

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

EDVALDO BANDEIRA DA SILVA

ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS POR BORAZINA ( $B_3H_6N_3$ )  
E S-TRIAZINA ( $C_3H_3N_3$ )

CURITIBA

2022

EDVALDO BANDEIRA DA SILVA

ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS POR BORAZINA ( $B_3H_6N_3$ )  
E S-TRIAZINA ( $C_3H_3N_3$ )

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

Orientador: Professor Doutor Márcio Henrique Franco Bettega.

CURITIBA

2022

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Silva, Edvaldo Bandeira da  
Espalhamento de elétrons por borazina (B<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>3</sub>) e s-triazina (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>) /  
Edvaldo Bandeira da Silva. – Curitiba, 2022.  
1 recurso on-line : PDF.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de  
Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física.

Orientador: Márcio Henrique Franco Bettega

1. Espalhamento (Física). 2. Elétrons. 3. Moléculas. 4. Ressonância. 5.  
Borazina. 6. s-Triazina. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de  
Pós-Graduação em Física. III. Bettega, Márcio Henrique Franco. IV. Título.

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **EDVALDO BANDEIRA DA SILVA** intitulada: **"Espalhamento elétrons por borazina (B<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>3</sub>) e s-triazina (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>)"**, 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 Junho de 2022.

Assinatura Eletrônica

30/06/2022 19:27:09.0

MARCIO HENRIQUE FRANCO BETTEGA

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

01/07/2022 10:51:11.0

SERGIO D'ALMEIDA SANCHEZ

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

01/07/2022 16:51:59.0

MARCO AURELIO PINHEIRO LIMA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS )

## AGRADECIMENTOS

Este projeto de pesquisa foi desenvolvido durante os dois anos da pandemia de COVID-19. Dedico este trabalho em memória das mais de 600.000 vítimas no Brasil e a todos os cientistas das mais diversas áreas, em especial da área da saúde, que trabalharam incessantemente. VACINA SIM!

- Ao professor Doutor Márcio Henrique Franco Bettega, pela orientação durante essa longa e árdua jornada, pela paciência com minha inexperiência e ser o exemplo do que um dia eu quero me tornar como professor, pesquisador, orientador e, principalmente, ser humano. Se hoje eu posso enxergar mais longe, foi sob sua generosa orientação.
- À professora Doutora Alessandra de Souza Barbosa, pela ajuda durante o desenvolvimento desta pesquisa com sugestões, indagações e compartilhar os resultados para que fossem comparados. Além disso, pela orientação no Estágio Supervisionado em Prática de Docência, um verdadeiro exemplo em como ser uma excelente professora.
- Ao professor Doutor Sérgio d'Almeida Sanchez por ter ministrado a disciplina Fundamentos de Física Atômica e Molecular. O meu primeiro contato com a área de pesquisa e plantou a semente para nascer um novo pesquisador.
- Aos membros titulares da banca examinadora, professor Doutor Marco Aurélio Pinheiro Lima e professor Sérgio d'Almeida Sanchez, e também aos membros suplentes, professora Doutora Alessandra de Souza Barbosa e professora Doutora Giseli Maria Moreira, por aceitarem o convite para a defesa desta dissertação e da avaliação desta.
- Aos membros da banca da qualificação, professora Doutora Alessandra de Souza Barbosa e professora Doutora Giseli Maria Moreira, pelas sugestões e correções no texto e na apresentação.
- Ao Luiz Vitorino dos Santos Dalagnol, pela sua genuína e grandiosa amizade, pelas correções na presente dissertação, aos ensinamentos que cativaram para me tornar um pesquisador e, sobretudo, um ser humano melhor.
- À professora Doutora Giseli Maria Moreira, pelo suporte e paciência para o desenvolvimento desta pesquisa.
- Aos membros titulares da banca do exame de qualificação, professora Doutora Alessandra de Souza Barbosa e professora Doutora Giseli Maria Moreira por aceitarem o convite para a defesa desta dissertação.

- Ao Pedro Alfieri Schadeck Randi, pela sua disposição em ajudar nos mais diversos temas que colaboraram para desenvolver este projeto.
- Aos meus colegas de grupo de Física Atômica e Molecular, os quais me inspiro e admiro por desenvolverem excelentes projetos engrandecendo a nossa área.
- À minha família por todo apoio, amor e suporte, especialmente à minha mãe, Maria Celina Rodrigues da Silva, meu pai, Florisvaldo Bandeira da Silva, aos meus irmãos, Marcos Henrique da Silva e Guilherme Bandeira da Silva e ao meu sobrinho, Henrique Bandeira da Cruz.
- À Ana Vitória Canedo da Silva, pelo companheirismo e suporte durante a trajetória que consolidaram a conclusão deste trabalho. A minha mais profunda gratidão e meu genuíno amor.
- À minhas tias Sônia Maria Batistela e Fernanda Aparício Silveira, as quais são fontes da minha admiração.
- Aos meus amigos de longuíssima data, Rodrigo César Ferreira, Lucas Garcia de Oliveira, Leandro Henrique Mendes Luiz e Bruno Saragosa da Silva por todos os momentos em que fizeram deste mundo um lugar mais alegre.
- À Cristine Hissam Dehaini, pelo enorme amor e dedicação a nossa amizade e companhia durante os dias e madrugadas de estudos.
- A Thayná Vaz de Freitas pela verdadeira amizade e suporte em momentos que pensei que nada seria possível.
- À Universidade Federal do Paraná (UFPR), que proporcionou muito mais do que uma profissão, a instituição pública transformou da minha vida.
- Ao departamento de Física da Universidade Federal do Paraná, às suas secretarias, à coordenação dos cursos de Física Bacharelado e Licenciatura e ao Programa de Pós-Graduação em Física pela manutenção e fortalecimento da nossa instituição.
- 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).
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro.

“Então serra os punhos, sorria e jamais volte pra sua  
*quebrada* de mão e mente vazias.”  
–Leandro Roque de Oliveira, “Emicida”

“O coração athleticano estará sempre voltado para os  
feitos do presente e as glórias do passado.”  
–Zinder Lins e Genésio Ramalho

“Se a minha mente pode conceber e o meu coração  
pode acreditar, então eu posso alcançar.”  
–Muhammad Ali-Haj

“Eu confesso não saber a razão, mas olhar as estrelas  
sempre me faz sonhar.”  
–Vincent van Gogh

“Não há nada fixo nem permanente, tudo está  
constante transformação.”  
–Mantra milenar Budista

“Eu... um universo de átomos, um átomo no  
universo.”  
–Richard Philips Feynman

## RESUMO

Neste trabalho são apresentadas as seções choque calculadas para o espalhamento elástico de elétrons por borazina e por s-triazina. A borazina ( $B_3H_6N_3$ ) é um composto heterocíclico inorgânico, análogo ao benzeno, e possui relevante aplicação em plasmas de processamento. A s-triazina ( $C_3H_3N_3$ ) é obtida através da substituição de três grupos C-H no anel benzênico por três nitrogênios, e com ampla aplicação como reagente em síntese orgânica, por exemplo, na produção de herbicidas, indústria de petróleo e gás, entre outras. O principal objetivo desta dissertação é obter um espectro, em energia, das ressonâncias de forma (aprisionamento temporário do elétron incidente) para as moléculas de borazina e s-triazina por meio das suas seções de choque. As moléculas foram descritas, dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, pelo método de Hartree-Fock, onde utilizamos o pacote GAMESS (*The General Atomic and Molecular Electronic Structure System*). As geometrias foram otimizadas pela teoria de perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem, além das relações empíricas de escala para estimar as posições das ressonâncias. Para os cálculos de espalhamento, foi empregado o método multicanal de Schwinger, na versão paralela, implementado com pseudopotenciais de norma conservada de Bachelet, Hamann e Schlüter, nas aproximações estático-troca e estático-troca mais polarização. As posições das ressonâncias obtidas nesse trabalho para s-triazina foram comparadas a dados experimentais disponíveis na literatura.

Palavras chave: Espalhamento; Elétron; Molécula; Borazina; s-Triazina; Ressonâncias.

## ABSTRACT

In this work, the calculated cross sections for the elastic scattering of electrons by borazine and by s-triazine are presented. Borazine ( $B_3H_6N_3$ ) is an inorganic heterocyclic compound, analogous to benzene, and has relevant application in processing plasmas. S-Triazine ( $C_3H_3N_3$ ) is obtained by replacing three C-H groups in the benzene ring by three nitrogens, and with wide application as a reagent in organic synthesis, for example in the production of herbicides, the oil and gas industry, among others. The main objective of this dissertation is to obtain a spectrum, in energy, of the shape resonances (temporary capture of an incident electron) for the borazine and s-triazine molecules through their cross sections. The molecules were described, within the Born-Oppenheimer approximation, by the Hartree-Fock method, where we used the GAMESS package (The General Atomic and Molecular Electronic Structure System). The geometry was optimized by the second order Møller-Plesset perturbation theory, in addition to empirical scaling relation to estimate the positions of resonances. For the scattering calculations, the Schwinger Multichannel method was used, in the parallel version, implemented with Bachelet, Hamann and Schlüter norm-conserving pseudopotentials, in the static-exchange and static-exchange plus polarization approximations. The resonances positions obtained in this work for s-triazine were compared to experimental data available in the literature.

Keywords: Scattering. Electron. Molecule. Borazine. s-Triazine. Resonances.

## LISTA DE FIGURAS

1.1	Representação de diversos processos fundamentais usados com plasma de processamento em materiais. Figura adaptada de [14]. . . . .	2
1.2	Medidas para interação de elétrons de baixa energia com o DNA bacteriano, na forma de filmes finos, obtidas por Boudaïffa <i>et al.</i> [20] para <b>(A)</b> a quebra de dupla-fita (QDF), <b>(B)</b> a quebra de simples-fita (QSF) e <b>(C)</b> a perda de super-enrolamento do DNA bacteriano. Figura adaptada da referência [20].	3
1.3	Representação pictórica de uma ressonância e os possíveis estados finais. Uma possibilidade como resultado do aprisionamento temporário do elétron do contínuo ( $e^-$ ) é a dissociação do alvo ( $XY$ ), o que gera como produto o elemento neutro ( $X$ ) e um ânion ( $Y'$ ). Outra possibilidade é o elétron ser ejetado com energia $E'$ pelo alvo, deixando a molécula em um estado vibracionalmente excitado $[(XY)']$ . Em particular, se as energias do alvo e do projétil são iguais antes da interação, então se tem o espalhamento elástico. Imagem retirada de [37]. . . . .	5
1.4	Gráficos de dissociação eletrônica (DEA) 1.4(a) direta e 1.4(b) indireta. Imagem adaptada de [38]. . . . .	6
1.5	Representações estruturais das moléculas de 1.5(a) benzeno, 1.5(b) borazina e 1.5(c) s-triazina. O benzeno é mostrado como referência. Imagens geradas pelo software KingDraw [66]. . . . .	8
2.1	Representação pictórica de um sistema molecular arbitrário, onde $i$ e $j$ são as coordenadas dos elétrons e $A$ e $B$ são as coordenadas dos núcleos. Imagem adaptada de [42]. . . . .	12
2.2	Representação esquemática de uma curva de energia potencial produzido pelos elétrons, por onde se movimentam os núcleos. Imagem retirada de [42].	15
2.3	Representação do espalhamento de um feixe monoenergético e colimado composto por partículas ( $A$ ) por um alvo contendo partículas ( $B$ ) ao longo do eixo $z$ . As partículas espalhadas por um ângulo $\theta$ são capturadas por um detector suficientemente longe do alvo ( $B$ ). . . . .	33

2.4	Representação das coordenadas da amplitude de espalhamento na equação (2.137), onde o elétron incidente com vetor de onda $\vec{k}_i$ sobre o eixo $z$ interage com o potencial centrado na origem $O$ , assim a onda resultante é direcionada pelo vetor radial $\vec{r}$ até o detector. Imagem adaptada de [85]. . . . .	37
2.5	Representação pictórica da função de Green $G_0^{(+)}$ . A onda plana incidente de vetor de onda $\vec{k}_i$ e ondas esféricas emergentes da região do alvo modulada pela amplitude de espalhamento. Imagem retirada de [37]. . . . .	39
2.6	Ângulos de Euler usados na rotação do referencial da molécula para o referencial do laboratório. O vetor $\vec{k}_i$ representa a incidência do elétron do contínuo. Imagem retirada de [37]. . . . .	49
2.7	Modelo de potencial efetivo (linha contínua em azul) capaz de ocorrer uma ressonância de forma. A linha tracejada em preto representa o potencial barreira em $r = r_0$ com profundidade $  -V_0 $ para $V_{ef}(r) < 0$ e a linha tracejada em vermelho representa o potencial barreira de momento angular para $V_{ef}(r) > 0$ . O elétron pode incidir com energia $E_{NR}$ , sendo apenas espalhado, ou com energia $E_R$ , onde pode ocorrer o aprisionamento. Imagem adaptada de [85]. . . . .	55
2.8	Representação da função de onda de energia zero da onda $s$ , $u^0(r)$ , e o comprimento de espalhamento, $\alpha$ , para potenciais atrativos. 2.8(a) incapaz de produzir um estado ligado ( $\alpha < 0$ ), 2.8(b) capaz de produzir um estado virtual ou “ressonância de energia zero” ( $\alpha = \infty$ ) e 2.8(c) capaz de produzir um estado ligado ( $\alpha > 0$ ). Imagem adaptada de [92]. . . . .	58
3.1	Representações gráficas das estruturas geométricas das moléculas 3.1(a) benzeno e 3.1(b) borazina. Imagens geradas na interface gráfica MacMolPlt [47]. . . . .	64
3.2	Seção de choque integral para a colisão de elétrons de baixa energia por borazina, comparados com os resultados teóricos e experimentais para o benzeno. As linhas segmentada em preto e contínua em vermelho representam os cálculos para as aproximações ET e ETP, respectivamente. Os resultados dos cálculos na aproximação ETP em dois níveis de polarização (ETP 1 para linha segmentada-ponto em verde e ETP 2 para linha segmentada-ponto-ponto em azul escuro) obtidos por Barbosa e Bettega [114]. Ainda para a molécula de benzeno, os resultados experimentais das SCT de Cho <i>et al.</i> [115] (asterístico em preto), Gulley <i>et al.</i> [116] (losângulo em laranja), Mozejko <i>et al.</i> [117] (“×” em violeta), Makochekanwa <i>et al.</i> [118] (círculo aberto em ciano), Sueoka [119] (quadrado aberto em verde) e Costa <i>et al.</i> [120] (triângulo fechado em amarelo). . . . .	66

3.3	Seção de choque integral de decomposição por energia para a espalhamento de elétrons por borazina de acordo com o grupo pontual $C_{2v}$ . As ressonâncias estão na simetrias $A_2(\pi_1^*)$ , $B_2(\pi_1^*)$ e $B_2(\pi_2^*)$ . A linha segmentada em preto é para as aproximação estático-troca (ET), as linhas contínua em vermelho e segmentada-ponto em ciano são para a aproximação estático-troca mais polarização com excitações de acoplamentos singlete [ETP(S)] e singlete mais tripleto [ETP(S+T)], respectivamente. . . . .	67
3.4	Representações gráficas dos 3.4(a) LUMO (degenerado e pertence à simetria $E''$ ), 3.4(b) LUMO+1 (degenerado e pertence à simetria $E''$ ) e 3.4(c) LUMO+5 (simetria $A_2''$ ), obtidos pelo cálculo de estrutura eletrônica, para a borazina. Imagens geradas na interface gráfica MacMolPlt [47]. . . . .	70
3.5	Representações gráficas dos 3.5(a) LUMO (degenerado e pertence à simetria $E_{2u}$ ), 3.5(b) LUMO+1 (degenerado e pertence à simetria $E_{2u}$ ) e 3.5(c) LUMO+6 (simetria $A_{1g}$ ), obtidos pelo cálculo de estrutura eletrônica, para o benzeno. Imagens geradas na interface gráfica MacMolPlt [47]. . . . .	70
3.6	Seções de choque diferenciais para colisão de elétrons por borazina. A linha contínua em vermelho é a aproximação estático-troca mais polarização. As linhas segmentada-ponto em verde (ETP 1) e segmentada-ponto-ponto em azul (ETP 2) são os cálculos na aproximação estático-troca mais polarização em dois níveis de polarização de Barbosa e Bettega [114] para o benzeno. As linhas segmentadas em magenta e ciano são os cálculos a 117CH-B1 e 305CH-B2, respectivamente, obtidos por Falkowski <i>et al.</i> [125]. E os símbolos “×” em violenta são os resultados experimentais das seções de choque diferenciais (SCD) de Cho <i>et al.</i> [115] para o benzeno. . . . .	71
3.7	Representações gráficas das estruturas geométricas das moléculas 3.7(a) benzeno e 3.7(b) s-triazina. Imagens geradas na interface gráfica MacMolPlt [47]. . . . .	73

3.8	Seção de choque integral para a colisão de elétrons de baixa energia por s-triazina, comparados com os resultados teóricos e experimentais para o benzeno. As linhas segmentada em preto e contínua em vermelho representam os cálculos para as aproximações estático-troca e estático-troca mais polarização, respectivamente. Os resultados dos cálculos na aproximação ETP em dois níveis de polarização (ETP 1 para linha segmentada-ponto em verde e ETP 2 para linha segmentada-ponto-ponto em azul escuro) obtidos por Barbosa e Bettega [114]. Ainda para a molécula de benzeno, os resultados experimentais das SCT de Cho <i>et al.</i> [115] (asterístico em preto), Gulley <i>et al.</i> [116] (losângulo em laranja), Mozejko <i>et al.</i> [117] (“×” em violeta), Makochekanwa <i>et al.</i> [118] (círculo aberto em ciano), Sueoka [119] (quadrado aberto em verde) e Costa <i>et al.</i> [120] (triângulo fechado em amarelo). . . . .	75
3.9	Seção de choque integral de decomposição por energia para a colisão de elétrons por s-triazina de acordo com o grupo pontual $C_{2v}$ . As ressonâncias estão na simetrias $A_2(\pi_1^*)$ , $B_2(\pi_1^*)$ e $B_2(\pi_2^*)$ . A linha segmentada em preto é para a aproximação estático-troca (ET), as linhas contínua em vermelho e segmentada-ponto em ciano são para a aproximação estático-troca mais polarização com excitações de acoplamentos singleto [ETP(S)] e singleto mais tripleto [ETP(S+T)], respectivamente. . . . .	76
3.10	Seção de choque integral da representação irredutível $B_2$ para o cálculo de espalhamento de elétrons por s-triazina. A linha segmentada em preto é na aproximação estático-troca (ET), a linha contínua em vermelho é na aproximação estático-troca mais polarização com excitações de acoplamento singleto [ETP(S)] e a linha segmentada-ponto em ciano é na aproximação estático-troca mais polarização com excitações de acoplamento singleto mais tripleto [ETP(S+T)]. Ampliou-se o gráfico na região onde se encontra a ressonância $\pi_2^*$ . . . . .	77
3.11	Representações gráficas dos 3.11(a) LUMO (degenerado e pertence à simetria $E''$ ), 3.11(b) LUMO+1 (degenerado e pertence à simetria $E''$ ) e 3.11(c) LUMO+5 (simetria $A_2''$ ), obtidos pelo cálculo de estrutura eletrônica, para a s-triazina. Imagens geradas na interface gráfica MacMolPlt [47]. . . . .	79
3.12	Representações gráficas dos 3.12(a) LUMO (degenerado e pertence à simetria $E_{2u}$ ), 3.12(b) LUMO+1 (degenerado e pertence à simetria $E_{2u}$ ) e 3.12(c) LUMO+6 (simetria $A_{1g}$ ), obtidos pelo cálculo de estrutura eletrônica, para o benzeno. Imagens geradas na interface gráfica MacMolPlt [47].	79
3.13	Representações estruturais das moléculas 3.13(a) benzeno, 3.13(b) piridina, 3.13(c) pirazina e 3.13(d) s-triazina. Imagens geradas pelo software King-Draw [66]. . . . .	80

3.14	SCD para espalhamento de elétrons por s-triazina. A linha contínua em vermelho é a aproximação estático-troca mais polarização (ETP). As linha segmentada-ponto em verde e segmentada-ponto-ponto em azul são os cálculos na aproximação estático-troca mais polarização em dois níveis diferentes polarização (SMCPP ETP 1 e 2) de Barbosa e Bettega [123] para o benzeno e os símbolos “×” em violeta são os resultados experimentais das seções de choque diferenciais (SCD) de Cho <i>et al.</i> [115] para o benzeno. Além dos resultados das DCS na aproximação ETP por meio do SMCPP incluindo a correção de Born para a molécula de piridina obtidos por Barbosa <i>et al.</i> [130] (pontos amarelos) e os resultados experimentais das DCS para a molécula de pirazina reportados por Palihawadana <i>et al.</i> [131] (símbolos “+” em ciano).	81
3.15	SCD para o espalhamento de elétrons por s-triazina. Linha contínua em vermelho é aproximação ETP. As SCD para o espalhamento de elétrons por benzeno: linha segmentada-ponto em verde e a linha segmentada-ponto-ponto em azul em dois níveis diferentes de polarização obtidos por Barbosa e Bettega [123]; E as linhas segmentadas em magenta e ciano são os cálculos a 117CH-B1 e 305CH-B2, respectivamente, obtidos por Falkowski <i>et al.</i> [125]. Os símbolos “×” em magenta são os resultados experimentais das seções de choque diferenciais (SCD) de Cho <i>et al.</i> [115] para o benzeno.	82
3.16	3.16(a) Seção de choque da onda $s$ ( $l = 0$ ) para s-triazina na representação irredutível totalmente simétrica $A_1$ e 3.16(b) auto-fase da onda $s$ ( $l = 0$ ) em função da energia do elétron incidente.	83
3.17	Representações gráficas: 3.17(a) e 3.17(d) LUMO (degenerado e pertence à simetria $E''$ ), 3.17(b) e 3.17(e) LUMO+1 (degenerado e pertence à simetria $E''$ ) e 3.17(c) e 3.17(f) LUMO+5 (simetria $A_2''$ ), obtidos pelo cálculo de estrutura eletrônica, para a borazina [3.17(a), 3.17(b), 3.17(c)] e s-triazina [3.17(d), 3.17(e), 3.17(f)]. Imagens geradas na interface gráfica MacMolPlt [47].	85
3.18	Seção de choque integral para a colisão de elétrons de baixa energia por borazina e s-triazina. As linhas segmentada em preto e contínua em vermelho representam os cálculos para as ET e ETP para borazina, respectivamente. E a linha segmentada-ponto em verde para ET e a linha segmentada-ponto-ponto em azul para ETP para s-triazina.	86

- 3.19 Seção de choque integral de decomposição por energia para a colisão de elétrons por borazina e s-triazina de acordo com o grupo pontual  $C_{2v}$ . As ressonâncias estão na simetrias  $A_2(\pi_1^*)$ ,  $B_2(\pi_1^*)$  e  $B_2(\pi_2^*)$ . Para borazina, a linha segmentada em preto é para a ET, as linhas contínua em vermelho e contínua com círculos fechados em magenta são para a aproximação estático-troca mais polarização com excitações de acoplamentos singleto [ETP(S)] e singleto mais tripleto [ETP(S+T)], respectivamente. Para s-triazina, a linha segmentada-ponto em verde é para a ET, as linhas segmentada-segmentada-ponto em ciano e segmentada-ponto-ponto em azul são para a aproximação estático-troca mais polarização com excitações de acoplamentos singleto [ETP(S)] e singleto mais tripleto [ETP(S+T)], respectivamente. . . . . 87
- 3.20 Seção de choque integral da representação irredutível  $B_2$  para o cálculo de espalhamento de elétrons por borazina e s-triazina. Para borazina, a linha segmentada em preto é na aproximação ET, a linha contínua em vermelho é na aproximação ETP com excitações de acoplamento singleto (S) e a linha contínua com círculos fechado em magenta é na aproximação ETP com excitações de acoplamento singleto mais tripleto (S+T). Para s-triazina, a linha segmentada-ponto em verde é na aproximação ET, a linha segmentada-segmentada-ponto em ciano é na aproximação ETP com excitações de acoplamento singleto (S) e a linha segmentada-ponto-ponto em azul é na aproximação ETP com excitações de acoplamento singleto mais tripleto (S+T). Ampliou-se o gráfico na região onde se encontra a ressonância  $\pi_2^*$ . . . . . 88
- 3.21 Seção de choque diferencial para a colisão de elétrons de baixa energia por borazina e s-triazina. As linhas segmentada em preto e contínua em vermelho representam os cálculos para as ET e ETP para borazina, respectivamente. E a linha segmentada-ponto em verde para ET e a linha segmentada-ponto-ponto em azul para ETP para s-triazina. . . . . 90

## LISTA DE TABELAS

1.1	Escala de tempo típico de colisão (em segundos) [36]. . . . .	4
2.1	Tipo de função gaussiana-cartesiana. . . . .	25
2.2	Possíveis estados finais de um processo de colisão de elétrons $e^-$ por moléculas A e/ou B. . . . .	33
2.3	Classificação das ondas parciais. . . . .	57
3.1	Expoentes das funções gaussianas cartesianas usadas nos átomos pesados, ou seja, boro, carbono e nitrogênio. Isto é, a base $5s5p3d$ . . . . .	61
3.2	Expoentes e os coeficientes das funções gaussianas cartesianas usadas nos átomos de hidrogênios. Isto é, a base $4s/3s1p$ . . . . .	62
3.3	Relação de correspondência entre os grupos pontuais de simetrias de $C_{2v}$ e $D_{3h}$ [111]. . . . .	62
3.4	Espaço de configuração de cada simetria com as respectivas excitações de acoplamento de spin utilizadas para borazina na aproximação ETP . . . . .	65
3.5	Energias (eV) das ressonâncias de natureza $\pi^*$ da borazina. As posições calculadas nas aproximações estático-troca (ET) e estático-troca mais polarização (ETP), considerando excitações de acoplamento singleto (S) e singleto mais tripleto (S+T), além dos valores obtidos a partir da diagonalização do hamiltoniano de espalhamento na aproximação ETP com acoplamento singleto ( $\epsilon_S$ ) e acoplamento singleto mais tripleto ( $\epsilon_{S+T}$ ). Ainda foi estimada a posição das ressonâncias através da relação empírica de escala determinada por Staley e Strnad [104] . . . . .	69
3.6	Espaço de configuração de cada simetria com as respectivas excitações de acoplamento de spin utilizadas para s-triazina na aproximação ETP. . . . .	74

3.7	Posições em energia (eV) das ressonâncias de natureza $\pi^*$ da s-triazina. As posições calculadas nas aproximações estático-troca (ET) e estático-troca mais polarização (ETP), considerando excitações de acoplamento singleto (S) e singleto mais tripleto (S+T), além dos valores obtidos a partir da diagonalização do hamiltoniano de $N + 1$ elétrons na aproximação ETP com acoplamento singleto ( $\epsilon_S$ ) e acoplamento singleto mais tripleto ( $\epsilon_{S+T}$ ). Ainda foi estimada a posição das ressonâncias através da relação empírica de escala determinada por Staley e Strnad [104] e comparadas com os valores experimentais reportados por Nenner e Schulz [74]. . . . .	78
3.8	Estado virtual da s-triazina. . . . .	84
3.9	Posições em energia (eV) das ressonâncias de natureza $\pi^*$ da borazina e s-triazina. As posições calculadas nas aproximações ET e ETP, considerando excitações de acoplamento singleto (S) e singleto mais tripleto (S+T), além dos valores obtidos a partir da diagonalização do hamiltoniano de $N + 1$ elétrons na aproximação ETP com acoplamento singleto ( $\epsilon_S$ ) e acoplamento singleto mais tripleto ( $\epsilon_{S+T}$ ). Ainda foi estimada a posição das ressonâncias através da relação empírica de escala determinada por Staley e Strnad [104] e comparadas com os valores experimentais reportados por Nenner e Schulz [74]. . . . .	89

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1	Unidades Atômicas . . . . .	9
1.2	A Organização do Texto . . . . .	10
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	<b>11</b>
2.1	A Descrição do Alvo: O Método de Hartree-Fock . . . . .	11
2.1.1	O Problema Eletrônico . . . . .	11
2.1.2	A Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	13
2.1.3	O Método de Hartree-Fock . . . . .	15
2.1.4	O Método de Hartree-Fock Restrito . . . . .	22
2.2	O Problema de Espalhamento . . . . .	32
2.2.1	O Espalhamento por um Potencial . . . . .	34
2.2.2	O Princípio Variacional de Schwinger . . . . .	40
2.2.3	O Método Multicanal de Schwinger . . . . .	42
2.3	A Mudança de Referencial . . . . .	48
2.4	Os Níveis de Aproximação nos Cálculos de Espalhamento . . . . .	50
2.4.1	A Aproximação Estático-Troca . . . . .	50
2.4.2	A Aproximação Estático-Troca Mais Polarização . . . . .	51
2.5	Os Orbitais Virtuais Melhorados . . . . .	52
2.6	Os Pseudopotenciais . . . . .	53
2.7	Os Fenômenos Físicos de Interesse . . . . .	54
2.7.1	As Ressonâncias . . . . .	54
2.7.2	O Mínimo de Ramsauer-Townsend . . . . .	56
2.7.3	Estados Virtuais . . . . .	57
<b>3</b>	<b>RESULTADOS</b>	<b>60</b>
3.1	Os Detalhes Computacionais . . . . .	60
3.2	Borazina . . . . .	64
3.3	s-Triazina . . . . .	73
3.4	Os Dois Sistemas Estudados . . . . .	85
<b>4</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	<b>91</b>

REFERÊNCIAS	94
A Aproximação de Born-Oppenheimer	106

# Capítulo 1

## INTRODUÇÃO

A pesquisa na área de colisões de elétrons de baixa energia por moléculas poliatômicas tem despertado interesse na comunidade científica desde a década de 1950 [1–9]. A compreensão dos processos físicos e químicos estão no cerne da natureza dessas interações e também das aplicações práticas nas áreas de ciência básica, biológicas, tecnológicas e industriais.

Em tecnologia, destacam-se os denominados plasmas de processamento ou plasmas frios. Eles são compostos por elétrons livres, íons atômicos e moleculares e moléculas neutras em meios gasosos nos quais correntes elétricas são geradas por campos externos contínuos ou alternados, em vácuo ou a baixas pressões. Eles são ditos frios, pois as energias dos elétrons estão entre 0,1 e 5 eV [10–14]. Devido aos campos aplicados, estes sistemas não estão em equilíbrio termodinâmico, pois os elétrons livres estão com maior energia e, quando colidem com espécies mais pesadas, há a formação de produtos que atuam sobre a superfície de um material. Alguns desses processos possuem caráter puramente químico, outros envolvem processos físicos, contudo, há a combinação desses processos em muitas etapas no processamento dos plasmas. Desta maneira, do ponto de vista industrial, há várias técnicas para alterar as características da superfície de um material como o recobrimento de substratos (*coating*), corrosão de superfícies (*etching*) e limpeza de impurezas do material (*cleaning*), entre outros métodos ilustrados na figura 1.1 [13,15]. Esses tratamentos por meio de plasmas de processamento são utilizados na fabricação de dispositivos microeletrônicos afim de melhorar o desempenho do material [16,17]. Até mesmo em aplicações sanitárias e epidemiológicas que causem dano a fim de prejudicar ou o perecer às vidas humanas, animais ou plantas, tais como a descontaminação de agentes de guerra química e biológica (ou CBW da sigla do inglês *Chemical and Biological Warfare*) ou a destruição química de patógenos [18,19]. Portanto, é imprescindível o conhecimento das seções de choque de espalhamento de elétrons para compreender e modelar a dinâmica destes plasmas.

As pesquisas com moléculas de interesse biológico são um dos focos de estudos nas duas últimas décadas [20–27]. Há diversos estudos que apontam que a radiação de altas

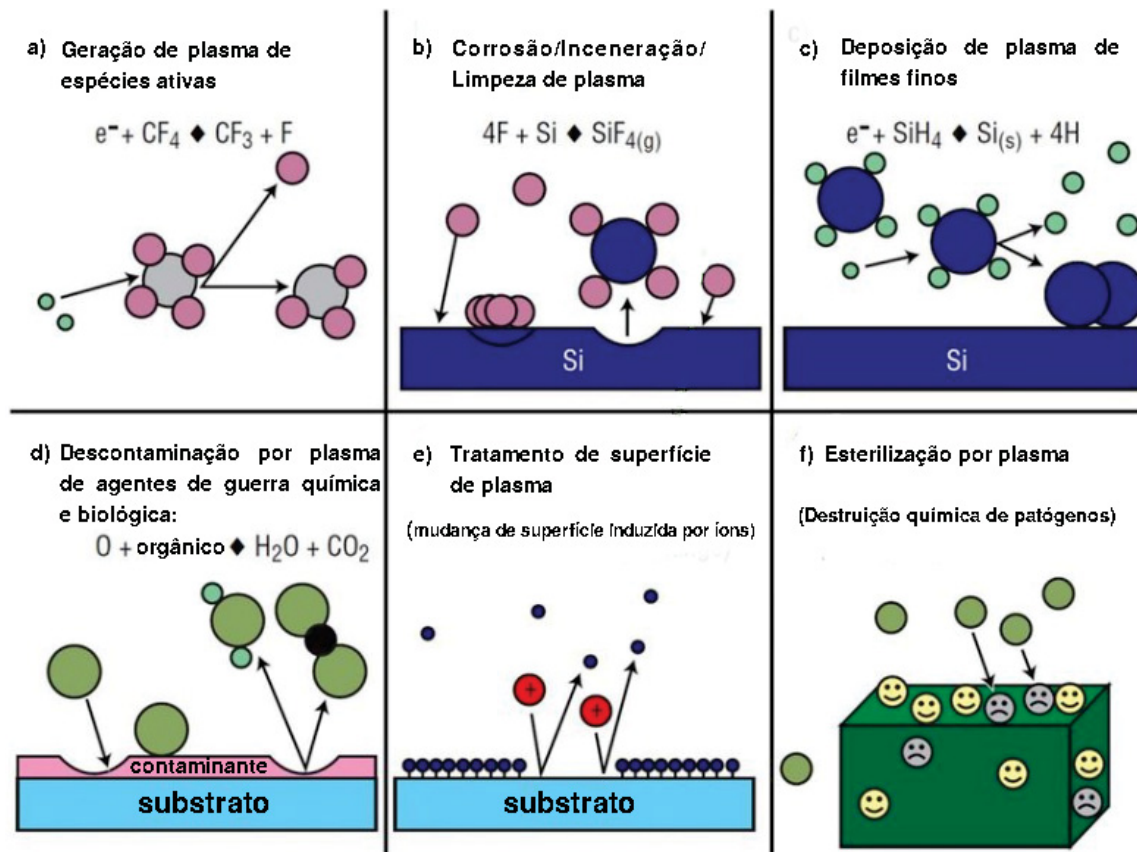


Figura 1.1: Representação de diversos processos fundamentais usados com plasma de processamento em materiais. Figura adaptada de [14].

energias induz alterações em sistemas biológicos [28–30]. Dessa forma, a incidência de radiação (raios- $\beta$ , raios- $\gamma$ , raios-X, entre outros) pode causar danos irreparáveis ao DNA, tais como mutações genéticas e até mesmo a morte celular [30]. Contudo, não é o único processo que ocorre dessa interação. Isto é, são gerados diversos subprodutos e são eles que provocam a maior parte dos danos ao material genético [31]. A maioria das espécies secundárias são elétrons livres entre 1 e 20 eV, assim, antes da termalização devido à sucessivas colisões, esses elétrons formam uma grande quantidade de íons e radicais, que podem vir a interagir com outras moléculas, gerando novos compostos e danos ao DNA.

Em 2000, Badia Boudaïffa *et al.* [20], a fim de investigar a genotoxicidade no material biológico, incidiram elétrons de baixa energia sob o DNA bacteriano, na forma de filmes finos, e mostraram que estes elétrons podem causar a perda de super-enrolamento, quebras de simples-fita e dupla-fita do DNA. A figura 1.2 mostra o gráfico de danos causados no DNA em função da energia cinética do elétron incidente. As estruturas proeminentes medidas foram  $8,2 \times 10^{-4}$  e  $2 \times 10^{-4}$  para quebra de simples-fita (QSF) e dupla-fita (QDF) por elétrons incidentes, respectivamente, em aproximadamente 10 eV. Essas medidas são uma a duas ordens de grandezas maiores do que a medidas para fótons neste mesmo intervalo de energia. Boudaïffa *et al.* [20] concluíram que as quebras da simples e duplas-fitas em torno de uma energia bem definida (as estruturas pronunciadas por volta de 10

eV) são devidas ao aprisionamento do elétron do contínuo em algum componente do DNA. Portanto, o mecanismo de dissociação por captura eletrônica (DEA<sup>1</sup>) é mediado por uma ressonância.

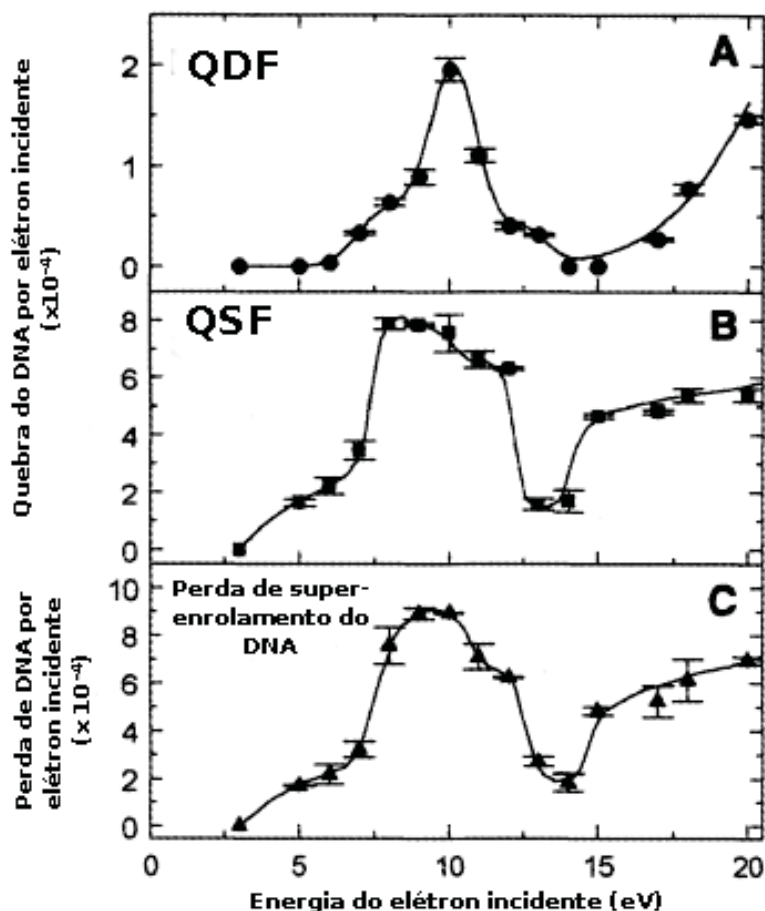


Figura 1.2: Medidas para interação de elétrons de baixa energia com o DNA bacteriano, na forma de filmes finos, obtidas por Boudaïffa *et al.* [20] para (A) a quebra de dupla-fita (QDF), (B) a quebra de simples-fita (QSF) e (C) a perda de super-enrolamento do DNA bacteriano. Figura adaptada da referência [20].

A partir do trabalho de Badia Boudaïffa *et al.* [20], surgiram diversos estudos para interações entre elétrons e moléculas de relevância biológica, tais como as bases nitrogenadas do DNA (adenina, citosina, guanina e timina) e do RNA (adenina, citosina, guanina e uracila) [21, 22, 24–27]. A partir destes estudos evidenciou-se os danos causados ao material genético por subprodutos da interação com a radiação ionizante, principalmente para elétrons entre 0 e 20 eV. Em particular, os elétrons com energia entre 4 e 5 eV são mais eficientes para a quebra de simples-fita do que elétrons em mais altas energias [25]. Dessa maneira, a dissociação molecular pode ocorrer de maneira direta, por exemplo, pelo aprisionamento do elétron do contínuo em um orbital  $\sigma^*$ . Ou também por forma indireta tal como o acoplamento de dois estados diabáticos para produzir um par de esta-

<sup>1</sup>Do inglês *dissociative electron attachment*.

dos adiabáticos, o que pode resultar na quebra de ligação formando um ânion e um íon. Logo, por meio das seções de choque de espalhamento de elétrons por moléculas, pode-se compreender processos que danificam a estrutura do DNA.

A ressonância surge devido ao aprisionamento do elétron do contínuo na região da molécula alvo por um tempo de vida finito que é maior do que o tempo típico da passagem do elétron. O tempo de vida típico de uma ressonância é da ordem  $10^{-15}$  s à  $10^{-10}$  s [32–36], o que é significativamente maior do que o tempo típico da passagem do elétron pela região da molécula, como pode ser visto na tabela 1.1 para as moléculas de  $N_2$  e  $CF_3I$ , por exemplo [36].

Tabela 1.1: Escala de tempo típico de colisão (em segundos) [36].

	$N_2$	$CF_3I$	Típico
Colisão (1 eV)	$1 \times 10^{-16}$	$1 \times 10^{-16}$	$1 \times 10^{-16}$
Colisão (10 eV)	$1 \times 10^{-17}$	$1 \times 10^{-16}$	$1 \times 10^{-17}$
Colisão (30 eV)	$1 \times 10^{-17}$	$1 \times 10^{-17}$	$1 \times 10^{-17}$
Excitação Eletrônica	$1 \times 10^{-17}$	$1 \times 10^{-16}$	$1 \times 10^{-17}$
Rotação	$1 \times 10^{-12}$	$1 \times 10^{-11}$	$1 \times 10^{-12}$
Vibração	$1 \times 10^{-15}$	$1 \times 10^{-15}$	$1 \times 10^{-14}$

A ressonância pode ser classificada como ressonância de forma, caroço excitado ou Feshbach. Numa ressonância de forma, o elétron é aprisionado pelo potencial resultante da combinação do próprio potencial molecular com a barreira de momento angular. As ressonâncias de caroço excitado estão associadas ao estado eletrônico excitado da molécula, denominado estado pai. Dessa forma, a presença do elétron do contínuo excita eletronicamente o alvo, promovendo um elétron do alvo a um orbital vazio, assim o elétron do contínuo pode ficar aprisionado na região da molécula. A ressonância é classificada de acordo com a energia em relação ao estado pai. Deste modo, se a energia do estado ressonante é menor do que a energia do estado pai, tem-se uma ressonância de caroço excitado do tipo I ou de Feshbach. Por outro lado, se a energia do estado ressonante é maior do que a energia do estado pai, tem-se uma ressonância de caroço excitado do tipo II, ou simplesmente caroço excitado. Pode-se classificar a natureza da ressonância, uma vez que durante o processo de aprisionamento temporário, o elétron do contínuo passa a ocupar um orbital vazio do alvo molecular. Se o orbital ocupado for um orbital  $\pi^*$ , então a natureza da ressonância é do tipo  $\pi^*$ . Se orbital ocupado for  $\sigma^*$ , então a natureza da ressonância é do tipo  $\sigma^*$ . O símbolo “\*” representa o caráter antiligante do orbital. A partir de uma ressonância o sistema pode ser levado a diversos estados finais como pode ser visto na representação pictórica da figura 1.3. Assim, pode-se levar a dissociação molecular resultando em ânion e uma molécula neutra ou a ejeção do elétron. No último

caso, o espalhamento deste elétron pode levar a molécula a um estado vibracionalmente excitado. Em particular, se as energias do elétron e da molécula permanecerem as mesmas antes da interação, então ocorre o espalhamento elástico.

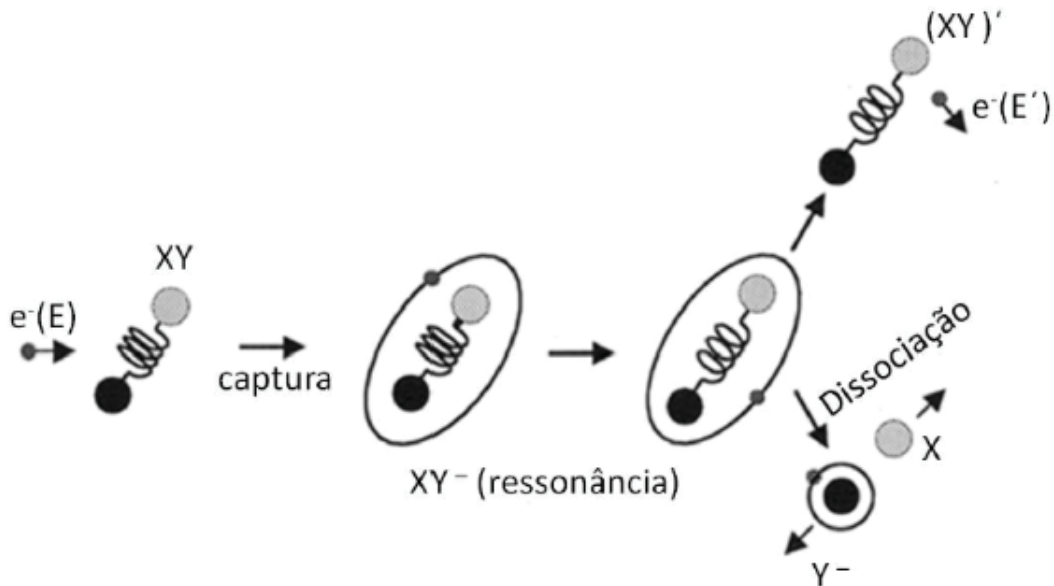
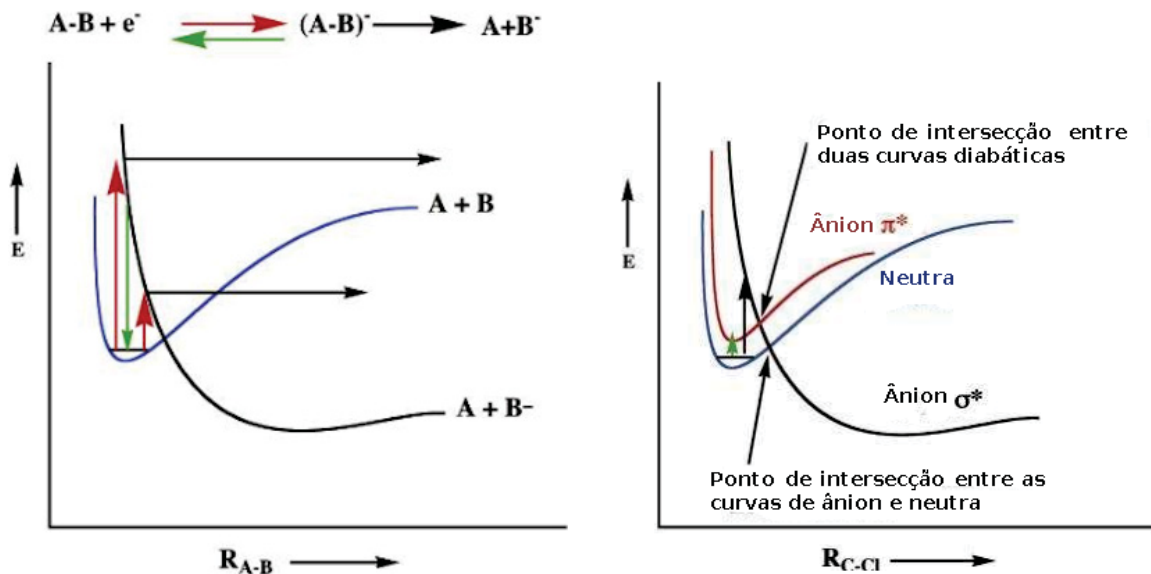


Figura 1.3: Representação pictórica de uma ressonância e os possíveis estados finais. Uma possibilidade como resultado do aprisionamento temporário do elétron do contínuo ( $e^-$ ) é a dissociação do alvo ( $XY$ ), o que gera como produto o elemento neutro ( $X$ ) e um ânion ( $Y^-$ ). Outra possibilidade é o elétron ser ejetado com energia  $E'$  pelo alvo, deixando a molécula em um estado vibracionalmente excitado  $[(XY)']$ . Em particular, se as energias do alvo e do projétil são iguais antes da interação, então se tem o espalhamento elástico. Imagem retirada de [37].

Anusiewicz *et al.* [38] propuseram um modelo computacional para o processo de DEA de forma direta, representada na figura 1.4(a), e indireta, figura 1.4(b), baseado em cálculos de estado ligado. Na dissociação direta, um elétron com energia  $E$  interage com uma molécula  $A - B$ , onde  $A$  e  $B$  são compostos quimicamente ligados. Quando o elétron incidente é aprisionado em um orbital antiligante  $\sigma^*$ , há possibilidade em ocorrer o decaimento do íon  $(A - B)^-$  em um processo elástico ou há possibilidade da quebra de ligação química entre os compostos  $A$  e  $B$ , conseqüentemente, resulta no produto  $A + B^-$ . Na dissociação indireta, os processos são diferentes. Em uma região, ocorre o aprisionamento do elétron por um orbital vazio, enquanto, em outra região, a quebra de uma ligação. Quando o elétron é aprisionado por um orbital  $\pi^*$  da molécula neutra e forma o íon negativo, então os núcleos movem-se em uma nova curva de energia potencial representada pelo ânion  $\pi^*$ . Quando ocorre a dissociação, a curva de energia potencial do ânion  $\pi^*$  cruza com a curva de potencial do ânion  $\sigma^*$ . Depois do acoplamento das curvas de  $\pi^*$  e  $\sigma^*$ , os núcleos do íon passam a mover-se na curva de energia potencial  $\sigma^*$ , desta maneira a dissociação da molécula  $AB$ .



(a) Dissociação por captura eletrônica direta. A flecha vermelha representa a captura de elétrons. A flecha verde representa o decaimento elástico. A flecha preta representa a dissociação quando o elétron interage com a molécula e via DEA direta gera os produtos  $A$  e  $B^-$ . A curva de energia potencial da molécula neutra ( $A-B$ ) está em azul e do íon ( $(A-B)^-$ ) está em preto.

(b) Dissociação por captura eletrônica indireta. Ilustração dos estados da molécula neutra, ânion  $\sigma^*$  e ânion  $\pi^*$  como função da quebra de ligação do espécime  $A-B$ . A curva de energia potencial da molécula neutra ( $A-B$ ) está em azul, a curva de energia potencial do ânion ( $(A-B)^-$ ) com o elétron aprisionado no orbital  $\sigma^*$  está em preto e a curva de energia potencial do ânion ( $(A-B)^-$ ) com o elétron aprisionado no orbital  $\pi^*$  está em vermelho.

Figura 1.4: Gráficos de dissociação eletrônica (DEA) 1.4(a) direta e 1.4(b) indireta. Imagem adaptada de [38].

O espalhamento elétron-molécula é um problema de muitos corpos, cuja a solução analítica da equação de Schrödinger é impossível. Desta forma, utiliza-se uma série de aproximações para que seja viável encontrar uma boa solução aproximada computacionalmente [39, 40]. As primeiras aproximações consideradas são o desacoplamento das coordenadas eletrônicas e nucleares (aproximação adiabática) e a das “massas infinitas”. Esta é a aproximação de Born-Oppenheimer [40–42], o que equivale a fixar os núcleos no espaço, uma vez que a massa nuclear é muito maior do que a massa dos elétrons.

Outras aproximações são de natureza eletrônica, pois existe uma enorme dificuldade em representar os movimentos dos elétrons na maior parte dos casos. Assim, os principais efeitos dos quais podemos contabilizar são: o potencial coulombiano entre o elétron incidente, os núcleos e a densidade eletrônica molecular; o potencial de troca que decorre da antissimetria das  $(N+1)$  funções de onda de elétrons idênticos; e os efeitos de polarização devido às excitações simples incluídas na função de onda. Em particular, o alvo é descrito na aproximação Hartree-Fock e o espalhamento nas aproximações estático-troca (ET ou  $SE^2$ ) e estático-troca mais polarização (ETP ou  $SEP^3$ ), no último caso considera-se

<sup>2</sup>Do inglês *Static-Exchange*

<sup>3</sup>Do inglês *Static-Exchange plus Polarization*

apenas excitações simples.

Os cálculos de estrutura eletrônica que descrevem o alvo molecular foram realizados através do método de Hartree-Fock [42–44]. A geometria foi otimizada com teoria de perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem (MP2<sup>4</sup>) com o pacote GAMESS (do inglês *The General Atomic and Molecular Electronic Structure System*) [45, 46] e utilizamos a interface gráfica MacMolPlt [47] para visualizar os orbitais moleculares. O método Hartree-Fock é um método variacional que usa a energia eletrônica como um funcional e os spin-orbitais como parâmetros variacionais. Dessa maneira, quando aplicado o método, obtemos um conjunto de equações integro-diferenciais não-lineares acopladas denominadas de equações não-canônicas de Hartree-Fock. Todavia, podemos expandir as funções em uma base conhecida e transformar em um problema matricial.

Os cálculos de espalhamento para elétrons de baixa energia, neste caso, são realizados através do Método Multicanal de Schwinger (SMC<sup>5</sup>) [36, 48–50] implementado com pseudopotenciais de norma conservada de Bachelet, Hamann e Schlüter (SMCPP<sup>6</sup>) [51–54]. Isto é, os elétrons de valência são tratados explicitamente e os elétrons de caroço são tratados como pseudopotenciais, dessa maneira, é possível estudar sistemas de moléculas contendo átomos pesados. O método SMC é uma extensão do princípio variacional de Schwinger [55] para a amplitude de espalhamento. Assim, pode-se construir uma forma bilinear do princípio variacional de Schwinger, tal que facilite os cálculos numéricos da amplitude de espalhamento a partir de um conjunto base conhecido e do nível de acoplamento multicanal, além da sua implementação paralela [56], que reduz significativamente o tempo de processamento dos cálculos. Logo, torna-se viável estudar o problema de espalhamento de elétrons por moléculas de geometria arbitrária.

Neste trabalho são apresentadas as seções de choque elásticas<sup>7</sup> para colisões de elétrons de baixa energia para as moléculas de borazina ( $B_3H_6N_3$ ) e s-triazina ( $C_3H_3N_3$ ) nas aproximações estático-troca e estático-troca mais polarização. As energias do elétron incidente foram até 20 eV.

A molécula de borazina ou, conforme a IUPAC [57], 1,3,5,2,4,6-triazatriborina tem importante aplicação tecnológica nos chamados plasmas de processamento. Eles podem ser usados para cultivar filmes finos através da decomposição química à vapor (CVD<sup>8</sup>) em substratos [58–60]. A borazina é um composto heterocíclico inorgânico e é isoeletrônico e isoestrutural com o benzeno, por isso se refere a esta molécula como “benzeno inorgânico” [61, 62]. Todavia, devido a diferença de eletronegatividade entre os átomos boro e nitrogênio, o caráter aromático é enfraquecido [63–65]. As duas moléculas estão representadas estruturalmente nas figuras 1.5(a) e 1.5(b).

---

<sup>4</sup>Do inglês *Møller-Plesset second order perturbation theory*.

<sup>5</sup>Do inglês *Schwinger Multichannel Method*.

<sup>6</sup>Do inglês *Schwinger Multichannel Method with Pseudopotentials*.

<sup>7</sup>Isto é, acoplamento de apenas um canal.

<sup>8</sup>Do inglês *Chemical Vapor Deposition*

A borazina pertence ao grupo pontual  $D_{3h}$  e, analogamente ao benzeno, possui três ligações duplas no anel aromático. Desta maneira, esperava-se encontrar três ressonâncias do tipo  $\pi^*$ . Entretanto, apenas se observa duas ressonâncias devido ao fato de que a primeira ressonância está associada aos dois primeiros orbitais vazios, os quais são duplamente degenerados, como ocorre no benzeno. A fim de estudar as estruturas abaixo de 5 eV, os cálculos foram realizados no grupo pontual  $C_{2v}$ . Isso se deve ao fato de que o  $D_{3h}$  é um grupo não abeliano e o  $C_{2v}$  é um grupo abeliano, além de ser o subgrupo com o maior número de representações irredutíveis do  $D_{3h}$ . Dessa forma, observamos duas ressonâncias: a primeira em um orbital duplamente degenerado, associadas as simetrias  $A_2$  e  $B_2$ , e a segunda estrutura associada a simetria  $B_2$ . A presente dissertação é pioneira em apresentar o processo de colisão de elétrons com a molécula de borazina, uma vez que não existem resultados nem do ponto de vista teórico nem experimental, para esse sistema.

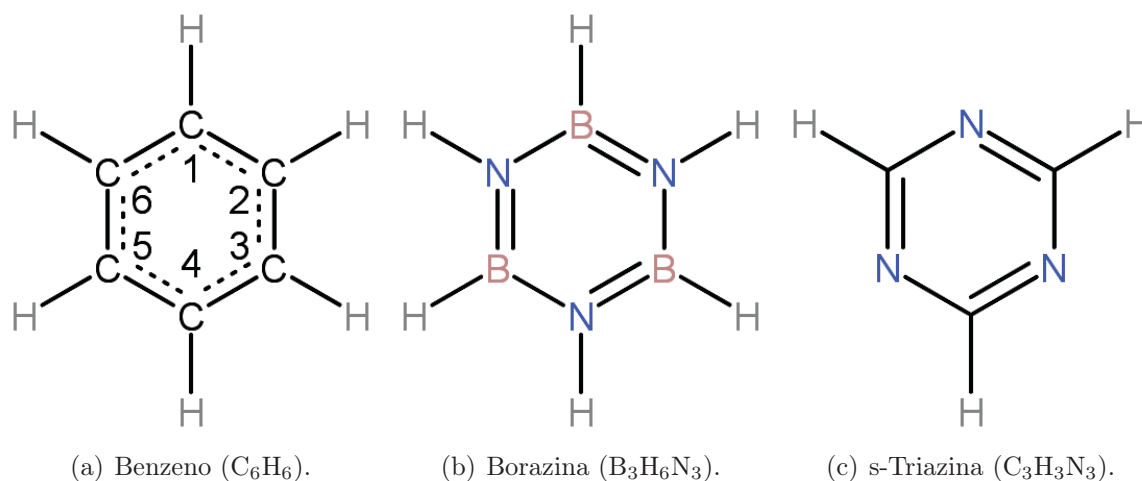


Figura 1.5: Representações estruturais das moléculas de 1.5(a) benzeno, 1.5(b) borazina e 1.5(c) s-triazina. O benzeno é mostrado como referência. Imagens geradas pelo software KingDraw [66].

A molécula de s-triazina ou, conforme a IUPAC [57], 1,3,5-triazina é o isômero simétrico das triazinas. Como reagente em síntese orgânica, a s-triazina pode ser utilizada como equivalente do cianeto de hidrogênio. Sendo um sólido, em geral a s-triazina é facilmente de manuseável em laboratório. Uma aplicação é na reação de Gattermann [67], usada para anexar o grupo formilo a substratos aromáticos. Ela também tem importância industrial como agente removedor de sulfetos não-regenerativos e entre outras aplicações como na produção de polímeros [68], na indústria de óleo e gás [69], em produtos farmacológicos [70, 71] e na produção de herbicidas [72, 73]. A s-triazina é análoga ao benzeno, apenas substituindo os grupos C-H do benzeno das posições 1, 3 e 5 por átomos de nitrogênio. A molécula está representada estruturalmente na figura 1.5(c).

A s-triazina pertence ao grupo pontual  $D_{3h}$  e, portanto, empregamos a mesma me-

metodologia de estudo aplicada a borazina. Observamos semelhanças nas duas estruturas ressonantes do tipo  $\pi^*$ , embora as posições estão em mais baixas energias para s-triazina. Embora os resultados sejam escassos na literatura, Nenner e Schulz [74] mediram as posições das ressonâncias através de Espectroscopia de Transmissão de Elétrons (ETS). Dessa maneira, determinamos o espectro de ressonâncias por meio dos cálculos das seções de choque, além de verificarmos a presença de um mínimo de Ramsauer-Townsend e um fraco estado virtual.

## 1.1 Unidades Atômicas

As unidades dimensionais usadas ao longo desta dissertação são as chamadas unidades atômicas de Hartree, as quais podem ser expressadas através das seguintes igualdades [42, 43]:

$$e = m_e = \hbar = 4\pi\epsilon_0 = \frac{\mu_0}{4\pi\alpha^2} = 1, \quad (1.1)$$

onde  $e$  representa a carga elétrica do elétron,  $m_e$  é a massa do elétron,  $\hbar$  é a constante de Planck dividida por  $2\pi$ ,  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica no vácuo,  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética no vácuo e  $\alpha$  é a constante de estrutura fina.

A unidade de comprimento é o raio de Bohr ( $a_0$ ), tal que:

$$a_0 = 5,2918 \times 10^{-11} \text{ m} = 0,52918 \times 10^{-10} \text{ m} = 0,52918 \text{ \AA}, \quad (1.2)$$

onde  $\text{\AA} \equiv 10^{-10} \text{ m}$ , denominado “angstrom”. A unidade usada para seção de choque integral é o raio de Bohr ao quadrado ( $a_0^2$ ). A fim de comparar com os dados experimentais disponíveis na literatura, emprega-se também como unidade de seção de choque integral, angstroms ao quadrado ( $\text{\AA}^2$ ), que vale:

$$\text{\AA}^2 = (10^{-10} \text{ m})^2 = 10^{-16} \text{ cm}^2. \quad (1.3)$$

Por fim, a relação entre essas unidades de seção de choque integral é dada por:

$$\frac{\text{\AA}^2}{a_0^2} = 0,280028. \quad (1.4)$$

Além disso, a unidade utilizada para seções de choque diferenciais em função do ângulo em estereorradiano pode ser escrita a partir da equação (1.3). Logo:

$$\frac{\text{\AA}^2}{\text{sr}} = \frac{10^{-16} \text{ cm}^2}{\text{sr}}. \quad (1.5)$$

A grandeza de energia em unidades atômicas é *hartree*, cuja a equivalência entre unidades quanto-mecânicas e SI é dado por:

$$1 \text{ hartree} = 1 E_h = 27,2114 \text{ eV} = 4,35974 \times 10^{-18} \text{ J}. \quad (1.6)$$

## 1.2 A Organização do Texto

A presente dissertação está estruturada da seguinte maneira: o capítulo 2 contém a teoria que fundamenta o presente trabalho. Inicialmente, descrevemos o alvo molecular, dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, através do método de campo autoconsistente de Hartree-Fock. Em sequência, usando o método multicanal de Schwinger, discutimos o processo de espalhamento. Também tratamos das aproximações utilizadas, o uso de pseudopotenciais, a representação dos orbitais moleculares, os fenômenos físicos de interesse como a formação de íons temporários, denominado ressonâncias, o mínimo de Ramsauer-Townsend e a formação de estados virtuais. O capítulo 3 inicialmente expomos os detalhes computacionais empregados para o trabalho e as seções subsequentes com os resultados das moléculas de borazina e s-triazina comparados com dados disponíveis na literatura das moléculas de benzeno, piridina e pirazina. Além de uma última seção na qual comparamos os resultados dos dois sistemas tratados neste trabalho. E, por fim, o capítulo 4 encerra-se com as conclusões deste trabalho. No apêndice A é tratado com mais detalhes a aproximação de Born-Oppenheimer.

# Capítulo 2

## FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo apresentaremos a fundamentação teórica dos métodos empregados durante o desenvolvimento da pesquisa para a presente dissertação. Inicialmente descrevemos o alvo molecular através de cálculos de estrutura eletrônica, os quais têm como base o método de Hartree-Fock munido da aproximação de Born-Oppenheimer, teoria de perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem [42, 43] e o uso de pseudopotenciais [51–54].

Em posse da descrição do alvo, exploraremos o problema de espalhamento elétron-molécula por meio do método multicanal de Schwinger [48, 49]. Abordaremos, brevemente, as aproximações estático-troca e estático-troca mais polarização, o uso de orbitais virtuais melhorados, a descrição dos pseudopotenciais e a mudança de referencial para obter as seções de choque. Além disso, discutiremos alguns fenômenos físicos de interesse no espalhamento de elétrons por moléculas observados em baixas energias, tais como ressonâncias, mínimo de Ramsauer-Townsend e estados virtuais.

### 2.1 A Descrição do Alvo: O Método de Hartree-Fock

A solução de sistemas de muitas partículas por meio da equação de Schrödinger independente do tempo é uma árdua tarefa e um dos problemas centrais na Química Quântica. Assim, apresentamos as bases, como a aproximação de núcleos fixos, para descrever o alvo molecular. Isso é feito através de um método de campo autoconsistente denominado método de Hartree-Fock.

#### 2.1.1 O Problema Eletrônico

O objetivo central desta seção é encontrar soluções aproximadas da equação de Schrödinger independente do tempo [42–44]:

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

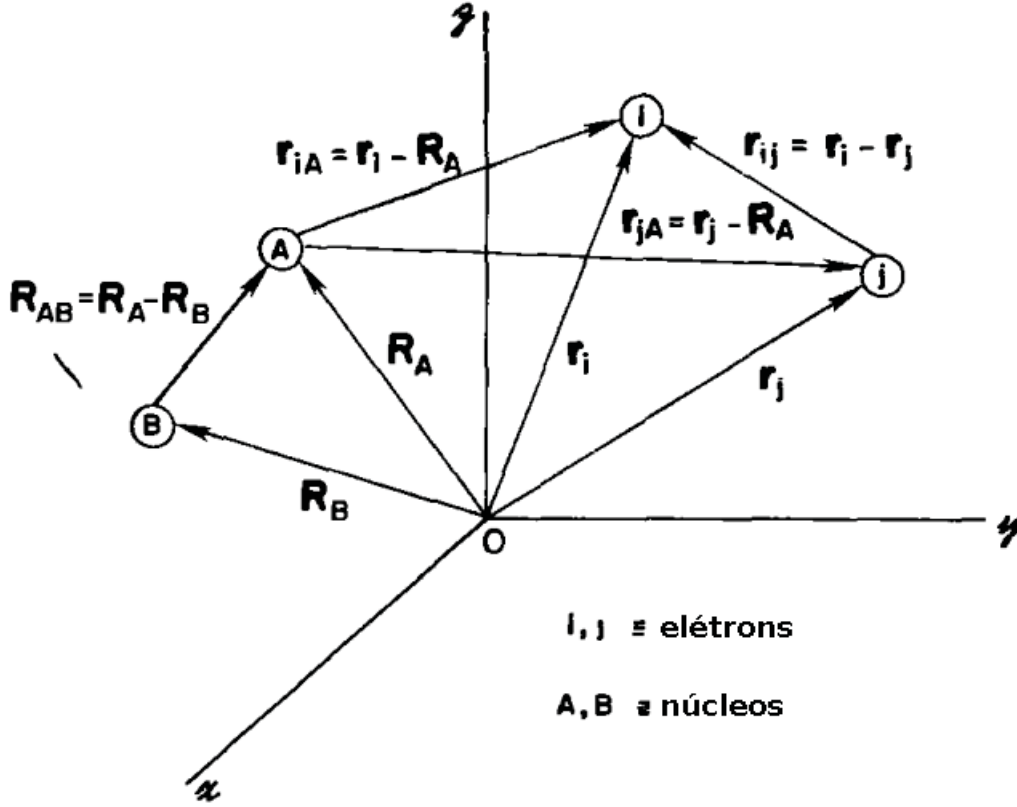


Figura 2.1: Representação pictórica de um sistema molecular arbitrário, onde  $i$  e  $j$  são as coordenadas dos elétrons e  $A$  e  $B$  são as coordenadas dos núcleos. Imagem adaptada de [42].

onde  $\mathcal{H}$  é o operador hamiltoniano do sistema de  $M$  núcleos e  $N$  elétrons que tem como o autovalor a energia total  $\mathcal{E}_{TOT}$  e o autoestado do sistema  $|\Psi\rangle$ . O hamiltoniano molecular, onde coordenadas são pictoricamente ilustradas na figura 2.1, é dado por:

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

Os termos da equação (2.2) representam em ordem à direita da igualdade por: a energia cinética dos elétrons, a energia cinética do núcleos, a atração coulombiana entre os elétrons e núcleos, a repulsão coulombiana entre os elétrons e a repulsão coulombiana entre os núcleos.  $\nabla_i^2$  e  $\nabla_A^2$  são os operadores laplacianos do  $i$ -ésimo elétron e  $A$ -ésimo núcleo, respectivamente,  $M_A$  é a massa do  $A$ -ésimo núcleo,  $Z_A$  é a carga elétrica do  $A$ -ésimo núcleo, a variável  $r_{iA}$  é a distância entre o  $i$ -ésimo elétron e  $A$ -ésimo núcleo dada por:

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

a variável  $r_{ij}$  é a distância entre os  $i$ -ésimo e  $j$ -ésimo elétrons em que:

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

e a variável  $R_{AB}$  é a distância entre  $A$ -ésimo e  $B$ -ésimo núcleos, dada por:

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

### 2.1.2 A Aproximação de Born-Oppenheimer

A busca pela solução exata da equação de Schrödinger independente do tempo para um sistema molecular é impossível. Desta maneira, é necessário fazer algumas aproximações. A primeira aproximação utilizada neste trabalho é a aproximação de Born-Oppenheimer, a qual pode ser considerada como modelo adiabático das moléculas [40,41]. Considera-se que a massa dos núcleos é muito maior do que a massa dos elétrons, logo, pode-se assumir que eles movem-se mais lentamente do que os elétrons.

A distribuição eletrônica adapta-se quase instantaneamente à distribuição nuclear. Dito de outra maneira, os núcleos interagem, além das repulsões internucleares, com o campo médio dos elétrons. Sendo assim, a aproximação adiabática permite dissociar o movimento eletrônico do nuclear, onde os núcleos movimentam-se através de um potencial produzido pelos elétrons, denominada “superfície de energia potencial”. A superfície de energia potencial é parametricamente dependente das coordenadas nucleares e caracterizada por meio dos autovalores do hamiltoniano eletrônico. Posto isto, o segundo termo da equação (2.2), que descreve o movimento nuclear pode ser desprezado. Consequentemente, reescrevemos o hamiltoniano molecular da seguinte forma [42,43]:

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

onde o hamiltoniano eletrônico  $H_{el}$  é escrito explicitamente como:

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

e o termo de repulsão nuclear da equação (2.6) como:

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

Como os núcleos estão “congelados”, então  $V_{nuc}$  é constante. Desta forma, para resolvermos a equação de Schrödinger independente do tempo (2.1):

$$(H_{el} + V_{nuc})|\Psi\rangle = \mathcal{E}_{TOT}|\Psi\rangle, \quad (2.9)$$

como  $V_{nuc}$  é constante, a equação (2.9) pode ser reescrita:

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

e definimos:

$$E_{el} = \mathcal{E}_{TOT} - V_{nuc}, \quad (2.11)$$

como o autovalor de energia eletrônica do sistema. Portanto, a equação de Schrödinger independente do tempo é dada por:

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

Expandindo os autoestados na base de funções eletrônicas projetada no espaço das coordenadas (para mais detalhes, verifique no Apêndice A), temos que:

$$H_{el}\Psi_{el}(\vec{r}_i, \vec{R}_A) = E_{el}(\vec{R}_A)\Psi_{el}(\vec{r}_i, \vec{R}_A). \quad (2.13)$$

As equações (2.7) e (2.13) formam o problema eletrônico. Note que o autoestado de energia eletrônica também depende parametricamente das coordenadas dos núcleos, ou seja, para cada arranjo das posições dos núcleos fornecem diferentes autofunções eletrônicas  $\Psi_{el}$ . As coordenadas nucleares  $\vec{R}_A$  não aparecem explicitamente em  $\Psi_{el}$ , pois, conforme o modelo adiabático, pode-se desacoplar o movimento eletrônico do movimento nuclear, cuja a dependência surge na superfície de energia potencial.

Em posse da solução da equação (2.13), podemos resolver a equação de Schrödinger independente do tempo do problema nuclear:

$$H_{nuc}\Psi_{nuc}(\vec{R}_A) = E_{nuc}(\vec{R}_A)\Psi_{nuc}(\vec{R}_A), \quad (2.14)$$

onde  $H_{nuc}$  é o hamiltoniano nuclear dado por:

$$H_{nuc} = \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \left\langle - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (2.15)$$

esta é a equação (2.6), porém com a aproximação do hamiltoniano eletrônico  $H_{el}$  como o valor médio. Isso se deve ao movimento eletrônico ser muito mais veloz do que o movimento nuclear. Assim, podemos escrever a equação (2.15):

$$H_{nuc} = \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{el} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

$$\Rightarrow H_{nuc} = \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \mathcal{E}_{TOT}(R_A). \quad (2.16)$$

Logo, os núcleos, dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, movem-se sobre uma superfícies de energia potencial definida pela energia total. A figura (2.2) é um representação esquemática de uma curva de energia potencial qualquer.

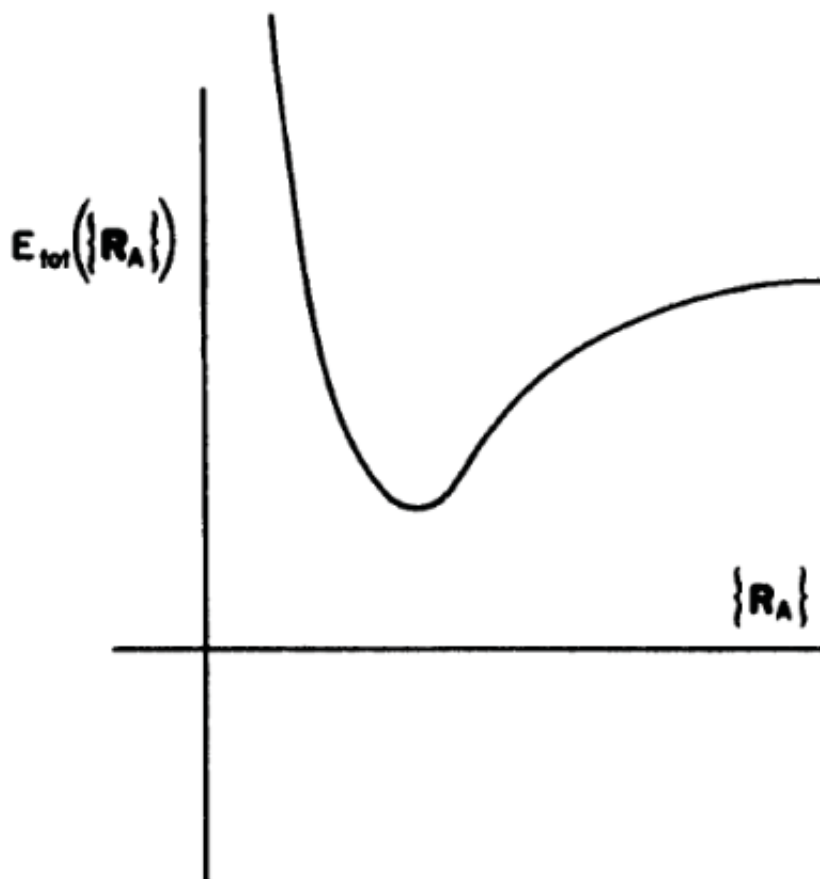


Figura 2.2: Representação esquemática de uma curva de energia potencial produzido pelos elétrons, por onde se movimentam os núcleos. Imagem retirada de [42].

Além disso, a autoenergia  $E_{nuc}$  na equação (2.14) contém as energias eletrônicas, vibracional e rotacional. Isto é, a solução da equação (2.14) fornece a descrição dos movimentos vibracionais e rotacionais da molécula. Uma abordagem mais detalhada sobre a aproximação de Born-Oppenheimer é feita no Apêndice A.

### 2.1.3 O Método de Hartree-Fock

Nesta seção caracterizaremos a estrutura eletrônica para, a priori, qualquer sistema molecular. Por intermédio do método variacional de Hartree-Fock obtém-se a energia do estado fundamental de um sistema multieletrônico, além da função de onda. De modo geral, transformamos um problema de  $N$  elétrons para  $N$  problemas de um elétron. Além disso, ela serve como base de aproximações mais acuradas para métodos que incluem

correlação eletrônica, por exemplo, teoria de perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem.

A função de onda tentativa eletrônica antissimétrica para um sistema de  $N$  elétrons é representada por um único determinante de Slater<sup>1</sup> [42]:

$$\Phi_0(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \chi_2(\vec{x}_N) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix}, \quad (2.17)$$

onde  $(N!)^{-\frac{1}{2}}$  é o fator de normalização e os spin-orbitais  $\chi_j(\vec{x}_i)$  dependem parametricamente das coordenadas nucleares. Os spin-orbitais são constituídos pelo produto da orbital espacial do elétron  $\psi(\vec{r})$  e seu spin: *up* para  $\alpha(\omega)$  e *down* para  $\beta(\omega)$ :

$$\chi(\vec{x}) = \begin{cases} \psi(\vec{r})\alpha(\omega) \\ \psi(\vec{r})\beta(\omega) \end{cases}, \quad (2.18)$$

onde  $\vec{r}$  é o vetor que contém as três coordenadas espaciais,  $\omega$  é a coordenada de spin e  $\vec{x}$  é o vetor das coordenadas espaciais e de spin, ou seja,  $\vec{x} = (\vec{r}, \omega)$ .

O método variacional obtém o melhor conjunto de spin-orbitais que minimiza<sup>2</sup> a energia eletrônica do estado fundamental, a qual é dada por:

$$E_0 = \langle \Phi_0 | H_{el} | \Phi_0 \rangle, \quad (2.19)$$

onde  $H_{el}$  é o hamiltoniano eletrônico dada pela equação (2.7). Agora, podemos definir o hamiltoniano de uma partícula para o  $i$ -ésimo elétron como a soma da energia cinética deste elétron e a interação do elétron  $i$  com os  $M$  núcleos:

$$h(\vec{r}_i) \equiv -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}}, \quad (2.20)$$

portanto, podemos reescrever o hamiltoniano eletrônico (2.6) como:

<sup>1</sup>O determinante de Slater obriga solução a respeitar o princípio da Exclusão de Pauli.

<sup>2</sup>O método otimiza um funcional em seus extremos, ou seja, máximos e mínimos. Todavia, a solução para o problema é o que minimiza o funcional [42].

$$H_{el} = \sum_{i=1}^N h(\vec{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.21)$$

Em química quântica existem dois tipos de operadores especiais. O primeiro podemos definir o operador de um elétron como:

$$\mathcal{O}_1(\vec{r}_i) \equiv \sum_{i=1}^N h(\vec{r}_i), \quad (2.22)$$

este operador apenas depende da posição ou *momentum* do  $i$ -ésimo elétron e independe das variáveis dinâmicas<sup>3</sup> dos demais elétrons. Já o segundo tipo de operador, podemos definir como operador de dois elétrons:

$$\mathcal{O}_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \equiv \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2.23)$$

este operador depende das posições dos  $i$ -ésimo e  $j$ -ésimo elétrons, ou seja, a interação coulombiana entre um par de elétrons.

Os valores médios dos operadores de um e dois elétrons no estado  $|\Phi_0\rangle$  podem ser escritos como, respectivamente:

$$\langle \Phi_0 | \mathcal{O}_1 | \Phi_0 \rangle = \sum_{a=1}^N \langle a | h | a \rangle, \quad (2.24)$$

$$\langle \Phi_0 | \mathcal{O}_2 | \Phi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab | ab \rangle = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle, \quad (2.25)$$

onde os  $N$  spin-orbitais são os spin-orbitais ocupados por  $|\Phi_0\rangle$  para o qual usamos os índices  $a, b, \dots$  para representá-los. As equações (2.24) e (2.25) são os elementos de matriz dos operadores das integrais de um e dois elétrons, respectivamente. Assim, para um elétron é dado por:

$$\langle a | h | a \rangle = \int d^4x_i \chi_a^*(\vec{x}_i) h(\vec{x}_i) \chi_a(\vec{x}_i), \quad (2.26)$$

e para dois elétrons são dados por:

$$\langle ab | ab \rangle = \int \int d^4x_i d^4x_j \chi_a^*(\vec{x}_i) \chi_a(\vec{x}_i) \frac{1}{r_{ij}} \chi_b^*(\vec{x}_j) \chi_b(\vec{x}_j), \quad (2.27)$$

$$\langle ab | ba \rangle = \int \int d^4x_i d^4x_j \chi_a^*(\vec{x}_i) \chi_b(\vec{x}_i) \frac{1}{r_{ij}} \chi_b^*(\vec{x}_j) \chi_a(\vec{x}_j), \quad (2.28)$$

onde as variáveis independentes de integração são definidas por:

---

<sup>3</sup>Ou seja, da posição ou do *momentum*.

$$d^4x_i \equiv d\omega d^3r_i, \quad (2.29)$$

ou seja, definido a partir do vetor das coordenadas espaciais e de spin. A expressão do hamiltoniano eletrônico (2.21) torna-se:

$$H_{el} = \mathcal{O}_1 + \mathcal{O}_2. \quad (2.30)$$

Consequentemente, a expressão (2.19) pode ser escrita como:

$$E_0 = \sum_{a=1}^N \langle a|h|a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab||ab \rangle, \quad (2.31)$$

ou:

$$E_0 = \sum_{a=1}^N \langle a|h|a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab|ab \rangle - \langle ab|ba \rangle. \quad (2.32)$$

Para minimizar a energia eletrônica do estado fundamental  $E_0$  em relação aos spin-orbitais, impomos a condição de ortonormalidade. Isto é:

$$\langle a|b \rangle = \delta_{ab} \Leftrightarrow \langle a|b \rangle - \delta_{ab} = 0. \quad (2.33)$$

Como o determinante de Slater  $|\Phi_0\rangle$  guarda a informação dos spin-orbitais  $\{\chi_a\}$  devemos somar todas as dependências dos vínculos através dos multiplicadores de Lagrange  $\epsilon$ . Em vista disso, o funcional  $\mathcal{L}[\{\chi_a\}]$  a ser minimizado é [42]:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}[\{\chi_a\}] &= E_0 - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba} (\langle a|b \rangle - \delta_{ab}) \\ \Rightarrow \mathcal{L}[\{\chi_a\}] &= \left\{ \sum_{a=1}^N \langle a|h|a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab|ab \rangle - \langle ab|ba \rangle \right\} - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba} (\langle a|b \rangle - \delta_{ab}). \end{aligned} \quad (2.34)$$

O funcional  $\mathcal{L} \in \mathbb{R}$  e  $\langle a|b \rangle \in \mathbb{R}$ , então os multiplicadores de Lagrange devem ser elementos de uma matriz hermitiana. Aplicando o princípio de Hamilton:

$$\delta\mathcal{L}[\{\chi_a\}] = 0, \quad (2.35)$$

após algumas manipulações algébricas, obtemos um conjunto de equações íntegro-diferenciais acopladas [42]:

$$\begin{aligned}
& h(\vec{r}_i)\chi_a(x_i) + \sum_{b \neq a}^N \left[ \int d^4x_j \chi_b(\vec{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_b(\vec{x}_j) \right] \chi_a(\vec{x}_i) \\
& - \sum_{b \neq a}^N \left[ \int d^4x_j \chi_b^*(\vec{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_a(\vec{x}_j) \right] \chi_b(\vec{x}_i) = \epsilon_a \chi_a(\vec{x}_i),
\end{aligned} \tag{2.36}$$

denominada de equação íntegro-diferencial de Hartree-Fock.

Os dois termos envolvendo os somatórios na expressão (2.36) representam as interações elétron-elétron. O primeiro termo denominado “termo de Coulomb”, que representa a interação coulombiana entre dois elétrons, e o segundo termo denominado “termo de troca”, que representa a natureza antissimétrica da função de onda por um determinante de Slater.

Dada interpretação acima, introduzimos o operador de Coulomb definido como:

$$\mathcal{J}_b(\vec{x}_i) \equiv \int d^4x_j \chi_b^*(\vec{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_b(\vec{x}_j), \tag{2.37}$$

que é um operador local, pois representa o potencial local médio em  $\vec{x}_1$  devido o elétron em  $\chi_b(\vec{x}_2)$ . Assim, a ação sobre o spin-orbital  $\chi_a(\vec{x}_i)$ :

$$\mathcal{J}_b(\vec{x}_i)\chi_a(\vec{x}_i) = \left[ \int d^4x_j \chi_b^*(\vec{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_b(\vec{x}_j) \right] \chi_a(\vec{x}_i), \tag{2.38}$$

e introduzimos o operador de troca definido como o efeito no spin-orbital  $\chi_a(\vec{x}_i)$ :

$$\mathcal{K}_b(\vec{x}_i)\chi_a(\vec{x}_i) = \left[ \int d^4x_j \chi_b^*(\vec{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_a(\vec{x}_j) \right] \chi_b(\vec{x}_i), \tag{2.39}$$

também podemos definir o operador de troca em termos do operador de permutação  $\mathcal{P}_{ij}$  como:

$$\mathcal{K}_b(\vec{x}_i) \equiv \int d^4x_j \chi_b^*(\vec{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \mathcal{P}_{ij} \chi_b(\vec{x}_j), \tag{2.40}$$

assim, a ação do operador (2.40) no spin-orbital  $\chi_a(\vec{x}_i)$  envolve a “troca” do elétron em  $\vec{x}_i$  e pelo elétron em  $\vec{x}_j$  à direita na expressão (2.39) em relação a (2.38). Essa ação depende do valor de  $\chi_a$  através de todo o espaço, não apenas em  $\vec{x}_i$ , devido ao fato de não existir um potencial simples  $\mathcal{K}_b(\vec{x}_i)$  definido unicamente em um ponto do espaço. Por este motivo, o operador (2.40) é dito um operador não-local.

O valor esperado dos potenciais de Coulomb e troca para um elétron no orbital  $\chi_a$  são dados, respectivamente, por:

$$\langle \chi_a | \mathcal{J}_b | \chi_a \rangle = \int \int d^4x_i d^4x_j \chi_a^*(\vec{x}_i) \chi_a(\vec{x}_i) \frac{1}{r_{ij}} \chi_b^*(\vec{x}_j) \chi_b(\vec{x}_j), \quad (2.41)$$

$$\langle \chi_a | \mathcal{K}_b | \chi_a \rangle = \int \int d^4x_i d^4x_j \chi_a^*(\vec{x}_i) \chi_b(\vec{x}_i) \frac{1}{r_{ij}} \chi_b^*(\vec{x}_j) \chi_a(\vec{x}_j). \quad (2.42)$$

Sejam as equações (2.37) e (2.40), podemos reescrever a equação (2.36):

$$\left[ h(\vec{r}_i) + \sum_{b \neq a}^N \mathcal{J}_b(\vec{x}_i) - \sum_{b \neq a}^N \mathcal{K}_b(\vec{x}_i) \right] \chi_a(\vec{x}_i) = \epsilon_a \chi_a(\vec{x}_i), \quad (2.43)$$

para cada  $\chi_a$ , a ação do operador resulta em um valor diferente devido a restrição  $b = a$ . Todavia, avaliando as equações (2.38) e (2.39), eliminamos a restrição quando atribuímos para  $a = b$ :

$$[\mathcal{J}_a(\vec{x}_i) - \mathcal{K}_a(\vec{x}_i)] \chi_a(\vec{x}_i) = 0. \quad (2.44)$$

Portanto, definimos o operador de Fock:

$$f(\vec{x}_i) \equiv h(\vec{r}_i) + \sum_{b=1}^N [\mathcal{J}_b(\vec{x}_i) - \mathcal{K}_b(\vec{x}_i)], \quad (2.45)$$

onde o somatório representa a interação média do  $i$ -ésimo elétron com os outros  $N - 1$  elétrons da molécula e podemos definir como:

$$v_{HF}(\vec{x}_i) \equiv \sum_{b=1}^N [\mathcal{J}_b(\vec{x}_i) - \mathcal{K}_b(\vec{x}_i)], \quad (2.46)$$

o potencial efetivo de Hartree-Fock. Logo:

$$f(\vec{x}_i) = h(\vec{r}_i) + v_{HF}(\vec{x}_i). \quad (2.47)$$

O operador de Fock pode ser escrito explicitamente em termos do operador de Permutação:

$$f(\vec{x}_i) = h(\vec{r}_i) + \sum_{b=1}^N \int d^4x_j \chi_b^*(\vec{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} (1 - \mathcal{P}_{ij}) \chi_b(\vec{x}_j). \quad (2.48)$$

Portanto, as equações de Hartree-Fock:

$$f(\vec{x}_i) \chi_a(\vec{x}_i) = \epsilon_a \chi_a(\vec{x}_i), \quad (2.49)$$

compõem um sistema de equações íntegro-diferenciais acopladas e o operador de Fock depende funcionalmente das suas autofunções (os spin-orbitais ocupados). Assim, o operador de Fock torna-se um operador hermitiano bem definido com um valor infinito de

auto-funções e autovalores, através de uma transformação unitária que transforma as equações não-canônicas para equações canônicas de Hartree-Fock. Desta maneira, reescreveremos as equações de Hartree-Fock como:

$$f|\chi_j\rangle = \epsilon_j|\chi_j\rangle \quad j = 1, 2, \dots, \infty. \quad (2.50)$$

Cada solução  $|\chi_j\rangle$  possui uma energia de spin-orbital  $\epsilon_j$ . Deste modo, pode-se associar os índices  $a, b, \dots$  aos  $N$  spin-orbitais com mais baixas energias que ocupam o estado fundamental  $|\Phi_0\rangle$ . E ainda, associam-se os índices  $r, s, \dots$  aos spin-orbitais virtuais ou desocupados com mais altas energias. A fim de obter as energias dos spin-orbitais, multiplicamos a equação (2.50) por  $\langle\chi_i|$ :

$$\langle\chi_i|f|\chi_j\rangle = \epsilon_j\langle\chi_i|\chi_j\rangle = \epsilon_j\delta_{ij}, \quad (2.51)$$

usando a equação (2.45) e algumas manipulações algébricas, temos que:

$$\epsilon_i = \langle i|h|i\rangle + \sum_{b=1}^N \langle ib||ib\rangle. \quad (2.52)$$

Em particular:

$$\epsilon_a = \langle a|h|a\rangle + \sum_{b=1}^N \langle ab||ab\rangle, \quad (2.53)$$

e,

$$\epsilon_r = \langle r|h|r\rangle + \sum_{b=1}^N \langle rb||rb\rangle, \quad (2.54)$$

como  $\langle ab||ab\rangle = 0$ , reescrevemos a equação (2.53) como:

$$\epsilon_a = \langle a|h|a\rangle + \sum_{b \neq a}^N \langle ab||ab\rangle. \quad (2.55)$$

A energia de um orbital ocupado  $\epsilon_a$  contém os termos de energia cinética e as interações de Coulomb e de troca com os outros  $N - 1$  elétrons no estado fundamental, enquanto a energia de um orbital desocupado  $\epsilon_r$  contém os termos de energia cinética e as interações de Coulomb e de troca com os outros  $N$  elétrons no estado fundamental. Neste último caso, um elétron foi adicionado ao estado fundamental  $|\Phi_0\rangle$  resultando em um estado eletrônico de  $N + 1$  elétrons, ou seja,  $\epsilon_r$  representa a energia do elétron extra. Se, simplesmente, somarmos sobre todas as energias dos spin-orbitais ocupados, temos que:

$$\sum_{a=1}^N \epsilon_a = \sum_{a=1}^N \langle a|h|a\rangle + \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab||ab\rangle. \quad (2.56)$$

O lado direito da equação (2.56) difere da energia do estado fundamental, conforme dada pela equação (2.31). Isto se deve ao fato em somarmos duas vezes a interação elétron-elétron. Agora, suponha dois sistemas, um contendo  $N$  elétrons e outro com  $N-1$  elétrons, ou seja, apenas diferem pela subtração de um elétron do orbital  $\chi_c$ . Podemos escrever as energias dos estados fundamentais desses sistemas como:

$${}^N E_0 = \sum_{a=1}^N \langle a|h|a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab||ab \rangle, \quad (2.57)$$

$${}^{N-1} E_c = \sum_{a \neq c}^N \langle a|h|a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a \neq c}^N \sum_{b \neq c}^N \langle ab||ab \rangle. \quad (2.58)$$

A diferença entre as equações (2.57) e (2.58) é a energia necessária para remover um elétron do spin-orbital  $\chi_c$ , conhecida como energia de ionização ( $IP^4$ ). Isto é:

$$IP = {}^N E_0 - {}^{N-1} E_c = -\epsilon_a, \quad (2.59)$$

então, nesta aproximação, a energia de ionização é igual ao negativo da energia do spin-orbital ocupado. Este é um resultado direto do teorema de Koopmans [42].

Retomando as equações de Hartree-Fock (2.49), podemos resolvê-la introduzindo um conjunto base de funções conhecidas como uma expansão em combinação linear de orbitais moleculares para resolver o sistema de forma iterativa por intermédio de um processo de campo autoconsistente. Assim, podemos transformar as equações íntegro-diferenciais em um conjunto de equações matriciais.

### 2.1.4 O Método de Hartree-Fock Restrito

As equações de Hartree-Fock (2.49) foram obtidas através da minimização da energia eletrônica do estado fundamental para um único determinante de Slater. Neste determinante não há distinção alguma sobre os spin-orbitais. Assim, para um sistema de camada fechada, onde cada orbital é ocupado por dois elétrons com spins opostos (ou seja, o estado fundamental da molécula é singleto), soma-se sobre todos os spins e obtém-se um conjunto de  $N/2$  equações algébricas para ser resolvido computacionalmente em termos dos orbitais moleculares. Nesta dissertação são tratadas apenas sistemas de camada fechada<sup>5</sup>.

Um conjunto restrito de spin-orbitais tem a forma [42]:

---

<sup>4</sup>Do inglês *Ionization Potencial*.

<sup>5</sup>Ainda há formulação do método Hartree-Fock de camada aberta, cujo o conjunto base irrestrito de spin-orbitais possuem diferentes condições de orbitais espaciais para as funções de spin. Isto é,  $N$  não necessariamente será um número par, assim um spin-orbital não precisa ser duplamente ocupado. Essa abordagem resulta nas equações de Pople-Nesbet [42].

$$\begin{aligned}\chi_c(\vec{x}) &= \psi_b(\vec{r})\alpha(\omega), \\ \chi_{c-1}(\vec{x}) &= \bar{\psi}_b(\vec{r})\beta(\omega),\end{aligned}\tag{2.60}$$

e o determinante de Slater do estado fundamental restrito para sistemas de camada fechada é dado por:

$$|\Phi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_N\rangle = |\psi_1\bar{\psi}_1\cdots\psi_a\bar{\psi}_a\cdots\psi_{N/2}\bar{\psi}_{N/2}\rangle.\tag{2.61}$$

Dessa forma, substituímos as equações (2.60) e (2.61) na equação (2.49), obtendo dois sistemas de  $N/2$  equações (uma para spin *up*-orbitais e outra para spin *down*-orbitais). Multiplicando pelos complexos conjugados das funções de spin e integrando (mais detalhes em [42]), obtemos a equação de Hartree-Fock espacialmente de camada fechada:

$$f(\vec{r}_i)\psi_b(\vec{r}_i) = \epsilon_b\psi_b(\vec{r}_i),\tag{2.62}$$

onde o operador de Fock agora é dado por:

$$f(\vec{r}_i) = h(\vec{r}_i) + \sum_{a=1}^{N/2} [2J_a(\vec{r}_i) - K_a(\vec{r}_i)].\tag{2.63}$$

A energia Hartree-Fock de camada fechada é dado por [42]:

$$E_0 = \langle\Phi_0|H|\Phi_0\rangle = 2\sum_{a=1}^{N/2}(a|h|a) - \sum_{a=1}^{N/2}[2(aa|bb) - (ab|ba)],\tag{2.64}$$

tais que, os elementos de matriz são definidos e podem ser escritos na notação de integrais “( | )” como sendo:

$$h_{aa} \equiv \langle a|h|a\rangle = (a|h|a),\tag{2.65}$$

o elemento de matriz do hamiltoniano de um elétron;

$$J_{ab} \equiv \langle ab|ab\rangle = (aa|bb),\tag{2.66}$$

o elemento de matriz do operador de Coulomb; E,

$$K_{ab} \equiv \langle ab|ba\rangle = (ab|ba),\tag{2.67}$$

o elemento de matriz do operador de troca. Podemos reescrever a equação (2.64) como:

$$E_0 = 2 \sum_{a=1}^{N/2} h_{aa} + \sum_{a=1}^{N/2} (2J_{ab} - K_{ab}). \quad (2.68)$$

E cada orbital espacial tem energia  $\epsilon_a$ :

$$\epsilon_a = h_{aa} + \sum_{a=1}^{N/2} (2J_{ab} - K_{ab}). \quad (2.69)$$

A solução da equação (2.62) pode ser escrita como uma combinação linear de orbitais atômicos. Em posse desse conjunto de funções, as equações íntegro-diferenciais de Hartree-Fock podem ser transformadas em um conjunto de equações matriciais denominadas “equações de Roothaan-Hall” [82–84].

Os orbitais atômicos constituem um conjunto de funções de base  $\{\phi_\mu(\vec{r})\}_{\mu=1}^K$  de quadrado-integrável, cuja expansão linear é dada por:

$$\psi_b(\vec{r}_i) = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu b} \varphi_\mu(\vec{r}_i), \quad (2.70)$$

onde os coeficientes  $C_{\mu b}$  representam a contribuição para cada um dos  $K$  orbitais atômicos para cada orbital espacial molecular.

Uma base de orbitais espaciais atômicos possível e recorrente é escrita como um conjunto de funções gaussianas-cartesianas [86, 87]. Os Orbitais do Tipo Gaussiano (GTO<sup>6</sup>) têm a seguinte forma:

$$\varphi_\mu(\vec{r}_i) = N_{lmn}^\mu (x_i - X_A)^l (y_i - Y_A)^m (z_i - Z_A)^n \exp\{-\alpha|\vec{r}_i - \vec{R}_A|^2\}, \quad (2.71)$$

onde  $N_{lmn}^\mu$  é o fator de normalização,  $\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$  é o vetor posição espacial do  $i$ -ésimo elétron,  $\vec{R}_A = (X_A, Y_A, Z_A)$  é o vetor posição da função onde o  $A$ -ésimo núcleo está centrado, o expoente  $\alpha$  representa o alcance da função e a soma  $(l + m + n)$  determina o tipo de função conforme a tabela 2.1.

Uma das principais propriedades das funções gaussianas-cartesianas deve-se ao “teorema do produto de gaussianas”. A partir dele é garantido que o produto de duas funções gaussianas ainda é uma função gaussiana. Além disso, a combinação linear de um número suficientemente grande de funções gaussianas-cartesianas é uma boa aproximação para descrever os orbitais espaciais, visto que todas as integrais são analíticas e, mesmo quando são solicitadas gaussianas esféricas, a avaliação da integral é mais simples na base cartesiana, já que as funções esféricas podem ser expressas usando as funções cartesianas.

Substituindo a equação (2.70) na equação (2.62):

---

<sup>6</sup>Do inglês *Gaussian Type Orbitals*.

Tabela 2.1: Tipo de função gaussianas-cartesiana.

Tipo de função	$l + m + n$
$s$	0
$p$	1
$d$	2
$f$	3
$\vdots$	$\vdots$

$$f(\vec{r}_i) \sum_{\nu=1}^K C_{\nu b} \varphi_{\nu}(\vec{r}_i) = \epsilon_b \sum_{\nu=1}^K C_{\nu b} \varphi_{\nu}(\vec{r}_i), \quad (2.72)$$

multiplicando à esquerda por  $\varphi_{\mu}^*$  e integrando sobre todo espaço, transformamos a equação íntegro-diferencial em uma equação matricial:

$$\sum_{\nu=1}^K C_{\nu b} \int d^3 r_i \varphi_{\mu}^*(\vec{r}_i) f(\vec{r}_i) \varphi_{\nu}(\vec{r}_i) = \epsilon_b \sum_{\nu=1}^K C_{\nu b} \int d^3 r_i \varphi_{\mu}^*(\vec{r}_i) \varphi_{\nu}(\vec{r}_i). \quad (2.73)$$

Seja a matriz de Sobreposição  $\mathbf{S}$ , onde os coeficientes:

$$S_{\mu\nu} = \int d^3 r_i \varphi_{\mu}^*(\vec{r}_i) \varphi_{\nu}(\vec{r}_i), \quad (2.74)$$

é uma matriz hermitiana. As funções de base  $\{\varphi_{\mu}\}$  são linearmente independentes e normalizadas, todavia, em geral elas não são mutuamente ortogonais. Logo os elementos fora da diagonal da matriz de Sobreposição têm valores  $0 \leq |S_{\mu\nu}| \leq 1$ . Isto é, os elementos da diagonal principal são iguais a um e os elementos fora da diagonal principal são valores reais menores do que um. Como a matriz é hermitiana, ela pode ser diagonalizada através de uma matriz unitária. Além disso, os autovalores são necessariamente valores positivos, ou seja, a matriz de Sobreposição é dita matriz positiva definida.

Seja a matriz de Fock  $\mathbf{F}$ , onde os coeficientes:

$$F_{\mu\nu} = \int d^3 r_i \varphi_{\mu}^*(\vec{r}_i) f(\vec{r}_i) \varphi_{\nu}(\vec{r}_i), \quad (2.75)$$

e também é uma matriz hermitiana. O operador de Fock  $f(\vec{r}_i)$  é um operador de um elétron e, portanto, qualquer conjunto de funções de um elétron define uma representação matricial deste operador. Neste caso, o conjunto base de funções  $\{\varphi_{\mu}\}$  define a forma da representação matricial do operador de Fock.

Em posse das equações (2.74) e (2.75), podemos substituí-las na equação (2.73):

$$\sum_{\nu=1}^K F_{\mu\nu} C_{\nu b} = \sum_{\nu=1}^K \epsilon_b S_{\mu\nu} C_{\nu b}, \quad (2.76)$$

essas são as equações de Roothaan-Hall, que podem ser escritas de forma compacta através de uma equação matricial:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\epsilon}, \quad (2.77)$$

onde  $\mathbf{C}$  é a matriz quadrada  $K \times K$  de coeficientes da expansão  $C_{\nu b}$ :

$$\mathbf{C} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdots & C_{1K} \\ C_{21} & C_{22} & \cdots & C_{2K} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{K1} & C_{K2} & \cdots & C_{KK} \end{bmatrix}, \quad (2.78)$$

e  $\boldsymbol{\epsilon}$  é a matriz diagonal das energias dos orbitais:

$$\boldsymbol{\epsilon} = \begin{bmatrix} \epsilon_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \epsilon_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \epsilon_K \end{bmatrix}. \quad (2.79)$$

Note que as colunas da matriz em (2.78) são os coeficientes da equação (2.70) que descrevem os orbitais moleculares  $\varphi_\mu$ . Logo, como sabemos qual é o conjunto base de funções, o problema está voltado em determinar (2.78) e (2.79), onde as colunas da matriz  $\mathbf{C}$  são os autovetores e os coeficientes da matriz  $\boldsymbol{\epsilon}$  contém os autovalores da matriz  $\mathbf{F}$ .

Dessa maneira, para determinarmos a matriz  $\mathbf{F}$  é necessário explicitar a matriz de Fock. Porém, é necessário antes definirmos o conceito de matriz de densidade. O operador densidade de carga é dado por:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r}_i - \vec{r}), \quad (2.80)$$

e podemos reescrever como:

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_{a=1}^{N/2} (a | \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) | a) = 2 \sum_{a=1}^{N/2} \int d^3 r_i \psi_a^*(\vec{r}_i) \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) \psi_a(\vec{r}_i), \quad (2.81)$$

usando a propriedade de filtro da Delta de Dirac:

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_{a=1}^{N/2} |\psi_a(\vec{r})|^2, \quad (2.82)$$

tal que  $\rho(\vec{r})d^3r$  é a probabilidade de encontrar um elétron qualquer num volume  $d^3r$  centrado no ponto  $\vec{r}$ . O resultado da integral de densidade de carga (2.82) é o número total de elétrons:

$$\int \rho(\vec{r})d^3r = N, \quad (2.83)$$

logo, para um determinante simples, estas equações mostram que a densidade de carga total é a soma das densidades de carga para cada elétron. Agora, substituímos a expansão (2.70) na equação (2.82):

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) &= 2 \sum_{a=1}^{N/2} \psi_a^*(\vec{r}) \psi_a(\vec{r}) \\ &= 2 \sum_{a=1}^{N/2} \left[ \sum_{\nu=1}^K C_{\nu a}^* \varphi_{\nu}^*(\vec{r}) \right] \left[ \sum_{\mu=1}^K C_{\mu a} \varphi_{\mu}(\vec{r}) \right] \\ &= \sum_{\nu=1}^K \sum_{\mu=1}^K \left[ 2 \sum_{a=1}^{N/2} C_{\mu a} C_{\nu a}^* \right] \varphi_{\nu}^*(\vec{r}) \varphi_{\mu}(\vec{r}) \\ &\Rightarrow \rho(\vec{r}) = \sum_{\nu=1}^K \sum_{\mu=1}^K P_{\mu\nu} \varphi_{\mu}(\vec{r}) \varphi_{\nu}^*(\vec{r}), \end{aligned} \quad (2.84)$$

onde definimos a matriz de densidade de carga:

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_{a=1}^{N/2} C_{\mu a} C_{\nu a}^*. \quad (2.85)$$

Dado o conjunto base de funções  $\{\varphi_{\mu}\}$ , a matriz hermitiana  $\mathbf{P}$  de ordem K pode ser especificada completamente a partir da densidade de carga  $\rho(\vec{r})$ . Assim os resultados do cálculo Hartree-Fock de camada fechada são caracterizados ou por  $C_{\mu i}$  ou por  $P_{\mu\nu}$ .

O operador de um elétron pode ser descrito por um operador  $\hat{q}$  qualquer como sendo:

$$\mathcal{O}_1 = \sum_{i=1}^N \hat{q}(\vec{r}_i). \quad (2.86)$$

Assim, o valor esperado pode ser escrito em termos da matriz densidade:

$$\langle \mathcal{O}_1 \rangle = \sum_{\mu=1}^K \sum_{\nu=1}^K P_{\mu\nu} \langle \nu | q | \mu \rangle, \quad (2.87)$$

onde:

$$\langle \nu | q | \mu \rangle = \int d^3 r_i \varphi_\nu^*(\vec{r}_i) q(\vec{r}_i) \varphi_\mu(\vec{r}_i), \quad (2.88)$$

é a integral de um elétron. A cada iteração da equação de Roothan-Hall, obtém-se uma nova matriz densidade. Para que seja um bom resultado, o parâmetro de limite deve ser pequeno em relação a matriz densidade obtida no processo iterativo anterior. Este limite está em aproximadamente  $10^{-8}$ . Por isso o método de Hartree-Fock é denominado método de campo autoconsistente.

Agora vamos expressar explicitamente a matriz de Fock a partir da equação (2.63). Isto é:

$$f(\vec{r}_i) = h(\vec{r}_i) + \sum_{a=1}^{N/2} [2J_a(\vec{r}_i) - K_a(\vec{r}_i)]. \quad (2.89)$$

Assim, a matriz de Fock (2.75) pode ser escrita como:

$$F_{\mu\nu} = \int d^3 r_i \varphi_\mu^*(\vec{r}_i) h(\vec{r}_i) \varphi_\nu(\vec{r}_i) + \sum_{a=1}^{N/2} \int d^3 r_i \varphi_\mu^*(\vec{r}_i) [2J_a(\vec{r}_i) - K_a(\vec{r}_i)] \varphi_\nu(\vec{r}_i). \quad (2.90)$$

Seja a matriz do hamiltoniano de caroço, cujo os coeficientes são definidos como:

$$H_{\mu\nu}^{\text{caroço}} \equiv \int d^3 r_i \varphi_\mu^*(\vec{r}_i) h(\vec{r}_i) \varphi_\nu(\vec{r}_i) = \int d^3 r_i \varphi_\mu^*(\vec{r}_i) \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right] \varphi_\nu(\vec{r}_i), \quad (2.91)$$

onde podemos definir ainda as matrizes dos operadores de energia cinética  $\mathbf{T}$  de um elétron (o  $i$ -ésimo elétron) e energia potencial coulombiana elétron-núcleo  $\mathbf{V}^{\text{nuclear}}$ , cujo os coeficientes são, respectivamente:

$$T_{\mu\nu} \equiv \int d^3 r_i \varphi_\mu^*(\vec{r}_i) \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right] \varphi_\nu(\vec{r}_i); \quad (2.92)$$

$$V_{\mu\nu}^{\text{nuclear}} \equiv \int d^3 r_i \varphi_\mu^*(\vec{r}_i) \left[ -\sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right] \varphi_\nu(\vec{r}_i). \quad (2.93)$$

Logo, podemos reescrever a equação (2.91) como sendo:

$$H_{\mu\nu}^{\text{caroço}} = T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{\text{nuclear}}, \quad (2.94)$$

e a matriz de Fock como:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{caroço}} + \sum_{a=1}^{N/2} \int d^3 r_i \varphi_{\mu}^*(\vec{r}_i) [2J_a(\vec{r}_i) - K_a(\vec{r}_i)] \varphi_{\nu}(\vec{r}_i), \quad (2.95)$$

ou,

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{caroço}} + 2 \sum_{a=1}^{N/2} \int \int d^3 r_i d^3 r_j \varphi_{\mu}^*(\vec{r}_i) \psi_a^*(\vec{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_a(\vec{r}_j) \varphi_{\nu}(\vec{r}_i) - \sum_{a=1}^{N/2} \int \int d^3 r_i d^3 r_j \varphi_{\mu}^*(\vec{r}_i) \psi_a^*(\vec{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_a(\vec{r}_i) \varphi_{\nu}(\vec{r}_j), \quad (2.96)$$

Substituindo a expansão de base (2.70) nos termos de dois elétrons da equação (2.96) toma a forma:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{caroço}} + \sum_{a=1}^{N/2} \sum_{\lambda=1}^K \sum_{\sigma=1}^K 2C_{\sigma a}^* C_{\lambda a} \int \int d^3 r_i d^3 r_j \varphi_{\mu}^*(\vec{r}_i) \varphi_{\nu}(\vec{r}_i) \frac{1}{r_{ij}} \varphi_{\sigma}^*(\vec{r}_j) \varphi_{\lambda}(\vec{r}_j) - \sum_{a=1}^{N/2} \sum_{\lambda=1}^K \sum_{\sigma=1}^K C_{\sigma a}^* C_{\lambda a} \int \int d^3 r_i d^3 r_j \varphi_{\mu}^*(\vec{r}_i) \varphi_{\lambda}(\vec{r}_i) \frac{1}{r_{ij}} \varphi_{\sigma}^*(\vec{r}_j) \varphi_{\nu}(\vec{r}_j), \quad (2.97)$$

onde a integral de dois elétrons é dada por:

$$(\mu\nu|\sigma\lambda) = \int \int d^3 r_i d^3 r_j \varphi_{\mu}^*(\vec{r}_i) \varphi_{\nu}(\vec{r}_i) \frac{1}{r_{ij}} \varphi_{\sigma}^*(\vec{r}_j) \varphi_{\lambda}(\vec{r}_j). \quad (2.98)$$

Assim, substituindo (2.98) na equação (2.97):

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{caroço}} + \sum_{\lambda=1}^K \sum_{\sigma=1}^K \left( 2 \sum_{a=1}^{N/2} C_{\lambda a} C_{\sigma a}^* \right) \left[ (\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2} (\mu\lambda|\sigma\nu) \right], \quad (2.99)$$

onde o termo entre parênteses é a matriz de densidade dada na equação (2.85), assim:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{caroço}} + \sum_{\lambda=1}^K \sum_{\sigma=1}^K P_{\lambda\sigma} \left[ (\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2} (\mu\lambda|\sigma\nu) \right]. \quad (2.100)$$

E definimos a matriz de Fock de dois elétrons como:

$$G_{\mu\nu} \equiv \sum_{\lambda=1}^K \sum_{\sigma=1}^K P_{\lambda\sigma} \left[ (\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2} (\mu\lambda|\sigma\nu) \right]. \quad (2.101)$$

Portanto, a matriz de Fock pode ser escrita como:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{caroço}} + G_{\mu\nu}, \quad (2.102)$$

ou na forma matricial:

$$\mathbf{F} = \mathbf{H}^{\text{caroço}} + \mathbf{G}, \quad (2.103)$$

onde  $\mathbf{H}^{\text{caroço}}$  é a parte de um elétron que é fixo para um dado conjunto de base e  $\mathbf{G}$  é a parte de dois elétrons que depende da matriz de densidade  $\mathbf{P}$ . Dessa forma, o operador de Fock também depende da matriz de densidade  $\mathbf{P}$  ou, equivalentemente, dos coeficientes da expansão de base  $\mathbf{C}$ . Logo, as equações de Roothaan-Hall são não-lineares, ou seja:

$$\mathbf{F}(\mathbf{C})\mathbf{C} = \mathbf{C}\mathbf{S}\epsilon. \quad (2.104)$$

Como a base não é ortonormal, uma vez que  $\mathbf{S} \neq \mathbb{I}$ , então é necessário aplicar métodos de ortogonalização de base. Durante o processo de transformação da matriz de Sobreposição resulta na matriz unitária nas equações de Roothaan-Hall, embora não implique em eliminar os cálculos de todas as integrais necessárias. De forma geral, um processo de ortogonalização é válido se, e somente se<sup>7</sup>:

$$\mathbf{X}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{X} = \mathbb{I}, \quad (2.105)$$

onde  $\mathbf{X}$  é a matriz responsável pela ortogonalização. Assim, as equações de Roothaan-Hall teriam a forma de um problema de autovalores de matrizes usuais, de tal maneira que poderíamos encontrar os autovetores dos coeficientes da expansão de base  $\mathbf{C}$  e os autovalores das energias dos orbitais  $\epsilon$  através da diagonalização da matriz de Fock  $\mathbf{F}$ . Isto é, as equações de Roothaan-Hall transformadas:

$$\mathbf{F}'\mathbf{C}' = \mathbf{C}'\epsilon, \quad (2.106)$$

onde as colunas de  $\mathbf{C}'$  são formadas por autovetores de  $\mathbf{F}'$  e os elementos da diagonal da matriz  $\epsilon$  são autovalores de  $\mathbf{F}'$ , conseqüentemente de  $\mathbf{F}$ . Além disso, encontrada a solução para matriz  $\mathbf{C}'$ , tem-se a solução para  $\mathbf{C}$  através da matriz responsável pela ortogonalização  $\mathbf{X}$ . Como o processo é autoconsistente, o cálculo é finalizado quando o critério de convergência é alcançado pelo desvio padrão por meio de sucessivos elementos da matriz densidade.

Portanto, a solução do método Hartree-Fock decorre de um processo *ab initio* de campo autoconsistente. Isto é, as equações do problema são resolvidas usando um método não-linear como o de iteração, onde o cálculo começa a partir da escolha do conjunto base

---

<sup>7</sup>Na referência [42] é discutido com detalhes dois processos de ortogonalização, as ortogonalizações simétrica e canônica.

e das coordenadas nucleares. Então, busca-se uma função de onda eletrônica, dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, por intermédio de campos médios das  $M$  cargas dos núcleos e os elétrons que interagem entre si. O protocolo, segundo Szabo e Ostlund [42], deve ocorrer da seguinte maneira:

1. Especifique a molécula (o conjunto de coordenadas nucleares  $\{\vec{R}_A\}$ , números atômicos  $\{Z_A\}$  e o número de elétrons  $N$ ) e um conjunto base  $\{\phi\}$ .
2. Calcule todas as integrais necessárias:  $S_{\mu\nu}$ ,  $H_{\mu\nu}^{\text{caroço}}$  e as integrais de dois elétrons  $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ .
3. Diagonalize a matriz de Sobreposição  $\mathbf{S}$  e obtenha uma matriz de transformação  $\mathbf{X}$ .
4. Insira um valor inicial para a matriz de densidade  $\mathbf{P}$ .
5. Calcule a matriz de Fock de dois elétrons  $\mathbf{G}$  a partir da matriz de densidade  $\mathbf{P}$  e as integrais de dois elétrons  $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ .
6. Adicione a matriz  $\mathbf{G}$  a matriz do hamiltoniano de caroço  $\mathbf{H}^{\text{caroço}}$  para obter a matriz de Fock  $\mathbf{F}$ .
7. Obtenha a matriz de Fock transformada  $\mathbf{F}' = \mathbf{X}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{X}$ .
8. Diagonalize  $\mathbf{F}'$  para obter as matrizes de coeficientes  $\mathbf{C}'$  e de energia dos orbitais  $\epsilon$ .
9. Calcule  $\mathbf{C} = \mathbf{X} \mathbf{C}'$ .
10. Obtenha uma nova matriz de densidade  $\mathbf{P}^{(i)}$  a partir de da matriz de coeficientes  $\mathbf{C}$ .
11. Compare as matrizes de densidade atual  $\mathbf{P}^{(i)}$  e do processo anterior  $\mathbf{P}^{(i-1)}$  para verificar se o processo convergiu dentro de um critério pré-definido. Se o processo não tenha convergido, retorne ao passo 5.
12. Se o processo tenha convergido, então use a solução resultante representados por  $\mathbf{C}$ ,  $\mathbf{P}$ ,  $\mathbf{F}$ , etc., para calcular os valores esperados e outras quantidades de interesse.

Como o processo *ab-initio* especifica o conjunto base, as cargas nucleares e as posições dos átomos, as sucessivas iterações terão êxito quando se enquadrar em um critério de convergência pré-definido. O critério de convergência basea-se no desvio padrão de sucessivos valores dos elementos de matriz de densidade, ou seja, a quantidade:

$$\sqrt{K^{-2} \sum_{\nu=1}^K \sum_{\mu=1}^K \left[ P_{\mu\nu}^{(i)} - P_{\mu\nu}^{(i-1)} \right]^2}, \quad (2.107)$$

deve ser menor do que  $\delta$ . Um valor de  $\delta = 10^{-4}$  para o desvio padrão da matriz de densidade fornece um erro na energia menor do que  $10^{-6}$  hartrees.

Com o êxito do processo autoconsistente, pode-se calcular, por exemplo, a energia do estado fundamental do sistema. Assim, seja a energia eletrônica Hartree-Fock conforme a equação (2.68):

$$E_0 = 2 \sum_{a=1}^{N/2} h_{aa} + \sum_{a=1}^{N/2} (2J_{ab} - K_{ab}). \quad (2.108)$$

Os autovalores de  $\mathbf{F}'$  são as energias dos orbitais. Isto é, de acordo com a equação (2.89) tem-se:

$$\epsilon_a = f_{aa} = h_{aa} + \sum_{a=1}^{N/2} (2J_{ab} - K_{ab}), \quad (2.109)$$

onde os elementos de matriz da equação acima são os valores esperados do operador de Fock de camada fechada. Isto é,  $h_{aa}$  é o valor esperado do hamiltoniano de um elétron no  $a$ -ésimo orbital e os termos no somatório são os valores esperados das integrais de dois elétrons (os elementos de matriz do operador de Coulomb e de troca). Substituindo a equação (2.109) na equação (2.108):

$$E_0 = \sum_{a=1}^{N/2} (h_{aa} + f_{aa}) = \sum_{a=1}^{N/2} (h_{aa} + \epsilon_a). \quad (2.110)$$

Ou, usando a equação (2.108) na equação (2.87), então podemos escrever a energia eletrônica Hartree-Fock como:

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^K \sum_{\nu=1}^K P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu}^{\text{caroço}} + F_{\mu\nu}). \quad (2.111)$$

Conseqüentemente, pode-se calcular a energia total do sistema como sendo:

$$\mathcal{E}_{TOT} = E_0 + \sum_{A=1}^M \sum_{B=1}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (2.112)$$

é a quantidade de interesse, pois a geometria de equilíbrio ocorre quando a energia total é mínima.

## 2.2 O Problema de Espalhamento

O processo de espalhamento consiste de um feixe de partículas colimado e monoenergético (ou seja, estreito e com energia bem definida) incidentes contra um alvo, conforme a imagem 2.3. O alvo molecular contém um grande número de partículas (denominados

de centros espalhadores), cuja as distâncias intermoleculares são muito maiores do que o comprimento de onda de de Broglie do elétron. Isto é, podemos ignorar os efeitos de interferência entre as ondas espalhadas pelos centros [88–94]. Além disso, a densidade do alvo deve ser baixa ( $10^{18}$  partículas por metro cúbico), baixas pressões ( $10^{-3}$  a  $10^0$  Pa) e temperatura próxima de ambiente (273 a 330 K) [95].

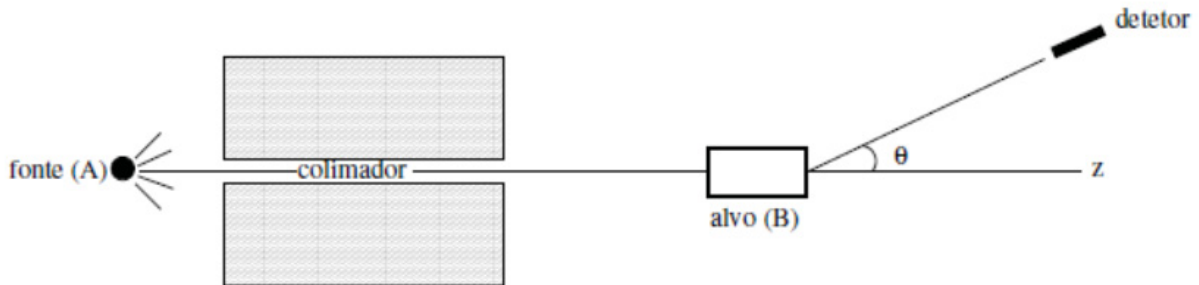


Figura 2.3: Representação do espalhamento de um feixe monoenergético e colimado composto por partículas (A) por um alvo contendo partículas (B) ao longo do eixo  $z$ . As partículas espalhadas por um ângulo  $\theta$  são capturadas por um detector suficientemente longe do alvo (B).

Há diversas classificações para um processo de colisão. Por exemplo, o espalhamento elástico consiste no elétron incidente  $e^-$  e a molécula alvo  $A$  permanecerem com suas energias inalteradas, como é representado na tabela 2.2. Já o espalhamento inelástico, o qual consiste em que a partícula espalhada (neste caso, elétron  $e^-$ ) perde energia para o alvo, podendo levá-lo a um estado excitado  $A^*$ . Outros possíveis estados finais do espalhamento de um elétron por uma molécula de tal maneira que modifique a estrutura do alvo molecular. Tais como a ionização do alvo  $A$ , assim o estado final é um íon molecular  $A^+$  e a ejeção de dois elétrons ( $2e^-$ ) ou a dissociação do composto molecular ( $AB$ ), desta forma o estado final da colisão é um elétron  $e^-$ , a molécula  $A$  e a molécula  $B$ . Cada possibilidade para o estado final do sistema é denominado de “canal” e alguns deles estão exemplificados na tabela 2.2. Nesta dissertação apenas é tratado o espalhamento elástico.

canal	processo
elástico:	$e^- + A \rightarrow e^- + A$
inelástico:	$e^- + A \rightarrow e^- + A^*$
ionização:	$e^- + A \rightarrow 2e^- + A^+$
dissociação:	$e^- + (AB) \rightarrow e^- + A + B$

Tabela 2.2: Possíveis estados finais de um processo de colisão de elétrons  $e^-$  por moléculas A e/ou B.

Após as partículas serem espalhadas, elas são coletadas por um detector suficien-

temente afastado do alvo (ou seja, fora do alcance do potencial) dentro de um ângulo sólido  $d\Omega$  [88–94]. Em posse dessas informações, do ponto de vista teórico, obtemos a principal grandeza de um processo de espalhamento: a amplitude de espalhamento. Por meio dela obtemos as grandezas observadas experimentalmente, tais como as seções de choque diferencial e integral, entre outras. Define-se a seção de choque diferencial como sendo o número de partículas espalhadas, por unidade de tempo e por unidade de fluxo incidente, dentro de um ângulo sólido,  $d\Omega$ :

$$\frac{d\sigma(k, \theta, \phi)}{d\Omega}, \quad (2.113)$$

e desta definição, pode-se obter a seção de choque integral da seguinte maneira:

$$\sigma_I(k) = \int d\Omega \frac{d\sigma(k, \theta, \phi)}{d\Omega}. \quad (2.114)$$

### 2.2.1 O Espalhamento por um Potencial

Considere o espalhamento elástico de uma partícula não-relativística, sem spin e de massa  $m$  por potencial de interação  $V$ . O hamiltoniano é dado por<sup>8</sup> [88–94]:

$$H = H_0 + V, \quad (2.115)$$

onde o hamiltoniano (da partícula) livre  $H_0$  é:

$$H_0 = \frac{P^2}{2m}, \quad (2.116)$$

em que  $P$  é o operador *momentum*, ou seja, o hamiltoniano livre é a energia cinética da partícula. A equação de Schrödinger independente do tempo para esse sistema é:

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle, \quad (2.117)$$

onde  $E$  é a energia total da interação e  $|\Psi\rangle$  é o autoestado da partícula. Suponha, inicialmente, que não há interação. Isto é, o potencial de interação é nulo e o autoestado da partícula torna-se  $|\Psi\rangle \rightarrow |S_{\vec{r}}\rangle \equiv |\vec{k}\rangle$ :

$$H_0|\vec{k}\rangle = E_k|\vec{k}\rangle. \quad (2.118)$$

Substituindo a equação (2.116) e projetando no espaço das coordenadas:

---

<sup>8</sup>Apenas nesta seção, não usaremos as constantes fundamentais em unidades atômicas de Hartree. Elas serão retomadas em um momento mais oportuno.

$$\begin{aligned} \frac{1}{2m} \langle \vec{r} | P^2 | \vec{k} \rangle &= \langle \vec{r} | E_k | \vec{k} \rangle \Leftrightarrow \frac{1}{2m} \langle \vec{r} | (-\hbar^2 \nabla^2) | \vec{k} \rangle = E_k \langle \vec{r} | \vec{k} \rangle \\ &\Leftrightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \langle \vec{r} | \vec{k} \rangle = E_k \langle \vec{r} | \vec{k} \rangle, \end{aligned} \quad (2.119)$$

onde utilizamos o operador *momentum* no espaço das coordenadas:

$$P = -i\hbar \vec{\nabla}. \quad (2.120)$$

A solução da equação (2.119) é uma onda plana simples com vetor de onda  $\vec{k}$ . Na representação das coordenadas, a solução é dada por:

$$S_{\vec{k}}(\vec{r}) = \langle \vec{r} | S_{\vec{k}} \rangle = \langle \vec{r} | \vec{k} \rangle = \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}}, \quad (2.121)$$

e o autovalor de energia:

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (2.122)$$

Como a colisão é elástica, a energia deve ser conservada. Portanto, a energia total  $E$  é igual a energia dada pela equação (2.122):

$$E = E_k. \quad (2.123)$$

Adicionando a interação, então a equação de Schrödinger retoma a forma (2.117):

$$(H_0 + V)|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \Leftrightarrow (E - H_0)|\Psi\rangle = V|\Psi\rangle, \quad (2.124)$$

onde  $H_0$  é o operador energia cinética da partícula livre e  $V$  é o potencial de espalhamento. Todavia, note que  $H_0$  tem um espectro contínuo que incluíra a energia  $E$ . Deste modo, para retirar essa singularidade, suponha que existe um número real  $\epsilon$ , tal que  $\epsilon > 0$ <sup>9</sup> Assim a solução da equação (2.124):

$$|\Psi\rangle = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{E - H_0 \pm i\epsilon} V|\Psi\rangle. \quad (2.125)$$

Definimos o operador de Green de uma partícula livre como:

$$G_0^{(\pm)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{E - H_0 \pm i\epsilon}, \quad (2.126)$$

logo, a equação (2.125) pode ser escrita como:

---

<sup>9</sup>Esse valor é justificado quando levamos em conta o operador evolução temporal para equação de Schrödinger dependente do tempo. Assim, os estados inicial e final existem assintoticamente, tal que  $\epsilon \rightarrow 0$ . Para mais detalhes, veja em [89].

$$|\Psi\rangle = G_0^{(\pm)}V|\Psi\rangle, \quad (2.127)$$

Como o espectro de energia é contínuo, a solução (2.127) sem interação é dada por:

$$\lim_{V \rightarrow 0} |\Psi\rangle = |S_{\vec{k}}\rangle. \quad (2.128)$$

Portanto, a solução do problema de espalhamento por um potencial é a soma da solução da equação homogênea com a solução não-homogênea:

$$|\Psi_{\vec{k}}^{(\pm)}\rangle = |S_{\vec{k}}\rangle + G_0^{(\pm)}V|\Psi_{\vec{k}}^{(\pm)}\rangle, \quad (2.129)$$

é a equação de Lippmann-Schwinger [96].

Projetando a equação (2.129) no espaço das coordenadas  $|\vec{r}\rangle$ , temos:

$$\Psi_{\vec{k}}^{(\pm)}(\vec{r}) = S_{\vec{k}}(\vec{r}) + \langle \vec{r} | G_0^{(\pm)} V | \Psi_{\vec{k}}^{(\pm)} \rangle. \quad (2.130)$$

Seja a relação de completeza para o espaço das coordenadas:

$$\mathbb{I} = \int d^3r' |\vec{r}'\rangle \langle \vec{r}'|, \quad (2.131)$$

introduzindo na equação (2.130), então:

$$\Psi_{\vec{k}}^{(\pm)}(\vec{r}) = S_{\vec{k}}(\vec{r}) + \int d^3r' \langle \vec{r} | G_0^{(\pm)} | \vec{r}' \rangle \langle \vec{r}' | V | \Psi_{\vec{k}}^{(\pm)} \rangle. \quad (2.132)$$

A função de Green no espaço das coordenadas tem a forma:

$$G_0^{(\pm)}(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{\hbar^2}{2m} \langle \vec{r} | G_0^{(\pm)} | \vec{r}' \rangle, \quad (2.133)$$

e o operador energia potencial, que tem apenas dependência nas coordenadas, é escrito como:

$$\langle \vec{r}' | V | \Psi_{\vec{k}}^{(\pm)} \rangle = V(\vec{r}') \Psi_{\vec{k}}^{(\pm)}(\vec{r}'). \quad (2.134)$$

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

$$\Psi_{\vec{k}}^{(\pm)}(\vec{r}) = S_{\vec{k}}(\vec{r}) + \frac{2m}{\hbar^2} \int d^3r' G_0^{(\pm)}(\vec{r}, \vec{r}') V(\vec{r}') \Psi_{\vec{k}}^{(\pm)}(\vec{r}'), \quad (2.135)$$

é uma equação integral de Fredholm [97]. Seja o potencial  $V$  de curto alcance:

$$\lim_{r \rightarrow +\infty} r^2 V = 0, \quad (2.136)$$

e substituindo a equação (2.121) na equação (2.135), a função de onda de espalhamento respeita a condição assintótica:

$$\lim_{r \rightarrow +\infty} \Psi_{\vec{k}}^{(+)}(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \left[ e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + f(k, \theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \right], \quad (2.137)$$

onde o super-índice (+) representa uma onda esférica divergente e  $f(k, \theta, \phi)$  é a amplitude de espalhamento. Além disso,  $\vec{k}_i$  é o vetor de onda do elétron (ou onda plana) incidente sobre o eixo  $z$ , a qual interage com o potencial centrado na origem  $O$ , assim direcionando a onda resultante pelo vetor radial  $\vec{r}$  até o detector. Essas quantidades estão representadas na figura 2.4.

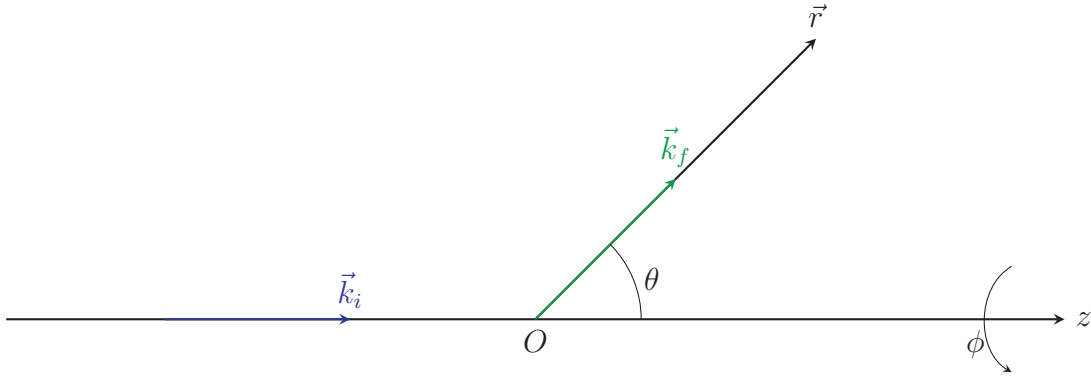


Figura 2.4: Representação das coordenadas da amplitude de espalhamento na equação (2.137), onde o elétron incidente com vetor de onda  $\vec{k}_i$  sobre o eixo  $z$  interage com o potencial centrado na origem  $O$ , assim a onda resultante é direcionada pelo vetor radial  $\vec{r}$  até o detector. Imagem adaptada de [85].

Observe que, para fora da região de alcance do potencial, a função de onda de espalhamento é uma onda plana somado a uma onda esférica emergindo do alvo modulada pela grandeza mais importante do problema de espalhamento: a amplitude de espalhamento. A forma de verificar os resultados teóricos com a medida experimental dá-se pelas seções de choque diferencial e integral. Por este motivo, é essencial para os cálculos obter a amplitude de espalhamento, pois a partir dela obtém-se as seções de choque integral e diferencial.

As informações do processo de colisão podem ser em termos da 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. Essas quantidades estão guardadas no módulo quadrado da amplitude de espalhamento. Desta forma, a seção de choque diferencial é dada pela expressão:

$$\sigma_D(k, \theta, \phi) = \frac{d\sigma(k, \theta, \phi)}{d\Omega} = |f(k, \theta, \phi)|^2. \quad (2.138)$$

Integrando sobre todo ângulo sólido a equação (2.138), obtemos a seção de choque integral dada por:

$$\sigma_I(k) = \int d\Omega \sigma_D(k, \theta, \phi) = \int d\Omega \frac{d\sigma_D(k, \theta, \phi)}{d\Omega} = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi d\phi d\theta \sin \theta |f(k, \theta, \phi)|^2. \quad (2.139)$$

Duas soluções da equação (2.135), onde a solução (+) deve satisfazer a condição assintótica (2.137), são dadas por:

$$\Psi_{\vec{k}}^{(\pm)}(\vec{r}) = S_{\vec{k}}(\vec{r}) + \frac{2m}{\hbar^2} \int d^3r' G_0^{(\pm)}(\vec{r}, \vec{r}') V(\vec{r}') \Psi_{\vec{k}}^{(\pm)}(\vec{r}'), \quad (2.140)$$

é a equação de Lippmann-Schwinger para o espalhamento por um potencial, onde o primeiro termo à direita da igualdade é a solução (2.121) e  $G_0^{(\pm)}$  é a função de Green (2.133), ou seja, é a solução da equação:

$$(\nabla^2 + k^2) G_0^{(\pm)} = \delta(\vec{r} - \vec{r}'), \quad (2.141)$$

onde entre parênteses é o operador de Helmholtz [97], cuja solução relevante para o problema de espalhamento, obtida na referência [85, 97] é dada por:

$$G_0^{(\pm)}(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{\pm ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|}. \quad (2.142)$$

A função de Green guarda as condições de contorno (2.137) do problema. Uma condição está em  $G_0^{(+)}$ , que tem interpretação física como uma onda esférica “emergindo” do alvo. Já  $G_0^{(-)}$  fornece a segunda condição assintótica que representa uma onda esférica “entrando” no alvo. Embora não tenha significado físico, ainda sim tem valor formal [36, 91, 92]. A figura 2.5 é uma representação pictórica para a função de Green  $G_0^{(+)}$  para um dado vetor de onda  $\vec{k}_i$  de uma onda plana na direção do eixo  $z$  e a onda esféricas emergindo da região de alcance do alvo molecular. Portanto, substituindo a equação (2.142) na equação (2.140), a função de onda de espalhamento é dada por:

$$\Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)}(\vec{r}) = \frac{e^{i\vec{k}_{i,f} \cdot \vec{r}}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} - \frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \int d^3r' \frac{e^{\pm ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} V(\vec{r}') \Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)}(\vec{r}'), \quad (2.143)$$

A solução analítica ou é muito complicada em ser obtida ou impossível dependendo do sistema. Ainda assim, é possível determinar uma expressão para a amplitude de espalhamento. Desta maneira, é preciso analisar o comportamento da equação (2.143) no limite  $r \rightarrow +\infty$  através da expansão em séries de Taylor:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} = \frac{e^{ikr} e^{-ik\hat{r} \cdot \vec{r}'}}{r} \left( 1 + \frac{\hat{r} \cdot \vec{r}'}{r} + \dots \right), \quad (2.144)$$

onde  $\hat{r} = \frac{\vec{r}}{r}$ . A expansão é truncada em primeira ordem, assim a (2.143) toma a seguinte forma:

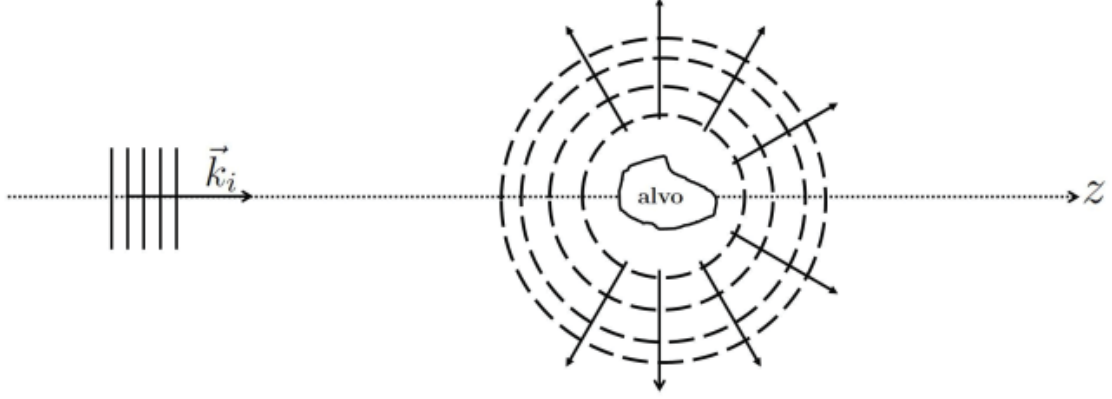


Figura 2.5: Representação pictórica da função de Green  $G_0^{(+)}$ . A onda plana incidente de vetor de onda  $\vec{k}_i$  e ondas esféricas emergentes da região do alvo modulada pela amplitude de espalhamento. Imagem retirada de [37].

$$\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}) = \frac{e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} - \left( \frac{e^{ikr}}{r} \right) \left[ \frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \int d^3r' e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}'} V(\vec{r}') \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}') \right]. \quad (2.145)$$

Como o espalhamento é elástico, então  $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f| = k$ , onde a incidência do elétron do contínuo é ao longo do eixo  $z$ ,  $\vec{k}_i = k\hat{z}$ , e o elétron é ejetado na direção do vetor unitário radial ao centro espalhador,  $\vec{k}_f = k\hat{r}$ . Assim a equação (2.145) pode ser escrita como:

$$\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}) = \frac{e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} - \left( \frac{e^{ikr}}{r} \right) \left[ \frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \int d^3r' e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}'} V(\vec{r}') \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}') \right]. \quad (2.146)$$

Comparando a equação anterior com a equação (2.137), obtemos a expressão para amplitude de espalhamento<sup>10</sup>:

$$f_{\vec{k}_i, \vec{k}_f}(\theta, \phi) = -\frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \int d^3r' e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}'} V(\vec{r}') \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}'). \quad (2.147)$$

Usando o complexo conjugado da equação (2.121), a relação de completeza do espaço das coordenadas dada pela equação (2.131) e a equação (2.134), a expressão (2.147) pode ser reescrita como:

$$f_{\vec{k}_i, \vec{k}_f}(\theta, \phi) = -\frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} (2\pi)^3 \langle S_{\vec{k}_f} | V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle. \quad (2.148)$$

Analogamente, pode-se obter a expressão da amplitude de espalhamento da função de onda  $\Psi_{\vec{k}_i}^{(-)}$ . Portanto:

<sup>10</sup>Assumindo o espalhamento elástico, as notações para a amplitude de espalhamento são equivalentes:  $f_{\vec{k}_i, \vec{k}_f}(\theta, \phi) = f_{\vec{k}}(\theta, \phi) = f(k_i, k_f) = f(k, \theta, \phi)$ .

$$f_{\vec{k}_{i,f}}^-(\theta, \phi) = -\frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} (2\pi)^3 \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle. \quad (2.149)$$

As equações (2.148) e (2.149) tem dois significados diferentes. A primeira descreve a condição de contorno de uma onda plana incidente de vetor de onda  $\vec{k}_i$  e uma onda esférica saindo da região do alvo. A segunda descreve uma onda plana incidente de vetor de onda  $\vec{k}_f$  e uma onda esférica entrando na região do alvo. Conforme demonstrado anteriormente, a equação (2.149) não descreve uma realidade física, pois não satisfaz a condição de contorno (2.137), em vista da impossibilidade de preparar um sistema que satisfaça a condição de contorno apropriada para a solução negativa.

Ainda é possível derivar uma outra expressão para a amplitude de espalhamento através da equação (2.129), onde é possível relacionar as condições de contorno com os vetores de onda  $\vec{k}_i$  e  $\vec{k}_f$ . Multiplicando a equação (2.129) pelo potencial de curto alcance  $V$ , podemos escrevê-la como:

$$\left( V - VG_0^{(\pm)}V \right) | \Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)} \rangle = V | S_{\vec{k}_{i,f}} \rangle. \quad (2.150)$$

E definimos o operador  $A^{(\pm)}$  como:

$$A^{(\pm)} \equiv V - VG_0^{(\pm)}V, \quad (2.151)$$

que deve respeitar a seguinte condição:

$$\left[ A^{(+)} \right]^\dagger = A^{(-)}. \quad (2.152)$$

Então, a equação (2.150) pode ser escrita como:

$$A^{(\pm)} | \Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)} \rangle = V | S_{\vec{k}_{i,f}} \rangle, \quad (2.153)$$

para o super-índice (+), temos:

$$V | S_{\vec{k}_i} \rangle = A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle, \quad (2.154)$$

substituindo a equação (2.154) na equação (2.149), obtemos a seguinte expressão para amplitude de espalhamento:

$$f_{\vec{k}_{i,f}}^-(\theta, \phi) = -\frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} (2\pi)^3 \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle. \quad (2.155)$$

## 2.2.2 O Princípio Variacional de Schwinger

A partir das equações (2.148), (2.149) e (2.155) obtém-se um funcional para a amplitude de espalhamento, conhecido como forma bilinear do princípio variacional de Schwinger [37, 55, 91, 92, 98]:

$$[f(\vec{k}_i, \vec{k}_f)] = -\frac{(2\pi)^3 2m}{4\pi \hbar^2} \left[ \langle S_{\vec{k}_f} | V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle + \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle - \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \right]. \quad (2.156)$$

Para o cálculo variacional, deve-se variar os autoestados:

$$|\widehat{\Psi}_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle + |\delta\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle, \quad (2.157)$$

e,

$$\langle \widehat{\Psi}_{\vec{k}_f}^{(-)} | = \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | + \langle \delta\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} |. \quad (2.158)$$

Pelo princípio de Hamilton, o funcional (2.156) deve ser estacionário:

$$\delta[f(\vec{k}_i, \vec{k}_f)] = 0. \quad (2.159)$$

Substituindo as equações (2.157) e (2.158) na equação (2.156), o funcional toma a seguinte forma:

$$\begin{aligned} \delta[f(\vec{k}_i, \vec{k}_f)] = & -\frac{(2\pi)^3 2m}{4\pi \hbar^2} \left[ \left( \langle S_{\vec{k}_f} | V - \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} \right) |\delta\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle \right. \\ & \left. + \langle \delta\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} \left( V | S_{\vec{k}_i} \rangle - A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \right) \right]. \end{aligned} \quad (2.160)$$

Como  $|\delta\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$  e  $\langle \delta\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} |$  são independentes e arbitrárias, então o funcional apenas será estacionário quando satisfizer as seguintes condições:

$$A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle = V | S_{\vec{k}_i} \rangle, \quad (2.161)$$

e,

$$\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} = \langle S_{\vec{k}_f} | V, \quad (2.162)$$

como o operador  $V$  é hermitiano, então tomando o complexo conjugado na equação (2.161):

$$[A^{(+)}]^\dagger | \Psi_{\vec{k}_i}^{(-)} \rangle = V | S_{\vec{k}_i} \rangle, \quad (2.163)$$

seja a condição (2.152), temos:

$$A^{(-)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(-)} \rangle = V | S_{\vec{k}_i} \rangle. \quad (2.164)$$

Logo, as condições para o funcional dado por (2.156) ser estacionário, quando  $|\Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)}\rangle$  são soluções da equação de Lippmann-Schwinger e o complexo conjugado do operador  $A^{(+)}$  é  $A^{(-)}$ . Portanto, para que o princípio variacional de Schwinger possa ser aplicado, é preciso que a condição (2.152) seja satisfeita [55].

As funções de onda  $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$  e  $\langle\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}|$  podem ser expandidas em uma base de funções conhecidas  $\{|\chi_m\rangle\}$ :

$$|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = \sum_m a_m^{(+)}(\vec{k}_i)|\chi_m\rangle, \quad (2.165)$$

e:

$$\langle\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}| = \sum_n \langle\chi_n|a_n^{*(-)}(\vec{k}_f), \quad (2.166)$$

onde os coeficientes da expansão  $a_m^{(+)}(\vec{k}_i)$  e  $a_n^{*(-)}(\vec{k}_f)$  são parâmetros variacionais. Substituindo as equações (2.165) e (2.166) na equação (2.156), e impondo a condição (2.137), é possível obter, após algumas manipulações [36, 85], a amplitude de espalhamento como:

$$f(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = -\frac{(2\pi)^3}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \sum_m \sum_n \langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_m \rangle (d^{-1})_{mn} \langle \chi_n | V | S_{\vec{k}_i} \rangle, \quad (2.167)$$

onde o denominador  $d_{mn}$  é dado por:

$$d_{mn} = \langle \chi_m | A^{(+)} | \chi_n \rangle. \quad (2.168)$$

Retomando as unidades atômicas de Hartree, a amplitude de espalhamento (2.167) pode ser escrito como:

$$f(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = -4\pi^2 \sum_m \sum_n \langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_m \rangle (d^{-1})_{mn} \langle \chi_n | V | S_{\vec{k}_i} \rangle. \quad (2.169)$$

Uma das principais vantagens de usar o princípio variacional de Schwinger está no fato do conjunto base de funções tentativas  $\{\chi_m\}$  não necessitarem respeitar qualquer condição de contorno, uma vez que essa informação é intrínseca à função de Green  $G_0^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}')$ . Além disso, as funções tentativas sempre estão multiplicadas pelo potencial de curto alcance  $V$  na expressão da amplitude de espalhamento, assim, o problema de espalhamento está bem descrito dentro do alcance do potencial  $V$ .

### 2.2.3 O Método Multicanal de Schwinger

O método multicanal de Schwinger (SMC) é uma extensão do princípio variacional de Schwinger [55] no estudo de espalhamento de partículas (elétrons ou pósitrons) por moléculas de geometria arbitrária. A partir de cálculos *ab-initio*, podemos incluir os efeitos de interação de troca e polarização. Além disso, as condições de contorno do

problema são introduzidas através do operador de Green [36, 48, 49]. Ainda podemos estudar sistemas contendo átomos pesados [51, 52] através pseudopotenciais de norma-conservada Bachalet-Hamann-Schlüter (BHS) [53, 54].

O hamiltoniano de colisão de  $N + 1$  elétrons (os  $N$  elétrons da molécula mais o elétron do contínuo) [36, 48, 49] é dado:

$$H_{N+1} = (H_N + T_{N+1}) + V_{N+1} = H_0 + V, \quad (2.170)$$

onde  $H_N$  é o hamiltoniano dos elétrons da molécula dentro da aproximação de Born-Oppenheimer,  $T_{N+1}$  é o operador energia cinética do elétron incidente e  $V$  é o operador do potencial de interação elétron-molécula. O Hamiltoniano eletrônico pode ser escrito como:

$$H_N = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (2.171)$$

O operador energia cinética do elétron do contínuo é dado por:

$$T_{N+1} = -\frac{1}{2} \nabla_{N+1}^2, \quad (2.172)$$

e o operador de interação elétron-molécula é dado por:

$$V_{N+1} = - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{R}_A|} + \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_i|}, \quad (2.173)$$

onde  $\vec{r}_{N+1}$  é o vetor posição do elétron incidente,  $\vec{r}_i$  é o vetor posição dos elétrons na molécula e  $\vec{R}_A$  é o vetor posição dos núcleos da molécula.

Note que o hamiltoniano na equação (2.170) é semelhante ao hamiltoniano dado pela equação (2.115), acrescido do hamiltoniano dado em (2.171). Dessa forma, iremos generalizar as expressões obtidas na subseção anterior para um problema de muitos corpos. As condições assintóticas para a solução da equação de Lippmann-Schwinger associadas ao hamiltoniano  $H_{N+1}$  devem satisfazer:

$$\lim_{r_{N+1} \rightarrow \infty} \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{r}_{N+1}) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \left[ \Phi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_{N+1}} + \sum_{f=1}^{N_{\text{abertos}}} f(\vec{k}_i, \vec{k}_f) \Phi_f(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \frac{e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}_{N+1}}}{r_{N+1}} \right], \quad (2.174)$$

onde  $\Phi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$  é a função de onda do estado inicial do alvo,  $\vec{k}_i$  e  $\vec{k}_f$  são os vetores de onda inicial e final do elétron incidente,  $\Phi_f(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$  é a função de onda do estado

final do alvo,  $N_{\text{abertos}}$  é o número de possível estados finais do alvo após a interação com o elétron do contínuo. É importante notar que os estados finais devem respeitar a conservação de energia:

$$E = E_i + \frac{k_i^2}{2} = E_f + \frac{k_f^2}{2}, \quad (2.175)$$

onde  $E$  é a energia total da colisão,  $E_i$  e  $E_f$  são as energias inicial e final do alvo molecular, respectivamente. Para o espalhamento elástico, o único estado final possível para a molécula é o estado inicial  $\Phi_i$  e, para o elétrons do contínuo, o vetor de onda final deve satisfazer  $|\vec{k}_f| = |\vec{k}_i| = k$ . Em particular, a equação (2.174) toma a seguinte forma:

$$\lim_{r_{N+1} \rightarrow \infty} \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{r}_{N+1}) = \frac{\Phi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \left[ e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_{N+1}} + f(k, \theta, \phi) \frac{e^{ikr_{N+1}}}{r_{N+1}} \right]. \quad (2.176)$$

Observe que a equação (2.174) foi obtida considerando o potencial de curto alcance. Assim, dentro do método multicanal de Schwinger, a ionização do alvo é um processo impossível de ocorrer, pois neste caso o alvo teria uma carga positiva e o potencial de interação do elétron do contínuo e a molécula seria o potencial de Coulomb [36]. Esse potencial é de longo alcance, diferentemente da hipótese adotada inicialmente. A equação de Lippmann-Schwinger para o espalhamento de uma partícula por uma molécula é dada por:

$$|\Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)}\rangle = |\mathcal{S}_{\vec{k}_{i,f}}^{(i)}\rangle + G_0^{(\pm)}V|\Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)}\rangle, \quad (2.177)$$

onde o primeiro termo à direita da igualdade é:

$$|\mathcal{S}_{\vec{k}_{i,f}}^{(i)}\rangle = |\Phi_i\rangle \otimes |S_{\vec{k}_{i,f}}\rangle, \quad (2.178)$$

o produto direto entre o estado inicial da molécula e a onda plana do elétron do contínuo. O segundo termo que aparece na expressão (2.177) é o operador de Green  $G_0^{(\pm)}$  dado pela equação (2.126), todavia, desta vez o hamiltoniano livre  $H_0$  descreve os  $N + 1$  elétrons, ou seja,  $H_0 = H_N + T_{N+1}$ . Assim, função de onda de espalhamento de  $N + 1$  elétrons deve respeitar o princípio da exclusão de Pauli, ou seja, ela deve estar antissimetrizada. Para tal, a equação de Lippmann-Schwinger pode ser escrita em termos do operador  $A^{(+)}$ :

$$A^{(+)}|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = V|\mathcal{S}_{\vec{k}_{i,f}}^{(i)}\rangle, \quad (2.179)$$

onde a condição (2.152) deve ser respeitada:

$$[A^{(+)}]^\dagger = A^{(-)}, \quad (2.180)$$

essa condição é satisfeita quando o lado direito da equação (2.177) for antissimétrica, pois  $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}\rangle$  é antissimétrica. Como discutido em [93], a antissimetria é garantida quando incluímos autoestados do contínuo do alvo na função de Green. Dessa forma, deve-se expandir a função de Green na base dos autoestados do elétron do contínuo e da molécula alvo, incluindo também os autestados do contínuo do alvo. Logo:

$$G_0^{(\pm)} = \sum_n' \int d^3k \frac{|\Phi_n \vec{k}\rangle \langle \Phi_n \vec{k}|}{E - E_n - \frac{k^2}{2} \pm i\epsilon}, \quad (2.181)$$

onde o primeiro símbolo à direita da equação (2.181) indica a soma sobre os  $n$  estados discretos e a integral sobre os estados do contínuo do alvo. E ainda,

$$H_0 |\Phi_n \vec{k}\rangle = \left( E_n + \frac{k^2}{2} \right) |\Phi_n \vec{k}\rangle, \quad (2.182)$$

assim, a equação (2.181) fica:

$$G_0^{(\pm)} = \sum_n' \int d^3k \frac{|\Phi_n \vec{k}\rangle \langle \Phi_n \vec{k}|}{\frac{k_n^2}{2} - \frac{k^2}{2} \pm i\epsilon}. \quad (2.183)$$

Todavia, a implementação de todos os estados do contínuo do alvo através da função de Green é impossível [93]. A fim de contornar essa dificuldade, introduzimos o operador de projeção sobre os canais aberto do alvo, como sendo:

$$P = \sum_n^{N_{\text{abertos}}} |\Phi_n\rangle \langle \Phi_n|, \quad (2.184)$$

e aplicamos na equação de Lippmann-Schwinger (2.177) a equação (2.184):

$$P |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = |\mathcal{S}_{\vec{k}_i}^{(i)}\rangle + G_P^{(+)} V |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle, \quad (2.185)$$

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

$$G_P^{(\pm)} = P G_0^{(\pm)} = \sum_n^{N_{\text{abertos}}} \int d^3k \frac{|\Phi_n \vec{k}\rangle \langle \Phi_n \vec{k}|}{\frac{k_n^2}{2} - \frac{k^2}{2} \pm i\epsilon}, \quad (2.186)$$

multiplicando a equação (2.185) pelo operador  $V$  e, analogamente ao processo da subseção 2.2.2, obtém-se:

$$A^{(+)} |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = V |\mathcal{S}_{\vec{k}_i, f}^{(i)}\rangle, \quad (2.187)$$

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

$$A^{(+)} = V P - V G_P^{(+)} V, \quad (2.188)$$

o que não garante a condição (2.152), uma vez que  $[V, P] \neq 0$  e o operador  $VP$  não

é hermitiano [36]. A fim de contornar este problema, deve-se recuperar a informação perdida com a projeção da equação de Lipman-Schwinger no espaço  $P$ , é definido um espaço complementar a  $P$ , dado pelo projetor  $(\mathbb{I} - aP)$ , onde  $a$  é um parâmetro arbitrário. Dessa forma, é possível escrever a função de onda como:

$$|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = aP|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle + (\mathbb{I} - aP)|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle, \quad (2.189)$$

e impondo que a função de onda da equação (2.189) satisfaça:

$$H_{N+1} \left[ P|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle + (\mathbb{I} - aP)|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle \right] = E \left[ P|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle + (\mathbb{I} - aP)|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle \right]. \quad (2.190)$$

Definindo o operador hamiltoniano:

$$\hat{H} = E - H_{N+1}, \quad (2.191)$$

podemos escrever:

$$\hat{H} \left[ P|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle + (\mathbb{I} - aP)|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle \right] = 0. \quad (2.192)$$

Usando as relações [36]:

$$P^2 = P, \quad (2.193)$$

e,

$$[P, H_0] = 0, \quad (2.194)$$

para substituir a equação (2.185) na equação (2.192), temos que:

$$\hat{H}P|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = \frac{1}{2} \left[ (E - H_0P + P(E - H_0)) |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle - V|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle \right], \quad (2.195)$$

após algumas manipulações algébricas, o resultado será:

$$A^{(+)}|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = V|\mathcal{S}_{\vec{k}_i, f}^{(i)}\rangle, \quad (2.196)$$

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

$$A^{(+)} \equiv \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(+)}V + \frac{1}{a} \left[ \hat{H} - \frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H}) \right]. \quad (2.197)$$

Procedendo de maneira análoga para  $\langle \Psi_{\vec{k}_i}^{(-)} |$  é possível obter:

$$A^{(-)} \equiv \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(-)}V + \frac{1}{a} \left[ \hat{H} - \frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H}) \right]. \quad (2.198)$$

Os operadores  $A^{(\pm)}$  das expressões acima respeitam a condição (2.152) para todo  $a$ . Todavia, nos cálculos de espalhamento, as funções do contínuo não são de quadrado-integráveis. Sendo assim, a condição (2.152) deixa de ser cumprida. Para recuperarmos essa condição, impomos aos elementos de matriz do operador:

$$\frac{1}{a} \left[ \hat{H} - \frac{a}{2} (\hat{H}P + P\hat{H}) \right], \quad (2.199)$$

se anulem, para todo  $\Psi_{\vec{k}_i, f}^{(\pm)} \notin \mathbb{L}^2$ . Como é demonstrando em [36, 48], isso é satisfeito, quando:

$$a = N + 1, \quad (2.200)$$

inserindo a equação (2.200) na equação (2.197), temos que:

$$A^{(+)} = \frac{\hat{H}}{N+1} - \frac{(\hat{H}P + P\hat{H})}{2} + \frac{(VP - PV)}{2} - VG_P^{(+)}V, \quad (2.201)$$

logo, a condição (2.152) para a amplitude de espalhamento é recuperada.

Conforme a subseção 2.2.2, podemos proceder da mesma maneira a fim de obter a amplitude de espalhamento do método multicanal de Schwinger. Logo, o funcional bilinear será:

$$\left[ f(\vec{k}_i, \vec{k}_f) \right] = -4\pi^2 \left[ \langle \mathcal{S}_{\vec{k}_f}^{(i)} | V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle + \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | \mathcal{S}_{\vec{k}_i}^{(i)} \rangle - \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \right]. \quad (2.202)$$

Expandindo as funções de onda  $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$  e  $\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}|$  em um conjunto base de funções conhecido  $\{\chi_m\} \subset \mathbb{L}^2$  [48, 49]. Isto é:

$$|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = \sum_m a_m^{(+)}(\vec{k}_i) |\chi_m\rangle, \quad (2.203)$$

e:

$$\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}| = \sum_n \langle \chi_n | a_n^{*(-)}(\vec{k}_f), \quad (2.204)$$

onde os coeficientes da expansão  $a_m^{(+)}(\vec{k}_i)$  e  $a_n^{*(-)}(\vec{k}_f)$  são parâmetros variacionais. Extremizando o funcional (2.202), obtém-se:

$$f(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = -4\pi^2 \sum_m \sum_n \langle \mathcal{S}_{\vec{k}_f}^{(i)} | V | \chi_m \rangle (d^{-1})_{mn} \langle \chi_n | V | \mathcal{S}_{\vec{k}_i}^{(i)} \rangle. \quad (2.205)$$

A equação (2.178) pode ser escrita explicitamente como:

$$|S_{\vec{k}_i, \vec{k}_f}^{(i)}\rangle = \frac{|S_{\vec{k}_i, \vec{k}_f}\rangle}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}}. \quad (2.206)$$

Portanto, a equação (2.205) pode ser reescrita como:

$$f(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = -\frac{1}{2\pi} \sum_m \sum_n \langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_m \rangle (d^{-1})_{mn} \langle \chi_n | V | S_{\vec{k}_i} \rangle, \quad (2.207)$$

onde  $d_{mn}$  é dado por:

$$d_{mn} = \langle \chi_m | A^{(+)} | \chi_n \rangle, \quad (2.208)$$

todavia, agora o operador  $A^{(+)}$  é dado pela expressão (2.201).

## 2.3 A Mudança de Referencial

A amplitude de espalhamento dada pela equação (2.207) está no referencial da molécula  $f^{(B)}$ <sup>11</sup>, a qual é determinada a partir dos eixos de simetria da própria molécula. Entretanto, para que seja possível a comparação dos resultados calculados com os obtidos experimentalmente é necessário escrever a amplitude de espalhamento no referencial do laboratório  $f^{(L)}$ <sup>12</sup>, onde o eixo  $z$  encontra-se ao longo do eixo de incidência, dado por  $\vec{k}_i$  [101]. Para tal, rotacionaremos o referencial da molécula dada pelas coordenadas sem linha  $(\theta, \phi)$  para o referencial do laboratório correspondendo as coordenadas com linha  $(\theta', \phi')$  através de uma rotação de Euler. O primeiro passo é expandir a amplitude de espalhamento em harmônicos esféricos [89]:

$$f^{(B)}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = \sum_{l=0}^{l_{\max}} \sum_{m=-l}^l f_{lm}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) Y_l^m(\theta, \phi), \quad (2.209)$$

onde os coeficientes  $f_{lm}(\vec{k}_i, \vec{k}_f)$  são dados por:

$$f_{lm}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi d\phi d\theta \sin \theta f^{(B)}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) Y_l^{m*}(\theta, \phi). \quad (2.210)$$

Para obter a amplitude de espalhamento no referencial do laboratório  $f^{(L)}$ , que é amplitude de espalhamento no referencial da molécula  $f^{(B)}$  rotacionada, é preciso rotacionar os harmônicos esféricos  $Y_l^m$ . Para tal, são utilizados as matrizes de rotação de Wigner  $\mathcal{D}_{m', m}(\alpha, \beta, \gamma)$  [89], onde  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  são os ângulos de Euler. Nesta rotação são usados  $\alpha = \phi_i$ ,  $\beta = \theta_i$  e  $\gamma = 0$  conforme a figura 2.6, onde o eixo  $z'$  do referencial do laboratório é colocado ao longo de  $\vec{k}_i$ .

Os harmônicos esféricos são rotacionados pelas matrizes de Wigner de acordo com:

<sup>11</sup>Onde **B** se refere a *body-frame* para indicar o referencial da molécula.

<sup>12</sup>Onde **L** refere-se a *lab-frame* para indicar o referencial do laboratório.

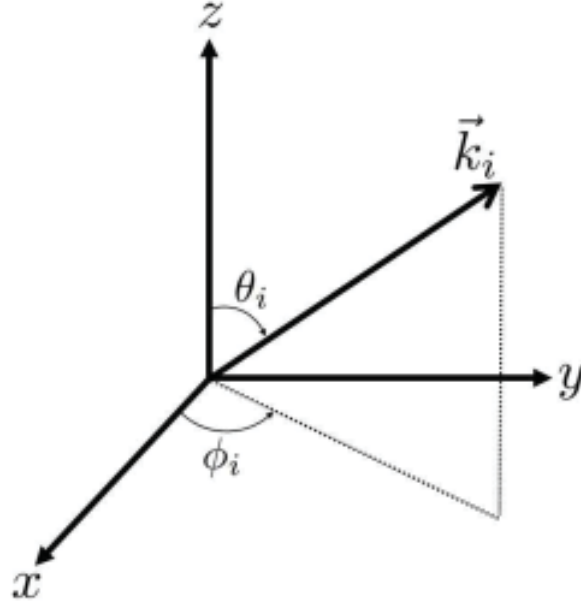


Figura 2.6: Ângulos de Euler usados na rotação do referencial da molécula para o referencial do laboratório. O vetor  $\vec{k}_i$  representa a incidência do elétron do contínuo. Imagem retirada de [37].

$$Y_l^{m'}(\theta', \phi') = \sum_{m=-l}^l \mathcal{D}_{m',m}(\alpha, \beta, \gamma) Y_l^m(\theta, \phi), \quad (2.211)$$

cuja a inversa é dada por:

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \sum_{m'=-l}^l \mathcal{D}_{m,m'}^*(\alpha, \beta, \gamma) Y_l^{m'}(\theta', \phi'). \quad (2.212)$$

Tomando  $\alpha = \phi_i$ ,  $\beta = \theta_i$  e  $\gamma = 0$ , então a equação (2.212) pode ser reescrita como:

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \sum_{m'=-l}^l \mathcal{D}_{m,m'}^*(\theta_i, \phi_i, 0) Y_l^{m'}(\theta', \phi'), \quad (2.213)$$

substituindo a equação (2.213) na equação (2.209), temos:

$$f^{(L)}(\vec{k}_i, \vec{k}_f, \theta, \phi, \theta', \phi') = \sum_{l=0}^{l_{\max}} \sum_{m=-l}^l \sum_{m'=-l}^l f_{lm}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) \mathcal{D}_{m,m'}^*(\theta_i, \phi_i, 0) Y_l^{m'}(\theta', \phi'), \quad (2.214)$$

é a amplitude de espalhamento no referencial do laboratório.

Em um experimento de espalhamento, as moléculas estão orientadas de forma totalmente aleatórias. Nas expressões calculadas para amplitude de espalhamento isso é levado em conta tomando a média sobre todas as direções de incidência. Logo, a seção de

choque diferencial no referencial do laboratório é dada por:

$$\frac{d\sigma(\vec{k}_i, \vec{k}_f, \theta', \phi')}{d\Omega'} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi d\phi d\theta \sin\theta |f^{(L)}(\vec{k}_i, \vec{k}_f, \theta, \phi, \theta', \phi')|^2. \quad (2.215)$$

A fim de obter a seção de choque fisicamente mensurável, faz-se a integração sobre o ângulo azimutal  $\phi'$ , além de fazer uma média sobre os spins do estado inicial e uma soma sobre os spins do estado final para as transições de interesse. Portanto:

$$\frac{d\sigma(\vec{k}_i, \vec{k}_f, \theta')}{d\Omega'} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi d\phi' d\phi d\theta \sin\theta |f^{(L)}(\vec{k}_i, \vec{k}_f, \theta, \phi, \theta', \phi')|^2. \quad (2.216)$$

Integrando a equação (2.216) em relação a variável  $\theta'$ , obtemos:

$$\sigma_I(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = \int_0^\pi d\theta' \sin\theta' \frac{d\sigma(\vec{k}_i, \vec{k}_f, \theta')}{d\Omega'}, \quad (2.217)$$

a seção de choque integral no referencial do laboratório.

## 2.4 Os Níveis de Aproximação nos Cálculos de Espalhamento

Após a descrição do método, discutiremos como determinar o conjunto de funções de base  $\{|\chi_m\rangle\}$  usado nos cálculos de espalhamento. Para o espalhamento de elétrons por moléculas existem dois níveis diferentes de aproximação: aproximação Estático-Troca (ET) e a aproximação Estático-Troca mais Polarização (ETP). O conjunto de funções é chamado de Espaço de Configurações de  $N + 1$  partículas e cada uma das funções é denominada de “configuração”. Essas funções são formadas a partir dos diferentes níveis de aproximação e são denominadas Funções de Estado Configuracionais, as quais são dadas pelo produto antissimetrizado de um estado do alvo com uma função do contínuo representando o elétron incidente, que é denominada de orbital de espalhamento.

### 2.4.1 A Aproximação Estático-Troca

Dentro da aproximação Estático-Troca é considerado apenas o potencial coulombiano proveniente da interação entre os elétrons do alvo molecular com o elétron do contínuo e os efeitos de troca, advindos da função de onda antissimetrizada, para respeitar o princípio da indistinguibilidade dos  $N + 1$  elétrons. Assim, o elétron incidente interage com uma configuração estática da nuvem eletrônica da molécula. Portanto, as funções de base são dadas por:

$$|\chi_m\rangle = \mathcal{A}_{N+1} [|\Phi_0\rangle \otimes |\phi_m\rangle], \quad (2.218)$$

onde  $|\Phi_0\rangle$  é a função de onda do estado fundamental da molécula,  $|\phi_m\rangle$  é o orbital de espalhamento e  $\mathcal{A}_{N+1}$  é o operador antissimetização de  $N + 1$  elétrons.

Como a aproximação Estático-Troca não permite a distorção da nuvem eletrônica do alvo durante a passagem do elétron incidente, os resultados são válidos para energias tipicamente maiores do que 10 eV. Isto se deve ao elétron do contínuo passar tão rápido pela região do potencial molecular, assim o elétron pouco experimenta os seus efeitos. Em geral, essa aproximação não descreve adequadamente o espalhamento para elétrons de “baixas energias”, tipicamente abaixo de 10 eV, exatamente onde estão localizadas as ressonâncias de forma [102]. Portanto, os resultados nesta aproximação são superestimados, contudo, fornecem informações importantes sobre o sistema (como em qual simetria está a ressonância) e pelo baixo custo computacional quando comparado com a aproximação Estático-Troca mais Polarização.

## 2.4.2 A Aproximação Estático-Troca Mais Polarização

Devido à limitação em descrever os efeitos de interação entre os elétrons dentro de uma aproximação estática da nuvem eletrônica, podemos incluir as suas distorções por meio de excitações virtuais simples. Isto é, o elétron do contínuo além de interagir com o estado fundamental do alvo, também interage com cada um dos seus estados excitados, os quais são ditos virtuais pois são energeticamente inacessíveis. Esse efeito é denominado “polarização” da nuvem eletrônica. Assim, o espaço das configurações  $|\chi_m\rangle$  é gerado da seguinte maneira:

$$|\chi_m\rangle = \mathcal{A}_{N+1} [|\Phi_a^r\rangle \otimes |\phi_n\rangle], \quad (2.219)$$

onde  $|\Phi_a^r\rangle$  representa uma excitação virtual simples do  $a$ -ésimo orbital de buraco<sup>13</sup> para o  $r$ -ésimo orbital de partícula<sup>14</sup>,  $|\phi_n\rangle$  é o orbital de espalhamento e  $\mathcal{A}_{N+1}$  é o operador antissimetrizador de  $N + 1$  elétrons. As excitações do alvo podem ter estado total de spin singleto ou tripleto e são ditas virtuais porque são energeticamente inacessíveis. Além disso, note que  $m$  é um índice composto, pois engloba o orbital de espalhamento  $|\phi_n\rangle$  e todas as excitações simples do alvo  $|\Phi_a^r\rangle$  para cada valor de índice  $n$ .

Em vista de que o elétron incidente interage não apenas com o estado fundamental do alvo, mas também com os estados excitados, podemos incluir essas excitações virtuais na descrição do espalhamento. Entretanto, a função de onda pode ser supercorrelacionada,

<sup>13</sup>Orbital de buraco é o orbital ocupado onde foi retirado um elétron da molécula a ser promovido para um orbital de partícula [42].

<sup>14</sup>Orbital de partícula é o orbital desocupado em que o elétron retirado do orbital de buraco será promovido [42].

especialmente se a função de onda usada for a de Hartree-Fock para descrever o estado fundamental do alvo molecular [102], como é o caso desta dissertação. Consequentemente, as posições das ressonâncias podem ser colocadas abaixo dos seus valores experimentais e, em caso de energias muito baixas, elas podem não aparecer nos cálculos de espalhamento, tornando-as estados ligados.

No método multicanal de Schwinger, os cálculos de espalhamento são realizados por simetria (representação irredutível) do grupo pontual da molécula. Dessa maneira, para os cálculos das seções de choque, procura-se um conjunto de funções de base  $\{\chi_m\}$  que pertença à simetria para a qual se calculará a seção de choque. Para os cálculos dentro da aproximação Estático-Troca, basta que o orbital de espalhamento  $|\phi_n\rangle$  pertença a simetria adequada, pois o estado fundamental é um singleto que pertence à representação irredutível totalmente simétrica. Já na aproximação Estático-Troca mais Polarização é preciso que a composição do estado, dada por:

$$(|\text{buraco}\rangle \mapsto |\text{partícula}\rangle) \otimes |\text{espalhamento}\rangle, \quad (2.220)$$

pertença à representação irredutível adequada, onde  $\mapsto$  representa uma excitação simples.

## 2.5 Os Orbitais Virtuais Melhorados

Através do método Hartree-Fock pode-se obter a estrutura eletrônica, a priori, de qualquer sistema molecular. Por meio da aproximação de camada fechada, obtém-se  $N/2$  orbitais ocupados com autovalores negativos e  $\kappa - N/2$  orbitais desocupados com autovalores positivos, onde  $\kappa$  representa o número de funções de base, e esse orbitais desocupados são denominados “Orbitais Virtuais”.

Dentro da aproximação estático-troca mais polarização, em geral, ao invés de empregar os orbitais virtuais para representarem os orbitais de partícula e de espalhamento, são utilizados outros tipos de orbitais. Nesta dissertação foram utilizados os orbitais virtuais melhorados (IVOs<sup>15</sup>) [109]. Os IVOs são orbitais gerados por um campo de  $N - 1$  elétrons, onde  $N$  é o número de elétrons da molécula, assim, retira-se um elétron do orbital ocupado de maior energia (HOMO<sup>16</sup>). Este novo conjunto de  $N - 1$  elétrons consiste em uma boa aproximação para a descrição de estados excitados da molécula alvo.

A fim de obter as excitações simples, um elétron extra é colocado no sistema de  $N - 1$  elétrons. Conforme o teorema de Koopmans [42], a energia para adicionar um elétron no sistema de  $N$  elétrons é igual ao negativo do autovalor de energia do orbital desocupado onde o orbital será alocado. Logo, o negativo da energia do IVO, por sua vez, agora ocupado, é a energia necessária para adicionar um elétron ao sistema de  $N - 1$  elétrons.

<sup>15</sup>Do inglês *Improved Virtual Orbitals*.

<sup>16</sup>Do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*.

Esses orbitais descrevem os estados excitados da molécula alvo, pois os autovalores obtidos são associados a um estados da molécula alvo com  $N - 1 + 1 = N$  elétrons, ou seja, estados da molécula alvo neutra.

## 2.6 Os Pseudopotenciais

Cálculos envolvendo átomos pesados são extremamente custosos computacionalmente, ou ainda impossíveis, pois, quanto maior o número de elétrons, maior será o conjunto base de funções atômicas a ser utilizadas. Sendo que este custo computacional deve-se principalmente ao cálculo de integrais. Os elétrons da molécula podem ser separados em duas partes: os elétrons de caroço (os elétrons que estão nos orbitais mais internos) e os elétrons de valência (os elétrons que estão nos orbitais mais externos). Como os elétrons de caroço estão fortemente ligados com o núcleo, apenas os elétrons de valência são energeticamente acessíveis no processo de espalhamento de elétrons de baixa energia. Portanto, o uso de pseudopotenciais para descrever os elétrons de caroço é uma boa aproximação para diminuir o custo computacional, pois a contribuição desses elétrons têm menor relevância.

A implementação dos pseudopotenciais de norma conservada de Bachelet, Hamann e Schlüter [54] no método multicanal de Schwinger (SMCPP) [51, 53] se dá através da “aproximação local de densidade”. Isto é, os pseudopotenciais de BHS foram obtidos a partir de cálculos atômicos de todos os elétrons realizados dentro da aproximação da densidade local e a norma conservada introduzida por Bachelet, Hamann e Schlüter [54] que devem respeitar as condições de produzirem pseudo-funções de onda sem nós e, quando normalizadas, devem ser iguais as funções de onda reais a partir de um raio de corte. Assim, as pseudo-funções de onda são suaves próximos a origem, o que facilita a expansão da função de onda no conjunto base. Além disso, nas regiões assintóticas, as reais e pseudo-funções de onda são iguais, o que é uma importante propriedade para cálculos de espalhamento. Dessa forma, os pseudopotenciais são representadas por:

$$\hat{V}_{PP} = \hat{V}_{\text{caroço}} + \hat{V}_{\text{ion}}, \quad (2.221)$$

onde  $\hat{V}_{\text{caroço}}$  e  $\hat{V}_{\text{ion}}$  são dados respectivamente por:

$$\hat{V}_{\text{caroço}} = -\frac{Z_v}{r} \sum_{i=1}^2 c_i \text{erf}\left(r\rho_i^{\frac{1}{2}}\right) \quad (2.222)$$

$$\hat{V}_{\text{ion}} = \sum_{n=0}^1 \sum_{j=1}^3 \sum_{l=0}^2 A_{njl} r^{2n} e^{-\sigma_{jl} r^2} \sum_{m=-l}^{+l} |lm\rangle \langle lm|, \quad (2.223)$$

onde  $Z_v$  é a carga de valência e os parâmetros  $A_{njl}$ ,  $\sigma_{jl}$ ,  $c_i$  e  $\rho_i$  são tabelados no artigo [54]. Entretanto, a implementação é feita substituindo os termo  $-\frac{Z}{r}$  pelo pseudopotencial  $\hat{V}_{PP}$ .

Dessa forma, no método Hartree-Fock, a integral:

$$V_{\mu\nu}^{(\text{nuc})} = \int d^3r \phi_{\mu}(\vec{r}) \left( -\frac{Z}{r} \right) \phi_{\nu}(\vec{r}), \quad (2.224)$$

passa a ser:

$$V_{\mu\nu}^{(\text{PP})} = \int d^3r \phi_{\mu}(\vec{r}) \hat{V}_{PP} \phi_{\nu}(\vec{r}). \quad (2.225)$$

No método multicanal de Schwinger, as integrais envolvendo uma onda plana e um orbital atômico, como:

$$V_{\vec{k}\nu}^{(\text{nuc})} = \int d^3r e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \left( -\frac{Z}{r} \right) \phi_{\nu}(\vec{r}), \quad (2.226)$$

passa a ser:

$$V_{\vec{k}\nu}^{(\text{PP})} = \int d^3r e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \hat{V}_{PP} \phi_{\nu}(\vec{r}). \quad (2.227)$$

Os orbitais  $\phi_{\nu}(\vec{r})$  são expandidos em funções gaussianas-cartesianas, de tal forma que as integrais dadas pelas equações (2.225) e (2.227) são todas calculadas analiticamente. As funções gaussianas-cartesianas são geradas conforme o pseudopotencial empregado. E isso é feito em [53].

## 2.7 Os Fenômenos Físicos de Interesse

Nesta seção serão discutidos fenômenos de interesse para o estudo da interação de elétrons de baixas energias com moléculas, as quais serão abordadas nesta dissertação.

### 2.7.1 As Ressonâncias

Um fenômeno recorrente no estudo de espalhamento de elétrons por moléculas é a formação de íons negativos temporários, também denominadas ressonâncias [37, 85, 98–100]. A formação de ânions temporários consiste no aprisionamento do elétron incidente no campo da molécula alvo e é classificada de acordo com o mecanismo de aprisionamento do elétron pela molécula como ressonância de forma, de caroço excitado ou Feshbach.

Quando o elétron incidente é ligado ao estado fundamental do alvo molecular pelo potencial de interação, a ressonância é chamada de ressonância de forma. Por exemplo, o espalhamento por um poço esférico, representado na figura 2.7, cujo o potencial efetivo é atrativo para curtas distâncias e repulsivo para longas distâncias, dado por:

$$V_{efe}(r) = -V_0 + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}, \quad (2.228)$$

onde o poço com profundidade  $| - V_0 |$  representa a parcela atrativa com alcance  $r_0$  e a barreira de momento angular,  $\frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2mr^2}$ , representa os efeitos repulsivos do potencial efetivo. Assim o elétron do contínuo com uma energia  $E_{NR}$  interage fracamente com o potencial efetivo e é apenas espalhado. Se o elétron tem energia  $E_R$  pode tunelar e formar um estado ligado temporário no poço efetivo antes de retornar ao contínuo via tunelamento, sendo que na região  $[0, r_0]$ , pode-se ajustar um número inteiro de meios comprimentos de onda. Então, é dito como a formação de uma ressonância de forma. Dentro deste modelo é interessante analisar o efeito em aumentar a profundidade do poço. Isto é, aumenta-se o potencial atrativo na região, conseqüentemente a energia da ressonância diminui e o elétron incidente tunela através da barreira de potencial na região mais larga, o que ocasiona no aumento de tempo de vida do estado ressonante.

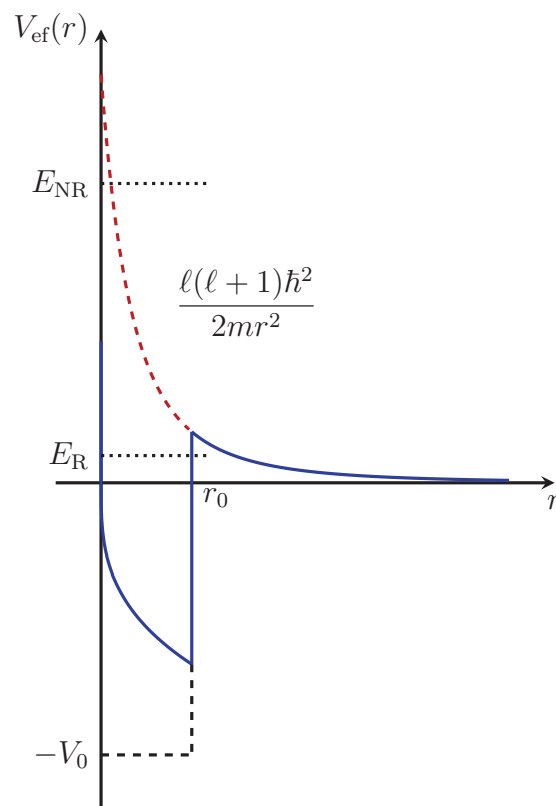


Figura 2.7: Modelo de potencial efetivo (linha contínua em azul) capaz de ocorrer uma ressonância de forma. A linha tracejada em preto representa o potencial barreira em  $r = r_0$  com profundidade  $| - V_0 |$  para  $V_{ef}(r) < 0$  e a linha tracejada em vermelho representa o potencial barreira de momento angular para  $V_{ef}(r) > 0$ . O elétron pode incidir com energia  $E_{NR}$ , sendo apenas espalhado, ou com energia  $E_R$ , onde pode ocorrer o aprisionamento. Imagem adaptada de [85].

A presença do elétron incidente pode excitar o alvo molecular. Assim, o estado eletronicamente excitado da molécula é denominado de “estado pai” e, após a excitação da molécula, o elétron do contínuo pode ficar aprisionado temporariamente. Essa ressonância também pode ser chamada de ressonância de um buraco e duas partículas, pois o elétron do contínuo é aprisionado em um orbital anteriormente vazio e um elétron do alvo

também passa a ocupar um outro orbital que estava vazio, desta maneira totalizando duas partículas e um buraco. Essa ressonância é classificada a partir da energia em relação ao estado pai. Se a energia do estado pai está acima da energia do estado ressonante, então é dito uma formação de ressonância de corço excitado do tipo I ou de Feshbach. Se a energia do estado pai está abaixo da energia do estado ressonante, então é dito uma formação de ressonância de corço excitado do tipo II.

As ressonâncias são identificadas nas seções choque elásticas como estruturas pronunciadas. A energia em que a estrutura está centrada corresponde a “posição” da ressonância [32–35]. Elas têm um tempo de vida da ordem de  $10^{-15}$  a  $10^{-10}$  segundos [33], o que é um tempo de vida maior do que a ordem do tempo típico da passagem do elétron pela molécula ( $10^{-16}$  segundos [36]).

Ainda é possível estimar a posição de uma ressonância através do uso de relações empíricas de escala [103,104]. Essas relações fornecem uma estimativa para a energia em que ocorre uma ressonância de forma, obtida experimentalmente, com a energia do orbital vazio apropriado, por meio de cálculos de estrutura eletrônica:

$$\text{VAE} = m \times \text{VOE} + b, \quad (2.229)$$

onde  $\text{VAE}^{17}$  é a energia do aprisionamento vertical, como a energia da ressonância,  $\text{VOE}^{18}$  é a energia do orbital vazio,  $m$  e  $b$  são coeficientes que são determinados de acordo com o conjunto de dados disponíveis. Nesta dissertação será utilizada apenas uma lei de escala obtida por Staley e Strnad [104].

## 2.7.2 O Mínimo de Ramsauer-Townsend

O mínimo de Ramsauer-Townsend decorre do equilíbrio entre os potenciais atrativo e repulsivo. Isto é, o potencial efetivo é nulo durante a passagem do elétron incidente, o que representa o exato ponto em que o potencial do alvo molecular passa de atrativo para o repulsivo. Assim, neste ponto, a auto-fase da onda  $s$  é nula, passando de um valor positivo para negativo, e a seção de integral da representação irreduzível totalmente simétrica da onda  $s$  ( $l = 0$ ) verifica-se um mínimo.

Seja a seção de choque integral para o espalhamento em ondas parciais por um potencial [89]:

$$\sigma_I(k) = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{+\infty} (2l+1) \text{sen}^2 \delta_l(k) = \sum_{l=0}^{+\infty} \sigma_l(k), \quad (2.230)$$

onde  $k$  é o módulo do vetor de onda da partícula incidente e  $\delta_l(k)$  é a auto-fase correspondente a cada onda  $l$ . Restringindo o espalhamento para determinadas ondas da seguinte

---

<sup>17</sup>Do inglês *Vertical Attachment Energy*.

<sup>18</sup>Do inglês *Virtual Orbital Energy*.

maneira:

$$\sigma_I(k) = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{l_{\text{máx}}} (2l+1) \text{sen}^2 \delta_l(k) = \sum_{l=0}^{l_{\text{máx}}} \sigma_l(k), \quad (2.231)$$

onde  $l_{\text{máx}}$  determina a quantidade de onda para descrever o espalhamento, conforme a tabela 2.3.

onda parcial	$l$
$s$	0
$p$	1
$d$	2
$f$	3
$\vdots$	$\vdots$

Tabela 2.3: Classificação das ondas parciais.

Em baixas energias, apenas a onda  $s$  ( $l = 0$ ) é relevante para seção de choque, tendo em vista que as demais não contribuem de maneira significativa. Isto é,  $l_{\text{máx}} = 0$  e a equação (2.231) pode ser reescrita como:

$$\sigma_I(k) = \sigma_0(k) = \frac{4\pi}{k^2} \text{sen}^2 \delta_0(k). \quad (2.232)$$

A seção de choque apenas se anula, conforme a equação (2.232), quando  $\text{sen} \delta_0(k) = 0$ . Caso seja o espalhamento de elétrons por moléculas, o potencial  $V$  é a soma de dois potenciais atrativos (coulombiano e de polarização) com um potencial repulsivo (de troca, devido ao princípio da exclusão de Pauli). Logo, quando há ocorrência do mínimo de Ramsauer-Townsend, os potenciais coulombiano e de polarização são anulados pelo potencial de troca [107, 108].

### 2.7.3 Estados Virtuais

Para alguns sistemas não-polares em regiões em mais baixas energias, tipicamente menores do que 1 eV, as seções de choque apresentam um repentino crescimento quando a energia tende a zero. Esse comportamento é uma característica de um estado virtual, onde a existência de um estado “fracamente ligado”, porém com autovalor positivo. Nesta região em energia, a seção de choque da onda  $s$  é dominante, assim as análises da auto-fase e do comprimento de espalhamento são o suficiente para determinar a formação de estados virtuais.

O comprimento de espalhamento é definido por:

$$\alpha = - \lim_{k \rightarrow 0} \frac{1}{k} \tan \delta_0(k), \quad (2.233)$$

onde  $\tan \delta_0(k)$  é a tangente da auto-fase da onda  $s$ , assim é possível caracterizar um estado ligado em regiões de mais baixa energia através do seu comprimento de espalhamento. A figura 2.8 é uma representação esquemática da análise do comprimento de espalhamento. Assim, a seção de choque, no limite de  $k$  tendendo a zero é [91]:

$$\lim_{k \rightarrow 0} \sigma_0 = 4\pi \lim_{k \rightarrow 0} \left| \frac{1}{k \cot[\delta_0(k)] - ik} \right|^2 = 4\pi \alpha^2, \quad (2.234)$$

ou seja, se a amplitude de espalhamento for muito muito grande, a seção de choque para energia tendendo a zero também será.

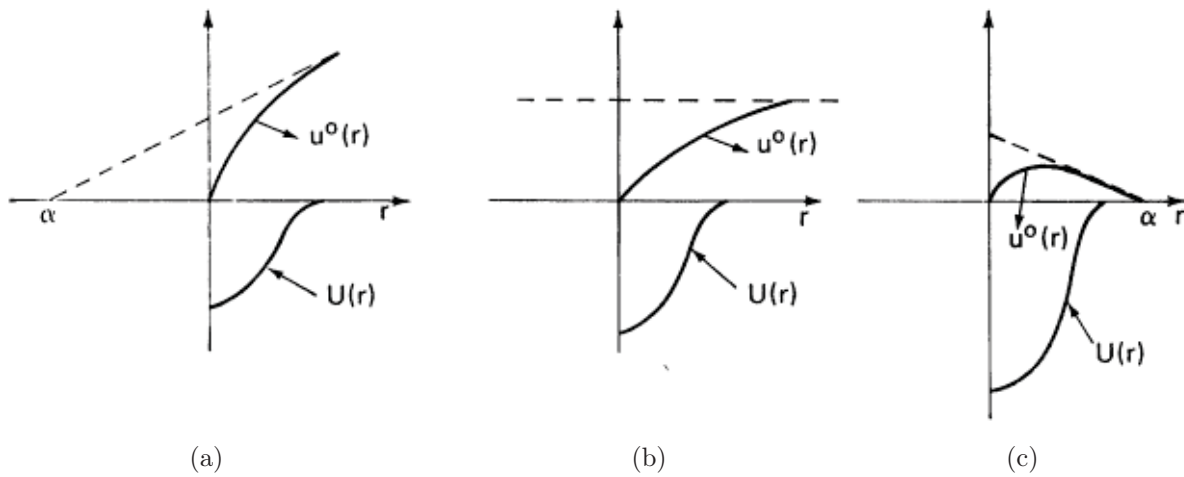


Figura 2.8: Representação da função de onda de energia zero da onda  $s$ ,  $u^0(r)$ , e o comprimento de espalhamento,  $\alpha$ , para potenciais atrativos. 2.8(a) incapaz de produzir um estado ligado ( $\alpha < 0$ ), 2.8(b) capaz de produzir um estado virtual ou “ressonância de energia zero” ( $\alpha = \infty$ ) e 2.8(c) capaz de produzir um estado ligado ( $\alpha > 0$ ). Imagem adaptada de [92].

O comprimento de espalhamento é obtido a partir do ponto de intersecção assintótica da função de onda com a energia próxima a zero com o eixo horizontal  $r$ . Assim, se um potencial é repulsivo, o comprimento de espalhamento é sempre positivo. Para potenciais atrativos, pode-se obter diferentes comprimentos de espalhamento: 2.8(a) o ponto de intersecção com o eixo horizontal  $r$  é negativo, então o comprimento de espalhamento é negativo, assim não é de produzir um estado ligado; 2.8(b) a tangente da auto-fase é paralela com o eixo horizontal, ou seja, o comprimento de espalhamento tende a infinito, deste modo produz um estado virtual ou “ressonância de energia zero”; e 2.8(c) o ponto de intersecção com o eixo horizontal  $r$  é positivo, então o comprimento de espalhamento é positivo, assim é capaz de produzir um estado ligado.

A energia do estado virtual pode ser calculada da seguinte maneira:

$$\epsilon_0^{(V)} = \frac{1}{2\alpha^2}, \quad (2.235)$$

onde  $\alpha$  é o comprimento de espalhamento. E, analogamente, para a energia do estado ligado:

$$\epsilon_0^{(L)} = -\frac{1}{2\alpha^2}, \quad (2.236)$$

# Capítulo 3

## RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados para os cálculos do espalhamento elástico de elétrons de baixa energia por borazina ( $B_3H_6N_3$ ) e s-triazina ( $C_3H_3N_3$ ). A molécula de borazina é iso-estrutural e iso-eletrônica ao benzeno, o qual possui diversos resultados para espalhamento de elétrons disponíveis na literatura [?, 74, 114–116, 118–120, 125]. Por outro, os resultados para o processo de colisão de elétrons pela borazina apresentados neste trabalho são pioneiros, uma vez que não existem resultados de espalhamento de elétrons nem do ponto de vista teórico nem experimental. A s-triazina surge neste trabalho como a estrutura intermediária entre os sistemas benzeno e borazina, além de possuir dados experimentais para as posições das ressonâncias obtidos através de espectroscopia por transmissão de elétrons [74].

Inicialmente, na seção 3.1 expomos os detalhes computacionais empregados para a presente dissertação. Na seção 3.2 apresentamos o espectro de ressonância através das seções de choque para borazina e comparamos com benzeno. Na seção 3.3 apresentamos o espectro de ressonâncias por meio das seções de choque para s-triazina e comparamos com os mesmos resultados do benzeno da seção anterior, além de estudarmos os efeitos da substituição de grupos C-H do anel benzênico por nitrogênios através das seções de choque diferenciais e verificamos a presença do mínimo de Ramsauer-Townsend e um estado virtual fraco. Na última seção 3.4 comparamos os resultados obtidos neste trabalho para borazina e s-triazina.

### 3.1 Os Detalhes Computacionais

Nesta dissertação foi empregado o método Hartree-Fock Restrito (RHF<sup>1</sup>) para os cálculos *ab-initio* associados à estrutura eletrônica das moléculas deste trabalho. A geometria de equilíbrio foi otimizada em nível MP2 com a base 6-31G(1d), ou seja, o conjunto base de valência dividido com seis gaussianas para os orbitais de caroço, três para camada

---

<sup>1</sup>Do inglês *Restricted Hartree-Fock*.

valência interna e uma para a camada de valência externa, além de uma função de polarização do tipo  $d$  adicionada nos átomos pesados. Em posse da geometria otimizada, utilizando a base supracitada e na configuração RHF, calculou-se as energias dos orbitais vazios (VOE) responsáveis pelas ressonâncias para estimar as posições das ressonâncias (VAE). A relação empírica de escala utilizada para as ligações duplas por Staley e Strnad [104] é dada por  $VAE = 0,64795 \times VOE - 1,4298$ . Assim, usamos a interface gráfica MacMolPlt [47] para visualizar os orbitais de interesse a partir do cálculo de energia.

Para descrição do alvo molecular, a partir da geometria de equilíbrio, foi utilizado pseudopotenciais. As funções gaussianas cartesianas utilizadas como base precisam ser construídas em concordância com os pseudopotenciais de BHS [54] a fim de representar os elétrons do núcleo dos átomos, conforme a referência [53] O método empregado também foi o Hartree–Fock restrito, onde os elétrons de valência dos átomos de boro, carbono e nitrogênio foi descrito pela base  $5s5p3d$ , de acordo com a tabela 3.1:

	C	B	N
Tipo de Função	Expoentes	Expoentes	Expoentes
$s$	12,49628	7,743009	17,56734
$s$	2,470286	1,588291	3,423615
$s$	0,614028	0,385169	0,884301
$s$	0,184028	0,118779	0,259045
$s$	0,039982	0,026184	0,055708
$p$	5,228869	2,487316	7,050692
$p$	1,592058	1,118566	1,910543
$p$	0,568612	0,398653	0,579261
$p$	0,210326	0,144251	0,165395
$p$	0,072250	0,050830	0,037192
$d$	1,724795	0,717295	0,975269
$d$	0,420257	0,194907	0,253058
$d$	0,101114	0,073244	0,078904

Tabela 3.1: Expoentes das funções gaussianas cartesianas usadas nos átomos pesados, ou seja, boro, carbono e nitrogênio. Isto é, a base  $5s5p3d$ .

A base dos hidrogênios utilizada foi  $4s/3s1p$  e está apresentada na tabela 3.2:

Tipo de função	Expoente	Coeficiente de contração
<i>s</i>	13,3615	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

Tabela 3.2: Expoentes e os coeficientes das funções gaussianas cartesianas usadas nos átomos de hidrogênios. Isto é, a base  $4s/3s1p$ .

É importante destacar que as bases listadas nas tabelas 3.1 e 3.2 foram escolhidas baseadas em testes de estabilidade. Dito de outra maneira, alguns cálculos apresentaram uma mistura de orbitais, visto que a molécula é descrita no grupo pontual  $C_{2v}$ , o que influencia na estabilidade das seções de choque. Além disso, as funções de base para os átomos pesados são todas descontraídas, enquanto as funções de base do hidrogênio têm contração.

Embora essas moléculas pertençam ao grupo  $D_{3h}$ , os cálculos foram realizados no grupo  $C_{2v}$ . Isso se deve ao fato de que o  $D_{3h}$  é um grupo não abeliano e o  $C_{2v}$  é um grupo abeliano, além de ser um subgrupo com maior número de representações irredutíveis do  $D_{3h}$ . Na tabela 3.3 está a relação entre as representações irredutíveis desses dois grupos [111].

$C_{2v}$	$D_{3h}$
$A_1$	$A'_1 + E'$
$B_1$	$A'_2 + E'$
$B_2$	$A''_2 + E''$
$A_2$	$A''_1 + E''$

Tabela 3.3: Relação de correspondência entre os grupos pontuais de simetrias de  $C_{2v}$  e  $D_{3h}$  [111].

O plano XZ não está implementado no programa SMC, assim os planos XY e YZ foram utilizados para realizar as operações de simetria entre os orbitais moleculares. Como as moléculas deste trabalho têm geometria hexagonal plana e pertencem ao grupo pontual  $D_{3h}$ , orientou-se o eixo de simetria  $C_3$  das moléculas sobre o eixo  $Z$  e um dos eixos  $C_2$  sobre o eixo  $Y$ .

Para realizar os cálculos da amplitude de espalhamento, dada equação (2.207), usamos o método multicanal de Schwinger (SMC) [48, 49] com pseudopotenciais (SMCPP)

[51–53]. Inicialmente, define-se os orbitais de espalhamento para cada representação irredutível do grupo pontual das moléculas e, a partir delas, calcula-se a seção de choque integral denominada “seção de choque de decomposição por simetria”. A energia para o elétron do contínuo foi até 20 eV. Em posse das seções de choque de decomposição por simetria, obtém-se as seções de choque integral e diferenciais. Desta maneira, extraímos os valores das posições, em energia, das ressonâncias e verificarmos a presença do mínimo de Ramsauer-Townsend e estados virtuais.

## 3.2 Borazina

A borazina é um composto heterocíclico inorgânico, cuja fórmula química é  $B_3H_6N_3$ . Ela é isoeletrônica e isoestrutural à molécula de benzeno ( $C_6H_6$ ), ou seja, ambas estruturas são hexagonais planas. Os comprimentos de ligação são 1,40 Å para o benzeno [112] e 1,44 Å para borazina [110] e o mesmo número de elétrons  $\pi$  no anel aromático [113]. A diferença de eletronegatividade entre os átomos de nitrogênio (3,1<sup>2</sup>) e boro (2,0) enfraquece a característica aromática do anel [63–65]. As estruturas geométricas do benzeno e borazina estão representadas na figura 3.1.

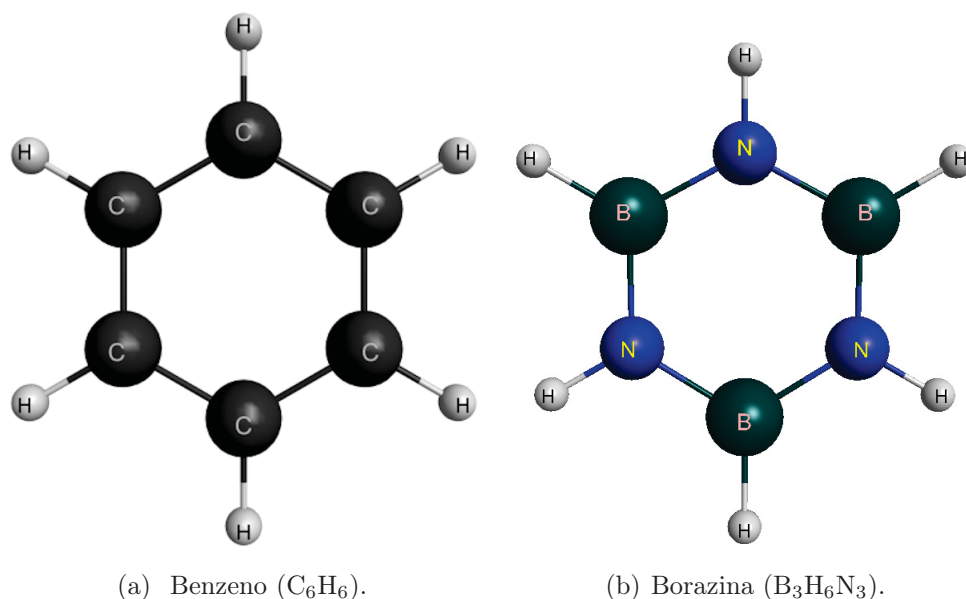


Figura 3.1: Representações gráficas das estruturas geométricas das moléculas 3.1(a) benzeno e 3.1(b) borazina. Imagens geradas na interface gráfica MacMolPlt [47].

O benzeno apresenta duas estruturas ressonantes [?, 74, 114–116, 118–120]. Em um trabalho pioneiro, Nenner e Schulz [74] mediram as posições das ressonâncias do benzeno, piridina, piridazina, pirimidina, pirazina e s-triazina através espectroscopia por transmissão de elétrons. Os autores observaram para o benzeno que o primeiro pico como uma ressonância de forma de natureza  $\pi^*$ , associado aos dois primeiros orbitais degenerados, localizado em 1,14 eV. Ainda observaram um segundo pico localizado em 4,85 eV. Entretanto, caracterizaram essa ressonância como a mistura de ressonância de forma de natureza  $\pi^*$  e de caroço excitado.

O caráter misto da segunda estrutura ressonante deve-se a presença de três estados tripletos e três estados singletos, dos quais três desses estados (os estados  $^3B_{1u}$ ,  $^3E_{1u}$  e  $^1B_{2u}$ ) foram detectados no intervalo da região onde a ressonância  $^2B_{2u}$  é observada. Deste modo, a presença de um elétron extra nos estados excitados em baixas energias do benzeno (cuja configuração é  $(e_{1g})^3(e_{2u})$ ) leva a configuração:  $(e_{1g})^4(e_{2u})^2E_{1g}$ ,  $^4E_{1g}$ ,  $^2B_{1g}$ ,

<sup>2</sup>Eletronegatividades de Alfred-Rochow [124].

${}^2B_{2g}$ . Ou seja, apenas estados dubletos são acessíveis a partir do estado fundamental. Entre eles, o estado  ${}^2B_{2g}$  tem a mesma simetria da ressonância de forma advinda da adição do elétron ao estado fundamental. Portanto, é provável que ocorra a mistura da função de onda, assim, caracterizando este estado ressonante como ressonância de forma de natureza  $\pi^*$  e caroço excitado. Nenner e Schulz [74] interpretaram como sendo três estruturas ressonantes, onde as duas primeiras ressonâncias estão na mesma posição em energia. Por outro lado, nós indicaremos como duas estruturas ressonantes, tal que a primeira ressonância está associada aos dois primeiros orbitais degenerados.

Para aplicar o método SMCPP na aproximação estático-troca mais polarização, utilizamos orbitais virtuais melhorados (IVOs). O espaço das configurações foi construído com todos os 15 orbitais de valência duplamente ocupados como orbitais de buraco e 44 IVOs desocupados como orbitais de partícula, onde utilizamos o critério de energia com o corte em 0,39 hartree para selecionar os orbitais. A tabela 3.4 contém a dimensão do espaço de cada simetria com as respectivas excitações de acoplamento spin utilizadas para borazina na aproximação ETP:

Simetria	Excitações de Acoplamento	Número de Configurações
$A_1$	singleto+tripleto	15.470
$B_1$	singleto+tripleto	15.226
$B_2$	singleto	7.024
$B_2$	singleto+tripleto	14.048
$A_2$	singleto	6.917

Tabela 3.4: Espaço de configuração de cada simetria com as respectivas excitações de acoplamento de spin utilizadas para borazina na aproximação ETP .

É necessário ressaltar que se deve respeitar a degenerescência dos orbitais, ou seja, o corte em energia para construir o espaço das configurações não pode separar orbitais com as mesmas energias. Nos cálculos na aproximação ETP, a metodologia aplicada para polarização é diferente em simetrias ressonantes e simetrias não ressonantes ou que apresentam espalhamento de fundo. Isto é, em simetrias não ressonantes são incluídas excitações de acoplamento singletos e tripletos, enquanto as simetrias ressonantes são apenas incluídas excitações de acoplamento singleto para evitar o supercorrelacionamento nas posições das ressonâncias. Entretanto, devido ao caráter misto da segunda ressonância proveniente da simetria  $B_2$ , efetuamos um segundo cálculo utilizando a mesma metodologia das simetrias não ressonantes a fim de melhorar a descrição desta ressonância.

Na figura 3.2 estão apresentadas as seções de choque integrais (SCI) nas aproximações estático-troca e estático-troca mais polarização em função da energia do elétron incidente para até 20 eV. Ainda na figura 3.2, as SCI estão comparadas com o resultado

teórico da seção de choque para o espalhamento elástico de elétrons por benzeno na aproximação estático-troca mais polarização obtidos por Barbosa e Bettega [114] por meio do método multicanal de Schwinger implementado com pseudopotenciais em dois níveis de polarização e os valores experimentais para o benzeno das seções de choque totais (SCT) reportados por Cho *et al.* [115], Gulley *et al.* [116], Mozejko *et al.* [117], Makochekanwa *et al.* [118], Sueoka [119] e Costa *et al.* [120].

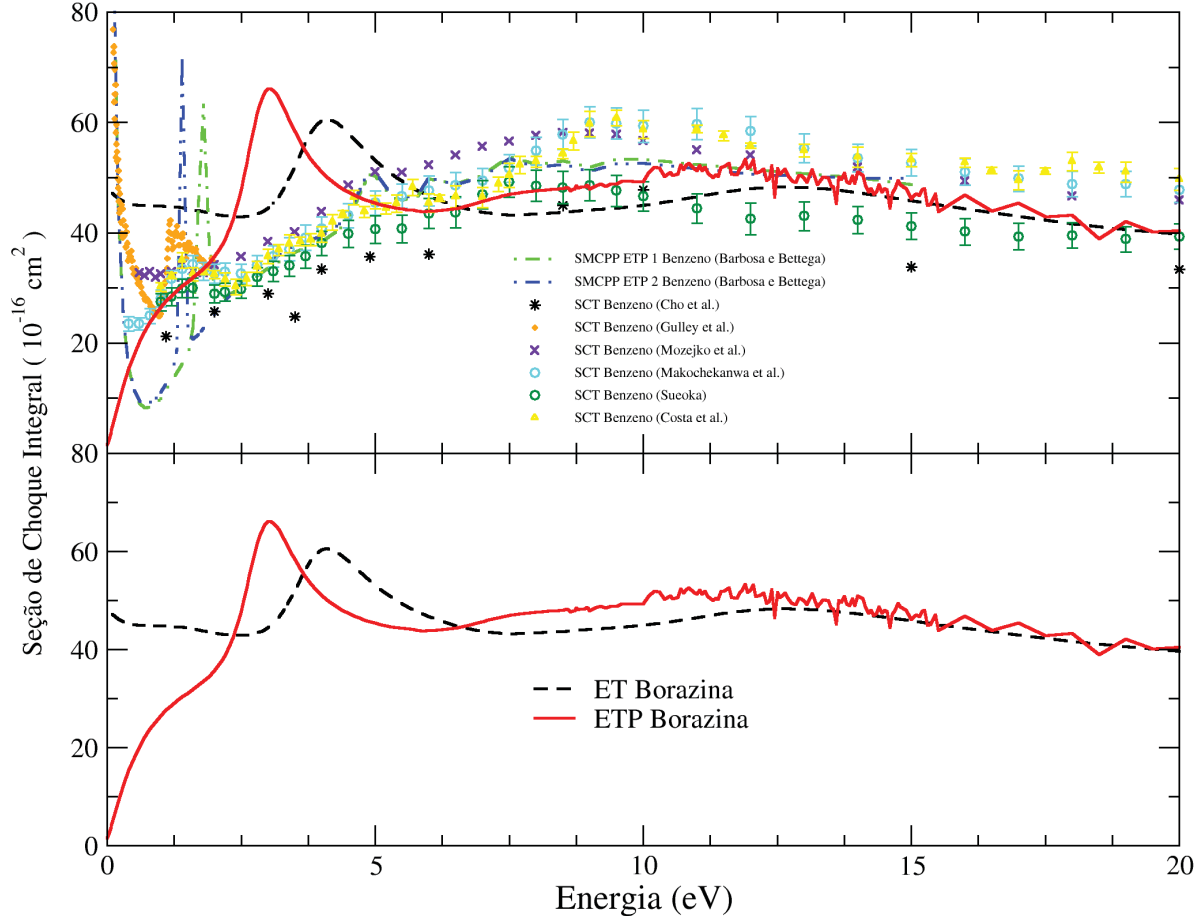


Figura 3.2: Seção de choque integral para a colisão de elétrons de baixa energia por borazina, comparados com os resultados teóricos e experimentais para o benzeno. As linhas segmentada em preto e contínua em vermelho representam os cálculos para as aproximações ET e ETP, respectivamente. Os resultados dos cálculos na aproximação ETP em dois níveis de polarização (ETP 1 para linha segmentada-ponto em verde e ETP 2 para linha segmentada-ponto-ponto em azul escuro) obtidos por Barbosa e Bettega [114]. Ainda para a molécula de benzeno, os resultados experimentais das SCT de Cho *et al.* [115] (asterístico em preto), Gulley *et al.* [116] (losângulo em laranja), Mozejko *et al.* [117] (“×” em violeta), Makochekanwa *et al.* [118] (círculo aberto em ciano), Sueoka [119] (quadrado aberto em verde) e Costa *et al.* [120] (triângulo fechado em amarelo).

Os cálculos para borazina apresentam duas estruturas ressonantes assim como o benzeno, porém as ressonâncias da borazina estão deslocados para direita (ou desestabilizadas) em relação as ressonâncias do benzeno. Note que a segunda estrutura é mais evidente na curva do cálculo na aproximação ET, porém devido à pseudoressonâncias,

a segunda estrutura na curva do cálculo na aproximação ETP está encoberta. Além disso, como os dois sistemas são análogos, as naturezas dessas ressonâncias são as mesmas em conformidade às características apresentadas nas seções de choque integrais e como poderemos concluir a seguir.

As estruturas pronunciadas na figura 3.2, em 4,05 e 9,25 eV na aproximação ET e em 3,05 e 7,90 eV na aproximação ETP, indicam existência de ressonâncias. Dessa maneira, a figura 3.3 apresenta as seções de choque integrais de decomposição por simetria do grupo pontual  $C_{2v}$  com o intuito de observar a origem destes estados.

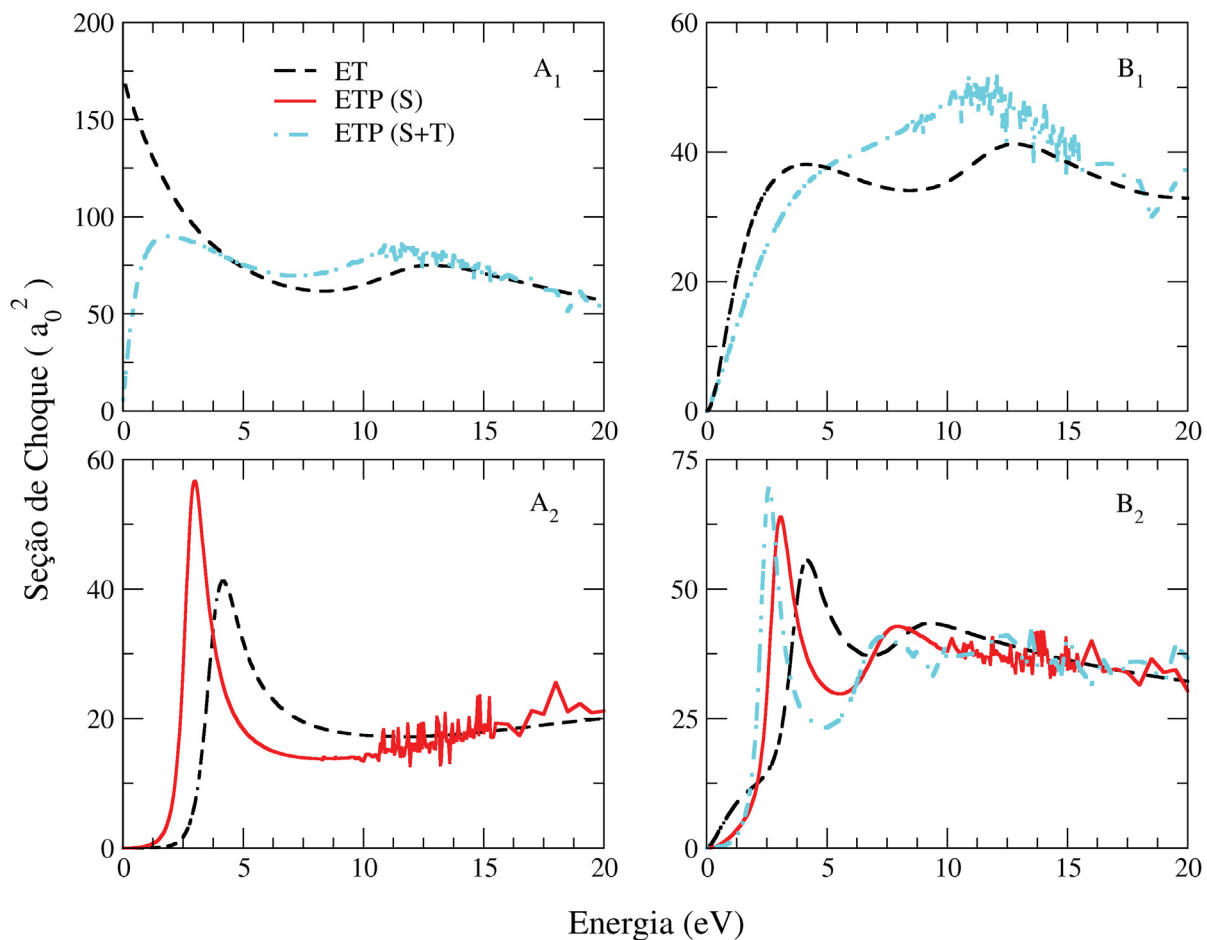


Figura 3.3: Seção de choque integral de decomposição por energia para a espalhamento de elétrons por borazina de acordo com o grupo pontual  $C_{2v}$ . As ressonâncias estão na simetrias  $A_2(\pi_1^*)$ ,  $B_2(\pi_1^*)$  e  $B_2(\pi_2^*)$ . A linha segmentada em preto é para as aproximação estático-troca (ET), as linhas contínua em vermelho e segmentada-ponto em ciano são para a aproximação estático-troca mais polarização com excitações de acoplamentos singleto [ETP(S)] e singleto mais tripleto [ETP(S+T)], respectivamente.

Note que a estrutura abaixo de 5 eV é oriunda das simetrias  $A_2$  e  $B_2$  e é classificada como ressonância de forma de natureza (ou tipo)  $\pi^*$ . A segunda estrutura entre 5 e 10 eV, embora mais visível para a aproximação estático-troca (entre 7,5 eV e 12,5 eV), é a ressonância  $\pi_2^*$  proveniente da simetria  $B_2$ . Também devemos observar que apesar dos cálculos na aproximação ET não englobar os efeitos das distorções da nuvem eletrônica,

ela proporciona em quais simetrias as ressonâncias ocorrem e as suas naturezas. Acima de 10 eV para o cálculo na ETP surgem estruturas denominadas como pseudoressonância. As pseudoressonâncias manifestam-se nas seções de choque calculadas em função dos canais que a priori estariam abertos. Contudo, como os nossos cálculos são para espalhamento elástico, estes canais são tratados como fechados.

No primeiro cálculo para a simetria  $B_2$ , a ressonância  $\pi_1^*$  está localizada em 3,05 eV, e a ressonância  $\pi_2^*$  está localizada em 7,90 eV. Já no segundo cálculo, para de excitações de acoplamento singleto mais tripleto, as posições dessas estruturas são localizadas em mais baixa energia. As ressonâncias  $\pi_1^*$  e  $\pi_2^*$  estão em 2,60 e 7,25 eV, respectivamente. Embora essa mudança seja significativa, deve-se ter ponderação na análise destes resultados. Winstead e McKoy [121, 122] demonstraram por meio de cálculos de estrutura eletrônica e de espalhamento de elétrons para pirazina ( $C_4H_4N_2$ ), a característica de mistura da terceira ressonância quando incluíram excitações de acoplamento tripleto, assim em concordância com os resultados reportados por Nenner e Schulz [74]. Todavia, isso pode causar a supercorrelação na posição da ressonância, ou seja, a posição da primeira ressonância teórica abaixo do resultado experimental. Por exemplo, para o espalhamento de elétrons de baixa energia por halopirimidinas, Barbosa e Bettega [123] observaram duas estruturas ressonantes, as quais são complicadas descrevê-las simultaneamente. Devido ao caráter misto da segunda ressonância, descreveram-a a partir de excitação de acoplamento singleto mais tripleto, causando o desaparecimento da primeira ressonância na simetria ressonante  $B_1$ , a qual se tornou estado ligado devido a supercorrelação. Logo, é fundamental incluir excitações de acoplamento tripleto do alvo para melhor descrição de um estado ressonante, cuja característica seja um estado de mistura entre de ressonância de forma e caroço excitado.

A fim de obter os autovalores responsáveis pelas ressonâncias, diagonalizamos o hamiltoniano  $N + 1$  elétrons no cálculo ETP para as simetrias ressonantes. Por meio da inspeção do espectro de autovalores da molécula, selecionamos os autovalores próximos as posições das ressonâncias obtidas nos cálculos de espalhamento.

Na tabela 3.5 são apresentadas os valores obtidos para as posições das ressonâncias nos cálculos de espalhamento na aproximação estático-troca e estático-troca mais polarização, considerando excitações de acoplamento singleto e singleto mais tripleto, além dos resultados obtidos a partir da diagonalização do hamiltoniano dos cálculos na aproximação ETP. Ainda se encontram os valores estimados das posições das ressonâncias por meio da relação empírica de escala determinada por Staley e Strnad [104].

Como dito anteriormente, os valores obtidos para aproximação ET não representam a física real do problema, devido à exclusão dos efeitos de polarização, porém elas proporcionam em quais simetrias ocorrem as ressonâncias. As posições das ressonâncias na aproximação ETP (S) são mais confiáveis para descrever a ressonância de forma  $\pi_1^*$  e na aproximação ETP (S+T) é mais confiável para a ressonância  $\pi_2^*$ , pois a segunda estrutura

	ET	ETP (S)	ETP (S+T)	$\epsilon_S$	$\epsilon_{S+T}$	VAE [104]
$\pi_1^*(A_2)$	4,05	3,05	-	3,07	-	1,81
$\pi_1^*(B_2)$	4,05	3,05	2,6	3,09	2,30	1,81
$\pi_2^*(B_2)$	9,25	7,90	7,25	8,08	6,80	3,73

Tabela 3.5: Energias (eV) das ressonâncias de natureza  $\pi^*$  da borazina. As posições calculadas nas aproximações estático-troca (ET) e estático-troca mais polarização (ETP), considerando excitações de acoplamento singlete (S) e singlete mais tripleto (S+T), além dos valores obtidos a partir da diagonalização do hamiltoniano de espalhamento na aproximação ETP com acoplamento singlete ( $\epsilon_S$ ) e acoplamento singlete mais tripleto ( $\epsilon_{S+T}$ ). Ainda foi estimada a posição das ressonâncias através da relação empírica de escala determinada por Staley e Strnad [104]

ressonante tem o caráter misto de ressonância de forma e caroço excitado.

A partir dos cálculos de estrutura eletrônica para borazina, verificamos a presença de três orbitais ressonantes: LUMO, LUMO+1 e LUMO+5<sup>3</sup>. Sendo que os LUMO e LUMO+1 são orbitais degenerados. Os valores obtidos encontram-se na tabela 3.5 e na figura 3.4 estão as representações dos LUMO 3.4(a), LUMO+1 3.4(b)) e LUMO+5 (3.4(c)) da borazina. Os orbitais têm natureza  $\pi^*$  e pertencem, respectivamente, às simetrias  $E''$ ,  $E''$  e  $A_2'$  do grupo pontual  $D_{3h}$ . Estas representações irredutíveis estão relacionadas com as representações irredutíveis do grupo pontual  $C_{2v}$  responsáveis pelas ressonâncias, conforme a tabela 3.3.

Como a borazina é isoestrutural e isoeletrônica com o benzeno, também foram realizados cálculos de estrutura eletrônica do benzeno com a base 6-31G(1d) para analisar os primeiros orbitais vazios responsáveis pelas ressonâncias de natureza  $\pi^*$ . As representações estão na figura 3.5 e quando comparadas com a figura 3.4, observa-se as mesmas características desses orbitais, porém a distribuição dos orbitais moleculares concentra-se sobre os átomos de boro. Como há polaridade na ligação B-N, então os átomos menos eletronegativos contribuem mais para os orbitais de maior energia, ou seja, em orbitais antiligantes [124]. Na ligação química entre dois átomos distintos, formando orbitais moleculares, as energias entre os orbitais envolvidos são diferentes, mesmo quando o tipo de orbitais são iguais. Desta maneira, o átomo mais eletronegativo contribui mais com orbitais ligantes, assim os elétrons ficam, em média, mais próximos dele. Logo, quando o elétron incidente é aprisionado em um orbital da molécula, cujo caráter é antiligante, observamos a maior contribuição sobre orbitais nos átomos de boro.

Também é interessante comparar as seções de choque diferenciais (SCD) entre a bo-

<sup>3</sup>Assim como Nenner e Schulz [74] interpretaram três ressonâncias nas moléculas, sem que duas ressonâncias estão em orbitais degenerados, também é válido interpretarmos os LUMO e LUMO+1 como uma única ressonância.

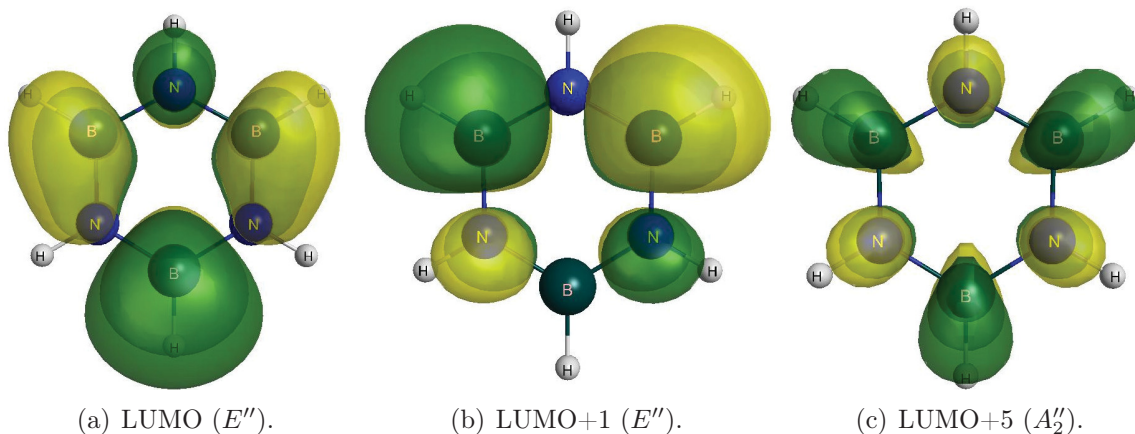


Figura 3.4: Representações gráficas dos 3.4(a) LUMO (degenerado e pertence à simetria  $E''$ ), 3.4(b) LUMO+1 (degenerado e pertence à simetria  $E''$ ) e 3.4(c) LUMO+5 (simetria  $A_2''$ ), obtidos pelo cálculo de estrutura eletrônica, para a borazina. Imagens geradas na interface gráfica MacMolPlt [47].

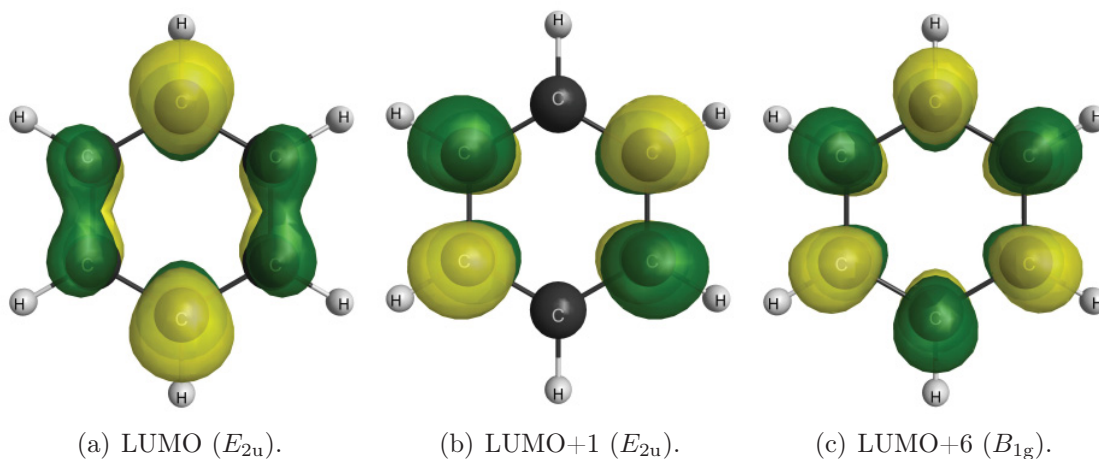


Figura 3.5: Representações gráficas dos 3.5(a) LUMO (degenerado e pertence à simetria  $E_{2u}$ ), 3.5(b) LUMO+1 (degenerado e pertence à simetria  $E_{2u}$ ) e 3.5(c) LUMO+6 (simetria  $A_{1g}$ ), obtidos pelo cálculo de estrutura eletrônica, para o benzeno. Imagens geradas na interface gráfica MacMolPlt [47].

razina e o benzeno, onde se pode analisar a domínio de cada onda parcial no espalhamento de elétrons. Na figura 3.6 estão representados o cálculo para a borazina na aproximação ETP, os cálculos na aproximação ETP em dois níveis de polarização para benzeno obtidos por Barbosa e Bettega [114]. Os dados experimentais das SCD com símbolos “×” em magenta para benzeno reportados por Cho *et al.* [115]. E para acima de 10,0 eV, comparamos com os resultados obtidos por Falkowski *et al.* [125] para o espalhamento de elétrons por benzeno, utilizando o método SMCPP com 117 e 305 canais em diferentes geometrias (B1 e B2). Esse último cálculo é mais robusto tendo em vista a abertura de canais inelásticos.

O comportamento das seções de choque diferenciais diferem significativamente entre

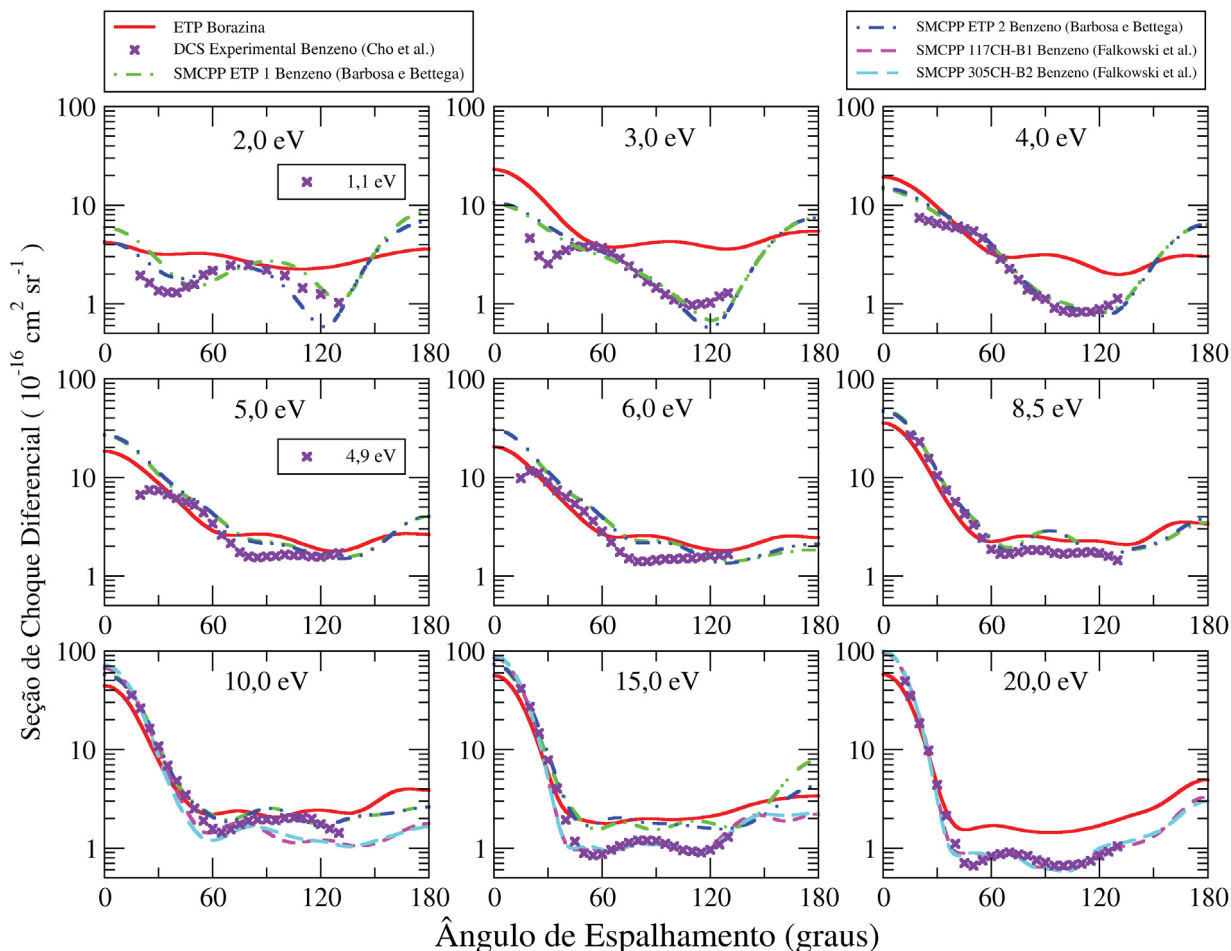


Figura 3.6: Seções de choque diferenciais para colisão de elétrons por borazina. A linha contínua em vermelho é a aproximação estático-troca mais polarização. As linhas segmentada-ponto em verde (ETP 1) e segmentada-ponto-ponto em azul (ETP 2) são os cálculos na aproximação estático-troca mais polarização em dois níveis de polarização de Barbosa e Bettega [114] para o benzeno. As linhas segmentadas em magenta e ciano são os cálculos a 117CH-B1 e 305CH-B2, respectivamente, obtidos por Falkowski *et al.* [125]. E os símbolos “x” em violeta são os resultados experimentais das seções de choque diferenciais (SCD) de Cho *et al.* [115] para o benzeno.

a borazina e a benzeno para energias mais baixas (os três gráficos superiores). Todavia, as SCD da borazina convergem com as SCD obtidas por Barbosa e Bettega [114], conforme aumenta a energia do elétron incidente e verifica-se o mesmo número de mínimos para o benzeno e borazina em cada gráfico. Isto é, em todos os gráficos, exceto para 10,0 eV, há a presença de dois mínimos, o que indica o domínio da onda do tipo *d* no espalhamento nestas energias. Já para 10,0 eV, há três mínimos, o que indica o domínio da onda do tipo *f* para este espalhamento. Em alguns gráficos, a presença dos mínimos são mais sutis, porém se deve a escala empregada.

Ainda, para menores energias, pode-se notar que as diferenças nos resultados, tem origem na delocalização de elétrons  $\pi$ , o que gera uma polaridade no anel aromático da borazina, conforme é verificado em análises de deslocamento químico independente do

núcleo (NICS) e função de localização eletrônica (ELF) [65]. Conforme aumenta a energia do elétron incidente, esses efeitos deixam de ser efetivos e verificamos a convergência entre as SCD. Deve-se observar que em 2,0 eV está próxima da ressonância  $\pi_1^*$  obtido por Barbosa e Bettega [123]. Desse modo, comparamos com a SCD em 1,1 eV reportado por Cho *et al.* [115], tendo em vista que Nenner e Schulz [74] mediram a primeira ressonância para o benzeno em 1,14 eV.

Nas energias entre 5,0 e 8,5 eV, as SCD da borazina e benzeno pouco diferem, entretanto ainda estão acima da medida experimental. Isso se deve a perda de fluxo do canal elástico para os canais inelásticos, os quais estão fechados nos cálculos apresentados. Em 10,0 eV, os cálculos de Falkowski *et al.* [125] estão abaixo dos dados experimentais. Esta discrepância pode ser devida a descrição da polarização, o que afeta a caracterização das seções de choque em mais baixas energias. Em 15,0 e 20,0 eV, os resultados de Falkowski *et al.* [125] estão em boa concordância com os dados experimentais. Embora as SCD para borazina estejam em maior magnitude, espera-se que a abertura dos canais inelásticos tende a perda de fluxo e, conseqüentemente, a abaixar as curvas até a magnitude das SCD do benzeno.

A presença do mínimo de Ramsauer-Townsend foi verificada para o benzeno [114] e para borazina foi investigado, em diferentes níveis de polarização, entretanto este fenômeno não foi observado.

### 3.3 s-Triazina

As triazinas e seus derivados constituem uma categoria de moléculas com diversas aplicações, tais como industriais [67–69], produção de fármacos [70,71] e herbicidas [72,73]. Todavia, alguns destes compostos são extremamente tóxicos, principalmente como agente contaminante de solos, lençóis freáticos, rios e lagos [126] e potencial carcinogênico humano [127].

A s-triazina ou 1,3,5-triazina é um composto quimicamente orgânico com fórmula  $C_3H_3N_3$  e pertence ao grupo pontual  $D_{3h}$ . Ela possui um anel aromático heterocíclico com seis membros distribuídos simetricamente. Isto é, pode-se obter essa molécula a partir do benzeno através da substituição dos grupos C-H nas posições 1, 3 e 5 por nitrogênios. A presença destes nitrogênios provoca a distorção da molécula, assim o anel tem a forma hexagonal plana irregular. Na figura 3.7 estão representadas as estruturas geométricas do benzeno e s-triazina.

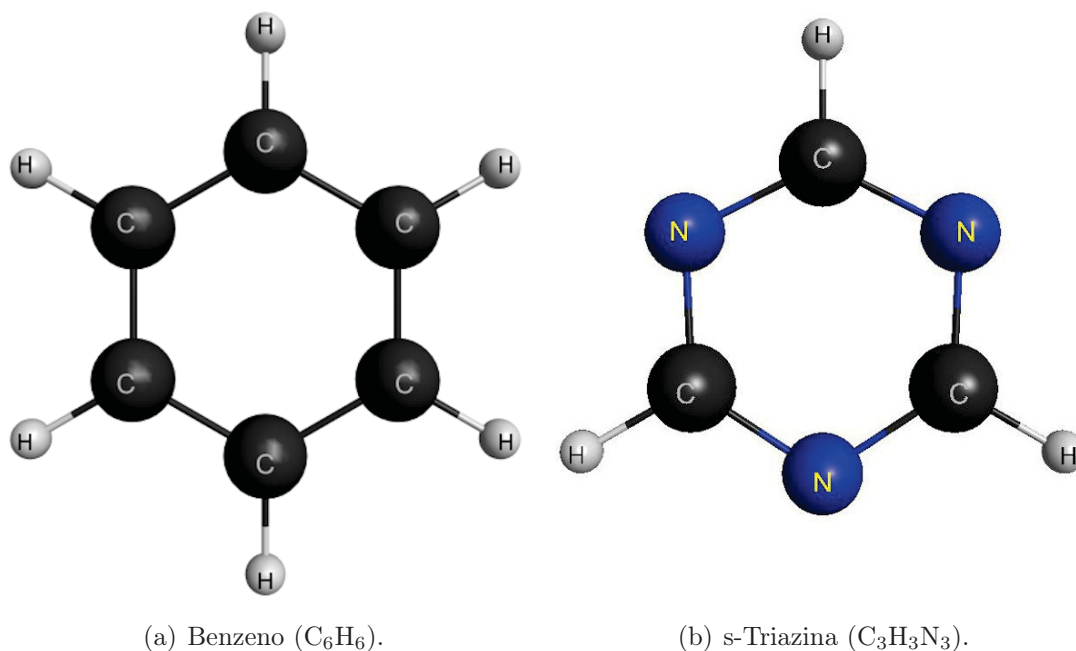


Figura 3.7: Representações gráficas das estruturas geométricas das moléculas 3.7(a) benzeno e 3.7(b) s-triazina. Imagens geradas na interface gráfica MacMolPlt [47].

Nenner e Schulz [74] identificaram duas ressonâncias para s-triazina e, assim como o benzeno, a primeira ressonância está em um orbital duplamente degenerado. O primeiro estado ressonante classificaram como uma ressonância de forma de natureza  $\pi^*$  localizada em 0,124 eV e associado à representação irredutível  $E''$ . Já a segunda ressonância localizada em 4,00 eV associada à representação irredutível  $A_2''$ , entretanto a característica deste estado ressonante é a mistura de ressonância de forma de natureza  $\pi^*$  e caroço excitado.

A construção do espaço de configurações para a polarização foi realizada com orbitais virtuais melhorados e elaborada usando todos os 15 orbitais de valência duplamente ocupados como orbitais de buraco. Nas simetrias não ressonantes, foram selecionados 48 IVOs desocupados como orbitais de espalhamento, onde empregamos o critério de energia com o corte em 0,29 eV. Já para as simetrias ressonantes, selecionamos todos os 213 IVOs como orbitais de buraco e os três primeiros orbitais como orbitais de espalhamento, onde dois deles pertencem à representação irreduzível  $B_2$  e um pertence à representação irreduzível  $A_2$ , sendo estes orbitais responsáveis pelas ressonâncias. Os diferentes critérios empregados para selecionar os orbitais de espalhamento se deve a dificuldade em descrever degenerescência da primeira ressonância. A tabela 3.6 mostra a dimensão do espaço de configurações de cada representação irreduzível com as respectivas excitações de acoplamento spin utilizadas empregadas para s-triazina na aproximação ETP:

Simetria	Excitações de Acoplamento	Número de Configurações
$A_1$	singleto+tripleto	18.692
$B_1$	singleto+tripleto	18.502
$B_2$	singleto	3.003
$B_2$	singleto+tripleto	6.006
$A_2$	singleto	2.949

Tabela 3.6: Espaço de configuração de cada simetria com as respectivas excitações de acoplamento de spin utilizadas para s-triazina na aproximação ETP.

Note que a metodologia empregada para inclusão das excitações de acoplamento de spin foi discutida na seção anterior.

Na figura 3.8 estão apresentadas as seções de choque integrais até 20 eV, obtidas nas aproximações ET e ETP para s-triazina. Além disso, as SCI estão comparadas com o resultado teórico da seção de choque para o espalhamento elástico de elétrons por benzeno na aproximação estático-troca mais polarização obtidos por Barbosa e Bettega [114] por meio do método multicanal de Schwinger implementado com pseudopotenciais em dois níveis de polarização e os valores experimentais para o benzeno das seções de choque totais (SCT) reportados por Cho *et al.* [115], Gulley *et al.* [116], Mozejko *et al.* [117], Makochekanwa *et al.* [118], Sueoka [119] e Costa *et al.* [120].

Observe que os resultados dos cálculos para s-triazina apresentam duas estruturas ressonantes assim como o benzeno. Entretanto, a seção de choque integral da s-triazina, diferentemente da borazina, a primeira ressonância estabilizou em relação aos valores do benzeno, ou seja, deslocou-se para esquerda. Por outro lado, a segunda ressonância desestabilizou-se em relação aos resultados do benzeno, ou seja, deslocou-se para direita. Barbosa e Bettega [114] reportaram a posição dessa ressonância em 4,9 eV para o benzeno,

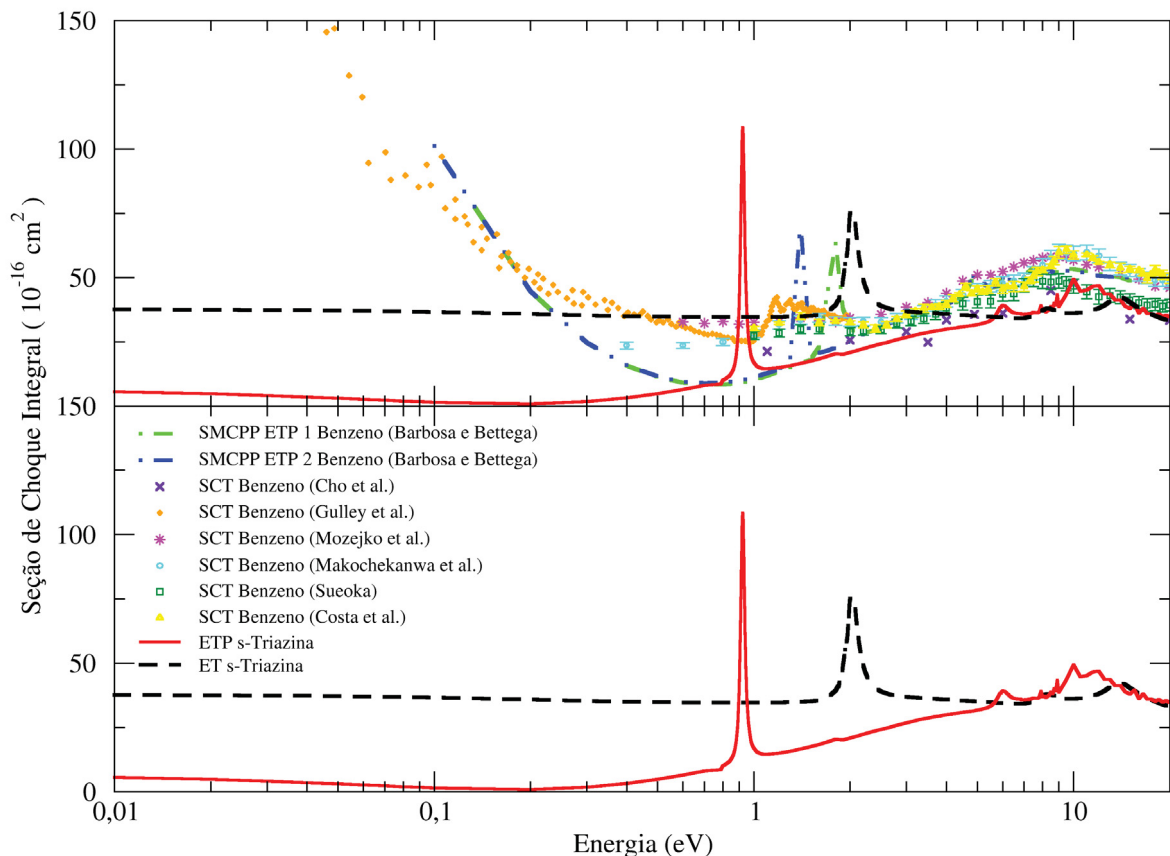


Figura 3.8: Seção de choque integral para a colisão de elétrons de baixa energia por s-triazina, comparados com os resultados teóricos e experimentais para o benzeno. As linhas segmentada em preto e contínua em vermelho representam os cálculos para as aproximações estático-troca e estático-troca mais polarização, respectivamente. Os resultados dos cálculos na aproximação ETP em dois níveis de polarização (ETP 1 para linha segmentada-ponto em verde e ETP 2 para linha segmentada-ponto-ponto em azul escuro) obtidos por Barbosa e Bettega [114]. Ainda para a molécula de benzeno, os resultados experimentais das SCT de Cho *et al.* [115] (asterístico em preto), Gulley *et al.* [116] (losângulo em laranja), Mozejko *et al.* [117] (“×” em violeta), Makochekanwa *et al.* [118] (círculo aberto em ciano), Sueoka [119] (quadrado aberto em verde) e Costa *et al.* [120] (triângulo fechado em amarelo).

a qual está 0,9 eV maior do que a segunda ressonância medida para s-triazina.

As estruturas pronunciadas na figura 3.8, até 10 eV, apontam a existência de ressonâncias. A figura 3.9 mostra as seções de choque integrais de decomposição por simetria do grupo pontual  $C_{2v}$  com o objetivo de investigar a origem das ressonâncias.

A partir da figura 3.9, apesar da aproximação ET não englobar toda a física do problema (efeitos de polarização), ela prevê em quais representações irredutíveis ocorrerão as ressonâncias. Assim, pode-se notar que a ressonância  $\pi_1^*$  é oriunda de um orbital duplamente degenerado nas representações irredutíveis  $A_2$  e  $B_2$  e a ressonância  $\pi_2^*$  na

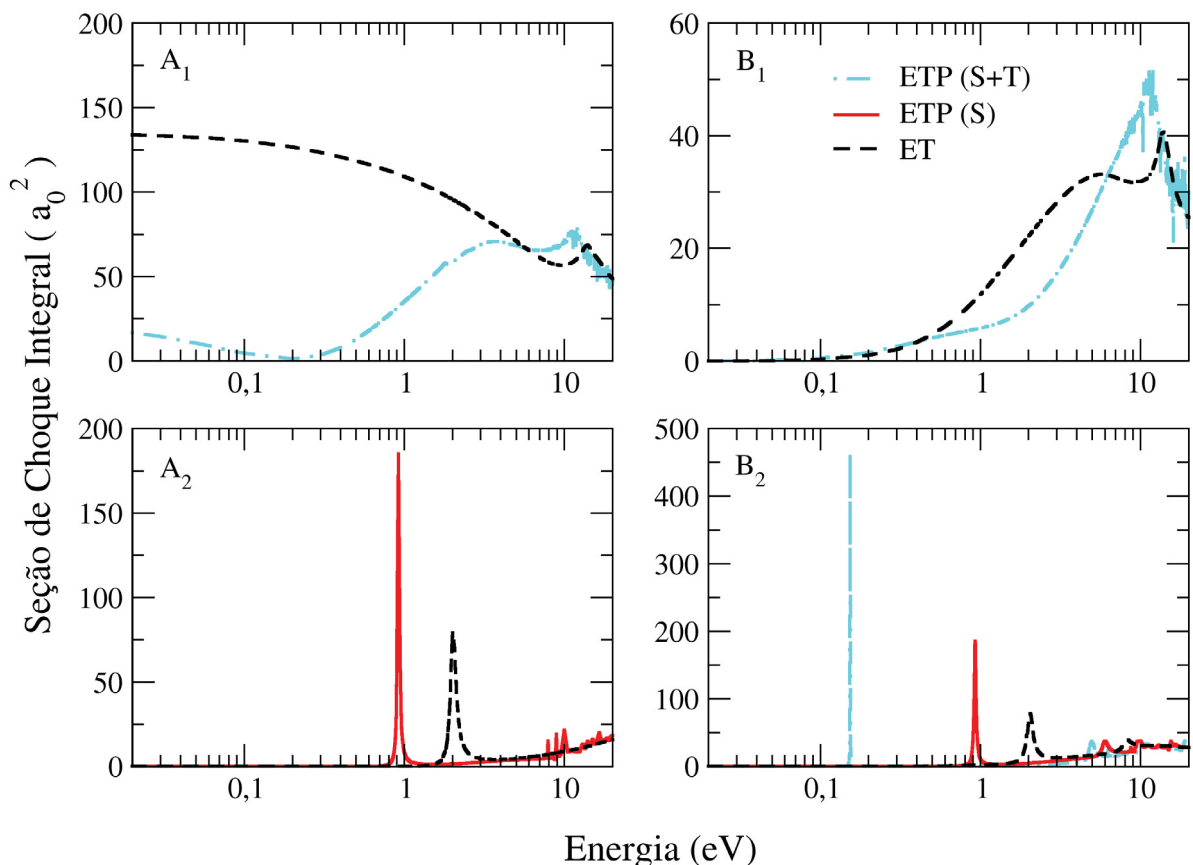


Figura 3.9: Seção de choque integral de decomposição por energia para a colisão de elétrons por s-triazina de acordo com o grupo pontual  $C_{2v}$ . As ressonâncias estão na simetrias  $A_2(\pi_1^*)$ ,  $B_2(\pi_1^*)$  e  $B_2(\pi_2^*)$ . A linha segmentada em preto é para a aproximação estático-troca (ET), as linhas contínua em vermelho e segmentada-ponto em ciano são para a aproximação estático-troca mais polarização com excitações de acoplamentos singleto [ETP(S)] e singleto mais tripleto [ETP(S+T)], respectivamente.

representação irreduzível  $B_2$ . Quando se inclui os efeitos de polarização da nuvem eletrônica do alvo, aumentamos o espaço configuracional, conseqüentemente se observa as ressonâncias deslocados para mais baixas energias. Nos cálculos na aproximação ETP, acima de 7,5 eV surgem as estruturas denominadas pseudoressonâncias oriundas de canais energeticamente fechados.

No primeiro cálculo para simetria  $B_2$ , a ressonância  $\pi_1^*$  está localizada 0.925 eV, ao passo que a ressonância  $\pi_2^*$  está localizada em 6,0 eV. Embora o desvio da medida experimental de Nenner e Schulz [74] seja grande, pode-se melhorar os cálculos aumentando o espaço configuracional. Contudo, este aumento pode ocasionar a supercorrelação da posição da ressonância. Como o cálculo foi realizado no grupo  $C_{2v}$ , observamos que o aumento no número de funções do espaço afeta de forma diferente as simetrias ressonantes. Isto é, o efeito de polarização afeta mais a simetria  $A_2$  do que a simetria  $B_2$ , assim o sistema apresentaria três ressonâncias do tipo  $\pi^*$ , ou seja, surgem duas ressonâncias em duas posições diferentes provenientes da ressonância do orbital degenerado. O que é

inverídico, pois este sistema apresenta duas estruturas ressonantes.

Por outro lado, a segunda estrutura possui o carácter misto de uma ressonância de forma  $\pi^*$  e de caroço excitado. Consequentemente, conforme discutido na seção anterior, para melhor descrição dessa ressonância é essencial a inclusão de excitações de acoplamento tripleto. Na figura 3.10 está apresentada a SCI para representação irredutível  $B_2$  até 10 eV, onde são comparadas os resultados nas aproximações ET, ETP com excitações de acoplamento singleto e ETP com excitações de acoplamento singleto mais tripleto. Neste novo cálculo, a posição da ressonância  $\pi_1^*$  está posicionada em 0,153 eV e a ressonância  $\pi_2^*$  está localizada em 5,0 eV. Embora os resultados estão em melhor acordo com os dados experimentais [74], as posições das ressonâncias na aproximação ETP (S) são mais confiáveis para descrever a ressonância de forma  $\pi_1^*$  e na aproximação ETP (S+T) é mais confiável para a ressonância  $\pi_2^*$ , cujo carácter é de ressonância de forma e caroço excitado.

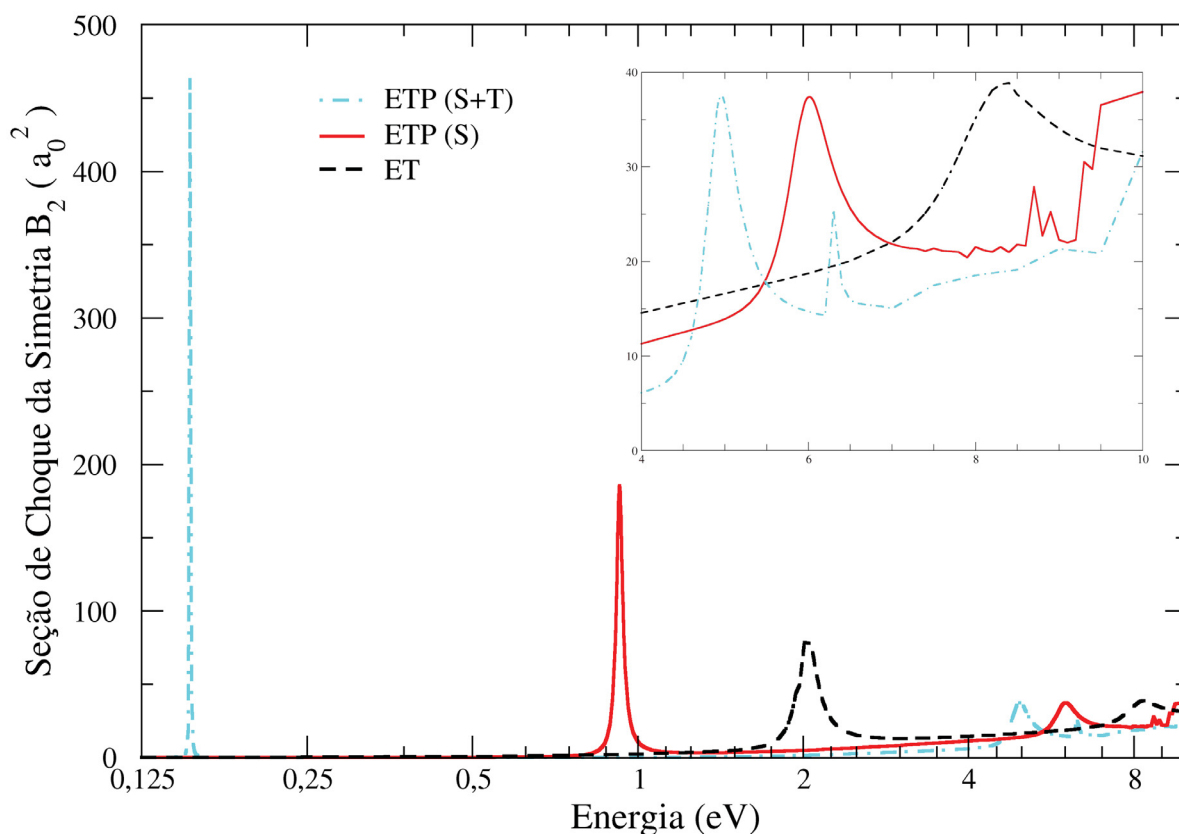


Figura 3.10: Seção de choque integral da representação irredutível  $B_2$  para o cálculo de espalhamento de elétrons por s-triazina. A linha segmentada em preto é na aproximação estático-troca (ET), a linha contínua em vermelho é na aproximação estático-troca mais polarização com excitações de acoplamento singleto [ETP(S)] e a linha segmentada-ponto em ciano é na aproximação estático-troca mais polarização com excitações de acoplamento singleto mais tripleto [ETP(S+T)]. Ampliou-se o gráfico na região onde se encontra a ressonância  $\pi_2^*$ .

Para determinar autovalores responsáveis pelas ressonâncias, diagonalizamos o ha-

miltoniano de  $N + 1$  elétrons no cálculo ETP para as simetrias ressonantes. Através da inspeção dos espectros de autovalor da molécula, selecionamos os autovalores próximos as posições das ressonâncias obtidas nos cálculos de espalhamento.

Na tabela 3.7 são expostos os valores obtidos para as posições das ressonâncias para s-triazina nos cálculos nas aproximações estático-troca, estático-troca mais polarização com excitações de acoplamento singlete e excitações de acoplamento singlete mais tripleto e a partir da diagonalização do hamiltoniano dos cálculos na aproximação ETP. Ainda são mostrados os valores estimados para as posições das ressonâncias por meio da relação empírica de escala determinada por Staley e Strnad [104] e os valores experimentais de Nenner e Schulz [74]:

	ET	ETP (S)	ETP (S+T)	$\epsilon_S$	$\epsilon_{S+T}$	VAE [104]	EXP [74]
$\pi_1^*(A_2)$	2,00	0,925	-	0,981	-	0,39	0,124
$\pi_1^*(B_2)$	2,00	0,925	0,153	0,958	0,179	0,39	0,124
$\pi_2^*(B_2)$	8,40	6,00	4,95	5,77	4,84	4,24	4,00

Tabela 3.7: Posições em energia (eV) das ressonâncias de natureza  $\pi^*$  da s-triazina. As posições calculadas nas aproximações estático-troca (ET) e estático-troca mais polarização (ETP), considerando excitações de acoplamento singlete (S) e singlete mais tripleto (S+T), além dos valores obtidos a partir da diagonalização do hamiltoniano de  $N + 1$  elétrons na aproximação ETP com acoplamento singlete ( $\epsilon_S$ ) e acoplamento singlete mais tripleto ( $\epsilon_{S+T}$ ). Ainda foi estimada a posição das ressonâncias através da relação empírica de escala determinada por Staley e Strnad [104] e comparadas com os valores experimentais reportados por Nenner e Schulz [74].

A fim de estimar as posições das ressonâncias, utilizamos a relação empírica de escala determinada por Staley e Strnad [104] conforme descrita na seção 3.1. A s-triazina possui três orbitais ressonantes: LUMO, LUMO+1 e LUMO+5, onde os LUMO e LUMO+1 são orbitais degenerados. Os valores estimados estão na tabela 3.7 e esses orbitais estão representados na figura 3.11. Os orbitais são do tipo  $\pi^*$  e pertencem às simetrias irreduzíveis  $E''$ ,  $E''$  e  $A_2''$  do grupo pontual  $D_{3h}$ . Essas simetrias estão relacionadas às representações irreduzíveis  $A_2$  e  $B_2$  do grupo pontual  $C_{2v}$ , de acordo com o a tabela 3.3.

Analogamente a seção 3.2, com o intuito em observar os orbitais vazios responsáveis pelas ressonâncias do benzeno. As representações estão na figura 3.12 e quando comparadas com a figura 3.11, observa-se as mesmas características, contudo a distribuição dos orbitais moleculares concentram-se nos átomos de carbono da s-triazina. Como as ligações C-N são polares, o átomo de nitrogênio (3,1<sup>4</sup>) é mais eletronegativo do que o átomo de carbono (2,5), consequentemente os átomos de carbono contribuem mais para os orbitais de maior energia, ou seja, em orbitais antiligantes [124].

<sup>4</sup>Eletronegatividade de Alfred-Rochow [124].

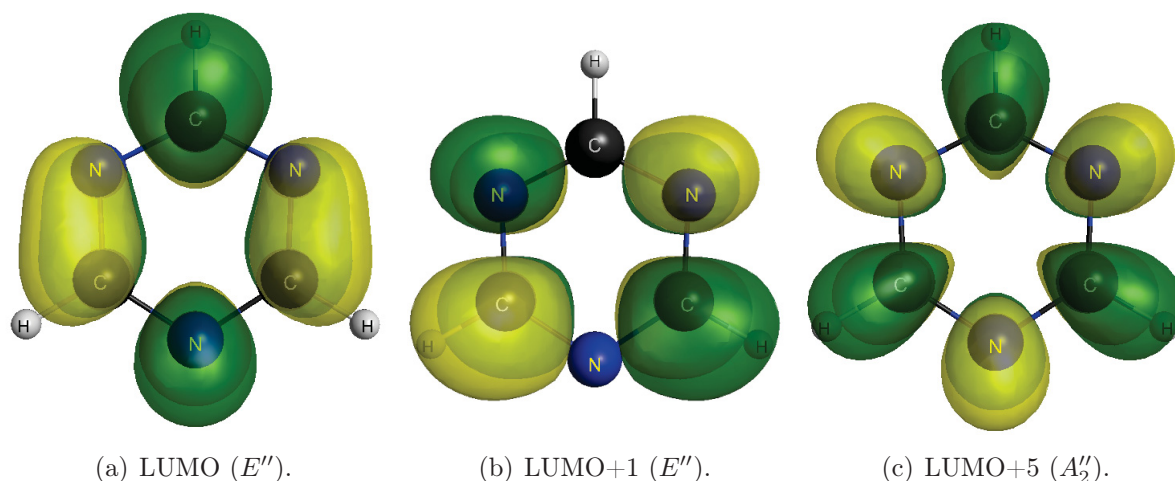


Figura 3.11: Representações gráficas dos 3.11(a) LUMO (degenerado e pertence à simetria  $E''$ ), 3.11(b) LUMO+1 (degenerado e pertence à simetria  $E''$ ) e 3.11(c) LUMO+5 (simetria  $A_2''$ ), obtidos pelo cálculo de estrutura eletrônica, para a s-triazina. Imagens geradas na interface gráfica MacMolPlt [47].

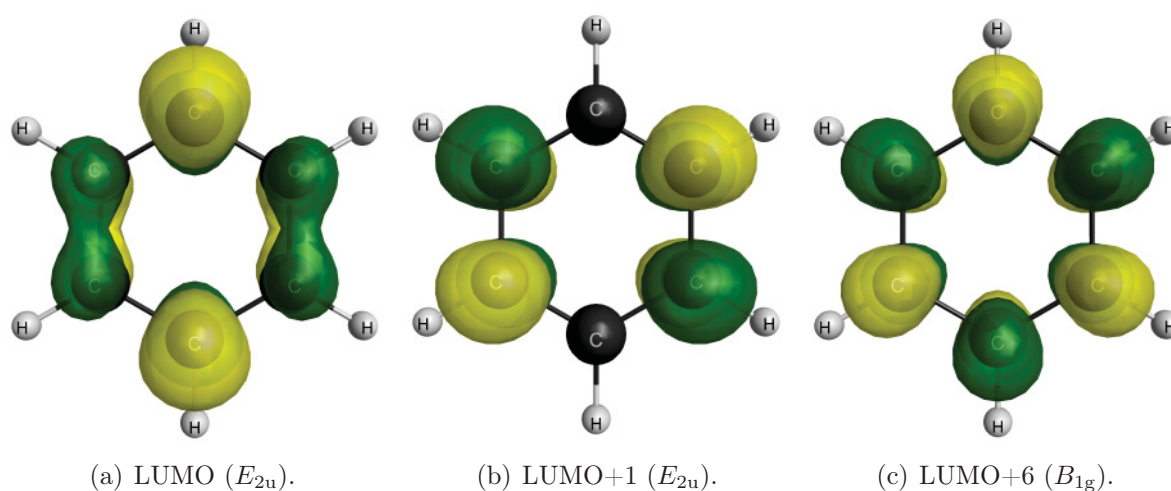


Figura 3.12: Representações gráficas dos 3.12(a) LUMO (degenerado e pertence à simetria  $E_{2u}$ ), 3.12(b) LUMO+1 (degenerado e pertence à simetria  $E_{2u}$ ) e 3.12(c) LUMO+6 (simetria  $A_{1g}$ ), obtidos pelo cálculo de estrutura eletrônica, para o benzeno. Imagens geradas na interface gráfica MacMolPlt [47].

Para o próximo resultado, é interessante verificar os efeitos da substituição de grupos C-H no anel benzênico por nitrogênios. Na figura 3.13 são mostradas as estruturas das moléculas de benzeno, piridina, pirazina e s-triazina. Embora os sistemas sejam hexagonais, a molécula de piridina possui momento de dipolo de 2,215 D [129].

Outros resultados relevantes são as seções de choque diferenciais (SCD). Desta maneira, comparou-se as SCD em função do ângulo de espalhamento do elétron incidente pelas moléculas de s-triazina, pirazina, piridina e benzeno. Ainda é interessante analisar a dominância de uma dada onda parcial para o espalhamento em determinada energia. Na

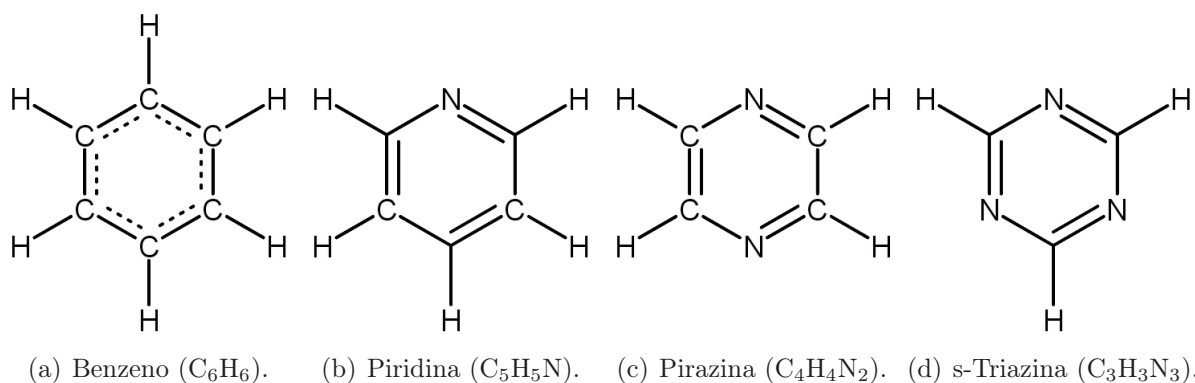


Figura 3.13: Representações estruturais das moléculas 3.13(a) benzeno, 3.13(b) piridina, 3.13(c) pirazina e 3.13(d) s-triazina. Imagens geradas pelo software KingDraw [66].

figura 3.14 estão apresentadas os cálculos para a s-triazina nas aproximações ET e ETP pelas linhas segmentado em preto e contínua em vermelho, respectivamente. As SCD são comparadas com os resultados com os cálculos na aproximação ETP em dois níveis de polarização para benzeno obtidos por Barbosa e Bettega [114] e os dados experimentais das SCD para benzeno reportados por Cho *et al.* [115]. Além de mais dois sistemas, os resultados das DCS na aproximação ETP por meio do SMCPP incluindo a correção de Born (Born *closure*) para a molécula de piridina obtidos por Barbosa *et al.* [130] e os resultados experimentais das DCS para a molécula de pirazina reportados por Palihawadana *et al.* [131].

Inicialmente, para s-triazina, pode-se observar nos gráficos entre 1,0 e 5,0 eV, há a presença de um mínimo, o que indica o domínio da onda *p*. Para o último gráfico, 6,0 eV, embora sutil, há a presença de dois mínimos, portanto, nesta energia o comportamento do espalhamento dá-se pela onda *d*. Além disso, em 1,0 e 6,0 eV estão aproximadamente as ressonâncias  $\pi_1^*$  e  $\pi_2^*$  no cálculo para aproximação ETP (S), respectivamente, conforme a tabela 3.7.

Os comportamentos das seções de choque não se alteram significativamente quando substituído(s) grupo(s) de C-H do benzeno para formar a piridina, pirazina ou a s-triazina. As maiores diferenças estão entre as SCD da piridina devido o momento de dipolo, conforme cálculos efetuados por Barbosa *et al.* [130]. Tal efeito é incluído através do procedimento de Born *closure*. As SCD provenientes a partir dos cálculos do método SMCPP estão em boa concordância com os dados experimentais reportados por Cho *et al.* [115]. Nenner e Schulz [74] mediram a primeira ressonância do benzeno em 1,14 eV e Barbosa e Bettega [123] calcularam a ressonância  $\pi_1^*$  em 2,0 eV. Deste modo, comparamos a DCS experimental em 1,1 eV obtido por Cho *et al.* [115].

Observe que as seções de choque diferenciais do benzeno para 5,0 e 6,0 eV, as curvas experimentais do estão abaixo das curvas teóricas. Isto se deve ao fato que Cho *et al.* [115] obteve a partir da seção de choque total. Deste modo, na figura 3.15 comparamos com os

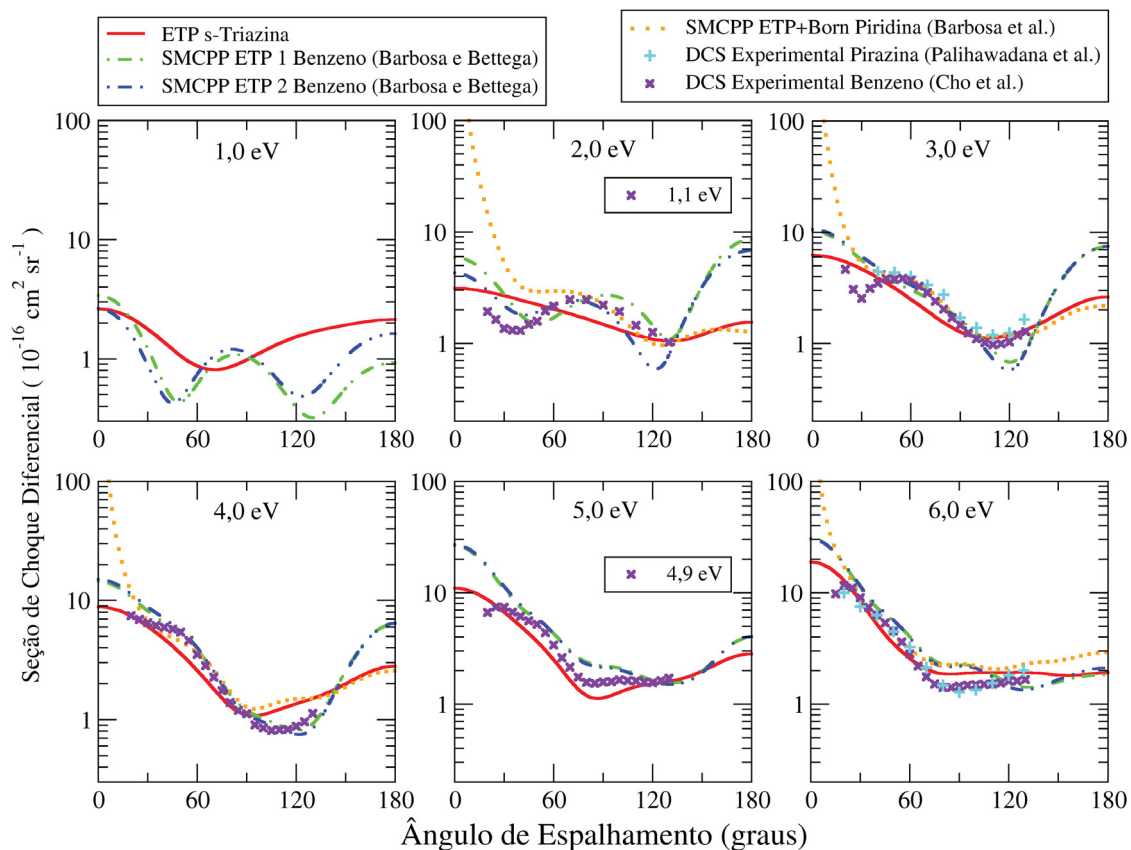


Figura 3.14: SCD para espalhamento de elétrons por s-triazina. A linha contínua em vermelho é a aproximação estático-troca mais polarização (ETP). As linha segmentada-ponto em verde e segmentada-ponto-ponto em azul são os cálculos na aproximação estático-troca mais polarização em dois níveis diferentes polarização (SMCPP ETP 1 e 2) de Barbosa e Bettega [123] para o benzeno e os símbolos “x” em violeta são os resultados experimentais das seções de choque diferenciais (SCD) de Cho *et al.* [115] para o benzeno. Além dos resultados das DCS na aproximação ETP por meio do SMCPP incluindo a correção de Born para a molécula de piridina obtidos por Barbosa *et al.* [130] (pontos amarelos) e os resultados experimentais das DCS para a molécula de pirazina reportados por Palihawadana *et al.* [131] (símbolos “+” em ciano).

resultados para o espalhamento de elétrons pela molécula de benzeno obtido por Falkowski *et al.* [125]. Nestes cálculos mais robustos utilizando o método SMCPP foram incluídos 117 e 305 canais utilizando diferentes geometrias (B1 e B2).

Pode-se observar que os resultados de Falkowski *et al.* [125] estão mais próximos dos dados experimentais. Este comportamento indica que energias acima de 10,0 eV há perda de fluxo do canal elástico para os inelásticos, assim abaixando as SCDs elásticas obtidos por Barbosa e Bettega [123] para os resultados dos cálculos de Falkowski *et al.* [125]. A divergência nos resultados em 10 eV pode ser devido a descrição da polarização, o que afeta diretamente a seção de choque em mais baixas energias. Espera-se que os efeitos da perda de fluxo ao incluirmos os canais inelásticos para s-triazina possa colaborar para uma melhor descrição das seções de choque.

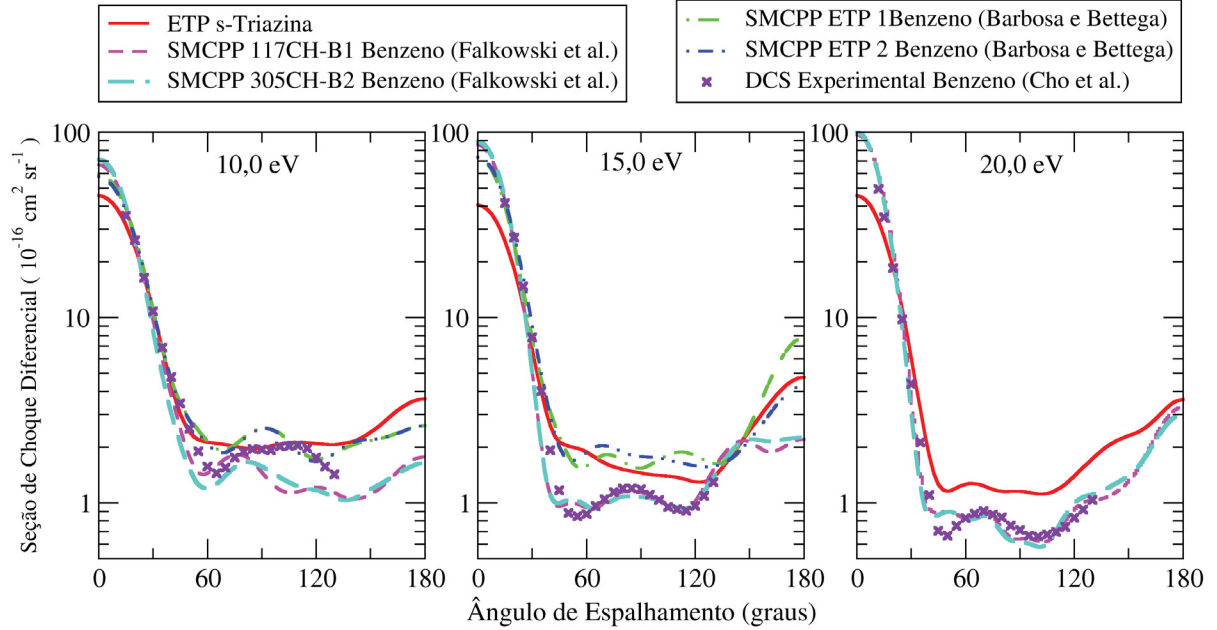
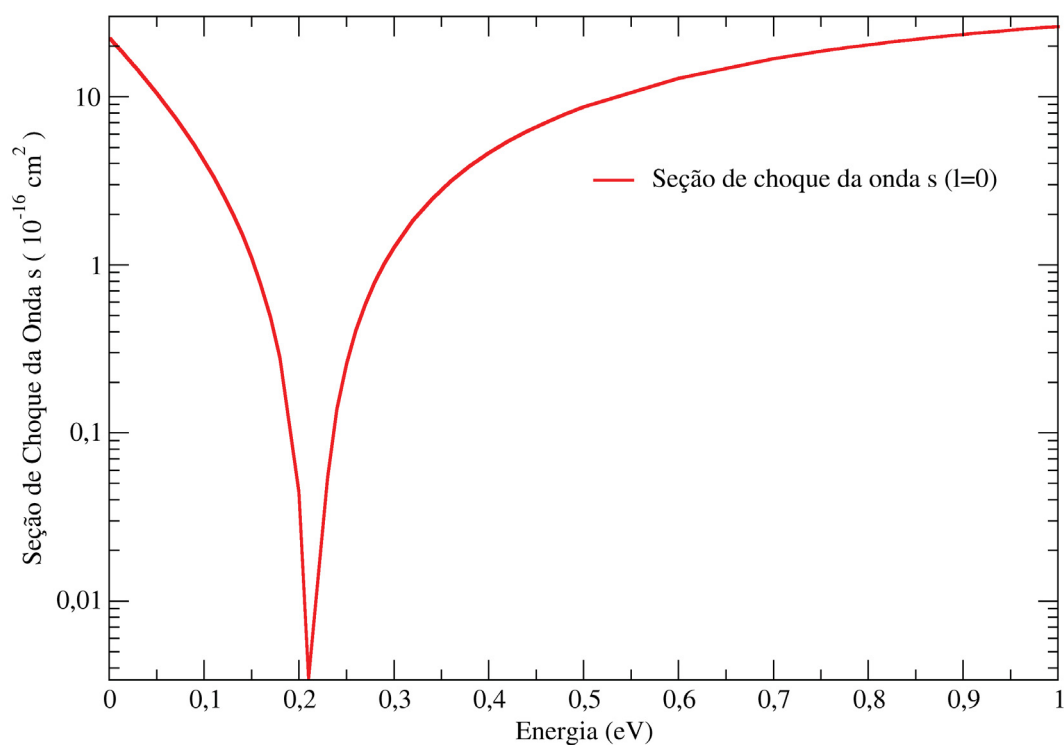


Figura 3.15: SCD para o espalhamento de elétrons por s-triazina. Linha contínua em vermelho é aproximação ETP. As SCD para o espalhamento de elétrons por benzeno: linha segmentada-ponto em verde e a linha segmentada-ponto-ponto em azul em dois níveis diferentes de polarização obtidos por Barbosa e Bettega [123]; E as linhas segmentadas em magenta e ciano são os cálculos a 117CH-B1 e 305CH-B2, respectivamente, obtidos por Falkowski *et al.* [125]. Os símbolos “×” em magenta são os resultados experimentais das seções de choque diferenciais (SCD) de Cho *et al.* [115] para o benzeno.

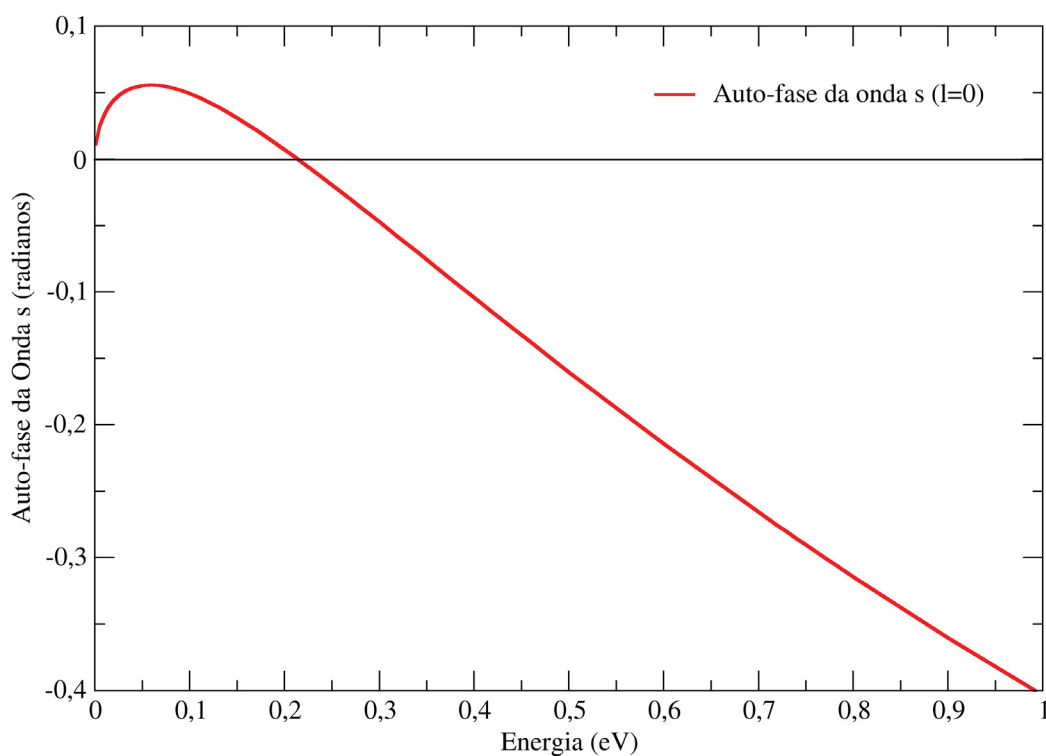
Na figura 3.9 é possível observar mínimo na seção de choque integral representação irredutível  $A_1$  (totalmente simétrica) em baixas energias, tipicamente menor do que 1 eV. Como a s-triazina não possui momento de dipolo total, calculou-se a seção de choque da onda  $s$ , pois é o tipo de onda que domina o espalhamento para baixíssimas energias, e a auto-fase da simetria  $A_1$ , que são demonstradas na figura 3.16.

A seção de choque da onda  $s$ , para  $l = 0$ , toca o eixo horizontal em 0,215 eV, enquanto, na mesma energia, a auto-fase muda de sinal, passando de positiva para negativa. A auto-fase positiva está relacionada a um potencial atrativo, ou seja, os potenciais estático e de polarização. E a auto-fase negativa está relacionada a um potencial repulsivo, ou seja, devido a antissimetrização da função de onda imposta pelo princípio de Pauli. A posição da inversão do sinal da auto-fase revela que o potencial efetivo sobre o elétron do contínuo é nulo. Este é fenômeno conhecido como o mínimo de Ramsauer-Townsend.

Ainda na figura 3.9 é possível observar na seção de choque integral representação irredutível  $A_1$  um ligeiro crescimento quando a energia tende a zero. Este é um indicativo da presença de um estado virtual. Assim, calculou-se o comprimento de espalhamento e a energia do estado, que estão listados na tabela 3.8.



(a) Seção de Choque da onda  $s$  para s-triazina.



(b) Auto-fase da onda  $s$  para s-triazina.

Figura 3.16: 3.16(a) Seção de choque da onda  $s$  ( $l = 0$ ) para s-triazina na representação irreduzível totalmente simétrica  $A_1$  e 3.16(b) auto-fase da onda  $s$  ( $l = 0$ ) em função da energia do elétron incidente.

$\alpha$ ( $a_0$ )	energia (eV)	Conclusão
-1,39	0,26	Estado Virtual Fraco

Tabela 3.8: Estado virtual da s-triazina.

Como o sinal do comprimento de espalhamento é negativo, então se constata a presença estado virtual. O que explica o leve crescimento da seção de choque da representação irredutível  $A_1$ . Em termos da pequena magnitude do comprimento de espalhamento, apenas se pode afirmar a formação de um estado virtual fraco.

### 3.4 Os Dois Sistemas Estudados

A presente seção tem como finalidade comparar os resultados das moléculas de borazina e s-triazina para o espalhamento de elétrons com energias até 20 eV. Dessa forma, buscamos compreender o espectro de ressonâncias através da substituição de átomos carbonos por átomos de boro, além de acrescentar hidrogênios nas ligações com os nitrogênios.

Na figura 3.17 estão as representações dos orbitais moleculares responsáveis pelas ressonâncias e verificamos que as ressonâncias estão nos mesmos orbitais: 3.17(a) e 3.17(d) para LUMO, 3.17(b) e 3.17(e) para LUMO+1 e 3.17(c) e 3.17(f) para LUMO+5. Além disso, a presença dos átomos de boro aumenta o caráter dos orbitais antiligantes devido a diferença de eletronegatividade, segundo a escala de Alfred-Rochow [124], ou seja,  ${}^7\text{N} > {}^6\text{C} > {}^5\text{B}$ . Isto é, os orbitais antiligantes se concentram em  ${}^5\text{B} > {}^6\text{C} > {}^7\text{N}$ .

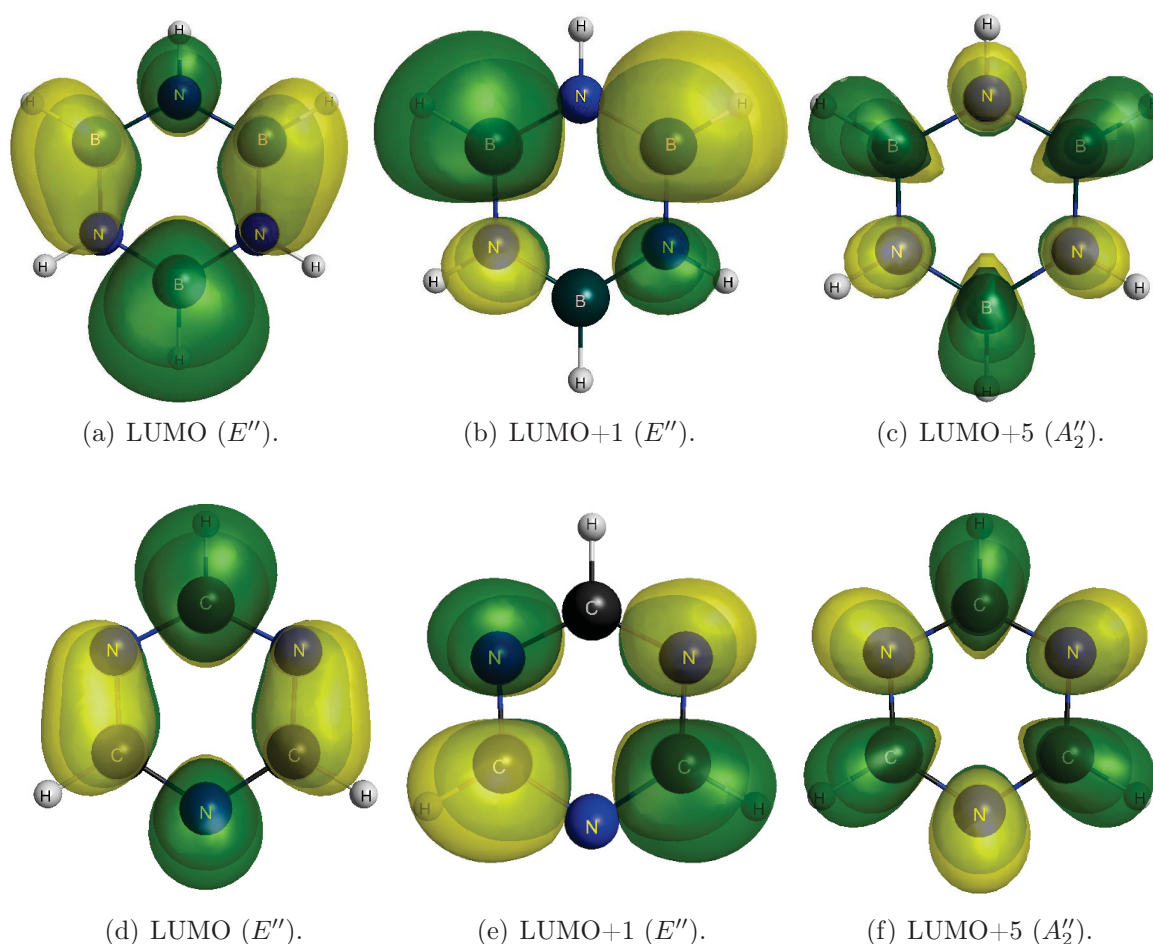


Figura 3.17: Representações gráficas: 3.17(a) e 3.17(d) LUMO (degenerado e pertence à simetria  $E''$ ), 3.17(b) e 3.17(e) LUMO+1 (degenerado e pertence à simetria  $E''$ ) e 3.17(c) e 3.17(f) LUMO+5 (simetria  $A_2''$ ), obtidos pelo cálculo de estrutura eletrônica, para a borazina [3.17(a), 3.17(b), 3.17(c)] e s-triazina [3.17(d), 3.17(e), 3.17(f)]. Imagens geradas na interface gráfica MacMolPlt [47].

Na figura 3.18 estão comparadas as seções de choque integrais para borazina e s-triazina por espalhamento de elétrons até 20 eV nas aproximações estático-troca e estático-troca mais polarização.

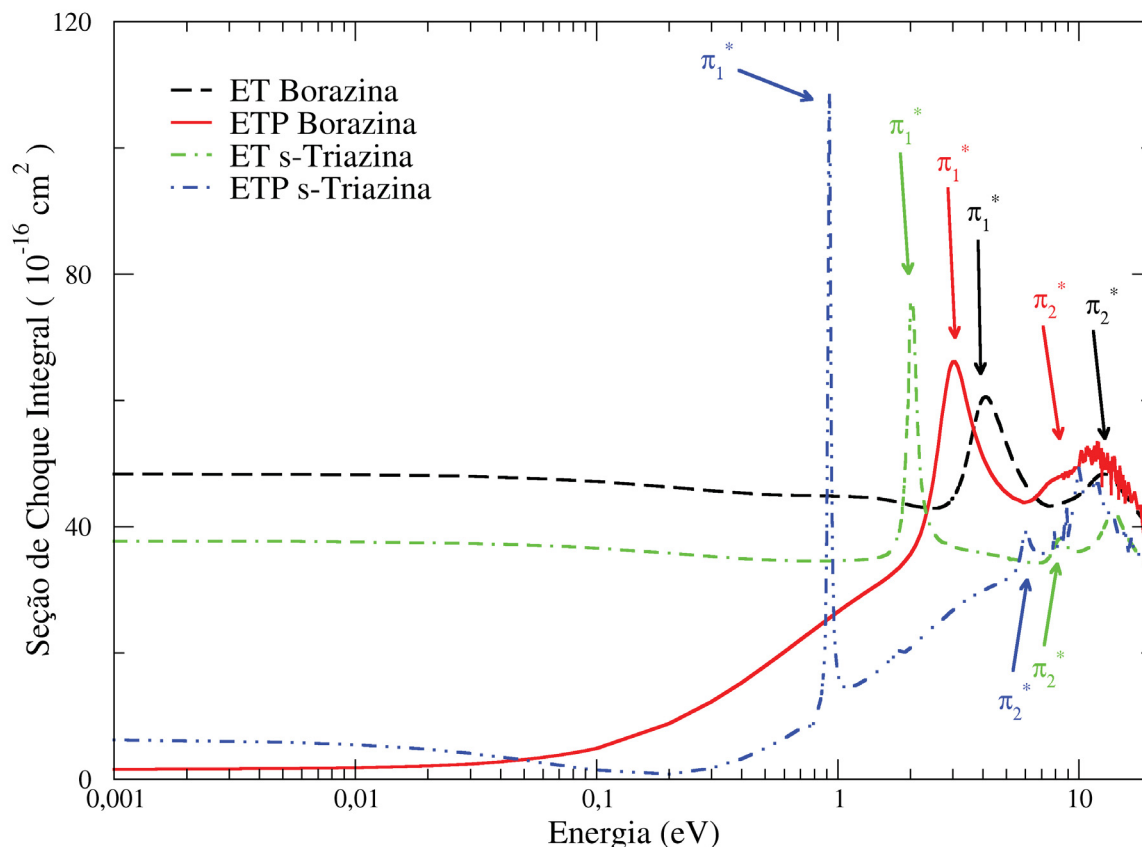


Figura 3.18: Seção de choque integral para a colisão de elétrons de baixa energia por borazina e s-triazina. As linhas segmentada em preto e contínua em vermelho representam os cálculos para as ET e ETP para borazina, respectivamente. E a linha segmentada-ponto em verde para ET e a linha segmentada-ponto-ponto em azul para ETP para s-triazina.

Observe que os efeitos da polarização afetam mais a s-triazina do que a borazina, apesar do espaços configuracionais para as simetrias ressonantes serem 5.952 e 13.941, respectivamente, segundo as tabelas 3.4 e 3.6. Isso ocorre principalmente nas ressonâncias de forma  $\pi_1^*$ . O mesmo efeito é visível para as ressonâncias  $\pi_2^*$ , todavia enfraquecido em virtude do caráter misto destas ressonâncias.

Na figura 3.19 estão apresentadas as seções de choque integrais de decomposição por simetria de acordo com o grupo pontual  $C_{2v}$ , onde se verifica as origens dos estados ressonantes. Isto é, as ressonâncias de forma  $\pi_1^*$  provenientes das representações irreduzíveis  $A_2$  e  $B_2$  em orbitais duplamente degenerados. Já as ressonâncias  $\pi_2^*$  advindas da representação irreduzível  $B_2$ . Os resultados dos cálculos de espalhamento e de estrutura eletrônica para a origem dos estados ressonantes concordam entre si. Isto é, conforme a tabela 3.3,

a correspondência entre os grupos pontuais  $D_{3h}$  e  $C_{2v}$  para representações irreduzíveis  $A_2'' = B_2$  e  $E'' = A_2 \otimes B_2$ , sendo a última característica de orbitais degenerados.

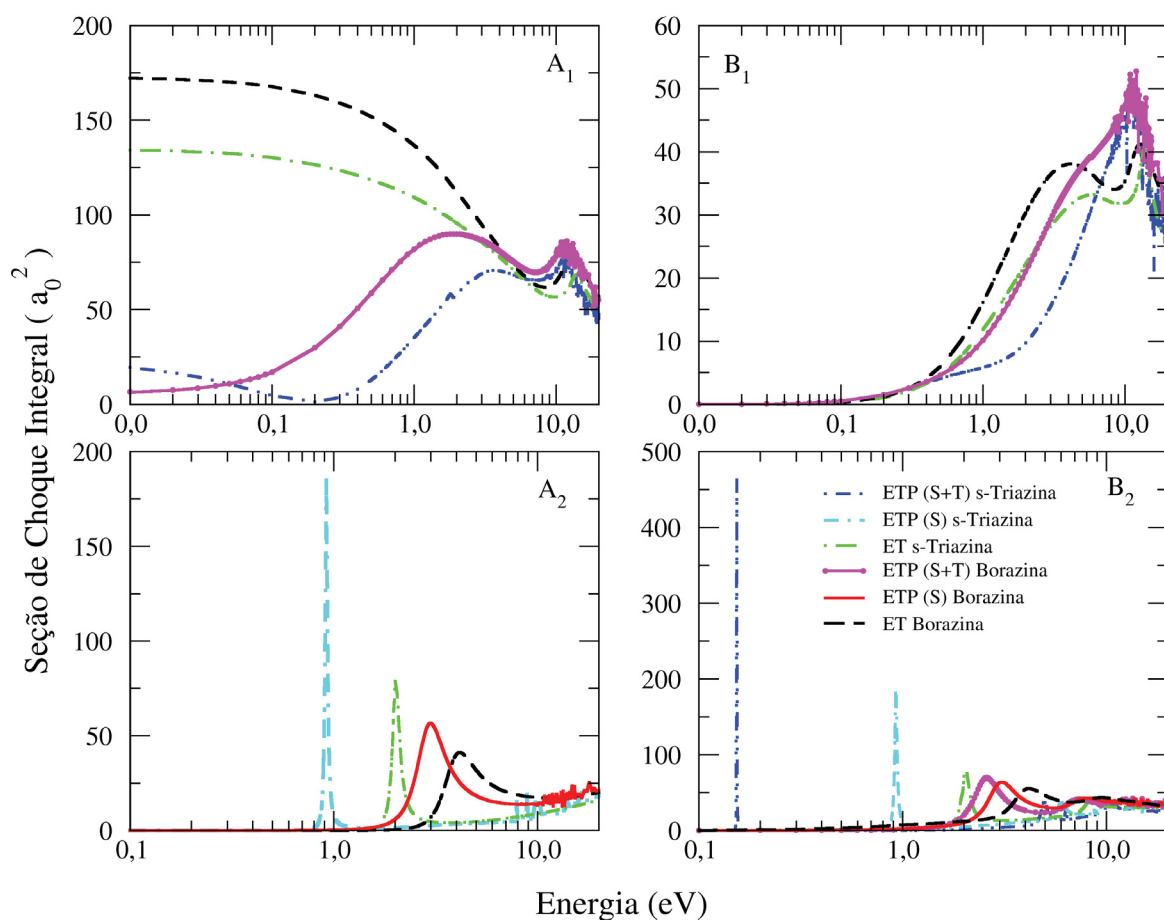


Figura 3.19: Seção de choque integral de decomposição por energia para a colisão de elétrons por borazina e s-triazina de acordo com o grupo pontual  $C_{2v}$ . As ressonâncias estão na simetrias  $A_2(\pi_1^*)$ ,  $B_2(\pi_1^*)$  e  $B_2(\pi_2^*)$ . Para borazina, a linha segmentada em preto é para a ET, as linhas contínua em vermelho e contínua com círculos fechados em magenta são para a aproximação estático-troca mais polarização com excitações de acoplamentos singlete [ETP(S)] e singlete mais tripleto [ETP(S+T)], respectivamente. Para s-triazina, a linha segmentada-ponto em verde é para a ET, as linhas segmentada-segmentada-ponto em ciano e segmentada-ponto-ponto em azul são para a aproximação estático-troca mais polarização com excitações de acoplamentos singlete [ETP(S)] e singlete mais tripleto [ETP(S+T)], respectivamente.

Note que na representação irreduzível totalmente simétrica,  $A_1$ , no cálculo ETP para s-triazina verifica-se, em 0,215 eV, um mínimo de Ramsauer-Townsend. Além disso, conforme a energia do elétron incidente tende para zero, constatou-se um ligeiro crescimento a qual determinamos o comprimento de espalhamento de  $-1,39 a_0$  caracterizando um estado virtual fraco. Por outro lado, a seção de choque integral de decomposição por simetria no cálculo ETP para borazina decresce monotonicamente conforme a energia tende para zero. Logo, não é verificado o mínimo de Ramsauer-Townsend nem o estado

virtual. Mesmo com cálculos mais robustos, como aumentar o espaço de configurações da simetria  $A_1$ , não verificamos a presença destes fenômenos para borazina.

Conforme discutido nas seções anteriores, efetuamos um segundo cálculo para simetria  $B_2$  com o intuito de estudar a segunda ressonância. Ou seja, incluímos excitações de acoplamento tripleto. Desta maneira, a figura 3.20 apresenta separadamente as seções de choque integrais da simetria  $B_2$  para borazina e s-triazina, além de ampliarmos a SCI para a região onde se encontram as ressonâncias  $\pi_2^*$ .

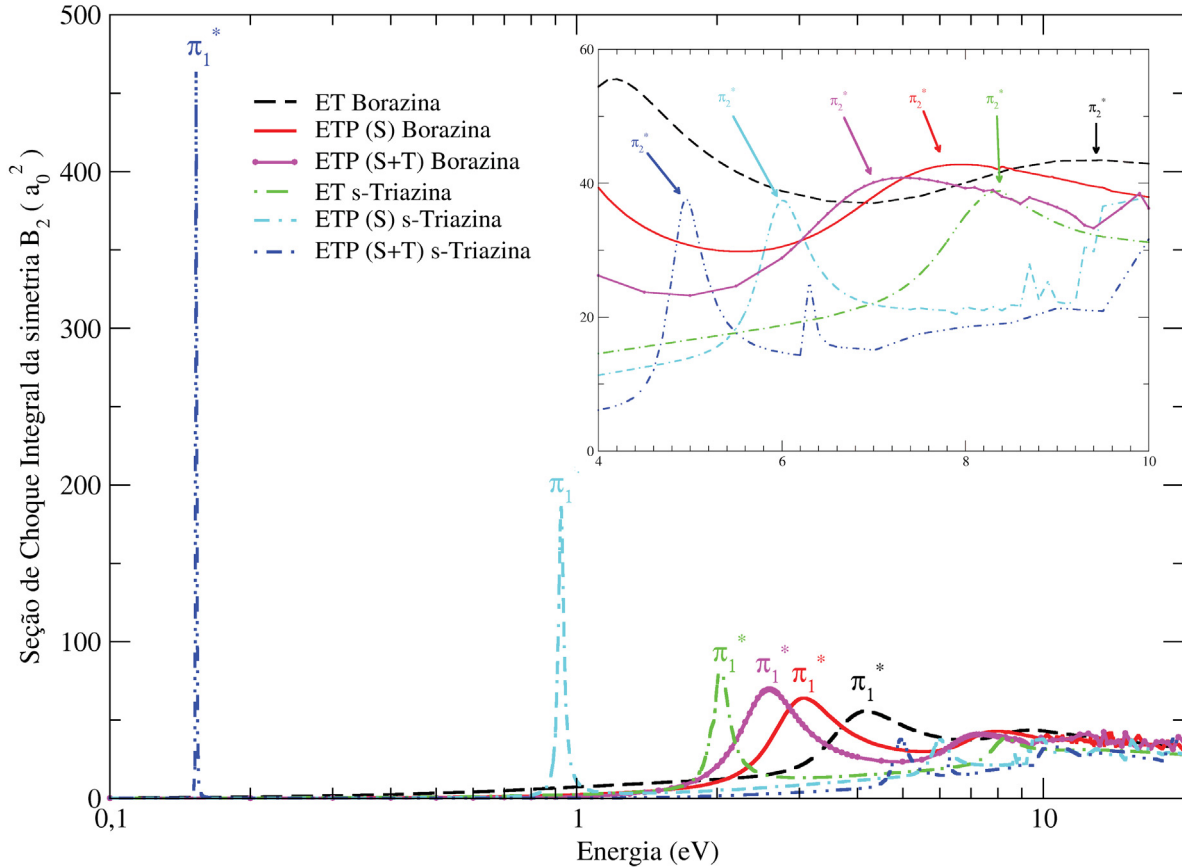


Figura 3.20: Seção de choque integral da representação irredutível  $B_2$  para o cálculo de espalhamento de elétrons por borazina e s-triazina. Para borazina, a linha segmentada em preto é na aproximação ET, a linha contínua em vermelho é na aproximação ETP com excitações de acoplamento singlete (S) e a linha contínua com círculos fechado em magenta é na aproximação ETP com excitações de acoplamento singlete mais tripleto (S+T). Para s-triazina, a linha segmentada-ponto em verde é na aproximação ET, a linha segmentada-segmentada-ponto em ciano é na aproximação ETP com excitações de acoplamento singlete (S) e a linha segmentada-ponto-ponto em azul é na aproximação ETP com excitações de acoplamento singlete mais tripleto (S+T). Ampliou-se o gráfico na região onde se encontra a ressonância  $\pi_2^*$ .

Observe que para o cálculo na aproximação ETP com excitações de acoplamento singlete mais tripleto para s-triazina, as ressonâncias  $\pi_1^*$  e  $\pi_2^*$  estão mais próximas dos resultados experimentais reportados por Nenner e Schulz [74]. Embora este segundo cálculo seja para melhor descrição da segunda ressonância, também resultou em uma

boa aproximação para a primeira ressonância, assim a posição da ressonância  $\pi_1^*$  não foi supercorrelacionada. Já para a borazina, a inclusão de excitação de acoplamento tripleto foi menos significativo, mesmo assim se verificam as estabilizações das ressonâncias, em especial da ressonância  $\pi_2^*$ .

Em posse dos cálculos na aproximação ETP, diagonalizamos o hamiltoniano de  $N+1$  elétrons para determinar os autovalores responsáveis pelas ressonâncias. Observamos a estabilização da ressonância  $\pi_2^*(B_2)$  para s-triazina com os diferentes excitações de acoplamento de spin. Já para borazina constatou-se a estabilização da ressonância apenas para os cálculos com excitações de acoplamento singleto mais tripleto.

Desta forma, determinamos os espectros de ressonâncias para as moléculas de borazina e s-triazina como pode ser visto na tabela 3.9. Em 1975, Nenner e Schulz [74] determinaram as posições das ressonâncias da s-triazina por espectroscopia por transmissão de elétrons, as quais são comparadas neste trabalho.

	ET	ETP (S)	ETP (S+T)	$\epsilon_S$	$\epsilon_{S+T}$	VAE [104]	EXP [74]
Borazina							
$\pi_1^*(A_2)$	4,05	3,05	-	3,07	-	1,81	-
$\pi_1^*(B_2)$	4,05	3,05	2,6	3,09	2,30	1,81	-
$\pi_2^*(B_2)$	9,25	7,90	7,25	8,08	6,80	3,73	-
s-Triazina							
$\pi_1^*(A_2)$	2,00	0,925	-	0,981	-	0,39	0,124
$\pi_1^*(B_2)$	2,00	0,925	0,153	0,958	0,179	0,39	0,124
$\pi_2^*(B_2)$	8,40	6,00	4,95	5,77	4,84	4,24	4,00

Tabela 3.9: Posições em energia (eV) das ressonâncias de natureza  $\pi^*$  da borazina e s-triazina. As posições calculadas nas aproximações ET e ETP, considerando excitações de acoplamento singleto (S) e singleto mais tripleto (S+T), além dos valores obtidos a partir da diagonalização do hamiltoniano de  $N + 1$  elétrons na aproximação ETP com acoplamento singleto ( $\epsilon_S$ ) e acoplamento singleto mais tripleto ( $\epsilon_{S+T}$ ). Ainda foi estimada a posição das ressonâncias através da relação empírica de escala determinada por Staley e Strnad [104] e comparadas com os valores experimentais reportados por Nenner e Schulz [74].

Na figura 3.21 são apresentadas as seções de choque diferenciais para o espalhamento de elétrons por borazina e s-triazina para energias até 20,0 eV. Note que cinco dos primeiros gráficos contêm curvas nas vizinhanças das energias ressonantes.

Observe para 1,0 eV nos cálculos ETP, não há mínimo para borazina, consequentemente o domínio da onda  $s$  e para s-triazina, com ressonância  $\pi_1^*$  em 0,925 eV, encontra-se o domínio da onda  $p$ . Em 2,0 eV, note que a alta magnitude para s-triazina na aproxi-

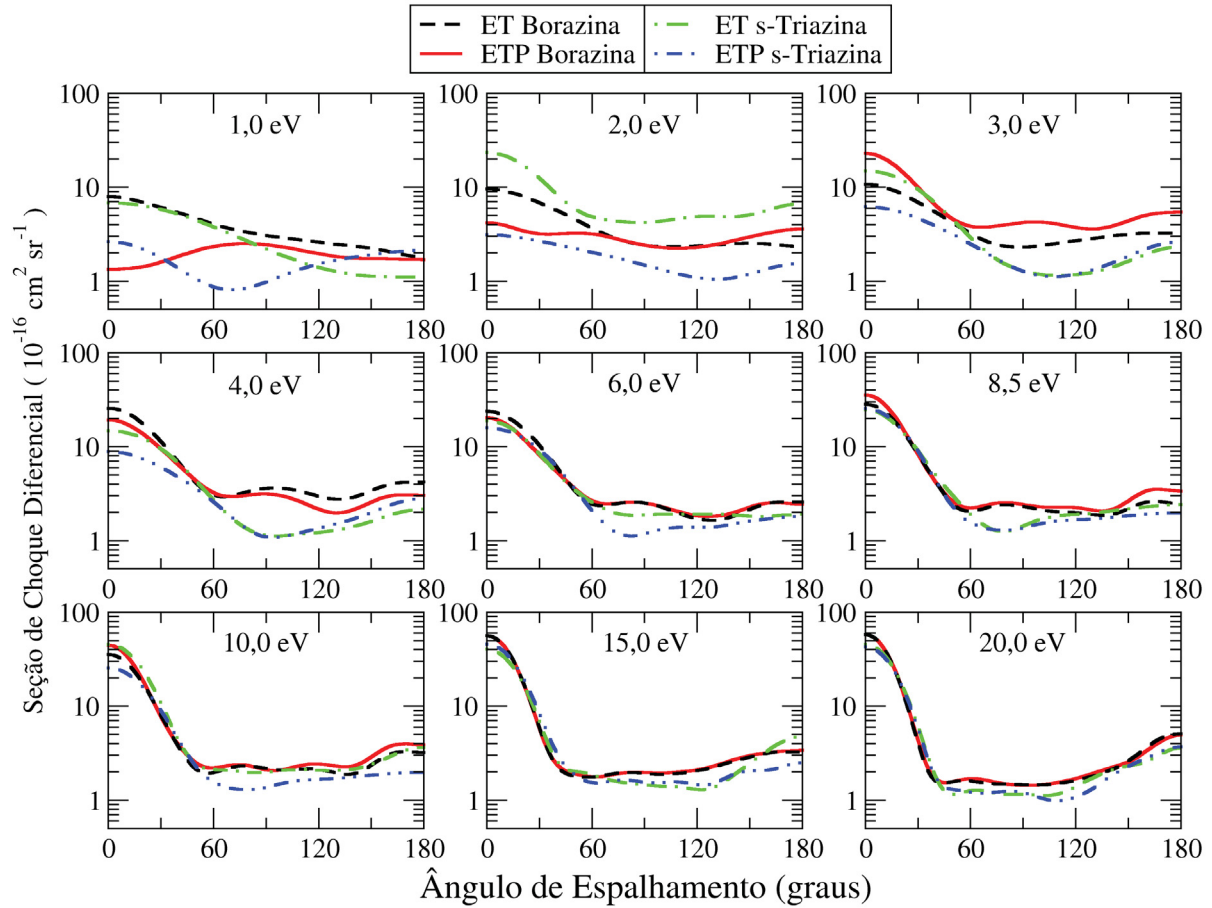


Figura 3.21: Seção de choque diferencial para a colisão de elétrons de baixa energia por borazina e s-triazina. As linhas segmentada em preto e contínua em vermelho representam os cálculos para as ET e ETP para borazina, respectivamente. E a linha segmentada-ponto em verde para ET e a linha segmentada-ponto-ponto em azul para ETP para s-triazina.

mação ET, ultrapassando até mesmo as SCD da borazina, decorre do fato em que é o exato ponto onde ocorre a ressonância neste cálculo. Em 3,0 eV, a SCD da borazina têm maiores magnitudes na aproximação ETP, pois é a região próxima onde acontece a ressonância  $\pi_1^*$  e verifica-se o comportamento da onda  $d$  nestes espalhamentos, analogamente para SCD da borazina em 4,0 eV. Em 6,0 e 8,5 eV são regiões ressonantes para s-triazina [ $\pi_2^*(ETP)$  com domínio da onda  $p$ ] e borazina [ $\pi_2^*(ETP)$  com domínio da onda  $d$ ]. Acima de 10 eV, os cálculos nas aproximações ET e ETP tendem a convergir, o que constatamos para o colisão elástica, os elétrons tendem a sofrer menos a influência dos efeitos da deformação da nuvem eletrônica do alvo molecular. Entretanto, a inclusão de canais inelásticos ocorrerá a perda de fluxo, deste modo abaixará as seções de choque. Além disso, como observamos na seção de choque integral, figura 3.18, surgem as pseudoressonâncias oriundas de canais energeticamente inacessíveis para os nossos cálculos de espalhamento elástico, pode-se concluir que a SCD da borazina e s-triazina diferem significativamente em sua magnitude. O qual se deve a presença dos átomos de boro, principalmente em energias próximos (ou no exato ponto) de formação de um íon temporário.

# Capítulo 4

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesta dissertação foram apresentadas as seções de choque para espalhamento elástico de elétrons de baixas energias por borazina e s-triazina. As seções de choque foram obtidas através do método multicanal de Schwinger na sua versão implementada com pseudopotenciais de Bachelet, Hamann e Schlüter, nas aproximações estático-troca e estático-troca mais polarização. O alvo molecular foi descrito, dentro da aproximação de núcleos fixos, pelo método Hartree-Fock restrito e a geometria foi otimizada pela teoria de perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem. O principal objetivo deste trabalho foi determinar um espectro, em energia, das ressonâncias de forma (aprisionamento temporário do elétron incidente) nessas moléculas por meio das suas seções de choque e, quando disponível, compará-las com os dados experimentais disponíveis na literatura. Este trabalho é pioneira em apresentar o processo de colisão de elétrons com a molécula de borazina, uma vez que não existem resultados nem do ponto de vista teórico nem experimental. Já para s-triazina, embora os resultados sejam escassos, pode-se comparar o espectro de ressonâncias com dados experimentais [74].

Para a borazina, um composto heterocíclico inorgânico que é isoestrutural e isoeletrônico ao benzeno, esperava-se obter duas ressonâncias de natureza  $\pi^*$ . Nenner e Schulz [74] mediram as posições das ressonâncias do benzeno e uma série de azaderivados através de Espectroscopia de Transmissão de Elétrons. Para o benzeno encontraram duas estruturas ressonantes, sendo que a primeira é uma ressonância de forma de natureza  $\pi^*$  em um orbital duplamente degenerado e a segunda é uma mistura de ressonância de forma do tipo  $\pi^*$  e carço excitado. Nos nossos cálculos, a borazina apresenta duas estruturas ressonantes com as mesmas naturezas. A primeira ressonância de forma de natureza  $\pi^*$ , localizada nas mesmas energias das representações irredutíveis  $A_2$  e  $B_2$  do grupo pontual  $C_{2v}$ , que estão associadas à representação irredutível  $E''$  do grupo pontual  $D_{3h}$  conforme a tabela 3.3. Já segunda ressonância foi localizada na representação irredutível  $B_2$ .

A metodologia adotada neste trabalho foi realizar os cálculos na aproximação estático-troca mais polarização com excitações de acoplamento singleto mais tripleto em simetrias não-ressonantes e apenas excitações de acoplamento singleto para simetrias ressonantes.

Entretanto, Winstead e McKoy [121, 122] demonstraram que é fundamental incluir excitações de acoplamento tripleto do alvo molecular quando existe um estado de mistura na ressonância. Incluímos excitações de acoplamento tripleto no cálculo da seção de choque integral da simetria  $B_2$  e observamos a estabilização da segunda estrutura ressonante. As seções de choque diferenciais apresentaram domínio da onda do tipo  $d$ , principalmente nas regiões onde estão as ressonâncias. Embora, para energia abaixo de 5,0 eV, as seções de choque diferenciais da borazina diferem significativamente com as SCD do benzeno, todavia, ao aumentar a energia do elétron incidente até 10,0 eV, as SCD convergem com as seções de choque diferenciais do benzeno calculados por Barbosa e Bettega [114] e os dados experimentais de Cho *et al.* [115]. A partir de 10,0 eV, a influência dos canais energeticamente inacessíveis é determinante para uma boa descrição das seções de choque, conforme surgem as pseudoressonâncias em nossos resultados e a boa concordância dos resultados obtidos por Falkowski *et al.* [125] para o espalhamento de elétron por benzeno com os dados experimentais. Por meio dos cálculos de estrutura eletrônica, estimou-se as energias das ressonâncias usando a lei empírica determinada por Staley e Strnad [104]. Assim, verificou-se que as representações dos LUMO, LUMO+1 e LUMO+5 são responsáveis pelos estados ressonantes e apresentaram a natureza  $\pi^*$ , além da concentração dos orbitais moleculares antiligantes sobre os átomos de boro. Ainda constatamos o efeito da eletronegatividade entre os átomos de boro e nitrogênio do anel estabiliza as posições das ressonâncias para mais altas energia em relação benzeno [74, 115–120].

Para a s-triazina, um composto orgânico com anel aromático que pode ser obtido a partir do benzeno substituindo, de forma simétrica, três grupos C-H por três nitrogênios. Entre as azadiazines no estudo de Nenner e Schulz [74] está a s-triazina e, segundo os autores, possui duas ressonâncias. A primeira ressonância de forma do tipo  $\pi^*$  localizada em 0,124 eV em um orbital duplamente degenerado, enquanto a segunda estrutura ressonante caracterizada como mistura de ressonância de forma do tipo  $\pi^*$  com caroço excitado em 4,0 eV. Os nossos cálculos apresentaram os mesmos tipos de ressonâncias em 0,925 e 6,0 eV e são associadas às representações irreduzíveis  $A_2(\pi_1^*)$ ,  $B_2(\pi_1^*)$  e  $B_2(\pi_2^*)$ , respectivamente, sendo que a ressonância  $\pi_1^*$  está em um orbital duplamente degenerado. Devido o caráter misto da ressonância  $\pi_2^*$ , assim como feito para borazina, realizamos um segundo cálculo da seção de choque integral na simetria  $B_2$  incluindo excitações de acoplamento tripleto. Constatou-se que a primeira ressonância próxima ao valor experimental, apesar deste cálculo ser realizado para melhor descrição da ressonância  $\pi_2^*$  que, para este cálculo, está posicionada em 4,95 eV e cujo caráter é uma mistura de ressonância de forma e caroço excitado.

Também foram comparadas as seções de choque diferenciais da s-triazina com o benzeno [114, 115] e outros azaderivados [130, 131]. Não se verificou um padrão considerável nas SCD através da substituição de grupos C-H por nitrogênio. Em particular, o aumento da energia para colisão entre o elétron e a s-triazina, aumenta o número quântico  $l$  domi-

nante da onda no espalhamento. Através dos cálculos de estrutura eletrônica estimou-se as posições das ressonâncias pela lei empírica determinada por Staley e Strnad [104] em 0,39 e e 4,24 eV associados aos LUMO (degenerado e pertence à simetria  $E''$ ), LUMO+1 (degenerado e pertence à simetria  $E''$ ) e LUMO+5 (simetria  $A_2$ ), respectivamente. Assim como observado para borazina, constatamos a concentração de orbitais moleculares sobre os átomos de carbono, uma vez que átomos menos eletronegativos contribuem mais para orbitais antiligantes. Ainda verificamos a existência do mínimo de Ramsauer-Townsend e a presença de um estado virtual fraco.

Por fim, comparamos os resultados obtidos na presente dissertação. Verificamos que as ressonâncias da s-triazina estão estabilizadas em relação as ressonâncias da borazina. Ainda se verificou que o efeito de polarização afeta apreciavelmente mais a s-triazina do que a borazina, apesar do espaço configuracional ser menor para s-triazina. Para as seções de choque diferenciais, constataram-se significativas diferenças entre as curvas em magnitude, as quais se devem a presença dos átomos de boro. Na continuidade deste trabalho, é necessário levar em conta o acoplamento de outros canais energeticamente fechados para o espalhamento elástico, a fim de melhorar a descrição dos fenômenos envolvidos no processo de interação entre elétrons de baixas energias e moléculas.

## REFERÊNCIAS

- [1] BIONDI, M. A. **Dissociative attachment of electrons in iodine. I. Microwave determination of the absolute cross section at 300° K.** *Physical Review*, **109(6)**: 2005, (1958).
- [2] BIONDI, M. A.; FOX, R. E. **Dissociative attachment of electrons in iodine. III. Discussion.** *Physical Review*, **109(6)**: 2012, (1958).
- [3] 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).
- [4] 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).
- [5] CHRISTOPHOROU, L. G.; STOCKDALE, J. A. D. **Dissociative Electron Attachment to Molecules.** *The Journal of Chemical Physics*, **48(5)**: 1956, (1968).
- [6] 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).
- [7] 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).
- [8] 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).

- [9] 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).
- [10] HUO, W. M.; KIM, Y. K. **Electron collision cross-section data for plasma modeling.** *IEEE transactions on plasma science*, **27(5)**: 1225-1240, (1999).
- [11] WINSTEAD, C.; McKOY, V. **Electron–molecule collisions in low-temperature plasmas: the role of theory.** *Advances in Atomic, Molecular and Optical Physics*, **43**: 111, (2000).
- [12] CHRISTOPHOROU, L. G.; OLTHOFF, J. K.. **Electron interactions with plasma processing gases: present status and future needs.** *Applied Surface Science*, **192(1-4)**: 309-326, (2002).
- [13] LIEBERMAN, Michael A.; LICHTENBERG, Alan J.. **Principles of plasma discharges and materials processing.** 2. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, (2005).
- [14] SELWYN, G. S.; HERRMANN, H. W.; PARK, J.; HENINS, I. **Materials Processing Using an Atmospheric Pressure, RF-Generated Plasma Source.** *Contributions to Plasma Physics*, **41(6)**: 610-619 (2001).
- [15] GARSCADDEN, A.. **Collision processes relevant to low-temperature plasmas. Introduction.** *Zeitschrift fur Physik D Atoms Molecules Clusters* **24(2)**: 97-99 (1992).
- [16] HITCHON, W. Nicholas G.. **Plasma Processes for Semiconductor Fabrication.** Cambridge University Press, 1999.
- [17] YOON, J.-S.; SONG, M.-Y.; KATO, H.; HOSHINO, M.; TANAKA, H.; BRUNGER, M. J.; BUCKMAN, S. J.; CHO, H.. **Elastic cross sections for electron collisions with molecules relevant to plasma processing.** *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **39(3)**: 033106 (2010).
- [18] SZINICZ, L.. **History of chemical and biological warfare agents.** *Toxicology* **214(3)**: 167-181 (2005).
- [19] KAR, R.; CHAND, N.; BUTE, A. *et al.* **Cold Plasma: Clean Technology to Destroy Pathogenic Micro-organisms.** *Transactions of the Indian National Academy of Engineering* **5(2)**: 327-331 (2020).
- [20] 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).

- [21] PAN, X.; CLOUTIER, P.; HUNTING, D.; SANCHE, L. **Dissociative electron attachment to DNA**. *Physical review letters*, **90(20)**: 208102 (2003).
- [22] MOŹEJKO, P.; SANCHE, L.. **Cross section calculations for electron scattering from DNA and RNA basis**. *Radiation and Environmental Biophysics*, **42(3)**: 201–211 (2003).
- [23] 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).
- [24] AFLATOONI, K.; SCHEER, A. M.; BURROW, P. D.. **Total dissociative electron attachment cross sections for molecular constituents of DNA**. *The Journal of Chemical Physics*, **125(5)**: 054301 (2006).
- [25] SANCHE, L.. **Low energy electron–driven damage in biomolecules**. *The European Physical Journal D*, **35**: 367–390 (2005).
- [26] 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).
- [27] ZHENG, Y.; SANCHE, L.. **Effective and absolute cross sections for low-energy (1–30 eV) electron interactions with condensed biomolecules**. *Applied Physics Reviews*, **5**: 021302 (2018).
- [28] CLEAVER, J. E.; CHARLES, W. C.; McDOWELL, M. L.; SADINSKI, W. J.; MITCHELL, D. L. **Overexpression of the XPA repair gene increases resistance to ultraviolet radiation in human cells by selective repair of DNA damage**. *Cancer research*, **55(24)**: 6152-6160, (1995).
- [29] DAFRE, Alcir Luiz; MARIS, Angelica Francesca. **Efeitos biológicos da radiação**. 1. ed. Florianópolis, BIOLOGIA/UFSC, 2013.
- [30] DEPINHO, R. A. **The age of cancer**. *Nature*, **408(6809)**: 248-254, (2000).
- [31] VON SONNTAG, Clemens. **The chemical basis of radiation biology**. London: Taylor & Francis, 1987.
- [32] SCHULZ, G. J.. **Resonances in electron impact on atoms**. *Reviews of Modern Physics*. **45(3)**: 378 (1973).
- [33] SCHULZ, G. J.. **Resonances in electron impact on diatomic molecules**. *Reviews of Modern Physics*, **45(3)**: 423-486 (1973).

- [34] BARDSLEY, J. N.; MANDL, F.. **Resonant scattering of electrons by molecules.** *Reports on Progress in Physics*, **31(2)**: 471 (1968).
- [35] JORDAN, K. D.; BURROW, P. D.. **Temporary Anion States of Polyatomic Hydro-carbons.** *Chemical Reviews*. **87(3)**: 557-588 (1987).
- [36] VARELLA, Márcio Teixeira do Nascimento. **O Método Multicanal de Schwinger Aplicado ao Espalhamento de Elétrons I: Aspectos Formais.** *Physicae*. **1 (1)**: 45-53, (2000).
- [37] BARBOSA, Alessandra de Souza. **Espalhamento de Elétrons por Halopirimidinas e Piridina.** 2013. 99 f. Dissertação (Mestrado)–Pós-Graduação em Física, Setor de Ciências Exatas, Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.
- [38] 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).
- [39] BETTEGA, Márcio Henrique Fraco. **Espalhamento de Elétrons por Molécula através de Pseudopotenciais Local Density.** 1993, 107 f. Tese (Doutorado)-Instituto de Física Gleb-Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1993.
- [40] LESZCZYNSKI, Jerzy (Ed.). **Handbook of computational chemistry.** Springer Science & Business Media, 2012.
- [41] DIERCKSEN, Geerd H.F.; WILSON, Stephen (Ed.). **Methods in Computational Molecular Physics.** Springer Science & Business Media, 2012.
- [42] SZABO, Attila; OSTLUND, Neil S.. **Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory.** 3. ed. Mineola, New York: Dover Publication, 1996.
- [43] LEVINE, Ira N.. **Quantum Chemistry.** 5. ed. Upple Saddle River, New Jersey: Prentice Hall, 1970.
- [44] HANDY, N. C.; CARTER, S.; COLWELL, S. M.. **The vibrational energy levels of ammonia.** *Molecular Physics*, **96(4)**: 477-491 (1999).
- [45] 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 Eletronic Structures Systems.** *Journal of Computational Chemistry*. **14**: 1347 (1993).

- [46] 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).
- [47] BODE, B. M.; GORDON, M. S.. **MacMolPlt: A graphical user interface for GAMESS.** *Journal of Molecular Graphics and Modeling.* **1(6)**: 133 (1998).
- [48] TAKATSUKA, Kazuo; McKOY, Vincent.. **Extension of the Schwinger variational principle beyond the static-exchange approximation.** *Physical Review A.* **24**: 2473 (1981).
- [49] TAKATSUKA, Kazuo; McKOY, Vincent.. **Theory of electronically inelastic scattering of electrons by molecules.** *Physical Review A.* **30**: 1734 (1984).
- [50] LIMA, Marco Aurélio Pinheiro; McKOY, Vincent.. **Aspects of the Schwinger multi channel variational formulation.** *Physical Review A.* **38**: 501 (1988).
- [51] BETTEGA, M. H. F.; FERREIRA, L. G.; LIMA, M. A. P.. **Transferability of localdensity normconserving pseudopotentials to electron-molecule-collision calculations.** *Physical Review A.* **47**: 1111 (1993).
- [52] 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).
- [53] BETTEGA, M. H. F.; NATALENSE, A. A. P.; LIMA, M. A. P.; FERREIRA, L. G.. **Note on the Generation of Gaussian Bases for Pseudopotential Calculations.** *International Journal of Quantum Chemistry,* **60**: 821 (1993).
- [54] BACHELET, G. B.; HAMANN, D. R.; SCHLÜTER, M.. **Pseudopotentials that work: From H to Pu.** *Physical Review B,* **26**: 4199 (1982).
- [55] SCHWINGER, Julian. **A variational principle for scattering problems.** *Physical Review.* **72**: 742 (1947).

- [56] SANTOS, J. S. d.; da COSTA, R. F.; VARELLA, M. T. d. N.. **Low-energy electron collisions with glycine.** *The Journal of chemical physics*, **136**: 084307 (2012).
- [57] FAVRE, Henri A.; POWELL, Warren H. **Nomenclature of organic chemistry: IUPAC recommendations and preferred names 2013.** Cambridge: *Royal Society of Chemistry*, 2014.
- [58] KOUVETAKIS, J.; PATEL, V. V.; MILLER, C. W.; BEACH, D. B. **Composition and structure of boron nitride films deposited by chemical vapor deposition from borazine.** *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, **8(6)**: 3929-3933 (1990).
- [59] SMIRNOVA, T. P.; JAKOVKINA, L. V.; JASHKIN, I. L.; SYSOEVA, N. P.; AMOSOV, J. I. **Boron nitride films prepared by remote plasma-enhanced chemical vapour deposition from borazine (B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub>).** *Thin Solid Films*, **237(1-2)**: 32-37 (1994).
- [60] BONIFAZI, D.; FASANO, F.; LORENZO-GARCIA, M. M.; MARIMELLI, D.; OUBAHA, H.; TASSEROUL, J.. **Boron–nitrogen doped carbon scaffolding: organic chemistry, self-assembly and materials applications of borazine and its derivatives.** *Chemical Communications*, **51(83)**: 15222-15236 (2015).
- [61] STOCK, A.; POHLAND, E.. **Borwasserstoffe, VIII. Zur Kenntnis des B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> und des B<sub>5</sub>H<sub>11</sub>.** *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, **59(9)**: 2210-2215 (1926).
- [62] LI, Y.; ZHANG, X. B.; TAO, X. Y.; XU, J. M.; HUANG, W. Z.; LUO, J. H.; GEISE, H. J.. **Mass production of high-quality multi-walled carbon nanotube bundles on a Ni/Mo/MgO catalyst.** *Carbon*, **43(2)**: 602-604 (2005)
- [63] SANTOS, J. C.; TIZNADO, W.; CONTRERAS, R.; FUENTEALBA, P.. **Sigma–pi separation of the electron localization function and aromaticity.** *The Journal of chemical physics*, **120(4)**: 1670-1673 (2004).
- [64] SHEN, W.; LI, M.; LI, Y.; WANG, S.. **Theoretical study of borazine and its derivatives.** *Inorganica chimica acta*, **360(2)**: 619-624 (2007).
- [65] ISLAS, R.; CHAMORRO, E.; ROBLES, J.; HEINE, T.; SANTOS, J. C.; MERINO, G. **Borazine: to be or not to be aromatic.** *Structural Chemistry*, **18(6)**: 833-839 (2007).
- [66] Qingdon KingAgroot Precision Agriculture Technology Co., Ltd. **KingDraw-Free Chemical Structure.** Disponível em: <http://www.kingdraw.com/indexen?name=download>. Acesso em: 10 de março de 2022.

- [67] BÖHME, Roswitha M.; DANG, Qun.. 1,3,5-Triazine em **Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis**. John Wiley & Sons, 2008.
- [68] ZHOU, J.; WANG, J.; ZHAO, J.; JIN, K.; SUN, J.; GUO, X.; FANG, Q.. **A new fluoropolymer having triazine rings as a dielectric material: Synthesis and properties**. *Polymer Chemistry*, **8(39)**: 6173-6180 (2017).
- [69] TAYLOR, G., SMITH-GONZALEZ, M., WYLDE, J., OLIVEIRA, A. P.. **H<sub>2</sub>S Scavenger Development During the Oil and Gas Industry Search for an MEA Triazine Replacement in Hydrogen Sulfide Mitigation and Enhanced Monitoring Techniques Employed During Their Evaluation**. Em **SPE International Conference on Oilfield Chemistry**. OnePetro, 2019.
- [70] SHAH, D. R.; MODH, R. P.; CHIKHALIA, K. H.. **Privileged s-triazines: structure and pharmacological applications**. *Future Medicinal Chemistry*, **6(4)**: 463-477 (2014).
- [71] AKSENOV, A. V.; AKSENOVA, I. V.. **Use of the ring opening reactions of 1, 3, 5-triazines in organic synthesis**. *Chemistry of heterocyclic compounds*, **45(2)** (2009).
- [72] DEAN, J. R.; WADE, G.; BARNABAS, I. J.. **Determination of triazine herbicides in environmental samples**. *Journal of Chromatography A*, **733(1-2)**: 295-335 (1996).
- [73] LEBARON, Homer M.. **The triazine herbicides**. San Diego: Elsevier, 2011.
- [74] 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(5)**: 1747-1758, 1975.
- [75] BORN, M.; OPPENHEIMER, R.. **Zur quantentheorie der molekeln**. *Annalen der physik*, **389(20)** 457-484 (1927).
- [76] BORN, M.; HUANG, K.. **Dynamical Theory of Cristal Lattices**. Oxford University Press, New York, 1956.
- [77] LEVINE, Ira N.. **Molecular Spectroscopy**, New York: John Wiley & Sons, 1975.
- [78] HOLLAS, J. Michael. **Modern spectroscopy**, New York: John Wiley & Sons, 2004.
- [79] PACK, R. T.; HIRSCHFELDER, J. O.. **Separation of Rotational Coordinates from the N-Electron Diatomic Schrödinger Equation**. *The Journal of Chemical Physics*, **49(9)**: 4009-4020 (1968).

- [80] MOHALLEM, José Rachid; PRUDENTE, Frederico Vasconcelos. **Métodos Além da Aproximação Born-Oppenheimer**. Em: **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular**. Eds. N. H. Morgon; K. Coutinho. Editora Livraria da Física, São Paulo, 2007.
- [81] MORGON, Nelson H. Morgon, COUTINHO, Kaline (Eds). **Métodos de Química Quântica Teórica e Modelagem Molecular**. Livraria da Física, 2007
- [82] ROOHTHAAN, C. C. J.. **New Developments in Molecular Orbital Theory**. *Review of Modern Physics*. **23(2)**: 69 (1951).
- [83] HALL, G. G.. **The Molecular Orbital Theory of Chemical Valency. VIII. A Method of Calculating Ionization Potentials**. *Proceedings of the Royal Society*. **205(1083)**: 541,552 (1951).
- [84] HALL, G. G.. **Applications of quantum mechanics in theoretical chemistry**. *Reports on Progress in Physics*. **22(1)**: 1 (1959).
- [85] DALAGNOL, Luiz Vitorino dos Santos. **Estudo das Ressonâncias de Forma no Espalhamento Elástico de Elétrons por Alquinos [n-C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> (n=1,2)] e Halobenzenos [1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>X<sub>2</sub> (X=F, Cl)]**. 2021. 152 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Física, Setor de Ciências Exatas. Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2021.
- [86] BOYS, S. F.. **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(1294)**: 402-411 (1960).
- [87] BOYS, S. F.. **Electronic wave functions-I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system**. *Proceedings of Royal Society A*, **200(1063)**: 542-554. (1950).
- [88] COHEN-TANNOUDJI, Claude; DIU, Bernard; LALOË, Franck. **Quantum Mechanics**, Volume II. 1. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 1977.
- [89] SAKURAI, Jun John; NAPOLITANO, Jim. **Mecânica Quântica Moderna**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2013.
- [90] SCHWABL, Franz. **Quantum Mechanics**. 4. ed. New York: Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [91] JOACHAIN, Charles Jean. **Quantum Collision Theory**. 3. ed. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1983.

- [92] BURKE, Philip George; JOACHAIN, Charles Jean. **Theory of Electron-Atom Collisions: Part One: Potential Scattering**. Springer Science & Business Media, 1995.
- [93] GELTMAN, Sydney. **Topics in Atomic Collision Theory**. 1. ed. Cambridge, Massachusetts: Academic Press, 1969.
- [94] GOLDBERG, Marvin Leonard; WATSON, Kenneth Marshall. **Collision Theory**. 1. ed. Mineola, New York: Dover Publications INC., 2004.
- [95] HOMEM, Manoel Gustavo Petrucelli. **Seções de choque diferenciais absolutas intermediárias por moléculas poliatômicas em fase gasosa**. 2002. 128 f. Tese (Doutorado) Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Universidade de São Carlos, São Carlos, 2002.
- [96] LIPPMANN, Bernard Abraham, SCHWINGER, Julian. **Variational Principles for Scattering Process I**. *Physical Review*. **79**, 469 (1950).
- [97] BUTKOV, Eugene. **Física Matemática** 1. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos (LTC), 1978.
- [98] MOREIRA, Giseli Maria. **Espalhamento de Elétrons por Moléculas de  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{XF}_4$  ( $\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}$ ) 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.
- [99] KIATAKI, Matheus Bacigalupo. **Espalhamento de elétrons por hidrocarbonetos ( $\text{C}_4\text{H}_6$ ,  $\text{C}_5\text{H}_8$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{10}$ ) e halogenetos ( $\text{CF}_3\text{Br}$ ,  $\text{CF}_3\text{I}$ ,  $\text{C}_3\text{F}_6$ )**. 2018. 101 f. Dissertação (Mestrado)–Pós-Graduação em Física, Setor de Ciências Exatas, Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2018.
- [100] 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.
- [101] LIMA, M. A. P.; GIBSON, T. L.; TAKATSUKA, K.; McKOY, V.. **Multichannel Schwinger variational cross sections for electron-impact excitation of the  $b^3 \sum_u^+$  state in  $\text{H}_2$** . *Physical Review A*, **30**: 1741 (1984).
- [102] WINSTEAD, Carl; McKOY, Vincent. **Electron collisions with nitrous oxide**. *Physical Review A*, **57(5)** 3589 (1998).
- [103] SOMMERFELD, T.; WEBER, R. J.. **Empirical correlation methods for temporary anions**. *The Journal of Physical Chemistry A*, **115(24)**: 6675–6682 (2011).

- [104] 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).
- [105] RAMSAUER, Carl. **Über den Wirkungsquerschnitt der Gasmoleküle gegenüber langsamen Elektronen.** *Annalen der Physik IV*. **369(6)**: 513–540, (1921).
- [106] BAILEY, V. A.; TOWNSEND, J. S. E.. **The motion of electrons in gases.** *Philosophical Magazine Series 6*. **42(252)**: 873–891 (1921).
- [107] LIMA, M. A. P.; WATARI, K.; McKOY, V.. **Polarization effects in low-energy e-CH<sub>4</sub> collisions.** *Physical Review A*. **39(8)**: 4312 (1989).
- [108] 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(11)**: 2297 (1994).
- [109] HUNT, W. J.; GODDARD III, W. A.. **Excited states of H<sub>2</sub>O using improved virtual orbitals.** *Chemical Physics Letters*, **3(6)**, 414-418 (1969).
- [110] HARSHBARGER, W.; LEE, G. H.; PORTER, R. F.; BAUER, S. H.. **Structure of borazine.** *Inorganic Chemistry*, **8(8)**: 1683-1689 (1969).
- [111] BETTEGA, M. H.. **Elastic scattering of low-energy electrons by boron trihalides.** *Physical Review A*, **61(4)**: 042703 (2000).
- [112] BACON, G. E.; CURRY, N. T.; WILSON, S. A.. **A crystallographic study of solid benzene by neutron diffraction.** *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, **279(1376)**: 98-110 (1964).
- [113] WIBERG, E.. **Das “anorganische Benzol” B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> und seine Methylhomologen.** *Naturwissenschaften*, **35(7)**: 212-218 (1948).
- [114] BARBOSA, A. S.; BETTEGA, M. H.. **Shape resonances, virtual state, and Ramsauer-Townsend minimum in the low-energy electron collisions with benzene.** *The Journal of Chemical Physics*, **146(15)**: 154302 (2017).
- [115] CHO, H.; GULLEY, R. J.; SUNOHARA, K.; KITAJIMA, M.; UHLMANN, L. J.; TANAKA, H.; BUCKMAN, S. J.. **Elastic electron scattering from C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>.** *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, **34(6)**: 1019 (2001).
- [116] GULLEY, R. J.; LUNT, S. L.; ZIESEL, J. P.; FIELD, D.. **Very low energy electron scattering from benzene and deuterated benzenes.** *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, **31(12)**: 2735 (1998).

- [117] MOŻEJKO, P.; KASPERSKI, G.; SZMYSTKOWSKI, C.; KARWASZ, G. P.; BRUSA, R. S.; A. ZECCA, A.. **Absolute total cross section measurements for electron scattering on benzene molecules.** *Chemical Physics Letters*, **257(3–4)**:309-313 (1996).
- [118] MAKOCHEKANWA, C.; SUEOKA, O.; KIMURA, M.. **Comparative study of electron and positron scattering from benzene (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) and hexafluorobenzene (C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>) molecules.** *Physical Review A*, **68(3)**: 032707 (2003).
- [119] SUEOKA, O.. **Total cross section measurements for positron and electron scattering on benzene molecules.** *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, **21(20)**: L631 (1988).
- [120] COSTA, F.; ÁLVAREZ, L.; LOZANO, A. I.; BLANCO, F.; OLLER, J. C.; MUNOZ, A.; GARCÍA, G.. **Experimental and theoretical analysis for total electron scattering cross sections of benzene.** *The Journal of Chemical Physics*, **151(8)**: 084310 (2019).
- [121] WINSTEAD, C.; McKOY, V.. **Resonant channel coupling in electron scattering by pyrazine.** *Physical Review Letters*, **98(11)**: 113201 (2007).
- [122] WINSTEAD, C.; McKOY, V.. **Low-energy electron scattering by pyrazine.** *Physical Review A*, **76(1)**: 012712 (2007).
- [123] BARBOSA, A. S.; BETTEGA, M. H. F.. **Shape resonances in low-energy-electron collisions with halopyrimidines.** *The Journal of Chemical Physics*, **139(21)**: 214301 (2013).
- [124] ATKINS, Peter; JONES, Loretta; LAVERMAN, Leroy. **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente.** Bookman Editora, 2018.
- [125] FALKOWSKI, A. G.; da COSTA, R. F.; KOSSOSKI, F.; BRUNGER, M. J.; LIMA, M. A. **Electronic excitation of benzene by low energy electron impact and the role of higher lying Rydberg states.** *The European Physical Journal D*, **75(12)**: 1-14 (2021).
- [126] MORAES, S. L.; REZENDE, M. O. O.; **COMPORTAMENTO SORTIDO DOS HERBICIDAS S-TRIAZINAS EM SOLO E EM ÁCIDOS HÚMICOS,** *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, (2010).
- [127] SATHIAKUMAR, N.; MACLENNA, P. A.; MANDEL, J.; DELZELL, E.. **A review of epidemiologic studies of triazine herbicides and cancer.** *Critical reviews in toxicology*, **41(sup1)**: 1-34 (2011).

- [128] GRUNDMANN, C. **New methods of preparative organic chemistry syntheses with s-triazine.** *Angew Chem Int Ed*, **2(2)**: 309-323 (1963).
- [129] LIDE, David R., ed. **CRC handbook of chemistry and physics.** Vol. 85. CRC press, 2004.
- [130] BARBOSA, A. S.; PASTEGA, D. F.; BETTEGA, M. H.. **Shape resonances in the elastic scattering of slow electrons by pyridine.** *Physical Review A*, **88(2)**: 022705 (2013).
- [131] PALIHAWADANA, P.; SULLIVAN, J. P.; BUCKMAN, S. J.; BRONGER, M. J.. **Electron scattering from pyrazine: Elastic differential and integral cross sections.** *The Journal of Chemical Physics*, **137(20)**: 204307 (2012).

# Apêndice A

## Aproximação de Born-Oppenheimer

### A Teoria de Born-Huang

Born e Oppenheimer [75] e também Born e Huang [76] propuseram que a energia cinética nuclear pode ser tratada como uma pequena perturbação diante a energia eletrônica. Em síntese, os núcleos movem-se mais vagorosamente do que os elétrons, ou seja, considera-se o movimento eletrônico em campos de núcleos fixos. Assim, a forma do hamiltoniano em equação (2.2) depende da escolha das coordenadas relativas. As origens das coordenadas relativas são fixas no corpo, mas seus eixos ainda são orientados em relação às direções do laboratório. Logo, pode-se escrever o hamiltoniano  $\mathcal{H}_{lab}$  no referencial do laboratório como:

$$\mathcal{H}_{lab} = T_{el} + T_{nuc} + V, \quad (\text{A.1})$$

onde  $T_{el}$  é a energia cinética eletrônica:

$$T_{el} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2, \quad (\text{A.2})$$

o termo  $T_{nuc}$  é a energia cinética nuclear:

$$T_{nuc} = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2, \quad (\text{A.3})$$

e  $V$  são os termos de interação coulombiana elétron-núcleo, elétron-elétron e núcleo-núcleo, respectivamente:

$$V = - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (\text{A.4})$$

Devemos estudar as propriedades do hamiltoniano molecular livre das degeneres-

cências translacional e rotacional em um referencial onde o “esqueleto nuclear” está fixo. Dessa forma, é conveniente aplicar uma transformação de referencial do laboratório para o centro de massa molecular, pois podemos eliminar o termo de translacional global.

Dessa maneira, queremos separar as coordenadas do centro de massa  $\vec{R}$  e as coordenadas relativas internas independentes do centro de massa  $\vec{r}_i$ . Uma forma de escolher as variáveis internas é referir-se as coordenadas das partículas a um ponto que se move junto ao sistema, onde o cálculo pode ser visto com mais detalhes em [79]. Neste caso, usamos o centro de massa nuclear (CMN). Desta maneira podemos reescrever a equação (A.1) [80]:

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2\mu}\nabla_R^2 - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{2M}\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j + V(\vec{R}, \vec{r}_i), \quad (\text{A.5})$$

onde o primeiro termo:

$$T_{CMN} = -\frac{1}{2\mu}\nabla_R^2, \quad (\text{A.6})$$

é a energia cinética do centro de massa nuclear e os demais termos da equação (A.5):

$$H_{el} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{2M}\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j + V(\vec{R}, \vec{r}_i), \quad (\text{A.7})$$

é o hamiltoniano eletrônico no referencial CMN, onde o primeiro termo é a energia cinética dos elétrons, o segundo termo é a polarização de massa <sup>1</sup> [80] e o último termo representa as interações coulombianas que depende tanto das variáveis internas  $\vec{r}_i$  e das coordenadas do centro de massa  $\vec{R}$ .

Em posse do hamiltoniano molecular no novo referencial, pode-se expandir os autoestados  $|\Psi\rangle$  na base de funções eletrônicas e os coeficientes da expansão são as funções nucleares. Isso é feito com o intuito em desacoplar os movimentos eletrônicos e nucleares. Ou seja:

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}_i) = \sum_{k=1}^N \chi_k(\vec{R})\Phi_k(\vec{R}, \vec{r}_i) \equiv \sum_{k=1}^N \chi_k\Phi_k, \quad (\text{A.8})$$

onde  $\vec{R}$  representa a dependência paramétrica da coordenada vibracional e os coeficientes  $\chi_k$  são as funções nucleares. Substituindo as expressões (A.5) e (A.8) na equação de Schrödinger independente do tempo, temos:

$$\left[ -\frac{1}{2\mu}\nabla_R^2 - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{2M}\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j + V(\vec{R}, \vec{r}_i) \right] \sum_{k=1}^N \chi_k\Phi_k = \mathcal{E}_{TOT} \sum_{k=1}^N \chi_k\Phi_k. \quad (\text{A.9})$$

---

<sup>1</sup>Também conhecido como termo de Hughes-Eckart.

Seja a propriedade do laplaciano:

$$\nabla_R^2(\chi_k \Phi_k) = (\nabla_R^2 \chi_k) \Phi_k + \chi_k \nabla_R^2 \Phi_k + 2\vec{\nabla}_R \chi_k \cdot \vec{\nabla}_R \Phi_k. \quad (\text{A.10})$$

Trocando os índices  $k$  por  $l$ . Dessa forma, a equação (A.9) torna-se:

$$\begin{aligned} & \sum_{l=1}^N \left[ -\frac{1}{2\mu} \left( (\nabla_R^2 \chi_l) \Phi_l + \chi_l \nabla_R^2 \Phi_l + 2\vec{\nabla}_R \chi_l \cdot \vec{\nabla}_R \Phi_l \right) - \chi_l \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 \Phi_l \right. \\ & \left. - \chi_l \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{2M} \vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j \Phi_k + V(\vec{R}, \vec{r}_i) \chi_l \Phi_l \right] = \mathcal{E}_{TOT} \sum_{l=1}^N \chi_l \Psi_l. \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

Projetando sobre  $k$ -ésimo estado eletrônico e integrando sobre as coordenadas eletrônicas.

$$\begin{aligned} & \sum_{l=1}^N \left[ -\frac{1}{2\mu} \left( \int dr_i \Phi_k^* \Phi_l (\nabla_R^2 \chi_l) + \chi_l \int dr_i \Phi_k^* \nabla_R^2 \Phi_l + 2\vec{\nabla}_R \cdot \int dr_i \Phi_k^* \vec{\nabla}_R \Phi_l \chi_l \right) \right. \\ & \left. - \chi_l \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \int dr_i \Phi_k^* \nabla_i^2 \Phi_l - \chi_l \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{2M} \int dr_i \Phi_k^* \vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j \Phi_l \right. \\ & \left. + \int dr_i \Phi_k^* V(\vec{R}, \vec{r}_i) \Phi_l \chi_l \right] = \mathcal{E}_{TOT} \sum_{l=1}^N \chi_l \int dr_i \Phi_k^* \Phi_l. \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

Pela relação de completeza, considera-se a base como ortonormal  $\langle \Phi_k | \Phi_l \rangle = \delta_{kl}$  e usando a notação  $\langle \Phi_k | A | \Phi_l \rangle = A_{kl}$ , temos:

$$\begin{aligned} & \sum_{l=1}^N \left[ -\frac{1}{2\mu} \left( \nabla_R^2 \chi_l \delta_{kl} + \chi_l (\nabla_R^2)_{kl} + 2\vec{\nabla}_R \cdot (\vec{\nabla}_R)_{kl} \chi_l \right) - \chi_l \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} (\nabla_i^2)_{kl} \right. \\ & \left. - \chi_l \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{2M} (\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j)_{kl} + \chi_l (V)_{kl} \right] = \mathcal{E}_{TOT} \sum_{l=1}^N \delta_{kl} \chi_l. \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

Após algumas manipulações algébricas, a equação (A.13) resulta em:

$$\left[ -\frac{1}{2\mu} \nabla_R^2 + (\mathcal{H})_{kk} - \frac{1}{\mu} (\vec{\nabla}_R)_{kk} \cdot \vec{\nabla}_R - \mathcal{E}_{TOT} \right] \chi_k = \sum_{l \neq k} \left[ -(\mathcal{H})_{kl} + \frac{1}{\mu} (\vec{\nabla}_R)_{kl} \cdot \vec{\nabla}_R \right] \chi_l, \quad (\text{A.14})$$

onde:

$$(\mathcal{H})_{kl} = -\frac{1}{2}(\vec{\nabla}_R^2)_{kl} - \frac{1}{2} \left( \sum_{i=1}^N \vec{\nabla}_i^2 \right)_{kl} - \frac{1}{2M} \left( \sum_{i,j=1}^N \vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j \right)_{kl} + (V)_{kl}, \quad (\text{A.15})$$

é o elemento de matriz da hamiltoniano molecular no referencial CMN. A expressão (A.14) forma um conjunto de equações acopladas. A solução exata forneceria as funções nucleares  $\chi_k$  e, conseqüentemente, as autofunções e as energias totais da molécula.

As funções eletrônicas são autofunções de  $H_{el}$  e, conseqüentemente, dependem da escolha particular deste hamiltoniano. A fim de obter uma solução do problema tomaremos outras aproximações, pois é inviável tratar de um sistema de equações acopladas, como a aproximação adiabática.

## A Aproximação Adiabática

Aproximação adiabática ou aproximação de um estado, ela assume o desacoplamento total dos estados eletrônicos, tal que a equação (A.8) tenha apenas um único termo [40,41]:

$$\Psi \equiv \Psi_{ad} = \chi_k \Phi_k. \quad (\text{A.16})$$

Portanto, a equação (A.14) reduz-se a apenas:

$$\left[ -\frac{1}{2\mu} \vec{\nabla}_R^2 + (\mathcal{H})_{kk} - \frac{1}{\mu} (\vec{\nabla}_R)_{kk} \cdot \vec{\nabla}_R - \mathcal{E}_{TOT} \right] \chi_k = 0. \quad (\text{A.17})$$

A equação (A.17) representa a equação de Schrödinger independente do tempo para uma partícula de massa  $\mu$  movendo-se em um potencial definido como:

$$U_k(R) = (\mathcal{H})_{kk} - \frac{1}{\mu} (\vec{\nabla}_R)_{kk} \cdot \vec{\nabla}_R. \quad (\text{A.18})$$

Portanto, as  $U_k(R)$  são as “Superfícies de Energia Potencial” para o movimento dos núcleos. O segundo termo da equação acima é denominado “acoplamento diagonal dos momentos nucleares”. Devido a presença da massa reduzida dos núcleos  $\mu$  no denominador, esse fator representa uma pequena contribuição as superfícies de energia potencial. Assumindo que as funções eletrônicas são normalizadas, ou seja:

$$\int dr_i \Phi_k^* \Phi_k = 1, \quad (\text{A.19})$$

atuando o operador gradiente, temos:

$$\vec{\nabla} \left( \int dr_i \Phi_k^* \Phi_k \right) = 0. \quad (\text{A.20})$$

E considere que as funções eletrônicas sejam reais:

$$(\vec{\nabla}_R)_{kk} = \int dr_i \Phi_k^* \vec{\nabla}_R \Phi_k = 0, \quad (\text{A.21})$$

este termo anula o segundo termo da equação (A.18). Mesmo que as  $\Phi_k$  sejam complexas é possível redefini-las (multiplicados por uma fase) de modo que a equação (A.21) continue a ser válida [81]. Portanto, consideraremos que o termo de acoplamento diagonal é nulo. Assim, a superfície de energia potencial será dada por:

$$U_k(R) = (\mathcal{H})_{kk}. \quad (\text{A.22})$$

A forma do hamiltoniano eletrônico  $H_{el}$  determina o conjunto base  $\{\Phi_k\}$ , logo temos uma “representação”. Cada representação tem um conjunto particular de superfícies de energias potenciais  $\{U_k\}$  com o respectivo conjunto de estados eletrônicos.

## A Aproximação de Núcleos Fixos

O hamiltoniano eletrônico na representação de Born-Oppenheimer tem como principal característica a massa nuclear como infinita. Assim, a equação (A.17) toma a seguinte forma:

$$H_{el} = H_{BO} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + V. \quad (\text{A.23})$$

A equação de Schrödinger independente do tempo:

$$H_{BO}(\Phi)_k = (E_{BO})_k(\Phi)_k. \quad (\text{A.24})$$

Substituindo a e equação (A.15) nas equações acopladas (A.14), temos:

$$\left[ -\frac{1}{2\mu_{AB}} \nabla_R^2 + (E)_k + \left( -\frac{1}{2\mu_{AB}} \nabla_R^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{M} \vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j \right)_{kk} - \mathcal{E}_{TOT} \right] \chi_k = \sum_{l \neq k} \left[ \left( -\frac{1}{2\mu_{AB}} \nabla_R^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{M} \vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j \right)_{kl} + \frac{1}{\mu} (\vec{\nabla}_R)_{lk} \cdot \vec{\nabla}_R \right] \chi_l, \quad (\text{A.25})$$

dentro da aproximação adiabática os termos fora da diagonal principal são desprezados, ou seja, o desacoplamento total entre os estados eletrônicos. Logo, a equação nuclear tem a forma:

$$\left[ -\frac{1}{2\mu_{AB}} \nabla_R^2 + (E)_k + \left( -\frac{1}{2\mu_{AB}} \nabla_R^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{M} \vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j \right)_{kk} - \mathcal{E}_{TOT} \right] \chi_k = 0. \quad (\text{A.26})$$

A Aproximação Born-Oppenheimer consiste em desprezar todos os termos envolvendo massas ou operadores nucleares, ou seja, considera-se a massa nuclear infinita. Assim, a equação (A.26) resulta em:

$$\left[ -\frac{1}{2\mu_{AB}}\nabla_R^2 + (E)_k - \mathcal{E}_{TOT} \right] \chi_k = 0, \quad (\text{A.27})$$

onde:

$$U_k = (E)_k - \mathcal{E}_{TOT}, \quad (\text{A.28})$$

são as superfícies de energia potencial geradas pelas energias eletrônicas. Assim, na aproximação de Born-Oppenheimer, essas superfícies e as funções de onda eletrônicas não contêm informação sobre a massa nuclear.

Seja a equação (A.26), pode-se fazer a correção da superfícies de energia potencial denominada correção de Born-Oppenheimer diagonal ou, apenas, correção adiabática:

$$U_{CA}(\vec{R}) = \left( -\frac{1}{2\mu_{AB}}\nabla_R^2 - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2M} \nabla_i^2 - \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{2M} \vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j \right)_{kk}, \quad (\text{A.29})$$

esse cálculo é feito de maneira perturbativa e envolve cálculo de elementos de matriz de operadores nucleares, o que é caro computacionalmente.