

Estudo comparativo para processos
de excitação eletrônica de camadas
internas O ($1s$), em moléculas de
 CO_2 , OCS e CO .

AUTOR*

ADRIANA MARIN

Orientador :

SÉRGIO EDUARDO MICHELIN

*Dissertação apresentada à Pós-Graduação
em Física da Universidade Federal de Santa
Catarina, como parte dos requisitos para ob-
tenção do título de Mestre em Física.*

UFSC - Florianópolis

Agosto de 2008

Dedicatória

Ao meu filho Rodrigo,

Ao meu companheiro César,

Aos meus pais Élia e Eleutério.

Agradecimentos

Agradeço a todos aqueles que de uma forma ou de outra contribuíram para que este trabalho se tornasse realidade.

Minha família, que sempre me apoiou.

Meus colegas da pós-graduação, que sempre estavam ali presentes em meu dia-a-dia, em especial aos colegas do grupo, que sempre estavam prontos a dividir o que já conheciam e aos professores, que sempre contribuíram para o aprimoramento de meus conhecimentos.

Meus colegas professores e meus alunos, que me entenderem e apoiaram nas horas de stres.

Em especial, meu orientador, que com muita paciência conseguiu me conduzir neste trabalho.

E a meu companheiro e amigo Cezar, que sempre esteve presente nos bons e nos maus momentos.

Agradeço também a Deus, por ter guiado meus passos até aqui.

Agradeço a todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho e que eu não citei.

A todos, o meu muito obrigada.

Sumário

Resumo	vi
Abstract	vii
Introdução	9
1 Teoria Quântica de Espalhamento	12
1.1 Descrição do espalhamento	12
1.1.1 Espalhamento Elástico	12
1.1.2 Espalhamento Inelástico	13
1.1.3 Reações	14
1.1.4 Captura	14
1.2 Seção de Choque	14
1.3 Potencial de espalhamento	15
1.4 Amplitude de Espalhamento	18
1.5 Aproximação de Born	20
1.6 Método das ondas parciais	21
2 Métodos utilizados no espalhamento inelástico	25
2.1 Método da Onda Distorcida	25
2.2 Método Variacional de Schwinger Iterativo (SVIM)	31
3 Descrição do alvo	34
3.1 Equação de Schrödinger para sistemas de muitos corpos	34
3.2 Aproximação de Born-Oppenheimer	35
3.3 O método MO-LCAO-SCF	36
3.4 Funções de base	36
3.5 A aproximação de Hartree	37
3.6 Aproximação de Hartree-Fock	37

3.7	Estado fundamental dos alvos CO_2 , OCS e CO	40
4	Resultados e discussões	48
4.1	Utilização dos pacotes computacionais	48
4.2	Força de Oscilador Generalizado - GOS	51
4.3	Seções de Choque Integrais para as moléculas (SCI) CO_2 , OCS e CO . . .	53
4.4	Razões entre as seções de choque integrais para os estados $^{1,3}\Pi$	59
4.5	Seções de Choque Diferenciais (DCS) para as moléculas CO_2 , OCS e CO .	65
	Conclusão	79
	Bibliografia	82

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 oxigênio (1s) para as moléculas de CO_2 , OCS e CO na faixa de energia de 550 a 900 eV. Foram calculadas as DCS's e ICS's pertencentes às respectivas moléculas. Mais especificamente, por meio de impacto eletrônico, realizamos as transições $\mathbf{X}^1\Sigma^+ \rightarrow ^1,^3\Pi$ (oxigênio $1s1\sigma \rightarrow 2\pi$) para a molécula de CO , $\mathbf{X}^1\Sigma_u^+ \rightarrow ^1,^3\Pi_u$ (oxigênio $1s1\sigma_u \rightarrow 2\pi_u$) para a molécula de CO_2 , $\mathbf{X}^1\Sigma^+ \rightarrow ^1,^3\Pi$ (oxigênio $1s2\sigma \rightarrow 4\pi$) para a molécula de OCS ; na faixa de energias de 550-900 eV para o elétron incidente, distinguindo se a transição é tipo singleto ou tipo tripleto. Em seguida calculamos as razões, RI(3:1), entre as ICS's que conduzem aos estados finais tripleto e singleto respectivamente. Também a força de oscilador generalizado (GOS) para as transições $\mathbf{X}^1\Sigma_u^+ \rightarrow ^1,^3\Pi_u$ (oxigênio $1s1\sigma_u \rightarrow 2\pi_u$) e $\mathbf{X}^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1,^3\Pi_u$ (oxigênio $1s1\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$), para a molécula de CO_2 , à 1300 eV, foram calculadas e comparadas com o único dado disponível na literatura, para estas transições.

Foram observados alguns pontos de máximo, estruturas de ressonâncias, nas curvas para as ICS's em todas as moléculas. Porém nas RI(3:1), para a molécula de CO_2 foram observados dois picos pronunciados próximo ao limiar de excitação. Este comportamento é discutido no presente trabalho, onde sugerimos alguns motivos destas ressonâncias aparecerem ou não nas RI(3:1).

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 (SVIM) in order to evaluate the differential (DCS) and integral (ICS) cross sections for the core-level electronic excitations from the strongly linked K oxygen (1s) inner-shell for the CO_2 , OCS and CO molecules within the energy range 550~900 eV. We have calculated the DCS and ICS for electronic excitations from inner shells of oxygen (1s) in the molecules. More specifically, using electronic impact, we have done the $\mathbf{X}^1\Sigma^+ \rightarrow ^{1,3}\Pi$ (oxygen $1s1\sigma \rightarrow 2\pi$) transition for the CO molecule, $\mathbf{X}^1\Sigma_u^+ \rightarrow ^{1,3}\Pi_u$ (oxygen $1s1\sigma_u \rightarrow 2\pi_u$) transition for the CO_2 molecule, $\mathbf{X}^1\Sigma^+ \rightarrow ^{1,3}\Pi$ (oxygen $1s2\sigma \rightarrow 4\pi$) transition for the OCS molecule; in the 550 ~ 900 eV energy range to the incident electron, take care if the transitions is singlet or triplet type. We then evaluate the ratios RI(3:1) between the ICS's and that lead to the final singlet and triplet states, respectively. Also the generalized oscillator strength (GOS) for the $\mathbf{X}^1\Sigma_u^+ \rightarrow ^{1,3}\Pi_u$ (oxygen $1s1\sigma_u \rightarrow 2\pi_u$) and $\mathbf{X}^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^{1,3}\Pi_u$ (oxygen $1s1\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$), transitions for the CO_2 molecule, at 1300 eV, were determined and compared with the only reported experimental data one.

We have observed some structures resonances peaks on the ICS's curves, for all molecules here studied. However, the two sharp RI(3:1) peaks near the threshold were observed for the CO_2 molecules. This behaviour is discussed in this work, where we suggest some reasons why these resonances can appear, or not, in the RI(3:1).

The obtained data are in good agreement with the few ones, that we have found in the literature.

Introdução

Processos de excitação eletrônica, utilizando impacto por elétrons, pósitrons ou por luz (fótons), vem recebendo considerável atenção nos últimos anos [1]. Assim é que, a excitação e ionização de moléculas a partir de estados eletrônicos bem definidos, camadas de valência ou de camadas mais internas; tem desempenhado um papel importante no desenvolvimento de equipamentos para caracterizar amostras, sólidas ou gasosas, entre outras aplicações. Apesar do aumento do interesse experimental nestes campos de pesquisa, poucos estudos teóricos envolvendo tais processos podem ser encontrados na literatura [1, 2, 3, 4]. Isto se deve basicamente à alguns problemas de ordem, tanto teórica quanto dificuldades computacionais. Outras teorias encontradas na literatura, para tratar especificamente de processos colisionais entre elétrons e alvos moleculares, tais como, Matriz R, Método de Khon Complexo, Bhete-Born, métodos iterativos, a Aproximação de Ondas Distorcidas (**MOD** ou **DWA**) [5] tem obtido êxito no cálculo das seções de choque de excitação eletrônica, quando aplicados a alvos moleculares na região de médias e altas energias do elétron incidente. Alguns trabalhos produzidos pelos membros do grupo de Física Atômica e Molecular da UFSC [6, 7, 8], entre outros [9, 10, 11], mostram que o **DWA**, de modo geral, produz resultados similares aos obtidos usando o método de Schwinger Multicanal, em nível de dois canais (estados final e inicial).

Mesmo com o aumento do interesse experimental, nesse campo de pesquisa, ainda encontramos poucos estudos teóricos envolvendo esses processos. Os cálculos encontrados, são limitados ao escopo da primeira aproximação de Born (**PAB**). Embora a **PAB** forneça bons resultados para o cálculo da força de oscilador generalizado (**GOS**) quando a energia do elétron incidente é alta, seus resultados começam a divergir quando a energia destes elétrons se aproxima do primeiro limiar de excitação, ou seja, quando o elétron de saída possui energias baixas.

Embora os métodos ab-initio multicanais possuam uma base bastante sólida, o que

habilita a sua utilização para estudar esses tipos de processos de excitações eletrônicas 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 dificultam muito esta possível utilização. Considerando a simplicidade e baixo custo computacional da (**DWA**) 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 excitações a partir de camadas internas de diferentes 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.

O método de ondas distorcidas (**DWA**) tem sido aplicado para estudar processos de excitação de camadas internas [6, 12]. Em tais estudos, o cálculo das seções de choque diferenciais **DCS** 's, bem como das seções de choque integrais **ICS** 's, tem sido realizado para o caso das excitações eletrônicas, onde a transição do elétron é feita a partir de camadas fortemente ligadas aos átomos de carbono $C(1s)$ [6, 13], ou aos átomos de nitrogênio $N(1s)$ [7, 14]. Os alvos utilizados foram moléculas de CO , N_2 , CO_2 , C_2H_2 , N_2O , OCS e CS_2 na fase gasosa.

Historicamente, [12, 15], os primeiros estudos, visavam o cálculo das razões, $RI(3 : 1)$, entre as **ICS** 's que conduziam ao estado final tipo tripleto e singleto, posto que, geralmente, os únicos dados experimentais encontrados na literatura eram justamente estas razões, por dificuldades puramente técnicas. Os primeiros trabalhos experimentais, foram realizados calculando-se as razões entre as áreas, obtidas experimentalmente usando espectroscopia por tempo de vôo, das intensidades para o decaimento eletrônico para um estado final singleto ou tripleto [16]. A razão destas intensidades, denotadas por $R(3 - B : 1 - B)$, é resultado do decaimento dos estados excitados $(1s)^{(-1)}(2p\pi_u) \ ^{1,3}\Pi_u$ para o estado fundamental iônico da molécula de CO_2 em função da energia de impacto do elétron incidente. Outros trabalhos para a molécula de CO , foram também realizados [17] utilizando a mesma técnica. Embora os dados experimentais fossem advindos do decaimento de estados iônicos, de estados excitados, e os nossos advindos da transição para estes estados, os elétrons utilizados para gerar estes dados, não guardam memória de como foram para estados excitados ou como decaíram. Assim as razões entre a excitação e deexcitação são proporcionais entre si, e podem ser diretamente comparadas entre si [13].

Assim é que, no presente trabalho, aplicamos novamente o **DWA**, para estudar a excitação eletrônica, a partir de camadas internas fortemente ligadas aos átomos de oxigênio, $O(1s)$, em três alvos moleculares: OCS , CO_2 e CO . Os estados iniciais do alvo

são considerados sempre no estado fundamental, e os estados excitados, tipo singleto ou tripleto, sempre para orbitais do tipo $p\pi$, que é o primeiro estado excitado, acima do fundamental. O presente estudo utiliza agora alvos que possuam ao menos um átomo de oxigênio em seus constituintes, já que até o momento todos os alvos possuíam em comum ao menos um átomo de carbono. Com isto, comparando diretamente as seções de choque de excitação e as razões, $\mathbf{R}(3 : 1)$, em função da energia do elétron incidente, esperamos obter algumas informações sobre a dinâmica de interação nos processos de excitação de camadas internas, partindo agora de camadas fortemente ligadas aos átomos de oxigênio. Como utilizamos alvos que possuem um ou dois átomos de oxigênio, o nosso estudo quer obter alguma informação de como isto afetará as **DCS's**, **ICS's** e a $\mathbf{R}(3:1)$. Basta notar que no CO_2 os elétrons promovidos podem estar delocalizados, isto é, num dos átomos de oxigênio ou numa posição intermediária, enquanto que no CO e no OCS , eles estão fortemente localizados. Esperamos com isto, obter alguma informação relevante nesta dinâmica de interação [18].

Este trabalho está organizado da seguinte forma: No primeiro capítulo apresentamos, de maneira sucinta a teoria geral do espalhamento; no segundo capítulo apresentamos o formalismo para o cálculo das funções de onda de espalhamento bem como o potencial de interação; no terceiro capítulo, descrevemos a aproximação para o tratamento do alvo; e no quarto capítulo apresentamos os nossos resultados. Na medida do possível fazemos comparações com dados experimentais. Encerramos o último capítulo apresentando as conclusões e perspectivas futuras.

Capítulo 1

Teoria Quântica de Espalhamento

Na apresentação do formalismo teórico, usamos como referência o livro "Quantum Collision Theory", de C. J. Joachain(1975) [19], bem como ítems apresentados em trabalhos desenvolvidos por outros membros do grupo, como O.A. Pessoa(2003) [20], A.S.F. Pinho(2003) [21], K.T. Mazon(1997) [22] e H. L. Oliveira(2005) [23].

1.1 Descrição do espalhamento

A figura 1.1 mostra o esquema de experimento típico de espalhamento. Um feixe de partículas incidentes A , colimado, homogêneo e monoenergético, é direcionado para um alvo de espessura desprezível, contendo um grande número de centros espalhadores, as partículas B . Estas estão muito afastadas umas das outras, de modo que cada centro espalhador atua como se estivesse sozinho. Após o espalhamento, as partículas A são coletadas por um detector posicionado a um ângulo θ em relação à direção do feixe incidente, de modo que podemos obter o número de partículas espalhadas em função do ângulo de espalhamento.

De forma geral quatro processos diferentes podem ocorrer neste tipo de experimento. São eles: o espalhamento elástico, o espalhamento inelástico, as reações e a captura. [23]

1.1.1 Espalhamento Elástico

Nesse tipo de colisão a energia cinética e a energia potencial internas se conservam, ou seja as estruturas quânticas não se alteram. Vamos representar o espalhamento do feixe

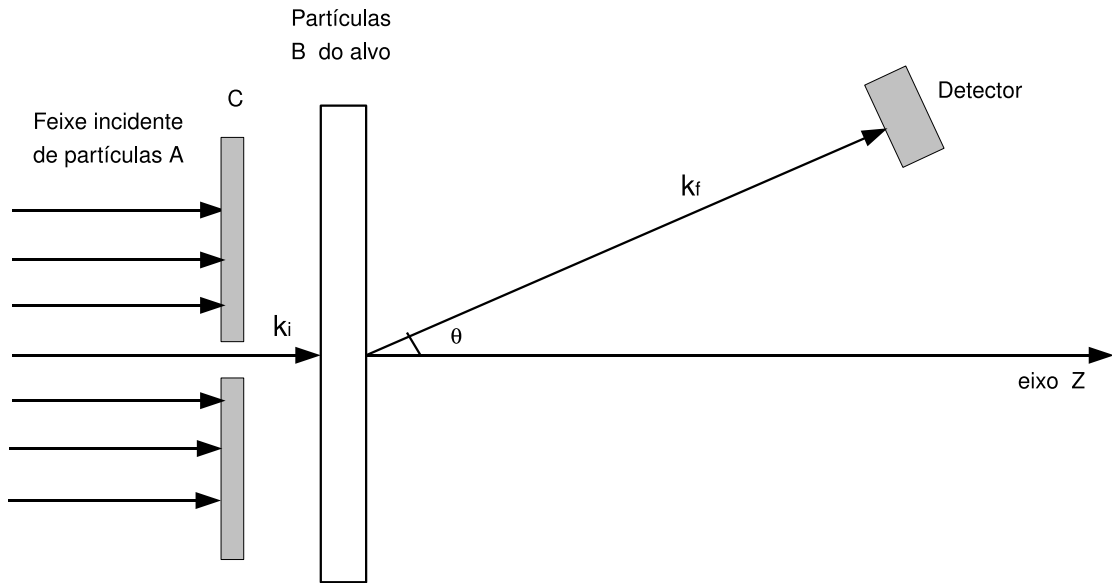


Figura 1.1: Este é um esquema simplificado de um experimento de colisão. Um feixe de partículas incidentes do tipo A, atravessa um colimador C e interage com um alvo composto por partículas do tipo B. Após a colisão, o detector mede o número de partículas espalhadas no ângulo θ em relação ao feixe incidente, que tem sua direção coincidente com o eixo z, no referencial do laboratório.

incidente A pela partícula B por:

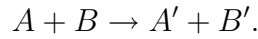
$$A + B \rightarrow A + B.$$

1.1.2 Espalhamento Inelástico

Nesse tipo de espalhamento a energia interna das partículas aumenta enquanto a energia cinética diminui (o contrário também pode ocorrer). As partículas A e B podem ter seus estados quânticos alterados, este estado excitado está indicado por índices linha (') nas equações:

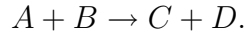
$$A + B \rightarrow A' + B,$$

$$A + B \rightarrow A + B',$$



1.1.3 Reações

O sistema inicial reorganiza-se num novo sistema, representado por:



1.1.4 Captura

O sistema inicial se reduz a uma única partícula, representamos essa interação por:



Neste trabalho, nos interesam os dois primeiros tipos de interação.

1.2 Seção de Choque

Num experimento de colisão, define-se seção de choque de espalhamento, como a razão entre o número de eventos observados por fluxo de partículas incidentes no alvo, por unidade de tempo, por centro espalhador. [19]

Então, num experimento onde conhecemos o número médio de partículas A por unidade de tempo, N_A , que incide perpendicularmente sobre um alvo de área S e espessura desprezível, o fluxo incidente sobre o alvo será:

$$\phi_A = \frac{N_A}{S}. \quad (1.1)$$

Se n_B é o número de centros espalhadores na superfície S e N_B é a densidade superficial média de partículas do alvo, temos que

$$n_B = S.N_B. \quad (1.2)$$

E se N_{tot} representa o número total de partículas A que interagem com o centro espalhador por unidade de tempo, então de acordo com as condições experimentais descritas aqui, N_{tot} é diretamente proporcional ao fluxo incidente ϕ_A e o número n_B de centros espalhadores. Podemos escrever então

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

A quantidade σ_{tot} é chamada de seção de choque total para o espalhamento de partículas A pelas partículas B . E, podemos notar que σ_{tot} tem dimensão de área.

A seção de choque pode ser considerada como uma probabilidade de ocorrência para um determinado canal de interação [19].

Se as partículas espalhadas após a colisão, forem detectadas em um elemento de ângulo sólido $d\Omega$, na direção $\Omega(\theta, \phi)$, a seção de choque diferencial (**DCS***) de um evento pode ser definida como

$$\frac{d\sigma(\theta, \phi)}{d\Omega} = \frac{dN}{\phi_A n_B d\Omega}. \quad (1.4)$$

onde dN é o número de partículas espalhadas por unidade de tempo no ângulo sólido $d\Omega$.

Quando desejamos obter as seções de choque diferenciais, estamos interessados na direção do espalhamento das partículas. Necessitamos, portanto, definir um sistema de referência adequado.

Para estudos teóricos, um sistema adequado de referência é o sistema do centro de massa (**CM**). Neste sistema de referência coloca-se a origem do sistema de coordenadas no centro de massa do sistema elétron incidente-molécula e costuma-se escolher a direção do eixo- z , coincidente com o eixo principal de simetria da molécula, neste trabalho, onde estudamos moléculas lineares, o eixo- z coincide com o eixo internuclear.

Para estudos experimentais, o mais adequado para se realizar medidas, é fixar o sistema de referência no laboratório. Fixa-se a origem de coordenadas na região do alvo, ou seja onde ocorrerão as colisões, e o feixe de partículas incidentes tem a direção e sentido do eixo- z positivo, como podemos ver no esquema da figura 1.1 Esse sistema de referência chama-se, sistema de laboratório (**L**)[19].

1.3 Potencial de espalhamento

Em problemas de colisões, precisamos conhecer as características do potencial que a partícula incidente sente ao se aproximar do alvo. Examinaremos o espalhamento de uma partícula A interagindo com um potencial $V(\mathbf{r})$ gerado pela partícula B no alvo. No caso

*do ingles Differential Cross Section.

não relativístico, a equação de Schrödinger dependente do tempo, para o sistema é:

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

onde $-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$ é o termo de energia cinética do elétron incidente, $\Psi(\mathbf{r}, t)$ é a função de onda do elétron incidente mais alvo, \mathbf{r} é a coordenada espacial do mesmo, medida em relação ao centro de massa da molécula do alvo e m é a massa do elétron incidente. Vamos considerar um potencial independente do tempo. Nesse caso a formulação independente do tempo da Eq. (1.5) pode ser reescrita como:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right\} \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (1.6)$$

ou introduzindo o potencial reduzido:

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

e sendo

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad (1.8)$$

podemos reescrever a Eq.(1.6) da seguinte forma:

$$\{\nabla^2 + k^2 - U(\mathbf{r})\}\psi(\mathbf{r}) = 0 \quad (1.9)$$

considerando $V(\mathbf{r})$ um potencial de curto alcance.

Para regiões fora do alcance do potencial, que é, justamente onde está o detector, a solução da Eq. (1.9), tem a forma [24, 25]

$$\psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}(\mathbf{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} A[e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} + f(k, \theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r}] \quad (1.10)$$

onde $e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}}$ corresponde à função de onda incidente, $f(k, \theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r}$ é a parte espalhada e $f(k, \theta, \phi)$ é a amplitude de espalhamento. O sinal positivo sobrescrito em $\psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}$ indica que a onda esta saindo da região de colisão.

A função angular $f(k, \theta, \phi)$ pode ser deduzida do cálculo do fluxo de partículas. Obtemos a amplitude de espalhamento, utilizando a equação da continuidade

$$\nabla_{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{j} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad (1.11)$$

onde $\rho = |\psi|^2$ é densidade de probabilidade e \vec{j} é a densidade de corrente de probabilidade. Para o caso estacionário a Eq.(1.11) fica

$$\nabla_{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{j} = 0 \quad (1.12)$$

e a expressão para a corrente $j(\mathbf{r})$ é dada por

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \frac{1}{m} \text{Re}[\psi^*(\mathbf{r}) \frac{\hbar}{i} \nabla \psi(\mathbf{r})]. \quad (1.13)$$

Se substituirmos a função de onda, Eq. (1.10) na Eq. (1.13), obtemos, para o módulo da corrente incidente

$$|\mathbf{j}_{inc}| = \frac{\hbar k}{m} |A|^2 = v |A|^2 \quad (1.14)$$

na direção do eixo- z e sentido positivo, e para a corrente espalhada, considerando r grande,

$$\mathbf{j}_{esp} \cdot \hat{r} = v |A|^2 |f_k(\theta, \phi)|^2 \frac{1}{r^2} \quad (1.15)$$

onde a velocidade da partícula é dada por:

$$v = \frac{\hbar k}{m}. \quad (1.16)$$

e

$$A = \frac{1}{v^{1/2}}. \quad (1.17)$$

O fluxo de saída por unidade do ângulo sólido é $(j_{esp} r^2 d\Omega)/d\Omega$, de forma que a seção de choque diferencial (**DCS**) é:

$$\frac{d\sigma_{el}}{d\Omega} = |f(k, \theta, \phi)|^2. \quad (1.18)$$

Finalmente, a seção de choque integrada (**ICS**) para o espalhamento é obtida através da integração sobre todos os ângulos sólidos:

$$\sigma_{int} = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = \int_0^\pi \sin(\theta) d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \frac{d\sigma}{d\Omega} . \quad (1.19)$$

1.4 Amplitude de Espalhamento

Na presente seção, descreveremos com mais detalhes a expressão para a amplitude de espalhamento [19, 25]. Começaremos reescrevendo a Eq.(1.9) como segue:

$$[\nabla^2 + k^2] \psi(k, \mathbf{r}) = U(\mathbf{r})\psi(k, \mathbf{r}) . \quad (1.20)$$

O lado direito da equação, é o termo não homogêneo. A solução pode, então, ser escrita como:

$$\psi(k, \mathbf{r}) = \Phi(k, \mathbf{r}) + \int G_0(k, \mathbf{r}, \mathbf{r}') U(\mathbf{r}') \psi(k, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (1.21)$$

onde $\Phi(k, \mathbf{r})$ é solução da equação homogênea

$$[\nabla^2 + k^2] \Phi(k, \mathbf{r}) = 0 \quad (1.22)$$

e assumindo que $G_0(k, \mathbf{r}, \mathbf{r}')$ é a função de Green [19, 24] correspondente ao operador ∇^2 e o número de onda k , tal que,

$$[\nabla^2 + k^2] G_0(k, \mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') . \quad (1.23)$$

Indicaremos a onda plana incidente para o potencial de espalhamento por

$$\Phi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}) = (2\pi)^{-3/2} e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} \quad (1.24)$$

e para simplificar a notação, omitiremos a dependência em \mathbf{k} , nas funções ψ , ϕ e G_0 .

onde G_0 é a função de Green para a partícula livre [19]:

$$G_0^{(+)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (1.25)$$

que substituída na Eq.(1.21) fica com a seguinte forma:

$$\psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}(\mathbf{r}) = (2\pi)^{-3/2} e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} + \int G_0^{(+)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') U(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' . \quad (1.26)$$

Esta é a equação de *Lippmann-Schwinger* [19, 26] que na região de interesse, r grande, após alguns algebrismos, pode ser escrita da seguinte forma:

$$\psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}(\mathbf{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} (2\pi)^{-3/2} e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} + \frac{e^{ikr}}{r} \left[-\frac{1}{4\pi} \int e^{-i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}'} U(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \right] \quad (1.27)$$

onde o vetor de onda final é $\mathbf{k}_f = k\hat{\mathbf{r}}$, na direção do detector com coordenadas esférica polares (k, θ, ϕ) .

Voltando a Eq. (1.10), com $A = (2\pi)^{-3/2}$, temos:

$$\psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)} \xrightarrow{r \rightarrow \infty} (2\pi)^{-3/2} \left[e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} + f(k, \theta, \phi) \frac{\exp^{ikr}}{r} \right], \quad (1.28)$$

e comparando com a Eq.(1.27), obtemos a representação integral da amplitude de espalhamento:

$$f = -\frac{(2\pi)^{3/2}}{4\pi} \int e^{-i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}'} U(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (1.29)$$

ou na notação de Dirac

$$f = -2\pi^2 \langle \Phi_{\mathbf{k}_f} | U | \Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)} \rangle \quad (1.30)$$

onde a onda plana $\Phi_{\mathbf{k}_f}$ corresponde ao vetor de onda \mathbf{k}_f , isto é:

$$\Phi_{\mathbf{k}_f} = (2\pi)^{-3/2} e^{i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}}. \quad (1.31)$$

Em termos do potencial $V(\mathbf{r}) = \hbar^2 U(\mathbf{r})/2m$, podemos escrever também:

$$f = -\frac{(2\pi)^2 m}{\hbar^2} \langle \Phi_{\mathbf{k}_f} | V | \psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)} \rangle. \quad (1.32)$$

O elemento T_{fi} da matriz de transição é então definido como:

$$T_{fi} = \langle \Phi_{\mathbf{k}_f} | V | \psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)} \rangle \quad (1.33)$$

e a seção de choque diferencial é dada por:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{(2\pi)^4 m^2}{\hbar^4} |T_{fi}|^2. \quad (1.34)$$

1.5 Aproximação de Born

Métodos de aproximação são necessários quando estudamos colisões atômicas, onde soluções exatas não estão disponíveis. A série de Born é uma expansão perturbativa da função de onda de espalhamento ou da amplitude de espalhamento para potenciais de interação fracos ou para altas energias do elétron incidente. Em certos casos, o processo de colisão perturba muito pouco a função de onda espalhada. Então a equação integral (1.26) pode ser resolvida por iterações recursivas. A descrição desse processo começa com a equação de Lippmann-Schwinger na forma [19, 25]:

$$|\psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}\rangle = |\Phi_{\mathbf{k}_f}\rangle + G_0 U |\psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}\rangle \quad (1.35)$$

e assim podemos rescrever a Eq. (1.35) da forma:

$$|\psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}\rangle = |\Phi_{\mathbf{k}_f}\rangle + G_0 U (|\Phi_{\mathbf{k}_f}\rangle + G_0 U |\psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}\rangle) \quad (1.36)$$

e novamente

$$|\psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}\rangle = |\Phi_{\mathbf{k}_f}\rangle + G_0 U [|\Phi_{\mathbf{k}_f}\rangle + G_0 U (|\Phi_{\mathbf{k}_f}\rangle + G_0 U |\psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}\rangle)] \quad (1.37)$$

Desta forma, podemos ir construindo a série de Born para o vetor de estado $|\psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}\rangle$. Truncando a série no termo de primeira ordem em U , temos a aproximação de Born em primeira ordem. Finalmente substituindo essa série, já truncada, na Eq. (1.32) para a amplitude de espalhamento f , obtemos como resultado a expansão de Born para essas amplitudes:

$$f = -(2\pi)^2 \langle \Phi_{\mathbf{k}_f} | U | \Phi_{\mathbf{k}_i} \rangle \quad (1.38)$$

onde definimos, em unidades atômicas:

$$U = 2V \quad (1.39)$$

1.6 Método das ondas parciais

Retornando ao potencial reduzido dado pela Eq. (1.20), temos que $U(\mathbf{r})$ é um potencial central com dependência radial. O Hamiltoniano comuta com os operadores L^2 e L_z , portanto, podemos procurar soluções que sejam comuns a esses operadores. Podemos expandir a função de onda espalhada $\psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}(\mathbf{r})$ em ondas parciais, isto é, como produto de funções radiais e angulares da seguinte forma:

$$\psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}(k, \mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} c_{lm}(k) R_{lm}(k, r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (1.40)$$

onde l e m são os índices quânticos angular e azimutal e explicitamos a dependência da $\psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}(\mathbf{r})$ das funções radiais R_{lm} e dos coeficientes c_{lm} sobre o número de onda $k = (2mE)^{1/2}/\hbar$.

A Eq. (1.20) para a onda espalhada e com o potencial esfericamente simétrico é

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + k^2 - U(r) \right] u_l(k, l) = 0 \quad (1.41)$$

onde a função $u_l(k, l) = rR_l(k, r)$ e omitimos o índice número de onda, pois não há dependência sobre o número quântico magnético m na parte radial. Uma solução aceitável para a Eq. (1.41) é assumir que a função $u_l(k, l)$ é real [27] e tenda a zero suficientemente rápido para r grande ($u_l(k, l) \rightarrow 0$ quando $r \rightarrow \infty$), cuja a solução tem a seguinte forma

$$u_l(k, l) = kr [B_l(k) j_l(kr) + C_l(k) n_l(kr)], \quad (1.42)$$

onde j_l e n_l são as funções esféricas de Bessel e Neumann. Dessas soluções obtemos o seguinte resultado quando tomamos o limite de r grande

$$R_l(k, r) = \frac{u_l(k, l)}{r} \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \frac{A_l(k)}{kr} \text{sen}[kr - l\pi/2 + \delta_l(k)] \quad (1.43)$$

onde

$$A_l(k) = [B_l^2(k) + C_l^2(k)]^{1/2} \quad (1.44)$$

$$\text{tg } \delta_l(k) = -\frac{C_l(k)}{B_l(k)}. \quad (1.45)$$

Através das Eq. (1.43) e (1.44), obtemos a função radial para a região fora da influência do potencial como

$$R_l(k, r) = \frac{u_l(k, l)}{r} = B_l(k) [j_l(kr) - \text{tg } \delta_l(k) n_l(kr)], \quad (1.46)$$

onde a quantidade $\delta_l(k)$ é chamada de diferença de fase e mostra a influência da interação. A solução $n_l(kr)$ não é regular em $r = 0$, para evitar o pólo nesse ponto, forçamos $C_l = 0$. Com isto, a função radial para partícula livre é proporcional à solução $j_l(kr)$, sendo possível expandir a onda plana em polinômios de Legendre,

$$Ae^{ikz} = Ae^{ikr \cos(\theta)} = A \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l j_l(kr) P_l(\cos(\theta)) \quad (1.47)$$

onde A é uma constante de normalização arbitrária como na Eq. (1.10). Logo, o comportamento assintótico da função radial é dado por

$$R_l(k, r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} A_l(kr)^{-1} \text{sen}(kr - l\pi/2). \quad (1.48)$$

Observamos das Eq. (1.43) e Eq. (1.48) que o potencial provoca uma mudança de fase na solução assintótica da Eq. (1.41), de modo que a obtenção da amplitude de espalhamento está ligada à diferença de fase.

Para relacionarmos a amplitude de espalhamento à diferença de fase, usamos a Eq. (1.47) e escrevemos a forma assintótica de $\psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}(k, \mathbf{r})$, dada pela Eq. (1.28) como

$$\begin{aligned}
 \psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}(k, \mathbf{r}) &\underset{r \rightarrow \infty}{\sim} A(k) \left[\sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l \frac{\text{sen}(kr - l\pi/2)}{kr} P_l(\cos(\theta)) + f(k, \theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \right] \\
 &= A(k) \left[\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} [4\pi(2l+1)]^{1/2} i^l \frac{\exp(i(kr - \frac{1}{2}l\pi)) - \exp(i(kr - \frac{1}{2}l\pi))}{2ikr} \right. \\
 &\quad \left. Y_{l,m}(\theta, \phi) \delta_{m,0} + f(k, \theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \right].
 \end{aligned} \tag{1.49}$$

Por outro lado, se considerarmos a expansão em ondas parciais Eq. (1.40) para r grande e usarmos a Eq. (1.43), obtemos a relação

$$\begin{aligned}
 \psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}(k, \mathbf{r}) &\underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} c_{lm}(k) A_l(k) \left[\frac{1}{2ir} \exp \left\{ i(kr - \frac{1}{2}l\pi + \delta_l) \right\} \right. \\
 &\quad \left. - \exp \left\{ -i(kr - \frac{1}{2}l\pi + \delta_l) \right\} \right] Y_{l,m}(\theta, \phi)
 \end{aligned} \tag{1.50}$$

que igualando os coeficientes da $\exp(-ikr)$ nas Eq. (1.49) e (1.50) encontramos

$$c_{lm}(k) = \frac{A(k)}{kA_l(k)} [4\pi(2l+1)]^{1/2} i^l \exp(i\delta_l) \delta_{m,0}. \tag{1.51}$$

e comparando o resultado acima com os termos da $\exp(ikr)$ nas Eq. (1.49) e (1.50), finalmente chegamos na expressão da amplitude de espalhamento, em termos da diferença de fase, como

$$f(k, \theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \{ \exp[2i\delta_l(k)] - 1 \} P_l(\cos(\theta)), \tag{1.52}$$

e a seção de choque total dada por

$$\sigma_{tot}(k) = 2\pi \int |f(k, \theta)|^2 \text{sen}(\theta) d\theta \tag{1.53}$$

que após uma integração em θ resulta

$$\sigma_{tot}(k) = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \text{sen}^2(\delta_l(k)) = \sum_{l=0}^{\infty} \sigma_l(k) \tag{1.54}$$

onde $\delta_l(k)$ são as seções de choque parciais. A previsão da existência de ressonâncias pode ser analisada do comportamento das diferenças de fase da Eq. (1.54). Por exemplo, quando $\delta_l(k) = (n + \frac{1}{2}\pi)$ para n inteiro ocorre a máxima contribuição das seções de choque parciais para a seção de choque total.

Capítulo 2

Métodos utilizados no espalhamento inelástico

2.1 Método da Onda Distorcida

O Método das Ondas Distorcidas (**DWA***), foi desenvolvido [27] com o objetivo de aperfeiçoar a Primeira Aproximação de Born (**FBA†**). A hipótese de trabalho é o acoplamento fraco entre os canais envolvidos nos processos de colisão, isto é, consideramos somente os estados inicial e final da molécula desacoplados.

Comparando com vários métodos teóricos, a aproximação das ondas distorcidas [5] tem recebido considerável atenção nos últimos anos. O **DWA** [28] e a teoria de muitos corpos em primeira aproximação [29], têm obtido êxito no cálculo das seções de choque de excitações eletrônicas e dos parâmetros de coerência e correlação [30], quando aplicados a alvos atômicos na região de médias a altas energias do elétron incidente. Nosso grupo, em colaboração com os grupos da UFSCar e UFPR, tem demonstrado que essa técnica produz resultados similares aos obtidos usando o método de Schwinger multicanal (**SMC**) com poucos canais acoplados [31, 32, 33], mais precisamente à nível de dois canais desacoplados e em primeira aproximação. Esses resultados podem ser observados em trabalhos do grupo e colaboradores [9, 10, 11, 13, 34, 35].

Para determinarmos a seção de choque diferencial no espalhamento eletrônico, integramos sobre todas as orientações da molécula, usando a equação [5]:

*A abreviatura DWA significa Distorted-Wave Approximation.

†A abreviatura FBA significa First Born Approximation.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = SM_f \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{8\pi^2} \int d\alpha \sin\beta d\beta d\gamma \left| f(\hat{\mathbf{k}}_f) \right|^2, \quad (2.1)$$

onde o fator S é o termo de spin que vale 1 para moléculas de camada fechada, M_f é o fator de degenerescência da projeção do momento angular orbital do estado final da molécula, $f(\hat{\mathbf{k}}_f)$ é a amplitude de espalhamento no sistema de laboratório (L), $k_f(k_i)$ são os momentos do elétron espalhado e incidente no sistema de laboratório (L). A direção de incidência do momento linear do elétron é o eixo z no L e (α, β, γ) são os ângulos de Euler no qual definimos a direção ao longo do eixo principal de simetria da molécula.

Considerando a equação de Schrödinger abaixo

$$(H_0 + U) \Psi = E \psi \quad (2.2)$$

onde H_0 é dado por

$$H_0 = \nabla^2 + k^2 \quad (2.3)$$

e para cada canal envolvido na colisão, precisamos resolver duas equações desacopladas [36]

$$(\nabla_0^2 + k_0^2) F_0 = (U_{00} + W_{00}) F_0 \quad (2.4)$$

$$(\nabla_0^2 + k_1^2) F_1 = (U_{11} + W_{11}) F_1 \quad (2.5)$$

com U_{nn} e W_{nn} representando os potenciais direto e de troca respectivamente, onde ψ pode ser escrito como uma combinação linear de funções de onda dada por

$$\psi = \sum_{n=0}^{\infty} A[\varphi_n(\mathbf{r}_i) F_n(\hat{\mathbf{r}})] \quad (2.6)$$

onde A é o operador de anti-simetrização, φ_n são as funções de onda dos estados ligados e F_n são as funções de onda do contínuo. Retornando a Eq (2.2), podemos obter a solução da parte homogênea

$$\phi = \phi_n \exp(i\mathbf{k}_r \cdot \mathbf{r}) \quad (2.7)$$

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

$$E_n + \frac{k_n^2}{2} = E \quad (2.8)$$

e para a parte não homogênea

$$\psi = \left(\frac{1}{H_0 - E} \right) U\psi. \quad (2.9)$$

A solução total para a função de onda é

$$\psi = \phi + G_0 U\psi \quad (2.10)$$

onde G_0 é a função de Green para a partícula livre dada por

$$G_0 = \frac{1}{H_0 - E}. \quad (2.11)$$

Introduzindo o formalismo de potencial duplo ou separáveis

$$U = U_1 + U_2 \quad (2.12)$$

podemos então reescrever a Eq. (2.2) como

$$(H_0 + U_1 + U_2) \psi = E\psi \quad (2.13)$$

e fazendo $H_0 + U_1 = H_n$, escrevemos

$$(H_n + U_2) \psi = E\psi \quad (2.14)$$

então a parte homogênea da equação tem a forma

$$(H_n) \chi = E\chi \quad (2.15)$$

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

Para a parte não-homogênea temos

$$\psi = \left(\frac{1}{H_n - E} \right) U_2 \psi. \quad (2.16)$$

A qual fornece uma solução mais geral na forma

$$\psi = \chi + G_1 U_2 \psi \quad (2.17)$$

e G_1 é a função de Green para o sistema com potencial U_2 , dado por

$$G_1 = \frac{1}{H_n - E}. \quad (2.18)$$

A matriz T de transição para o potencial duplo é dada por

$$T = \left\langle \phi_f^{(-)} | U_1 | \chi_i^{(+)} \right\rangle + \left\langle \chi_f^{(-)} | U_2 | \psi_i^{(+)} \right\rangle. \quad (2.19)$$

A Eq. (2.6) é solução para as equações de espalhamento no campo do potencial U_1 , que podem ser escritas na forma [36]

$$\chi_i^{(+)} = \phi_i F_n. \quad (2.20)$$

A escolha de U_1 é arbitrária, portanto, podemos fazer uma escolha particular que anule o primeiro elemento da Eq. (2.19). Isto é possível se U_1 depender exclusivamente da coordenada do elétron espalhado, o que é feito no método Variacional de Schwinger Iterativo **SVIM**. Como φ_i e φ_f são ortogonais, o primeiro elemento da Eq. (2.19) será nulo, logo, podemos escrever a matriz T como [36]

$$T_{fi} = \left\langle \chi_f^{(-)} | U_2 | \psi_i^{(+)} \right\rangle \quad (2.21)$$

Na aproximação em primeira ordem, considerando somente o primeiro termo da Eq. (2.17):

$$\psi_i^{(+)} \cong \chi_i^{(+)} \quad (2.22)$$

A matriz T será da forma:

$$T_{fi} = \left\langle \chi_f^{(-)} | U_2 | \chi_i^{(+)} \right\rangle. \quad (2.23)$$

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

$$T_{fi} = \left\langle A(\varphi_1 \chi_{k_f}^-) | U_2 | A(\varphi_0 \chi_{k_i}^+) \right\rangle \quad (2.24)$$

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 $\chi_{k_f}^-$ são as autofunções do contínuo do elétron incidente e espalhado. Obtemos φ_0 por cálculos **HF-SCF** e as autofunções (φ_1), do alvo no estado excitado, são construídas na aproximação dos orbitais virtuais melhorados (**IVO**)[37, 38].

Como os presentes cálculos são feitos no sistema de referência centrado no corpo da molécula (CM), utilizamos as matrizes de rotação $D_{m_t m_t'}^{j_t}$ [39] e neste caso a amplitude de espalhamento, para o sistema de referência do laboratório, expandida numa nova base j_t é escrita como:

$$f(\hat{k}'_f) = \sum_{j_t m_t m_t'} B_{m_t m_t'}^{j_t}(\hat{k}'_f) D_{m_t m_t'}^{j_t}(\alpha, \beta, \gamma), \quad (2.25)$$

onde $\mathbf{j}_t = \mathbf{l}' - \mathbf{l}$ é o momento angular transferido durante a colisão. E o coeficiente $B_{m_t m_t'}^{j_t}$ é dado por

$$B_{m_t m_t'}^{j_t} = \sum_{l' m m'} (-1)^m a_{l' m m'}(l' 0 m_t | j_t m_t) (l' m m' | j_t m_t') Y_{l m_t}(\hat{\mathbf{k}}'_f), \quad (2.26)$$

onde os $a_{l' m m'}$ são os coeficientes dinâmicos para a transição do estado inicial $|i\rangle$ para o estado final $|f\rangle$ e são escritos como [40]

$$a_{l' m m'}(f \leftarrow i) = - \left(\frac{\pi}{2} \right) [4\pi (2l' + 1)]^{\left(\frac{1}{2}\right)} i^{l'-l} T_{l m l' m'}. \quad (2.27)$$

Substituindo a Eq. (2.25) na Eq. (2.1), e fazendo as integrações angulares, a seção de choque no referencial do laboratório na base j_t é escrita como

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(f \leftarrow i) = S M_f \frac{k_f}{k_i} \sum_{j_t m_t m_t'} \frac{1}{(2j_t + 1)} \left| B_{m_t m_t'}^{j_t}(f \leftarrow i, k_i, k_f, \mathbf{r}) \right|^2. \quad (2.28)$$

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 Eq. (2.26) até um determinado valor de corte (l_c, m_c) previamente escolhido segundo a Eq. (2.43), da próxima seção, 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 [5]. Neste caso, apesar da expansão de ondas parciais da matriz de transição T_{fi} ser truncada para 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 [36]. Neste procedimento, os coeficientes de expansão, $B_{m_t m'_t}^{j_t}$, são dados por

$$B_{m_t m'_t}^{j_t}(\hat{\mathbf{k}}'_f) = B_{m_t m'_t}^{Born, j_t}(\hat{\mathbf{k}}'_f) + \sum_{l' m' m} (-1)^m (i)^{l-l'} (2l+1)^{-1} (T_{ll'mm'} - T_{ll'mm'}^{Born}) \times (l-m, l'm' | j'_t m'_t) (l_0, l'm_t | j_t m_t) Y_{l'm_t}(\hat{\mathbf{k}}'_f), \quad (2.29)$$

onde $B_{m_t m'_t}^{Born, j_t}(\mathbf{k})$ são os coeficientes, calculados analiticamente, da expansão na representação da base j_t da amplitude de espalhamento de Born e $T_{ll'mm'}^{Born}$ é a matriz de transição calculada na aproximação de Born cujos elementos são

$$T_{ll'mm'}^{Born} = \langle S_{klm} | U_{st} | S_{kl'm'} \rangle \quad (2.30)$$

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, utilizando a eq. (2.1).

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

$$f(\hat{\mathbf{k}}'_f, \hat{\mathbf{k}}'_i) = -2\pi^2 T_{fi} \quad (2.31)$$

onde neste caso o **(DWA)** é usado para obter os elementos da matriz de transição T_{fi} de acordo com a Eq. (2.24).

2.2 Método Variacional de Schwinger Iterativo (SVIM)

Usamos o método variacional iterativo de Schwinger, na aproximação de **HF** de núcleo congelado ou sem relaxamento (**FCHF**)[‡], para calcular as funções de onda do elétron incidente e espalhado em processos de espalhamento inelásticos. Nessa descrição, a configuração eletrônica inicial para a molécula tem o estado fundamental, que pode ser obtido com o método Hartre-Fock, e o estado excitado final é obtido pelo método **IVO**. A equação de Schrödinger para os orbitais do contínuo é dada por

$$[\nabla^2 + k^2 - U(\mathbf{r})] \Psi_k(\mathbf{r}) = 0, \quad (2.32)$$

sendo que

$$U(\mathbf{r}) = 2V(\mathbf{r}) \quad (2.33)$$

é o potencial reduzido.

Com $V(\mathbf{r})$ representando o potencial de interação estático-troca, \mathbf{k} o momentum do elétron do contínuo, \mathbf{r} a coordenada eletrônica e $\psi_{\mathbf{k}}$ são as soluções para o elétron incidente e espalhado. Usando a aproximação **FCHF** o problema é reduzido à resolução de uma partícula sob a influência de um potencial espalhador. A solução da Eq. (2.32) é dada através da resolução da equação de *Lippmann-Schwinger* sob a forma

$$\psi_k^\pm = \Phi_k + G_0^\pm U \psi_k^\pm \quad (2.34)$$

onde G_0^\pm é a função de Green para partícula livre, dada por

$$G_0^\pm = (\nabla^2 + k^2)^{-1} \quad (2.35)$$

com índices + e - indicando condições de contorno para ondas espalhadas e incidentes, respectivamente. A função de onda plana com momentum linear \mathbf{k} é representada por Φ_k .

Vamos escrever a equação de *Lippmann-Schwinger* da seguinte forma

$$\psi_k^\pm = \Phi_k + G_0^\pm U \left(\frac{1}{U - U G_0^\pm U} U \Phi_k \right). \quad (2.36)$$

[‡]A abreviatura FCHF significa Frozen Core Hartree-Fock.

Nesta forma, a equação de Lippmann-Schwinger já pode ser resolvida na representação de coordenadas, e, neste caso, as funções de onda $\psi_k^\pm(\mathbf{r})$ e $\Phi_k(\mathbf{r})$ poderão ser calculadas numericamente. Entretanto, existe o problema da separabilidade dos vários operadores da 2ª parcela no membro direito da Eq. (2.36). Este problema é contornado pelo uso de um conjunto de funções de base L^2 -integráveis, suficientemente grande, para se obter a convergência. Então podemos escrever

$$\psi_k^\pm(\mathbf{r}) = \Phi_k(\mathbf{r}) + \sum_{\alpha\beta} \langle \mathbf{r} | G_0^\pm U | \alpha \rangle [D^{-1}]_{\alpha\beta} \langle \beta | U | \Phi_k \rangle, \quad (2.37)$$

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

$$D_{\alpha\beta} = \langle \alpha' | U - U G_0^\pm U | \beta' \rangle, \quad (2.38)$$

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

No cálculo aplicando o método de **SVIM**, as funções de onda são expandidas em ondas parciais, geralmente a partir do centro geométrico, como:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \sum_{lm} (i)^l \psi_{klm}(\mathbf{r}) Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{k}}), \quad (2.39)$$

onde $Y_{lm}(\hat{\mathbf{k}})$ são os harmônicos esféricos [25]. O cálculo de $\psi_k(\mathbf{r})$ inicia pela expansão das funções tentativas numa base constituída de autofunções de L^2 -integráveis do tipo $\alpha_i(\mathbf{r})$ formando o conjunto inicial R_0

$$\psi_{klm}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N a_{ilm}(k) \alpha_i(\mathbf{r}), \quad (2.40)$$

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

$$K_{l'l'm}^{(R_0)} = \sum_{i,j=1}^N \langle \Phi_{kl'l'm} | U | \alpha_i \rangle [D^{-1}]_{ij} \langle \alpha_j | U | \Phi_{klm} \rangle, \quad (2.41)$$

e:

$$D_{ij} = \langle \alpha_i | U - UG_0^P U | \alpha_j \rangle , \quad (2.42)$$

onde G_0^P é a parte principal do operador de Green da partícula livre e a solução da iteração de ordem zero da Eq. (2.34), $\psi_{kll'm}^{(R_0)}$ é obtida usando a Eq. (2.40) com os coeficientes $a_{i,lm}$ calculados apropriadamente. Iniciamos o procedimento iterativo aumentando a base R_0 com um conjunto, dado por

$$S_0 = \left\{ \psi_{k,l_1 m_1}^{(R_0)}(\mathbf{r}), \dots, \psi_{k,l_c m_c}^{(R_0)}(\mathbf{r}) \right\} \quad (2.43)$$

onde l_c é o valor máximo de l para a qual a expansão da solução do espalhamento da Eq. (2.39) é truncada para valores de $m_c = 9$ e $l_c = 69$ para a molécula de CO $l_c = 99$ para as moléculas de CO_2 e OCS , após verificar a convergência na matriz K . Um novo conjunto de soluções na expansão em ondas parciais é dado por

$$\psi_{klm}^{p(R_1)}(\mathbf{r}) = \Phi_{klm}(\mathbf{r}) + \sum_{i,j=1}^N \left\langle \mathbf{r} | G_0^P U | \eta_i^{(R_1)} \right\rangle [D^{-1}]_{ij} \left\langle \eta_i^{(R_1)} | U | \Phi_{klm} \right\rangle \quad (2.44)$$

onde $\eta_i^{(R_1)}$ é uma função qualquer no conjunto $R_1 = R_0 \cup S_0$ e M é o número de funções no R_1 . Este procedimento iterativo continua até que a convergência da solução de $\psi_{klm}^{p(R_n)}(\mathbf{r})$ seja obtida. Ou seja, quando a matriz K não mudar mais.

Capítulo 3

Descrição do alvo

Neste capítulo apresentamos as aproximações e os métodos utilizados no cálculo das funções de onda moleculares e descrevemos as funções de onda para o alvo no estado fundamental.

3.1 Equação de Schrödinger para sistemas de muitos corpos

Na teoria de estrutura de moléculas o problema é resolver a equação de Schrödinger independente do tempo para um conjunto de núcleos e elétrons

$$H\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (3.1)$$

onde H é o operador Hamiltoniano, E é a energia e $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ é a função de onda do sistema.

Considerando as interações coulombianas, para um sistema composto por N elétrons e M núcleos, o Hamiltoniano eletrônico-nuclear, em unidades atômicas, pode ser escrito como [43]

$$\begin{aligned} H &= -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1, i=1}^{M, N} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1, j>i}^{N, N} \frac{1}{r_{i,j}} + \sum_{A=1, B>A}^{M, M} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \\ &= T_{nu} + [T_e + V_{e-nu} + V_{e-e}] + V_{nu-nu}. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Na Eq. (3.2) T_{nu} e T_e são a energia cinética dos núcleos e dos elétrons respectivamente, V_{e-e} o potencial repulsivo entre os elétrons, V_{e-nu} o potencial atrativo entre elétrons e núcleos e V_{nu-nu} o potencial repulsivo entre os núcleos. Na Eq. (3.1), a função de onda depende de todas as coordenadas de todos os N elétrons e M núcleos do sistema. O conjunto de coordenadas $\{r_i\}$ referem-se aos elétrons e as $\{R_I\}$ são referentes aos núcleos com carga Z_I . Os termos entre colchetes da Eq. (3.2) compoem o Hamiltoniano eletrônico (H_{el}).

3.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

O Hamiltoniano eletrônico-nuclear, dado pela Eq. (3.1), possui termos de energia potencial que misturam as variáveis, de modo que a equação se torna não separável. Contudo, é possível tentar soluções aproximadas visando desacoplar os movimentos eletrônico, translacional, vibracional e rotacional. A separação Born-Oppenheimer, consiste no fato de que as massas dos núcleos são aproximadamente 2000 vezes maiores que as massas das elétrons, e os elétrons se movimentam muito mais rapidamente que os núcleos. Desse modo, como uma boa aproximação pode-se fixar as coordenadas nucleares e considerar somente a parte eletrônica do Hamiltoniano. Assim, podemos desprezar o termo de energia cinética dos núcleos e a energia de repulsão nuclear será apenas uma constante de movimento (para uma dada geometria fixa). [25, 44, 45]

A separação dos movimentos eletrônicos e nucleares resulta em uma nova forma de escrever a função de onda

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \cdot \chi(\mathbf{R}), \quad (3.3)$$

sendo que a função $\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$, parametrizada em \mathbf{R} , isto é, para cada valor de \mathbf{R} , satisfaz a equação de Schrödinger

$$[T_e + V_{e-e} + V_{e-nu} + V_{nu-nu}] \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_n(\mathbf{R}) \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}), \quad (3.4)$$

e descreve o movimento eletrônico do sistema. $E_n(\mathbf{R})$ corresponde a um conjunto de autovalores para diferentes geometrias nucleares.

A equação de Schrödinger para o movimento nuclear é dada por

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \nabla_A^2 + E_n(\mathbf{R}) \right] \chi(\mathbf{R}) = \mathbf{E} \chi(\mathbf{R}), \quad (3.5)$$

onde E corresponde a um conjunto de autovalores da energia total da molécula para o hamiltoniano da Eq.(3.2).

3.3 O método MO-LCAO-SCF

Na teoria dos orbitais moleculares (**MO**), a função de onda geral é a superposição dos orbitais atômicos. Os orbitais moleculares espaciais $\Phi_i(\mathbf{r}_i)$, por sua vez, são escritos como combinações lineares de orbitais atômicos representados por um conjunto completo de bases χ_j (**LCAO**), isto é

$$\Phi_i = \sum_j c_j^i \chi_j. \quad (3.6)$$

onde c_j^i são os coeficientes da expansão e χ_j são as funções de base.

Os orbitais atômicos são expandidos em funções gaussianas, e então podemos calcular iterativamente orbitais moleculares até a convergência da energia (auto-consistência do método ou **SCF**) [45].

3.4 Funções de base

No nosso trabalho as funções utilizadas como base, são do tipo gaussianas cartesianas cuja forma geral é:

$$\chi_{lmn} = N_{lmn} (X - A_x)^l (Y - A_y)^m (Z - A_z)^n e^{-\alpha |\mathbf{r} - \mathbf{r}_A|^2} \quad (3.7)$$

sendo N_{lmn} a constante de normalização, $A = (A_x, A_y, A_z)$ o vetor posição do centro da função gaussiana, α é o expoente positivo característico da função de base, e l, m e n são números inteiros não negativos que especificam o tipo de função, s, p, d, f, g, \dots

3.5 A aproximação de Hartree

A aproximação de Born-Oppenheimer nos permite separar o movimento nuclear do movimento eletrônico. Contudo a Eq.(3.4) continua intratável devido ao potencial repulsivo da nuvem eletrônica. As coordenadas de todos os elétrons se misturam, de modo que é impossível separá-las. Hartree propôs um modelo onde a função de onda eletrônica poderia ser escrita como um produto de funções de onda monoelétrônicas e ortogonais, de tal modo que cada elétron interage com o potencial médio formado pelos núcleos fixos e por todos os outros elétrons do sistema.

Esta aproximação é equivalente a escrever a função de onda como o produto de orbitais moleculares do tipo

$$\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = \prod_i^{N_{el}} \Phi_i(\mathbf{r}_i), \quad (3.8)$$

onde $\Phi_i(\mathbf{r}_i)$ representam as funções de onda monoelétrônicas e independentes, as quais são funções das coordenadas espaciais e de spin dos N_{el} elétrons. Para um conjunto de orbitais moleculares, o Hamiltoniano, os autoestados e as autoenergias de cada estado $\Phi_i(\mathbf{r}_i)$ são

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{N_{el}} \frac{1}{|r_i - R_{N_{el}}|} + \sum_{j \neq i} \int |\Phi_j(r_j)|^2 \frac{dr_j}{|r_i - r_j|} \right\} \Phi_i(r_i) = \varepsilon_i \Phi_i(r_i). \quad (3.9)$$

Este procedimento fornece um conjunto de n-equações simultâneas íntegro-diferenciais, as quais devem ser resolvidas auto-consistentemente para o conjunto de $N_{el} - \Phi_i$ estados. A solução deste tipo de problema é feita de modo iterativo. Porém as soluções das equações de Hartree não contém anti-simetria com relação à permutação dos elétrons.

3.6 Aproximação de Hartree-Fock

A aproximação de Hartree-Fock consiste em obter uma função de onda molecular a partir de N-funções de onda de um-elétron, num sistema de N-elétrons [46].

Começamos escrevendo a função de onda da molécula, como um produto de N-

funções de onda de um elétron:

$$\Psi = \psi_1(1)\alpha \cdot \psi_1(2)\beta \cdots \psi_n(N)\beta \quad (3.10)$$

onde os α e β são as autofunções do operador de spin, ψ_i os orbitais moleculares e $n = N/2$, ou seja, a metade do número de elétrons da molécula.

Entretanto, a função de onda molecular deve satisfazer o princípio de Pauli e trocar de sinal sob a permutação de qualquer par de elétrons. Escrevemos a função de onda como uma soma de todas as possíveis permutações. Existem $N!$ termos nesta soma, que pode ser escrita como um determinante:

$$\Psi = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha & \psi_1(1)\beta & \cdots & \psi_n(1)\beta \\ \psi_1(2)\alpha & \psi_1(2)\beta & \cdots & \psi_n(2)\beta \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(N)\alpha & \psi_1(N)\beta & \cdots & \psi_n(N)\beta \end{vmatrix}$$

ou na forma simplificada

$$\Psi = (N!)^{-1/2} \det\{\varphi_1(1), \varphi_1(2), \dots, \varphi_n(N)\} \quad (3.11)$$

onde $\varphi_i(j) \equiv \varphi_i(\mathbf{x}_j)$, com \mathbf{x}_j indicando as coordenadas espaciais e de spin do j -elétron, são os spins orbitais moleculares (**MSO** *), funções de um elétron normalizadas e determinadas no problema variacional [45, 46].

O fator $(N!)^{-1/2}$ garante a normalização da função total, desde que os orbitais moleculares estejam normalizados. Assim as soluções da Eq.(3.4) podem ser escritas como combinação linear destes determinantes:

$$\Psi_{mol} = \sum_k c_k \Psi_k \quad (3.12)$$

Quando a função de onda expressa por combinação linear estes determinantes é combinada com o método variacional [46], obtém-se as funções de onda que tornam a energia do sistema a mais baixa possível e que devem satisfazer as equações de **HF**:

$$F_1\psi_1(1)\sigma = \varepsilon\psi_1(1)\sigma \quad (3.13)$$

*Do Inglês: Molecular Spin Orbitals

onde σ é α ou β . O operador de Fock, F_1 , é dado por

$$F_1 = h_1 + \sum_j \{2J_j(1) - K_j(1)\}. \quad (3.14)$$

Os três termos que aparecem nesta expressão são o hamiltoniano do caroço

$$h_1 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \sum_n \frac{Z_n e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{n1}}, \quad (3.15)$$

o operador de Coulomb, \mathbf{J} , dado por

$$J_j(1)\psi_1(1) = \left\{ \int \psi_j^*(2)\psi_j(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) d\tau_2 \right\} \psi_1(1) \quad (3.16)$$

e o operador de troca, \mathbf{K} , dado por

$$K_j(1)\psi_1(1) = \left\{ \int \psi_j^*(2)\psi_1(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) d\tau_2 \right\} \psi_j(1). \quad (3.17)$$

Embora estas equações pareçam simples, \mathbf{F} depende das funções de onda de todos os elétrons, exigindo grande esforço computacional. Além disso, temos que fornecer uma forma inicial para as funções de onda, usá-las nas definições dos operadores de Coulomb e de troca e resolver as equações de \mathbf{HF} . O processo é então repetido (auto consistência do método), até que os cálculos deixem as energias e as funções de onda inalteradas, dentro de um certo critério.

A dificuldade deste procedimento está na solução das equações de HF. Assim para contornar esta dificuldade, escrevemos as funções de onda moleculares como combinações lineares de orbitais atômicos, ϕ_i :

$$\psi_n = \sum_k^N c_{kn} \phi_k \quad (3.18)$$

Para a obtenção da função de onda molecular, o problema variacional \mathbf{HF} pode ser resolvido utilizando o método do campo auto-consistente (\mathbf{SCF}^\dagger), com o uso da combinação linear dos orbitais atômicos (\mathbf{LCAO}). Esse método foi primeiro introduzido nos estudos de moléculas por Roothaan [46] na obtenção do estado fundamental camada fechada spins orbitais restritos, chamado de Hartree-Fock Restrito (\mathbf{RHF}). Os \mathbf{MSO} 's,

[†]Do inglês: Self-Consistent Field

que aparecem na Eq. (3.11), no problema **RHF** são definidos como

$$\begin{aligned}\varphi_{2i-1}(\mathbf{x}_j) &= \psi_i(\mathbf{r}_j)\alpha(\omega_j) \\ \varphi_{2i}(\mathbf{x}_j) &= \psi_i(\mathbf{r}_j)\beta(\omega_j)\end{aligned}\quad (3.19)$$

sendo ψ_i os orbitais moleculares espaciais (**MO**). O uso de uma combinação linear deste tipo, leva a um conjunto de equações que pode ser expresso numa forma matricial, as equações de Roothaan:

$$\mathbf{FC}_i = \varepsilon_i \mathbf{SC}_i \quad (i = 1, \dots, n = N/2), \quad (3.20)$$

onde **F** é a matriz formada a partir do operador de Fock:

$$F_{ij} = \int \phi_i^*(1) f_1 \phi_j(1) d\tau \quad (3.21)$$

e **S** é a matriz das integrais de superposição

$$S_{ij} = \int \phi_i^*(1) \phi_j(1) d\tau \quad (3.22)$$

A essência do método **HF** é substituir o problema original de resolver a equação estacionária de Schrödinger para N-elétrons, pelo problema de resolver N equações acopladas de um-elétron. O método HF-Roothaan, com o uso da expansão (3.18), transforma as equações integro-diferenciais de **HF** nas equações matriciais de **HFR**, as Eqs. (3.20) [43].

3.7 Estado fundamental dos alvos CO_2 , OCS e CO

O Dióxido de Carbono CO_2 é uma molécula linear e simétrica, pertencente ao grupo de simetria $D_{\infty h}$. Possuindo simetria de reflexão nos planos XZ , YZ e XY .

O Sulfeto de Carbonila OCS é uma molécula linear e antissimétrica, que pertence ao grupo de simetria $C_{\infty v}$. Possuindo simetria de reflexão nos planos XZ e YZ .

O Monóxido de Carbono CO pertence ao grupo de simetria $C_{\infty v}$. Possui simetria de reflexão nos planos XZ e YZ .

Tabela 3.1: Características dos alvos

	CO_2	OCS	CO
Grupo de simetria	$D_{\infty h}$	$C_{\infty v}$	$C_{\infty v}$
Distância de Equilíbrio (u.a.)	$R_{CO} = 2.19440$	$R_{CO} = 2.1928176$ $R_{CS} = 2.9489616$	$R_{CO} = 2.13200$
número de elétrons	22	30	14
configuração do estado fundamental	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 3\sigma_g^2 2\sigma_u^2$ $4\sigma_g^2 3\sigma_u^2 1\pi_u^4 1\pi_g^4$ [50]	$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 5\sigma^2$ $1\pi^4 6\sigma^2 7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2$ $2\pi^4 3\pi^4$ [47]	$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4$ $5\sigma^2$ [2]
energia do estado fundamental (u.a.) (SCF)	-187.707	-510.2988	-112.76
energia do estado fundamental (u.a.) (SCF)	-187.674, [49] -187.687, [50]	-510.2967, [53]	-112.789, [55]
dipolo ou quadrupolo (SCF)	quadrupolo= -4.014	dipolo= -0.78847	dipolo= -0.076864
dipolo ou quadrupolo (SCF)	-4.013, [49]	-0.28141 \pm 0,000008, [54]	0.0413, [55] -0.0173, [56]
ΔE entre as transições singleto e tripleto (eV)	$1\sigma_u \rightarrow 2\pi_u$: 0.6800	$2\sigma \rightarrow 4\pi$: 1,21482	$1\sigma \rightarrow 2\pi$: 1,61933

As distâncias experimentais de equilíbrio das três moléculas, bem como a configuração eletrônica do estado fundamental de cada uma, estão listadas na tabela 3.1.

No cálculo da função de onda do estado fundamental da molécula de CO_2 , os coeficientes α utilizados, são dados por um conjunto de bases do tipo 11s6p contraídas para 5s3p [48], tanto para o oxigênio quanto para o carbono, ver tabela 3.2. Este conjunto foi melhorado pela inclusão de funções centradas nos átomos de carbono e oxigênio como mostra a tabela 3.3.

Este conjunto de bases forneceu uma energia para o estado fundamental de $-187.707 u.a.$ e um momento de quadrupolo de $-4.014 u.a.$. Estes resultados podem ser comparados com os de Lucchese e col. [49] e o de Roberty e col. [50], mostrados na tabela 3.1. Os trabalhos citados também utilizam a aproximação SCF.

No cálculo da função de onda do estado fundamental da molécula de OCS , os coeficientes α utilizados para o oxigênio, são dados por um conjunto de bases do tipo 9s5p contraídas para 4s2p [51], Ver tabela 3.4. Este conjunto foi melhorado pela inclusão de funções centradas no átomo de oxigênio, mostradas na tabela 3.5. Para o átomo de carbono são utilizados um conjunto de bases do tipo 11s6p contraídas para 5s3p [48],

Tabela 3.2: Bases originais de Dunning 1971

carbono		oxigênio	
expoentes s	coeficientes [5s]	expoentes s	coeficientes [5s]
9471.	0.000776	18050.	0.000757
1398.	0.006218	2660.	0.006066
307.5	0.033575	585.7	0.032782
84.54	0.134278	160.9	0.132609
26.91	0.393668	51.16	0.396839
9.409	0.544169	17.90	0.542572
9.409	0.248075	17.90	0.262490
3.500	0.782844	6.639	0.769828
1.068	1.000000	2.077	1.000000
0.4002	1.000000	0.7736	1.000000
0.1351	1.000000	0.2558	1.000000
expoentes p	coeficientes [3p]	expoentes p	coeficientes [3p]
25.37	0.016295	49.83	0.016358
5.776	0.102098	11.49	0.106453
1.787	0.340228	3.609	0.349302
0.6577	0.668269	1.321	0.657183
0.2480	1.000000	0.4821	1.000000
0.09106	1.000000	0.1651	1.000000

Tabela 3.3: Funções incluídas no cálculo do CO_2

carbono		oxigênio	
expoentes s	coeficientes	expoentes s	coeficientes
0.453	1.000000	0.0853	1.000000
0.0157	1.000000	0.0287	1.000000
0.00537	1.000000	0.00473	1.000000
expoentes p	coeficientes	expoentes p	coeficientes
0.03237	1.000000	0.0551	1.000000
0.00734	1.000000	0.0183	1.000000
		0.003111	1.000000
expoentes d	coeficientes	expoentes d	coeficientes
1.373	1.000000	1.471	1.000000
0.523	1.000000	0.671	1.000000

ver tabela 3.2, melhoradas com funções centradas no átomo de carbono, mostradas na tabela 3.5. Para o enxofre são utilizados um conjunto de bases do tipo 12s8p contraídas para 6s4p [52], ver tabela 3.6, melhoradas com funções centradas no átomo de enxofre, mostradas na tabela 3.5.

O conjunto de bases descrito para a molécula de OCS fornece uma energia para o estado fundamental, de $-510.2988 u.a.$ e momento de dipolo de $-0.78847 u.a.$. Esse resultado pode ser comparado com o de Bündgen e col. [53], também utilizando o método SCF, ou medido por Muentner [54], mostrados na tabela 3.1

No cálculo da função de onda do estado fundamental da molécula de CO , os coeficientes α utilizados, são dados por um conjunto de bases do tipo 11s6p contraídas para 5s3p [48], tanto para o oxigênio quanto para o carbono, ver tabela 3.2. Este conjunto foi melhorado pela inclusão de funções centradas nos átomos de carbono e oxigênio e no centro de massa, como mostra a tabela 3.7.

O conjunto de bases descrito para a molécula de CO fornece uma energia para o estado fundamental, de $-112.76 u.a.$ e um momento de dipolo de $-0.076864 u.a.$. Esses resultados podem ser comparados com os calculados por Mclean e col. [55], ou ainda, o valor do dipolo medido por Rosenblum e col. [56], que constam na tabela 3.1.

Este mesmo conjunto de bases é usado para o cálculo das funções de onda dos

Tabela 3.4: Bases originais de Duning 1970

oxigênio	
expoentes s	coeficientes [4s]
7816,54	0.002031
1175,82	0.015436
273,188	0,073771
81,1696	0,247606
27,1836	0.611832
3,41360	0,241205
9,53220	1,000000
0.93980	1,000000
0,28460	1,000000
expoentes p	coeficientes [2p]
35,1832	0.019580
7,90400	0,124189
2,30510	0,394727
0,71710	0,627375
0,21370	1,000000

estados excitados $^1\Pi$ e $^3\Pi$, utilizando o método dos orbitais virtuais otimizados *IVO* [38]

As energias encontradas na transição eletrônica, $1\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$, para a molécula de CO_2 foram 554,0184 eV e 553,33840 eV para o estado final singleto e para o estado final tripleto, respectivamente. A diferença entre as energias que conduzem ao estado final singleto e ao estado final tripleto - ΔE é de 0,6800 eV.

As energias encontradas na transição eletrônica, $2\sigma \rightarrow 4\pi$, para a molécula de OCS foram 550,96062 eV e 549,74580 eV para o estado final singleto e para o estado final tripleto, respectivamente. A diferença entre as energias que conduzem ao estado final singleto e ao estado final tripleto - ΔE é de 1,21482 eV.

As energias encontradas na transição eletrônica, $1\sigma \rightarrow 2\pi$, para a molécula de CO foram 550,13668 eV e 548,51735 eV para o estado final singleto e para o estado final tripleto, respectivamente. A diferença entre as energias que conduzem ao estado final singleto e ao estado final tripleto - ΔE é de 1,61933 eV.

Tabela 3.5: Funções incluídas no cálculo do OCS

carbono		oxigênio		enxofre	
expoentes s	coefic.	expoentes s	coefic.	expoentes s	coefic.
0.453	1.000000	0.0433	1.000000	0.459	1.000000
0.0157	1.000000	0.0151	1.000000	0.0171	1.000000
0.0051	1.000000	0.0073	1.000000	0.0087	1.000000
expoentes p	coefic.	expoentes p	coefic.	expoentes p	coefic.
0.03237	1.000000	0.09116	1.000000	0.0502	1.000000
0.00931	1.000000	0.03232	1.000000	0.0173	1.000000
		0.00833	1.000000		
expoentes d	coefic.	expoentes d	coefic.	expoentes d	coefic.
1.373	1.000000	1.433	1.000000	1.539	1.000000
0.433	1.000000	0.311	1.000000	0.344	1.000000

Tabela 3.6: Bases originais de Huzinaga 1965

enxofre	
expoentes s	coeficientes [6s]
35710,	0,002565
5397,0	0,019405
1250,0	0,095595
359,90	0,345793
119,20	0,635794
119,20	0,130096
43,980	0,651301
17,630	0,271955
5,4200	1,000000
2,0746	1,000000
0,4246	1,000000
0,1519	1,000000
expoentes p	coeficientes [4p]
212,90	0.014091
49,600	0,096685
15,520	0.323874
5,4760	0.691756
5,4760	-0,626737
2,0440	1,377051
0,5218	1,000000
0,1506	1,000000

Tabela 3.7: Funções incluídas no cálculo do CO

carbono		oxigênio		centro de massa	
expoentes s	coefic.	expoentes s	coefic.	expoentes s	coefic.
0.03131	1.000000	0.09157	1.000000	4.7211	1.000000
0.00959	1.000000	0.03189	1.000000	1.5233	1.000000
	1.000000	0.00887	1.000000	0.3215	1.000000
expoentes p	coefic.	expoentes p	coefic.	expoentes p	coefic.
0.0347	1.000000	0.02137	1.000000	0.040379	1.000000
0.0031	1.000000	0.00995	1.000000	0.01372	1.000000
expoentes d	coefic.	expoentes d	coefic.	expoentes d	coefic.
0.241	1.000000	0.975	1.000000	0.26710	1.000000

Capítulo 4

Resultados e discussões

No presente capítulo, apresentamos alguns resultados obtidos para as transições eletrônicas $X^1\Sigma_u^+ \rightarrow ^{1,3}\Pi_u(1\sigma_u \rightarrow 2\pi_u)$ do CO_2 , $X^1\Sigma^+ \rightarrow ^{1,3}\Pi(2\sigma \rightarrow 4\pi)$ do OCS e $X^1\Sigma^+ \rightarrow ^{1,3}\Pi(1\sigma \rightarrow 2\pi)$ do CO , a partir de camadas internas fortemente ligadas ao oxigênio O . Iniciaremos com apresentação do **GOS**, para a molécula de CO_2 , único resultado que podemos comparar com dados experimentais existentes na literatura. A seguir apresentaremos as razões **RI**(3:1) entre os estados finais tripleto e singlete e alguns resultados das seções de choque integral e diferencial, para as três moléculas.

4.1 Utilização dos pacotes computacionais

Cálculos utilizados no espalhamento de elétrons por moléculas devem ser realizados iniciando com uma boa descrição do alvo. Este procedimento foi descrito nos capítulos anteriores.

Os programas utilizados neste trabalho, foram desenvolvidos e adaptados para as diferentes simetrias moleculares, durante os últimos anos, por varios outros pesquisadores. Os resultados, da utilização destes programas, foram apresentados na literatura para alguns alvos moleculares, confirmando a viabilidade dos métodos que utilizamos neste trabalho. [9, 10, 57]

Usamos o programa **ALCHEMY**, um programa livre que vem sendo utilizado por nosso grupo, para fornecer as funções de onda dos orbitais moleculares na aproximação **SCF**. Em seguida usamos o programa denominado **STPGEM**, desenvolvido por membros do nosso grupo, para expandir os orbitais moleculares em ondas parciais. Além de expandir os orbitais moleculares em centro único, este programa, faz a normalização des-

ses orbitais e gera o termo direto do potencial estático. Neste trabalho as normalizações estiveram sempre com erro inferior a 0.1% para $l_c = 99$ nas moléculas de CO_2 e OCS e menor que 0,1% para $l_c = 69$ na molécula de CO .

O conjunto de funções tentativa de base de espalhamento utilizadas neste trabalho estão listadas nas tabelas 4.1 para a molécula de CO_2 , 4.2 para a molécula de OCS e 4.3 para a molécula de CO . O conjunto de programas denominado **SVIM** (Schwinger Variational Iterative Method), é um código computacional desenvolvido para fornecer o potencial direto e de troca, as funções de onda de espalhamento e a matriz de reatância K .

Para o cálculo da matriz de transição T e das seções de choque utilizamos os programas **DWMGEM** e **DWCGEM**, que utilizam o **DWA** como ferramenta matemática e foram desenvolvidos por membros do grupo.

Tabela 4.1: Função de onda de espalhamento da molécula de CO_2

Simetria de Entrada	Centro	Função	Expoente
$k\sigma_g, k\sigma_u$	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
		p	6.0, 2.0, 1.0, 0.5, 0.25, 0.1, 0.05
$k\pi_g, k\pi_u$	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, 2.0, 1.0, 0.5, 0.1, 0.05
	C	p	6.0, 2.0, 1.0, 0.5, 0.25, 0.1, 0.05, 0.013
		d	8.0, 4.0, 2.0, 1.0, 0.5, 0.1, 0.05
$k\delta_g, k\delta_u$	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

Tabela 4.2: Função de onda de espalhamento da molécula de *OCS*

Simetria de Entrada	Centro	Função	Expoente
$k\sigma$	O	s	10.1, 5.3, 2.2, 1.0, 0.2, 0.05
		d	1.1, 1.1
	C	s	10.1, 6.1, 2.1, 1.0, 0.2, 0.05
		d	1.1, 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, 1.1	
$k\pi$	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
$k\delta$	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

Tabela 4.3: Função de onda de espalhamento da molécula de *CO*

Simetria de Entrada	Centro	Função	Expoente
$k\sigma$	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
		p	8.0, 2.5, 1.0, 0.5, 0.25, 0.05
$k\pi$	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, 2.0, 1.0, 0.5, 0.1, 0.05
	C	p	16.0, 8.0, 4.0, 2.0, 1.0, 0.5, 0.25, 0.1, 0.05,
		d	8.0, 4.0, 2.0, 1.0, 0.5, 0.1, 0.05
$k\delta$	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

4.2 Força de Oscilador Generalizado - GOS

Para as moléculas de CO_2 , OCS e CO , até onde pudemos verificar, não encontramos resultados experimentais e/ou teóricos que forneçam dados para comparação com os resultados obtidos neste trabalho, tanto para as **DCS**'s quanto para as **ICS**'s. Entretanto, encontramos um trabalho na literatura [41], que apresenta resultados para a força de oscilador generalizado (**GOS***), para elétrons incidentes com energia de 1300 eV para a molécula do CO_2 . Calculamos os valores para o **GOS** nessa energia para esta molécula, para compará-lo com os valores da literatura.

A seção de choque diferencial e a **GOS** se relacionam através da equação:

$$f_{0n}^G(K) = \frac{E_{0n}}{2} \left(\frac{k_0}{k_n} \right) K^2 \left(\frac{d\sigma_{0n}}{d\Omega} \right) \quad (4.1)$$

onde f_{0n}^G é a força de oscilador generalizado, k_0 e k_n são os módulos dos momentos associados com os elétrons incidente e espalhado, respectivamente, E_{0n} é a energia de excitação, K é o módulo do momento transferido ($\mathbf{K} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_n$) e $(d\sigma_{0n}/d\Omega)$ é a seção de choque diferencial.

A Figura 4.1 mostra a comparação entre o **GOS** calculado por nós, utilizando o **DWA** e os únicos dados que encontramos na literatura, os dados experimentais e calculados com **FBA** obtidos por Eustatiu e col. [41], para a transição eletrônica do $O(1s)$ na molécula de CO_2 . A linha traço ponto corresponde aos resultados calculados por nós para a transição eletrônica singleto-singleto $1\sigma_u \rightarrow 2\pi_u$, e a linha tracejada apresenta os resultados calculados por nós para a transição $1\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$. Como os dados experimentais não separam a simetria g da simetria u , - o **GOS** experimental é na verdade a soma das contribuições das duas transições - para compararmos nossos resultados com o dado experimental, somamos o valor do **GOS** calculado para as duas transições citadas, obtendo a linha cheia. Nossos cálculos concordam qualitativamente com os dados de Eustatiu e col. Porém, podemos verificar na figura, que o **GOS** para transição $1\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$ cresce mais intensamente que a transição $1\sigma_u \rightarrow 2\pi_u$, quando os valores de momento transferido \mathbf{K} diminuem.

*A abreviatura GOS significa Generalized Oscillator Strength

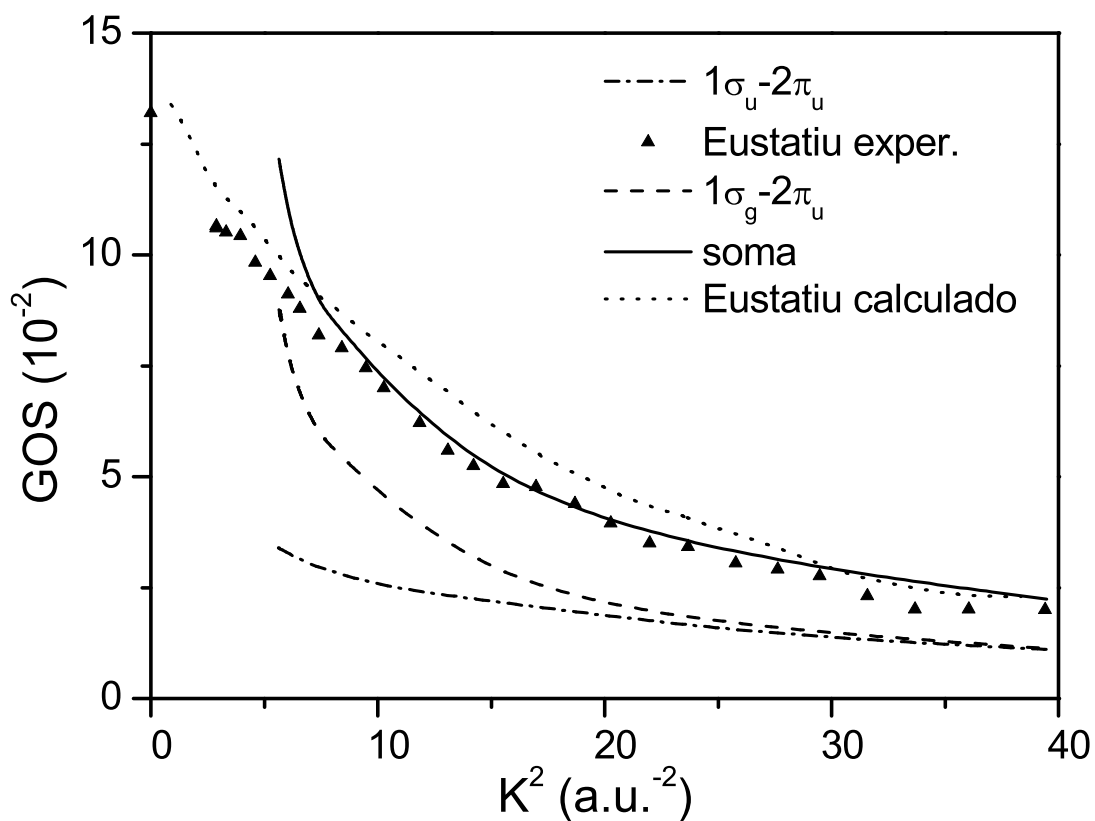


Figura 4.1: GOS para a transição eletrônica $2\sigma O(1s) \rightarrow 2\pi_u$ do CO_2 para energia do elétron incidente de 1300 eV. A linha tracejada apresenta a GOS calculada pelo DWA para a transição singleto-singleto $1\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$. A linha traço ponto apresenta os resultados calculados para a transição singleto-singleto $1\sigma_u \rightarrow 2\pi_u$. A linha sólida é o GOS somado. A linha pontilhada é a GOS calculada por Eustatiu e col., usando FBA. Os triângulos apresentam o resultado experimental de Eustatiu e col. [41].

4.3 Seções de Choque Integrais para as moléculas (SCI) CO_2 , OCS e CO

Nos gráficos das figuras 4.2 à 4.5 apresentamos as seções de choque integrais **SCI**'s para as transições eletrônicas singleto-singleto e singleto-triplete para as três moléculas estudadas, em função da energia dos elétrons incidentes, para uma faixa de energia de 550 eV à 900 eV.

As figuras apresentam os nossos resultados para as transições $1\sigma_u \rightarrow 2\pi_u$ para o CO_2 , $2\sigma \rightarrow 4\pi$ para o OCS e $1\sigma \rightarrow 2\pi$ para o CO do estado inicial tipo singleto para o estado final tipo singleto e triplete (estado $^1,^3\Pi$). Nas baixas energias de elétrons incidentes, próximo do limiar de excitação, podemos observar estruturas ressonantes nas **SCI**'s, tanto para o estado final singleto $^1\Pi$, quanto para o estado final triplete $^3\Pi$, para as três moléculas. Estas estruturas podem ser melhor localizadas quando ampliamos a escala utilizada. Isto pode ser visto nas figuras 4.3 para a transição singleto-singleto e 4.5 para a transição singleto-triplete.

Comparando as figuras citadas, observamos que as estruturas ocorrem para um intervalo de energias de elétrons incidentes diferentes nas transições singleto-singleto e singleto-triplete para a mesma molécula. isto ficará mais evidente quando estivermos analisando as razões entre as **SCI**'s para estas transições. Isto já foi verificado em trabalhos anteriores (CS_2 , OCS e CO_2 para $C(1s)$) onde constatou-se que para energias próximas do primeiro limiar de excitação, um pouco acima deste limiar, quando o elétron espalhado possui baixa energia, as **ICS**'s dependem fortemente dos constituintes atômicos. Melhor dizendo, quando a energia do elétron é muito baixa ele pode sentir os efeitos produzidos pelos diferentes componentes do alvo, podendo, para alguns valores bem definidos de energia ser momentaneamente, capturado pelo potencial de forma. Neste caso pode produzir um pico (estrutura ressonante), ou mais, nas **ICS**'s, conforme pode ser visualizado, por exemplo na curva da **ICS** para o CO_2 (4.3), em torno dos 564 – 565 eV, que corresponde à uma energia para o elétron espalhado de mais ou menos 10 eV, pouco acima do primeiro limiar de excitação, que para o alvo citado é de 554,0184 eV.

Porém, é quando a energia do elétron incidente aumenta que notamos as similaridades entre as **SCI**'s das três moléculas estudadas. Verificamos na figura 4.2, conforme a energia do elétron incidente aumenta e nos afastamos da região de ressonância, por volta de 550 eV em diante, que as **SCI**'s adquirem um comportamento qualitativo similar entre as três moléculas. No caso das transições singleto-singleto, as curvas mostram um crescimento regular nas magnitudes das **SCI**'s. Podemos ver um quase paralelismo no

gráfico logarítmico, apesar de diferirem em magnitude. A figura 4.4, mostra as transições singleto-triplete para as três moléculas. Podemos observar também neste gráfico a similaridade de comportamento qualitativo para as **SCI's** para elétrons incidentes com energias maiores. No caso das transições singleto-triplete, o valor das **SCI's** diminuem com o aumento da energia dos elétrons incidentes. Mas, da mesma forma, vemos um quase paralelismo entre as curvas nos gráficos logarítmicos, apesar de manter a diferença de magnitude observada nas transições singleto-singlete das respectivas moléculas.

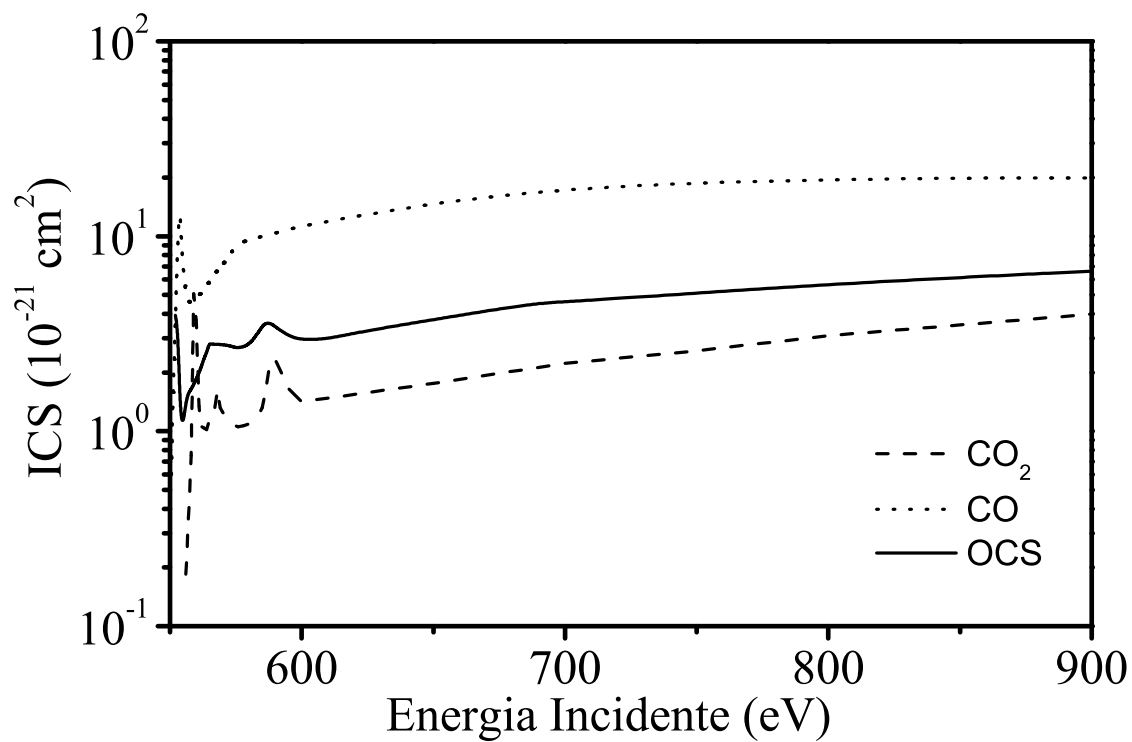


Figura 4.2: ICS's para a transição *singlete* \rightarrow *singlete* para as três moléculas estudadas. A linha pontilhada apresenta os resultados para a molécula de CO ; a linha tracejada apresenta os resultados para a molécula de CO_2 ; A linha sólida apresenta os resultados para a molécula de OCS .

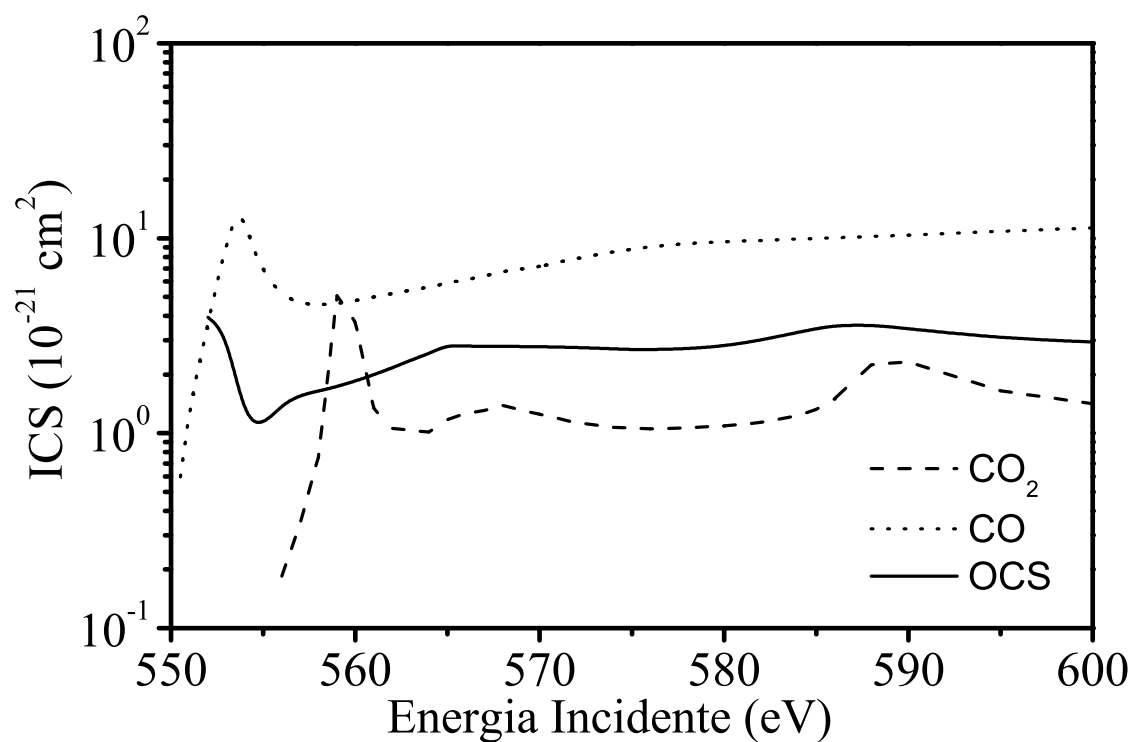


Figura 4.3: ICS's para a transição *singlete* \rightarrow *singlete* para as três moléculas estudadas, em escala reduzida para faixa de 550-600 eV. A linha pontilhada apresenta os resultados para a molécula de CO ; a linha tracejada apresenta os resultados para a molécula de CO_2 ; A linha sólida apresenta os resultados para a molécula de OCS .

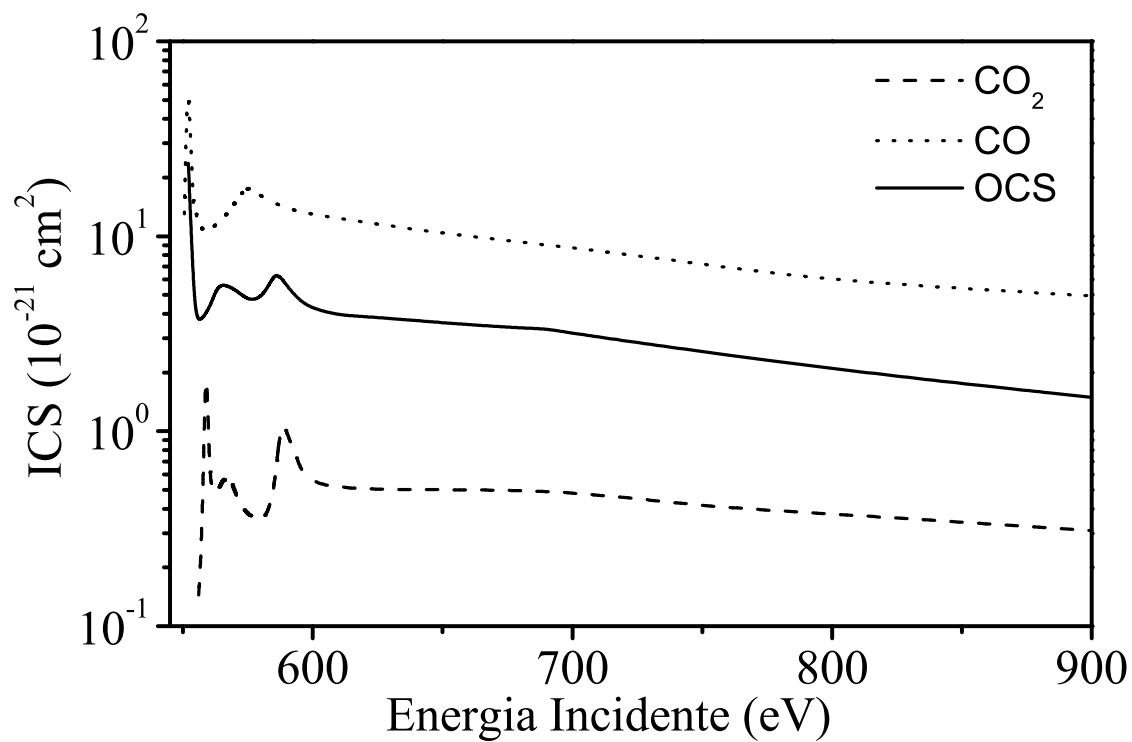


Figura 4.4: ICS's para a transição *singlete* \rightarrow *triplete* para as três moléculas estudadas. A linha pontilhada apresenta os resultados para a molécula de CO ; a linha tracejada apresenta os resultados para a molécula de CO_2 ; A linha sólida apresenta os resultados para a molécula de OCS .

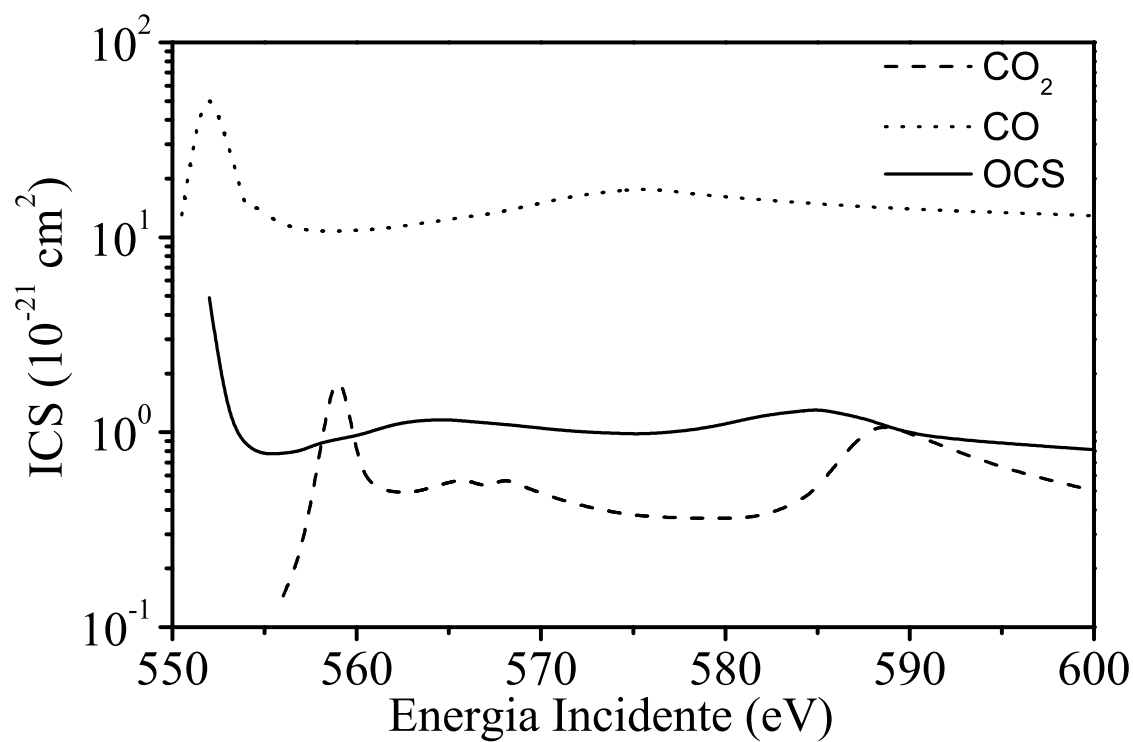


Figura 4.5: ICS's para a transição *singlete* \rightarrow *triplete* para as três moléculas estudadas, em escala reduzida para faixa de 550-600 eV. A linha pontilhada apresenta os resultados para a molécula de CO ; a linha tracejada apresenta os resultados para a molécula de CO_2 ; A linha sólida apresenta os resultados para a molécula de OCS .

4.4 Razões entre as seções de choque integrais para os estados $1,3\Pi$

O impacto eletrônico é uma ferramenta muito útil para estudar a excitação eletrônica a partir de camadas de valência ou internas de moléculas. Tem sido apresentados na literatura, alguns resultados envolvendo a promoção ou remoção de um elétron das camadas mais internas de moléculas [7, 12, 58].

Historicamente, o nosso grupo tem calculado as **ICS's** para as transições que levam ao estado final tipo singlete e tripleto, em seguida calculamos a razão entre as **ICS's**. Isto é feito em geral, para podermos comparar com dados experimentais publicados na literatura. Onde, geralmente, não encontramos dados, tais como **DCS's** ou **ICS's** e sim a razão **RI(1:3)** ou **RI(3:1)**, e muitas vezes, também dados para a **GOS**, em energias mais altas, sempre acima de 1200 eV, para o elétron incidente.

Alguns desses estudos mostram a curva da razão [**RI(3:1)**] entre as seções de choque de excitação por impacto eletrônico dos estados $1,3\Pi$ para algumas moléculas lineares (N_2 , C_2H_2) [8, 13] em função da energia incidente do elétron. Neste trabalho vamos utilizar o mesmo procedimento, qual seja, calcular a razão entre as **ICS's** calculadas na excitação e vamos discutir em detalhes o mecanismo utilizado tanto para a excitação quanto para a deexcitação apresentado na literatura [4, 16, 59].

O processo inicia com a excitação eletrônica a partir da transição de elétrons das camadas internas da molécula para camadas de valência desocupadas. Devido ao buraco que é formado, elétrons de orbitais menos energéticos ocupados preenchem esse buraco. Devido a um desequilíbrio na energia do sistema, a molécula sofre uma agitação, conhecida como "shake-off", e um elétron é ejetado para compensar esse desequilíbrio de energia, produzindo um íon excitado [60]. Quando esse íon decai para o estado fundamental, os elétrons ejetados são direcionados e analisados por perda de energia. Como o estado iônico final é formado via transição a partir de camadas internas, a auto-ionização produzida depende de duas propriedades de transição: aquela para a formação do estado excitado, e aquela que provém do seu subsequente decaimento. Entretanto, a contribuição devido ao decaimento é independente da energia do impacto eletrônico. Portanto, a razão (**RI**) entre as **ICS's** que conduzem aos estados finais singlete e tripleto, devido ao efeito de decaimento Auger, é proporcional àquela correspondente razão (**RI**) devido à excitação para os mesmos estados finais. O diagrama 4.6 mostra o processo de excitação e de deexcitação para uma molécula genérica.

No presente trabalho, estamos interessados na promoção de elétrons $O(1s)$ do

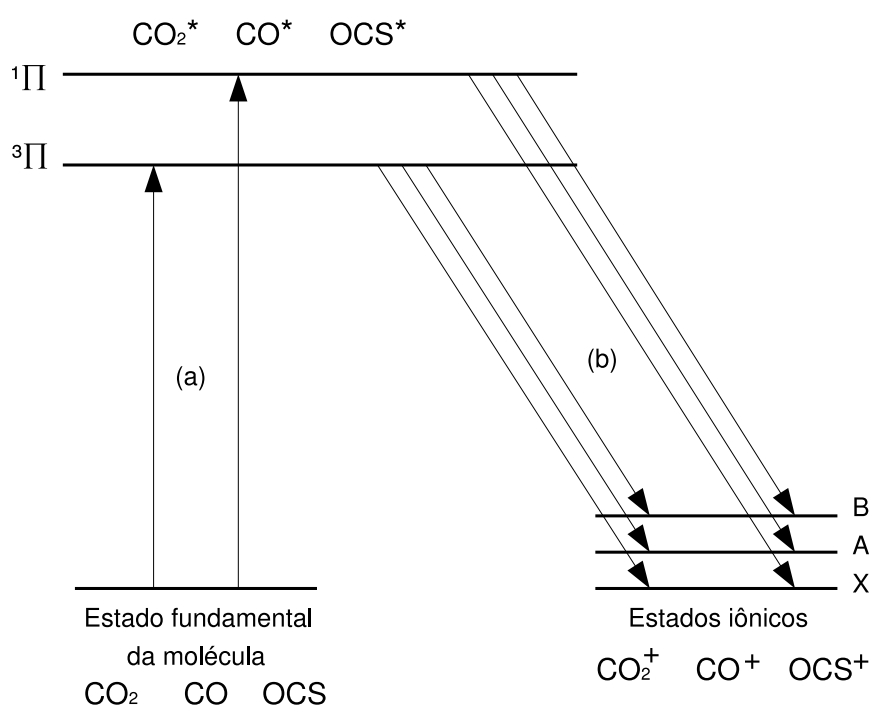


Figura 4.6: Diagrama esquemático mostrando o processo de excitação a partir do estado fundamental até um estado auto-ionizante e posterior decaimento para um estado iônico qualquer.

oxigênio, caminho denominado (a) no diagrama 4.6, para os primeiros orbitais moleculares de valência vazios para as moléculas de interesse, o que gera os estados $(1s)^{-1}(2p\Pi)^{1,3}\Pi$.

O caminho (b) representa o decaimento da molécula excitada por emissão de um elétron, gerando os estados iônicos CO_2^+ , OCS^+ e CO^+ . O estado final iônico pode estar localizado em qualquer estado, fundamental ou excitado.

Para cada ramo do diagrama, 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 proporsinal a seção de choque $\sigma_{exc}^{trip,sing}$, a outra é a 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 excitados mais baixos. Desse modo a razão entre as intensidades de decaimento dos estados excitados singlete e tripleto, medidas, para qualquer estado final iônico, é dada por:

$$R(3 : 1) = \frac{\sigma_{dec}^{trip \rightarrow X,A,B}}{\sigma_{dec}^{sing \rightarrow X,A,B}} \quad (4.2)$$

Se, num trabalho experimental, não forem medidas as seções de choque de formação

dos estados $^{1,3}\Pi$, mas sim as **ICS**'s de decaimento, então 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 como foram gerados), a razão dada na Eq. 4.2 pode ser escrita como:

$$R(3 : 1) \propto \frac{\sigma_{exc}^{trip}}{\sigma_{exc}^{sing}} \quad (4.3)$$

$$R(1 : 3) \propto \frac{\sigma_{exc}^{sing}}{\sigma_{exc}^{trip}} \quad (4.4)$$

No gráfico das figuras 4.7 e 4.8 comparamos as razões, **RI**(3:1) entre as **ICS**'s calculadas para as transições eletrônicas nas três moléculas estudadas, que conduzem aos estados finais, singlete e tripleto, na faixa de energia de 550-900 eV para o elétron incidente. Infelizmente, até onde pudemos averiguar, não encontramos dados na literatura, para compararmos com nossos resultados.

Para as razões **RI**(3:1), nota-se que tanto o *CO* quanto o *OCS* mostram também um comportamento similar, e suas magnitudes estão muito próximas uma da outra. Já para o *CO*₂, que possui o seu elétron, da camada estudada, delocalizado, a **RI**(3:1) está com magnitude diferente, mostrando que o fato deste elétron ser delocalizado é de suma importância. A delocalização deste elétron é mais importante do que o fato, da molécula ser triatômica ou diatômica, o que leva à uma maior ou menor contribuição para o resultado final nas **RI**(3:1).

Na figura 4.8, diminuimos o intervalo de energia, de 550 eV à 600 eV, para melhor visualizar as estruturas que ocorrem próximas do limiar de excitação das moléculas em estudo. Podemos ver na figura que para energias próximas do limiar de excitação as curvas apresentam picos e logo em seguida mínimos. Verificamos este comportamento para as três moléculas estudadas.

O gráfico da molécula de *OSC* mostra um máximo em torno de 554 eV, o que indica que para esta energia a **ICS** para a transição singlete-triplete tem magnitude maior. Já em entorno de 559 eV podemos ver uma diminuição da **RI**(3:1).

O gráfico da razão da molécula de *CO* mostra uma queda acentuada da curva até a energia de 553 eV, indicando que uma mudança brusca nas magnitudes das **ICS**'s, o que podemos verificar nas figuras 4.3 e 4.5.

A curva da **RI**(3:1) para a molécula de *CO*₂ tem comportamento similar à curva

para a molécula de CO com magnitude inferior e máximo em 558 eV e mínimo em 560 eV. Com a diferença de uma segunda estrutura pouco acentuada em torno de 588 eV.

Para energias maiores do que 600 eV do elétron incidente, a RI(3:1) cai monotonicamente para as três moléculas. Podemos verificar maior similaridade no comportamento entre as moléculas triatômicas para essas energias.

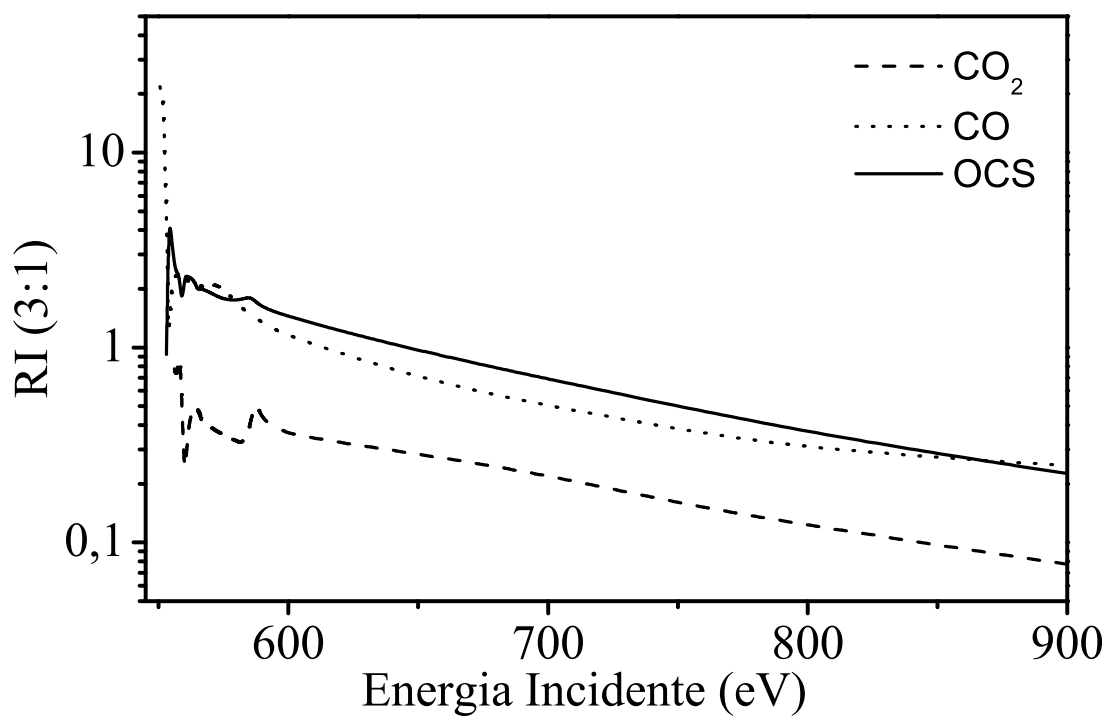


Figura 4.7: Razões entre as seções de choque das transição singleto-triplete e singleto-singleto estudadas. A linha pontilhada apresenta os resultados para a molécula de CO; a linha tracejada apresenta os resultados para a molécula de CO₂; A linha sólida apresenta os resultados para a molécula de OCS.

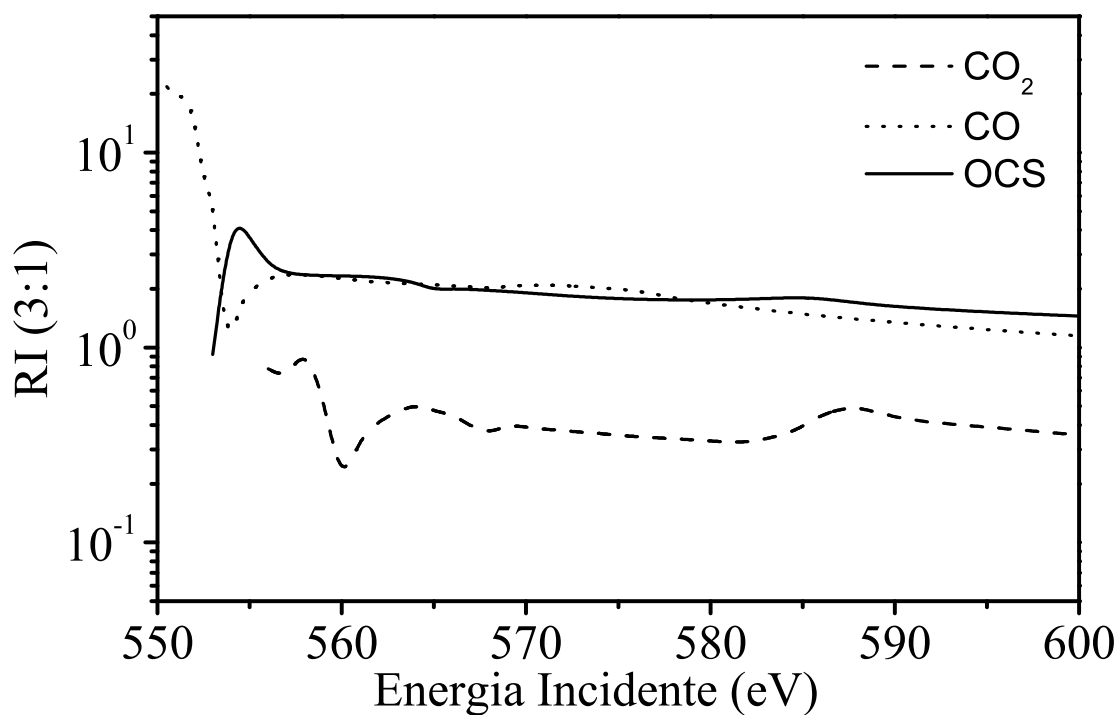


Figura 4.8: Razões entre as seções de choque das transição singleto-triplete e singleto-singleto estudadas na faixa de energia de 550 eV à 600 eV. A linha pontilhada apresenta os resultados para a molécula de CO; a linha tracejada apresenta os resultados para a molécula de CO₂; A linha sólida apresenta os resultados para a molécula de OCS.

4.5 Seções de Choque Diferenciais (DCS) para as moléculas CO_2 , OCS e CO

Nas figuras 4.9 à 4.14 mostramos alguns resultados para as seções de choque diferenciais inelásticas **DCS** para as transições que conduzem ao estado final singlete e nas figuras 4.15 à 4.20 resultados que conduzem ao estado final tripleto, para algumas energias do elétron incidente. Escolhemos aleatoriamente algumas energias para mostrar o comportamento das curvas em função do ângulo de espalhamento.

As maiores magnitudes para as **DCS**'s são da molécula de CO tanto para o estado final singlete quanto para o estado final tripleto. Para o estado final singlete, na molécula de CO , em geral, observamos que para energias próximas e um pouco acima do limiar de excitação, as seções de choque diferenciais mostram duas oscilações pronunciadas, características de ondas do tipo *d*. As curvas mostram que os elétrons de menor energia sentem mais a influência do potencial de forma e são espalhados preferencialmente para frente, ou seja, um maior número de elétrons é espalhado à ângulos menores - um grande número de elétrons é espalhado em torno de 40° - e um novo aumento da **DCS** acontece para um ângulo em torno de 140° . Conforme a energia dos elétrons aumenta a segunda oscilação da curva da **DCS** diminui de intensidade e para energias acima de 600 eV a curva cai monotonicamente, indicando que os elétrons incidentes, com energia maiores, são cada vez menos afetados pelo potencial de forma.

As **DCS**'s das moléculas de OCS e CO_2 , são de menor magnitude, e conforme podemos verificar nas figuras, são características de ondas tipo *p*. Para as baixas energias, próximo do limiar de excitação, o espalhamento é um pouco mais pronunciado para trás nas moléculas de OCS , ou seja, o espalhamento é um pouco maior nos ângulos próximos de 180° , enquanto que para a molécula de CO_2 a **DCS** é levemente maior para ângulos pequenos e grandes, tendo sua menor intensidade à 90° . Já quando a energia dos elétrons incidentes aumenta, além de valores próximos de 600 eV o comportamento das curvas depende menos dos constituintes das moléculas e elas adquirem comportamento esperado decaindo monotonicamente conforme a energia dos elétrons incidentes aumenta.

Para energia de 560 eV a curva do CO_2 tem uma magnitude bastante elevada em relação a energias mais altas. Verificando a figura 4.3 para **ICS**, vemos uma estrutura ressonante nesta energia.

Nas figuras 4.15 à 4.20 mostramos as curvas de **DCS**'s que levam ao estado final tripleto. Novamente as **DCS**'s da molécula de CO tem maior magnitude, em relação as moléculas de CO_2 e OCS . Como era esperado os elétrons de energia mais baixa,

são espalhados preferencialmente para tras pelas três moléculas. Estes elétrons sentem bastante o potencial da molécula. Conforme a energia cinética destes aumenta, a influência do potencial da molécula diminui afetando cada vez menos as **DCS's**, e a forma das curvas das **DCS's** não mostra muitas diferenças entre as moléculas.

Analisando as curvas das figuras de 4.9 à 4.20, podemos ver que, para cada molécula, elas tem características distintas, bastante influenciadas pelos constituintes das moléculas, quando os elétron incidentes tem energia próximo ao limiar de excitação. Talvez possamos identificar os tipos de ligações químicas dos diferêntes contituíntes moleculares pela localização e pelo número de pontos de máximo nas curvas das **DCS's**, utilizando dados padrões obtidos para diferentes alvos moleculares tanto experimentais quanto teóricos. As baixa energia dos elétrons, os expõem ao potencial de forma da molécula, enquanto que os elétrons que colidem com mais energia cinética ficam menos expostos ao potencial de forma dos alvos, deixando as curvas qualitativamente, mais similares.

Podemos notar que, apesar das seções de choque **DCS's** posuírem dimensões de área, ou seja, sua magnitude ser proporcinal à área, o fato de tratarmos ou não com um alvo que possui elétrons fortemente delocalizados, modifica essa magnitude, ou seja, o elétron espalhado é bastante sensível à este potencial de forma. este fato fica bastante evidente, quando comparamos as **DCS's** do *OCS* com as do *CO₂*.

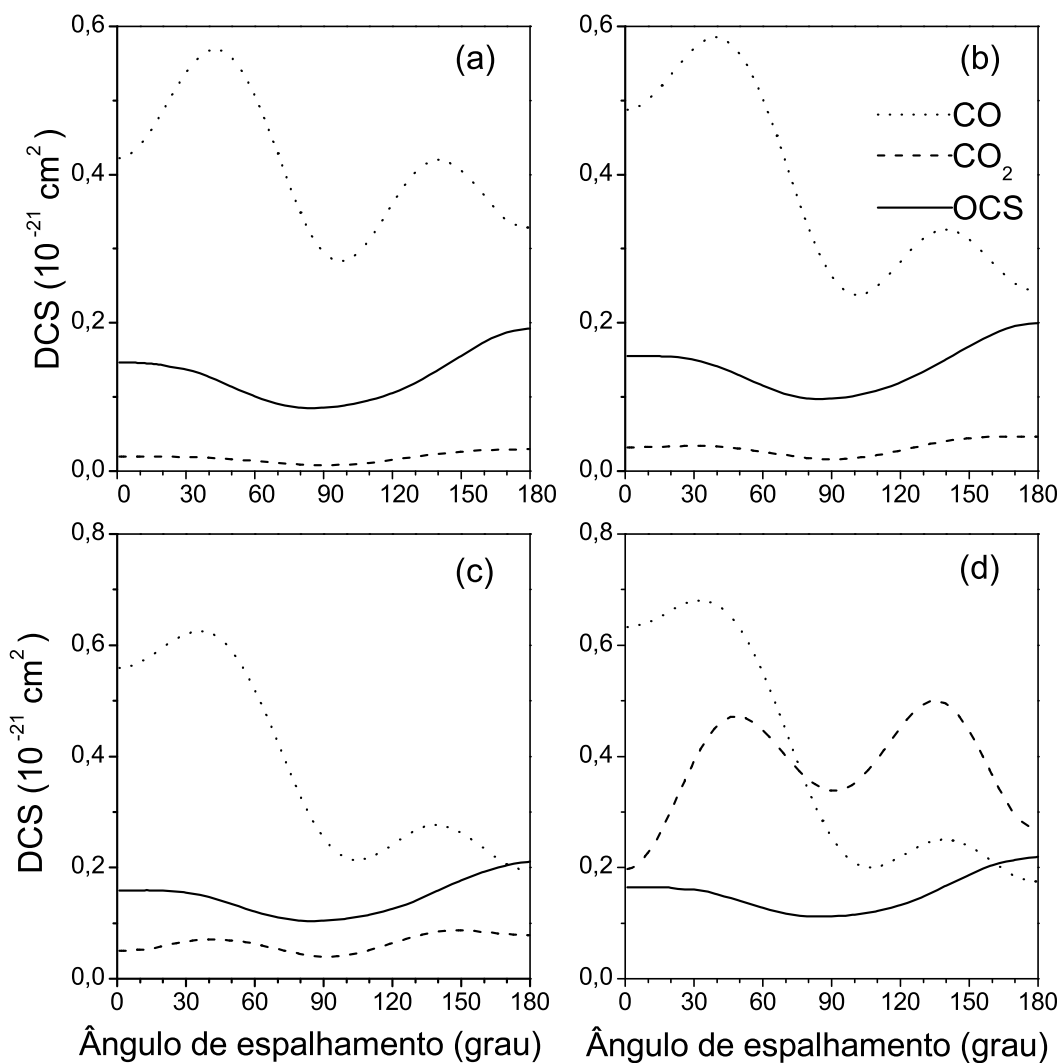


Figura 4.9: DCS's para as transições singleto-singleto: ($1\sigma_u \rightarrow 2\pi_u$) para a molécula de CO_2 com linha pontilhada; ($2\sigma \rightarrow 4\pi$) para a molécula de OCS com linha sólida e ($1\sigma \rightarrow 2\pi$) para a molécula de CO com traço ponto. Energias a) 556eV, b) 557eV, c) 558eV e d) 559eV.

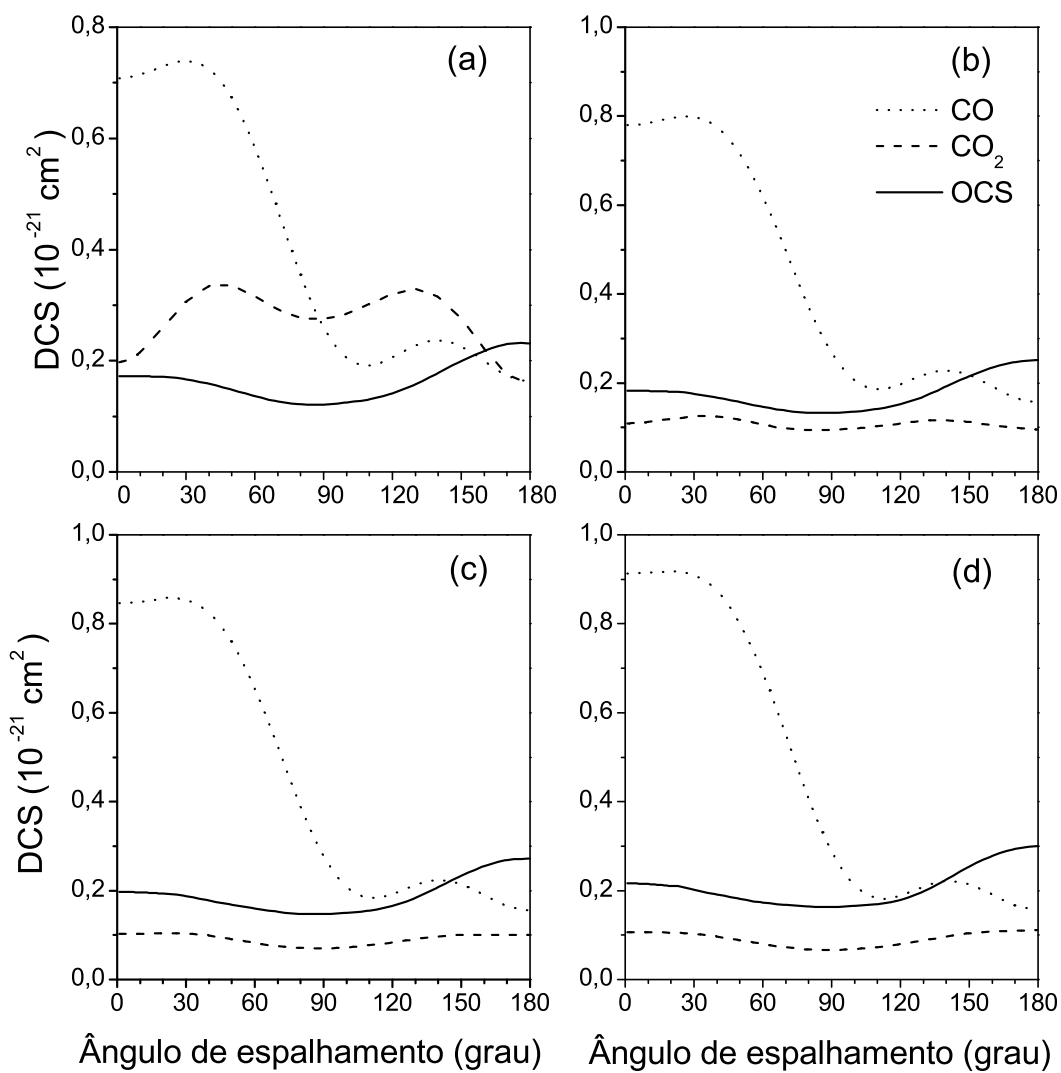


Figura 4.10: DCS's para as transições singleto-singlete: ($1\sigma_u \rightarrow 2\pi_u$) para a molécula de CO₂ com linha pontilhada; ($2\sigma \rightarrow 4\pi$) para a molécula de OCS com linha sólida e ($1\sigma \rightarrow 2\pi$) para a molécula de CO com traço ponto. Energias a) 560eV, b) 561eV, c) 562eV e d) 563eV.

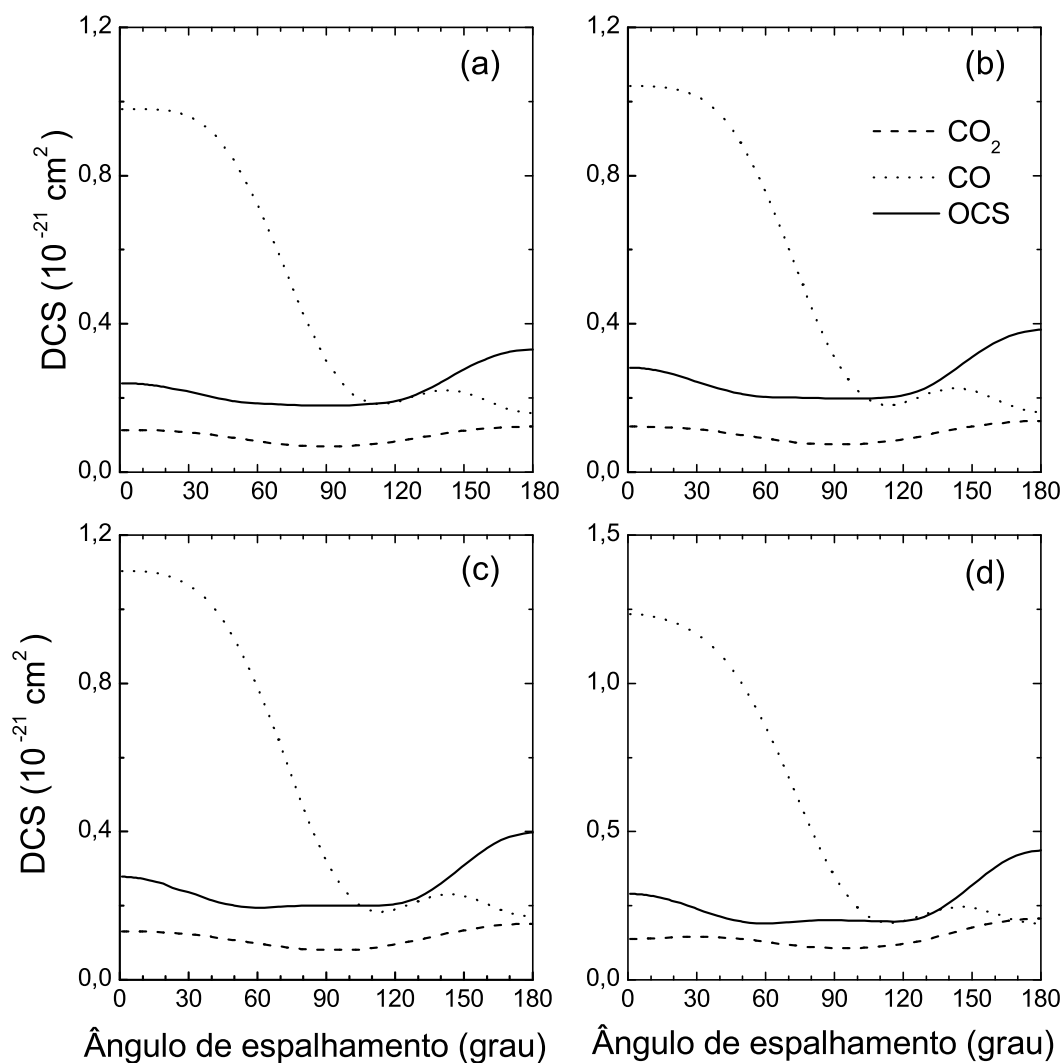


Figura 4.11: DCS's para as transições singleto-singleto: $(1\sigma_u \rightarrow 2\pi_u)$ para a molécula de CO_2 com linha pontilhada; $(2\sigma \rightarrow 4\pi)$ para a molécula de OCS com linha sólida e $(1\sigma \rightarrow 2\pi)$ para a molécula de CO com traço ponto. Energias a) 564eV, b) 565eV, c) 566eV e d) 568eV.

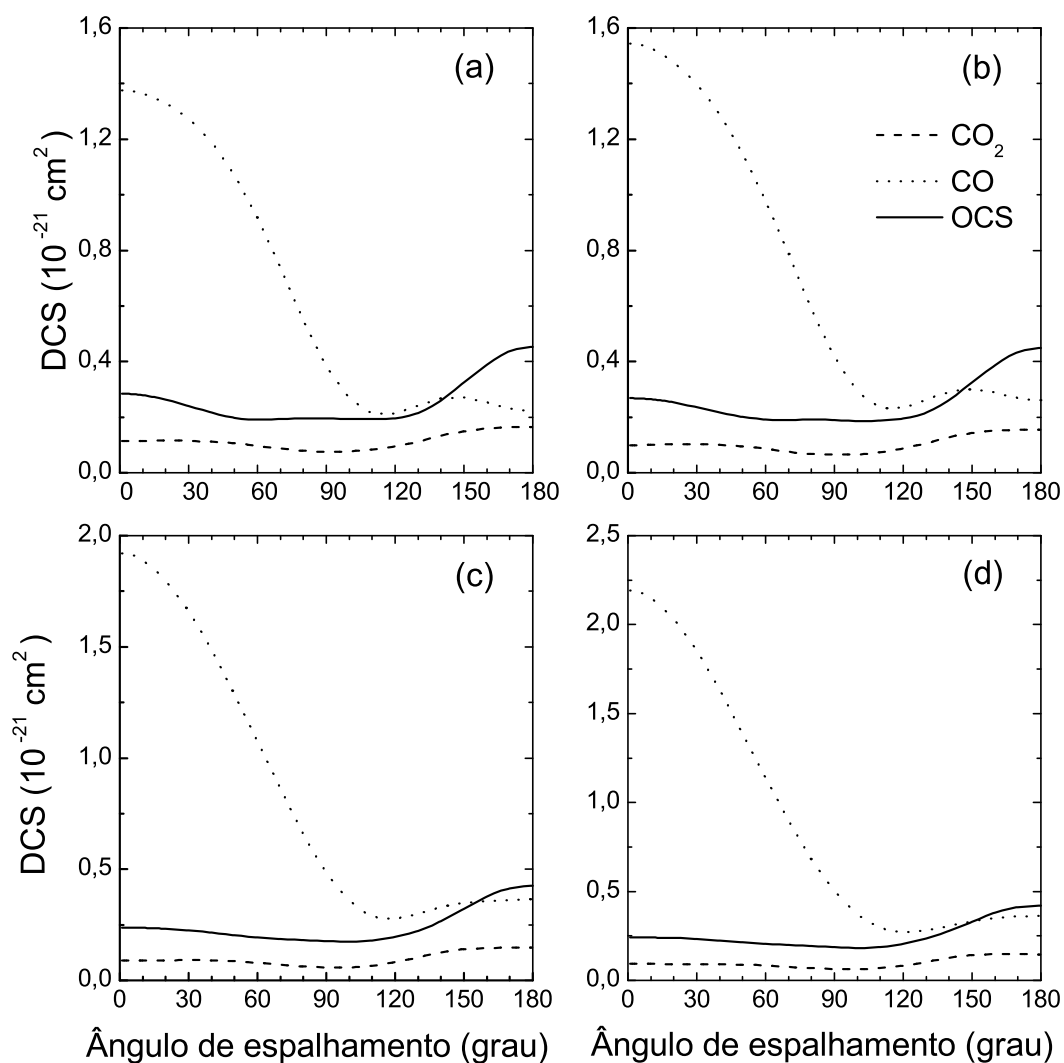


Figura 4.12: DCS's para as transições singleto-singlete: $(1\sigma_u \rightarrow 2\pi_u)$ para a molécula de CO_2 com linha pontilhada; $(2\sigma \rightarrow 4\pi)$ para a molécula de OCS com linha sólida e $(1\sigma \rightarrow 2\pi)$ para a molécula de CO com traço ponto. Energias a) 570eV, b) 572eV, c) 576eV e d) 578eV.

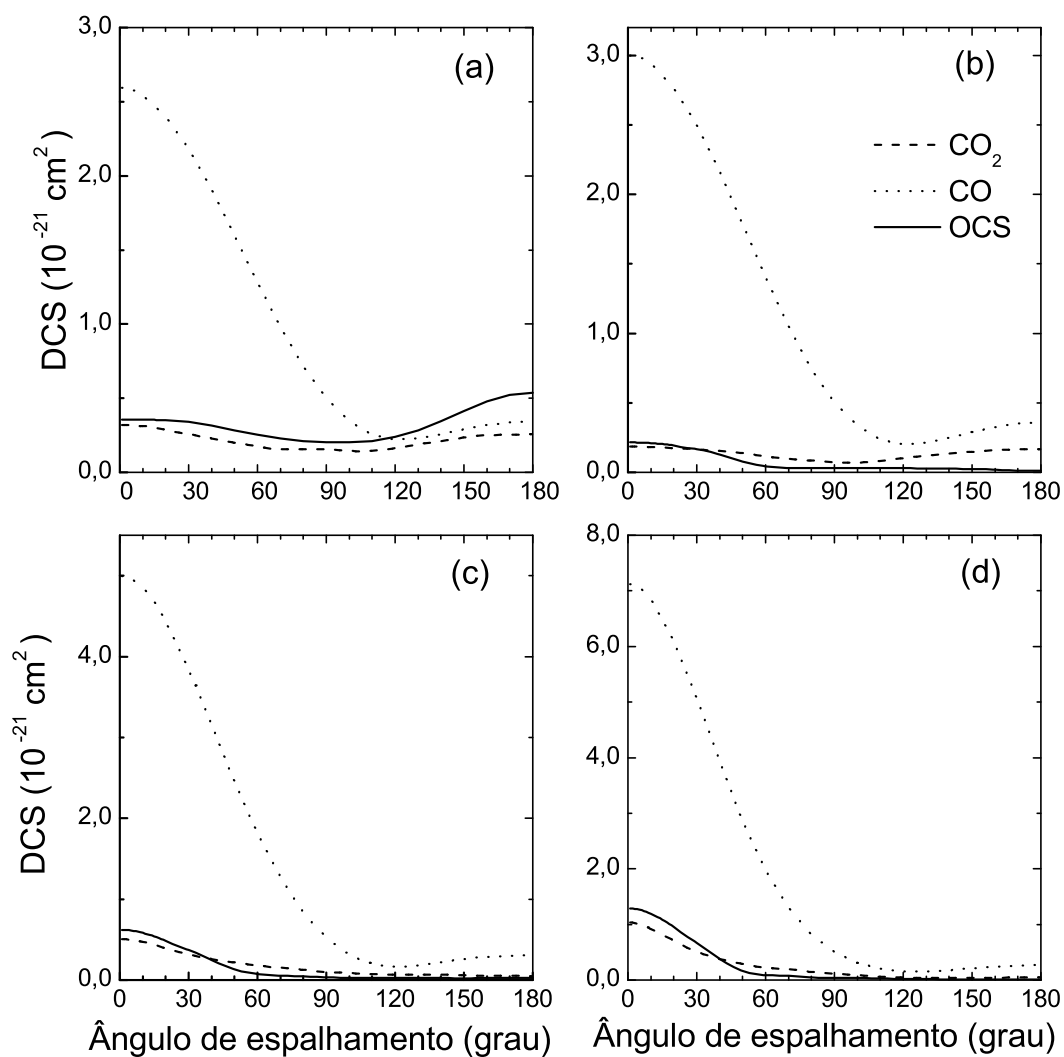


Figura 4.13: DCS's para as transições singleto-singlete: $(1\sigma_u \rightarrow 2\pi_u)$ para a molécula de CO_2 com linha pontilhada; $(2\sigma \rightarrow 4\pi)$ para a molécula de OCS com linha sólida e $(1\sigma \rightarrow 2\pi)$ para a molécula de CO com traço ponto. Energias a) 590eV, b) 600eV, c) 650eV e d) 700eV.

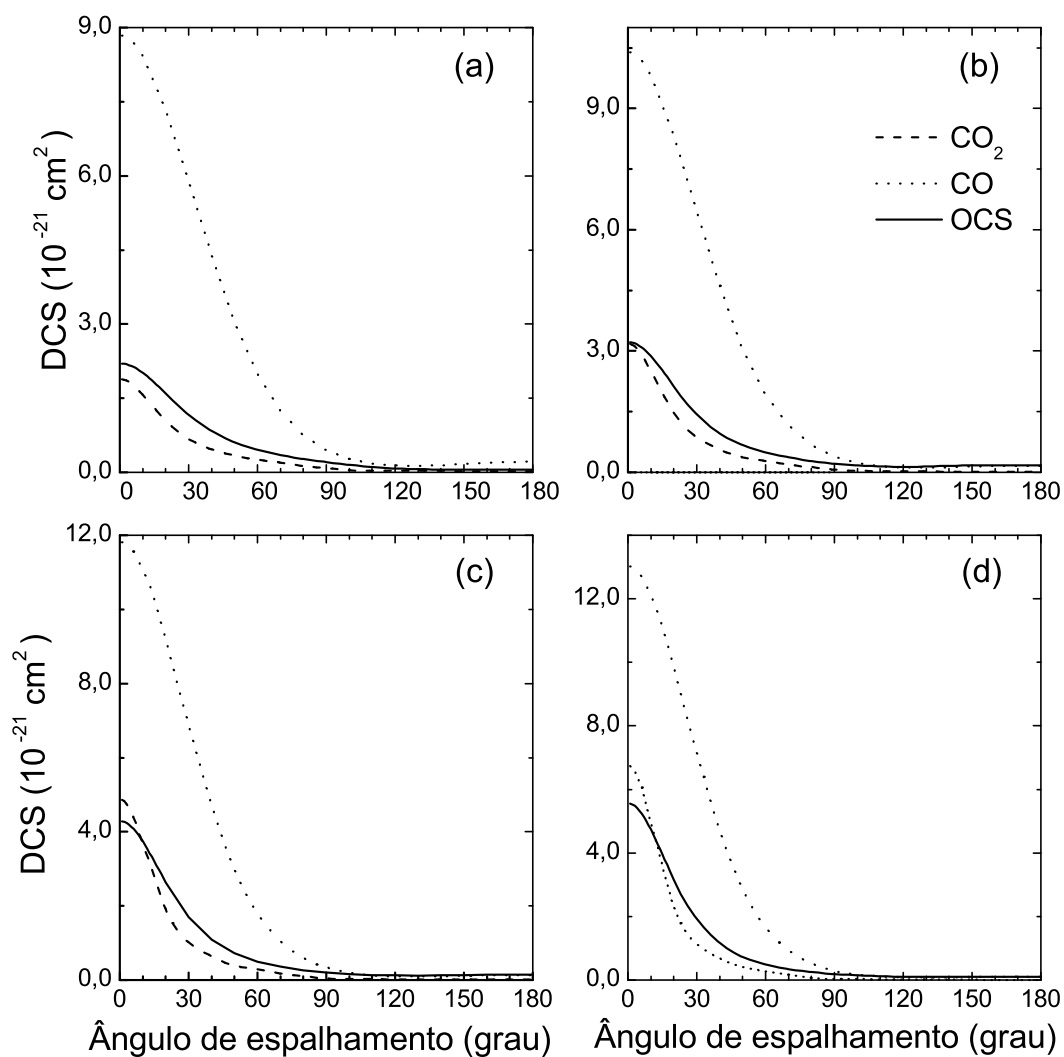


Figura 4.14: DCS's para as transições singleto-singleto: $(1\sigma_u \rightarrow 2\pi_u)$ para a molécula de CO_2 com linha pontilhada; $(2\sigma \rightarrow 4\pi)$ para a molécula de OCS com linha sólida e $(1\sigma \rightarrow 2\pi)$ para a molécula de CO com traço ponto. Energias a) 750eV, b) 800eV, c) 850eV e d) 900eV.

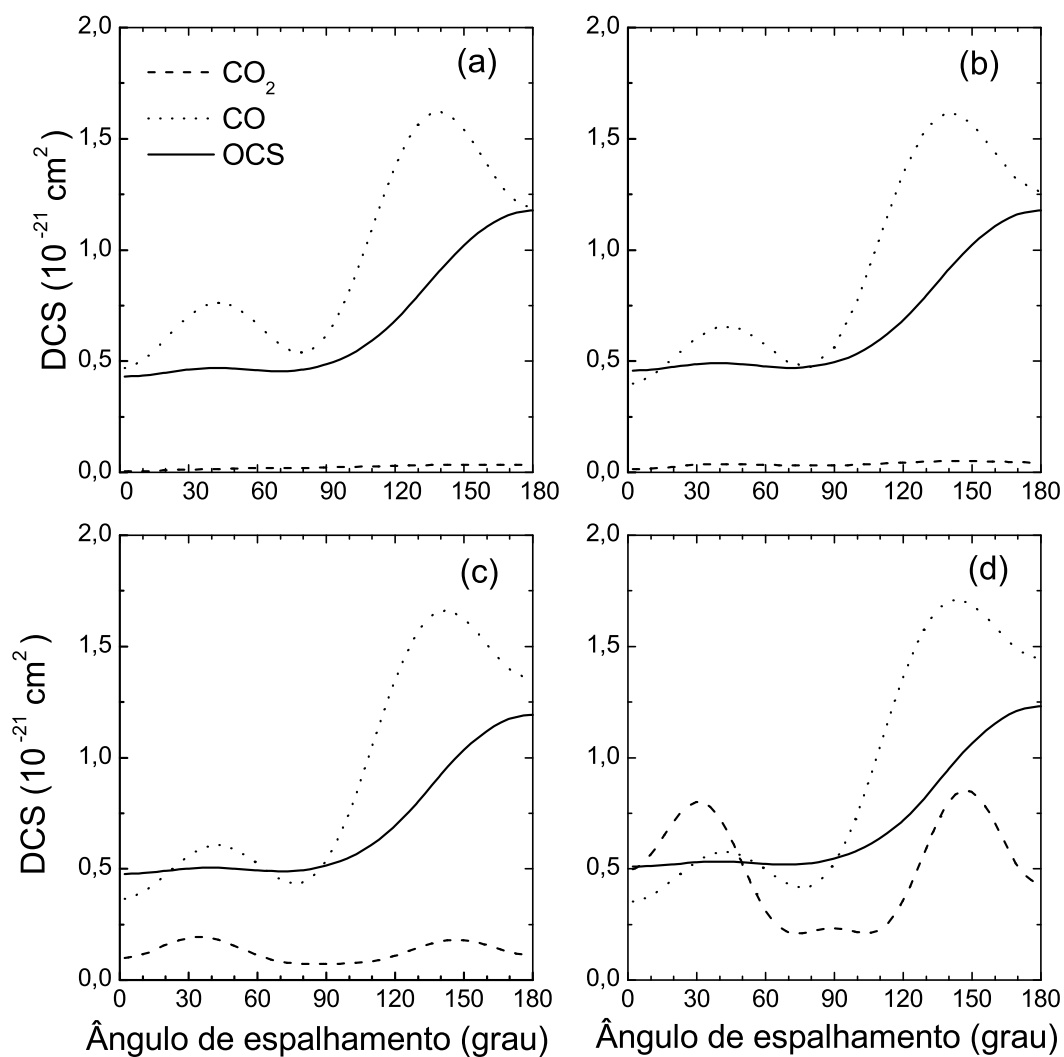


Figura 4.15: DCS's para as transições singleto-triplete: $(1\sigma_u \rightarrow 2\pi_u)$ para a molécula de CO_2 com linha pontilhada; $(2\sigma \rightarrow 4\pi)$ para a molécula de OCS com linha sólida e $(1\sigma \rightarrow 2\pi)$ para a molécula de CO com traço ponto. Energias a) 556eV, b) 557eV, c) 558eV e d) 559eV.

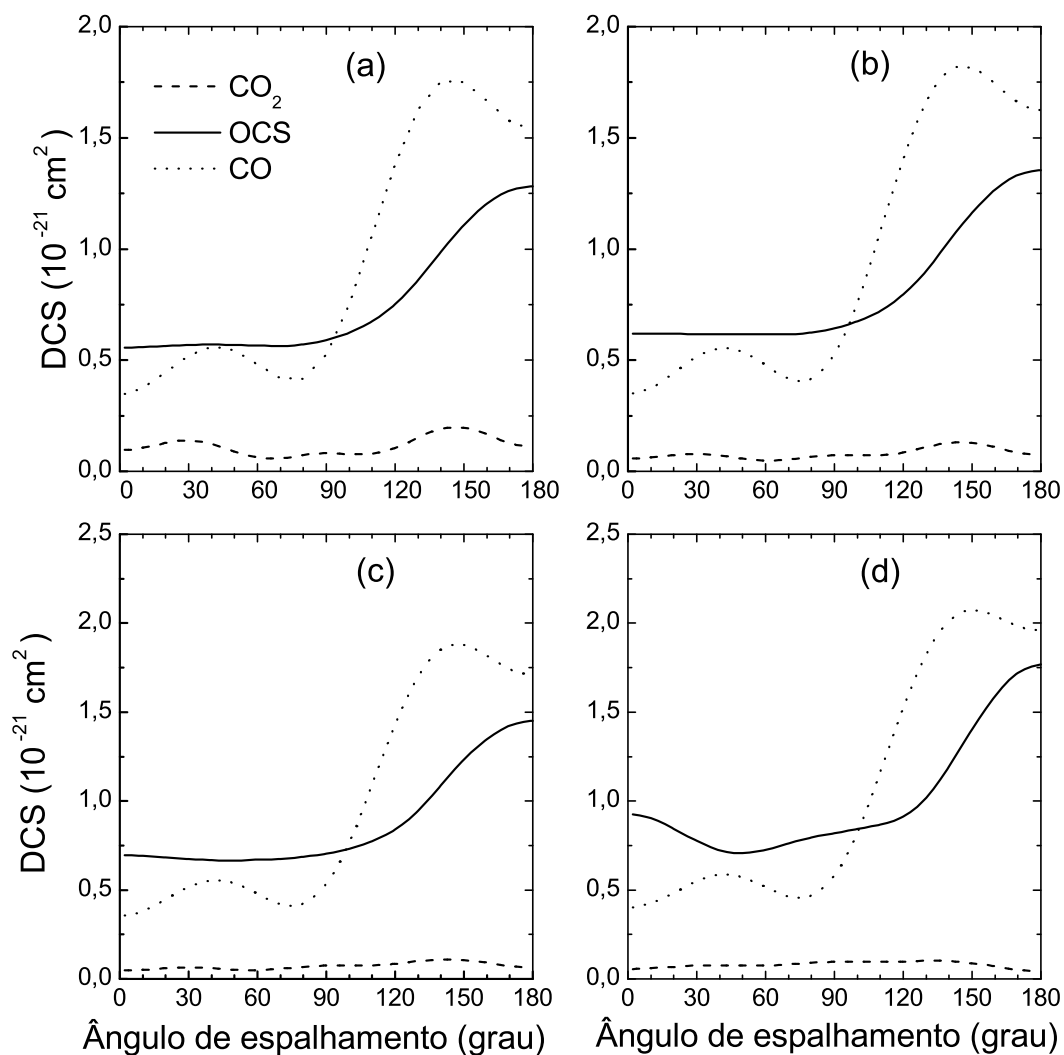


Figura 4.16: DCS's para as transições singleto-triplete: ($1\sigma_u \rightarrow 2\pi_u$) para a molécula de CO_2 com linha pontilhada; ($2\sigma \rightarrow 4\pi$) para a molécula de OCS com linha sólida e ($1\sigma \rightarrow 2\pi$) para a molécula de CO com traço ponto. Energias a) 560eV, b) 561eV, c) 562eV e d) 565eV.

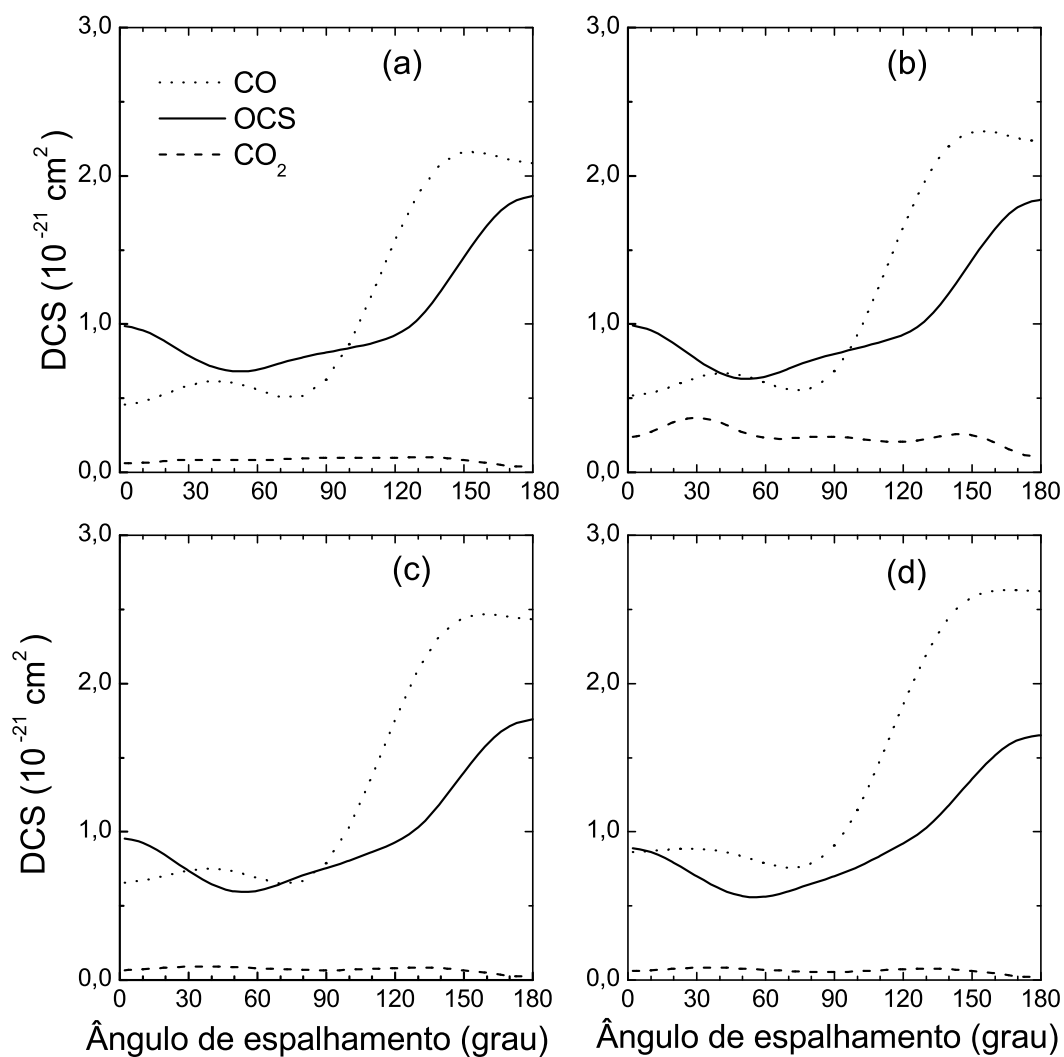


Figura 4.17: DCS's para as transições singleto-triplete: ($1\sigma_u \rightarrow 2\pi_u$) para a molécula de CO_2 com linha pontilhada; ($2\sigma \rightarrow 4\pi$) para a molécula de OCS com linha sólida e ($1\sigma \rightarrow 2\pi$) para a molécula de CO com traço ponto. Energias a) 566eV, b) 568eV, c) 570eV e d) 572eV.

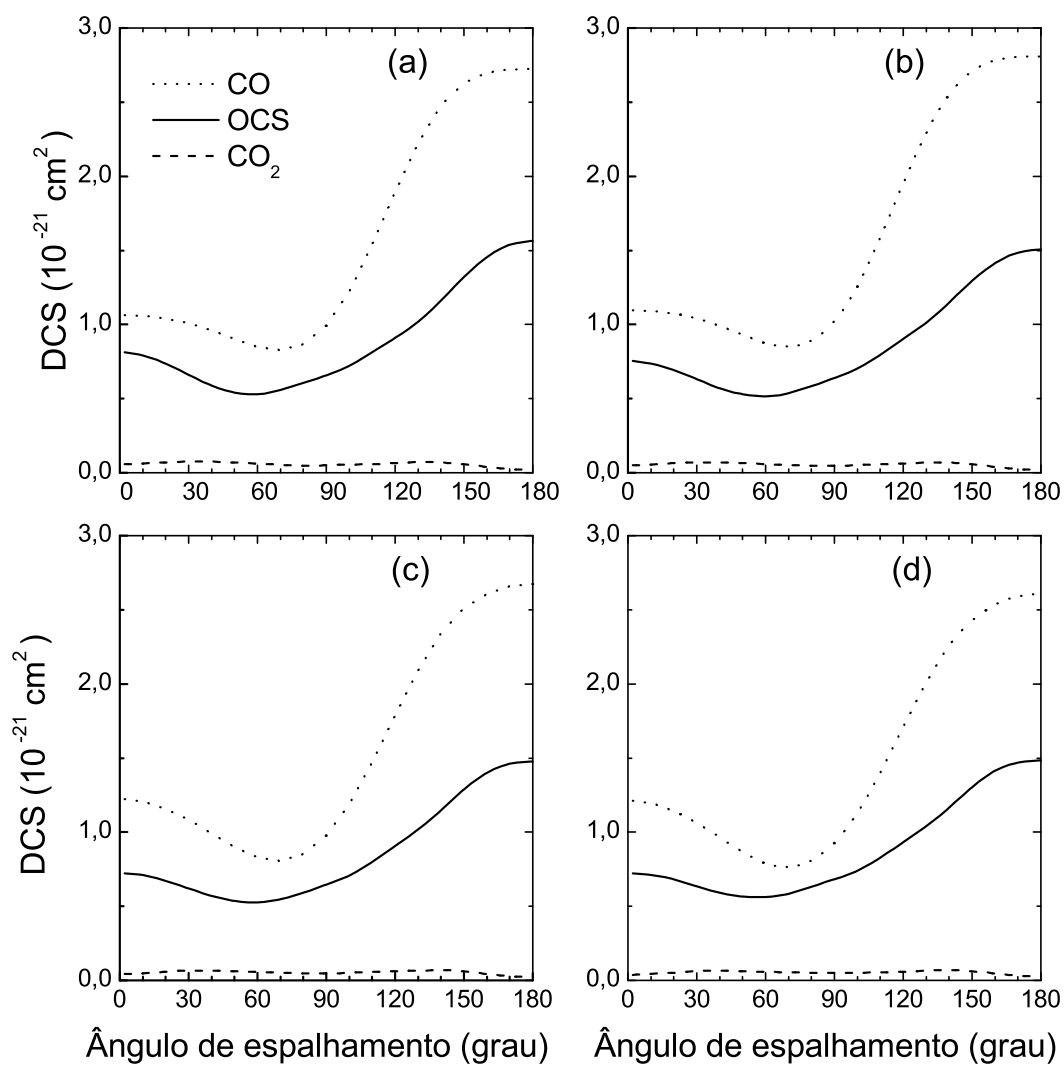


Figura 4.18: DCS's para transições singleto-triplete: ($1\sigma_u \rightarrow 2\pi_u$) para a molécula de CO_2 com linha pontilhada; ($2\sigma \rightarrow 4\pi$) para a molécula de OCS com linha sólida e ($1\sigma \rightarrow 2\pi$) para a molécula de CO com traço ponto. Energias a) 574eV, b) 576eV, c) 578eV e d) 580eV.

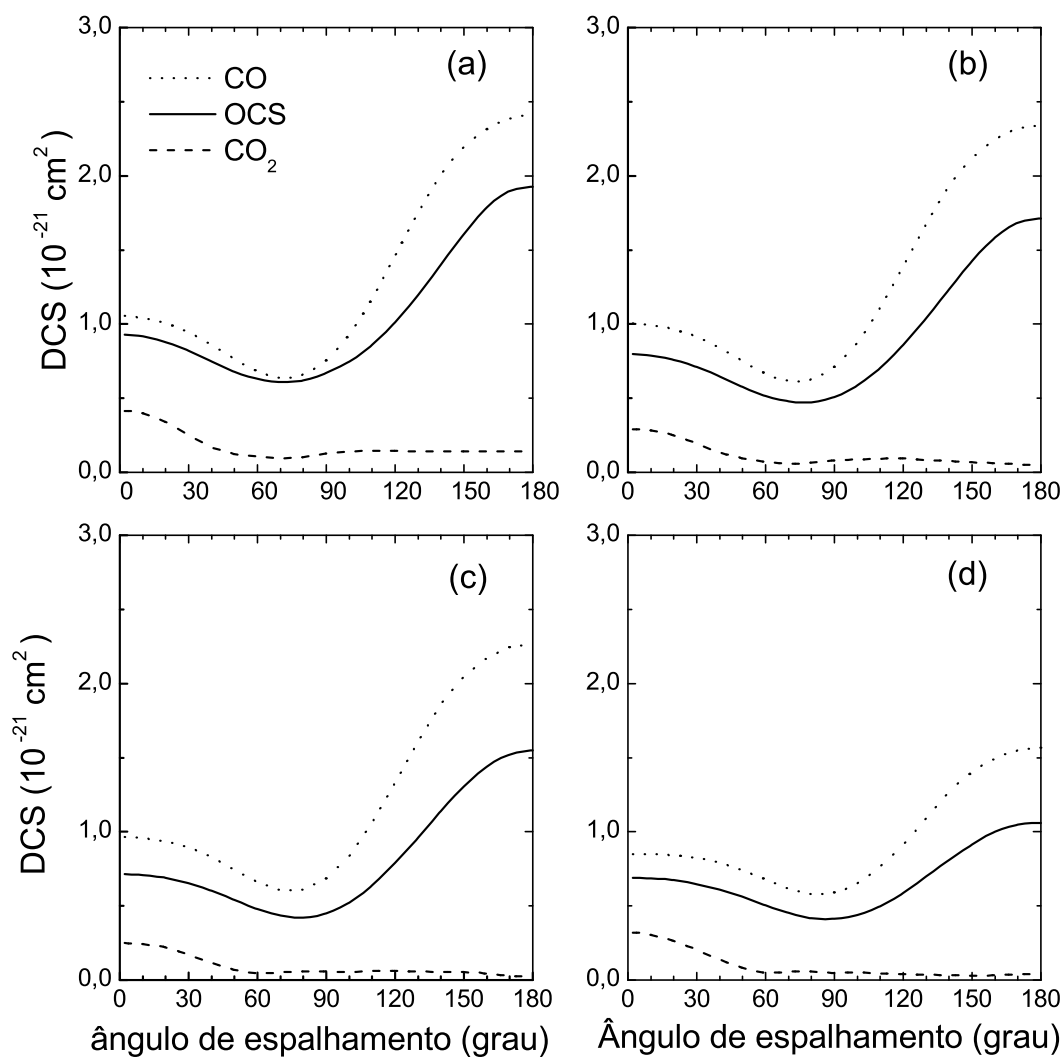


Figura 4.19: DCS's para as transições singleto-triplete: ($1\sigma_u \rightarrow 2\pi_u$) para a molécula de CO_2 com linha pontilhada; ($2\sigma \rightarrow 4\pi$) para a molécula de OCS com linha sólida e ($1\sigma \rightarrow 2\pi$) para a molécula de CO com traço ponto. Energias a) 590eV, b) 595eV, c) 600eV e d) 650eV.

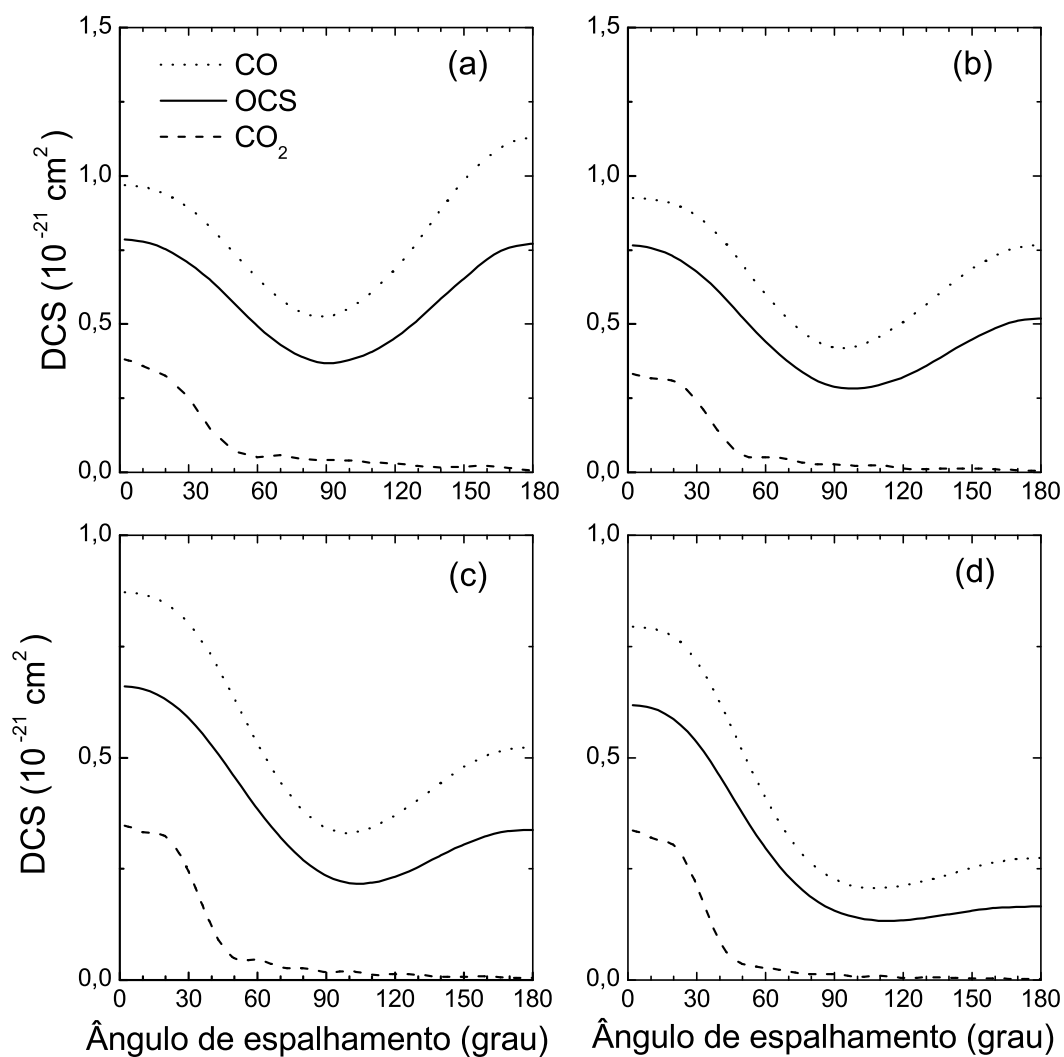


Figura 4.20: DCS's para as transições singleto-triplete: $(1\sigma_u \rightarrow 2\pi_u)$ para a molécula de CO_2 com linha pontilhada; $(2\sigma \rightarrow 4\pi)$ para a molécula de OCS com linha sólida e $(1\sigma \rightarrow 2\pi)$ para a molécula de CO com traço ponto. Energias a) 700eV, b) 750eV, c) 800eV e d) 900eV.

Conclusões

O presente estudo mostrou uma aplicação do Método das Ondas Distorcidas (**MOD**) para três alvos distintos. Estes alvos, a saber; CO , CO_2 e OCS , possuem em comum, constituintes atômicos idênticos, átomos de carbono e oxigênio. O grupo, em anos passados, já estudou a transição eletrônica, por estes mesmos alvos, focando a atenção na transição de elétrons fortemente presos às camadas internas que pertencem aos átomos de carbono $C(1s)$. Tais estudos mostraram comportamentos distintos para as seções de choque, calculadas nas baixas energias dos elétrons incidentes, e, um comportamento qualitativo similar nas altas energias do elétron de saída [13].

No presente estudo, utilizamos estes mesmos alvos diatômicos e triatômicos respectivamente. As transições eletrônicas, aqui estudadas, focaram a atenção para transições eletrônicas a partir de camadas internas fortemente ligadas aos átomos de oxigênio $O(1s)$. Para a molécula diatômica de CO , pudemos verificar que a transição é realmente mais efetiva, pois as **DCS's** nas baixas energias mostram uma maior intensidade quando comparadas com os outros alvos triatômicos (CO_2 e OCS). A medida que a energia de impacto do elétron aumenta, e por conseguinte a energia do elétron espalhado, verificamos que os valores das **DCS's** tendem a um comportamento padrão, apesar de diferentes magnitudes.

Podemos notar que tanto para a excitação que conduz ao estado final singlete ou tripleto, próximo do primeiro limiar de excitação, as curvas oscilam bastante, mostrando o fenômeno da interferência entre as ondas s, p, d, ou mesmo f. A medida que nos afastamos desta região, as curvas decaem monotonicamente para os altos ângulos.

No caso das seções de choque integradas, **ICS's**, para a excitação eletrônica a partir das camadas internas $O(1s\sigma)$, das moléculas de CO , CO_2 e OCS , $2\pi\{X^1\Sigma_n^+ \rightarrow ^{1,3}\Pi_n(\text{oxigênio } ns\sigma \rightarrow n\pi)\}$, na faixa de energias de 550 – 900 eV para o elétron incidente, o comportamento das curvas é o característico para excitações singlete \rightarrow singlete (crescente) e singlete \rightarrow tripleto (decrecente). Apresentamos nas figuras inseridas, detalhes das **ICS's** próximas do primeiro limiar de excitação. Pudemos notar que neste cálculo, a

ICS's para o alvo diatômico CO , mostra uma maior eficácia, ou seja, tanto na transição singleto - singleto, quanto na singleto - tripleto ela é quantitativamente mais efetiva, ou seja, é muito maior em magnitude.

Esperávamos uma maior divergência entre as **ICS**'s dos alvos OCS e CO_2 , porém a medida que a energia do elétron incidente aumenta, esta divergência tende a ser menor, ou seja, nestes casos o elétron ejetado sente menos os efeitos das vizinhanças do alvo.

No caso específico das razões **RI**(3:1) calculada para as moléculas de OCS , e CO , os dados obtidos mostram que as razões para energias maiores apresentam um mesmo comportamento qualitativo, apesar de diferirem quantitativamente, enquanto que na região próxima do limiar de excitação, as razões dependem dos constituintes moleculares. O padrão seguido mostra que quantitativamente a razão, **RI**(3:1), depende muito pouco, na região fora da ressonância, do fato de as moléculas serem diatômicas ou triatômicas. O fator importante, é que o elétron que sofreu a transição pode pertencer a uma camada interna presa ao mesmo tempo à dois átomos iguais, como é o caso na molécula de CO_2 . Isto implica num caráter não localizado deste elétron em questão, ou seja, o elétron pode estar num ou em outro átomo de oxigênio, ou entre estes átomos, isto reflete diretamente no valor, magnitude, das **DCS**'s obtidas e no valor das **RI**(3:1), muito mais do que o fato do alvo ser diatômico ou triatômico.

Em suma, podemos notar, nos resultados apresentados acima, que o comportamento é similar ao já observado anteriormente, para as moléculas de OCS , e CO_2 . CO e em trabalhos anteriores, para excitações eletrônicas a partir de camadas internas presas aos átomos de carbono, [13]. Ou seja, entre o CO e as outras moléculas, OCS ou CO_2 , na excitação eletrônica a partir de camadas internas presas aos átomos de oxigênio, as **RI**(3:1), longe do limiar de excitação, apresentam comportamentos semelhantes em energia mais altas, enquanto que para as energias próximas do limiar de excitação as **RI**(3:1) apresentam comportamentos diferenciados. Isto leva a crer que nas regiões próximas do limiar de excitação as **RI**(3:1) dependam fortemente dos constituintes que compõem a vizinhança.

Este trabalho apresenta uma aplicação do **DWA** ao estudo de excitações a partir de camadas internas do orbital $O(1s\sigma)$ para os orbitais desocupados de menor energia nas moléculas de CO_2 , OCS e CO . A comparação de nosso **GOS** calculado pelo **DWA** para o CO_2 com o único dado teórico e experimental encontrado na literatura confirmando a confiabilidade de nosso método. Além disso, a similaridade entre a **DCS** e a **ICS** calculados para as moléculas de OCS e CO_2 para energias incidentes elevadas assim como a semelhança entre as estruturas de ressonância na **ICS** destes dois sistemas parecem indi-

car a similaridade dos orbitais desocupados (4π no OCS e $2\pi_u$ no CO_2). A discrepância encontrada nas baixas energias para o elétron incidente pode ser atribuída parcialmente ao caráter atômico do orbital 2σ no OCS e ao caráter molecular do orbital $1\sigma_u$ no CO_2 .

Os próximos passos adotados, serão a utilização destas técnicas, para estudar por impacto eletrônico, a transição de elétrons partir de camadas de outros tipos de átomo, quais sejam, fortemente ligados à átomos de enxofre $S(1s\sigma)$.

Também pretendemos estudar mais o fato das **RI**(3:1) serem mais dependentes do caráter, delocalizado ou não, do elétron que sofreu a transição na camada em consideração.

Outra aplicação importante é utilizar como projéteis, pósitrons nas baixas, médias e altas energias. Isto possibilitará uma coleta de dados, e posterior análise, importante para estudar a importância dos constituintes químicos em moléculas.

Referências Bibliográficas

- [1] A. P. Hitchcock. *J. Electron Spectrosc.* **112**, (2000) 9.
- [2] D. A. Shaw, G. C. King, D. Cvejanovic and F. H. Read. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **7**, (1984) 2091-2100.
- [3] C. G. King, f. h. Read and B. Crasemann. *Atomic Inner Shell Physics* Ed. Plenum, New York (1985).
- [4] D. P. Almeida, G. Dawber, G. C. King and B. Palasthy. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **32**, (1999) 3157.
- [5] A. W. Flifet and V. Mckoy. *Phys. Rev. A* **21**, (1980) 1863.
- [6] T. Kroin, S. E. Michelin, A. S. Falck, F. Arretche, M. T. Lee and I. Iga. *Phys. Rev. A* **68**, (2003) 012701-1.
- [7] S. E. Michelin, A. de Campos, L. L. S. da Silva, A. S. Falck, E. A. y Castro, O. Pessoa, H. L. Oliveira, M.-T. Lee. *Chem. Phys.* **293**, (2003) 365-374.
- [8] S. E. Michelin, O. Pessoa, H. L. Oliveira, E. Veiteinheimer, A. M. S. Santos, M. M. Fujimoto, I. Iga, M.-T. Lee. *Phys. Rev. A* **72**, (2005) 022730.
- [9] M-T. Lee, L. M. Brescansin, M. A. P. Lima. *J. Chem. Phys. B* **23** (1990) 3859.
- [10] M-T. Lee S. E. Michelin, T. Kroin, L. E. Machado, L. M. Brescansin. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **28** (1995) 1859.
- [11] M-T. Lee, I. Iga, M. M. Fujimoto, O. Lara. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **28** (1995) L299.
- [12] T. Kroin, S. E. Michelin and M. T. Lee. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **34**, (2001) 1829.

- [13] S. E. Michelin, T. Kroin, A. S. Falck, E. A. y Castro, O. Pessoa, H. L. Oliveira and M-T Lee. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **36**,(2003) 1525-1535.
- [14] S. E. Michelin, F. Arretche, K. T. Mazon, J. J. Piacentini, A. Marin, H. L. Oliveira, D. Travessini, M-T Lee, I. Iga end M. M. Fugimoto. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.***40**,(2007) 4333-4345.
- [15] T. Kroin, S. E. Michelin, K. T. Mazon, D. P. Almeida and M-T Lee. *J. of Mol. Struct. (TEOCHEM)* **464**,(1999) 49.
- [16] D. P. Almeida, G. Dawbwer and G. C. King. *Chem Phys. Lett.* **233** (1995).
- [17] G. Dawber and G. C. King. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.***27**,(1994) L685-L689.
- [18] M. P. Miranda, C. E. Bielschowsky and M. A. C. Nascimento. *J. Phys. B* **28** (1995) L15.
- [19] C. J. Joachain. *Quantum Collision Theory*. North-Holland, Amsterdam, (1975).
- [20] O. A. Pessoa. *Cálculo das Seções de Choque Diferenciais e Integrais para a Excitação Eletrônica de Camadas Internas da Molécula C_2H_2* . Dissertação de Mestrado, UFSC, Santa Catarina, (2003).
- [21] A. F. S. Pinho. *Cálculo das Seções de Choque para o Espalhamento Inelástico de Elétrons por Moléculas de CO_2 , CS_2 e OCS* . Dissertação de Mestrado, UFSC, Santa Catarina, (2003).
- [22] K. T. Mazon. *Cálculo das Seções de Choque Diferenciais de Excitação de Camada Interna da Molécula CO_2* . Dissertação de Mestrado, UFSC, Santa Catarina, (1997).
- [23] H. L. Oliveira. *Estudo de Excitação Eletrônica em Moléculas de Camada Aberta*, Exame de Qualificação de Doutorado, UFSC, Santa Catarina, (2005).
- [24] E. Butkov. *Física Matemática*. Guanabara Koogan, New York, (1988).
- [25] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu & F. Laloë, *Quantum Mechanics*, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, New York, (1977).
- [26] B. H. Bransden & C. J. Joachain. *Quantum Collision Theory*, North-Holland, (1987).
- [27] N. F. Mott & H. S. W. Massey. *The Theory of Atomic Collisions*, Oxford University Press, (1965).

- [28] K. Bartschat and D. H. Madison. *J. Phys.B: At. Mol. Phys.***20**(1987) 5839 -5863.
- [29] G. D. Meneses, C. B. Pagan, L. E. Machado.*Phys. Rev. A* **41**(1990) 4740.
- [30] M-T. Lee, S. E. Michelin, G. D. Meneses, L. M. Brescansin e L. E. Machado. *J. Phys.B: At. Mol. Phys.***29**(1996) 2337 -2346.
- [31] M. A. P. Lima, T. L. Gibson, V. McKoy e W. M. Hou.*Phys. Rev. A* **38**(1988) 4527.
- [32] Q. Sun, C. Winstead and V. McKoy.*Phys. Rev. A* **46**(1992) 6987.
- [33] Q. Sun, C. Winstead and V. McKoy e M. A. P. Lima.*J. Chem. Phys* **96**(1992) 3531.
- [34] S. E. Michelin, H. L. Oliveira, T. Kroin, L. S. S. Soares, E. Veiteinheimer, C. A. R. Luz, M. F. Lima, M. M. Fujimoto, M.-T. Lee.*J. Chem. Phys.* **122**(2005) 094309.
- [35] M-T. Lee, A. M. Machado, M. M. Fujimoto, L. E. Machado, L. M. Brenscansin.*J.Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **29**(1996) 4285.
- [36]
- [37] W. J. Hunt and W. A. Goddard III.*ChemPhys Lettets* **3**(1969) 6.
- [38] W. A. Goddard III and W. J. Hunt.*ChemPhys Lettets* **24**(1974) 4.
- [39] A. R. Edmonds.*Angular Momentum in Quantum Mechanics*, Princeton University Press, New Jersey, (1974).
- [40] V. McKoy, T. A. Carlson and R. R. Lucchese. *J. Chem. Phys.***88**(1984) 3188.
- [41] I. G. Eustatiu, T. Tyliczszak, A. P. Hitchcock, C. C. Turci, A. B. Rocha and C. E. Bielschowsky. *Phys. Rev. A* **61** (2000) 042505-1.
- [42] A. U. Hazi.*Phys. Rev. A***19**(1979) 920.
- [43] A. Szabo & M. S. Ostlund.*Modern Quantum Chemistry - Introduction to Advanced Eletronic Structure Theory*, , MacMillam Publish Co., New York, (1982).
- [44] H. F. Schaefer III. *Methods of Eletronic Structure Theory*, Plenum Press, New York, (1977).
- [45] A. V. Bunge. *Introdução À Química Quântica*, Ed. Edgar Blücher Ltda, São Paulo, (1977).
- [46] P. Atkins, J. de Paula. *Físico-Química vol.2*. LTC-SA, Rio de Janeiro, (2004).

- [47] V. Brems, B. M. Nestmann and S. D. Peyerimhoff. *Chemical Physics Letters* **287**, (1998) 255-262.
- [48] T. H. Dunning, Jr. *J. Chem. Phys.* **55**, (1971) 716.
- [49] R. R. Lucchese, and V. McKoy. *Phys. Rev. A* **25** (1982) 1963.
- [50] H. M. B. Roberty, C. E. Bielschowsky and G. G. B. Souza *Phys. Rev. A* **44** (1991) 1694.
- [51] T. H. Dunning, Jr. *J. Chem. Phys.* **53** (1970) 2823.
- [52] S. Huzinaga. *J. Chem. Phys.* **42** (1965) 1293-1302.
- [53] P. Bündgen, F. Grein, and A. J. Thakkar. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **334** (1995) 7-13.
- [54] J. S. Muenter *J. Chem. Phys.* **48** (1968) 3338-&.
- [55] A. D. Mclean, M. Yoshimine. *Int. J. Quantum Chem.* **15** (1967) 313.
- [56] B. Rosenblum, A. H. Nethercrot Jr., C. H. Towners. *Phys. Rev.* **109** (1958) 400.
- [57] S. E. Michelin, T. Kroin and M-T Lee. *J. Phys. B* **29** (1996) 2115.
- [58] C. E. Bielschowsky and M. A. C. Nascimento *Phys. Rev. A* **45** (1992) 7942.
- [59] C. E. Blount and D. M. Dickinson. *J. Electron Spectrosc.* **61** (1993) 367.
- [60] M. Y. Amusia, I. S. Lee and V. A. Kilin. *J. Phys. B: At. Mol. Opt.* **32** (1992) 3157.