \frac{\ell}{k}, \quad (\text{O.15})$$

de maneira que pode-se escrever:

$$\ell = bk. \quad (\text{O.16})$$

Analisando a equação (O.16), percebe-se que ℓ aumenta a medida que b aumenta, pois são diretamente proporcionais. Uma vez que um parâmetro de impacto maior é totalmente análogo a um potencial de maior alcance, quanto maior for o alcance do potencial, maior será o ℓ necessário para a correta descrição do espalhamento. Ainda nota-se da figura (O.1) que o aumento de b (ou seja, maior alcance do potencial) implica imediatamente em $\theta \rightarrow 0$, e isto explica o porquê do potencial de dipolo afetar tanto a seção de choque diferencial a baixos ângulos.

Apêndice P

O MÉTODO DA EXPANSÃO EM ONDAS PARCIAIS

Considere o espalhamento de uma partícula de massa m por um potencial real e de curto alcance $V(r)$. O Hamiltoniano é:

$$H = \frac{\vec{P}^2}{2m} + V(R), \quad (\text{P.1})$$

na representação das coordenadas:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r), \quad (\text{P.2})$$

em coordenadas esféricas:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\vec{L}^2}{\hbar^2 r^2} \right] + V(r), \quad (\text{P.3})$$

onde \vec{L}^2 fica definido como sendo:

$$\vec{L}^2 \equiv -\hbar^2 r^2 \nabla_\Omega^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]. \quad (\text{P.4})$$

Então, a equação de Schrödinger para a função de onda $\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(r, \theta, \phi)$ é:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\vec{L}^2}{\hbar^2 r^2} \right] + V(r) \right\} \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(r, \theta, \phi) = E \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(r, \theta, \phi). \quad (\text{P.5})$$

A função de onda de espalhamento deve respeitar a seguinte condição de contorno assintótica:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \left[e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + f(k, \theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \right], \quad (\text{P.6})$$

uma vez que:

$$[H, \vec{L}^2] = [H, L_z] = [\vec{L}^2, L_z] = 0. \quad (\text{P.7})$$

Os operadores H , \vec{L}^2 e L_z formam um Conjunto Completo de Observáveis Compatíveis (CCOC), de tal maneira que podemos expandir $\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(r, \theta, \phi)$ na base $\{R_{m\ell}(r)Y_\ell^m(\theta, \phi)\}$ de auto-funções de H , \vec{L}^2 e

L_z . A esta expansão dá-se o nome de Decomposição de Fourier ou Expansão em Ondas Parciais [3,4,128]:

$$\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(r, \theta, \phi) = \sum_{\ell=0}^{+\infty} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} c_{\ell m}(k) R_{\ell m}(r) Y_{\ell}^m(\theta, \phi), \quad (\text{P.8})$$

onde $c_{\ell m}(k)$ é determinado pela normalização de $\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}$, sendo:

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \Rightarrow E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (\text{P.9})$$

Note que os Harmônicos Esféricos são auto-funções de \vec{L}^2 e de L_z :

$$\vec{L}^2 Y_{\ell}^m(\theta, \phi) = \ell(\ell+1) \hbar^2 Y_{\ell}^m(\theta, \phi); \quad (\text{P.10})$$

$$L_z Y_{\ell}^m(\theta, \phi) = m \hbar Y_{\ell}^m(\theta, \phi), \quad (\text{P.11})$$

onde:

$$L_z \equiv -i \hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (\text{P.12})$$

E com isto, podemos escrever uma equação diferencial ordinária para $R_{\ell}(r)$, que não depende do número quântico m :

$$\left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + k^2 - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - \frac{2m}{\hbar^2} V(r) \right] R_{\ell}(r) = 0. \quad (\text{P.13})$$

Para obter uma expressão para a amplitude de espalhamento, consideramos $r \rightarrow +\infty$, de tal maneira que se $V(r)$ é de curto alcance, neste limite, estamos fora da região de influência do potencial, ou seja, a equação (P.13) torna-se:

$$\left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + k^2 - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] R_{\ell}(r) = 0, \quad (\text{P.14})$$

que pode ser reescrita como a Equação Diferencial de Hankel Esférica, cujas soluções são as funções de Hankel esféricas:

$$R_{\ell}(r) = h_{\ell}^{(1)}(kr) = j_{\ell}(kr) + in_{\ell}(kr); \quad (\text{P.15})$$

$$R_{\ell}(r) = h_{\ell}^{(2)}(kr) = j_{\ell}(kr) - in_{\ell}(kr), \quad (\text{P.16})$$

onde $j_{\ell}(kr)$ e $n_{\ell}(kr)$ são as funções esféricas de Bessel e de Neumann, respectivamente. Uma vez que a função esférica de Neumann diverge na origem e a função esférica de Bessel é regular na origem, tem-se que:

$$R_{\ell}(r) = j_{\ell}(kr). \quad (\text{P.17})$$

No limite $r \rightarrow \infty$, tem-se que:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} R_{\ell}(r) = \frac{A_{\ell}(k)}{r} \text{sen} \left[kr - \frac{\ell\pi}{2} + \delta_{\ell}(k) \right], \quad (\text{P.18})$$

onde $A_{\ell}(k)$ é um fator que depende dos deslocamentos de fase $\delta_{\ell}(k)$, nos quais estão contidas todas as informações sobre o espalhamento.

Portanto, fora do alcance do potencial, tem-se que:

$$\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(r, \theta, \phi) = \sum_{\ell=0}^{+\infty} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} c_{\ell m}(k) \frac{A_{\ell}(k)}{r} \text{sen} \left[kr - \frac{\ell\pi}{2} + \delta_{\ell}(k) \right] Y_{\ell}^m(\theta, \phi). \quad (\text{P.19})$$

Para determinar $c_{\ell m}$ vamos escrever a onda plana em termos de ondas esféricas, considerando $\vec{k} = k\hat{z}$:

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = e^{ikz} = \sum_{\ell=0}^{+\infty} (2\ell+1) i^\ell j_\ell(kr) P_\ell(\cos\theta), \quad (\text{P.20})$$

onde $P_\ell(\cos\theta)$ são os Polinômios de Legendre, e estão relacionados com os Harmônicos Esféricos da seguinte maneira:

$$Y_\ell^0(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi}} P_\ell(\cos\theta). \quad (\text{P.21})$$

Com tudo isto, podemos reescrever a condição assintótica em termos apenas de ondas esféricas:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \left\{ \sum_{\ell=0}^{+\infty} (2\ell+1) \frac{i^\ell}{kr} \operatorname{sen} \left[kr - \frac{\ell\pi}{2} \right] P_\ell(\cos\theta) + f(k, \theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \right\}, \quad (\text{P.22})$$

onde ainda foi usado que:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} j_\ell(kr) = \frac{1}{kr} \operatorname{sen} \left(kr - \frac{\ell\pi}{2} \right). \quad (\text{P.23})$$

Comparando (P.19) com (P.22) tem-se que:

$$c_{\ell m}(k) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \frac{\sqrt{4\pi(2\ell+1)}}{k A_\ell(k)} i^\ell e^{i\delta_\ell(k)} \delta_{m0}, \quad (\text{P.24})$$

e inserindo (P.24) em (P.19), tem-se que:

$$\begin{aligned} \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(r, \theta, \phi) &= \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \left\{ \sum_{\ell=0}^{+\infty} (2\ell+1) \frac{i^\ell}{kr} \operatorname{sen} \left[kr - \frac{\ell\pi}{2} \right] P_\ell(\cos\theta) + \right. \\ &\left. + \left[\frac{1}{k} \sum_{\ell=0}^{+\infty} (2\ell+1) e^{i\delta_\ell(k)} \operatorname{sen} [\delta_\ell(k)] P_\ell(\cos\theta) \right] \frac{e^{ikr}}{r} \right\}, \end{aligned} \quad (\text{P.25})$$

de tal maneira que comparando (P.25) com (P.22), finalmente obtém se uma expressão para a amplitude de espalhamento através do método de expansão em ondas parciais:

$$f(k, \theta) = \frac{1}{k} \sum_{\ell=0}^{+\infty} (2\ell+1) e^{i\delta_\ell(k)} \operatorname{sen} [\delta_\ell(k)] P_\ell(\cos\theta), \quad (\text{P.26})$$

dessa forma, a Seção de Choque Diferencial fica:

$$\sigma_{\text{D}}(k, \theta) = \frac{1}{k^2} \sum_{\ell=0}^{+\infty} \sum_{\ell'=0}^{+\infty} (2\ell+1) (2\ell'+1) e^{i[\delta_\ell(k) - \delta_{\ell'}(k)]} \operatorname{sen} [\delta_\ell(k)] \operatorname{sen} [\delta_{\ell'}(k)] P_\ell(\cos\theta) P_{\ell'}(\cos\theta), \quad (\text{P.27})$$

e a Seção de Choque Integral fica:

$$\sigma_{\text{I}}(k) = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi d\phi d\theta \operatorname{sen} \theta \sigma_{\text{D}}(k, \theta) = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{\ell=0}^{+\infty} (2\ell+1) \operatorname{sen}^2 [\delta_\ell(k)]. \quad (\text{P.28})$$

Evocando a explicação semi-clássica discutida no Apêndice O, as somas podem ser truncadas em $\ell_{\text{máx}}$ ondas parciais, e dessa forma tem-se que:

$$f(k, \theta) = \frac{1}{k} \sum_{\ell=0}^{\ell_{\text{máx}}} (2\ell+1) e^{i\delta_\ell(k)} \operatorname{sen} [\delta_\ell(k)] P_\ell(\cos\theta), \quad (\text{P.29})$$

dessa forma, a Seção de Choque Diferencial fica:

$$\sigma_{\text{D}}(k, \theta) = \frac{1}{k^2} \sum_{\ell=0}^{\ell_{\text{máx}}} \sum_{\ell'=0}^{\ell_{\text{máx}}} (2\ell+1)(2\ell'+1) e^{i[\delta_{\ell}(k) - \delta_{\ell'}(k)]} \text{sen}[\delta_{\ell}(k)] \text{sen}[\delta_{\ell'}(k)] P_{\ell}(\cos \theta) P_{\ell'}(\cos \theta). \quad (\text{P.30})$$

e a Seção de Choque Integral fica:

$$\sigma_{\text{I}}(k) = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} d\phi d\theta \text{sen} \theta \sigma_{\text{D}}(k, \theta) = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{\ell=0}^{\ell_{\text{máx}}} (2\ell+1) \text{sen}^2[\delta_{\ell}(k)]. \quad (\text{P.31})$$

Esta análise é importante para saber qual é a onda parcial que predomina o espalhamento na seção de choque diferencial. Tal comportamento está relacionado com o número de mínimos que a seção de choque diferencial apresenta, que, por sua vez, tem relação com o Polinômio de Legendre associado à onda parcial.

P.1 Os Polinômios de Legendre

Os polinômios de Legendre são soluções da Equação Diferencial de Legendre:

$$\frac{d}{d\xi} \left[(1 - \xi^2) \frac{d}{d\xi} P_{\ell}(\xi) \right] + \ell(\ell+1) P_{\ell}(\xi) = 0. \quad (\text{P.32})$$

E todos eles são dados pela fórmula de Rodrigues:

$$P_{\ell}(\xi) = \frac{1}{2^{\ell} \ell!} \frac{d^{\ell}}{d\xi^{\ell}} (\xi^2 - 1)^{\ell}. \quad (\text{P.33})$$

Todos eles são ortogonais entre si:

$$\int_{-1}^{+1} d\xi P_{\ell}(\xi) P_{\ell'}(\xi) = \left(\frac{2}{2\ell+1} \right) \delta_{\ell\ell'}. \quad (\text{P.34})$$

Para $\xi \equiv \cos \theta$, alguns deles são:

$$P_0(\cos \theta) = 1 \quad (\text{P.35})$$

$$P_1(\cos \theta) = \cos \theta. \quad (\text{P.36})$$

$$P_2(\cos \theta) = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1). \quad (\text{P.37})$$

$$P_3(\cos \theta) = \frac{1}{2} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta). \quad (\text{P.38})$$

$$P_4(\cos \theta) = \frac{1}{8} (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3). \quad (\text{P.39})$$

$$P_5(\cos \theta) = \frac{1}{8} (63 \cos^5 \theta - 70 \cos^3 \theta + 15 \cos \theta). \quad (\text{P.40})$$

$$P_6(\cos \theta) = \frac{1}{16} (231 \cos^6 \theta - 315 \cos^4 \theta + 105 \cos^2 \theta - 5). \quad (\text{P.41})$$

$$P_7(\cos \theta) = \frac{1}{16} (429 \cos^7 \theta - 693 \cos^5 \theta + 315 \cos^3 \theta - 35 \cos \theta). \quad (\text{P.42})$$

$$P_8(\cos \theta) = \frac{1}{128} (6435 \cos^8 \theta - 12012 \cos^6 \theta + 6930 \cos^4 \theta - 1260 \cos^2 \theta + 35). \quad (\text{P.43})$$

$$P_9(\cos \theta) = \frac{1}{128} (12155 \cos^9 \theta - 25740 \cos^7 \theta + 18018 \cos^5 \theta - 4620 \cos^3 \theta + 315 \cos \theta). \quad (\text{P.44})$$

$$P_{10}(\cos \theta) = \frac{1}{256} (46169 \cos^{10} \theta - 109395 \cos^8 \theta + 90090 \cos^6 \theta - 30030 \cos^4 \theta + 3465 \cos^2 \theta - 63). \quad (\text{P.45})$$

Na figura (P.1), estão graficados alguns polinômios de Legendre:

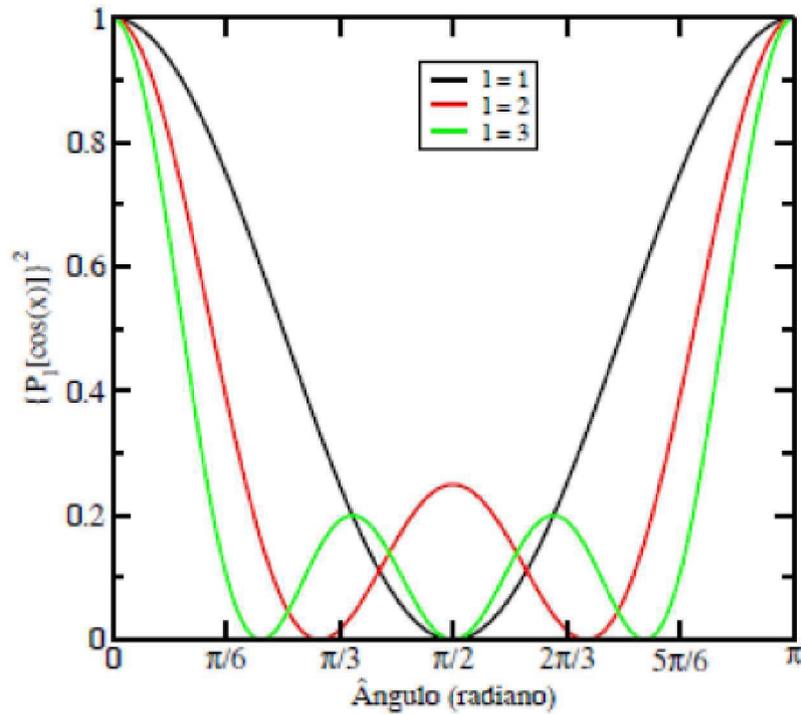


Figura P.1: Polinômios de Legendre para $\ell = 1, 2$ e 3 . Para $\ell = 1$ (onda p), tem-se um mínimo, centrado em 90° ; Para $\ell = 2$ (onda d), tem-se dois mínimos, centrados em 55° e 126° ; E para $\ell = 3$ (onda f), tem-se três mínimos, centrados em 39° e 90° e 141° . Para $\ell = 0$, não há mínimo, pois o respectivo polinômio é constante. Figura retirada de [127].

Note que o número de mínimos nos Polinômios de Legendre está relacionado com o tipo de onda parcial:

Tabela P.1: Tabela com a classificação de cada onda parcial.

ℓ	Onda
0	s
1	p
2	d
3	f
\vdots	\vdots