



Estudo dos efeitos dos conjuntos de base na descrição do espalhamento elétron-molécula

Natielle Azzolini¹ Luciana Indrusiak Weiss²

22 junho 2017

Resumo – As bases atômicas são essenciais para a descrição do alvo e a construção dos potenciais de interação em estudos de espalhamento e, por consequência, influem na precisão dos resultados. Entretanto, são raros os trabalhos que abordam os efeitos que diferentes conjuntos de base geram nos resultados intermediários e finais dos cálculos de espalhamento. O objetivo deste trabalho consiste, justamente, em estudar tais efeitos para o espalhamento de elétrons pelas moléculas de H₂ e N₂. Para tal, as seções de choque diferenciais foram calculadas pelo método MCF, em diferentes energias de impacto, utilizando duas aproximações para o potencial de interação: SE-PAb e SE-PCoPol, a partir de conjuntos de base distintos. Os resultados obtidos apresentam razoável concordância com o comportamento esperado e com os dados experimentais. Diferenças significativas entre os potenciais de absorção e as seções de choque calculados a partir de diferentes bases são observadas no espalhamento e-N₂. Além disso, o aprofundamento dos potenciais de absorção e de polarização, devido à presença de funções difusas e de polarização, respectivamente, é observado para ambas as moléculas. No entanto, um estudo mais detalhado e sistemático é ainda necessário para se alcançar uma resposta confiável a esse problema.

Palavras-chave: Bases atômicas. Método das Frações Continuadas. Potenciais modelo. Seção de choque diferencial.

1. INTRODUÇÃO

Em cálculos de espalhamento elétron-molécula, um dos primeiros passos consiste na escolha do conjunto de base usado para descrever o alvo. Um conjunto de base é composto por funções que expressam orbitais atômicos que, ao serem combinadas, geram orbitais moleculares. Estes são fundamentais para a construção dos potenciais que descrevem a interação elétron-molécula. Contudo, na literatura, são raros os

trabalhos que investigam os efeitos das bases atômicas sobre os resultados dos cálculos de espalhamento. Com base nisso, esta pesquisa tem por objetivo estudar os efeitos dos conjuntos de base sobre os potenciais modelo e as seções de choque diferencial elásticas dos cálculos de espalhamento de elétrons pelas moléculas de H₂ e N₂.

Embora se trate, essencialmente, de pesquisa básica, estudos de espalhamento de elétrons por moléculas estão presentes em diversas áreas da ciência pura e

¹ natielleazzolini@hotmail.com, Universidade Tecnológica Federal do Paraná-UTFPR, Câmpus Pato Branco, Pato Branco, Paraná, Brasil.

² luciana@utfpr.edu.br, Universidade Tecnológica Federal do Paraná-UTFPR, Câmpus Pato Branco, Pato Branco, Paraná, Brasil.



aplicada. Eles fornecem as seções de choque que são essenciais para a modelagem e otimização dos plasmas de processamento, utilizados na manufatura de dispositivos microeletrônicos e em tratamentos de resíduos industriais (FRIDMAN, 2008; GOMEZ et al., 2009). São também importantes para a compreensão da formação de moléculas orgânicas pré-bióticas no espaço interestelar (VINODKUMAR et al., 2008) e de fenômenos atmosféricos, como as variações diurnas e sazonais das camadas ionosféricas provocadas pelos processos de recombinação dissociativa de elétrons com íons moleculares (BATES et al., 1939).

Ademais, estudos de espalhamento de elétrons por biomoléculas, auxiliam a compreensão dos mecanismos pelos quais elétrons de baixa energia, resultantes da incidência de radiações em tecidos biológicos, promovem quebras nas fitas de DNA que, eventualmente, ocasionam efeitos genotóxicos, mutagênicos e morte celular (BOUDAÏFFA et al., 2000). A partir disso, o aprimoramento dos tratamentos radioterápicos e o desenvolvimento de radiosensibilizadores que favoreçam a morte de células cancerígenas é possível (SANCHE, 2009).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Dois conjuntos de base foram escolhidos para a molécula de H_2 , denominados Base1 e Base2, ambos extraídos de Dunning (1971), onde o primeiro foi acrescido com funções difusas e de polarização e, o segundo, apenas com uma função difusa, cujo expoente é $\alpha = 0,3170$. À Base1 foram adicionadas funções difusas do tipo s (com $\alpha = 0,47300$ e $\alpha = 0,01571$) e tipo p ($\alpha = 0,06970$ e $\alpha = 0,02331$) e funções de polarização do tipo p ($\alpha = 1,12330$ e $\alpha = 0,27110$) e do tipo d ($\alpha = 0,53710$). A distância internuclear considerada foi de $1,38404 a_0$.

Para a molécula de N_2 , foram selecionadas três bases atômicas: Base1, dada por Dunning (1971) e acrescida com funções difusas tipo s (com $\alpha = 0,07571$, $\alpha = 0,2930$ e $\alpha = 0,00971$), e tipo p ($\alpha = 0,04410$, $\alpha = 0,01130$ e $\alpha = 0,00571$) e funções de polarização ($\alpha = 1,34300$, $\alpha = 0,53370$ e $\alpha =$

$0,12130$); Base2, que corresponde à base 6-31++G de Hehre, Ditchfield e Pople (1972); e Base3, que corresponde à base STO-3G de Hehre, Stewart e Pople (1969). A distância internuclear adotada para a molécula N_2 foi $2,068 a_0$ (PINHO, 2012).

Os cálculos de estrutura eletrônica das moléculas-alvo foram realizados pelo *software* livre GAMESS (SCHMIDT et al., 1993), utilizando o método *ab initio* de Hartree-Fock Restrito (RHF). Tais cálculos fornecem, além das propriedades da molécula, as funções de onda dos orbitais moleculares que são essenciais para a construção dos potenciais de interação. Dentre as muitas formas de expressar esse potencial, optou-se pelo potencial óptico, que combina os potenciais estático e de troca (SE – *static-exchange*), obtidos por métodos *ab initio* (SOBRINHO, 2004), e os potenciais modelo de correlação-polarização (PCoPol) (PADIAL; NORCROSS, 1984) e de absorção (PAb) (JAIN; BALUJA, 1992).

As seções de choque diferenciais elásticas foram calculadas pelo Método das Frações Continuadas (MCF) na versão MCF3D de Ribeiro (1999), em linguagem Fortran.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como hipóteses iniciais, assumiu-se que uma melhor descrição da superfície da molécula, através do uso de funções difusas, poderia aprimorar a descrição dos fenômenos de absorção, nas colisões elétron-molécula, uma vez que estes ocorrem predominantemente na superfície (JAIN; BALUJA, 1992). Logo, a presença de funções difusas deveria provocar alguma mudança no potencial de absorção. Considerou-se ainda que as funções de polarização poderiam produzir diferenças no PCoPol, já que este descreve a deformação da molécula devido à aproximação do elétron incidente. Por isso, admitiu-se que diferenças nos potenciais poderiam produzir também um efeito nas seções de choque do espalhamento elétron-molécula. Xie, Fink e Kohl (1984), encontraram diferenças significativas, ao compararem bases atômicas, em cálculos de energia e



de seção de choque para a molécula C₂H₄.

3.1 Efeitos dos Conjuntos de Base sobre os Potenciais Modelo

As figuras 1 e 2, comparam os resultados obtidos a partir das diferentes bases para o potencial de absorção (PAb) para as moléculas H₂ e N₂, respectivamente. Uma vez que o PAb é expandido em ondas parciais, utilizou-se apenas o primeiro componente ($l = 0$) para representá-lo. Através dessas figuras, percebe-se que o comportamento geral do PAb é o mesmo para todas as bases e, para ambas as moléculas, o potencial torna-se mais profundo e desloca-se para o centro da molécula, com o aumento da energia de incidência.

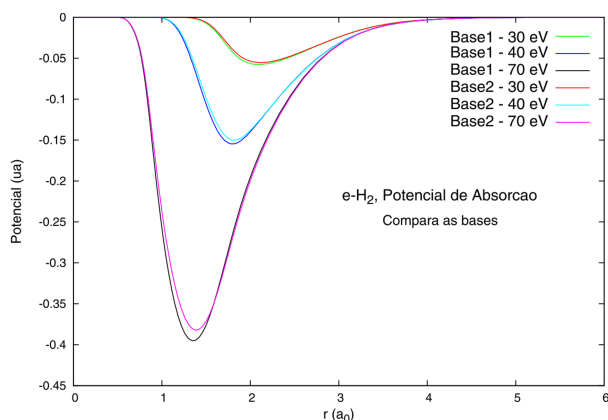


Figura 1 – Potencial de Absorção da interação e-H₂, para energias de incidência de 30, 40 e 70 eV.

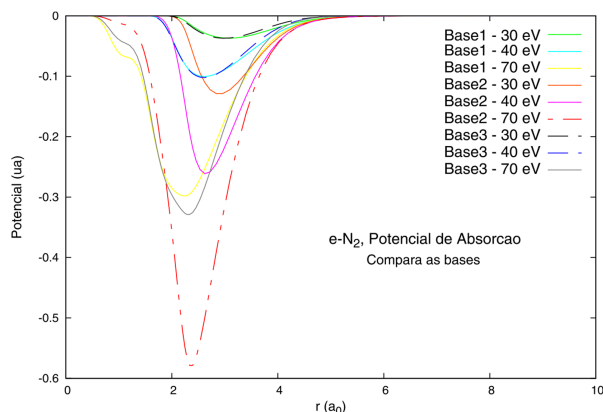


Figura 2 – Potencial de Absorção da interação e-N₂, para energias de incidência de 30, 40 e 70 eV.

No espalhamento e-H₂, os potenciais de absorção associados à Base1 são mais intensos em relação à

Base2. Por outro lado, no espalhamento e-N₂, potenciais muito mais intensos e significativamente diferentes dos demais são gerados pela Base2, que possui uma função difusa. Embora a Base1 também apresente funções difusas e seja mais completa, seu comportamento assemelha-se ao obtido pela Base3, que é a base mais simples.

O potencial de correlação-polarização descreve as distorções na densidade de carga da molécula, provocadas pela interação dos elétrons incidentes com os elétrons do alvo. O potencial de correlação é responsável por descrever essa distorção quando o elétron incidente está próximo do alvo (potencial de curto alcance). Já o potencial de polarização, expressa as distorções ocorridas quando o elétron incidente se encontra afastado do alvo (potencial de longo alcance). (PADIAL; NORCROSS, 1984).

As figuras 3 e 4 comparam os potenciais de correlação-polarização obtidos por diferentes conjuntos de base para as moléculas H₂ e N₂, respectivamente. Nelas, nota-se que o PCoPol possui o mesmo comportamento geral para as bases e moléculas estudadas.

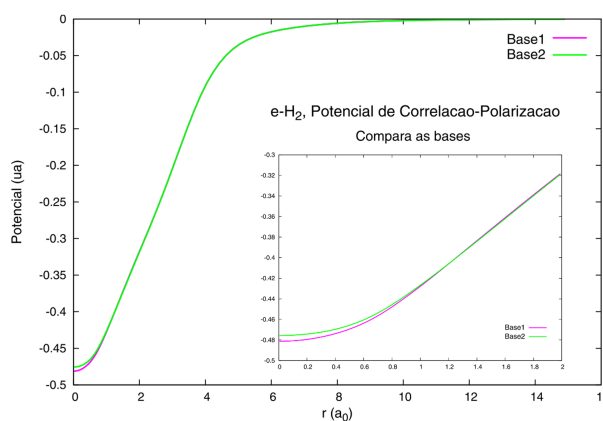


Figura 3 – Potencial de Correlação-polarização para a interação e-H₂.

As principais diferenças entre as bases, embora pouco acentuadas, são observadas na região de 0 a 2 a₀. Para ambas as moléculas, a Base1, que possui funções de polarização, gerou potenciais mais intensos, ou mais profundos, que as demais bases. No caso do espalhamento e-N₂, a Base2 produziu o potencial de menor intensidade.

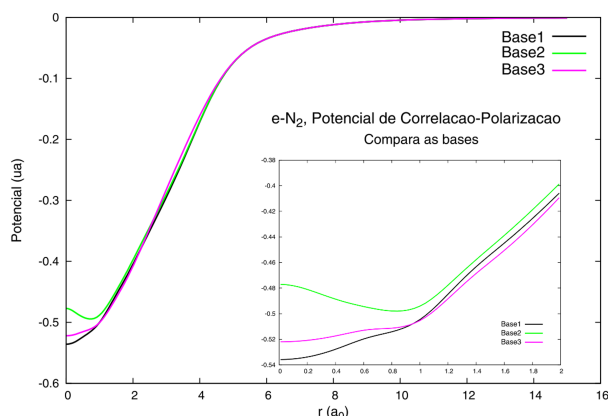


Figura 4 – Potencial de Correlação-polarização para a interação e-N₂.

3.2 Efeitos dos Conjuntos de Base sobre as Seções de Choque Diferenciais

As seções de choque diferenciais foram obtidas a partir do potencial óptico, que combina os potenciais de correlação-polarização e de absorção, além do potencial estático e de troca que é a abordagem mínima empregada em cálculos de espalhamento por potencial. Uma vez que diferenças relevantes foram encontradas para os potenciais PAb e PCoPol da interação e-N₂, espera-se que essas diferenças influenciem as curvas de seção de choque.

As figuras 5 e 6 comparam as seções de choque diferenciais obtidas a partir dos conjuntos de base e de dados experimentais, para a energia de incidência do elétron de 40 eV, para as moléculas de H₂ e N₂, respectivamente.

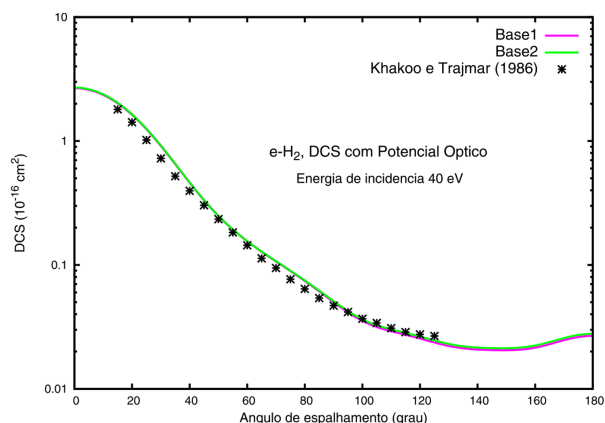


Figura 5 – Seções de choque diferenciais do espalhamento e-H₂.

Para o espalhamento e-H₂, nota-se que não há

diferenças entre as curvas de DCS associadas às bases Base1 e Base2, uma vez que estas se sobrepõem em, praticamente, toda sua extensão. Além disso, as seções de choque diferenciais calculadas pelo Método das Frações Continuadas concordam fortemente com os dados experimentais obtidos por Khakoo e Trajmar (1986).

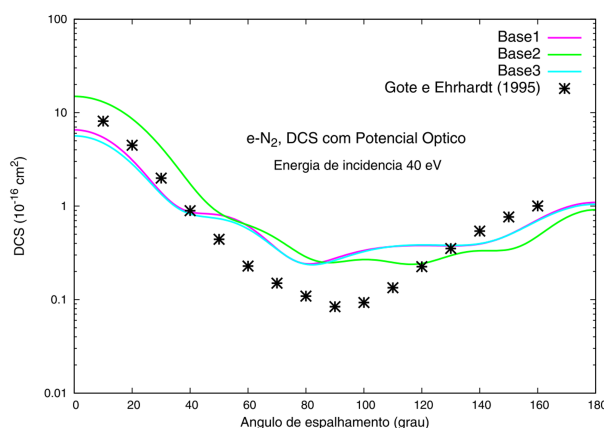


Figura 6 – Seções de choque diferenciais do espalhamento e-N₂.

Já para o espalhamento e-N₂, observa-se que a curva de DCS associada à Base2 é expressivamente distinta das demais. Diferenças sutis podem ser observadas entre as curvas de DCS associadas às outras duas bases. Embora as seções de choque diferenciais calculadas não concordem tão bem com os dados experimentais obtidos por Gote e Ehrhardt (1995), o comportamento geral é semelhante.

3.3 Efeito dos Potencias Modelo nas Seções de Choque Diferenciais

Afim de verificar a influência dos potenciais modelo sobre as seções de choque diferenciais, cálculos de espalhamento foram realizados a partir das seguintes combinações dos potenciais de interação: com PCoPol com PAb (ou seja, o potencial óptico); com PCoPol sem PAb; sem PCoPol com PAb; e sem PCoPol sem PAb (ou seja, apenas com o potencial SE), para as energias de incidência de 30, 40 e 70 eV. Os resultados obtidos para os espalhamentos e-H₂ e e-N₂, associados à Base1, são apresentados nas figuras 7 e 8, respectivamente.

No espalhamento e-H₂ (Figura 7), observa-se que a



intensidade das seções de choque diminui com o aumento da energia de incidência. No espalhamento e-N₂ (Figura 8), entretanto, até o ângulo de espalhamento de, aproximadamente, 40 graus o comportamento é oposto, ou seja, nessa região a intensidade da DCS aumenta com o aumento da energia de incidência.

ao passo que a energia de incidência aumenta. Por outro lado, as diferenças entre as curvas de DCS obtidas com PAb e sem PAb são mais sutis, mas tornam-se mais relevantes com o aumento da energia de incidência.

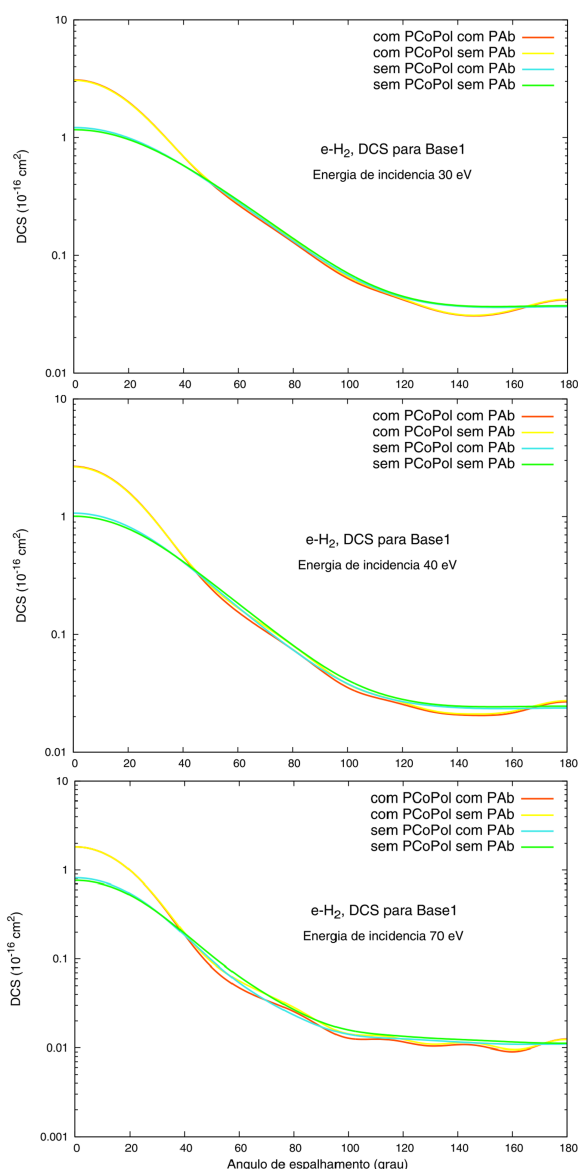


Figura 7 – Seções de choque diferenciais do espalhamento e-H₂, referentes à Base1, a partir de diferentes abordagens do potencial de interação, para energias de incidência de 30, 40 e 70 eV.

Para ambos os espalhamentos, observa-se que existem diferenças significativas entre as curvas de DCS obtidas com PCoPol e sem PCoPol, e estas diminuem

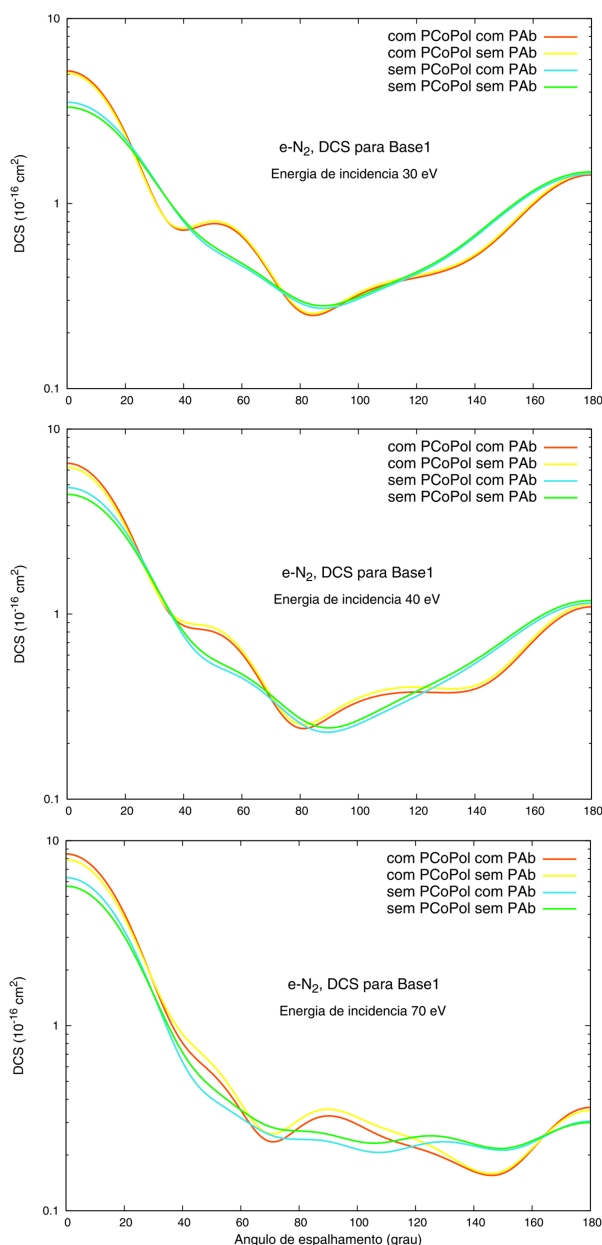


Figura 8 – Seções de choque diferenciais do espalhamento e-N₂, referentes à Base1, a partir de diferentes abordagens do potencial de interação, para energias de incidência de 30, 40 e 70 eV.

Nesse sentido, verifica-se que a presença do PCoPol em estudos de espalhamento por moléculas envolvendo energias de incidências baixas e



intermediárias é imprescindível para uma boa descrição das curvas de seção de choque. Em contrapartida, quando estudos de espalhamento por moléculas envolvem energias de incidência elevadas, a presença do potencial de absorção torna-se mais importante.

Esse comportamento era esperado, uma vez que o potencial de absorção leva em consideração os efeitos inelásticos (excitações vibracionais, rotacionais e eletrônicas) que ocorrem quando a energia de incidência supera o limiar de excitações (WEISS, 2013), descontando-os do cômputo final. Como resultado, a DSC obtida com PAb possui menor intensidade que aquela obtida sem PAb.

4. CONCLUSÕES

Os resultados mais expressivos obtidos neste trabalho foram o efeito da Base2 sobre os potenciais de absorção, para as três energias de incidência, e o da Base1 sobre o potencial de correlação-polarização, no espalhamento e-N₂. A Base2 é aumentada com funções difusas, e não apresenta funções de polarização, assim, ela corresponde à expectativa de que a melhor descrição da superfície pudesse causar diferenças no potencial de absorção. A Base1, que é a única base utilizada em e-H₂ e e-N₂, que apresenta funções de polarização, corresponde ao resultado esperado de uma melhor descrição do PCoPol. Além

disso, as diferenças expressivas nos potenciais de absorção gerados pela Base2, em e-N₂, parecem ser transmitidas às seções de choque diferenciais.

Ademais, a presença do PCoPol em estudos de espalhamento por potencial envolvendo energias de incidências baixas e intermediárias é imprescindível para uma boa descrição das curvas de seção de choque. Em contrapartida, quando estudos de espalhamento por potencial envolvem energias de incidência elevadas, a presença do potencial de absorção torna-se mais importante.

O Método das Frações Continuadas se mostrou eficiente na descrição do espalhamento e-H₂ e e-N₂, para as abordagens de potencial e energias de incidência empregadas, quando comparado aos resultados experimentais. Considera-se, entretanto, que o estudo não permite, ainda, conclusões definitivas. É necessária uma continuidade do estudo, no sentido de verificar possíveis deficiências no cálculo do potencial de absorção, que ainda não foi suficientemente testado, e estender o cálculo para outras energias e moléculas, a partir de conjuntos de base mais diversificados.

AGRADECIMENTOS

A UTFPR pelo apoio financeiro e ao Leandro Fabian pelo suporte computacional.

REFERÊNCIAS

BATES, D. R. et al. Dissociation, recombination and attachment processes in the upper atmosphere I: the rate of recombination. *Proc. R. Soc. Lond. A*, v. 170, n. 942, p. 322–340, 1939.

BOUDAÏFFA, Badia et al. Resonant formation of DNA strand breaks by low-energy (3 to 20 eV) electrons. *Science*, v. 287, p. 1658–1660, 2000.

DUNNING Jr, Thom H. Gaussian basis functions for use in molecular calculations. III. Contraction of (10s6p) atomic basis sets for the first-row atoms. *J. Chem. Phys.*, v. 55, p. 716–723, 1971.

FRIDMAN, Alexander. *Plasma Chemistry*, Cambridge University Press, New York, 2008.

GOMEZ, E. et al. Thermal plasma technology for the treatment of wastes: a critical review. *J. Hazard. Mater.*, v. 161, p. 614–626, 2009.

GOTE, M.; EHRHARDT, H. Rotational excitation of diatomic molecules at intermediate energies: absolute differential state-to-state transition cross sections for electron scattering from N₂, Cl₂, CO and HCl. *J. Phys. B*, v. 28, p. 3957, 1995.

HEHRE, Warren J.; DITCHFIELD, Robert; POPLE, John A. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further extensions of Gaussian-Type Basis Sets for use in molecular orbital studies of organic molecules. *J. Chem. Phys.* v. 56, p. 2257, 1972.

HEHRE, Warren J.; STEWART, Robert F; POPLE, John A. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. I. Use of Gaussian



expansions of Slater-Type Atomic Orbitals. **J. Chem. Phys.** v. 51, p. 2657, 1969.

JAIN, Ashok. Theoretical study of the total (elastic + inelastic) cross sections for electron-H₂O(NH₃) scattering at 10-3000 eV. **J. Phys. B**, v. 21, p. 905–924, 1988.

JAIN, Ashok; BALUJA, Kasturi L. Total (elastic plus inelastic) cross sections for electron scattering from diatomic and polyatomic molecules at 10-5000 eV: H₂, Li₂, HF, CH₄, N₂, CO, C₂H₂, HCN, O₂, HCl, H₂S, PH₃, SiH₄ and CO₂. **Phys. Rev. A**, v. 45, p. 202–218, 1992.

KHAKOO, M. A.; TRAJMAR, Sandor. Elastic electron scattering cross sections for molecular hydrogen. **Phys. Rev. A**, v. 34, p. 146, 1986.

PADIAL, N. T.; NORCROSS, D. W. Parameter-free model of the correlation-polarization potential for electron-molecule collisions. **Phys. Rev. A**, v. 29, p. 1742–1748, 1984.

RIBEIRO, Evandro Marcos Saidel. **Aplicação do método de frações continuadas ao espalhamento de elétrons**. Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1999.

SANCHE, Léon. Role of secondary low energy electrons in radiobiology and chemoradiation therapy of cancer. **Chem. Phys. Lett.**, v. 474, p. 1–6, 2009.

SCHMIDT, Michael W. et al. General atomic and molecular electronic structure system. **J. Comp. Chem.**, v. 14, p. 1347–1363, 1993.

SOBRINHO, Antônio Moreira de Cerqueira. **Estudo do efeito da correlação do alvo no espalhamento de elétrons por moléculas pequenas na faixa de energias baixa e intermediárias**. Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

VINODKUMAR, Minaxi et al. Computation of total electron scattering cross sections for molecules of astrophysical relevance. **J. Phys.**, v. 115, p. 1–12, 2008.

XIE, Shang de; FINK, Mathias; KOHL, D. A. Basis set dependence of ab initio SCF elastic, Born, electron scattering cross sections for C₂H₄. **J. Chem. Phys.**, v. 81, n. 4, p. 1940–1942, 1984.

WEISS, Luciana Indrusiak. **Estudo dos efeitos de absorção no espalhamento de elétrons por moléculas pelo método de frações continuadas**. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.



Study of the effects of base sets in description scattering electron-molecule

Natielle Azzolini³ Luciana Indrusiak Weiss⁴

22 junho 2017

Abstract – Atomic basis are fundamental for the description of the targets and interaction potentials, consequently affecting the final results, in scattering studies. Nonetheless, discussions about this theme are scarce, in the literature. In this work, we study these effects, for e-H₂ and e-N₂ scattering. We calculate the differential cross sections through the Method of Continued Fractions, for different impact energies, in the SE-PAb and SE-PCoPol approaches, using different basis sets. Our results present reasonable agreement with experimental data. Significant differences between the absorption potentials and DCS obtained from different basis sets are observed for e-N₂ scattering. Deepest absorption and polarization potentials are obtained, respectively when diffuse and polarization functions are added, for both molecules. Anyway, a more detailed and systematic study is necessary to obtain a better answer to this problem.

Keywords: Atomic basis. Method of Continued Fractions. Model potential. Differential cross section.

Correspondência:

Natielle Azzolini

Via do Conhecimento, Km 1 CEP 85503-390, Pato Branco, Paraná, Brasil.

Recebido: 25/10/2016

Aprovado: 22/06/2017

Como citar: AZZOLINI, Natielle; WEISS, Luciana Indrusiak. Estudo dos efeitos dos conjuntos de base na descrição do espalhamento elétron-molécula. **Syn. scy. UTFPR**, Pato Branco, v. 12, n. 1, p. 118–125. 2017. ISSN 2316-4689 (Eletrônico). Disponível em: <<https://periodicos.utfpr.edu.br/synscy>>. Acesso em: DD mmm. AAAA.

DOI: "registro apenas quando a revista for depositada no portal do PERI"



Direito autoral: Este artigo está licenciado sob os termos da Licença **Creative Commons** Atribuição 4.0 Internacional.

³ natielleazzolini@hotmail.com, Universidade Tecnológica Federal do Paraná-UTFPR, Câmpus Pato Branco, Pato Branco, Paraná, Brasil.

⁴ luciana@utfpr.edu.br, Universidade Tecnológica Federal do Paraná-UTFPR, Câmpus Pato Branco, Pato Branco, Paraná, Brasil.