

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA – UFSC
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS – CFM
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**CÁLCULO DAS SEÇÕES DE CHOQUE PARA O
ESPALHAMENTO INELÁSTICO DE ELÉTRONS
POR MOLÉCULAS DE CO₂, CS₂ E OCS.**

Adriane Schneider Falck Pinho

Prof. Dr. Sérgio Eduardo Michelin
(Orientador)

Dissertação apresentada a Pós-Graduação
em Física da Universidade Federal de
Santa Catarina, como parte dos requisitos
para obtenção do título de Mestre em
Física.

Florianópolis
Outubro de 2003

SUMÁRIO

Introdução.....	IX
-----------------	----

Capítulo 1 – Teoria Geral do Espalhamento.

1.1 - Descrição do Espalhamento.....	01
1.2 - Seção de Choque.....	03
1.3 - Potencial de Espalhamento.....	04
1.4 - Equação de Lippmann-Schwinger.....	06
1.5 - Aproximação de Born.....	09

Capítulo 2 - Aproximações utilizadas para descrição do alvo.

2.1 - Aproximação de Born-Oppenheimer.....	12
2.2 - Método LCAO-MO-SCF.....	14
2.3 - Método de Hartree-Fock para moléculas.....	14
2.4 - Funções de Bases.....	18
2.5 - As moléculas de CO ₂ , CS ₂ e OCS.....	18

Capítulo 3 – Métodos Utilizados para o espalhamento inelástico.

3.1 - Método Variacional Interativo de Schwinger (SVIM).....	22
3.2 - Método da Onda Distorcida.....	27

Capítulo 4 – Resultados e Conclusões.

4.1 - Montagem do Pacote Computacional.....	37
4.2 - Resultados para as Seções de Choque.....	42
4.3 - Razões entre as Seções de Choque integrais para os estados ^{1,3} Π.....	70
4.4 - Conclusão e Perspectivas.....	90

Referências Bibliográficas.....	92
---------------------------------	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

MOD – MÉTODO DE ONDA DISTORCIDA

SVIM – MÉTODO VARIACIONAL ITERATIVO DE SCHWINGER

DCS – SEÇÃO DE CHOQUE DIFERENCIAL

ICS – SEÇÃO DE CHOQUE INTEGRAL

RD – RAZÃO DIFERENCIAL

RI – RAZÃO INTEGRAL

PAB – PRIMEIRA APROXIMAÇÃO DE BORN

GOS – FORÇA DE OSCILADOR GENERALIZADO

SMC – MÉTODO DE SCHWINGER MULTICANAL

SCF – CAMPO AUTO CONSISTENTE

LCAO-MOs – COMBINAÇÃO LINEAR DE ORBITAIS ATÔMICOS PARA FORMAR ORBITAIS MOLECULARES

LCAO – COMBINAÇÃO LINEAR DE ORBITAIS ATÔMICOS

MO – ORBITAIS MOLECULARES

IVO – ORBITAIS VIRTUAIS MELHORADOS

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho,

Aos meus Pais: Irene e Zilmar Falck.

“Pelo Amor e Força que me deram durante todos os meus anos de estudo, pois nunca me deixaram faltar nada”.

Aos meus Irmãos: Vanessa, Aline e Tiago.

“Pelo Amor e Incentivo que me deram em todos os momentos da minha trajetória estudantil”.

Ao meu Marido: Fabrício Pinho.

“Pelo Amor e Paciência que me conduziu durante todo o meu curso de mestrado”.

AGRADECIMENTOS

Agradeço,

Ao meu orientador Prof. Dr. Sérgio Eduardo Michelin, pela paciência, o carinho e amizade.

Ao Prof. Dr. Lee Mu-Tao, por sua valiosa colaboração nas correções e na ordem final do trabalho.

Ao Prof. Dr. Teodósio Kroin, por suas sugestões e paciência.

Aos meus amigos e colegas Oséias Pessoa, Humberto Oliveira, Marcos Scopel e Elisangela que me incentivaram e me ajudaram nos momentos mais difíceis.

Ao meu amigo e professor de Inglês Alexandre Magno que sempre arrumou um tempinho para ajudar a mim e ao meu grupo com o seu conhecimento.

A todos os meus professores que contribuíram para que hoje eu estivesse aqui.

Ao Coordenador Prof. Dr. Sidney e as funcionárias Sônia e Telma do curso de pós-graduação em física.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

Enfim, a todas as pessoas que me auxiliaram, aconselharam, discutiram e modificaram a minha maneira de ver, pensar e sentir o mundo.

RESUMO

Neste trabalho, aplicamos o método da onda distorcida (MOD) combinado com o método variacional iterativo de Schwinger (SVIM) para calcular as seções de choque diferenciais DCS's e as seções de choque integrais ICS's para excitações eletrônicas a partir de camadas internas K dos átomos de carbono (1s) para as moléculas de CO₂, OCS e CS₂ na faixa de energia de 300 a 800eV. Foram calculadas as DCS's e ICS's pertencentes às respectivas moléculas. Em seguida calculamos as razões, RI (1:3), entre as ICS's e as razões, RD (1:3), entre as DCS's que conduzem aos estados finais singlete e tripleto respectivamente.

Foram observados alguns pontos de máximo, ressonâncias, nas curvas para as ICS's em todas as moléculas. Porém nas RI (1:3), somente para a molécula de CO₂ foram observados dois picos pronunciados próximo ao limiar de excitação. Este comportamento é discutido no presente trabalho, onde sugerimos qual o motivo destas ressonâncias aparecerem ou não nas RI (1:3).

Os dados obtidos estão em bom acordo com os poucos dados experimentais encontrados na literatura.

ABSTRACT

In this work we apply the distorted wave method (MOD) together with Schwinger's variational iterative method in order to evaluate the differential (DCS) and integral (ICS) cross sections for the CO₂, OCS and CS₂ molecules within the energy range 300~800eV. We have calculated the DCS and ICS for electronic excitations from inner shells of carbon (1s) in the molecules. We then evaluate the ratios RI(1:3) between the ICS's and the ratios RD(1:3) between the DCS's that lead to the final singlet and triplet states, respectively.

We have observed some resonances peaks on the ICS's curves, for all molecules here studied. However, the sharp RI(1:3) peaks near the threshold were only observed for the CO₂ molecules. This behaviour is discussed in this work, where we suggest the reason why these resonances come about in the RI(1:3).

The data we have obtained are in very good agreement with the few ones we find in the literature.

INTRODUÇÃO

Processos de impacto eletrônico em átomos e moléculas têm um papel fundamental numa grande variedade de fenômenos físicos e químicos. Em particular, as seções de choque obtidas das colisões elétron-átomo ou elétron-molécula na fase gasosa encontram uma gama enorme de aplicações em estudos atuais como: Astrofísica (Czysak e col. 1969), Física e Química da Atmosfera (Biondi 1979), Física dos Lasers (Corney 1977) e Física dos Plasmas (Manos DM e Flamm DL, 1989). Para as aplicações aqui referidas, são necessários conhecimentos quantitativos sobre a eficiência de cada processo que ocorre durante a interação elétron-molécula, bem como conhecimento dos vários canais de decaimento da molécula excitada.

A ocorrência de ressonância de forma, que é um fenômeno físico importante associada ao formato do potencial resultante da interação entre o elétron e o alvo, é observada em colisões de elétrons de baixas energias, processos de fotoabsorção e fotoionização envolvendo moléculas isoladas ou adsorbidas nas superfícies. Tipicamente, esses fenômenos podem ser caracterizados por um aumento pronunciado nas seções de choque na região de energias onde acontecem as ressonâncias. Nos últimos 20 anos, capacidades quase milagrosas foram atribuídas às ressonâncias de forma (Piancastelli 1999), em particular a aplicação deste fenômeno na determinação dos comprimentos das ligações de moléculas adsorbidas sobre as superfícies (Natoli 1983 e Stöhr e col. 1983). Fisicamente falando, estes aumentos das seções de choque podem estar associados ao aprisionamento de elétrons de baixas energias por uma barreira de potencial, através da qual eventualmente o elétron tunela e emerge nos estados do contínuo da molécula (Dehmer 1972 e Dehmer e col. 1985 e McKoy e col. 1984). Neste contexto, os detalhes do potencial molecular resultante, formado pela interação entre as forças atrativas e repulsivas, são moldados de tal modo que ele, o potencial resultante, suporte um estado eletrônico ligado temporário. Portanto, isto pode ser encarado como sendo tipicamente o fenômeno de um elétron. Se o modelo baseado na barreira de potencial for usado para explicar a ocorrência da ressonância de forma, talvez fique bastante difícil correlacionar diretamente os detalhes deste potencial molecular com os comprimentos de ligação. Todavia, tais correlações existem e podem claramente ser visualizada quando as dependências das auto-

fases, como uma função das distâncias internucleares são mostradas (Lee e Mazon 2002).

Um outro modelo alternativo trata da ressonância de forma como surgindo de processos de espalhamento por átomos vizinhos. De fato, este último modelo é suportado diretamente por uma relação empírica, que mostra uma correlação linear entre a posição da energia da ressonância e as distâncias internucleares de um determinado átomo com seus vizinhos (Sette e col. 1984 a e b). A existência de tais relações permitiria, de fato, a determinação destes comprimentos das ligações de moléculas adsorvidas em superfícies. Embora, para moléculas tais como CO, CO₂, e H₂CO, etc., a existência de mais de uma ressonância, que surge quando excitamos a molécula a partir da camada K dos átomos de C e O, ou de camadas vizinhas, torna este processo difícil. Onde nestes casos, a localização da ressonância de forma a partir do limiar de excitação não é necessariamente a mesma, quando a excitação é feita a partir de diferentes camadas, nestes casos, não está claro qual valor deve ser escolhido para correlacionar os comprimentos das ligações. Normalmente, uma posição média tem sido escolhida na literatura, com significado físico questionável. Além disso, a determinação da estrutura da molécula adsorvida na superfície, requer uma correta localização da posição da ressonância. Todavia, tal localização permanece uma difícil tarefa, não só por causa da largura da ressonância, mas também, devido ao fato de que a ressonância de forma não é somente o único fenômeno físico que conduz a um visível pronunciamento nas seções de choque. De fato, o aumento nas seções de choque pode também se originar devido a processos multieletrônicos, tais como; estados duplamente excitados e limiares de excitação satélites, os quais são de fato fenômenos não ressonantes.

Um outro aspecto interessante é que ressonância de forma pode também ocorrer em processos de excitação a partir de camadas internas, por impacto de elétrons em moléculas. Nestes casos, o elétron que emerge após a colisão, pode sair com energia baixa o suficiente para ser capturado pela barreira de potencial formada pelo alvo já no estado excitado. Isto pode conduzir à formação de íons negativos temporários associados com a excitação feita a partir das camadas internas. Tais ressonâncias foram observadas, para diversas moléculas, como estruturas advindas durante a produção de íons positivos, resultantes do impacto de elétrons em moléculas. Estas ressonâncias também foram observadas nos trabalhos descritos por Zeisel e col. (1979) e Teillet - Billy e Zeisel (1979) em investigações sobre canais de decaimento de íons positivos, por análise de espectroscopia de massa dos

produtos da reação. Mais recentemente, a formação de um íon temporário negativo formado por excitação eletrônica a partir de camadas internas foi também reportada na literatura por Harrison e King (1986). Esta estrutura observada foi classificada como uma ressonância, nas razões obtidas entre as intensidades de elétrons que decaem a partir dos estados excitados singleto e tripleto ($C_{1s}\sigma \rightarrow 2p\pi$) em CO.

Uma estrutura similar foi também observada por Blount e Dickinson (1993) nas razões das intensidades dos elétrons inelásticamente espalhados, medidas em ângulos fixos, devido a excitação por impacto de elétrons dos estados $(C_{1s})^{-1} (2p\pi_u)^{1,3}\Pi_u$ da molécula de CO₂, próximo da energia de 313 eV para o elétron incidente. A existência de tais estruturas nas seções de choque de excitação de camadas internas da molécula, seria interessante, em particular, se uma correspondência empírica de um a um, entre a posição da ressonância e o comprimento de ligação, pudesse ser verificada. Embora uma aplicação direta tal como a determinação da estrutura de moléculas adsorvidas, usando técnicas de espectroscopia por perda de energia para estudo de camadas internas, seja pouco provável devido a pouca intensidade do sinal proveniente do espalhamento inelástico, esta técnica pode ser utilizada em algumas aplicações práticas para se estudar camadas internas de moléculas na fase gasosa.

Do ponto de vista da química, os elétrons altamente localizados da camada-K, em todas as moléculas pequenas, são essencialmente atômicos e, portanto, espera-se que suas funções de onda sejam muito similares entre si. Por outro lado, a formação de íons negativos temporários por excitação a partir de camadas internas, depende também da estrutura eletrônica das camadas de valência, em particular da altura e da forma da barreira de potencial de cada molécula. Realmente, a correlação comprimento-ligação tem mostrado que as ligações C-S e C-O produzem diferentes comportamentos ressonantes: enquanto o primeiro está na faixa do discreto, o último está situado no contínuo (Hitchcock e col. 1987). Portanto, investigações na influência dos componentes químicos vizinhos, em processos de excitação de elétrons a partir de camadas internas, por impacto eletrônico em moléculas, são certamente muito interessantes.

A despeito do aumento do interesse experimental neste campo de pesquisa (King e col. 1985, Tronc e col. 1979, Shaw e col. 1982, Blount e col. 1993, Almeida e col. 1999, Kukk e col. 2000 e Hitchcock 2000), poucos estudos teóricos envolvendo tais processos

podem ser encontrados na literatura. Alguns cálculos iniciais, encontrados na literatura, foram limitados exclusivamente no escopo da primeira aproximação de Born (**PAB**) (Roberty e col. 1994).

Embora a **PAB** forneça bons resultados no cálculo da força de oscilador generalizado (**GOS**) na faixa de altas energias do elétron incidente, seus resultados começam a divergir quando esta energia se aproxima do valor do primeiro limiar de excitação.

Em contraste, a despeito dos recentes desenvolvimentos de diversas teorias solidamente embasadas nos métodos multicanais ab-initio, para tratar processo elásticos e inelásticos (Parker e col. 1991, Sun e col. 1992, Branchet e col. 1991), não encontramos aplicações destas teorias em excitações de camadas internas.

Comparado com vários métodos teóricos, a aproximação das ondas distorcidas (**MOD**) (Fliflet e McKoy 1980) tem recebido considerável atenção nos últimos anos. O **MOD** (Bartschat e Madison 1987) e a teoria de muitos corpos em primeira aproximação (Meneses e col. 1990), que é essencialmente similar ao **MOD**, tem obtido êxito no cálculo das secções de choque de excitação eletrônica e dos parâmetros de coerência e correlação, quando aplicados a alvos atômicos na região de médias a altas energias do elétron incidente. Tem sido demonstrado, em trabalhos mais recentes (Lee e col. 1990, 1995a, 1995b e 1996), que o **MOD**, em geral, produz resultados similares aos obtidos usando o método de Schwinger multicanal (**SMC**) com poucos canais acoplados (Lima e col. 1986 e Sun e col. 1992) .

Embora os métodos ab-initio multicanais possuam uma base bastante sólida, o que avalizaria a sua utilização para estudar estes tipos de processos de excitação eletrônica a partir de camadas internas de moléculas, o problema do acoplamento entre a alta energia do elétron incidente e a baixa energia do elétron de saída dificulta muito esta possível utilização. Mesmo que o **MOD** não leve em conta efeitos de acoplamentos intercanais, o fenômeno da ressonância de forma é bem representado em nossa dinâmica da colisão. Assim, considerando a simplicidade e baixo custo computacional do **MOD** em relação a outros métodos teóricos, computacionalmente mais caros ou até mesmo inviáveis, fica evidente o interesse em estender a aplicabilidade deste método para estudar as excitações de camadas internas de alvos na fase gasosa. Portanto, uma comparação entre dados

medidos e calculados pela nossa teoria, pode nos dar uma indicação da importância dos efeitos multicanais. Recentemente, aplicamos **MOD** para estudar processos de excitação de camadas internas (Kroin e col. 1999 e 2001). Em tais estudos, reproduzimos com sucesso os resultados experimentais, para a evolução da razão dos elétrons ejetados dos estados autoionizantes singlete $2^1\Pi$ e tripleto $2^3\Pi$, R(3-B:1-B), do estado iônico $B^2\Pi$, ou seja, resultantes do decaimento dos estados excitados $(1s_C\sigma)^{-1} (2p\pi)^{1,3}\Pi$ da molécula de CO_2 e da molécula de CO , em função da energia de impacto do elétron incidente (Kroin e col. 1999 e 2001). No presente trabalho, aplicamos o **MOD** para estudar a excitação de elétrons da camada interna K (1s) do átomo de carbono das moléculas triatômicas OCS , CS_2 e CO_2 para o primeiro estado excitado desocupado $p\pi$. Uma comparação entre as seções de choque de excitação que conduzem aos estados finais tipo singlete e tripleto entre estas moléculas, ou mais especificamente as razões entre as seções de choque diferenciais, $RD(1:3)$, e entre as seções de choque integrais, $RI(1:3)$, para estas transições como uma função da energia do elétron incidente, certamente poderá nos dar alguma informação sobre a dinâmica dos processos de excitação de camadas internas. O presente trabalho foi organizado da seguinte forma; no primeiro capítulo apresentamos, de maneira sucinta, a teoria geral do espalhamento. No segundo capítulo descrevemos a aproximação para o tratamento do alvo. No terceiro capítulo apresentamos o formalismo para o cálculo das funções de onda de espalhamento bem como o potencial de interação e finalmente no quarto e último capítulo apresentamos os nossos resultados e na medida do possível faremos comparações com dados experimentais disponíveis. Finalmente faremos as conclusões e perspectivas futuras.

CAPÍTULO 1

Teoria Geral do Espalhamento

1.1– Descrição do Espalhamento

Num processo de espalhamento típico, as partículas incidentes (A) colidem com partículas que compõem o alvo (B), como mostrado na figura (1.1)

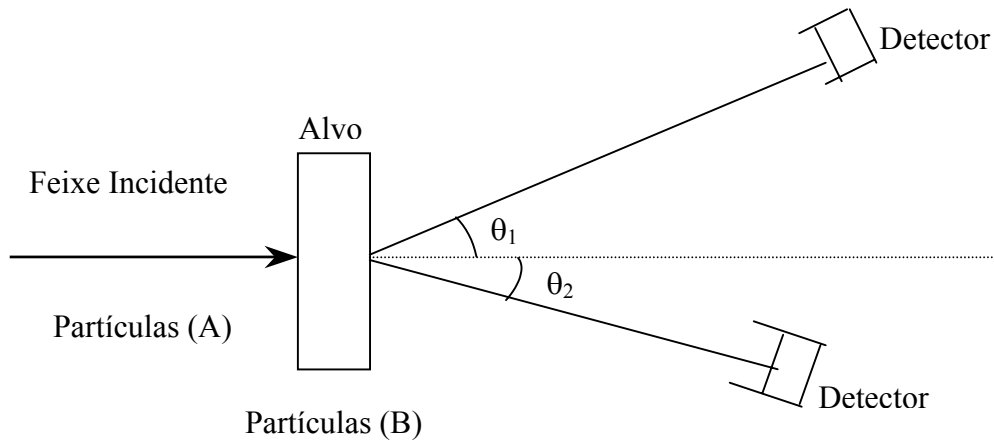


Figura 1.1- O diagrama mostra um experimento de colisão envolvendo as partículas do feixe incidente (A) e as partículas que compõem o alvo (B). Os dois detectores representados na figura medem o número de partículas espalhadas através dos ângulos θ_1 e θ_2 com relação ao feixe incidente.

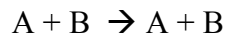
Admitiu-se que o feixe incidente (A) é homogêneo, colimado e monoenergético e direcionado para um alvo B contendo centros espalhadores. Assumindo que as condições experimentais escolhidas sejam tais, que cada alvo (centro espalhador) atue como se ele estivesse sozinho. Após a colisão, entre o feixe incidente (A) e o alvo B, algumas partículas espalhadas pela região de interação são registradas pelos detectores que estão colocados

fora do caminho do feixe incidente, de tal forma que podemos registrar o número de partículas espalhadas em função do ângulo de espalhamento [Joachain 1975].

Classificamos as colisões em três processos: espalhamento elástico, espalhamento inelástico e reações, porém não mencionaremos reações, pois não é objetivo deste trabalho.

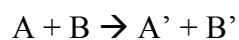
Espalhamento Elástico

Num processo elástico a energia cinética e a energia potencial interna se conservam, podemos então representar simbolicamente a colisão do feixe incidente (A) pelo alvo (B), por:



Espalhamento Inelástico

Neste tipo de espalhamento há uma diminuição da energia cinética e um correspondente aumento na energia interna das partículas. Representamos simbolicamente a colisão de feixe incidente (A) pelo alvo (B), por:



onde A' e B' designam estados excitados de A e B.

1.2 – Seção de Choque

Define-se seção de choque de espalhamento, como a razão entre o número de eventos observados por unidade de tempo por cada centro espalhador e o fluxo relativo de partículas incidentes com relação ao alvo [Joachain 1975].

Para demonstrar esta definição, consideraremos um experimento onde, N_A é o número médio de partículas A por unidade de tempo que incide no alvo perpendicularmente à área unitária S. O fluxo incidente sobre o alvo será:

$$\phi_{inc} = \frac{N_A}{S} \quad (1.1)$$

Seja n_B o número de centros espalhadores na superfície S, isto é:

$$n_B = S \hat{N}_B \quad (1.2)$$

onde \hat{N}_B é a densidade superficial (média) de partículas no alvo.

Seja N_{tot} o número total de partículas A espalhadas por unidade de tempo pelo alvo espalhador, a quantidade N_{tot} será diretamente proporcional ao fluxo relativo incidente ϕ_{inc} e pelo número n_B do alvo espalhador, dado por:

$$N_{tot} = \phi_{inc} \cdot n_B \cdot \sigma_{tot} \quad (1.3)$$

sendo a quantidade σ_{tot} uma constante na qual denominamos seção de choque total para o espalhamento de partículas A pelas partículas B. Podemos reescrever a equação (1.3) como,

$$\sigma_{tot} = \frac{N_{tot}}{\phi_{inc} n_B} \quad (1.4)$$

verificamos que a seção de choque total dado na eq.1.4 tem dimensões de área.

1.3 – Potencial de Espalhamento

Para estudar o processo de colisão, precisamos conhecer qual o potencial que a partícula incidente sente ao se aproximar do alvo. Nesta seção discutiremos o espalhamento de uma partícula interagindo com um potencial $V(\vec{r})$ (desprezando a interação spin-orbita) neste caso escrevemos a equação de Schrödinger dependente do tempo, do sistema como [Bransden e Joachain 1983 e Joachain 1975]:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}}^2 + V(\vec{r}) \right) \Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) \quad (1.5)$$

onde m é a massa da partícula incidente, r é a coordenada espacial medida com relação ao centro de massa da molécula e $\Psi(\vec{r}, t)$ é a função de onda do elétron incidente.

Podemos expressar a equação (1.5), independente do tempo da seguinte forma:

$$\left[\nabla_{\vec{r}}^2 + k^2 - U(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = 0 \quad (1.6)$$

onde $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$ e $U(\vec{r})$ é o potencial reduzido dado por:

$$U(\vec{r}) = \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right) V(\vec{r}) \quad (1.7)$$

sendo a priori o potencial $V(\vec{r})$ de curto alcance.

A solução da eq.(1.6), tem seguinte forma para $r \rightarrow \infty$ (regiões assintóticas),

$$\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r})_{r \rightarrow \infty} \approx A \left(e^{i\vec{k}_i \vec{r}} + f(k, \theta, \phi) \frac{e^{i\vec{k} \vec{r}}}{r} \right) \quad (1.8)$$

sendo que $e^{i\vec{k}_i \vec{r}}$ corresponde a função de onda da partícula incidente, $f(k, \theta, \phi) \frac{e^{i\vec{k} \vec{r}}}{r}$ é a parte espalhada da onda incidente e $f(k, \theta, \phi)$ é a amplitude de espalhamento.

A amplitude de espalhamento pode ser deduzida do cálculo do fluxo de partículas. Usando a equação da continuidade dada por:

$$\vec{\nabla}_{\vec{r}} \cdot \vec{j} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad (1.9)$$

onde $\rho = |\Psi|^2$, é a densidade de probabilidade e \vec{j} é a densidade de corrente de probabilidade é dada por:

$$\vec{j}(\vec{r}) = \frac{1}{m} \text{Re} \left[\Psi^*(\vec{r}) \frac{\hbar}{i} \nabla \Psi(\vec{r}) \right] \quad (1.10)$$

para o caso estacionário a eq.(1.8), fica

$$\vec{\nabla}_{\vec{r}} \vec{j} = 0 \quad (1.11)$$

substituindo a eq.(1.8) na eq.(1.11), obtemos para o fluxo incidente a magnitude $v|A|^2$ ao longo do eixo polar e para o fluxo espalhado a magnitude $\frac{v|A|^2|f(\theta, \phi)|^2}{r^2}$ na direção radial, onde v é o módulo da velocidade da partícula dada por $v = \frac{\hbar k}{m}$. Da definição da seção de choque, segue que:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(k, \theta, \phi)|^2 \quad (1.12)$$

A escolha do coeficiente A não é importante para o cálculo de espalhamento, particularmente escolhemos A de modo que a função de onda possa ser normalizada, tal escolha é satisfeita ao tomarmos $A = \frac{1}{v^{\frac{1}{2}}}$.

1.4 – Equação de Lippmann-Schwinger

Podemos escrever a eq.(1.6) em unidades atômicas, como [Bransden e Joachain 1983 e Joachain 1975]:

$$\left[\nabla^2 + k^2 \right] \Psi_k^{(\pm)}(k, \vec{r}) = U(\vec{r}) \Psi_k^{(\pm)}(k, \vec{r}) \quad (1.13)$$

onde o lado direito é o termo não homogêneo. A solução geral da equação (1.13) é:

$$\Psi_k^{(\pm)}(\vec{r}) = \Phi_k(\vec{r}) + \int G_k^{(\pm)}(\vec{k}, \vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') \Psi_k^{(\pm)}(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (1.14)$$

onde definimos (+) como onda espalhada e (-) onda incidente e $\Phi_k(\vec{r})$ é a solução da equação homogênea.

$$[\nabla^2 + k^2] \Phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = 0 \quad (1.15)$$

e $G_0(k, r, r')$ é uma função de Green correspondente ao operador ∇_r^2 e o número \vec{k} , tal que

$$[\nabla^2 + k^2] G_0(k, \vec{r}, \vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (1.16)$$

para simplificar a notação omitiremos a dependência de k, nas funções ψ , ϕ e G_0 .

A solução da função de Green para a partícula livre é:

$$G_0^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{\exp(ik|\vec{r} - \vec{r}'|)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (1.17)$$

retornando a equação integral (1.14), podemos escreve-la da seguinte forma, somente para a onda espalhada

$$\Psi_{k_i}^{(+)}(\vec{r}) = (2\pi)^{-3/2} e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + \int G_0^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') \Psi_{k_i}^{(+)}(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (1.18)$$

onde $G_0^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}')$ é dada pela equação (1.17). A equação (1.18) é a equação integral de Lippmann-Schwinger que na região de interesse, longe do ponto onde ocorre a colisão, a saber no detector, pode ser escrito como:

$$\Psi_{k_i}^{(+)}(\vec{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} (2\pi)^{-3/2} \exp(i\vec{k}_i \cdot \vec{r}) + \frac{\exp(ikr)}{r} \times \left[-\frac{1}{4\pi} \int \exp(-i\vec{k}_f \cdot \vec{r}') U(\vec{r}') \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}') d\vec{r}' \right] \quad (1.19)$$

onde definimos o vetor de onda final como $\vec{k}_f = k\vec{r}$.

Comparando a equação (1.19) com a equação (1.8), obtemos a representação integral da amplitude de espalhamento, dada por:

$$f = -\frac{\pi}{\sqrt{2}} \int e^{-i\vec{k}_f \cdot \vec{r}'} U(\vec{r}') \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (1.20)$$

reescrevendo (1.20) usando a notação de Dirac, temos:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = 4\pi^4 \left| \left\langle \Phi_{\vec{k}_f} \left| U \right| \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \right\rangle \right|^2 \quad (1.21)$$

como $\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f|^2$, a seção de choque diferencial é dada por:

$$f = -2\pi^2 \left\langle \Phi_{\vec{k}_f} \left| U \right| \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \right\rangle \quad (1.22)$$

1.5 – Aproximação de Born

Os métodos de aproximação são necessários quando estudamos processos mais complicados envolvendo partículas com estruturas internas, onde soluções exatas não são disponíveis. Nesta seção, concentraremos nossa atenção em um desses métodos de aproximação, a série de Born. Esta é uma expansão perturbacional da função de onda de espalhamento ou da amplitude de espalhamento para potências de interação fracas. A equação integral (1.18) não pode ser resolvida diretamente, visto que, nela aparece a função indeterminada $\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}')$. Porém, em certos casos, o processo de colisão perturba muito pouco a função de onda espalhada (especialmente quando tratamos de energias relativamente altas). Isso nos permite usar uma aproximação onde a função de onda espalhada seja igual à função de onda incidente. A aproximação de Born pode ser descrita como uma expansão do tipo perturbacional da amplitude de espalhamento em termos do potencial de interação, onde a idéia central consiste em expandirmos a função de onda na respectiva forma [Joachain 1975]:

$$\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}) = \sum_{m=0}^{\infty} \Phi_m(\vec{r}) \quad (1.23)$$

onde Φ_m é dado por,

$$\Phi_m = \int K_m(\vec{r}, \vec{r}') \Phi_{\vec{k}_i}(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (1.24)$$

onde $K_0 = 1$, $K_1 = G_0^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}')U(\vec{r}')$, $K_2 = G_0^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}')U(\vec{r}')G_0^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}')U(\vec{r}')$, e
 $K_m = \int K_1(\vec{r}, \vec{r}'')K_{m-1}(\vec{r}'', \vec{r}')d\vec{r}''$ para $m \geq 2$. De maneira análoga a amplitude de espalhamento, fica:

$$f = -\frac{1}{4\pi} \left\langle \Phi_{\vec{k}_f} \left| U + U G_0^{(+)} U + U G_0^{(+)} U G_0^{(+)} U + \dots \right| \Phi_{\vec{k}_i} \right\rangle \quad (1.25)$$

O primeiro termo desta série é chamado como primeira aproximação de Born (PAB) para a amplitude de espalhamento, dada pela expressão:

$$f_B^1 = -\frac{1}{4\pi} \left\langle \Phi_{\vec{k}_i} \left| U \right| \Phi_{\vec{k}_f} \right\rangle \quad (1.26)$$

1.6 – Método das ondas parciais

Vamos assumir que se $V(\vec{r})$ for um potencial central com dependência apenas radial, podemos então mostrar que haverá conservação do momento angular, quando [Joachain 1975]:

$$[H, \vec{L}^2] = [H, L_z] = 0, \quad (1.27)$$

neste caso, podemos expandir a função de onda espalhada $\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}$ em ondas parciais, isto é, em termos de l e m , da seguinte forma:

$$\Psi_k^+(k, \vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} c_{lm}(k) R_{lm}^{(+)}(k, r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (1.28)$$

onde l e m são os índices quânticos angular e azimutal, R_{lm} representa a função radial e C_{lm} são coeficientes de expansão para o número de onda $k = \frac{(2mE)^{1/2}}{\hbar}$, e neste caso a equação

de Schrödinger (1.6) pode ser numericamente resolvida no caso de $V(\vec{r})$ possuir simetria esférica, ou mesmo para o caso de potenciais que não apresentam tal simetria. Usamos unidades atômicas e $k = (2E)^{1/2}$.

CAPÍTULO 2

Aproximações utilizadas para descrição do alvo.

2.1 – Aproximação de Born – Oppenheimer.

A aproximação Born-Oppenheimer consiste em desprezar o movimento nuclear devido o núcleo possuir uma massa muito maior que dos elétrons, isto é, o movimento do núcleo é relativamente lento comparado com o movimento dos elétrons. Podemos então considerar que os núcleos estejam fixos, separados pela distância R, e resolver a equação de Schrödinger para obter as funções de onda para os elétrons [Levine 1991].

O tratamento matemático para a aproximação de Born-Oppenheimer consiste na separação do movimento eletrônico do nuclear, isto é,

$$\Psi(q_i, q_\alpha) = \Psi_{el}(q_i; q_\alpha) \Psi_N(q_\alpha) \quad (2.1)$$

sendo Ψ a função de onda molecular, Ψ_{el} a função de onda do elétron e Ψ_N a função de onda nuclear, de tal forma que q_i corresponde as coordenadas coletivas espaciais e de spin do elétron e o q_α as coordenadas espaciais do núcleo.

Assumindo que o elétron e o núcleo são pontos de massas e negligenciando a interação spin-órbita e outras interações relativísticas, o Hamiltoniano molecular tem a seguinte forma:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e'^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e'^2}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i > j} \frac{e'^2}{r_{ij}} \quad (2.2)$$

onde: $e' = \frac{e}{(4\pi\epsilon_0)^{1/2}}$, α e β referem-se ao núcleo e i e j referem-se aos elétrons,

respectivamente. O primeiro termo é o operador da energia cinética referente ao núcleo. O

segundo termo é o operador para a energia cinética dos elétrons. O terceiro termo é o potencial de repulsão entre os núcleos sendo $r_{\alpha\beta}$ é a distância entre os núcleos α e β com os números atômicos Z_α e Z_β . O quarto termo é o potencial de atração entre os elétrons e o núcleo e $r_{i\alpha}$ é a distância entre o elétron i e os núcleos α . O quinto e último termo é o potencial de repulsão entre os elétrons na qual r_{ij} é a distância entre os elétrons i e j .

Devido ao fato de que o núcleo é muito mais pesado que o elétron ($m_\alpha \gg m_e$) consideramos o núcleo como fixo, omitindo o termo da energia cinética na equação (2.2), obtendo assim a respectiva equação de Schrödinger para o movimento eletrônico.

$$\left(\hat{H}_{el} + V_{NN}\right)\Psi_{el} = U \Psi_{el} \quad (2.3)$$

onde \hat{H}_{el} é o Hamiltoniano puramente eletrônico, dado por;

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.4)$$

e V_{NN} corresponde ao termo de repulsão nuclear,

$$V_{NN} = \sum_\alpha \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}} \quad (2.5)$$

sendo U corresponde as autovalores das energias eletrônicas incluindo a repulsão nuclear.

Conseqüentemente, a equação de Schrödinger para o movimento nuclear é dada por:

$$\hat{H}_N \Psi_N = E \Psi_N \quad (2.6)$$

onde \hat{H}_N é igual a:

$$\hat{H}_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + U(q_{\alpha}) \quad (2.7)$$

onde E são os autovalores da energia total da molécula para o Hamiltoniano (2.2).

2.2 – Método LCAO-MO-SCF (Linear combination of Atomic Orbitals Molecular Orbitals-self Consiste Field).

Sabemos que as moléculas são formadas de átomos, portanto, podemos propor uma aproximação da função de onda molecular a partir das funções de onda atômicas. Uma aproximação muito usada na física molecular e na química é a teoria de orbitais moleculares (MO) sendo que estes MO's são gerados pela combinação linear de orbitais atômicos (LCAO).

A LCAO-MO consiste na idéia que se um elétron puder ser encontrado num orbital atômico de um átomo genérico A e, também, num outro orbital atômico de um átomo genérico B, a função de onda geral é a superposição dos dois orbitais atômicos,

$$\Psi_{\pm} = N(\psi_A \pm \psi_B) \quad (2.8)$$

onde Ψ_A e Ψ_B são funções de onda e N é um fator de normalização.

A combinação dada pela equação (2.8) denominamos como uma combinação linear de orbitais atômicos para formar orbitais moleculares (LCAO-MOs).

2.3- Método de Hartree-Fock para moléculas.

O método de Hartree-Fock foi desenvolvido inicialmente por D. R. Hartree e depois modificado por V. Fock. O método Hartree-Fock ou campo auto consistente (SCF) é um processo de aproximação poderoso, que em linhas gerais surgiu da dificuldade de separar a

equação de Schrödinger devido ao termo de repulsão eletrônica. Uma maneira para simplificar o problema, seria achar uma função de onda aproximada que correspondesse ao produto de 'n' orbitais hidrogenóide, isto é, uma aproximação de ordem-zero, pois desprezamos o termo de repulsão eletrônica.

O procedimento de SCF inicia-se supondo uma função de onda molecular, especificamente tomamos a aproximação LCAO-MOs,

$$\phi_0 = S_1(r_1, \theta_1, \phi_1) S_2(r_2, \theta_2, \phi_2) \cdots S_n(r_n, \theta_n, \phi_n) \quad (2.9)$$

onde S_n são os orbitais moleculares da molécula. A densidade de probabilidade do elétron i é $|S_i|^2$. No momento focamos nossa atenção no elétron 1 e os elétrons restantes serão considerados uma nuvem de distribuição de carga elétrica, portanto o potencial de interação, toma a respectiva forma,

$$V_{12} + V_{13} + \cdots + V_{1n} = \sum_{j=2}^n e'^2 \int \frac{|S_i|^2}{r_{ij}} dv_j \quad (2.10)$$

Portanto reescrevendo a energia potencial de interação entre o elétron 1 e os outros elétrons, ficamos;

$$V_1(r_1, \theta_1, \phi_1) = \sum_{j=2}^n e'^2 \int \frac{|S_i|^2}{r_{ij}} dv_j - \frac{Z e'^2}{r_1} \quad (2.11)$$

Usando a aproximação de campo central, isto é, integrando sobre todos os ângulos, resulta;

$$V_1(r_1) = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi V_1(r_1, \theta_1, \phi_1) \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin \theta d\theta d\phi} \quad (2.12)$$

Escrevemos, portanto a equação de Schrödinger para um elétron como:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 + V_1(r_1) \right] t_1(1) = \varepsilon_1 t_1(1) \quad (2.13)$$

de forma que t_1 será o orbital molecular melhorado para o elétron 1.

Para o elétron 2, usamos o orbital melhorado na equação (2.13), escrevendo a densidade de carga como:

$$-e \left[|t_1(1)|^2 + |S_3(3)|^2 + |S_4(4)|^2 + \dots + |S_n(n)|^2 \right] \quad (2.14)$$

Calculamos, portanto, a energia potencial $V_2(r_2)$, e resolvemos a equação de Schrödinger para o elétron 2 melhorando o orbital molecular $t_2(2)$. Continuamos o processo iterativo até obter os orbitais moleculares para os n elétrons. Os conjuntos finais desses orbitais são as funções de onda de SCF.

A energia de SCF é obtida, através da expressão;

$$E = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \sum_i \sum_{j>i} J_{ij} \quad (2.15)$$

ε_i é a energia de cada orbital e J_{ij} é dado por:

$$J_{ij} = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \iint \frac{e'^2 |g_i(i)|^2 |g_j(j)|^2}{r_{ij}} dv_i dv_j \quad (2.16)$$

onde g_i e g_j são funções que minimizam as integrais variacionais e podem ser assumidas como:

$$g_i = h_i(r_i) Y_{l_i m_i}(\theta_i, \phi_i) \quad (2.17)$$

em unidades atômicas, onde separamos em duas partes, $h(r)$ e a parte radial, Y_{lm} é a parte angular, que são os harmônicos esféricos.

A equação (2.16) é a integral de Coulomb, de modo que o segundo termo da equação (2.15) é introduzido para não levarmos em consideração a soma dupla das energias.

Podemos reescrever as mesmas expressões anteriores levando em consideração a parte de spin. Assim, a expressão de Hartree-Fock (SCF) para a energia é dada por:

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^{n/2} \hat{H}_{ii}^{caroço} + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN} \quad (2.18)$$

onde $\hat{H}^{caroço}$ é o operador hamiltoniano do caroço para um elétron desprezando interações com outros elétrons. A soma em i e j é sobre os $n/2$ orbitais espaciais ocupados ϕ_i , J_{ij} é a integral de Coulomb dado pela eq.(2.18) e K_{ij} é o termo de troca, que é dado por:

$$K_{ij} = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^n \iint g_i(i) g_j(j) \frac{e'^2}{r_{ij}} g_i(j) g_j(i) dv_i dv_j \quad (2.19)$$

2.4- Funções de bases.

Para descrevermos os orbitais moleculares, usamos combinações lineares de um conjunto completo de bases conhecido com as funções de bases, assim, escrevemos os orbitais moleculares expandidos na seguinte forma:

$$f = \sum_i b_i \chi_i \quad (2.20)$$

onde b_i são os coeficientes da expansão e χ_i as funções de base.

Um tipo de função de base muito usada na física atômica e molecular são as funções do tipo Gaussiana cartesianas que tem a forma geral:

$$\chi_{ijk} = N X_a^i Y_a^j Z_a^k e^{-\alpha r_a^2} \quad (2.21)$$

onde N é a constante de normalização, i, j e k são inteiros não negativos e α é um expoente orbital positivo.

2.5 – As Moléculas de CO₂, CS₂ e OCS.

O Dióxido de Carbono CO₂ e o Dissulfeto de Carbono CS₂ são moléculas lineares e simétricas, pertencente ao grupo de simetria D_{∞h}. Estas duas moléculas possuem simetria de reflexão nos planos XZ, YZ e XY. A distância experimental de equilíbrio da molécula de CO₂ é R_{CO} = 2.19440 u.a., e seu estado eletrônico fundamental possui 22 elétrons que estão distribuídos em nove orbitais cuja configuração é: 1σ_g² 1σ_u² 2σ_g² 3σ_g² 2σ_u² 4σ_g² 3σ_u² 1π_g⁴ 1π_u⁴. Já para a molécula de CS₂ a distância experimental de equilíbrio é R_{CS} = 2.93762 u.a. e seu estado eletrônico fundamental de 32 elétrons estão distribuídos em quinze orbitais com a seguinte configuração: 1σ_u² 1σ_g² 2σ_g² 2σ_u² 3σ_g² 3σ_u² 4σ_g² 1π_g⁴ 1π_u⁴ 5σ_g² 4σ_u² 6σ_g² 5σ_u² 2π_u⁴ 2π_g⁴.

O Sulfito de Carbonila OCS é uma molécula linear e anti-simétrica, pertence ao grupo de simetria $D_{\infty v}$. Para este grupo, estão definidas as seguintes operações de simetria: reflexão nos planos XZ e YZ. As distâncias experimentais de equilíbrio são $R_{CO}=2.1928176$ u.a. e $R_{CS}=2.9489616$ u.a. e seu estado eletrônico fundamental possuem 30 elétrons e estão distribuídos em doze orbitais cuja configuração é $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 5\sigma^2 1\pi^4 6\sigma^2 7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 2\pi^4 3\pi^4$.

Para o cálculo da função de onda do estado fundamental, utilizamos na equação:

$$\phi_i = \sum_p a_{ip} \chi_p \quad (2.22)$$

onde as funções χ_p no nosso caso em particular são do tipo gaussiano-cartesianas já mostradas na equação (2.21)

Os coeficientes α da molécula de CO_2 são dados por um conjunto de bases do tipo 11s6p contraídas para 5s3p (Dunning 1971) (ver tabela 2.1) e aumentado de três funções do tipo s ($\alpha=0.0853$, $\alpha=0.0287$, $\alpha=0.00473$), p ($\alpha=0.0551$, $\alpha=0.0183$, $\alpha=0.003111$) e d ($\alpha=1.471$, $\alpha=0.671$). Estas funções são centradas no átomo de oxigênio, para as centradas no átomo de carbono, adicionamos as funções do tipo s ($\alpha=0.0453$, $\alpha=0.0157$, $\alpha=0.00537$), p ($\alpha=0.0323$, $\alpha=0.00734$) e d ($\alpha=1.373$, $\alpha=0.523$).

O conjunto de bases descrito acima forneceu uma energia para o estado fundamental de -187.707u.a. Estes resultados podem ser comparados com os de Lucchese e col. (1982), -187.674 u.a. e -4.013 u.a. respectivamente, e o de Roberty e col. (1991) com $E=-187.687$ u.a., onde ambos também utilizam-se da aproximação SCF.

Na molécula de CS_2 , os coeficientes α são dados por um conjunto de bases do tipo 11s6p contraídas em 5s3p para o átomo de carbono (Dunning 1971), onde temos as seguintes funções s ($\alpha=0.0537$, $\alpha=0.0157$ e $\alpha=0.00453$), p ($\alpha=0.03237$ e $\alpha=0.00934$) e d ($\alpha=1.673$) e no átomo de enxofre, o conjunto de bases é do tipo 11s7p contraídas para 6s4p (Huzinaga 1969) e aumentado de s ($\alpha=0.0459$ e $\alpha=0.0178$), p ($\alpha=0.0502$ e $\alpha=0.0153$) e d ($\alpha=1.533$).

Esse conjunto de bases descrito acima fornece uma energia para o estado fundamental de -832.85 u.a. Esse resultado pode ser comparado com o de Tseng e Poshuta (1994), que obteve a energia de -832.9207 u.a. para o estado fundamental, também utilizando o método SCF.

E para a molécula de OCS os coeficientes α são dados por um conjunto de bases do tipo 11s6p contraídas para 5s3p (Dunning 1971) para os átomos de carbono e de oxigênio e por outro conjunto de bases 11s7p contraídas para 6s4p para o átomo de enxofre (Huzinaga 1969). Para as funções centradas no átomo de oxigênio, temos s ($\alpha=0.0433$, $\alpha=0.0151$ e $\alpha=0.0073$), p ($\alpha=0.09116$, $\alpha=0.03232$ e $\alpha=0.00833$) e d ($\alpha=1.433$ e $\alpha=0.311$). Nas funções centradas no átomo de carbono, temos s ($\alpha=0.0453$, $\alpha=0.0157$ e $\alpha=0.0051$), p ($\alpha=0.03237$ e $\alpha=0.00931$) e d ($\alpha=1.373$ e $\alpha=0.433$). Já para as funções centradas no átomo de enxofre, temos s ($\alpha=0.0459$, $\alpha=0.0171$ e $\alpha=0.0087$), p ($\alpha=0.0502$ e $\alpha=0.0173$) e d ($\alpha=1.539$ e $\alpha=0.344$). O conjunto de bases descrito acima para a molécula de OCS fornece uma energia para o estado fundamental, de -510.2988u.a. (O resultado pode ser comparado com o de Bündgen e col. 1995), que obteve a energia de -510.2967u.a. para o estado fundamental, também utilizando o método SCF.

Para o cálculo das funções de onda dos estados excitados $^1\Pi$ e $^3\Pi$ utilizamos o método dos orbitais virtuais otimizados (IVO). Basicamente, este método consiste no cálculo dos estados virtuais da molécula ionizada a partir de um orbital ocupado ϕ_n , isto é, o orbital excitado é auto função do potencial V_{N-1} (Hunt e Goddard 1974). O passo posterior do método é a combinação de orbital virtual ϕ_v com os orbitais do estado fundamental excluídos de um ϕ_n . Assim, a energia de excitação será dada por:

$$H_{n \rightarrow v} = \varepsilon_v - \varepsilon_n \quad (2.24)$$

onde ε_n e ε_v são as energias de ionização de um elétron do orbital ϕ_n e ϕ_v , respectivamente. As energias encontradas na transição $2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$ para a molécula de CO_2 foram iguais a 298,57 eV para o estado final singlete e 296,36 eV para o estado final tripleto, respectivamente o que fornece uma diferença de energia singlete-tripleto de 2,21 eV . Por este mesmo método, Roberty e col. (1991) encontraram 301,7 eV para a transição que

conduz ao estado final singleto. Já os resultados experimentais de Harrison e King (1986) relatam a energia de 290,7 eV para a transição que conduz o estado final singleto e 289,33 eV para a transição que conduz ao estado final tripleto. A diferença de energia singleto-tripletto é de 1,47 eV, dados de Almeida e col. (1995). As energias encontradas para a transição $2\sigma_g \rightarrow 3\pi_u$ para a molécula de CS_2 foram de 295,52 eV para o estado final singleto e 293,65 eV para o estado final tripleto respectivamente, e a diferença de energia singleto-tripletto é de 1,87 eV. Para esta mesma transição Harrison e King (1986) encontraram resultados experimentais de 286,10 eV para o estado final singleto e 285,20 eV para o estado final tripleto, com a diferença de 0,90 eV entre as energias. As energias encontradas para a transição $3\sigma \rightarrow 4\pi$ para a molécula de OCS foram de 298,86 eV para o estado final singleto e 294,86 eV para o estado final tripleto, a diferença entre estas energias singleto-tripletto é de 2,00 eV. Por esta mesma transição Harrison e King (1986) encontraram resultados experimentais de 288,23 eV para o estado final singleto e 287,10 eV, com uma diferença de 1,13 eV entre as energias.

CAPÍTULO 3

Métodos utilizados para o Espalhamento inelástico.

3.1 – Método Variacional Iterativo de Schwinger (SVIM).

O processo de espalhamento inelástico se inicia pelo cálculo das funções de onda do elétron incidente e espalhado, usando o método variacional iterativo de Schwinger dentro da aproximação de Hartree-Fock do caroço congelado (FCHF). Nesta aproximação, podemos assumir que o estado inicial é descrito por uma configuração eletrônica na qual a molécula é mantida num estado fundamental, e o estado excitado final é obtido na aproximação dos orbitais virtuais melhorados (Hunt e Goddard 1974). A equação de Schrödinger para os orbitais do contínuo é então (em unidades atômicas):

$$\left[\nabla^2 + k^2 - U(\vec{r})\right]\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = 0 \quad (3.1)$$

onde:

$$U(\vec{r}) = 2V(\vec{r})$$

com $V(\vec{r})$ descrevendo o potencial de interação estático-troca, \vec{k} o momentum do elétron do contínuo, \vec{r} a coordenada eletrônica e $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ as soluções para o elétron incidente e espalhado. Usando a aproximação FCHF o problema é então reduzido à resolução de uma partícula sob a influência de um potencial espalhador.

Devido á simplificação na resolução do problema, prefere-se resolver a equação de Lippmann-Schwinger (L.S.), dada na equação abaixo, que é equivalente á equação de Schrödinger mostrada na eq.(3.1).

$$\Psi_k^\pm = \Phi_k + G_0^\pm U \Psi_k^\pm \quad (3.2)$$

onde $G_0^\pm = (\nabla^2 + k^2)^{-1}$ é a função de Green da partícula livre, os índices + e – indicam condições de contorno para ondas espalhadas e ondas incidentes, respectivamente e Φ_k é a função de onda plana com momentum linear \vec{k} .

Para resolver numericamente a equação (3.2) a escrevemos de uma forma mais prática, onde estamos interessados em obter a matriz de transição:

$$T_{\vec{k}_f \vec{k}_i} = \langle \Phi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) | U | \Psi_{\vec{k}_f}^{(+)} \rangle = \langle \Psi_{\vec{k}_i}^{(-)} | U | \Phi_{\vec{k}_f}(\vec{r}) \rangle = \langle \Psi_{\vec{k}_i}^{(-)} | U - U G_0^{(+)} U | \Psi_{\vec{k}_f}^{(+)} \rangle \quad (3.3)$$

ou pode-se escrever (3.3) como,

$$T_{\vec{k}_f \vec{k}_i} = \langle \Phi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) | U | \Psi_{\vec{k}_f}^{(+)} \rangle + \langle \Psi_{\vec{k}_i}^{(-)} | U | \Phi_{\vec{k}_f}(\vec{r}) \rangle - \langle \Psi_{\vec{k}_i}^{(-)} | U - U G_0^{(+)} U | \Psi_{\vec{k}_f}^{(+)} \rangle \quad (3.4)$$

que é exata se as funções de onda $\Psi_{\vec{k}}^{(+)}(\vec{r})$ e $\Psi_{\vec{k}}^{(-)}(\vec{r})$ são soluções exatas de (3.2).

Quando $\Psi_{\vec{k}}^{(+)}(\vec{r})$ representar soluções aproximadas, a equação (3.4), que é considerada como forma linear do princípio variacional de Schwinger, resulta numa matriz T que é estacionária com respeito às variações de primeira ordem em $\Psi_{\vec{k}_f}^{(+)}(\vec{r})$ e $\Psi_{\vec{k}_i}^{(-)}(\vec{r})$.

Na maioria dos cálculos para o espalhamento de elétrons por moléculas é comum expandir $\Psi_{\vec{k}_f}^{(+)}(\vec{r})$ e $\Psi_{\vec{k}_i}^{(-)}(\vec{r})$ em termos de um conjunto de funções tentativas (g) do elétron do contínuo,

$$\Psi_{\vec{k}_f}^{(+)}(\vec{r}) = \sum_n a_n(\vec{k}_f) R_n \quad (3.5)$$

e

$$\Psi_{\vec{k}_i}^{(-)}(\vec{r}) = \sum_m b_m(\hat{k}_i) S_m \quad (3.6)$$

Sendo assim, com o auxílio de (3.5) e (3.6), temos que (3.4) fica,

$$T_{\vec{k}_f \vec{k}_i} = \sum_n a_n \langle \Phi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) | U | R_n \rangle + \sum_m b_m \langle S_m | U | \Phi_{\vec{k}_f}(\vec{r}) \rangle - \sum_n \sum_m a_n b_m \langle S_m | U - UG_0^{(+)} U | S_n \rangle \quad (3.7)$$

A exigência de que $T_{\vec{k}_f \vec{k}_i}$ seja estacionária em relação às variações de primeira ordem na expansão dos coeficientes a_n e b_m é alcançado por,

$$\frac{\partial T_{\vec{k}}}{\partial a_n} = 0 \quad (3.8)$$

e

$$\frac{\partial T_{\vec{k}}}{\partial b_m} = 0 \quad (3.9)$$

e essas relações garantem que,

$$a_n = \sum_m D_{nm} \langle S_m | U | \Phi_{\vec{k}_f} \rangle \quad (3.10)$$

e

$$b_m = \sum_n D_{nm} \langle \Phi_{\vec{k}_i} | U | S_n \rangle D_{nm} \quad (3.11)$$

com

$$(D^{-1})_{nm} = \langle S_n | U - UG_0^{(+)\prime} | S_m \rangle \quad (3.12)$$

Assim usando o resultado variacional estável para $T_{\vec{k}}$, obteremos:

$$T_{\vec{k}} = \sum_{nm} \langle \Phi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) | U | S_n \rangle D_{nm} \langle S_m | U | \Phi_{\vec{k}}(\vec{r}) \rangle \quad (3.13)$$

A equação (3.13) é conhecida como a forma fracionada do Método Variacional de Schwinger. Esta equação tem a vantagem de ser independente da normalização de $\Psi_{\vec{k}_f}^{(+)}(\vec{r})$ e $\Psi_{\vec{k}_i}^{(-)}(\vec{r})$.

Neste caso, podemos agora escrever a equação de L.S. de uma forma mais prática:

$$\Psi_{\vec{k}}^{\pm} = \Phi_{\vec{k}} + G_0^{\pm} U \frac{1}{U - U G_0^{\pm} U} U \Phi_{\vec{k}} \quad (3.14)$$

Nesta forma, a equação de Lippmann-Schwinger já pode, com vantagem, ser resolvida (por exemplo) na representação de coordenadas, onde neste caso as funções de onda $\Psi_{\vec{k}}^{\pm}(\vec{r})$ e $\Phi_{\vec{k}}(\vec{r})$ poderão ser calculadas numericamente. Há, todavia, o problema da separabilidade dos vários operadores da 2ª parcela no membro direito da equação (3.14). Este problema é contornado pelo uso de um conjunto de funções de base L^2 -integráveis, suficientemente grande, para se obter a convergência. Neste caso, poderemos escrever:

$$\Psi_{\vec{k}}^{\pm}(\vec{r}) = \Phi_{\vec{k}}(\vec{r}) + \sum_{\alpha\beta} \langle \vec{r} | G_0^{\pm} U | \alpha \rangle [D^{-1}]_{\alpha\beta} \langle \beta | U | \Phi_{\vec{k}} \rangle \quad (3.15)$$

onde D^{-1} denota a matriz inversa cujos elementos são:

$$D_{\alpha\beta} = \langle \alpha' | U - U G_0^{\pm} U | \beta' \rangle \quad (3.16)$$

sendo $\{\alpha\}$ e $\{\beta\}$ expandidos num conjunto de funções de base, que neste trabalho são do tipo gaussianas cartesianas.

No presente cálculo, usando o SVIM, as autofunções do contínuo são expandidas em centro único, para se aproveitar a simetria do alvo, como:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \sum_{lm} (i)^l \Psi_{klm}(\vec{r}) Y_{lm}^*(\hat{k}) \quad (3.17)$$

onde $Y_{lm}(\hat{k})$ são os harmônicos esféricos usuais. O cálculo de $\Psi_{klm}(\vec{r})$ se inicia com a expansão das funções tentativas num conjunto inicial R_0 de funções de base L^2 -integráveis do tipo $\alpha_i(\vec{r})$ como segue:

$$\Psi_{klm}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N a_{ilm}(k) \alpha_i(\vec{r}) \quad (3.18)$$

onde a_{ilm} são os parâmetros variacionais e $\alpha_i(\vec{r})$ é um conjunto de bases do tipo gaussianas cartesianas. Como esta expansão é somente a parte real das funções de onda tentativas, os elementos da matriz de reatância K podem ser escritos como:

$$K_{ll'm}^{(R_0)} = \sum_{i,j=1}^N \langle \Phi_{kl'm} | U | \alpha_i \rangle [D^{-1}]_{ij} \langle \alpha_j | U | \Phi_{klm} \rangle \quad (3.19)$$

com

$$D_{ij} = \langle \alpha_i | U - UG_0^P U | \alpha_j \rangle \quad (3.20)$$

onde G_0^P é a parte principal do operador de Green da partícula livre e a solução da iteração de ordem zero da equação (3.2), $\Psi_{kl'l'm}^{(R_0)}$ é obtida usando a equação (3.18) com os

coeficientes $a_{i,lm}$ calculados apropriadamente. Iniciamos o procedimento iterativo aumentando a base R_0 com um conjunto.

$$S_0 = \left\{ \Psi_{k,l_1 m_1}^{(R_0)}(\vec{r}), \Psi_{k,l_2 m_2}^{(R_0)}(\vec{r}), \dots, \Psi_{k,l_c m_c}^{(R_0)}(\vec{r}) \right\} \quad (3.21)$$

onde l_c é o valor máximo de l para a qual a expansão da solução do espalhamento (3.17) é truncada, $m_c = 7$ e $l_c = 69$. Um novo conjunto de soluções na expansão em ondas parciais é dado por:

$$\Psi_{klm}^{p(R_1)}(\vec{r}) = \Phi_{klm}(\vec{r}) + \sum_{i,j=1}^M \langle \vec{r} | G_0^p U | \eta_i^{(R_1)} \rangle [D^{-1}]_{ij} \langle \eta_j^{(R_1)} | U | \Phi_{klm} \rangle \quad (3.22)$$

onde $\eta_i^{(R_1)}$ é uma função qualquer no conjunto $R_1 = R_0 \cup S_0$ e M é o numero de funções no R_1 . Este procedimento iterativo continua até que a convergência da solução de $\Psi_{klm}^{p(R_n)}(\vec{r})$ seja obtida. Neste método iterativo obtivemos a matriz K que é análoga a matriz T obtida na equação (3.13).

3.2 – Método da Onda Distorcida.

O Método das Ondas Distorcidas (MOD), foi inicialmente desenvolvido por Mott e Massey (1965), como um aperfeiçoamento para a Primeira Aproximação de Born (PAB). Este método considera o acoplamento fraco entre os canais envolvidos num processo de excitação, ou seja, consideramos somente os estados inicial e final da molécula.

Comparando com vários métodos teóricos, a aproximação das ondas distorcidas (MOD) (Fliflet e McKoy 1980) tem recebido considerável atenção nos últimos anos. O MOD (Bartschat e Madison 1987) e a teoria de muitos corpos em primeira aproximação

(Meneses e col. 1990), que é essencialmente similar ao MOD, tem obtido êxito no cálculo das seções de choque de excitação eletrônica e dos parâmetros de coerência e correlação, quando aplicados a alvos atômicos na região de médias a altas energias do elétron incidente. Tem sido demonstrado, em trabalhos mais recentes (Lee e col. 1990, 1995a, 1995b e 1996), que o MOD, em geral, produz resultados similares aos obtidos usando o método de Schwinger multicanal (SMC) com poucos canais acoplados (Lima e col. 1986 e Sun e col. 1992).

Como o MOD considera o acoplamento fraco entre os dois canais, a descrição quantitativa do processo de colisão elétron molécula pode ser obtida resolvendo-se diretamente a equação de Schrödinger, conforme já mencionado anteriormente:

$$(H_0 + U)\Psi = E \psi \quad (3.23)$$

onde H_0 é dado por:

$$H_0 = \nabla^2 + k^2 \quad (3.24)$$

para cada canal envolvido na colisão, ou seja, isto equivale a resolver duas equações desacopladas do tipo:

$$(\nabla_0^2 + k_0^2)F_0 = (U_{00} + W_{00})F_0 \quad (3.25)$$

e

$$(\nabla_1^2 + k_1^2)F_1 = (U_{11} + W_{11})F_1 \quad (3.26)$$

com U_{nn} e W_{nn} representando os potenciais direto e de troca respectivamente, onde aqui já fizemos a hipótese de que Ψ pode ser escrito como uma combinação linear de funções de onda do tipo:

$$\psi = \sum_{n=0}^{\infty} A[\varphi_n(\vec{r}_i)F_n(\hat{r})] \quad (3.27)$$

onde A é o operador de antissimetização e φ_n são as funções de onda dos estados ligados e F_n são as funções de onda do contínuo.

Retornando a equação (3.23), podemos obter a solução da parte homogênea:

$$\phi = \phi_n \exp(i\vec{k}_r \cdot \vec{r}) \quad (3.28)$$

onde ϕ_n é a função de onda da molécula que corresponde ao estado quântico “ n ” com energia E_n relacionada à:

$$E_n + \frac{k_n^2}{2} = E \quad (3.29)$$

e para a parte não homogênea:

$$\psi = \left(\frac{1}{H_0 - E} \right) U\psi \quad (3.30)$$

A solução total para a função de onda:

$$\psi = \phi + G_0 U \psi \quad (3.31)$$

onde G_0 , também já anteriormente definido, é dado por:

$$G_0 = \frac{1}{H_0 - E} \quad (3.32)$$

que é a função de Green para a partícula livre.

Introduzindo o formalismo de potencial duplo:

$$U = U_1 + U_2 \quad (3.33)$$

onde:

$$U_2 = U - U_1$$

Podemos então reescrever a equação de Schrödinger como:

$$(H_0 + U_1 + U_2)\psi = E\psi \quad (3.34)$$

ou

$$(H_n + U_2)\psi = E\psi \quad (3.35)$$

onde na parte homogênea da equação:

$$(H_n)\chi = E\chi \quad (3.36)$$

a função de onda χ não representa mais função da partícula livre, mas sim uma função de onda já distorcida pelo alvo.

Para a parte não-homogênea temos:

$$\psi = \left(\frac{1}{H_n - E} \right) U_2 \psi \quad (3.37)$$

A qual fornece uma solução mais geral na forma:

$$\psi = \chi + G_1 U_2 \psi \quad (3.38)$$

onde G_1 é a função de Green para o sistema com potencial U_2 .

$$G_1 = \frac{1}{H_n - E} \quad (3.39)$$

podemos então agora escrever a matriz T_{if} de transição numa forma final para o formalismo do potencial duplo.

$$T = \langle \phi_f^{(-)} | U_1 | \chi_i^{(+)} \rangle + \langle \chi_f^{(-)} | U_2 | \psi_i^{(+)} \rangle \quad (3.40)$$

Como as funções de onda soluções para as equações de espalhamento no campo do potencial U_1 são da forma das (3.27) e (3.28) ou mais especificamente:

$$\phi_f^{(-)} = \varphi_f \exp(i\vec{k}_f \cdot \vec{r}) \quad (3.41)$$

e

$$\chi_i^{(+)} = \varphi_i F_n \quad (3.42)$$

Podemos escolher o potencial U_1 adequadamente de forma que o primeiro elemento na equação (3.40) seja nulo. Isto é possível se U_1 depender exclusivamente da coordenada do elétron espalhado, o que é feito no método do SVIM. Como φ_i e φ_f são ortogonais, o primeiro elemento da equação (3.40) será nulo.

Assim restará somente o segundo termo:

$$T_{fi} = \langle \chi_f^{(-)} | U_2 | \psi_i^{(+)} \rangle \quad (3.43)$$

Na aproximação em primeira ordem, considerando somente o primeiro termo da equação (3.43):

$$\psi_i^{(+)} \cong \chi_i^{(+)} \quad (3.44)$$

A matriz T será da forma:

$$T_{fi} = \langle \chi_f^{(-)} | U_2 | \chi_i^{(+)} \rangle \quad (3.45)$$

Escrevendo melhor a equação acima, já levando em conta a definição do potencial estático-troca, U_2 , a matriz T_{fi} de transição na aproximação de onda distorcida pode ser escrita como

$$T_{fi} = \langle A(\varphi_1 \chi_{k_f}^-) | U_2 | A(\varphi_0 \chi_{k_i}^+) \rangle \quad (3.46)$$

onde A é o operador anti-simetrizador, φ_0 e φ_1 são as autofunções da molécula no estado inicial e final, respectivamente, e $\chi_{k_i}^+$ e $\chi_{k_i}^-$ são as autofunções do contínuo do elétron incidente e espalhado. Obtemos φ_0 por cálculos SCF Hartree-Fock e as autofunções, φ_1 , do alvo no estado excitado são construídas na aproximação dos orbitais virtuais melhorados (IVO) (Hunt e Goddard 1974).

Como os presentes cálculos são feitos no sistema de referência centrado no corpo da molécula, utilizamos as matrizes de rotação $D_{m_i m_i}^{j_i}$ e neste caso a amplitude de espalhamento para o sistema de laboratório expandindo numa nova base j_i é escrita como:

$$f(\hat{k}'_f) = \sum_{j_i m_i m_i'} B_{m_i m_i'}^{j_i}(\hat{k}'_f) D_{m_i m_i'}^{j_i}(\alpha, \beta, \gamma) \quad (3.47)$$

onde $\vec{j}_i = \vec{l}' - \vec{l}$ é o momento angular transferido durante colisão.

E o coeficiente $B_{m_i m_i'}^{j_i}$ pode ser escrito como:

$$B_{m_i, m'_i}^{j_i} = \sum_{l' m m'} (-1)^m a_{l' m m'} (l' 0 m_t | j_i m_t) (l' m m' | j_i m'_t) Y_{l m_i}(\hat{k}'_f) \quad (3.48)$$

onde os $a_{l' m m'}$ são os coeficientes dinâmicos para a transição do estado inicial $|i\rangle$ para o estado final $|j\rangle$ e são escritos como:

$$a_{l' m m'}(f \leftarrow i) = -\left(\frac{\pi}{2}\right) [4\pi(2l'+1)]^{(1/2)} i^{l'-l} T_{l m l' m'}^{MOD} \quad (3.49)$$

Substituindo agora a equação (3.47) na equação (3.53), logo á frente, e fazendo as integrações angulares a seção de choque no referencial de laboratório na base J_t é escrita como:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(f \leftarrow i) = SM_f \frac{k_f}{k_i} \sum_{j_i, m_i, m'_i} \frac{1}{(2j_i + 1)} \left| B_{m_i, m'_i}^{j_i}(f \leftarrow i, k_i, k_f, \hat{r}') \right|^2 \quad (3.50)$$

Porém para transições cujo estado excitado final é um tripleto, apenas a parte de troca da matriz T_{fi} é necessária e neste caso as seções de choque são calculadas somando-se a equação (3.48) até um determinado valor de corte (l_c, m_c) previamente escolhido segundo a equação (3.17), de modo a garantir a convergência.

Para excitações que conduzem ao estado final singlete, a convergência da expansão de ondas parciais da matriz de transição é mais lenta devido ao longo alcance do potencial direto (Fliflet a McKoy 1980). Neste caso, apesar da expansão de ondas parciais da matriz de transição T_{fi} ser, também, truncada em algum valor de corte (l_c, m_c) , as contribuições para ordens maiores das ondas parciais são adicionadas através da utilização da

aproximação de Born, como discutido anteriormente. Neste procedimento, os coeficientes de expansão, $B_{m_i m'_i}^{j_i}$, são dado por:

$$B_{m_i m'_i}^{j_i}(\hat{k}'_f) = B_{m_i m'_i}^{Born, j_i}(\hat{k}'_f) + \sum_{l' m' m} (-1)^m (i)^{l-l'} (2l+1)^{-1} (T_{ll'mm'} - T_{ll'mm'}^{Born}) \times (l-m, l' m' | j'_i m'_i) (l 0, l' m_i | j_i m_i) Y_{l' m'_i}(\hat{k}'_f) \quad (3.51)$$

onde $B_{m_i m'_i}^{Born, j_i}(\hat{k}'_f)$ são os coeficientes, calculados analiticamente, da expansão na representação da base j_i da amplitude de espalhamento de Born e $T_{ll'mm'}^{Born}$ é a matriz de transição calculada na aproximação de Born cujos elementos são:

$$T_{ll'mm'}^{Born} = \langle S_{klm} | U_{st} | S_{kl'm'} \rangle \quad (3.52)$$

onde U_{st} é o potencial estático-troca (em unidades atômicas) e S_{klm} são componentes das ondas parciais da função de onda da partícula livre.

Para determinarmos a seção de choque diferencial no espalhamento eletrônico, somamos sobre todas as orientações da molécula, usamos a equação:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = S M_f \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{8\pi^2} \int d\alpha \sin \beta d\beta d\gamma |f(\hat{k}'_f)|^2 \quad (3.53)$$

Onde o fator S é o termo de spin que vale meio para moléculas de camada fechada, M_f é o fator de degenerescência da projeção do momento angular orbital do estado final da molécula, $f(\hat{k}'_f)$ é a amplitude de espalhamento medida no sistema de laboratório (LF), \hat{k}'_f (\hat{k}_i) são os momentos do elétron espalhado e incidente no (LF). A direção do de incidência do momento linear do elétron é o eixo z no LF e (α, β, γ) são os ângulos de Euler no qual definimos a direção ao longo do eixo principal de simetria da molécula

Conforme já definido anteriormente, no sistema do corpo a amplitude de espalhamento $f(\hat{k}'_f)$ está relacionada com os elementos da matriz T de transição, pela relação:

$$f(\hat{k}_f, \hat{k}_i) = -2\pi^2 T_{f_i}^{MOD} \quad (3.54)$$

onde neste caso o MOD é usado para obter os elementos da matriz de transição T_{f_i} de acordo com a equação (3.46).

CAPÍTULO 4

Resultados e Conclusão

No presente trabalho discutiremos os resultados obtidos para as moléculas aqui estudadas. Nossos dados, na medida do possível, foram comparados com alguns dados encontrados na literatura. Tivemos a oportunidade de estudar as transições (*carbono*(1s))¹XΣ¹ → (2pπ)^{1,3}Π para as moléculas de Dióxido de carbono CO₂, referente a excitação (2σ_g → 2π_u), a molécula Dissulfito de carbono CS₂ referente a excitação (2σ_g → 3π_u) e a molécula Sulfito de carbonila OCS, referente a excitação (3σ → 4π). Escolhemos estas moléculas devido ao fato de todas possuírem um átomo de carbono e assim realizamos a excitação de elétrons presos a estes átomos e com isso, podemos fazer comparações entre todas as moléculas aqui estudadas.

4.1 – Montagem do Pacote Computacional

Todos os programas utilizados neste trabalho foram desenvolvidos e melhorados no decorrer dos últimos anos, por outros pesquisadores, tendo estes sido testados em diversos trabalhos, sendo sua confiabilidade confirmada.

Para a obtenção dos coeficientes das funções de onda para o estado fundamental das moléculas por nós estudadas, utilizamos a aproximação SCF (Aproximação de campo auto-consistente). Para se obter as funções de onda para os estados excitados usamos uma aproximação dos orbitais melhorados (IVO) (Hunt e Goddard 1974). Os passos descritos até aqui foram obtidos usando o programa ALCHEMY. Após a obtenção destas funções de onda, usamos o programa STPGEM. Este programa expande os orbitais moleculares em centro único, faz a normalização dos MO's e gera o termo direto do potencial. Em nossos cálculos, a normalização dos orbitais foi sempre melhor que 0.999 para l ≅ 79.

O próximo passo no processo computacional consiste em montar o conjunto de funções de espalhamento tentativo. As bases utilizadas estão nas tabelas 4.1, 4.2 e 4.3. O procedimento iterativo descrito é realizado por um conjunto de programas denominado

SVIM (Schwinger variational iterative method). As expansões em ondas parciais das funções de espalhamento foram até $l_c = 59$ para todas as energias, em todas as moléculas e em todas as simetrias das funções do elétron incidente.

Finalmente, para o cálculo da matriz de transição e das seções de choque utilizamos os programas DWMGEM e DWCGEM, respectivamente. As expansões em ondas parciais da matriz de transição foram truncadas em $l_c = 59$ e $m_c = 2$, para a transição singlete-singlete (estado final $^1\Pi$) e para a transição singlete-triplete (estado final $^3\Pi$). Na expansão em ondas parciais das equações utilizadas no SVIM o índice m é somado somente até $m_c=2$. Isto, não diz respeito a nenhum problema teórico, mas simplesmente ao fato do programa ter sido desenvolvido somente para estas simetrias. A experiência tem mostrado que uma soma até $m_c=2$, geralmente é suficiente para se atingir a convergência. Porém em alguns raros casos, pode ser necessário efetuar esta soma usando-se $m_c>2$, nestes casos usamos de um artifício; substituímos as funções de ondas incidentes e espalhadas, dadas pelo SVIM, por funções de onda plana usando a primeira aproximação de Born. Todos os resultados convergiram para no máximo até quatro iterações no SVIM.

Simetria de Entrada	Centro	Função Gaussiano-cartesianas	Expoentes
$k\sigma_g, k\sigma_u$	O	s	16.0, 8.0, 4.0, 2.0, 1.0, 0.5, 0.25, 0.1, 0.05
		p	8.0, 2.5, 1.0, 0.5, 0.25, 0.05
	C	s	6.0, 2.0, 1.0, 0.5, 0.25, 0.1, 0.05
$K\pi_g$	O	p	16.0, 8.0, 4.0, 2.0, 1.0, 0.5, 0.25, 0.1, 0.05, 0.015
		d	8.0, 4.0, 2.5, 1.0, 0.5, 0.25, 0.05
	C	d	8.0, 4.0, 2.5, 1.0, 0.5, 0.25, 0.05
$k\delta_g$	O	d	14.3, 8.2, 3.0, 1.6, 0.5, 0.25, 0.11, 0.05
	C	d	16.0, 8.2, 3.5, 1.6, 0.5, 0.25, 0.11, 0.05
$K\pi_u$	O	p	16.0, 8.0, 4.0, 2.0, 1.0, 0.5, 0.25, 0.1, 0.05, 0.015
		d	8.0, 4.0, 2.5, 1.0, 0.5, 0.25, 0.05
	C	p	6.0, 2.0, 1.0, 0.5, 0.25, 0.1, 0.05
$k\delta_u$	O	d	14.3, 8.2, 3.0, 1.6, 0.5, 0.25, 0.11, 0.05

Tabela 4.1 - Bases de Espalhamento (CO_2).

Simetria de Entrada	Centro	Função Gaussiano-cartesianas	Expoentes
$k\delta_g$	C	D	16.0, 8.2, 3.5, 1.6, 0.5, 0.11, 0.05, 0.02
	S	D	14.3, 8.2, 3.0, 1.6, 0.5, 0.25, 0.11, 0.05, 0.02
$k\delta_u$	S	D	14.3, 8.2, 3.0, 1.6, 0.5, 0.25, 0.11, 0.05, 0.02
$k\pi_g$	C	D	16.5, 8.0, 4.0, 2.0, 1.0, 0.5, 0.1, 0.05, 0.015
	S	P	16.0, 8.0, 4.0, 2.0, 1.0, 0.5, 0.25, 0.1, 0.05, 0.015
		D	8.0, 4.0, 2.0, 1.0, 0.5, 0.1, 0.05
$k\pi_u$	C	P	6.0, 2.0, 1.0, 0.5, 0.25, 0.1, 0.05, 0.013
	S	P	16.0, 8.0, 4.0, 2.0, 1.0, 0.5, 0.25, 0.1, 0.05, 0.015
		D	8.0, 4.0, 2.0, 1.0, 0.5, 0.1, 0.05
$k\sigma_g$	C	S	37.0, 8.0, 5.0, 2.0, 1.0, 0.5, 0.25, 0.1, 0.05, 0.01
		D	2.0, 0.5, 0.1
	S	S	32.5, 9.0, 2.0, 1.0, 0.5, 0.25, 0.1, 0.05, 0.01
		P	18.0, 2.5, 1.0, 0.5, 0.25, 0.05, 0.02
		D	2.0, 0.5, 0.1
$k\sigma_u$	C	P	16.5, 6.0, 2.0, 1.0, 0.5, 0.25, 0.1, 0.05
	S	s	16.0, 8.0, 4.0, 2.0, 1.0, 0.5, 0.25, 0.1, 0.05
		p	16.5, 8.0, 2.5, 1.0, 0.5, 0.25, 0.05
		d	7.5, 2.1, 0.2

Tabela 4.2 - Bases de Espalhamento (CS_2).

Simetria de Entrada	Centro	Função Gaussiano-cartesianas	Expoentes
k δ	O	d	16.1, 8.3, 3.7, 1.5, 0.4, 0.1
	C	d	16.0, 8.2, 3.5, 1.6, 0.5, 0.1
	S	d	14.3, 8.2, 3.0, 1.6, 0.5, 0.25, 0.1
k π	O	d	16.1, 8.2, 4.1, 2.2, 1.0, 0.5, 0.1
	C	d	16.5, 8.0, 4.0, 2.0, 1.0, 0.5, 0.1
	S	p	16.0, 8.0, 4.0, 2.0, 1.0, 0.3, 0.1
		d	8.0, 4.0, 2.0, 1.0, 0.5, 0.1
k σ	O	s	10.1, 5.3, 2.2, 1.0, 0.2, 0.05
		d	1.1
	C	s	10.1, 6.1, 2.1, 1.0, 0.2, 0.05
		d	1.1
	S	s	10.5, 5.5, 4.0, 1.0, 0.5, 0.1
		p	5.1, 2.5, 0.5, 0.1
		d	1.1

Tabela 4.3 - Bases de Espalhamento (OCS).

Com relação aos computadores utilizados, uma parte do trabalho foi realizada num Athlon 900MHz e outra parte num Athlon 700MHz, com um tempo aproximado para cada rodada de uma energia (singleto e tripleto) em média de 10 a 30 horas dependendo da máquina utilizada.

4.2- Razão entre as seções de choque integrais para os estados $^{1,3}\Pi$.

Nas últimas décadas, o estudo da excitação e da ionização eletrônica, a partir de camadas internas, tem experimentado um crescente interesse (Hitchcock, 1981 e 2000). Isto tem sido devido ao desenvolvimento efetivo, tanto teórico como experimental, das técnicas utilizadas nestes estudos.

Particularmente, o impacto eletrônico é uma ferramenta muito útil para estudar a excitação eletrônica a partir de camadas internas de moléculas.

Na literatura, têm sido apresentados, alguns resultados envolvendo a promoção ou remoção de um elétron das camadas mais internas de moléculas (Bielchovsky e col. 1992, Almeida e col. 1995 e 1999, Kroin e col. 2003 e Michelin e col. 2003).

Alguns destes estudos mostram, a evolução da razão entre as seções de choque de excitação por impacto eletrônico dos estados $^{1,3}\Pi$ para umas poucas moléculas lineares [CO, CO₂, N₂] em função da energia incidente do projétil.

Como em nosso trabalho vamos utilizar dados experimentais para a razão, tanto para excitação quanto para a deexcitação (Blount e Dickison 1993 e Almeida e col. 1995 e 1999), no diagrama a seguir mostramos o processo completo.

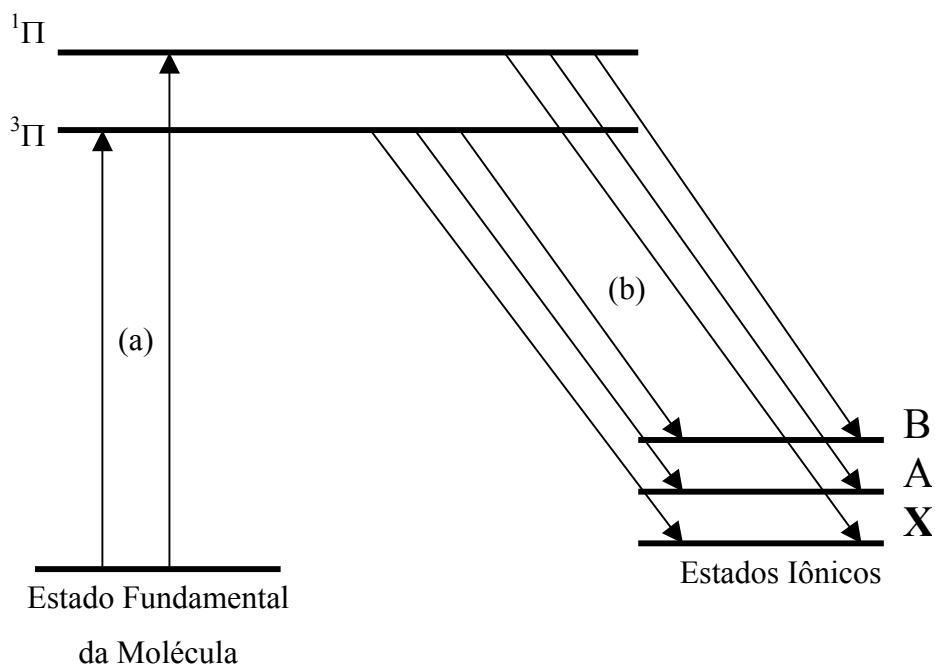


Diagrama 4.1 – Diagrama esquemático mostrando o processo de excitação a partir do estado fundamental até um estado auto-ionizante e posterior decaimento deste para um estado iônico qualquer.

O processo se inicia com a excitação da molécula estudada a partir de camadas internas presas aos átomos. O diagrama (4.1) mostra o processo de excitação e deexcitação para uma molécula genérica.

Em nosso trabalho estamos interessados na excitação de elétrons 1s do carbono, caminho marcado como “a” no diagrama 4.1, para os primeiros orbitais moleculares vazios para cada molécula aqui estudada, o que gera os estados $(1s)^{-1} (2p\Pi)^{1,3}\Pi$.

Já o caminho marcado como “b”, representa o decaimento da molécula excitada por emissão de um elétron, gerando os estados iônicos CO_2^+ , OCS^+ , CS_2^+ . O estado final iônico pode estar localizado em qualquer estado, fundamental ou excitado. Este decaimento é que foi estudado por alguns autores dentre eles destacamos os trabalhos já citados de Blount e Almeida, os quais serão utilizados para a comparação com os nossos dados.

Para cada ramo do diagrama mostrado acima, a taxa de formação de um dado estado iônico final depende de duas probabilidades de transição. Uma delas é a probabilidade de excitação para um determinado estado final (que é proporcional a seção de choque $\sigma_{exc}^{trip,sing}$), e a outra taxa de decaimento para o estado iônico final $\sigma_{dec}^{trip,sing \rightarrow X,A,B,\dots}$ onde X é o estado fundamental e A e B são estados iônicos excitados mais baixos. Deste modo a razão entre as intensidades medidas dos decaimentos dos estados excitados tripleto e singleto, para qualquer estado final iônico, é dada na forma:

$$R(3:1) = \frac{\sigma_{dec}^{trip \rightarrow X,A,B}}{\sigma_{dec}^{sing \rightarrow X,A,B}} \quad (4.1)$$

Num dos trabalhos experimentais, Almeida e col. (1995) para a molécula de CO_2 , não foram medidas as seções de choque de formação dos estados $^{1,3}\Pi$, mas sim as ICS's de decaimento, visto que os elétrons coletados foram ejetados na autoionização. Considerando as taxas de decaimento $\sigma_{dec}^{trip,sing \rightarrow A}$, neste caso, particularmente para o estado iônico final A, independentes da energia do elétron incidente, (o que significa dizer que os estados $^{1,3}\Pi$ não guardam informação sobre a forma com que foram gerados) a razão dada na equação (4.1) pode ser escrita como:

$$R(3:1) \propto \frac{\sigma_{exc}^{trip}}{\sigma_{exc}^{sin g}} \quad (4.2a)$$

ou

$$R(1:3) \propto \frac{\sigma_{exc}^{sin g}}{\sigma_{exc}^{trip}} \quad (4.2b)$$

Isto nos permite comparar os dados experimentais com os teóricos calculados no nosso trabalho.

No outro trabalho (Blount e Dickison 1993), a razão foi feita diretamente entre as intensidades para as DCS's a baixos ângulos que conduzem aos estados finais, singleto e tripleto, onde vale diretamente a (4.2b).

Na figura 4.1 (a) e (b), comparamos nossos dados com os dados de Almeida e col. (1995) que foram obtidos experimentalmente pela técnica de perda de energia, e podemos ver a boa concordância com os nossos dados. Como os dados por ele obtidos são esparsos, não mostram as ressonâncias que obtivemos com nossa teoria.

No gráfico da figura 4.2, comparamos a razão, RD (1:3) entre as DCS's que conduzem aos estados finais, singleto e tripleto ($2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$). Escolhemos arbitrariamente o ângulo de 6° , pois os resultados experimentais fornecidos por Blount e Dickison (1993) não especificam para que ângulo esta razão foi medida. Notamos uma boa concordância com os dados experimentais, inclusive o ponto de máximo é bem reproduzido em nossos cálculos. A forma qualitativa da nossa curva acompanha a curva experimental. Evidentemente a descrição do alvo, por nós utilizadas, Hartree-Fock, não leva em conta os efeitos de correlação do alvo. Não incluímos nestes cálculos, nem a localização do buraco, nem efeitos de relaxação do alvo. Possivelmente estes fatores alteram, não de ordem significativa, os nossos resultados.

Na figura 4.3 (a) e (b), como os dados experimentais não mostram o segundo máximo que obtivemos, devido ao espaçamento entre cada ponto medido, calculamos as RD (1:3) para ângulos maiores de 30° , 60° , 120° e 180° e podemos verificar que a medida que aumentamos os ângulos, este segundo máximo torna-se mais evidente por volta de 340eV para a energia do elétron de impacto.

Na figura 4.4 comparamos as razões RI(1:3) entre as moléculas de CO₂, CS₂ e OCS, onde podemos verificar que para a molécula de CO₂ os picos de ressonâncias são bem mais pronunciados do que para as demais moléculas. Apesar de que existam pequenas oscilações para as RI(1:3) para as moléculas de CS₂ e OCS, não podemos caracterizar estas oscilações como ressonâncias. Observamos também que longe do limiar de excitações, ambas as moléculas possuem o mesmo comportamento monotônico, acreditamos que este comportamento semelhante nestas regiões deva-se ao fato de que para energias longe do limiar de excitação as ICS's e por consequência as RI(1:3) independem dos constituintes moleculares.

Apresentamos nas figuras 4.5 a 4.7 às seções de choque integrais ICS's por simetria para as excitações singlete → singlete e singlete → tripleto para as moléculas de CO₂, CS₂ e OCS.

Nas figuras 4.5 (a) e (b), apresentamos os primeiros quatro canais para as seções de choque integrais parciais (ICS's), isto é, o espalhamento nos canais $^2\Sigma_g$, $^2\Sigma_u$, $^2\Pi_g$ e $^2\Pi_u$, como uma função de energia dos elétrons incidentes para as transições singlete e tripleto da molécula em CO₂. Estruturas ressonantes podem ser observadas nas ICS's parciais para ambas excitações singlete e tripleto. Os picos de ressonância (localizados em torno de 309eV para a excitação tripleto e o outro próximo de 312eV para a excitação singlete) são próprios para o canal de espalhamento $^2\Pi_u$, e os outros picos (um próximo de 338eV para a excitação tripleto e o outro próximo de 340eV) são provenientes da simetria $^2\Sigma_u$.

Nas figuras 4.6 (a) e (b) e 4.7 (a) e (b), apresentamos as curvas das ICS's para as transições singlete e tripleto para as simetrias de ordem mais baixas, como uma função de energia de impacto, para o espalhamento de elétrons por moléculas de OCS e CS₂, respectivamente. Estas figuras mostram picos pouco pronunciados se comparados aos picos obtidos para a molécula de CO₂. Para a molécula de CS₂ os picos localizados por volta dos 320eV, tanto na excitação para o estado final singlete quanto para o estado final tripleto, é devido à simetria $^2\Pi_u$. Para a molécula de OCS os picos localizados por volta dos 317eV, tanto na excitação para o estado final singlete como para o estado final tripleto, é devido a simetria $^2\Pi$. Já por volta dos 340eV, os picos são devidos à simetria $^2\Sigma$. Apesar do fato dos picos menores explicarem em parte o comportamento diferente das RI(1:3) para estas duas moléculas, em relação ao comportamento do CO₂, mais importante é o fato de observarmos

que para o espalhamento da molécula de CO_2 , as posições das ressonâncias correspondentes para as excitações que conduzem aos estados singleto e tripleto estão deslocadas uma em relação a outra. Assim, na divisão das razões entre as ICS's que conduzem aos estados finais estes picos são mantidos, o que destacaria os picos mostrados nas RI(1:3). Já para as moléculas de CS_2 e OCS , como os picos tanto para o singleto quanto para o tripleto estão na mesma região de energia, nenhuma estrutura de ressonância pode ser visualizada nas RI(1:3). O que nos leva a concluir que mais importante do que a intensidade do pico, o deslocamento entre eles nas ICS's tem um fator fundamental para o surgimento da ressonância nas RI(1:3).

Nas figuras 4.8 (a) e (b) apresentamos as ICS's totais, somando todos os canais, até $m_c=7$, para as transições que conduzem aos estados finais, singleto e tripleto. Podemos notar na figura (4.8b) um pequeno deslocamento nos picos entre as ICS's que conduzem aos estados finais, singleto e tripleto.

Nas figuras 4.9 (a) e (b) e 4.10 (a) e (b) apresentamos as ICS's totais, somados todos os canais, até $m_c=7$, para as transições que conduzem os estados finais singleto e tripleto. Podemos notar que nas figuras 4.9 (b) e 4.10 (b) os picos tanto nas excitações singleto quanto nas excitações tripleto ficam na mesma localização, o pico maior por cerca de 340eV e o pico menor em torno de 320eV.

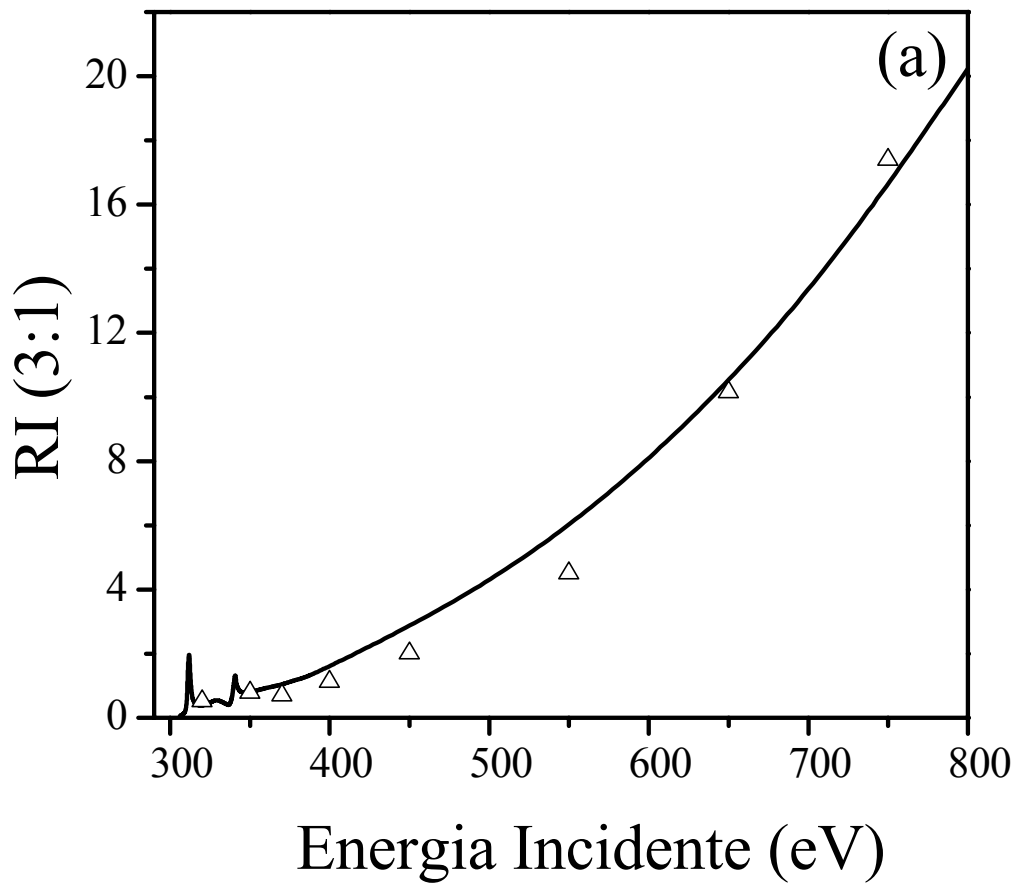


Fig. 4.1 (a) – Linha Sólida: Razão RI (1:3) calculada entre as ICS's para a molécula de CO_2 . Triângulos: dados experimentais de Almeida e col. 1995.

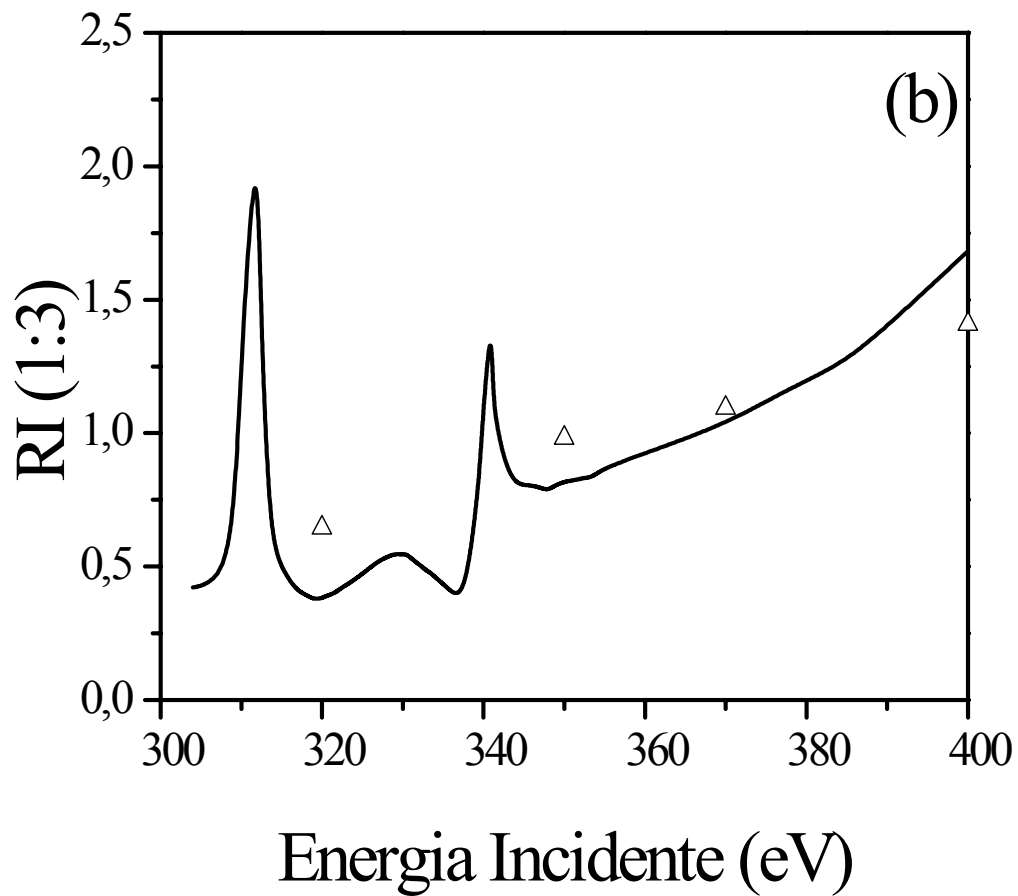


Fig. 4.1 (b) – Linha Sólida: Razão RI (1:3) calculada entre as ICS's para a molécula de CO_2 . Triângulos: dados experimentais de Almeida e col. 1995.

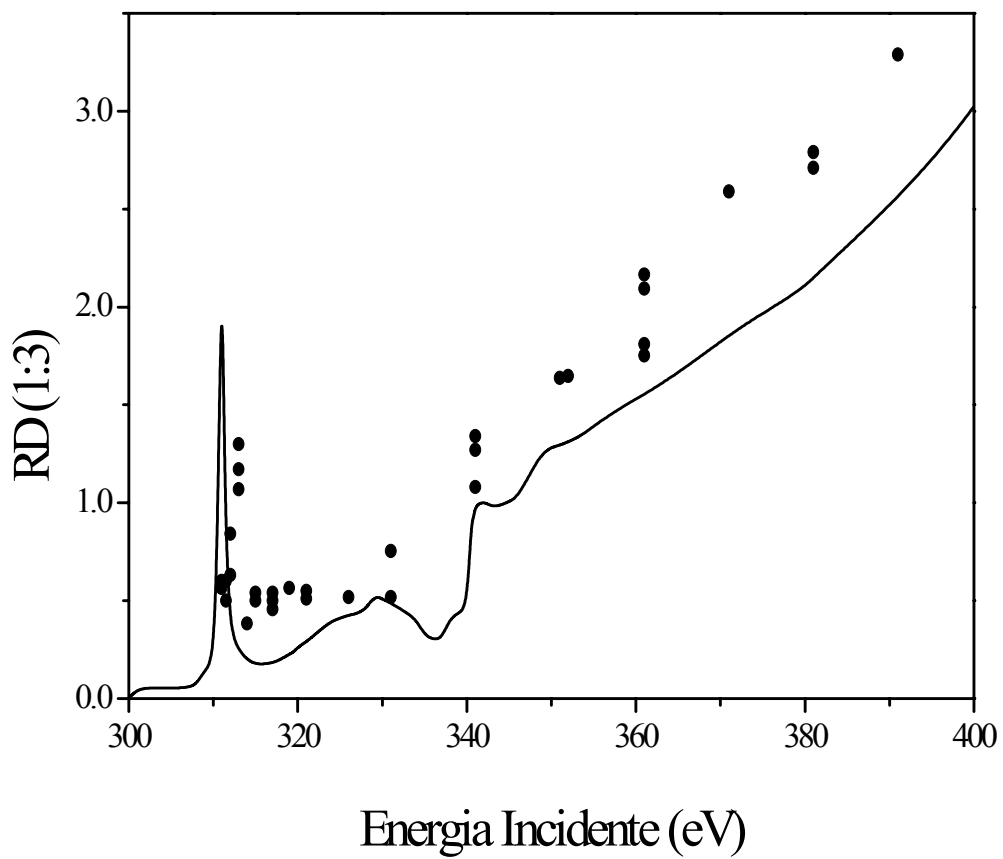


Fig. 4.2 – Linha Sólida: Razão RD (1:3) para a molécula de CO_2 calculada para 6 graus.
Círculos Sólidos: Razão experimental para baixos ângulos de Blount e col 1993.

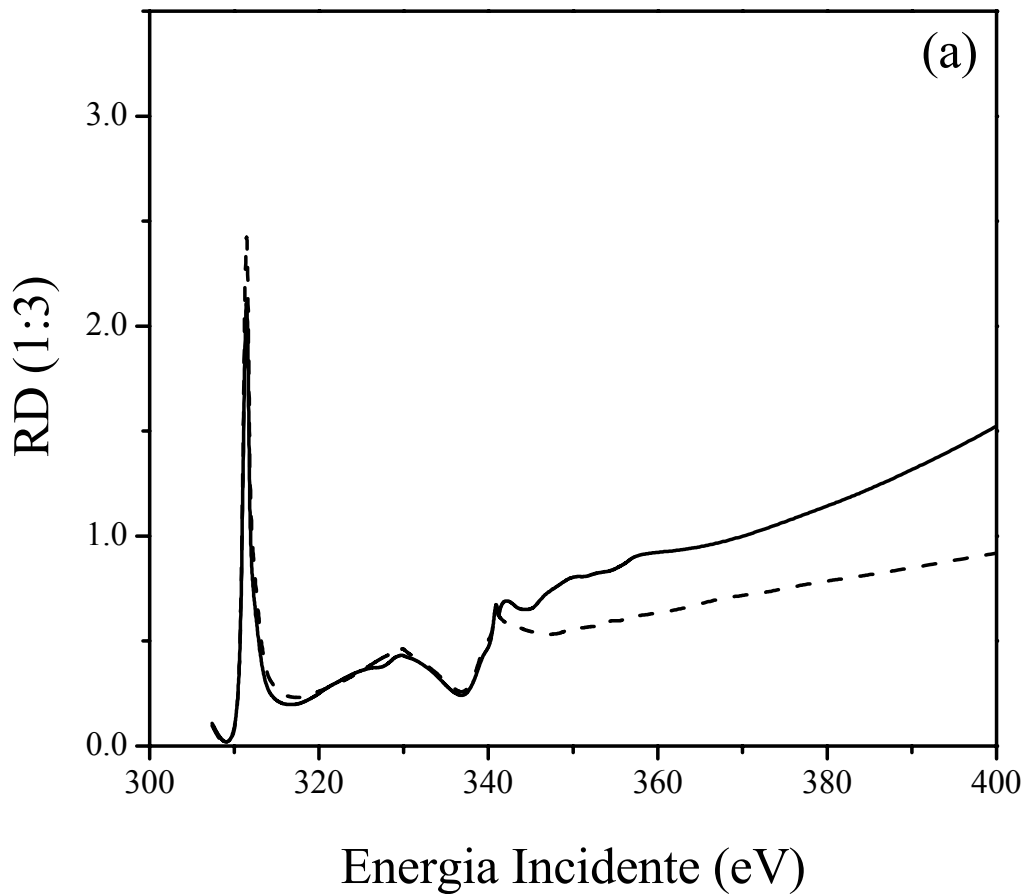


Fig. 4.3 (a) – RD(1:3) calculada para a excitação de caroço por impacto de elétrons para a molécula de CO₂ para as energias entre 300-400eV. Linha Sólida: mostra os resultados para o espalhamento num ângulo de 30°. Linha Tracejada: mostra os resultados para o espalhamento num ângulo de 60°.

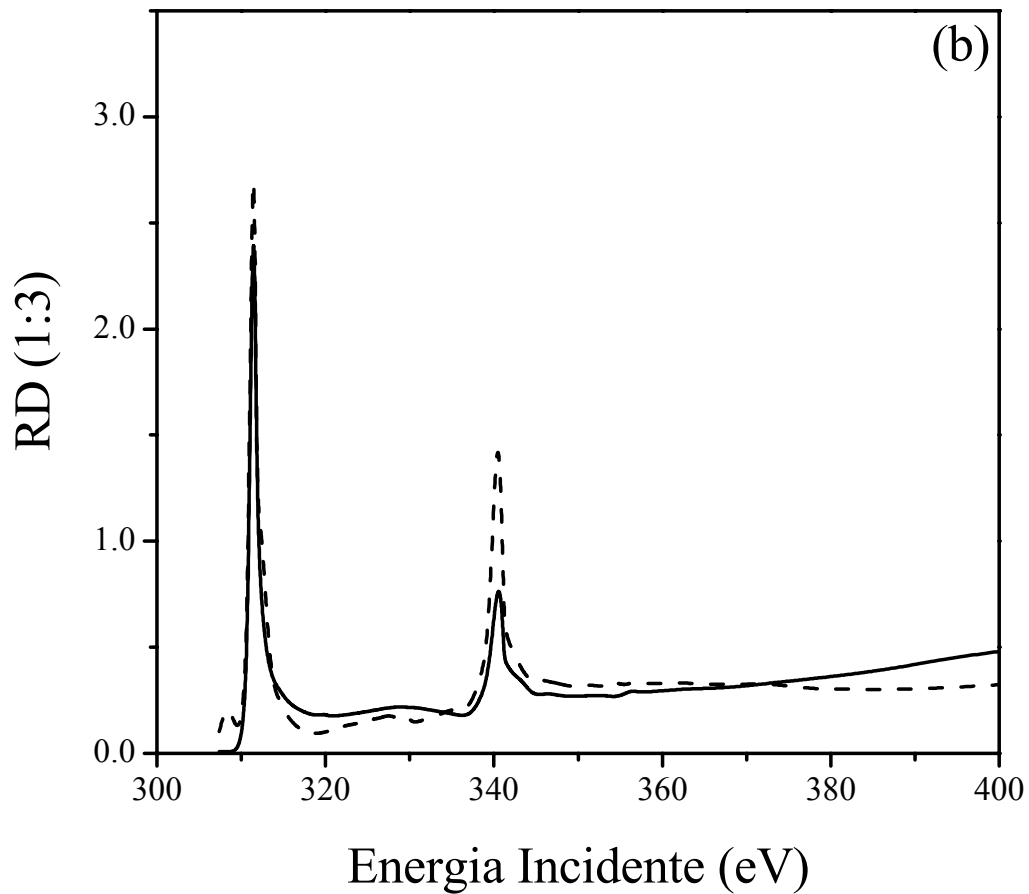


Fig. 4.3 (b) – RD(1:3) calculada para a excitação de caroço por impacto de elétrons para a molécula de CO_2 para as energias entre 300-400eV. Linha Sólida: mostra os resultados para o espalhamento num ângulo de 120° . Linha Tracejada: mostra os resultados para o espalhamento num ângulo de 180° .

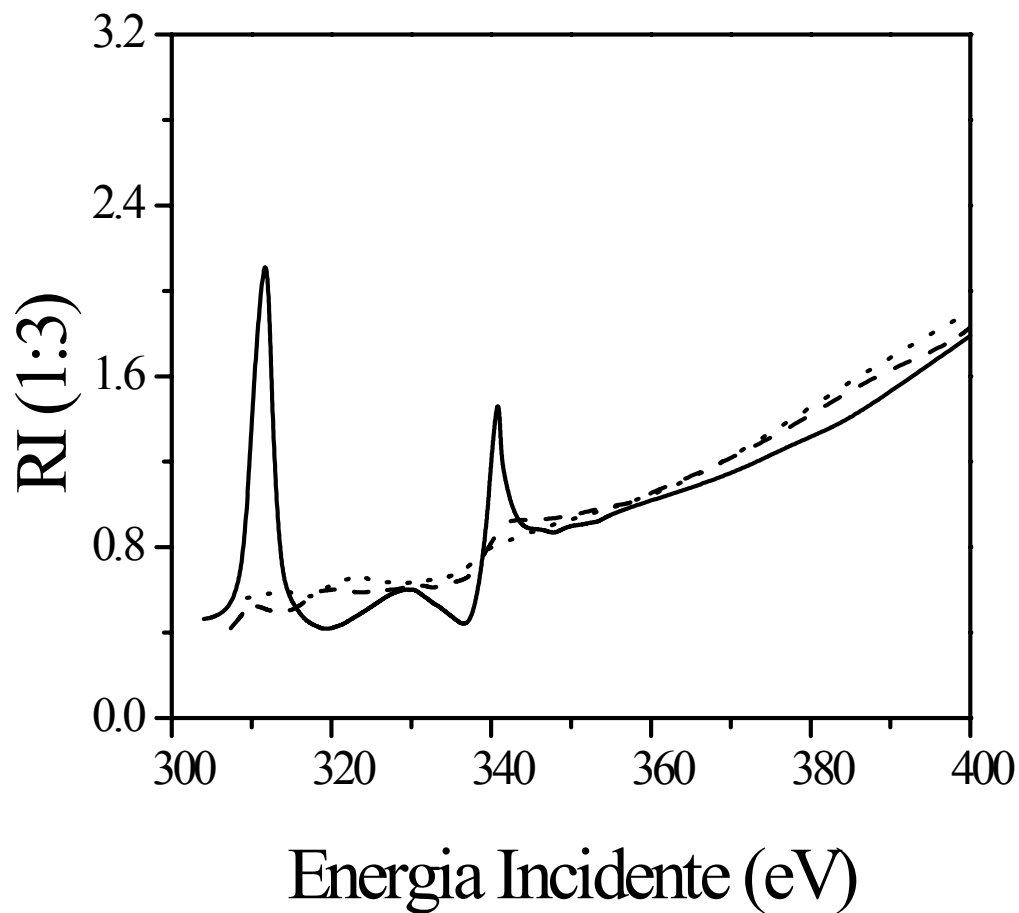


Fig. 4.4 – RI(1:3) calculada para impacto de elétrons de excitação de caroço para energias de 300-400 eV. Linha Sólida: RI calculada entre as ICS's para a molécula de CO₂. Linha Tracejada: RI para a molécula de CS₂. Linha Pontilhada: RI para a molécula de OCS.

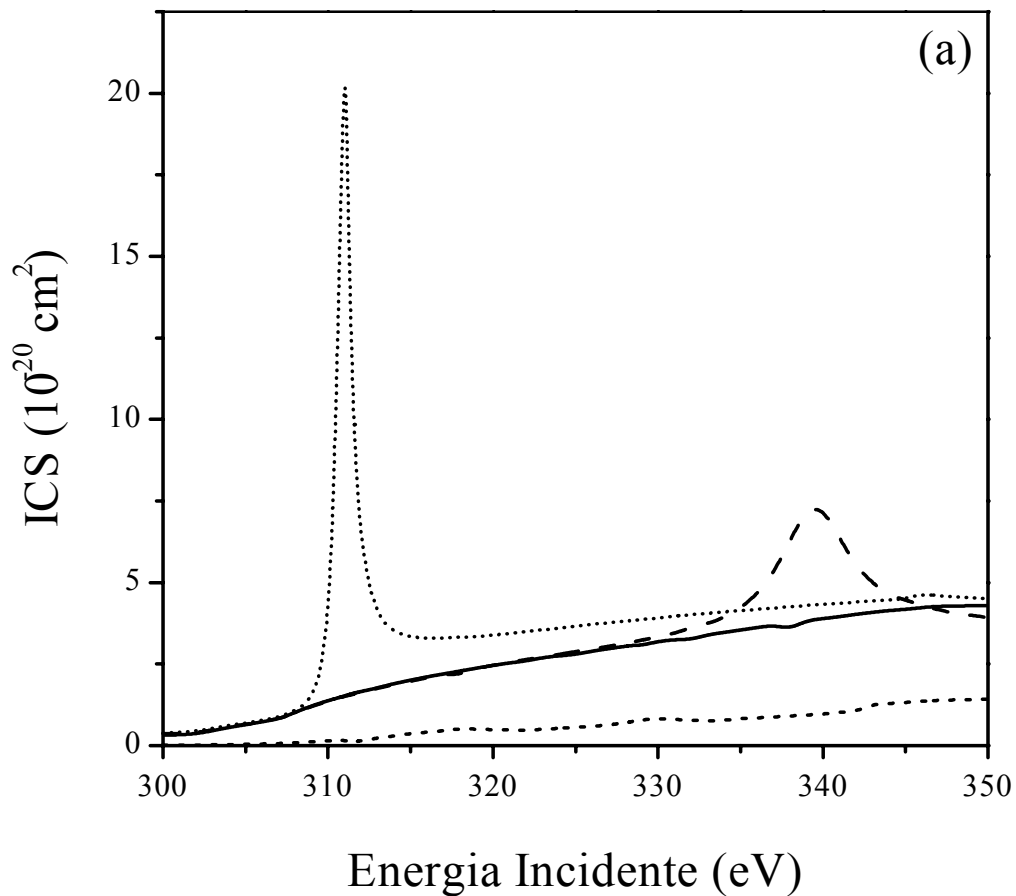


Fig. 4.5 (a) – ICS's parciais calculadas para os quatro canais mais baixos dos elétrons espalhados de CO_2 para o estado excitado singlete. Linha sólida: resultados para os canais de espalhamento $^2\Sigma_g$. Linha tracejada: resultados para os canais de espalhamento $^2\Sigma_u$. Linha tracejada curta: resultados para os canais de espalhamento $^2\Pi_g$. Linha pontilhada: resultados para os canais de espalhamento $^2\Pi_u$.

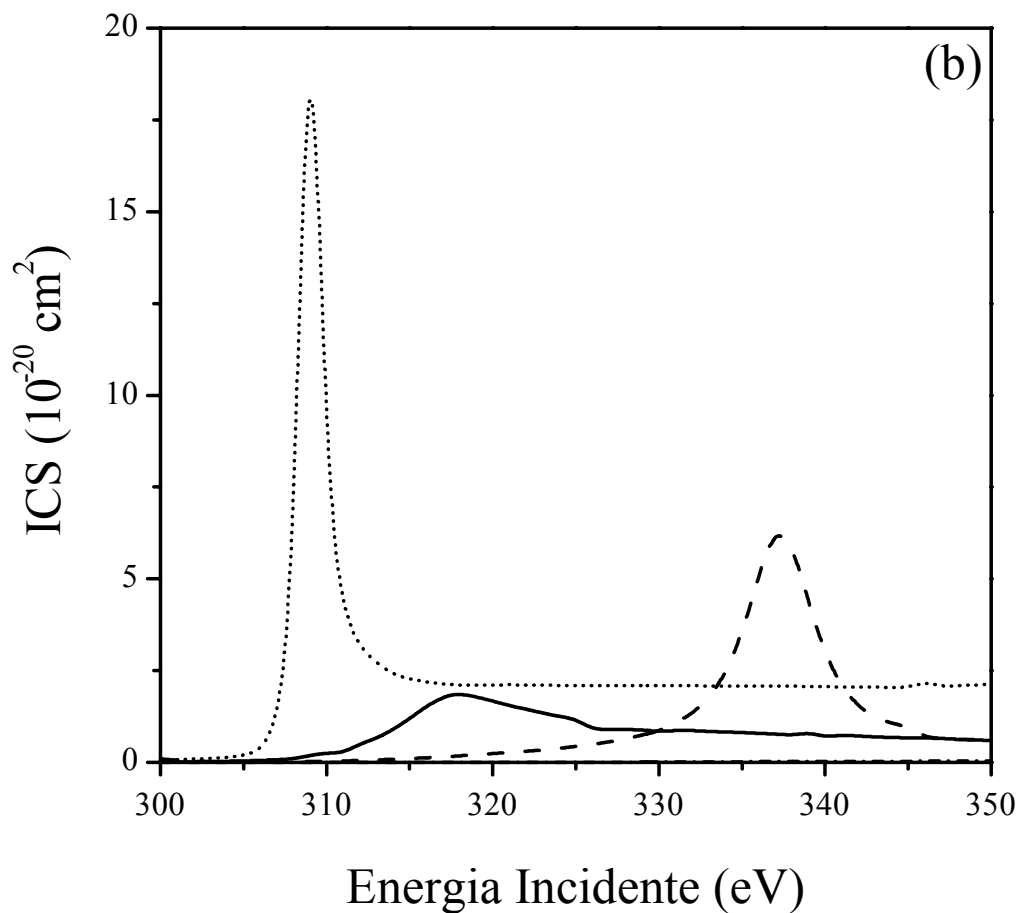


Fig. 4.5 (b) – ICS's parciais calculadas para os quatro canais mais baixos dos elétrons espalhados de CO₂ para o estado excitado tripleto. Linha sólida: resultados para os canais de espalhamento $^2\Sigma_g$. Linha tracejada: resultados para os canais de espalhamento $^2\Sigma_u$. Linha tracejada curta: resultados para os canais de espalhamento $^2\Pi_g$. Linha pontilhada: resultados para os canais de espalhamento $^2\Pi_u$.

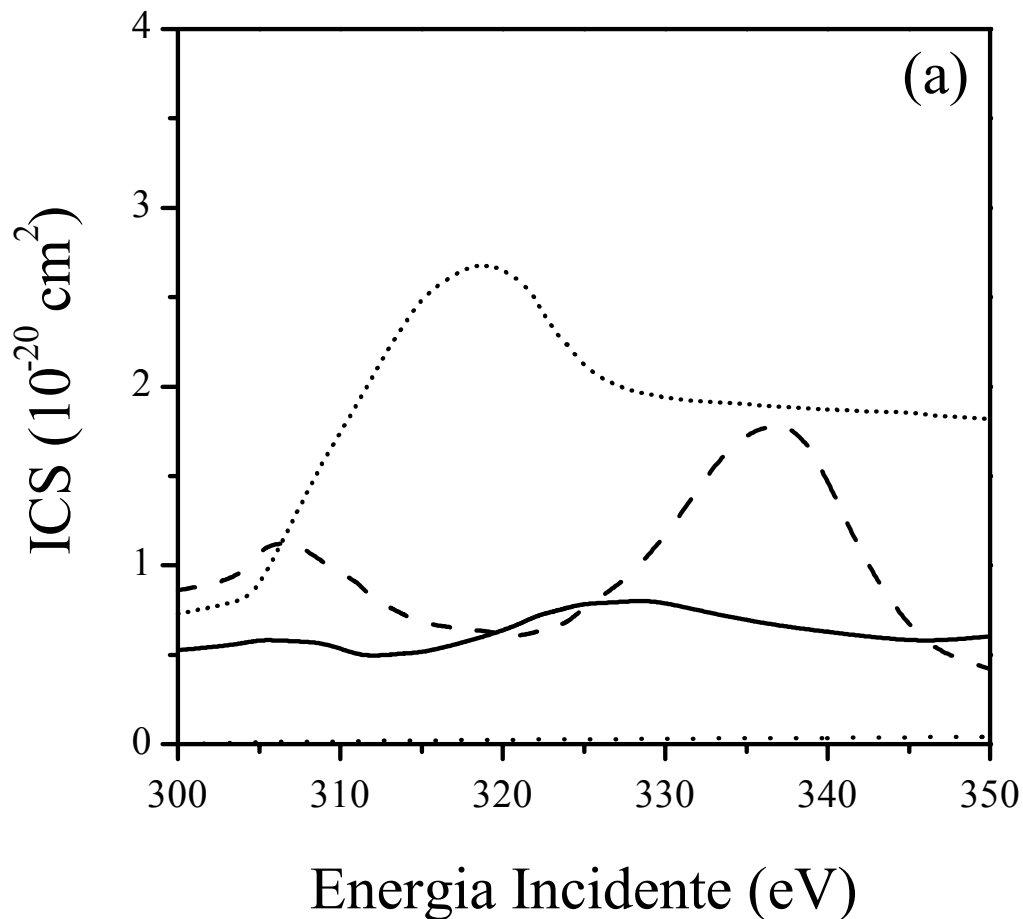


Fig. 4.6 (a) – ICS's parciais calculadas para os quatro canais mais baixos dos elétrons espalhados de CS₂ para o estado excitado singleto. Linha sólida: resultados para os canais de espalhamento $^2\Sigma_g$. Linha tracejada: resultados para os canais de espalhamento $^2\Sigma_u$. Linha tracejada curta: resultados para os canais de espalhamento $^2\Pi_g$. Linha pontilhada: resultados para os canais de espalhamento $^2\Pi_u$.

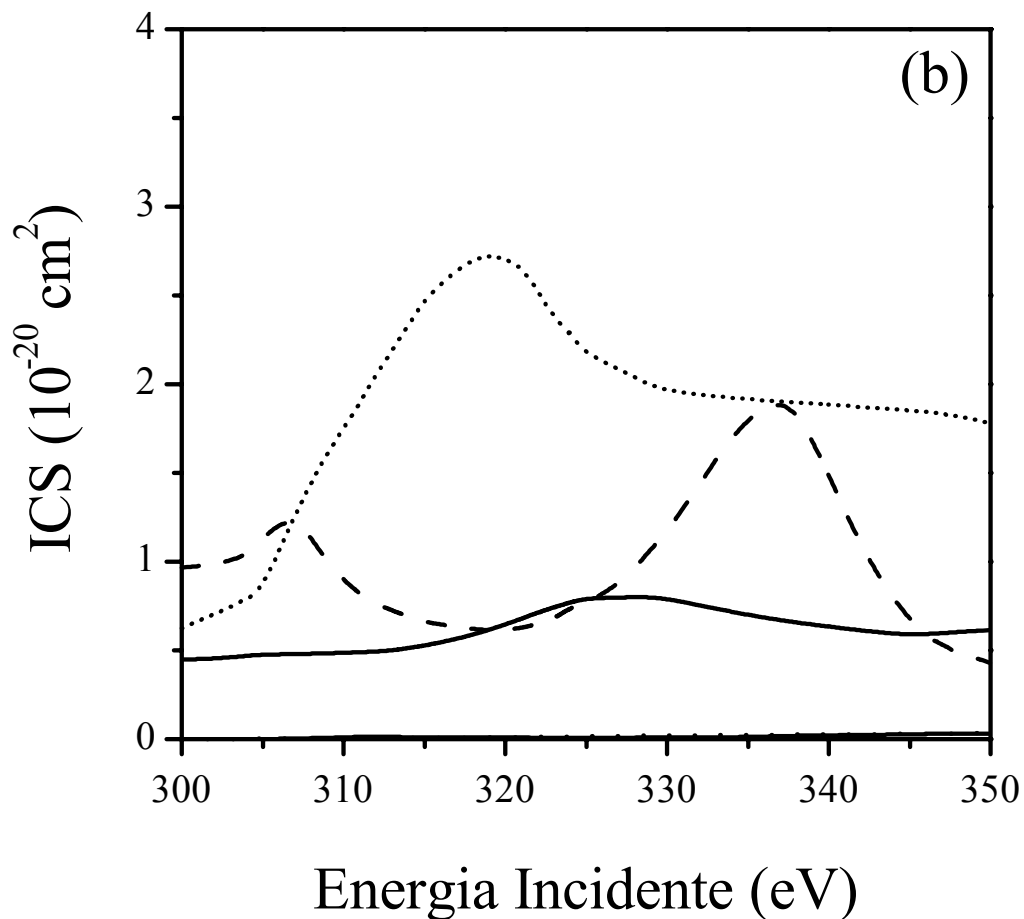


Fig. 4.6 (b) – ICS's parciais calculadas para os quatro canais mais baixos dos elétrons espalhados de CS₂ para o estado excitado tripleto. Linha sólida: resultados para os canais de espalhamento $^2\Sigma_g$. Linha tracejada: resultados para os canais de espalhamento $^2\Sigma_u$. Linha tracejada curta: resultados para os canais de espalhamento $^2\Pi_g$. Linha pontilhada: resultados para os canais de espalhamento $^2\Pi_u$.

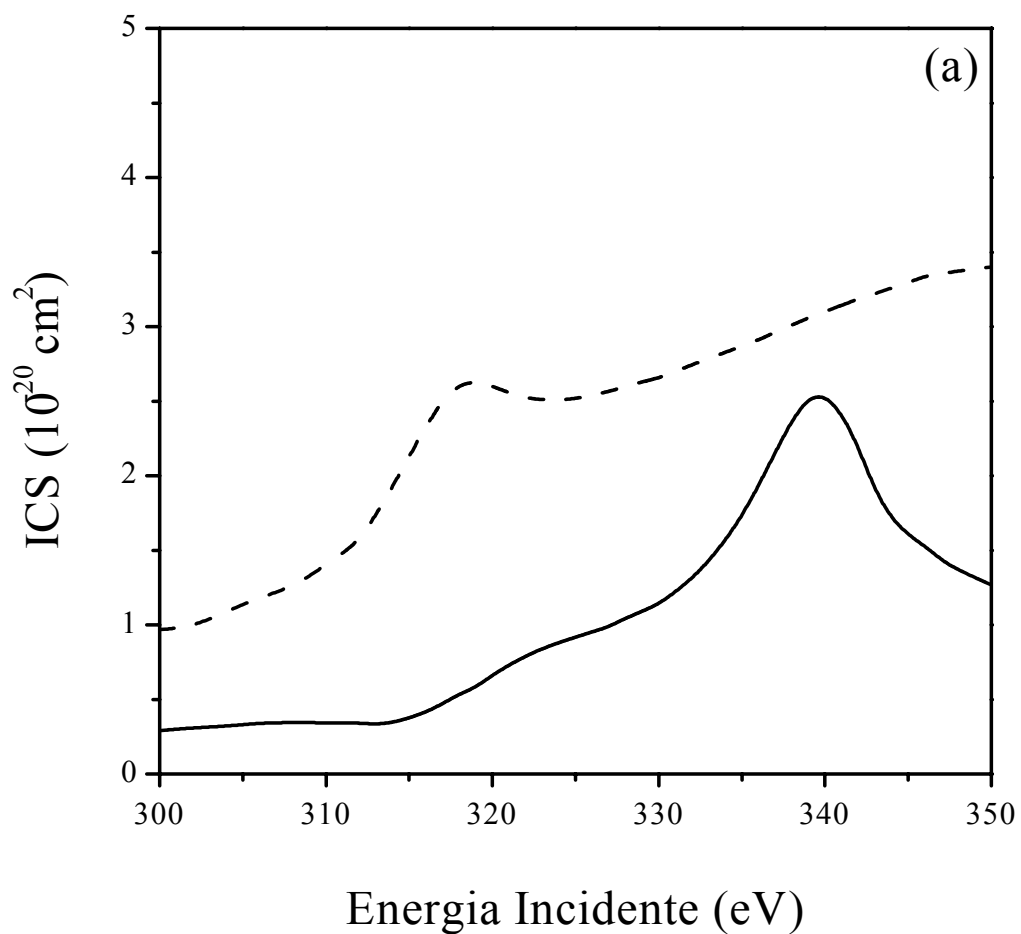


Fig. 4.7 (a) – ICS's parciais calculadas para os quatro canais mais baixos dos elétrons espalhados de OCS para o estado excitado singleto. Linha sólida: resultados para os canais de espalhamento $^2\Sigma$. Linha tracejada: resultados para os canais de espalhamento $^2\Pi$.

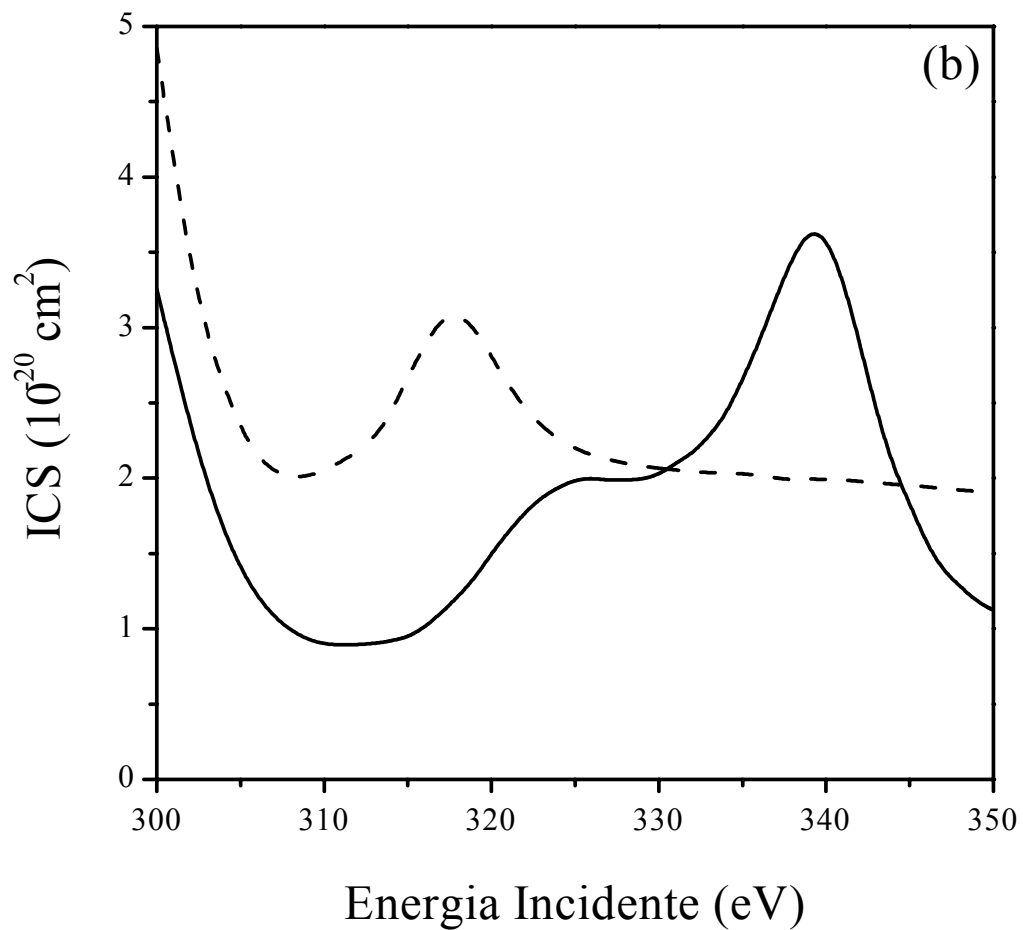


Fig. 4.7 (b) – ICS's parciais calculadas para os quatro canais mais baixos dos elétrons espalhados de OCS para o estado excitado tripleto. Linha sólida: resultados para os canais de espalhamento $^2\Sigma$. Linha tracejada: resultados para os canais de espalhamento $^2\Pi$.

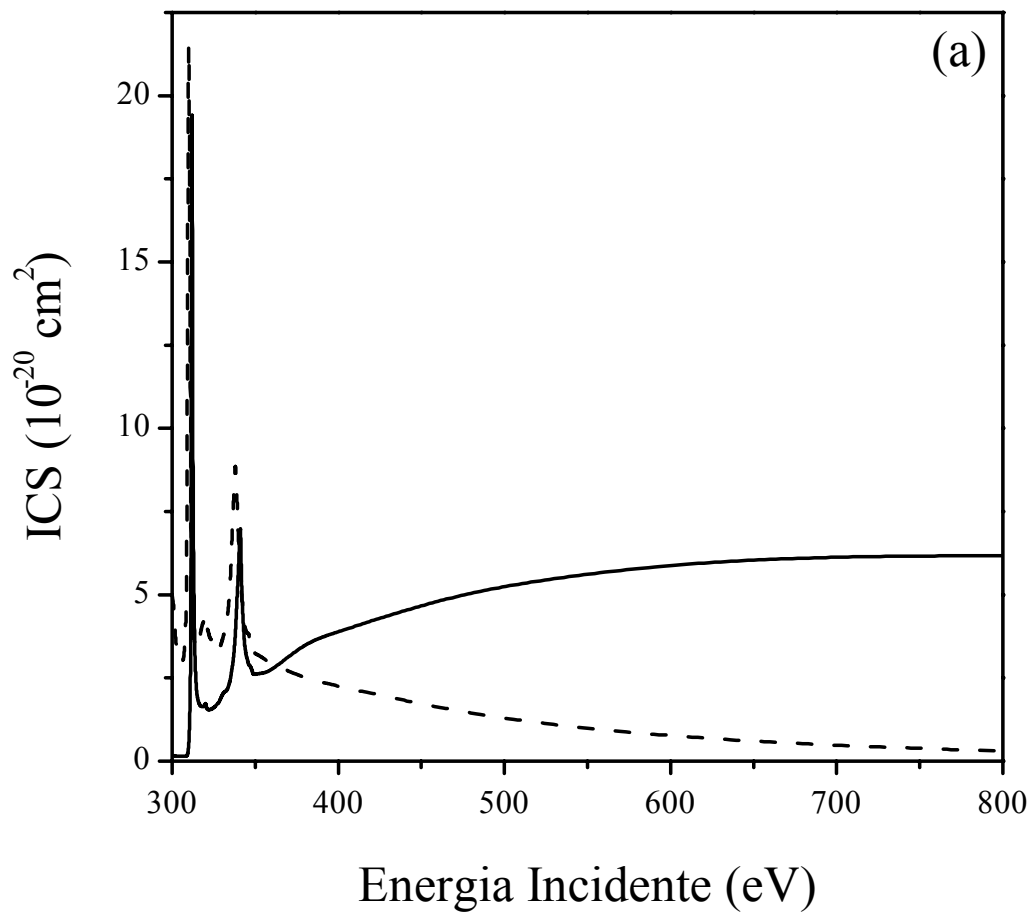


Fig. 4.8 (a) – Linha Sólida: ICS's para excitação singleto \rightarrow singleto para a molécula de CO_2 . Linha tracejada: ICS's para a excitação singleto \rightarrow tripleto para a molécula de CO_2 .

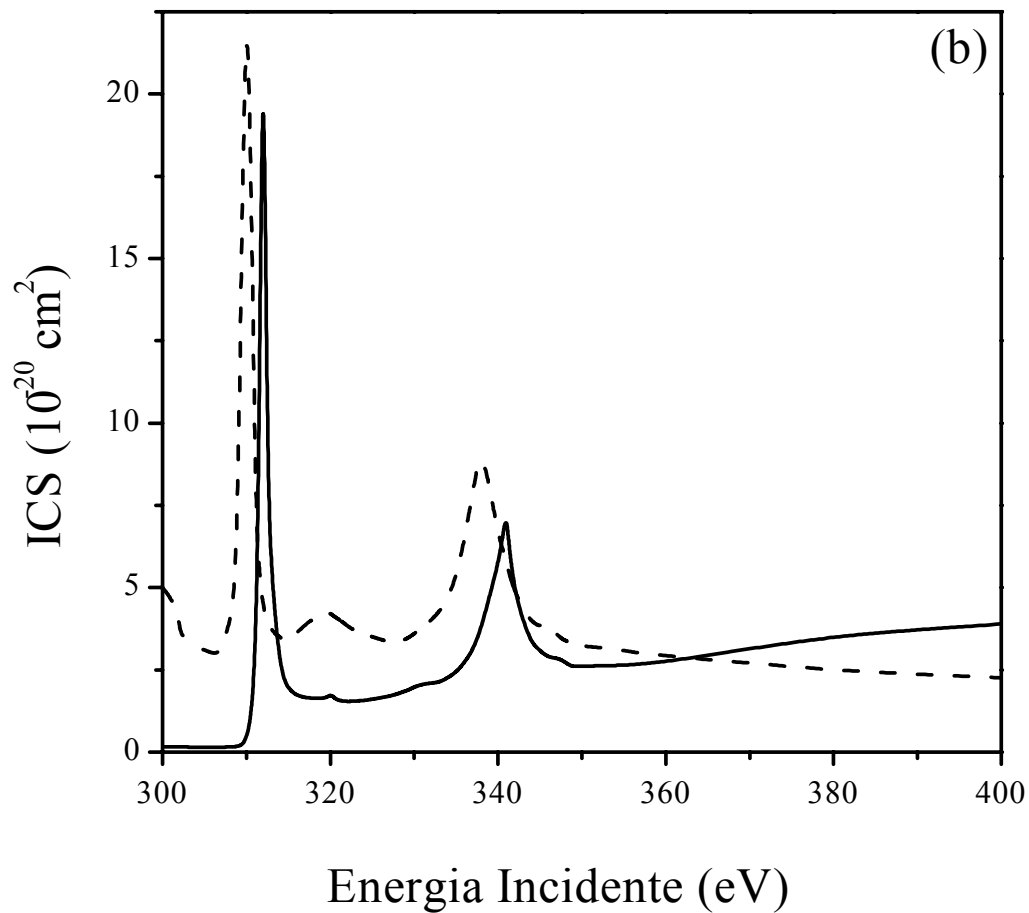


Fig. 4.8 (b) – Linha Sólida: ICS's para excitação singlete → singlete para a molécula de CO_2 . Linha tracejada: ICS's para a excitação singlete → tripleto para a molécula de CO_2 .

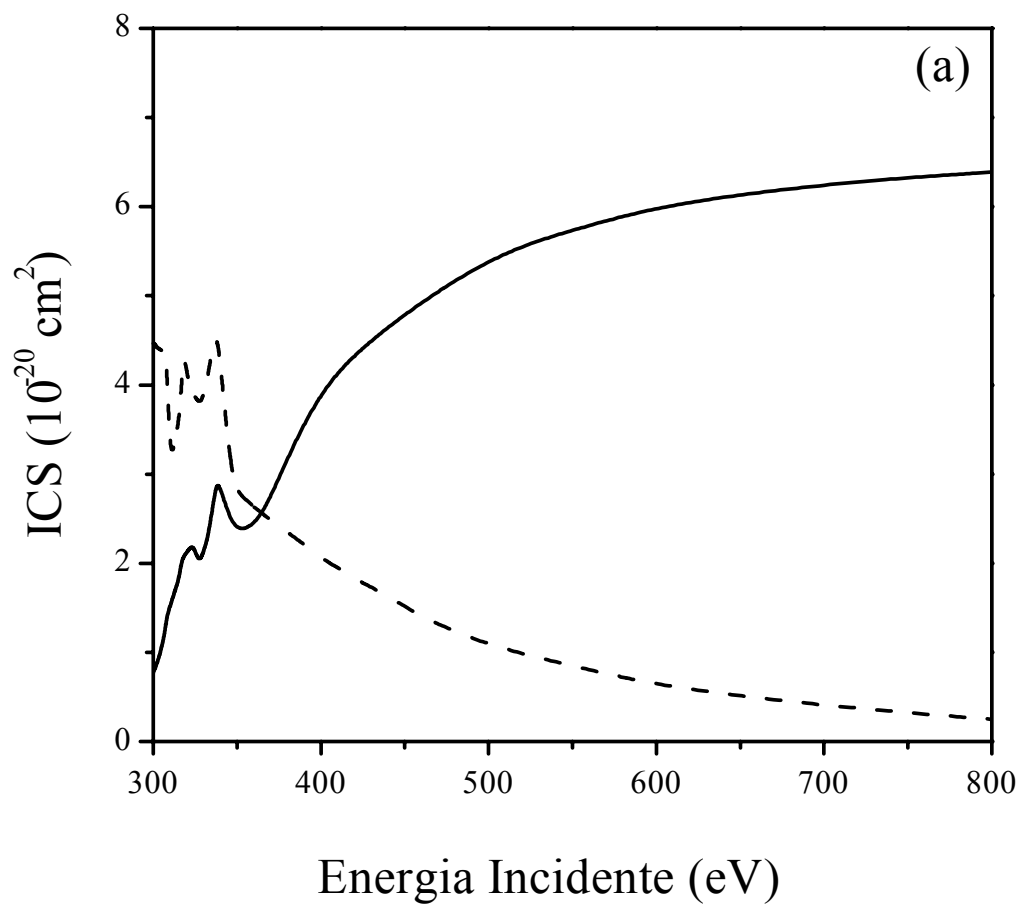


Fig. 4.9 (a) – Linha Sólida: ICS's para excitação singlete → singlete para a molécula de CS₂. Linha tracejada: ICS's para a excitação singlete → tripleto para a molécula de CS₂.

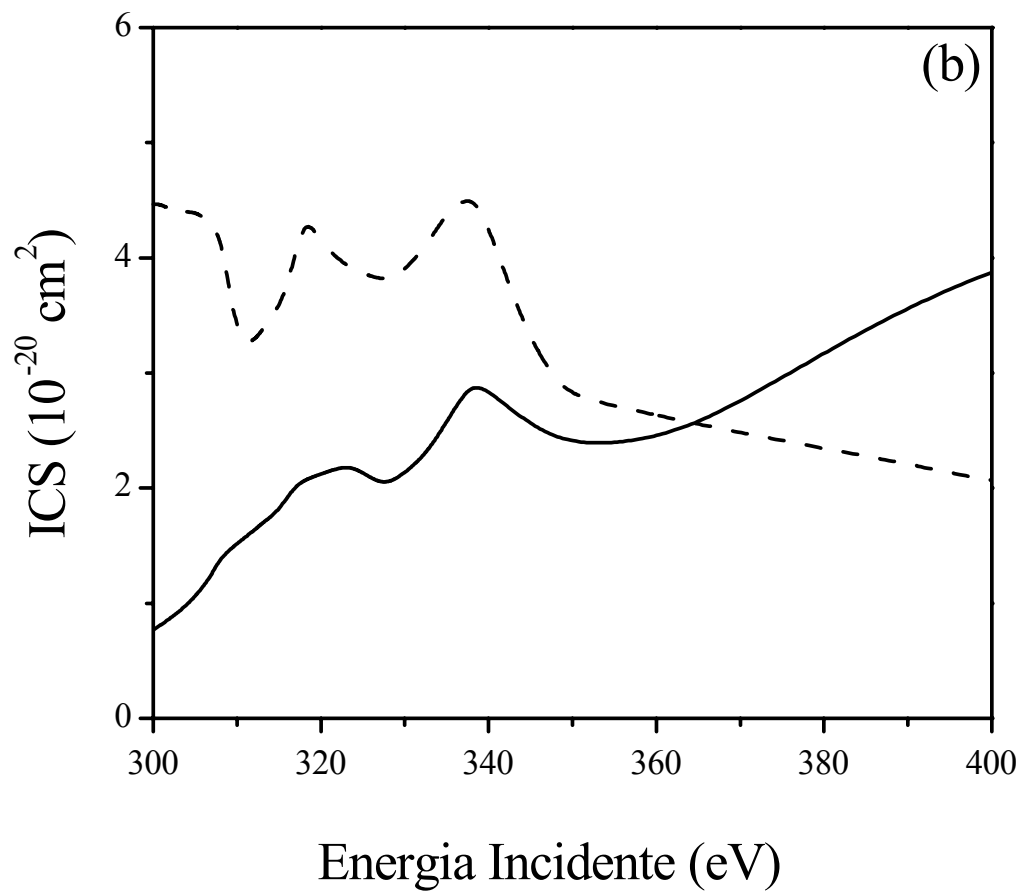


Fig. 4.9 (b) – Linha Sólida: ICS's para excitação singleto → singleto para a molécula de CS₂. Linha tracejada: ICS's para a excitação singleto → tripleto para a molécula de CS₂.

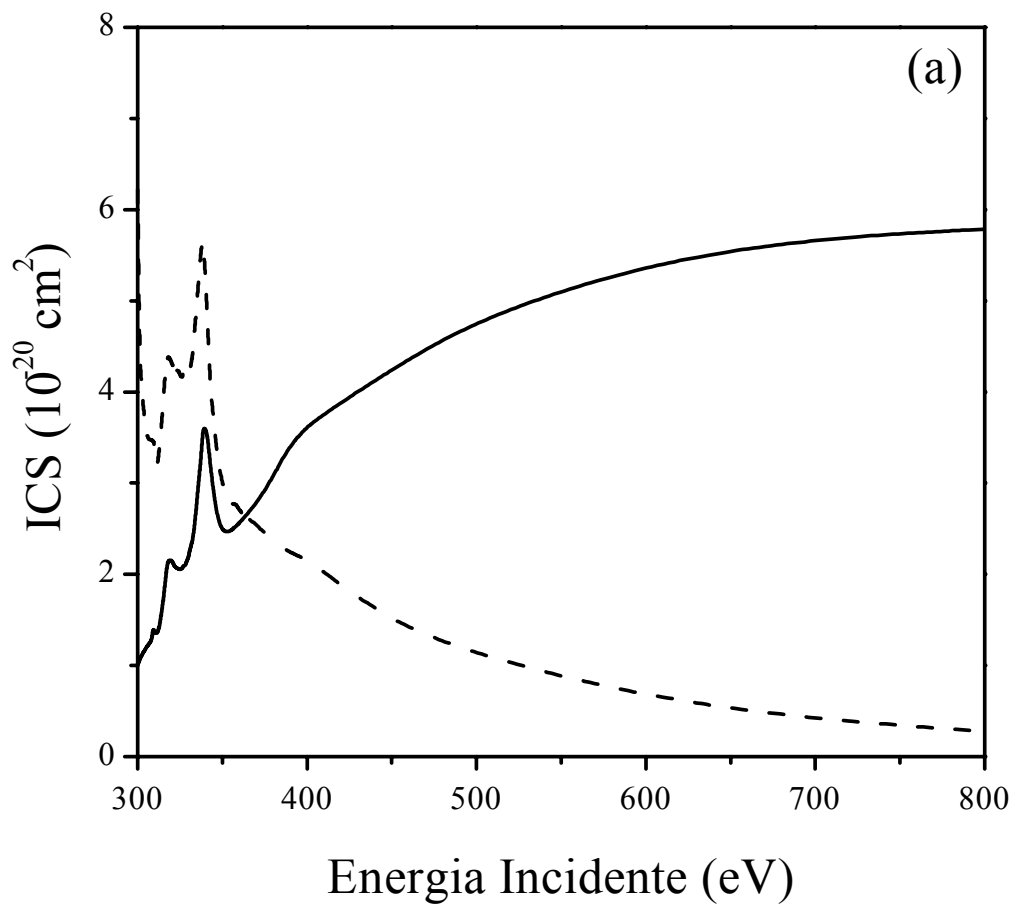


Fig. 4.10 (a) – Linha Sólida: ICS's para excitação singlete → singlete para a molécula de OCS. Linha tracejada: ICS's para a excitação singlete → tripleto para a molécula de OCS.

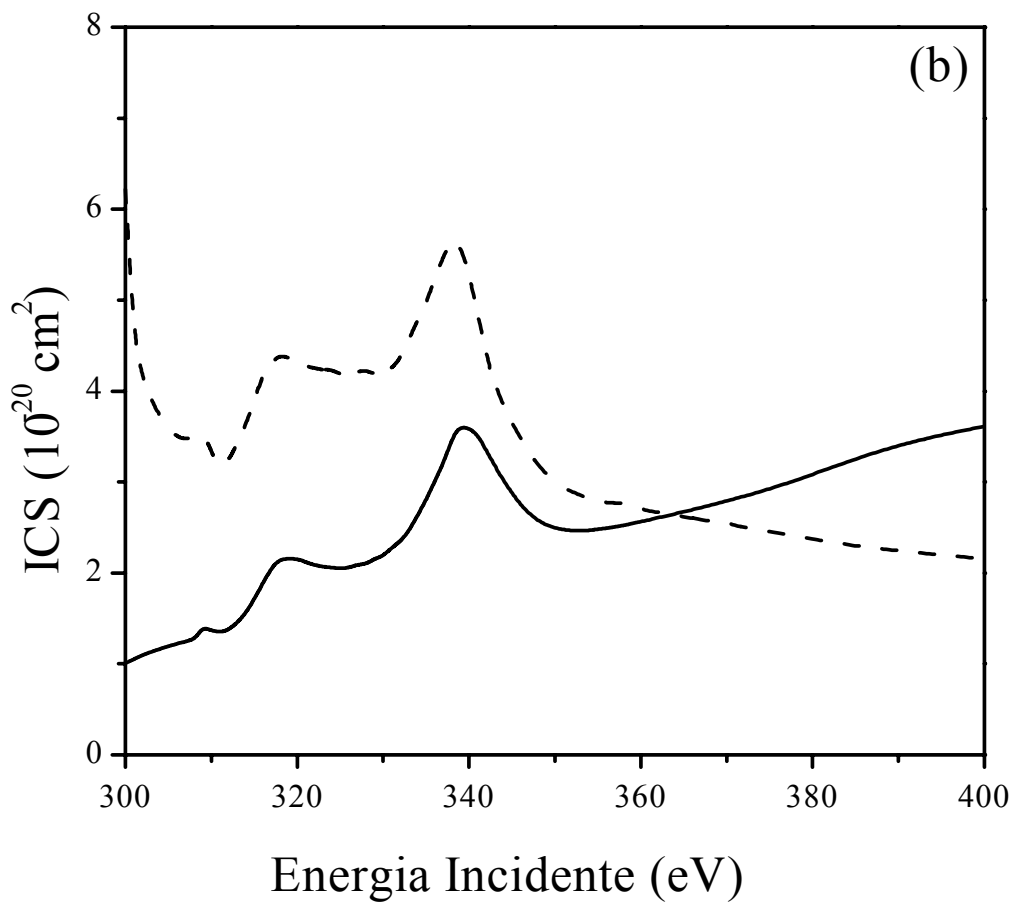


Fig. 4.10 (b) – Linha Sólida: ICS's para excitação singleto \rightarrow singleto para a molécula de OCS. Linha tracejada: ICS's para a excitação singleto \rightarrow tripleto para a molécula de OCS.

Nas figuras 4.11 (a) e (b) apresentamos as auto fases para a transição singleto-singleto para a molécula de CO₂. Na figura 4.3 (a) observamos uma ressonância associada com o canal $^2\Pi_u$ entre 14 e 20eV para energia do elétron de saída. Na figura 4.3 (b) observamos uma ressonância relacionada ao canal $^2\Sigma_u$ que ocorre entre 40 e 55eV para a energia do elétron de saída. Nos demais canais, não observamos diferenças bruscas a ponto de considerarmos ressonâncias.

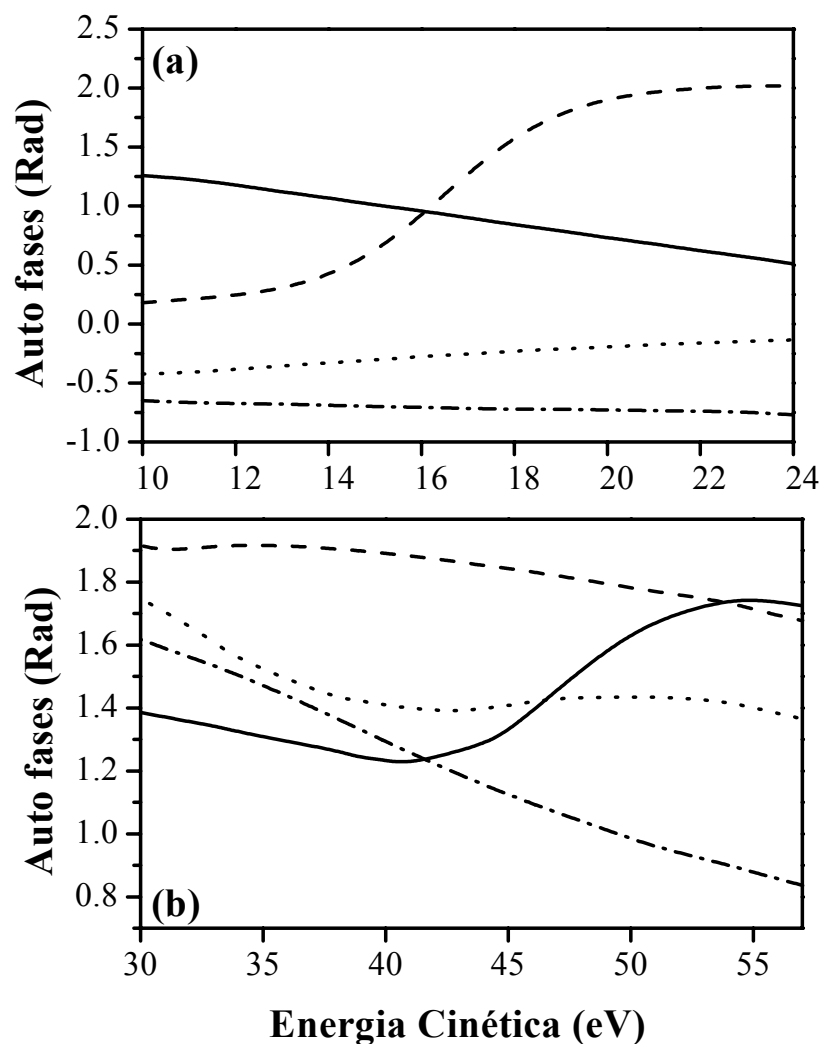


Fig. 4.11 (a) e (b) – Auto Fases calculadas para o estado singleto-singleto para a molécula de CO₂. Linha Sólida: Auto Fase para o canal $^2\Sigma_u$. Linha Traço e Ponto: Auto Fase para o canal $^2\Sigma_g$. Linha Pontilhada: Auto Fase para o canal $^2\Pi_g$. Linha Tracejada: Auto Fase para o canal $^2\Pi_u$.

Nas figuras 4.12 (a) e (b) apresentamos as auto fases para a transição singleto-triplete para a molécula de CO₂. Na figura 4.1 (a) observamos uma ressonância associada com o canal $^2\Pi_u$ entre 11 e 14eV para energia do elétron de saída. Na figura 4.1 (b) observamos uma ressonância relacionada ao canal $^2\Sigma_u$ que ocorre entre 45 e 50eV para a energia do elétron de saída. Nos demais canais, não observamos diferenças bruscas a ponto de considerarmos ressonâncias.

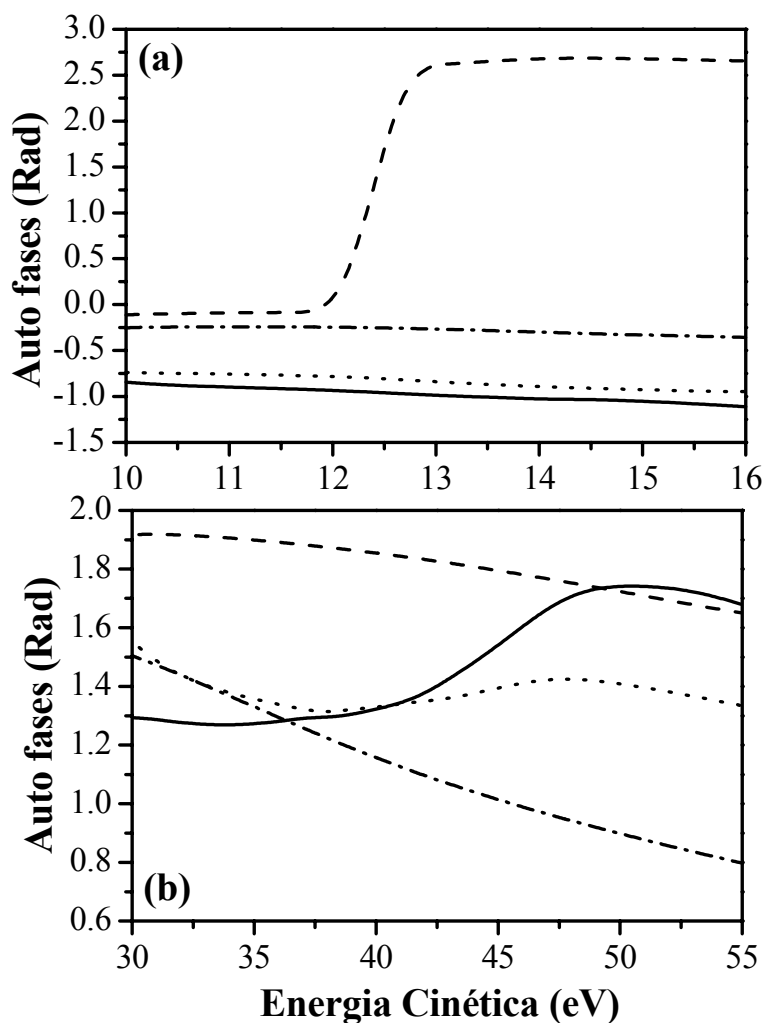


Fig. 4.12 (a) e (b) – Auto Fases calculadas para o estado singleto-triplete para a molécula de CO₂. Linha Sólida: Auto Fase para o canal $^2\Sigma_u$. Linha Traço e Ponto: Auto Fase para o canal $^2\Sigma_g$. Linha Pontilhada: Auto Fase para o canal $^2\Pi_g$. Linha Tracejada: Auto Fase para o canal $^2\Pi_u$.

Para se obter uma idéia geral do comportamento padrão das RI(3:1) para as três moléculas aqui estudadas, nas figuras a seguir plotamos estas RI(3:1) num mesmo gráfico.

Na figura 4.13 mostramos a razão RI(3:1) tripleto–singleto para a molécula de CO₂ para fins de comparação com os dados experimentais de Almeida e col. (1995). A título de comparação mostramos também os resultados para a molécula de CO e os dados experimentais de Almeida e col. (1999). Fizemos isto porque a excitação é feita a partir de elétrons presos às camadas ligadas ao átomo de carbono das moléculas. Verificamos que o comportamento é similar, tanto para o CO₂ quanto para o CO, decaindo monotonicamente. Podemos observar que nossos dados estão em bom acordo com os experimentais.

Na figura 4.14 comparamos novamente os dados experimentais de Almeida e col. (1999) com os dados teóricos que obtivemos para as moléculas de CO₂, CS₂ e OCS. Constata-se a boa concordância entre nossos dados e os experimentais. Podemos notar que após as ressonâncias, para todas as moléculas, observamos um comportamento mais ou menos padrão, para a razão RI(3:1), um decaimento monotônico sem oscilações.

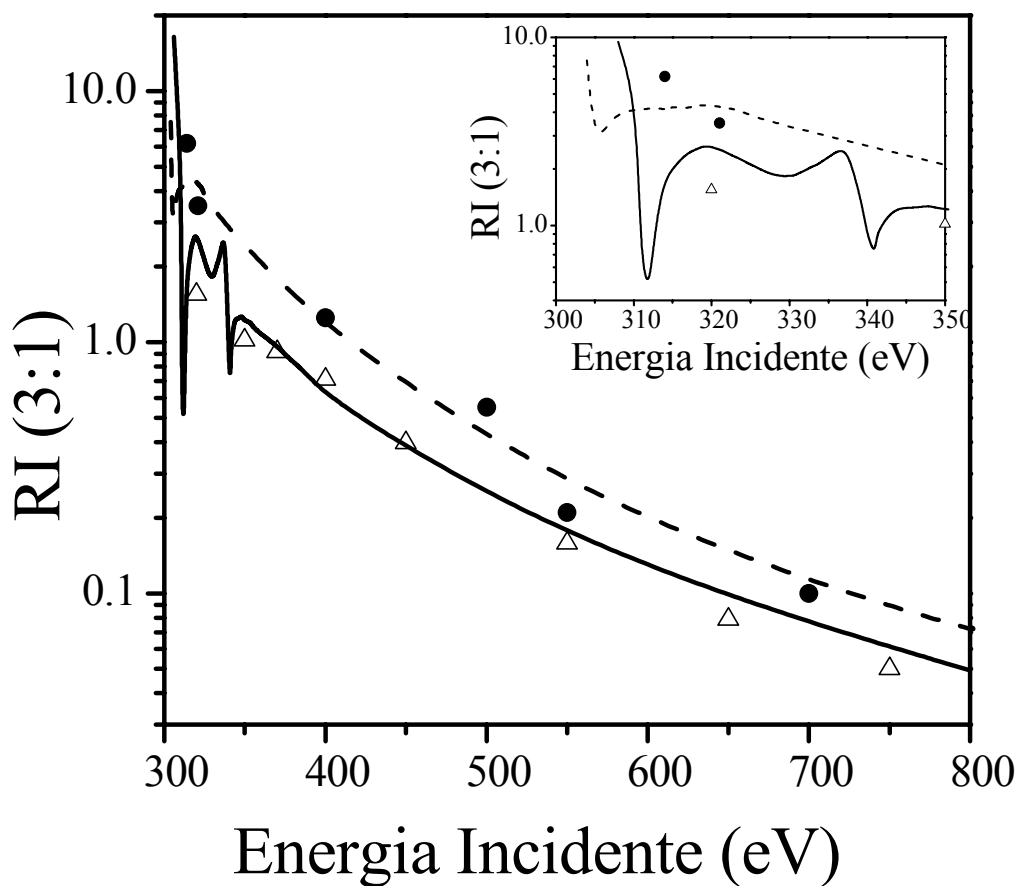


Fig. 4.13 – Linha Sólida: Razão $RI(3:1)$ para a molécula de CO_2 . Triângulos: Razão experimental para a molécula de CO_2 , dados de Almeida e col. Linha Tracejada: Razão $RI(3:1)$ para a molécula de CO . Círculos Sólidos: Razão experimental para a molécula de CO , dados de Almeida e col.

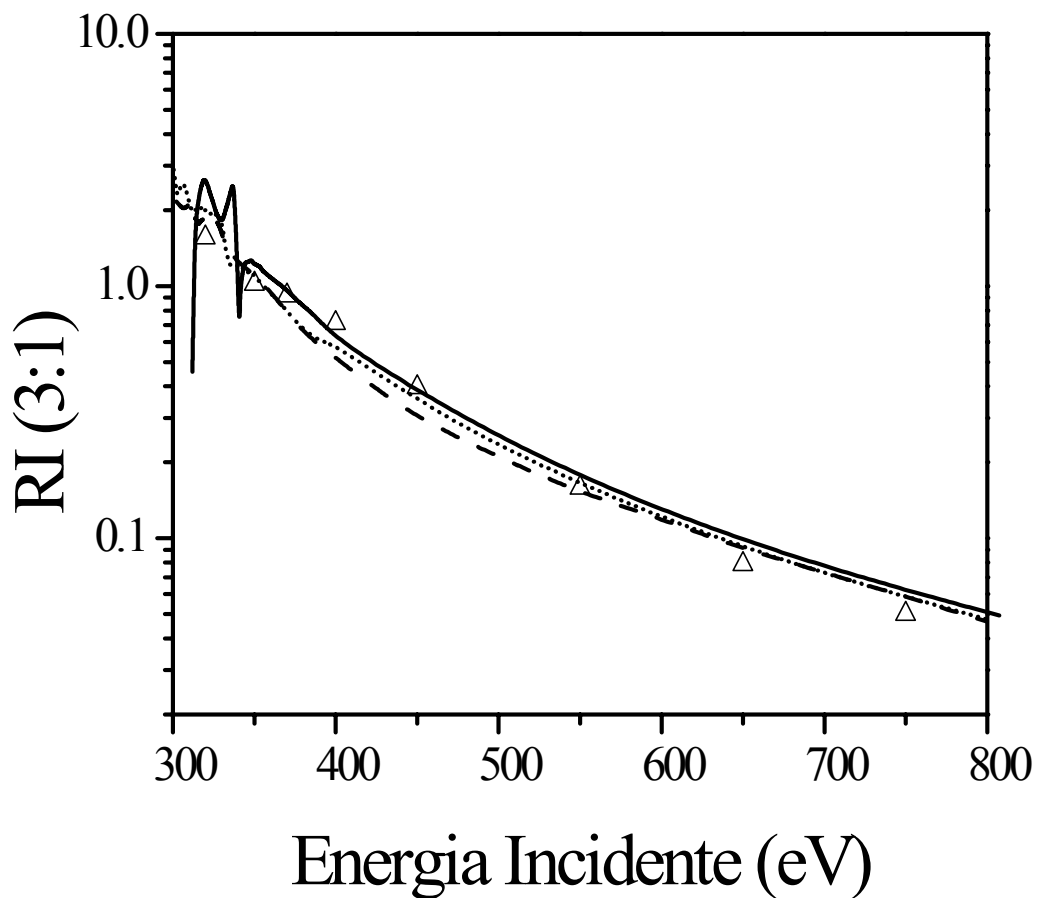


Fig. 4.14 – Linha Sólida: Razão $RI(3:1)$ para a molécula de CO_2 . Triângulos: Razão experimental para a molécula de CO_2 , dados de Almeida e col. Linha Tracejada: Razão $RI(3:1)$ para a molécula de CS_2 . Linha Pontilhada: Razão $RI(3:1)$ para a molécula de OCS .

4.3 – Resultados para as Seções de Choque Diferenciais.

Nesta seção, como um complemento a mais para este trabalho, passaremos a apresentar uma série de resultados selecionados aleatoriamente, referentes às seções de choque diferenciais, para os estados finais singlete e tripleto das transições em estudo. No caso das DCS, até onde podemos investigar, não encontramos outros dados experimentais disponíveis na literatura, com exceção de alguns dados para o GOS para a molécula de CO₂, (Roberty e col. 1991). Também alguns resultados experimentais na literatura para as Razões RD(1:3) e RI(1:3) (Almeida e col. 1995 e Blount e Dickinson 1993) apresentadas na seção anterior, comprovam a eficácia do nosso método.

Nas figuras (4.15 á 4.23) mostramos os resultados das seções de choque diferenciais inelásticas (DCS) para as transições que conduzem os estados finais singlete e tripleto, para algumas energias do elétron incidente, selecionados ao acaso.

Em geral, observamos que para energias próximas, um pouco acima do limiar de excitação, as seções de choque diferenciais apresentam um comportamento bastante oscilante. Nestas regiões as DCS's, para alguns valores de energia do elétron espalhado, oscilam bastante, mostrando sua dependência com os termos de interferência entre as ondas s, p, d ou mesmo f. Este comportamento já foi observado por Middleton e col. 1993 para o espalhamento inelástico de elétrons por moléculas de CO e confirmado por cálculos teóricos por Mu-Tao e McKoy 1982. Apesar de que, naquele trabalho, o menor valor em energia, para o elétron incidente, é de 20eV, e o maior ângulo de espalhamento mostrado é de 90⁰, podemos ver que as DCS's tendem a crescer a medida que o ângulo aumenta.

Este comportamento já foi observado pelo nosso grupo em trabalhos que envolviam a excitação de elétrons de camadas internas para moléculas de CO e CO₂ (Kroin e col. 1999 e 2001).

Realizamos uma análise das DCS's por simetria nestas regiões, porém o comportamento observado é característico de funções s, p ou d. Porém quando calculamos as DCS's levando em conta todas as simetrias, observamos que as DCS's realmente oscilam de forma bastante significativa.

Ao integrarmos as DCS's para a obtenção das ICS's, que foram apresentadas na seção anterior, notamos que justamente nestas regiões, as ICS's apresentam picos ou pontos de máximo (ressonâncias).

Em vista deste fato, somos levados a sugerir que para algumas energias do elétron incidente, o espalhamento dos elétrons é fortemente afetado. Podendo eventualmente ser espalhado preferencialmente nos ângulos próximos dos 180° , o que poderia ser visualizado como o espalhamento por uma barreira de potencial muito intenso.

Nas figuras 4.15, 4.16, 4.17 e 4.18 – Mostramos as seções de choque diferenciais (DCS) por impacto de elétrons para a excitação eletrônica $2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$, estado final tipo singlete, para a molécula de CO_2 . Escolhemos aleatoriamente algumas energias para o elétron incidente, inicialmente com valores próximos acima, do limiar de excitação, indo até energias um pouco mais altas. Podemos notar que o comportamento das DCS's é bastante oscilante nas energias próximas do limiar de excitação. A forma da curva muda à medida que aumenta a energia de impacto do elétron, já para 320 eV podemos ver que a forma da curva continua mudando muito e produzindo oscilações bastantes acentuadas. Podemos notar que quando estamos próximo do limiar de excitação o elétron é preferencialmente espalhado à 180° . Aumentando a energia de impacto do elétron incidente, o comportamento da curva longe do limiar de excitação, segue o comportamento padrão decaindo monotonicamente.

Nas figuras 4.19, 4.20, 4.21, 4.22 e 4.23 – Mostramos as seções de choque diferenciais (DCS) por impacto de elétrons para a excitação eletrônica $2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$, estado final tipo tripleto, para a molécula de CO_2 . Para a transição singlete \rightarrow tripleto, as curvas para as DCS's sofrem oscilações acentuadas também para energias próximas do limiar de excitação e também nas energias um pouco acima do limiar de excitação, por exemplo; 338 eV até 348eV do elétron incidente. Uma análise mais detalhada das DCS's sugere que a transição singlete \rightarrow tripleto é mais afetada, mesmo para estas energias um pouco mais altas. Para energias de impacto maiores, as DCS's comportam-se como esperado, decaindo monotonicamente.

Nas figuras 4.24 e 4.25 – Mostramos as seções de choque diferenciais (DCS) por impacto de elétrons, para a excitação eletrônica $2\sigma_g \rightarrow 3\pi_u$, estado final tipo singlete para a molécula de CS_2 . Podemos notar que o comportamento das DCS's para esta molécula é

pouco oscilante nas energias próximas ao limiar de excitação. Os pontos de mínimo ficam sempre próximos ao ângulo de 90° , tendo uma variação muito pequena. Aumentando a energia de impacto do elétron incidente, o comportamento da curva é semelhante ao das outras moléculas estudadas aqui, e segue o comportamento padrão decaindo monotonicamente.

Nas figuras 4.26 e 4.27 – Mostramos as seções de choque diferenciais (DCS) por impacto de elétrons, para a excitação eletrônica $2\sigma_g \rightarrow 3\pi_u$, estado final tripleto para a molécula de CS_2 . Nestes gráficos, podemos observar que o comportamento é também pouco oscilante, mas um pouco maior que para o estado final singleto, nas energias próximas ao limiar de excitação. Aqui, podemos observar, por volta da energia de 350 eV, que o elétron é preferencialmente espalhado para 180° . Aumentando a energia de impacto do elétron incidente, o comportamento é semelhante aos das outras moléculas mencionadas neste trabalho, ou seja, tem decaimento monotônico.

Nas figuras 4.28 e 4.29 – Mostramos as seções de choque diferenciais (DCS) por impacto de elétrons, para a excitação $3\sigma \rightarrow 4\pi$, estado final singleto para a molécula de OCS. Notamos então, que o comportamento das DCS's para esta molécula é um pouco mais oscilante, onde essas oscilações são maiores que as da molécula de CS_2 , isso para energias próximas ao limiar de excitação. Como já tínhamos observado para o estado singleto da molécula CS_2 , existem pontos de mínimos para várias energias que ficam próximas do ângulo de 90° . Aumentando a energia de impacto, como as outras moléculas aqui citadas, também possui um comportamento padrão de decaimento monotônico.

Nas figuras 4.30 e 4.31 – Mostramos as seções de choque diferenciais (DCS) por impacto de elétrons, para a excitação $3\sigma \rightarrow 4\pi$, estado final tripleto para a molécula de OCS. Neste caso, observamos que o comportamento das DCS's é também um pouco mais oscilante, porém essas oscilações são maiores do que as da molécula de CS_2 , isso para as energias próximas ao limiar de excitação. Notamos que aqui também no ângulo de 180° , para a energia de aproximadamente 350 eV, o elétron é preferencialmente espalhado. As DCS's aqui passa por um mínimo para ângulos de 75° . E aumentando a energia de impacto, como já era de se esperar, observamos um decaimento monotônico.

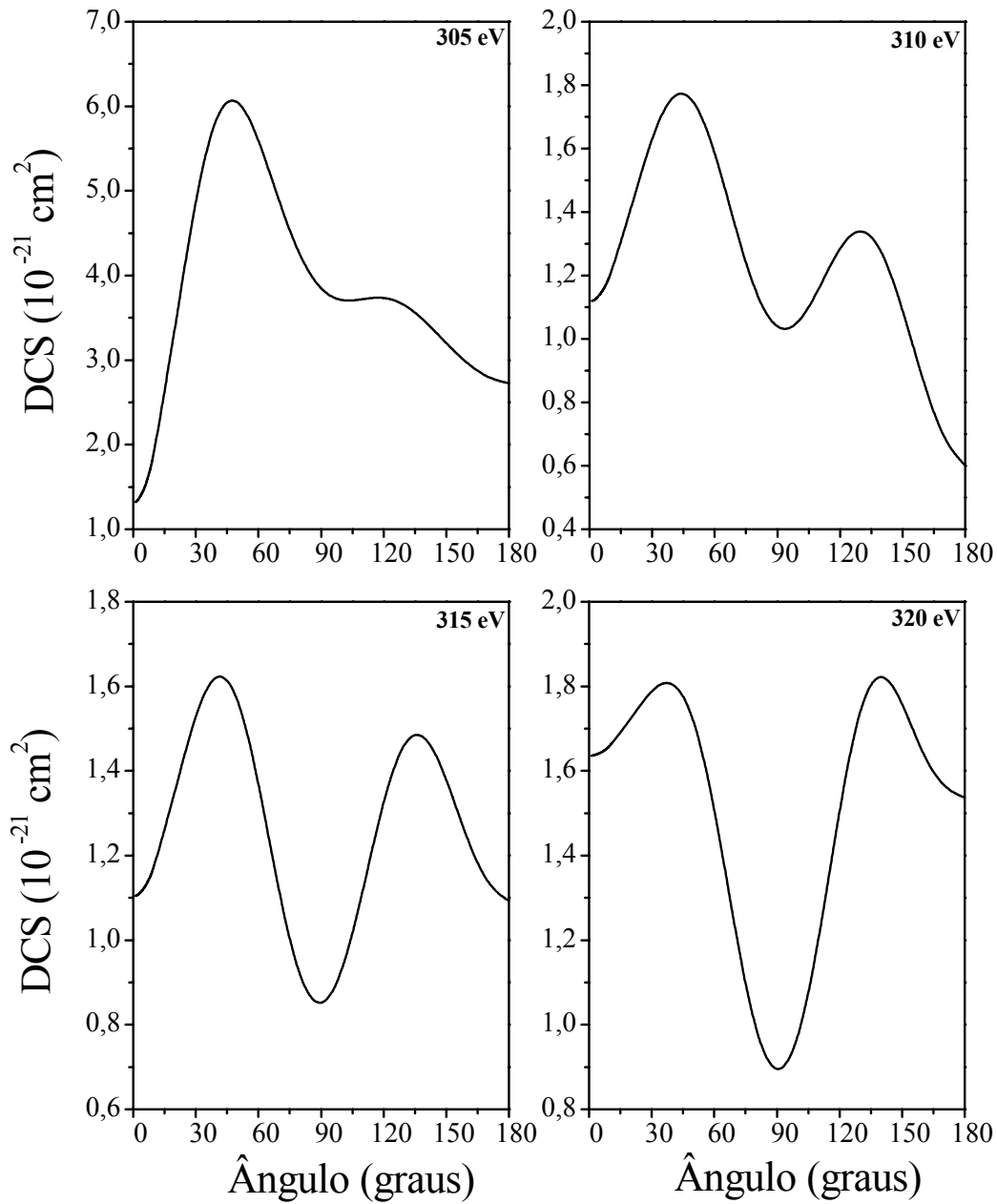


Fig. 4.15- DCS's para a transição singleto ($2\sigma_g$) \rightarrow singleto ($2\pi_u$) para a molécula de CO_2 . Energias 305 eV, 310 eV, 315 eV e 320 eV.

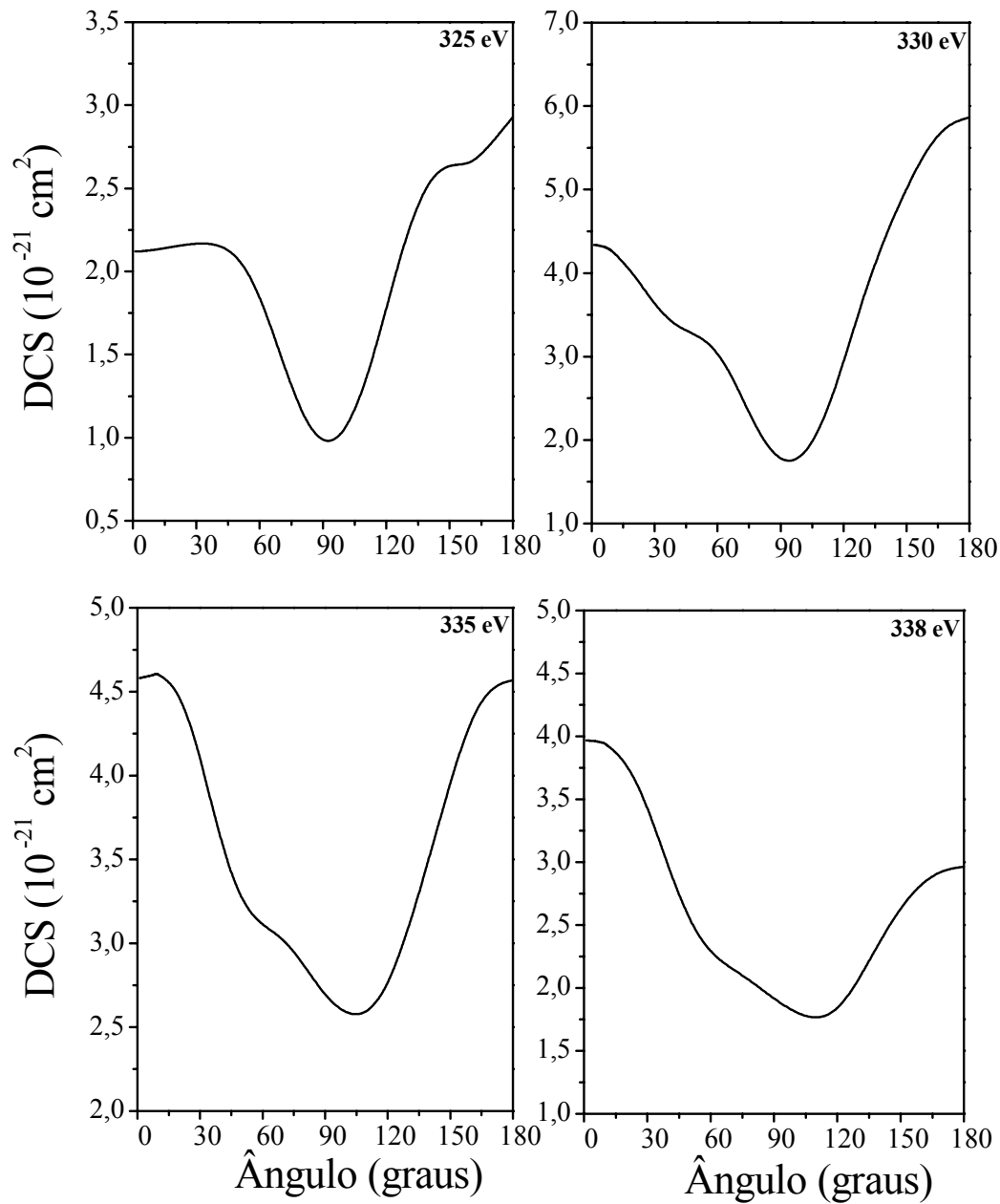


Fig. 4.16- DCS's para a transição singlete ($2\sigma_g$) \rightarrow singlete ($2\pi_u$) para a molécula de CO_2 . Energias 325 eV, 330 eV, 335 eV e 338 eV.

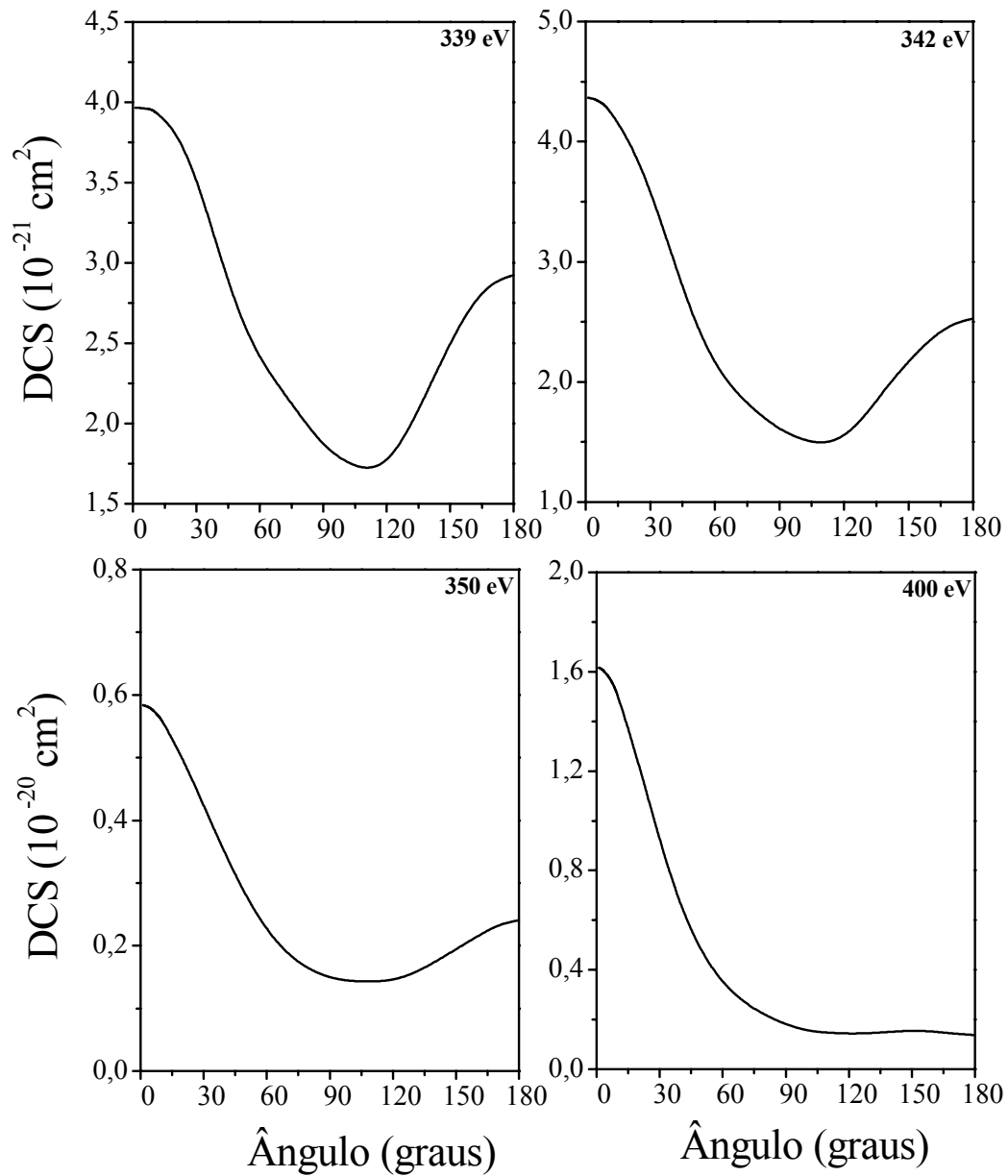


Fig. 4.17- DCS's para a transição singlete ($2\sigma_g$) \rightarrow singlete ($2\pi_u$) para a molécula de CO₂. Energias 339eV, 342eV, 350eV e 400eV.

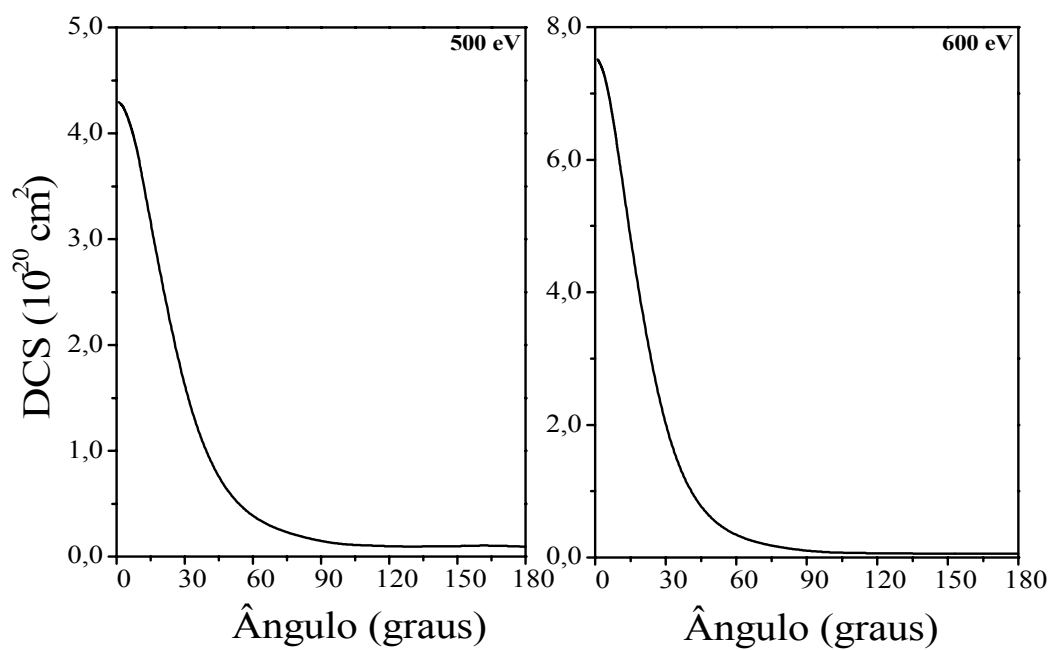


Fig. 4.18- DCS's para a transição singlete ($2\sigma_g \rightarrow$ singlete ($2\pi_u$) para a molécula de CO_2 . Energias 500 eV e 600 eV.

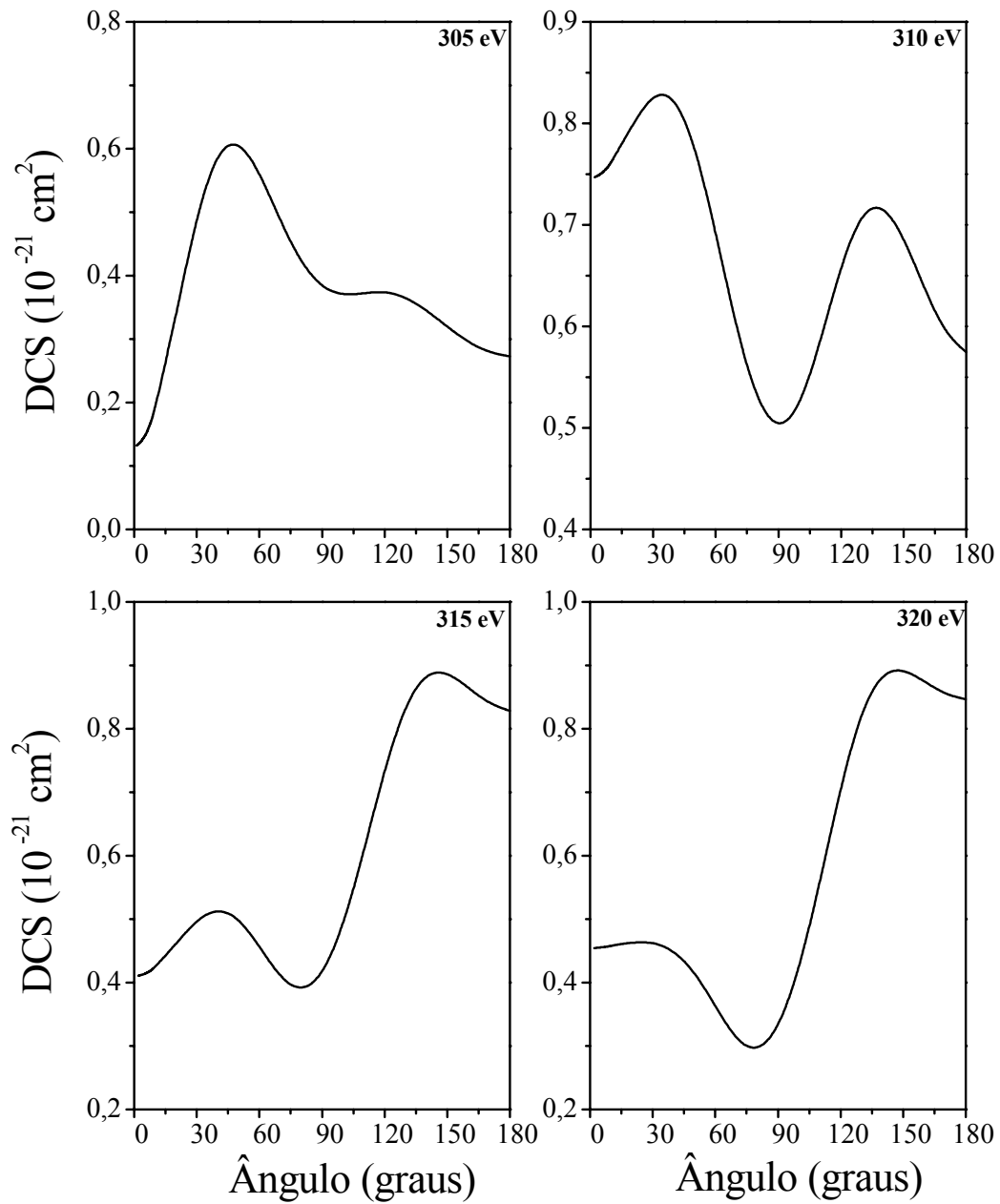


Fig. 4.19- DCS's para a transição singlete ($2\sigma_g$) \rightarrow tripleto ($2\pi_u$) para a molécula de CO_2 . Energias 305 eV, 310 eV, 315 eV e 320 eV.

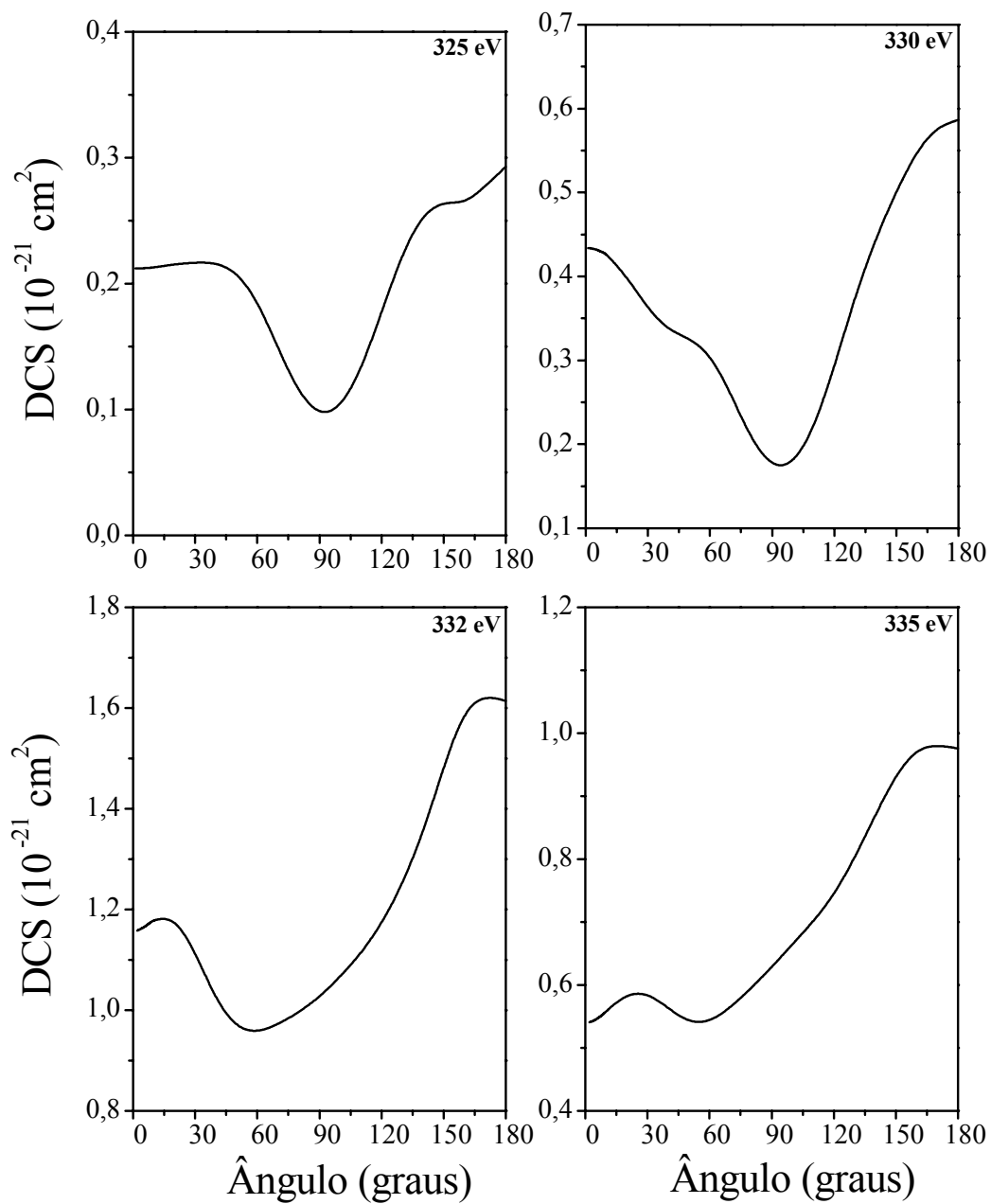


Fig. 4.20- DCS's para a transição singlete ($2\sigma_g$) \rightarrow tripleto ($2\pi_u$) para a molécula de CO_2 . Energias 325 eV, 330 eV, 332 eV e 335 eV.

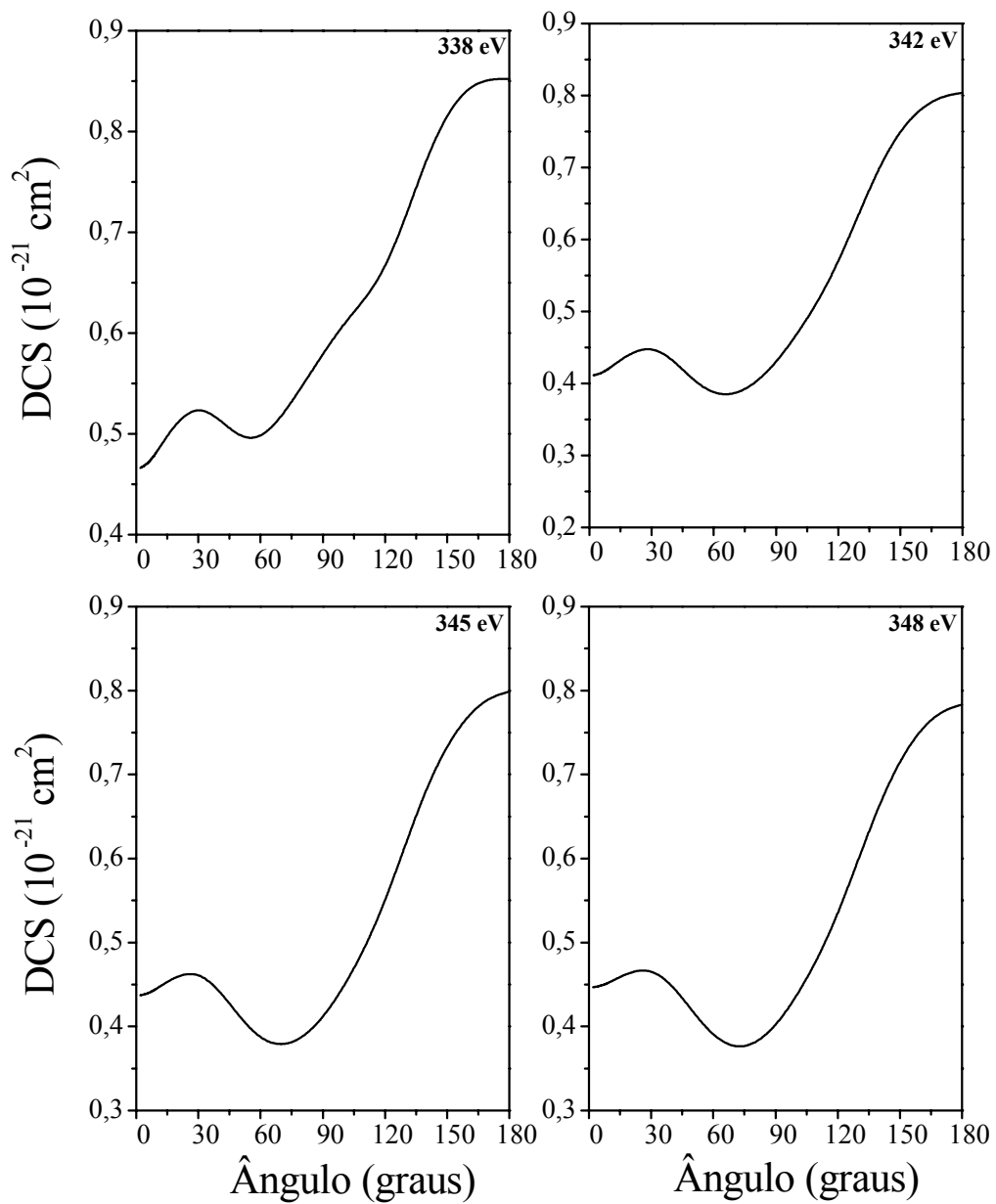


Fig. 4.21- DCS's para a transição singlete ($2\sigma_g$) \rightarrow tripleto ($2\pi_u$) para a molécula de CO_2 . Energias 338 eV, 342 eV, 345 eV e 348 eV.

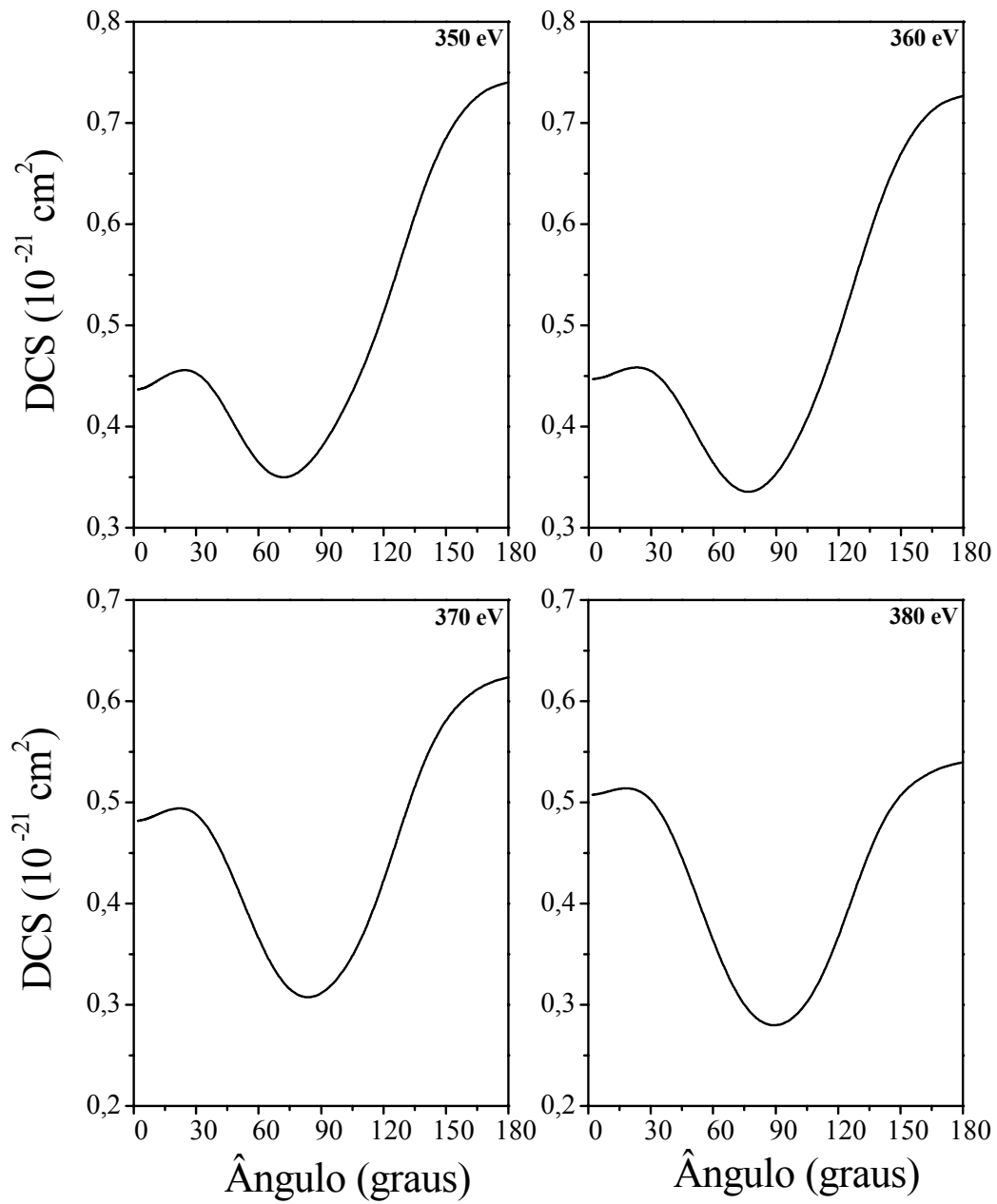


Fig. 4.22- DCS's para a transição singlete ($2\sigma_g$) \rightarrow tripleto ($2\pi_u$) para a molécula de CO_2 . Energias 350 eV, 360 eV, 370 eV e 380 eV.

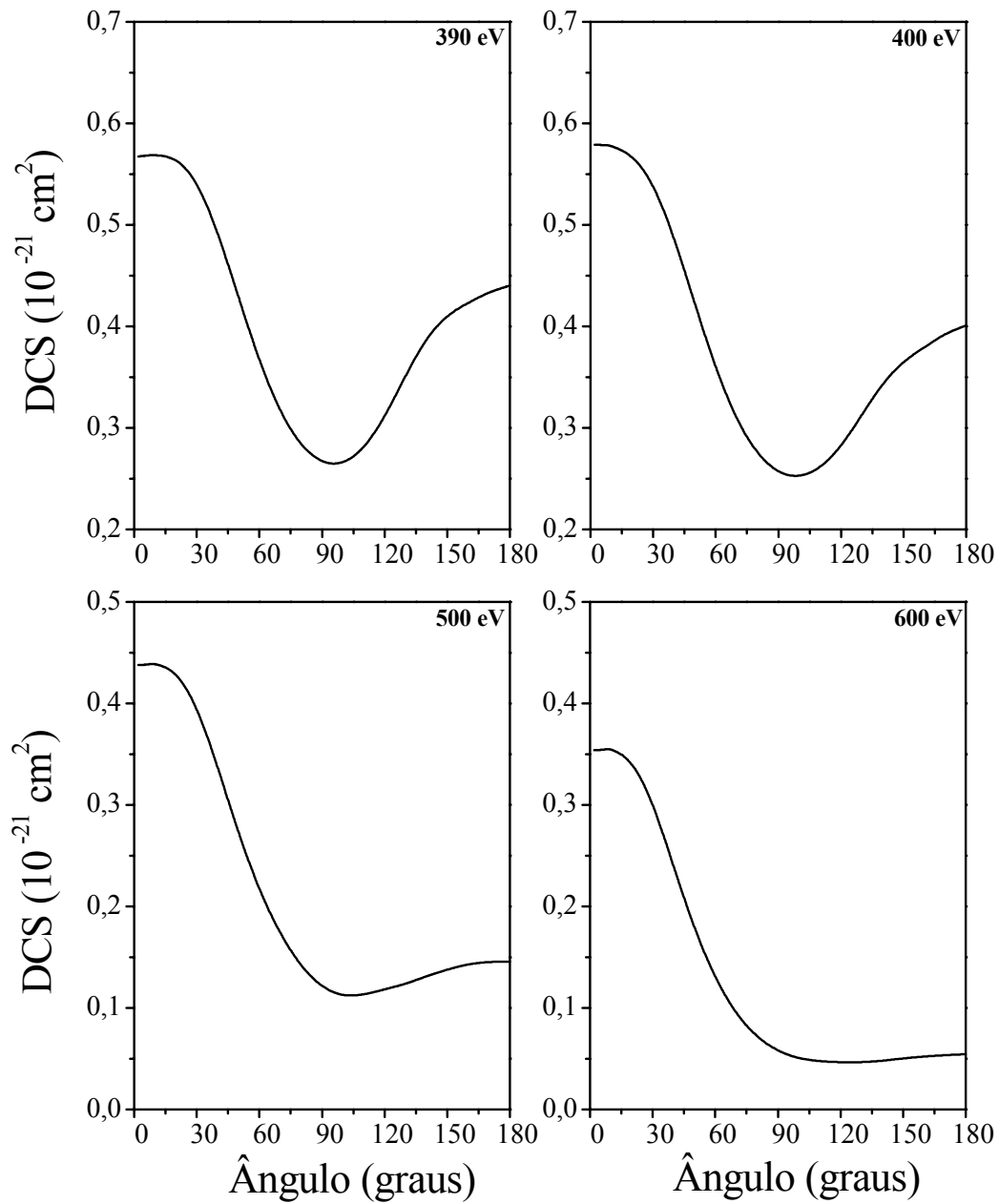


Fig. 4.23- DCS's para a transição singlete ($2\sigma_g$) \rightarrow tripleto ($2\pi_u$) para a molécula de CO_2 . Energias 390 eV, 400 eV, 500 eV e 600 eV.

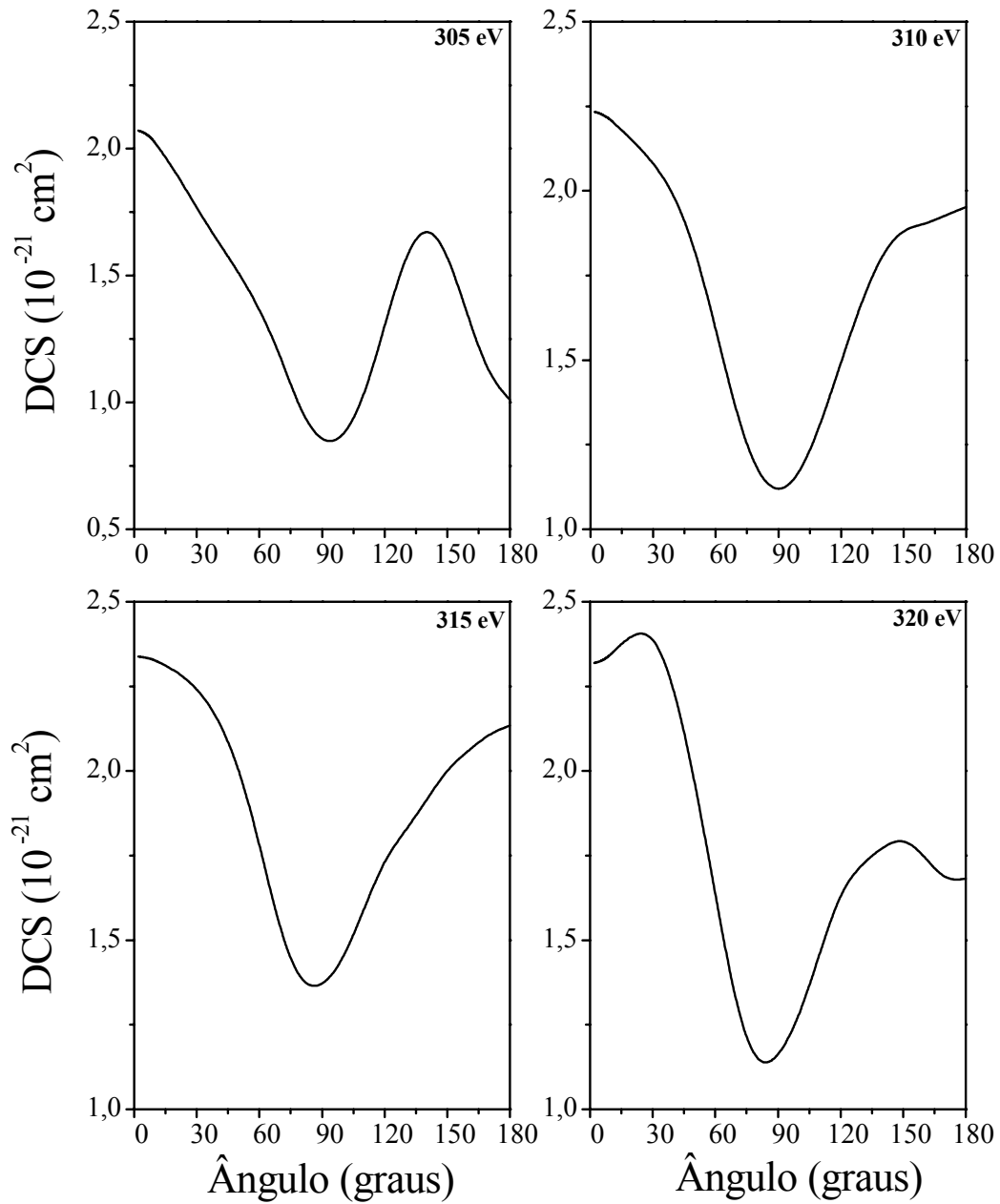


Fig. 4.24- DCS's para a transição singlete ($2\sigma_g$) \rightarrow singlete ($3\pi_u$) para a molécula de CS_2 . Energias 305 eV, 310 eV, 315 eV e 320 eV.

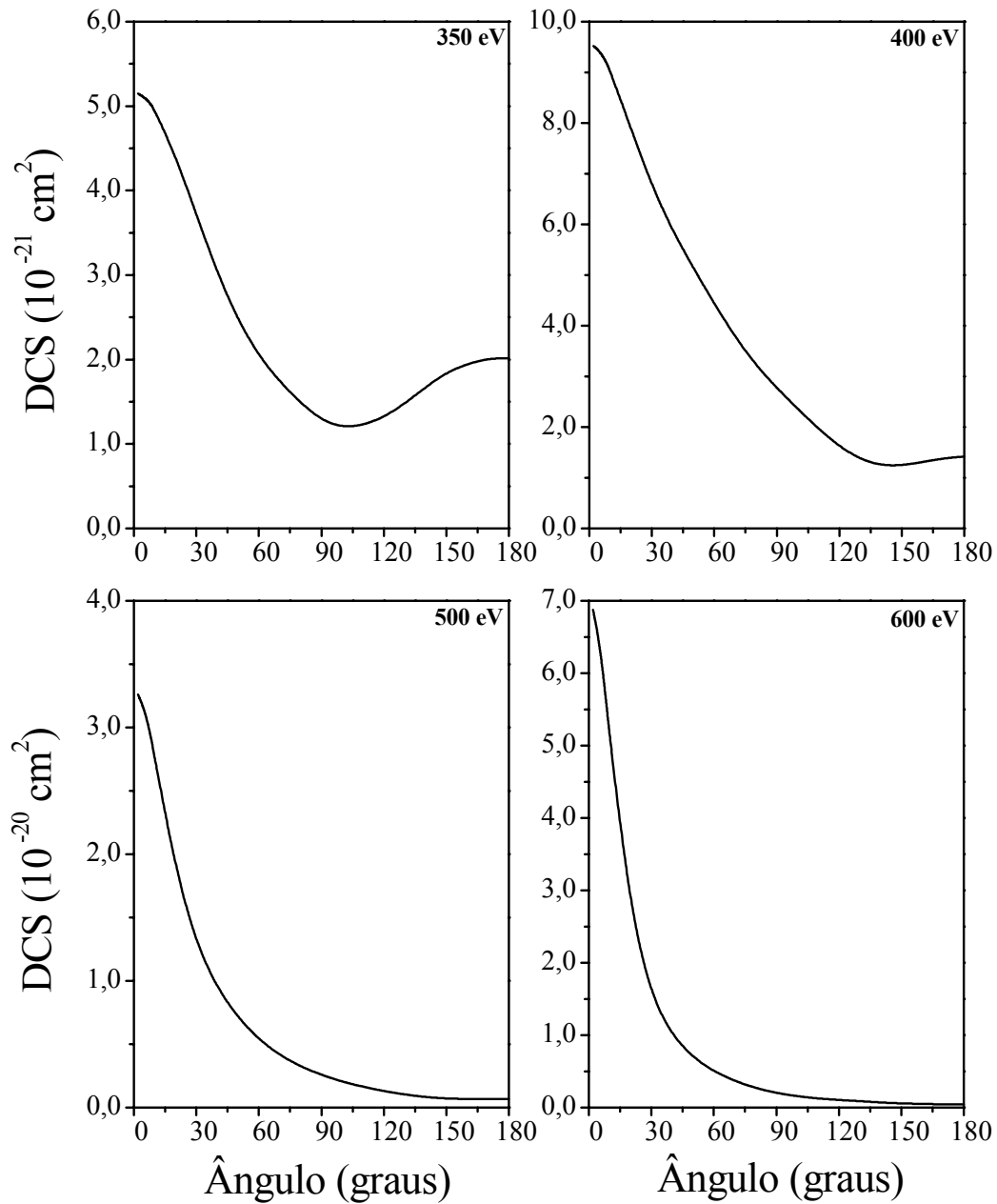


Fig. 4.25- DCS's para a transiço singlete ($2\sigma_g$) \rightarrow singlete ($3\pi_u$) para a molécula de CS_2 . Energias 350 eV, 400 eV, 500 eV e 600 eV.

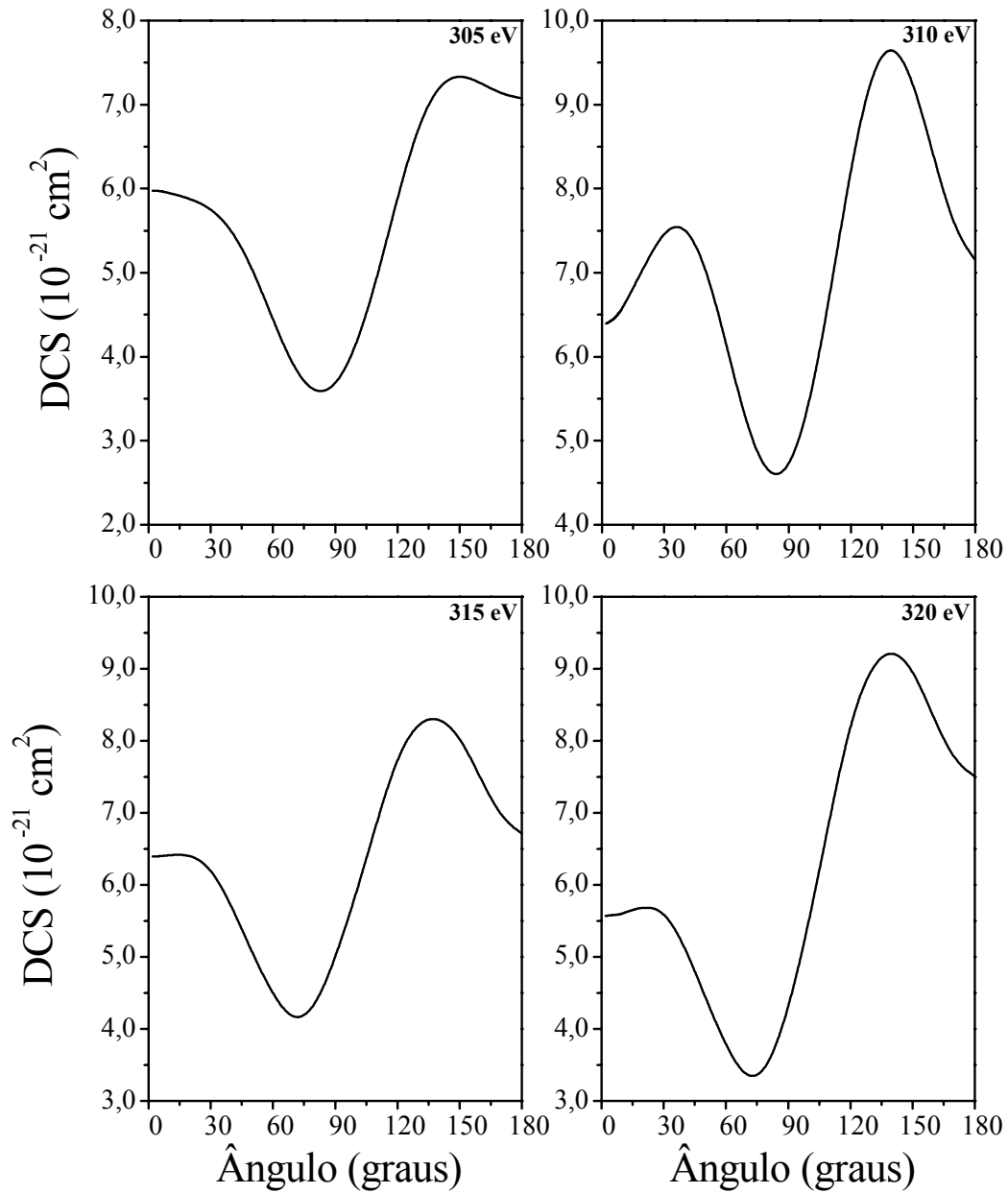


Fig. 4.26- DCS's para a transição singlete ($2\sigma_g$) \rightarrow tripleto ($3\pi_u$) para a molécula de CS_2 . Energias 305 eV, 310 eV, 315 eV e 320 eV.

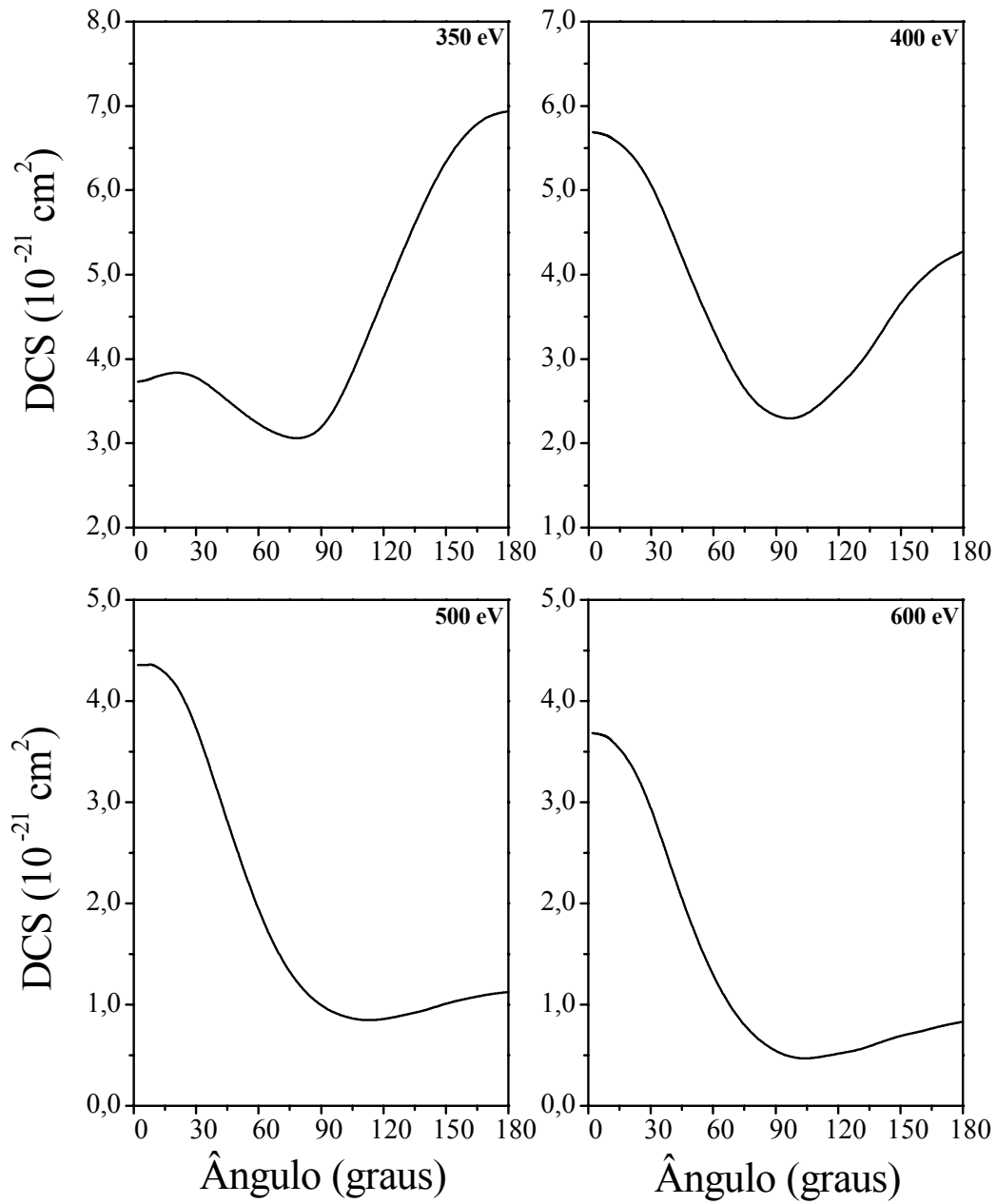


Fig. 4.27- DCS's para a transição singlete ($2\sigma_g$) \rightarrow tripleto ($3\pi_u$) para a molécula de CS_2 . Energias 350 eV, 400 eV, 500 eV e 600 eV.

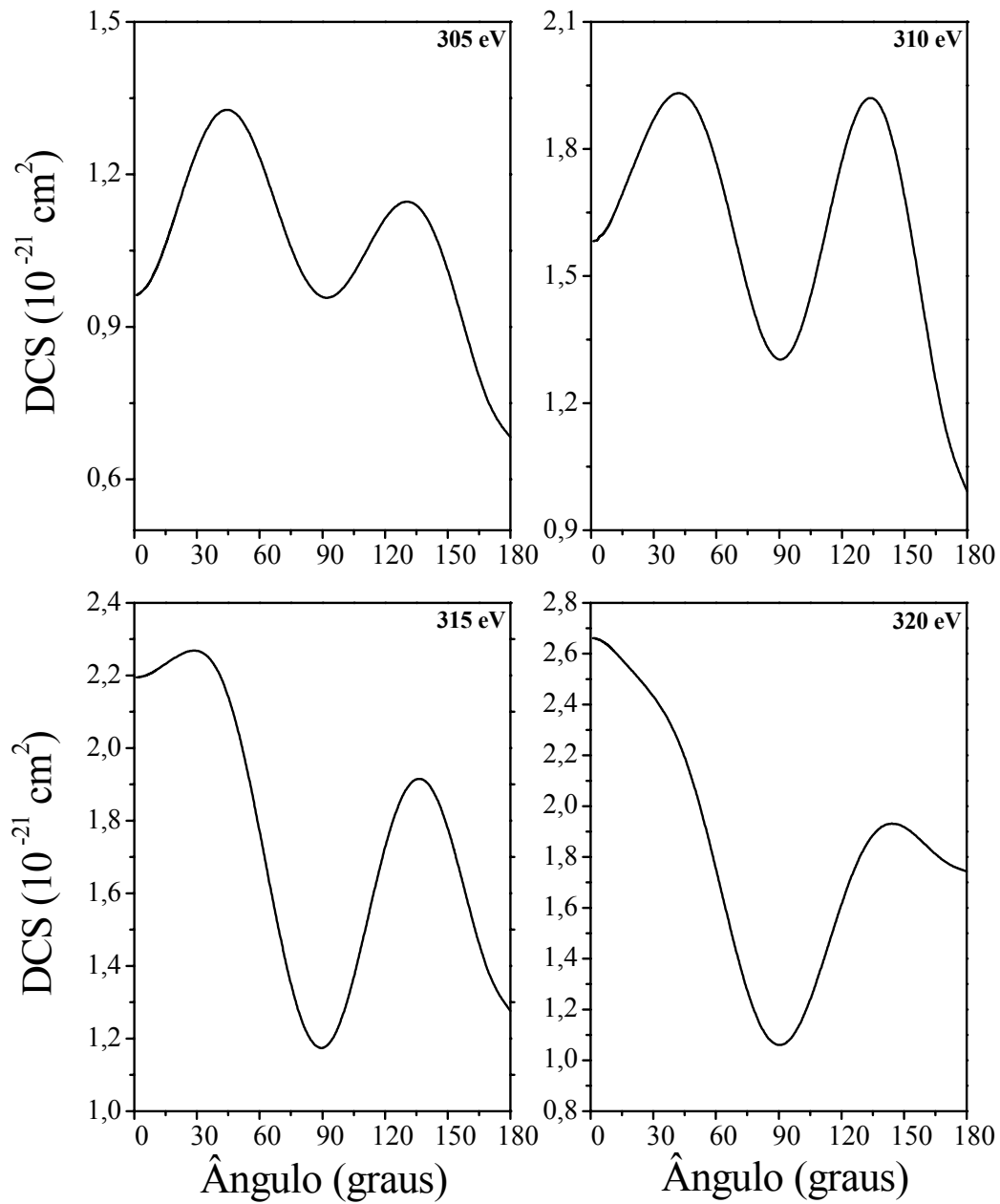


Fig. 4.28- DCS's para a transição singlete ($2\sigma \rightarrow 4\pi$) para a molécula de OCS. Energias 305 eV, 310 eV, 315 eV e 320 eV.

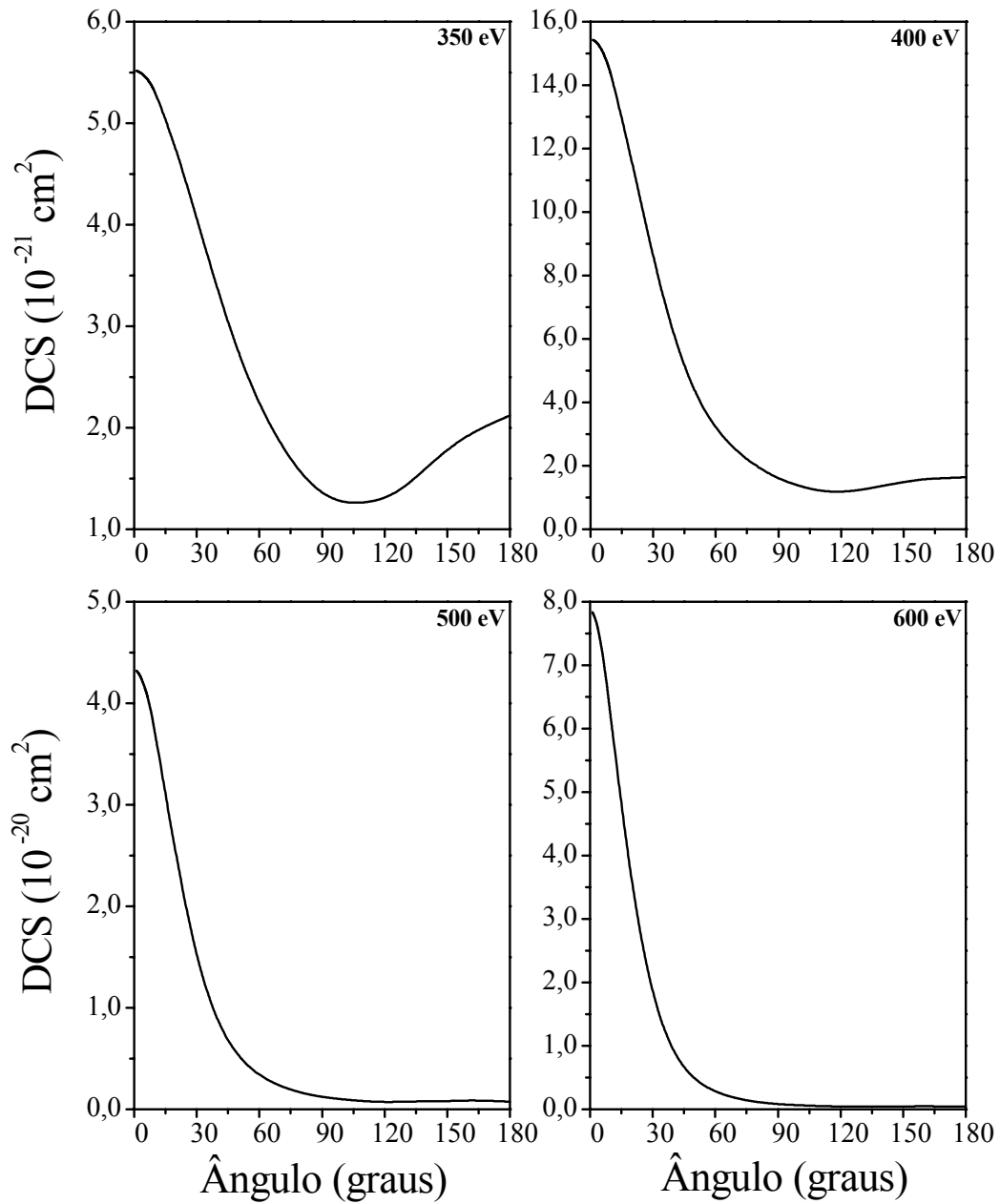


Fig. 4.29- DCS's para a transição singlete (2σ) \rightarrow singlete (4π) para a molécula de OCS. Energias 350 eV, 400 eV, 500 eV e 600 eV.

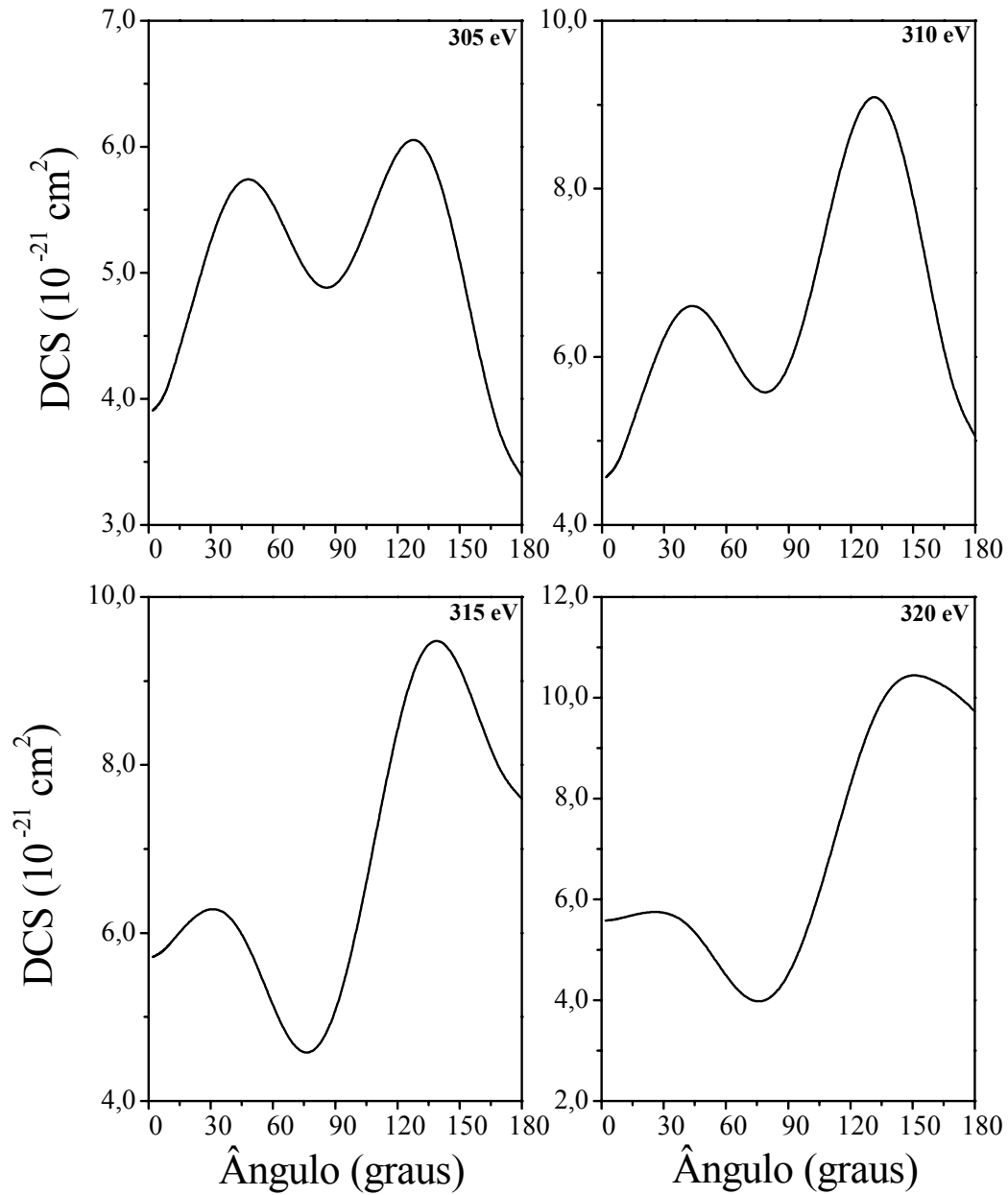


Fig. 4.30- DCS's para a transição singleto (2σ) \rightarrow tripleto (4π) para a molécula de OCS. Energias 305 eV, 310 eV, 315 eV e 320 eV.

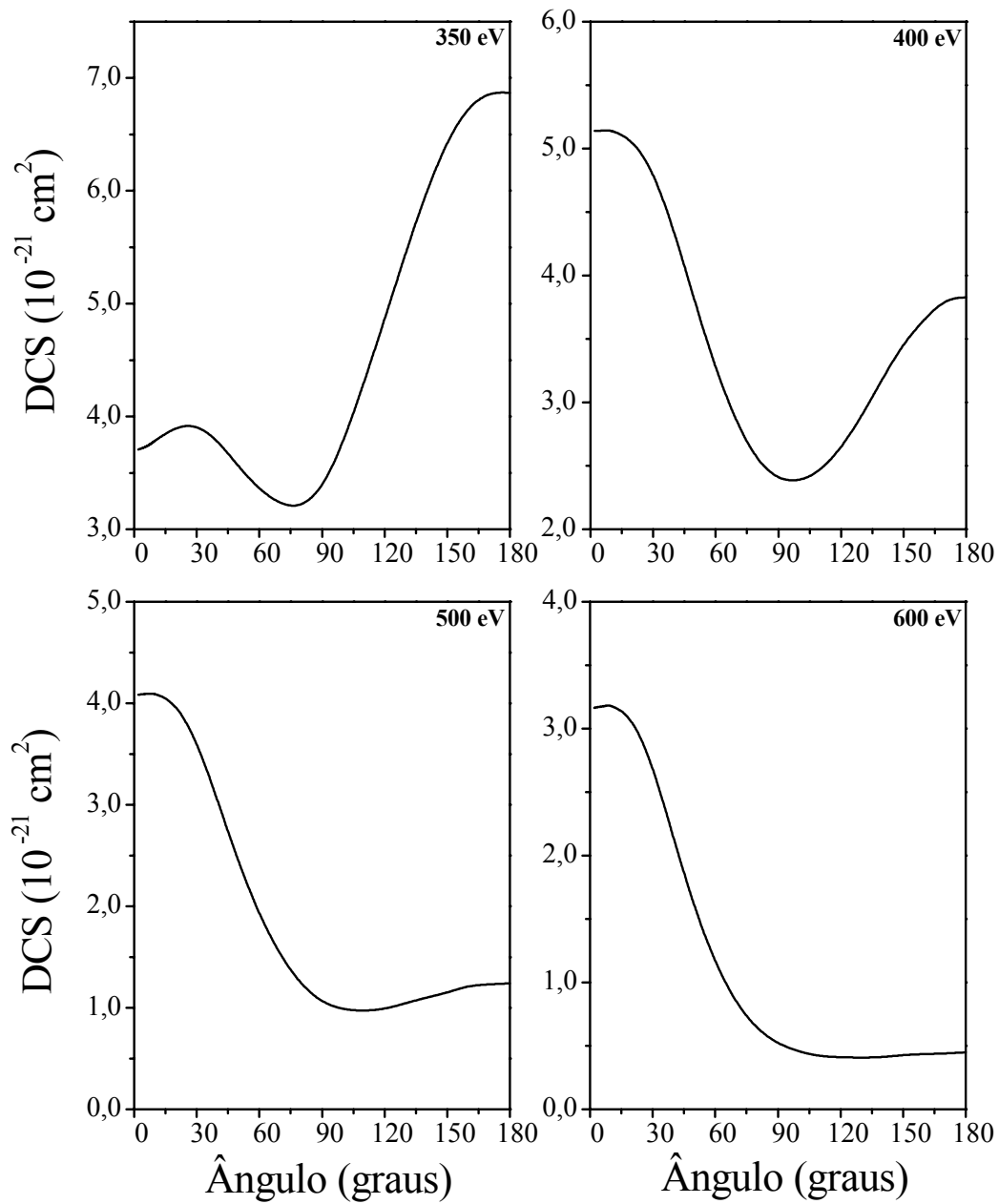


Fig. 4.31- DCS's para a transição singleto (2σ) \rightarrow tripleto (4π) para a molécula de OCS. Energias 350 eV, 400 eV, 500 eV e 600 eV.

4.4 – Conclusão e Perspectivas.

Neste trabalho, foi aplicado o método das ondas distorcidas (MOD) combinado com o método variacional iterativo de Schwinger (SVIM) para estudarmos as seções de choque para as transições que conduzem aos estados finais singleto e tripleto para as moléculas de CO_2 , OCS e CS_2 , através de impacto eletrônico para energias variando de 300 à 800 eV. Trabalhamos com essas moléculas, devido ao fato de que todas possuem pelo menos um átomo de carbono e, portanto pudemos excitar elétrons presos nas camadas K (1s) pertencentes ao átomo de carbono.

Foram calculadas as seções de choque integrais (ICS) e também as seções de choque diferenciais (DCS), em seguida obtivemos as razões $\text{RI}(1:3)$ entre as ICS's que conduzem aos estados singleto e tripleto. O mesmo procedimento foi feito para as DCS's que conduzem aos mesmos estados finais singleto e tripleto, obtendo assim as $\text{RD}(1:3)$.

Os dados obtidos para as $\text{RD}(1:3)$, para baixos ângulos foram comparados com os dados experimentais de Blount e Dickson (1993) para a molécula de CO_2 , mostrando uma boa concordância. A ressonância obtida com nossos cálculos concorda muito bem com a posição fornecida experimentalmente, por volta dos 311-313eV.

Calculamos as $\text{RD}(1:3)$ para ângulos de espalhamentos maiores, e este máximo fica evidente à medida que os ângulos de espalhamento aumentam.

Em seguida comparamos as $\text{RI}(1:3)$ com os dados experimentais de Almeida e col. (1999), ou seja, a razão de decaimento do estado iônico excitado para o estado iônico fundamental da molécula de CO_2 . Neste caso a concordância, apesar dos dados experimentais serem esparsos, novamente é muito boa. Um segundo ponto de máximo que obtivemos, por volta dos 340eV para a energia do elétron incidente, não aparece nos dados experimentais, talvez devido ao fato de que estes dados experimentais sejam muito esparsos.

Para as moléculas de CS_2 e OCS não encontramos dados experimentais ou calculados, até onde pudemos averiguar na literatura. Porém quando comparamos as $\text{RI}(1:3)$ entre as três moléculas, notamos que as ressonâncias para as $\text{RI}(1:3)$, que são bastante evidentes para a molécula de CO_2 , surgem apenas como pequenas oscilações nas outras duas moléculas. Como as ICS's para as três moléculas, apresentam algumas

oscilações próximas ao limiar de excitação, fomos investigar a razão destas oscilações não ficarem evidentes nas RI(1:3). Aparentemente, o fato destas ressonâncias para as ICS's que conduzem aos estado final singleto estarem deslocados em relação as ICS's que conduzem ao estado final tripleto é a causa do surgimento da ressonância nas RI(1:3) para a molécula de CO₂. Ao passo que para as outras duas moléculas aqui estudadas, este deslocamento não ocorre.

Outro fato interessante mostrado por nossos cálculos, é que as RI(1:3) apresentam o mesmo comportamento nas energias do elétron incidente longe do limiar de excitação, ao passo que próximo do limiar de excitação cada curva apresenta um comportamento diferenciado. Isto nos leva a concluir que, nas energias próximas do limiar de excitação, os constituintes moleculares influenciam os resultados, enquanto que nas energias maiores os resultados independem dos constituintes moleculares.

Quanto a perspectivas futuras, a idéia é aplicar o MOD para estudar excitações eletrônicas a partir de camadas internas, presas a outros átomos pertencentes às moléculas, que não o carbono.

Referências Bibliográficas.

- Almeida DP, Dawber G, King GC and Palasthy B, 1999 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **32** 3157.
- Almeida DP, Dawbwer G, and King GC, 1995 *Chem. Phys. Lett.* **233** I.
- Bartschat K and Madison DH, 1987 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **20** 5839.
- Bielschowsky CE and Nascimento MAC, 1992 *Phys. Rev. A* **45** 7942.
- Biondi M A, 1979 *Atomic Processes in Planetary Atmospheres* (N. Y. John & Sons).
- Blount CE and Dickinson DM, 1993 *J. Electron Spectrosc.* **61** 367.
- Boechat-Roberty HM, Bielschowsc CE, Souza GGB, 1991 *Phys. Rev. A* **44** 1694.
- Branchett S E, Tennyson J and Morgan L A, 1991 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **24** 3479.
- Bündgen P, Grein F, and Thakkar AJ, 1995 *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **334** 7.
- Corney A, 1977 *Atomic and Laser Spectroscopy* (Clarendon Press, Oxford).
- Czyzak SJ, Aller LH and Leckrone D, 1969 *Astrophys. J.* **157**(3P1) 1225 .
- Dehmer JL, 1972 *J. Chem. Phys.* **56** 4496.
- Dehmer JL, Dill D, and Parr AC, 1985 in *Photophysics and Photochemistry in the Vacuum Ultraviolet*, edited by S.P. McGlynn, G. Findley, and R. Huebner (Reidel, Dordrecht).
- Dunning, Jr. T H, 1971 *J. Chem. Phys.* **55** 716.
- Fliflet AW and McKoy V, 1980 *Phys. Rev.* **21** 1863.
- Harrison I, and King GC, 1986 *J. Phys. B* **19** L447.
- Hitchcock AP, 2000 *J. Electron Spectrosc.* **112** 9.
- Hitchcock AP, 1981 *J. Electron Spectrosc.* **25** 245.
- Hitchcock AP, 2000 *J. Electron Spectrosc.* **1112** 9.
- Hitchcock AP, Bodeur S, and Tronc M, 1987 *Chem. Phys.* **115** 93.
- Hunt WJ, Goddard WA, 1974 *Chem. Phys. Lett.* **24** 464.
- Husinaga S., and Saki Y, 1969 *J. Chem. Phys.* **50** 1371.
- Joachain CJ and Bransden, 1983 *Physics of Atoms and Molecules*, Longman.
- Joachain CJ, 1975 *Quantum Collision Theory*, north-holland.
- King CG, Read FH and Crasemann B, 1985 *Atomic Inner Shell Physics* (Ed Plenum, New York).

Kroin T, Michelin SE and Lee MT, 2001 *J.Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **34** 1829.

Kroin T, Michelin SE, Falck AS, Arretche F, Lee MT and Iga I, 2003 *Phys. Rev. A.* **68** 012701-1.

Kroin T, Michelin SE, Mazon KT, Almeida DP and Lee MT, 1999 *J. of. Mol. Struct. (TEOCHEM)* **464** 49.

Kukk E, Bozek JD and Berrah, 2000 *Phys. Rev. A* **62** 032708-1.

Lee M-T and McKoy V, 1982 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **15** 3971.

Lee M-T and Mazon KT, 2002 *Phys. Rev. A* **65** 042720.

Lee M-T, Brescansin LM, and Lima MAP, 1990 *J. Chem. Phys. B* **23** 3859.

Lee M-T, Iga I, Fujimoto MM, and Olara O, 1995b *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **28** L299.

Lee M-T, Machado AM, Fujimoto MM, Machado LE and Brescansin LM, 1996 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **29** 4285.

Lee M-T, Michelin SE, Kroin T, Machado LE, and Brescansin LM, 1995a *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **28** 1859.

Levine IN, 1991 *Quantum Chemistry*, Prentice Hall.

Lima MAP, Gibson TL, McKoy V, and Huo WM, 1986 *Phys. Rev. A* **38** 4527.

Lucchese RR, Raseev G., and McKoy V., 1982 *Phys. Rev. A* **25** 2572.

Manos DM, and Flamm DL, 1989 *Plasma etching. an Introduction*, eds. Academic Press.

McKoy V, Carlson TA, and Lucchese RR, 1984 *J. Chem. Phys.* **88** 3188.

Meneses GD, Pagan CB, Machado LE, 1990 *Phys. Rev. A* **41** 4740.

Michelin SE, Kroin T, Falck AS, y Castro EA, Pessoa O, Oliveira HL and Lee M-T, 2003 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **36** 1525.

Middleton AG, Brunger MJ and Teubner PJO, 1993 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **26** 1743.

Miranda MP, Bielschowsky CE, Boechat HM, Roberty HMB and de Souza GGB, 1994 *Phys. Rev. A* 23999.

Mott NF and Massey HSW, 1965 *Theory of Atomic Collision*. University Press, Oxford.

Natoli CR, 1983 in *EXAFS and Near-Edge Structure*, edited by A. Bianconi, L. Incoccia, and S. Stipcich (Springer-Verlag, Berlin).

Parker S., McCurdy C. W., Rescigno T. N. and Lengsfeld III B. H., 1991 *Phys. Rev. A* **43**.

- Piancastelli MN, 1999 *Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **100** 167.
- Roberty HMB, Bielschowsky CE, and Souza GGB, 1991 *Phys. Rev. A* **44** 1694.
- Sette F, Stöhr J, and Hitchcock AP, 1984 *Chem. Phys. Lett.* **110** 517.
- Sette F., Stöhr J, and Hitchcock AP, 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 4906.
- Shaw DA, King GC, Read FH and Dvejanovic D 1982 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **15** 1785.
- Stöhr J, Grand JL, Eberhardt W, Outka D, Madix RJ, Sette F, Koestner RJ, and Doebler U, 1983 *Phys. Rev. Lett.* **51** 2414.
- Sun Q, Winstead C, and McKoy V, 1992 *Phys. Rev. A* **46** 6987.
- Sun Q, Winstead C, McKoy V and Lima MAP, 1992 *J. Chem. Phys.* **96** 3531.
- Teillet-Billy D, and Zeisel JP, in *Proceedings of the 11th International Conference of Physics on Electronic and Atomic Collision* (Society for Atomic Collision Research, Kyoto,1979), Abstracts p. 404.
- Tronc M, King GC and Read FH 1979 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **12** 137.
- Tseng DC, and Poshuta RD, 1994 *J. Chem. Phys.* **100** 7481.
- Zeisel JP, Teillet-Billy D, Boudy L, and Paineau R, 1979 *Chem. Phys. Lett.* **63** 47.