

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

CÁLCULO DE SECÇÕES DE CHOQUE DIFERENCIAIS
DE EXCITAÇÃO DE CAMADA INTERNA
DA MOLÉCULA DE CO₂

KAHIO TIBÉRIO MAZON

Florianópolis – S.C.
1997

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

CÁLCULO DE SECÇÕES DE CHOQUES DIFERENCIAIS
DE EXCITAÇÃO DE CAMADA INTERNA
DA MOLÉCULA DE CO₂

KAHIO TIBÉRIO MAZON

SÉRGIO EDUARDO MICHELIN
(Orientador)

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física como parte do requisito á obtenção do título de Mestre em Física, área de concentração: Física Atômica e Molecular.



UFSC-BU

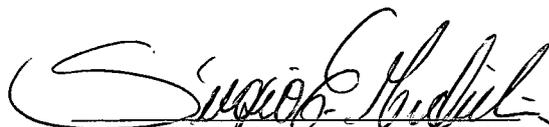
Florianópolis – S.C.
1997

(BU)

Cálculo de Secções de choque diferenciais de excitação de camada interna da molécula de CO₂

Kahio Tibério Mazon

Essa dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de
MESTRE EM FÍSICA
Especialidade em física atômica e molecular e aprovada em sua forma final
pelo curso de Pós-graduação em Física da
Universidade Federal de Santa Catarina.

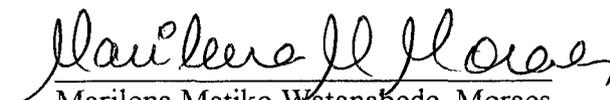


Prof. Dr. Sergio Eduardo Michelin
(ORIENTADOR)



Prof. Dr. Cléderson Paduani
(COORDENADOR)

Banca Examinadora



Marilena Matiko Watanabede Moraes
(Profa. Dra. UFSC)

Marcio Henrique Franco Bettega
(Prof. Dr. UFPR)



Teodósio Kroin
(Prf. Dr. UFSC\Suplente)

Agradeço, muito sinceramente, aos professores Teodósio Kroin e Sérgio Eduardo Michelin meus mestres e amigos. Agradeço também ao CNPq pelo apoio financeiro.

Resumo

Neste trabalho, aplicamos o método da onda distorcida (MOD) no estudo de colisões inelásticas elétron- CO₂ na faixa de energias de colisão de 300 a 800 eV. Foram calculadas, pela primeira vez utilizando-se o MOD, secções de choque diferenciais e integrais para as excitações de camadas internas $(1s^{-1})(2p\pi_u)^{1,3}\Pi_u$ da molécula de CO₂. O potencial de interação utilizado nos cálculos foi gerado na aproximação estático-troca, a núcleos fixos. Os resultados apresentam boa concordância com os dados experimentais existentes na literatura.

Abstract

In this work, we applied the distorted wave method (DWM) in the inelastic electron- CO₂ collision study in the 300 to 800 eV energy range. It was calculated, at the first time using DWM, differential and integral cross-sections to the core excitation $(1s^{-1})(2p\pi_u)^{1,3}\Pi_u$ from the CO₂ molecule. The interaction potential used in the calculation was produced by the static-exchange approximation. Calculated cross-sections are compared with the available experimental data which appears in the literature.

Índice

Introdução

Capítulo 1 Teoria Geral de Espalhamento

1.1 - Fenomenologia do Espalhamento.....	5
1.2 - Secção de Choque.....	7
1.3 - Equações de Espalhamento.....	8
1.4 - Cálculo da Amplitude de Espalhamento.....	10
1.5 - Aproximação de Born.....	13
1.6 - Método das Ondas Parciais.....	14
1.7 - Determinação da Diferença de Fase.....	16

Capítulo 2 Descrição do Alvo

2.1 – Separação de Born-Oppenheimer para Moléculas.....	18
2.2 – O Método LCAO-MO-SCF.....	21
2.3 – A Molécula de CO ₂	23

Capítulo 3 Aproximação Estático Troca

3.1 – O potencial Estático-Troca.....	27
---------------------------------------	----

Capítulo 4 Métodos Utilizados

4.1 – Método da Onda Distorcida (MOD).....	32
4.2 – Método Variacional Iterativo de Schwinger (MVIS).....	35
4.3 – Obtenção da Secção de Choque.....	37
4.4 – Método da Onda Distorcida Completado com Born.....	39

Capítulo 5

Resultados e Conclusões

5.1 – Montagem do Pacote Computacional.....	42
5.2 – Força Generalizada de Oscilador.....	44
5.3 – Resultados de Secções de Choque.....	46
5.4 – Razão Entre as Secções de Choque Integrais Para os Estados $^{1,3}\Pi_u$	52
5.5 – Conclusões e Perspectivas.....	58

Bibliografia

Introdução

O método da onda distorcida (MOD), desde o princípio da década de oitenta, tem sido utilizado no cálculo de secções de choque, tanto elásticas como inelásticas, de moléculas, por impacto eletrônico. Em particular, para o caso de colisões inelásticas, tem sido aplicado no estudo de excitações de camada de valência de moléculas lineares e não lineares com bastante sucesso. Entretanto, não existe na literatura, nenhuma menção do seu uso no estudo de excitações de camadas internas. Assim, o objetivo principal deste trabalho, é aplicar MOD no cálculo de secções de choque de excitação de camada interna, visto que este tipo de problema tem sido alvo de interesse de diversos pesquisadores nos últimos anos. Citamos aqui, Roberty et al. 1991 [1] que estudaram, a nível experimental e teórico, a força generalizada de oscilador (GOS) para a transição $(1s^{-1})(2p\pi_u)^1\Pi_u$ da molécula de CO_2 . Francis et al. 1994 [2], a nível teórico e experimental, estudaram a dependência do vetor transferência de momento e estruturas vibracionais da transição $C(1s)^{-1}, \pi^*$ da molécula de CO. Harrison e King 1996 [3], observaram as estruturas de ressonância para a excitação de camada interna $(1s^{-1})(2p\pi)^{1,3}\Pi$ da molécula de CO.

Particularmente, interessa-nos o trabalho de Almeida et al. 1995 [4] que estudaram a evolução da razão das secções de choque para a formação dos estados $(1s^{-1})(2p\pi_u)^{1,3}\Pi_u$ na faixa de energia de incidência de 320 a 950 eV através de seu decaimento autoionizante. O método utilizado para obtenção desta razão consiste em bombardear o alvo com um feixe de elétrons monoenergéticos e colimados, de maneira a popular os estados excitados $^{1,3}\Pi_u$. Como estes estados são autoionizantes, uma

vez formados, podem decair para um estado qualquer do ion CO_2^+ através da emissão de um elétron. O elétron emitido é coletado, obtendo-se um espectro característico do decaimento. Este espectro apresenta dois picos, um corresponde ao decaimento do estado $^3\Pi_u$ (tripleto) para um dado estado iônico, e outro correspondem ao decaimento do estado $^1\Pi_u$ (singleto) para o mesmo estado iônico. Os picos não se apresentam como linhas bem definidas, mas sim, como uma distribuição em torno de um valor máximo, já que são uma soma, não resolvida, de transições vibracionais. A intensidade de cada transição é dada pelas áreas respectivas. Dividindo as áreas dos dois picos, obtemos a razão entre a taxa de formação do estado iônico final via desexcitação de um estado autoionizante tripleto ou singleto. A probabilidade de autoionização a partir de cada um dos estados excitados é suposto ser independente da energia de impacto do elétron com a molécula. Assim, mediante o conhecimento das populações dos estados excitados, que são proporcionais às secções de choque de formação destes, podemos reproduzir os dados experimentais, a menos de um fator constante. Neste trabalho, aplicaremos o MOD para obtermos das secções de choque da excitação $(1s^{-1})(2p\pi_u)^{1,3}\Pi_u$ da molécula de CO_2 no intuito de reproduzir teoricamente os dados de Almeida et al. 1995 [4] e assim testarmos a validade do método para este tipo de problema.

No primeiro capítulo apresentaremos, de maneira geral, o problema a ser resolvido, que é o do espalhamento de uma partícula no formalismo da mecânica quântica. Para tal, descrevemos os fenômenos envolvidos no espalhamento, e derivamos as equações gerais de espalhamento.

Posto o problema, e conhecendo as grandezas físicas necessárias, iniciaremos, nos capítulos seguintes, as particularizações no sentido de tornar possível a solução do

problema proposto. Para tanto, utilizamos um determinado conjunto de aproximações, em cada etapa do desenvolvimento, sendo que cada um destes conjuntos constitui um método, de validade já comprovada.

No segundo capítulo, o objeto de interesse é a descrição do alvo, que no presente caso é uma molécula. Este é o primeiro passo na solução do problema de espalhamento, e se resume ao conhecimento das funções de onda do estado fundamental e do estado excitado da molécula. Para tanto, fazemos um resumo do método de Hartree-Fock utilizado no cálculo da energia e da função de onda do estado fundamental da molécula, e do método IVO (Improved Virtual Orbitals) utilizado no cálculo da energia do estado excitado e da sua correspondente função de onda. Apresentamos os resultados obtidos para o CO_2 , comparamos estes com os reportados na literatura e damos alguns detalhes computacionais.

No terceiro capítulo, desejamos reduzir o problema do espalhamento de um elétron por uma molécula, ao problema do espalhamento de um elétron por um potencial. Para tal, derivamos as integrais a serem resolvidas, para o conhecimento do potencial de interação elétron-molécula, na aproximação estático-troca. A teoria desenvolvida introduz um problema matemático fundamental na teoria de espalhamento. Isto porque, para o conhecimento dos potenciais de interação elétron-molécula, necessitamos conhecer tanto as funções de onda da molécula (que são conhecidas), quanto as do elétron incidente, as quais não podem ser determinadas sem o conhecimento prévio do potencial ao qual o elétron está sujeito, gerando assim um problema autoconsistente.

No capítulo quatro, apresentamos o método utilizado para contornar este problema exposto no capítulo três. Em particular, o método variacional iterativo de

Schwinger (SVIM), é utilizado no cálculo das funções de onda do elétron incidente e o MOD esta relacionado ao cálculo das secções de choque.

Finalmente, no capítulo cinco, fazemos uma explanação a respeito dos detalhes computacionais, apresentamos e discutimos os resultados.

Capítulo 1

Teoria Geral de Espalhamento

1.1 - Fenomenologia do Espalhamento

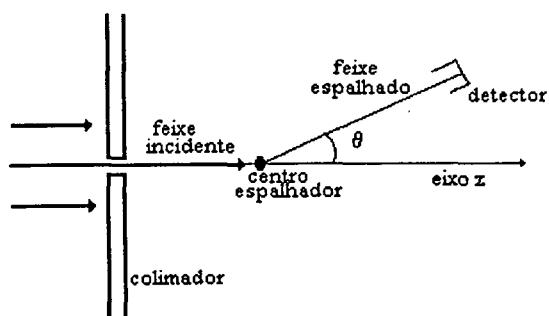


Fig. 1.1
Experimento de Colisão

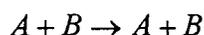
O formalismo deste capítulo toma por base aquele apresentado em Quantum Collision Theory por C. J. Joachain (1975) [5].

A fig.1.1 representa um experimento típico de espalhamento, onde um feixe de partículas, homogêneo, colimado e monoenergético incide sobre um alvo, interage com este e é espalhado, sendo por fim coletado num detector situado num ângulo θ , medido com respeito à direção de incidência Z do feixe. O alvo, que pode estar no

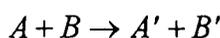
estado sólido ou gasoso, deve ter dimensões pequenas, de modo que a probabilidade de espalhamento múltiplo do projétil seja desprezível. As partículas que o compõem devem estar a uma distância muito maior que o comprimento de onda de *de Broglie* das partículas do feixe, para que não hajam efeitos de coerência. Admitimos ainda que a intensidade do feixe é suficientemente alta para que as medidas do número de partículas espalhadas em cada direção possam ser associadas as probabilidades de transição calculadas com o formalismo da Mecânica Quântica.

Feitas tais observações, podemos resumir os fenômenos possíveis num processo de colisão, isto é, aqueles que são permitidos pelas leis de conservação.

1 - Espalhamento elástico: as partículas são espalhadas de modo que não há alteração nos seus estados quânticos internos. Podemos representar esquematicamente tal processo por:

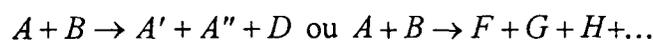


2 - Espalhamento inelástico: as duas partículas mudam seus estados quânticos internos



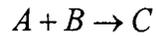
onde A' e B' representam estados excitados de A e B .

3 - Reação: o sistema inicial ($A + B$) é rearranjado num novo sistema composto por diferentes partículas. Por exemplo:



Tais casos ocorrem nos processos de dissociação de moléculas, ionização, etc.

4 - Captura: Neste tipo de processo o sistema inicial projétil-alvo fica temporariamente ou permanentemente reduzido a uma única partícula.



Isso ocorre na recombinação de íons positivos, na formação de íons negativos e em casos de ressonância de forma.

1.2 - Secção de Choque

Define-se secção de choque de um dado evento como a razão entre o número de eventos observados por unidade de tempo por centro espalhador e o fluxo de partículas incidentes sobre o alvo.

Para esclarecermos a definição acima, consideremos um experimento onde N_A partículas por unidade de tempo incidem sobre um alvo cuja área da secção reta é S . O fluxo incidente sobre o alvo será:

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

Se N_{tot} é o número total de partículas que interagem com o alvo na unidade de tempo, e n_B é o número de centros espalhadores na superfície S , devemos esperar que

$$N_{tot} \propto \phi_{inc} n_B \quad 1.2$$

Uma vez que não distinguimos o tipo de interação nem a região do espaço onde observamos as partículas que interagem, a constante de proporcionalidade na relação acima é definida como a secção de choque absoluta, assim,

$$\sigma_{tot} = \frac{N_{tot}}{\phi_{inc} n_B} \quad 1.3$$

Quando desejamos estudar secções de choque diferenciais, estamos interessados na direção do espalhamento das partículas, sendo necessário para isto, definirmos um sistema de coordenadas. No caso experimental, o espalhamento é formulado num referencial fixo, onde a origem do sistema de coordenadas é coincidente com o centro de massa do sistema projétil-alvo no instante da colisão. Usualmente define-se o eixo Z como a direção do feixe incidente. Este é o chamado sistema de laboratório. Em estudos teóricos, o sistema de referência é fixo na molécula, sendo usualmente o eixo Z coincidente com o eixo principal de simetria da molécula, e a origem do sistema é o seu centro de massa.

1.3 - Equações de Espalhamento

Como discutiremos no capítulo três, o problema do espalhamento de um elétron por uma molécula pode ser reduzido ao problema de espalhamento de um elétron por um potencial do tipo $V(\vec{r})$, onde r é a coordenada espacial medida com respeito ao centro de massa da molécula. Sendo $F_k(\vec{r})$ a função de onda do elétron incidente, a equação de Schrödinger independente do tempo, em unidades atômicas ($e = m_e = 1$, $\hbar = 2\pi$), que descreve o espalhamento deste elétron será:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_r^2 + V(\vec{r})\right)F_k(\vec{r}) = EF_k(\vec{r}) = \frac{k^2}{2}F_k(\vec{r}) \quad 1.4$$

Admitindo-se que $V(\vec{r})$ é um potencial de alcance finito, definido por r_0 , isto é,

$$V(\vec{r}) \approx \text{zero} \quad \text{se } |\vec{r}| > r_0 \quad 1.5$$

esperamos que a função $F_k(\vec{r})$ tenha um comportamento assintótico do tipo

$$F_k(\vec{r})_{r \rightarrow \infty} \approx A_0 \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) + \frac{f_{k_f}(\theta) \exp(i\vec{k}_f \cdot \vec{r})}{r} \quad 1.6$$

onde \vec{k}_f é o vetor de onda na direção do detector e $f_{k_f}(\theta)$ é a amplitude de espalhamento, a qual é simétrica com respeito ao ângulo azimutal ϕ desde que no hamiltoniano de interação elétron-molécula não apareçam termos com dependência de spin (por exemplo, acoplamentos $\vec{L} \cdot \vec{S}$). Isto, em última análise, implicará na simetria da secção de choque com respeito a este mesmo ângulo.

Segundo a definição de secção de choque dada na seção anterior, interessa-nos conhecer o fluxo incidente e o fluxo espalhado do feixe. Para isso, definiremos a densidade de corrente

$$\vec{J} = \frac{1}{2im} (F_k^*(\vec{r}) \nabla F_k(\vec{r}) - F_k(\vec{r}) \nabla F_k^*(\vec{r})) \quad 1.7$$

sendo o fluxo correspondente dado pelo módulo de \vec{J} . Substituindo-se na equação 1.7 a função de onda da partícula livre, obtemos o seguinte fluxo incidente:

$$\phi_{inc} = |\vec{J}_{inc}| = \frac{k}{m} \quad 1.8$$

Da mesma forma, o fluxo espalhado é calculado utilizando-se a função de onda dada pela equação 1.6, resultando:

$$\phi_{esp} = |\vec{J}_{esp}|_{r > r_0} \approx \frac{k_f}{mr^2} |f_{k_f}|^2 \quad 1.9$$

e o fluxo que atravessa o ângulo sólido $d\Omega$ definido pelo detector a uma distância r do centro espalhador, será:

$$\phi(\theta) = \frac{k_f}{m} |f_{k_f}(\theta)|^2 d\Omega \quad 1.10$$

Podemos agora escrever a secção de choque diferencial (SCD) como função do momento inicial e final do projétil e da amplitude de espalhamento, como:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\phi(\theta)}{\phi_{inc} d\Omega} = \frac{k_f}{k} |f_{k_f}(\theta)|^2 \quad 1.11$$

Deste modo, a equação 1.11 indica que o objetivo teórico essencial é estabelecer um modelo para processos de colisão que nos permita calcular $f_{k_f}(\theta)$.

1.4 - Cálculo da Amplitude de Espalhamento

Como preparativo para encontrarmos uma solução global para o problema de espalhamento elétron-molécula discutiremos, nesta seção, o método utilizado para resolver a equação

$$\{\nabla^2 + k^2\} F_k(\vec{r}) = U(\vec{r}) F_k(\vec{r}) \quad 1.12$$

que é uma forma mais conveniente da equação 1.4, onde fizemos a substituição

$$U(\vec{r}) = 2V(\vec{r}). \quad 1.13$$

Quando zeramos o potencial $U(\vec{r})$ a equação 1.12 reduz-se para

$$\{\nabla^2 + k^2\} \phi_k(\vec{r}) = H_0 \phi_k(\vec{r}) = 0 \quad 1.14$$

onde:

$$\phi_k(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad 1.15$$

é a função de onda da partícula livre.

A solução geral para a equação de espalhamento 1.12 é dada por (Sakurai 1994 [6]):

$$|F_k\rangle = |\phi_k\rangle + \frac{1}{E - H_0 \pm i\varepsilon} U(\vec{r}) |F_k\rangle \quad 1.16$$

onde o termo $i\varepsilon$ é introduzido devido o caráter singular do operador $(E - H_0)^{-1}$. O retorno para 1.12 dá-se fazendo $\varepsilon = 0$ e aplicando $(E - H_0)$ a ambos os lados. Esta é a equação de Lippmann-Schwinger na sua forma diferencial, que é uma equação de “kets” independente de uma representação particular. Particularmente, no espaço de posições, temos:

$$F_k(\vec{r}) = \phi_k(\vec{r}) + \int d^3\vec{r}' G_0^+(\vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') F_k(\vec{r}') \quad 1.17$$

onde $G_0^+(\vec{r}, \vec{r}')$ é a função de Green correspondente ao operador $(\nabla^2 + k^2)$. A solução para a equação acima consistente com as condições de contorno dadas na equação 1.6 é:

$$G_0^+(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{\exp(ik|\vec{r} - \vec{r}'|)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad 1.18$$

tendo esta um comportamento de uma onda esférica centrífuga no limite $\vec{r} \gg \vec{r}'$. Na condição assintótica, reescrevemos a equação 1.6 como:

$$F_k(\vec{r})_{r \rightarrow \infty} \approx \phi_k(\vec{r}) + \frac{\exp(ikr)}{r} \left\{ \frac{1}{4\pi} \int \exp(-ik\hat{r} \cdot \vec{r}') U(\vec{r}') F_k(\vec{r}') d\vec{r}' \right\} \quad 1.19$$

onde $k\hat{r}$ é o vetor de onda na direção do detector.

Comparando as equações 1.6 e 1.19 percebemos que a amplitude de espalhamento pode ser escrita como uma equação integral na forma:

$$f_{k_f}(\theta) = -\frac{(2\pi)^{\frac{3}{2}}}{4\pi} \int \exp(-ik\hat{r} \cdot \vec{r}') U(\vec{r}') F_k(\vec{r}') d\vec{r}' = -2\pi^2 \langle \phi_{k_f} | U | F_k \rangle \quad 1.20$$

Para finalizar, definimos o elemento T_{fi} da matriz de transição T , como:

$$T_{fi} = \frac{1}{2} \langle \phi_{k_f} | U | F_k \rangle \quad 1.21$$

de maneira que em termos da matriz T a SCD é dada por:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{k_F}{k} (2\pi)^4 |T_{fi}|^2 \quad 1.22$$

1.5 - Aproximação de Born

A equação 1.19 não pode ser resolvida diretamente visto que, nela, aparece a função indeterminada $F_k(\vec{r}')$. Porém, em certos casos, o processo de colisão perturba muito pouco a função de onda de entrada da partícula incidente, (especialmente

quando tratamos de energias relativamente altas), o que permite propor uma aproximação onde a função de onda espalhada seja igual a função de onda de entrada, isto é

$$F_k^0(\vec{r}) = \phi_k(\vec{r}) \quad 1.23$$

Esta é a chamada *Primeira Aproximação de Born* e denotaremos por f_B^1 a amplitude de espalhamento correspondente a tal aproximação. Fazendo-se a substituição na equação 1.20, e definindo $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_f$ obtemos

$$f_B^1 = -\frac{1}{4\pi} \int \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) U(\vec{r}) d\vec{r} = -2\pi \langle \phi_{k_f} | U | \phi_k \rangle. \quad 1.24$$

As ordens superiores da aproximação de Born formam um conjunto de equações na forma

$$\begin{aligned} F_k^1(\vec{r}) &= \phi_k(\vec{r}) + \int G_0^+ U \phi_k d\vec{r} \\ &\vdots \\ F_k^n(\vec{r}) &= \phi_k(\vec{r}) + \int G_0^+ U F_k^{n-1} d\vec{r} \\ &\vdots \end{aligned} \quad 1.25$$

que constituem a Série de Born.

1.6 - Método das Ondas Parciais

Continuando a discussão com respeito ao cálculo da amplitude de espalhamento, vamos retornar à equação 1.12:

$$\{\nabla^2 + k^2\}F_k(\vec{r}) = U(\vec{r})F_k(\vec{r})$$

Uma forma conveniente para encontrarmos a solução da equação acima consiste em expandir $F_p(\vec{r})$ num produto de funções radiais e angulares, na forma

$$F_k(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l (r)^{-1} C_{l,m}(k) R_l(k,r) Y_{l,m}(\hat{r}) \quad 1.26$$

Aplicando-se a função acima na equação 1.12, e considerando-se que o potencial $U(\vec{r})$ é esféricamente simétrico, obtemos a seguinte expressão para a parte radial

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + k^2 - U(r) \right\} R_l(k,r) = 0 \quad 1.27$$

Admitindo-se que o potencial $U(r)$ converge, segundo a relação 1.5, a solução da função radial $R_l(k,r)$ pode ser escrita na forma

$$R_l(k,r) = kr \{a_l j_l(kr) + b_l n_l(kr)\} \quad 1.28$$

onde j_l e n_l são as funções esféricas de Bessel e Neumann, respectivamente. Tomando-se o limite ($r \rightarrow \infty$) destas duas funções, obtemos o seguinte comportamento assintótico:

$$R_l(k,r) \approx g_l \sin\left(kr - \frac{1}{2}l\pi + \delta_l(k)\right) \quad 1.29$$

onde

$$\text{tg} \delta_l(k) = -\frac{b_l}{a_l} \quad 1.30$$

Consideremos agora o caso onde $U(\vec{r}) \equiv 0$. Neste caso, o comportamento assintótico da função radial é dado por:

$$\bar{R}_l(k, r) \approx \text{sen}\left(kr - \frac{1}{2}l\pi\right) \quad 1.31$$

Se compararmos as duas soluções distintas apresentadas acima, podemos concluir que o efeito do potencial é provocar uma mudança de fase na solução assintótica da equação 1.27, conforme mostra a equação 1.29. Consequentemente, nosso problema para a obtenção da amplitude de espalhamento está ligado à diferença de fase $\delta_l(k)$. Em termos desta diferença, podemos escrever $f_{k_f}(\theta)$, como

$$f_{k_f}(\theta) = -2\pi^2 \langle \phi_{k_f} | U | F_k \rangle = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) [2i\delta_l(k) - 1] P_l(\cos \theta) \quad 1.32$$

e a secção de choque total é dada por:

$$\sigma_{tot}(k) = 2\pi \int \left| f_{k_f}(\theta) \right|^2 \text{sen}(\theta) d\theta \quad 1.33$$

Efetuada a integração em θ , obtemos:

$$\sigma_{tot}(k) = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \text{sen}^2(\delta_l(k)) = \sum_{l=0}^{\infty} \sigma_l(k) \quad 1.34$$

Um aspecto da equação acima a ser ressaltado é que a máxima contribuição das secções de choque parciais, σ_l , para a secção de choque total, ocorre quando $\delta_l(k) = (n + \frac{1}{2}\pi)$ onde $n = 0, 1, 2, \dots$. Dessa maneira, podemos prever a existência de ressonâncias analisando o comportamento das diferenças de fase.

1.7 - Determinação da diferença de fase.

Sendo o potencial $U(r)$ de alcance finito, podemos dividir o domínio da variável r em duas regiões distintas, uma interior ($r < r_0$) e uma exterior ($r > r_0$). As condições de contorno para R_l em $r = r_0$ são tais que R_l e $\frac{dR_l}{dr}$ sejam contínuas na superfície de contorno. Isso é equivalente a exigir que a derivadas logarítmicas $\left[R_l^{-1} \left(\frac{dR_l}{dr} \right) \right]$ sejam contínuas.

Escrevendo a solução exterior em acordo com a equação 1.28, e usando as condições de contorno, especificadas acima, encontramos:

$$\operatorname{tg} \delta_l(k) = \frac{kj'_l(kr_0) - \gamma_l(k)j_l(kr_0)}{kn'_l(kr_0) - \gamma_l(k)n_l(kr_0)} \quad 1.36$$

onde:

γ_l é o valor da derivada logarítmica da solução interior,

$$j'_l(kr_0) = \left[\frac{dj_l(x)}{dx} \right]_{x=kr_0} \quad \text{e} \quad n'_l(kr_0) = \left[\frac{dn_l(x)}{dx} \right]_{x=kr_0}$$

CAPÍTULO 2

DESCRIÇÃO DO ALVO

O passo inicial no sentido de uma descrição quantitativa dos parâmetros de colisão consiste na descrição do alvo. No presente caso, onde o objeto de estudo é a colisão elétron-molécula, entenda-se por descrição do alvo a obtenção da função de onda molecular, já que esta carrega consigo toda informação física da molécula. Neste capítulo apresentaremos de maneira resumida as aproximações e o método utilizado no cálculo da função de onda molecular.

1.1 - Separação de Born-Oppenheimer para Moléculas

Consideremos uma molécula constituída de K núcleos, (a, b, c, \dots, k) situados nas posições $R_a, R_b, R_c, \dots, R_K$, e N elétrons situados nas posições $r_1, r_2, r_3, \dots, r_N$ com respeito a um sistema "O", qualquer. O hamiltoniano total em unidades atômicas ($e = m_e = 1$ e $\hbar = 2\pi$) numa aproximação não relativística para este sistema é:

$$H = T_N + T_e + V \quad 2.1$$

onde:

$$T_N = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^K \frac{\nabla_{R_k}^2}{M_k} \quad 2.2$$

é a energia cinética dos núcleos;

$$T_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_{\vec{r}_i}^2 \quad 2.3$$

é a energia cinética dos elétrons e

$$V(\vec{R}_a, \vec{R}_b, \dots, \vec{R}_K, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = -\sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^K \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} + \sum_{i,j=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{k,l=1}^K \frac{Z_k Z_l}{|\vec{R}_k - \vec{R}_l|} \quad 2.4$$

é o potencial de interação, onde o primeiro termo representa a interação dos elétrons com o núcleo, o segundo a interação elétron-elétron e o terceiro a interação núcleo-núcleo.

A equação de Schrödinger independente do tempo para este sistema, (desprezando interações de spin) é dada por:

$$[T_e + T_N + V]\Psi(\vec{R}_k, \vec{r}_i) = E_N \Psi(\vec{R}_k, \vec{r}_i), \quad 2.5$$

onde $\Psi(\vec{R}_k, \vec{r}_i)$ representa a função de onda total da molécula e E_N a sua energia.

Numa aproximação onde os núcleos mantenham-se fixos ($T_N = 0$ e $|\vec{R}_k - \vec{R}_l| = cte$) temos:

$$[T_e + V]\Phi_q(\vec{R}_k, \vec{r}_i) = E_q(R_{l,k})\Phi_q(\vec{R}_k, \vec{r}_i) \quad 2.6$$

que é a equação de onda eletrônica. A auto energia eletrônica $E_q(R_{l,k})$ e a auto função $\Phi_q(\vec{R}_k, \vec{r}_i)$ para cada estado eletrônico q dependem das separações internucleares $|\vec{R}_k - \vec{R}_l| = R_{l,k}$ que serão mantidas fixas durante os cálculos. A validade desta aproximação dependerá do tipo de interação que desejarmos estudar. Fenomenologicamente, sempre que o tempo de interação da partícula incidente com a molécula for muito menor que o tempo de rotação ou vibração desta, a aproximação

acima é razoável, ou ainda, sempre que a energia de transição vibracional for desprezível em comparação com a energia de incidência da partícula incidente (Lane 1980 [7]).

As funções de onda Φ_q formam um conjunto completo para cada valor de $R_{l,k}$ de modo que para dois estados eletrônicos distintos q e p , é válida a seguinte relação:

$$\int dr_1 dr_2 \dots dr_n \Phi_q^*(R_l, r_i) \Phi_p(R_l, r_i) = \delta_{q,p}. \quad 2.7$$

De acordo com as aproximações anteriores, a função de onda total da molécula pode ser expandida como:

$$\Psi(\vec{R}_k, \vec{r}_i) = \sum_q \Theta_q(\vec{R}_k) \Phi_q(\vec{R}_k, \vec{r}_i) \quad 2.8$$

Os coeficientes da expansão $\Theta_q(\vec{R}_k)$ são as funções de onda que representam o movimento dos núcleos quando os elétrons estão no estado q . É possível mostrar que sempre que $|\vec{\nabla}_{R_k} \Theta_q| \gg |\vec{\nabla}_{R_k} \Phi_q|$ as funções de onda nucleares satisfazem a seguinte equação (Bransden and Joachain 1983 [8])

$$\left[-\sum_{k=1}^K \frac{\nabla_{R_k}^2}{M_k} + E_q(\vec{R}_k) \right] \Theta_q(\vec{R}_k) = E \Theta_q(\vec{R}_k). \quad 2.9$$

2.2 - O Método LCAO-MO-SCF

As soluções Φ_q da equação 2.6 não podem ser obtidas diretamente visto que o termo de interação elétron-elétron

$$\sum_{i,j=1}^N \frac{1}{|r_i - r_j|}$$

no potencial molecular acopla as coordenadas dos N elétrons da molécula. Quando tratamos de moléculas no estado fundamental com camada fechada, uma maneira de contornarmos este problema é utilizar o método LCAO-MO-SCF (*Linear Combination of Atomic Orbitals-Molecular Orbitals-Self Consistent Field*). O método consiste em supor que cada elétron sofre a ação média dos $N-1$ elétrons restantes, de modo que o mesmo possa ser tratado como uma partícula independente, descrita por uma função de onda individual, chamada orbital molecular (MO). A seqüência do método consiste em construir cada MO como uma combinação linear de orbitais atômicos, na forma

$$\phi_i = \sum_p \alpha_{ip} \chi_p \quad 2.10$$

onde i é o número de orbitais moleculares, p é o número de orbitais atômicos (AO's) e os α 's são os coeficientes indeterminados que permitem a normalização dos MO's.

Admitindo tal aproximação, e em concordância com o princípio de exclusão de Pauli, a função de onda eletrônica total é dada pelo determinante de Slater

$$\Phi_q(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_\alpha(q_1) & \phi_\beta(q_1) & \cdots & \phi_\nu(q_1) \\ \phi_\alpha(q_2) & \phi_\beta(q_2) & \cdots & \phi_\nu(q_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_\alpha(q_n) & \phi_\beta(q_n) & \cdots & \phi_\nu(q_n) \end{vmatrix} \quad 2.11$$

onde os símbolos $\alpha, \beta, \dots, \nu$ representam o conjunto dos números quânticos relativos a cada orbital molecular.

Reescrevendo a equação 2.11 numa forma mais compacta, temos:

$$\Phi_q = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p (-1)^p P \Phi_H \quad 2.12$$

onde:

$$\Phi_H = \phi_\alpha(q_1) \phi_\beta(q_2) \dots \phi_\nu(q_n) \quad 2.13$$

é o produto direto dos orbitais moleculares e o operador P permuta em pares os MO's, sendo a paridade da p -ésima permutação dada por $(-1)^p$.

A otimização dos orbitais moleculares é obtida através de um método variacional que determinará os melhores orbitais moleculares individuais para cada molécula, através de cálculos auto consistentes. Este procedimento é amplamente discutido na literatura (Levine [9]), de modo que não nos estenderemos mais nesta questão.

2.3 - A Molécula de CO_2

O dióxido de carbono (CO_2) é uma molécula linear e simétrica, pertencente ao grupo de simetria $D_{\infty h}$. Para este grupo estão definidas as seguintes operações de

simetria: reflexão nos planos XZ , YZ e XY . A distância experimental de equilíbrio $C-O$ é de 2.19440ua, e no estado eletrônico fundamental os 22 elétrons estão distribuídos em nove orbitais cuja configuração é: $1\sigma_g 1\sigma_u 2\sigma_g 3\sigma_g 2\sigma_u 4\sigma_g 3\sigma_u 1\pi_g 1\pi_u$.

Para o cálculo da função de onda do estado fundamental, utilizamos na equação 2.10 funções do tipo gaussiano-cartesianas

$$\chi_{lmn} = N_{lmn} (x - x_a)^l (y - y_a)^m (z - z_a)^n \exp\{-\alpha|\vec{r} - \vec{r}_a|^2\} \quad 2.14$$

onde :

N_{lmn} é o coeficiente de normalização;

l, m, n especificam o tipo da função (função tipo s ($l=m=n=0$), tipo p (um dos índices igual a 1, etc.)

Os coeficientes α são dados por um conjunto de bases do tipo 11s6p contraídas para 5s3p (Dunning 1971 [10]) (ver tabela 2.1) e aumentado de três funções do tipo 3s ($\alpha = 0.0853, \alpha = 0.0287, \alpha = 0.00473$), três do tipo p ($\alpha = 0.0551, \alpha = 0.0183, \alpha = 0.003111$) e duas do tipo d ($\alpha = 1.471$ e $\alpha = 0.671$). Estas funções são centradas no átomo de oxigênio. Centradas no átomo de carbona adicionamos três funções do tipo s ($\alpha = 0.0453, \alpha = 0.0157, \alpha = 0.00537$), duas do tipo p ($\alpha = 0.0323, \alpha = 0.00734$) e duas do tipo d ($\alpha = 1.373$ e $\alpha = 0.523$).

O conjunto de bases descrito acima forneceu uma energia SCF 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 McKoy 1982 [11], -187.674 u.a. e -187.674 u.a. e -4.013 u.a. respectivamente e o de Robert et al.[1] -187,687.

Átomo	s		p	
	Exp.	Coef.	Exp.	Coef.

O	1850,0	0,000757	49,830	0,016358
	2660,0	0,006066	11,490	0,106453
	587,70	0,032782	3,6090	0,349302
	160,90	0,132609	1,3210	0,657183
	51,160	0,396839		
	17,900	0,542572		
	17,900	0,262499		
	6,6390	0,769828		
	2,0770	1,000000	0,4821	1,000000
	0,7736	1,000000	0,1651	1,000000
	0,2558	1,000000		
	C	9471,0	0,000776	25,370
1398,0		0,006218	5,7760	0,102098
307,00		0,033575	1,7870	0,340228
84,540		0,134278	0,6577	0,668269
26,910		0,393668		
9,4090		0,544169		
9,4090		0,248075		
3,5000		0,782844		
1,0680		1,000000	0,2480	1,000000
0,4002		1,000000	0,0910	1,000000
0,1351		1,000000		

Tabela 2.1 - Bases originais de Dunning 1971 [6] usadas no cálculo do estado fundamental do CO₂

Para o cálculo da função de onda dos estados excitados $^1\Pi_u$ e $^3\Pi_u$ utilizamos o método dos orbitais virtuais otimizados (IVO). Basicamente, este método consiste no cálculo dos estados virtuais da molécula ionizada a partir de um orbital ocupado ϕ_n , isto é, o orbital excitado é auto função do potencial V_{N-1} (Goddard e Hunt 1974 [12]). O passo posterior do método é combinação do orbital virtual ϕ_v com os orbitais do estado fundamental excluídos de um ϕ_n . A energia de excitação será:

$$H_{n \rightarrow v} = \varepsilon_v - \varepsilon_n \quad 2.15$$

onde ε_n e ε_v são as energias de ionização de um elétron do orbital ϕ_n e ϕ_v , respectivamente. As energias encontradas para a transição $2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$ foram de 298,57 eV para o estado singleto e 296,36 eV para o estado tripleto. Por este mesmo método Roberty et al. 1991 [1] encontraram 301,7 eV e os resultados experimentais de

Wight and Brion 1974 [13] e Tronc et al.1979 [14] relatam 290,7 eV, todos para o estado singleto. A diferença de energia singleto-triplete 2,21 eV deste trabalho é aproximadamente 45% maior que os resultados experimentais (1,51 eV) citados por Almeida et al 1994 [4] e referências lá citadas.

CAPÍTULO 3

Aproximação Estático-Troca

No capítulo anterior discutimos, de maneira sucinta, o método utilizado para calcularmos a função de onda eletrônica de uma molécula, na aproximação de núcleos fixos. Nosso interesse no presente capítulo será a redução do problema da interação elétron-molécula a um problema de interação entre um elétron e um potencial. Para tal, utilizamos a aproximação estático-troca, que será discutida nas seções seguintes.

2.1 - O Potencial Estático

Podemos escrever o hamiltoniano total de um sistema composto de uma molécula de N elétrons mais um elétron incidente, como a soma do hamiltoniano da molécula isolada com os termos cinético e de interação do elétron incidente com os elétrons da molécula. Assim,

$$H_{N+1} = H_N - \frac{1}{2} \nabla_{N+1}^2 + H_{\text{int}} \quad 3.1$$

e a equação de Shrödinger para o sistema é dada por:

$$(H_N - \frac{1}{2} \nabla_{N+1}^2 + H_{\text{int}}) |\Psi_p\rangle = E_T |\Psi_p\rangle \quad 3.2$$

Como discutiremos posteriormente, a função de onda total do sistema Ψ_p , pode ser expandida como um produto antisimetrizado da função de onda eletrônica da molécula, com as funções do contínuo.

A parte do hamiltoniana da interação da molécula com o elétron incidente pode ser escrita como:

$$H_{\text{int}} = -\sum_{k=1}^K \frac{Z_k}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{R}_k|} + \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_i|} \quad 3.3$$

onde o primeiro termo representa a interação de cada núcleo com o elétron incidente e o segundo representa a interação de cada elétron da molécula com o elétron incidente.

Sendo Φ_q a função de onda eletrônica da molécula, o potencial estático é dado por:

$$V(\vec{r}_{N+1}) = \langle \Phi_q(\vec{R}_k, \vec{r}_i) | H_{\text{int}} | \Phi_q(\vec{R}_k, \vec{r}_i) \rangle \quad 3.4$$

Como mostramos no capítulo anterior, a função de onda eletrônica é calculada numa aproximação onde as coordenadas nucleares são mantidas fixas. Logo, podemos separar a integral acima da seguinte forma:

$$V(\vec{r}_{N+1}) = -\sum_{k=1}^K \frac{Z_k}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{R}_k|} + \langle \Phi_q(\vec{R}_k, \vec{r}_i) | \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_{i,N+1}} | \Phi_q(\vec{R}_k, \vec{r}_i) \rangle \quad 3.5$$

Substituindo-se a função de onda escrita na forma 2.12 na equação anterior, e utilizando a ortogonalidade dos MO's, a parte eletrônica de interação fica (Faisal 1970 [15]):

$$\langle \Phi_q | \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_{i,N+1}} | \Phi_q \rangle = \sum_{\alpha=1}^{N_B} N_A \langle \phi_\alpha(N) | \frac{1}{r_{N,N+1}} | \phi_\alpha(N) \rangle \quad 3.6$$

onde N_B e N_A são, respectivamente, o número de camadas na configuração e o número de elétrons em cada camada.

Os orbitais moleculares ϕ_α dados pelo método LCAO-MO-SCF são funções de onda cujos AO's são escritos como funções gaussiano-cartesianas, ou esférico-cartesianas, ou funções de Slater, etc., centrados em torno de cada um dos núcleos da molécula. Para avaliarmos a integral 3.6, expandimos os orbitais moleculares em torno de um centro único, que pode ser o centro de massa da molécula. Esta é a chamada expansão em centro único (Haris e Michels 1965 [16]). Aqui, restringiremo-nos a dizer que os MO's dados inicialmente na forma

$$\phi_\alpha(\vec{r}_n) = \sum_j C_{\alpha j} \chi_j \quad 3.7$$

após a expansão, são escritos como:

$$\phi_\alpha = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{1}{r_N} U_s^\alpha(\vec{r}_N) Y_s^{m_\alpha}(\hat{r}_N) X_{\frac{1}{2}}^{m_s} \quad 3.8$$

onde as funções $U_s^\alpha(\vec{r}_N)$ são as funções radiais expandidas em centro único, os $Y_s^{m_s}(\hat{r}_N)$ são os harmônicos esféricos e os $X_{\frac{1}{2}}^{m_s}$ são as usuais funções de spin meio. Visto que, a parte angular dos MO's foi expandida em harmônicos esféricos, os cálculos do potencial estático ficam simplificados, se expandirmos o operador de interação eletrônica na mesma base. Dessa forma, temos:

$$\frac{1}{r_{N,N+1}} = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{r_{<}^\lambda}{r_{>}^{\lambda+1}} P_\lambda(\cos\theta_{N,N+1}) \quad 3.9$$

onde:

$$P_\lambda(\cos\theta_{N,N+1}) = \frac{4\pi}{2\lambda+1} \sum_{m_\lambda=-\lambda}^{\lambda} Y_\lambda^{*m_\lambda}(\hat{r}_N) Y_\lambda^{m_\lambda}(\hat{r}_{N+1}) \quad 3.10$$

e $r_{<}$ e $r_{>}$ são o menor e o maior entre r_N e r_{N+1} . Combinando as equações 3.8, 3.9 e 3.10, resulta:

$$\begin{aligned} \langle \phi_\alpha(r_N) | \frac{1}{r_{N,N+1}} | \phi_\alpha(r_N) \rangle &= \sum_{s=m_\alpha}^{\infty} \sum_{s'=m_\alpha}^{\infty} \sum_{\lambda=0}^{\infty} \langle U_s^\alpha(r_n) | \frac{r_{<}^\lambda}{r_{>}^{\lambda+1}} | U_{s'}^\alpha(r_n) \rangle \times \\ &\times \left\{ \sum_{m_\lambda=-\lambda}^{\lambda} \langle Y_s^{m_\alpha}(\hat{r}_N) | Y_\lambda^{*m_\lambda}(\hat{r}_N) | Y_{s'}^{m_\alpha}(\hat{r}_N) \rangle \frac{4\pi}{2\lambda+1} Y_\lambda^{m_\lambda}(\hat{r}_{N+1}) \right\} \end{aligned} \quad 3.11$$

A parte nuclear do potencial pode ser expandida de maneira semelhante, e por fim, podemos escrever o potencial estático como uma expansão multipolar na forma

$$V(\vec{r}_{N+1}) = \sum_{\lambda=0}^{\infty} V_\lambda(\vec{r}_{N+1}) P_\lambda(\cos \theta_{N+1}) \quad 3.12$$

onde os coeficientes $V_\lambda(\vec{r}_{N+1})$ correspondem aos termos do potencial explicitados na equação na equação 3.5. É importante notar que a soma em λ , na expansão multipolar, deve ser carregada até o infinito. Em aplicações numéricas, a soma se estende até um número finito, cujo valor é determinado pela convergência dos processos iterativos que introduziremos no capítulo 4.

Podemos expandir a função de onda total relativa a colisão de uma molécula de camada fechada com um elétron incidente, da seguinte forma (Burke e Sinfaiam 1970 [17]):

$$\Psi_p(1,2,\dots,N+1) = \frac{1}{(N+1)^{\frac{1}{2}}} \sum_{i=1}^{N+1} (-)^{N+1-i} P\Phi_g(1,2,\dots,i-1,i+1,\dots,N+1) F_k(i) \quad 3.13$$

onde i representa a coordenada espacial e de spin do i -ésimo elétron e Φ_g é a função de onda molecular expandida em centro único, desenvolvida anteriormente. Observamos que a função de onda total possui os termos de troca do elétron incidente, representado pela função F_k com os demais elétrons, isto é, está em concordância com o princípio de indistinguibilidade.

Do mesmo modo que expandimos os orbitais moleculares, equação 3.8, podemos expandir os orbitais do contínuo, representativos do elétron incidente resultando:

$$F_k(i) = \sum_s \frac{1}{r_i} f_s^p(\vec{r}_i) Y_s^{\lambda_p}(\hat{r}_i) X_{\frac{1}{2}}^{m_p}(i) \quad 3.14$$

Realizando a operação expressa na equação 3.15, que vem a seguir, e utilizando a expressão para Ψ_p , dada pela equação 3.13, obtemos a equação 3.16, na qual a integração é efetuada com respeito a coordenada do elétron incidente \vec{r}_{N+1} . É importante frisar, que consideramos neste caso somente o termo direto do potencial.

$$\langle \Psi_p | (H_N - \frac{1}{2} \nabla_{N+1}^2 + H_{\text{int}}) | \Psi_p \rangle = \langle \Psi_p | E_T | \Psi_p \rangle \quad 3.15$$

$$\langle F_k(\vec{r}_{N+1}) | \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_{N+1}^2 + V(\vec{r}_{N+1}) - (E - E_N) \right\} | F_k(\vec{r}_{N+1}) \rangle \quad 3.16$$

O termo de troca pode ser escrito como:

$$-N \langle \Phi_g(1,2,\dots,N), F_k(N+1) | (H_{N+1} - E_T) | \Phi_g(1,2,\dots,N+1), F_k(N) \rangle \quad 3.17$$

Quando consideramos moléculas de camada fechada, o princípio de Pauli impõe que o elétron incidente não ocupe o mesmo orbital que qualquer um dos N elétrons da molécula. Consequentemente, os orbitais do contínuo devem ser ortogonais a todos os orbitais do estado fundamental, isto é

$$\langle \phi_\alpha | F_k \rangle = 0 \quad \text{para todo } \alpha \quad 3.18$$

Usando este resultado, o único termo da equação 3.17 que contribui para integral de troca é a interação elétron-elétron $\frac{1}{r_{N,N+1}}$. Neste caso, a equação 317

reduz-se para:

$$-N \langle \Phi_g(1,2,\dots,N), F_k(N+1) | \frac{1}{r_{N,N+1}} | \Phi_g(1,2,\dots,N+1), F_k(N) \rangle \quad 3.19$$

Capítulo 4

Métodos Utilizados

Neste capítulo, descrevemos o método variacional iterativo de Schwinger, o qual é utilizado para resolvermos a equação de espalhamento 1.12, que é idêntica à equação 3.17, desde que seja acrescida do termo de troca dado pela equação 3.19. A partir da solução desta equação encontramos os elementos da matriz de transição. Para tanto, utilizamos o método da onda distorcida (MOD) introduzido por Mott and Massey 1965 [18], como um aperfeiçoamento para a primeira aproximação de Born em um problema de dois canais com acoplamento fraco, isto é, considera-se nos cálculos apenas o estado inicial e o estado excitado desejado. O desenvolvimento geral da teoria apresentada neste capítulo pode ser encontrado em: Rescigno et al. 1974 [19], Fliflet e McKoy 1980 [20], Lee and McKoy 1982 [21] e Lee et al. 1990a [22], 1990b [23], 1991 [24].

4.1 - Método da Onda Distorcida

A secção de choque de excitação para espalhamento de elétrons por moléculas calculadas no referencial da molécula, é dada por:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = SM_f \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{8\pi^2} \int d\alpha \sin(\beta) d\gamma \left| f(\hat{k}'_f) \right|^2 \quad 4.1$$

onde:

M_f é o fator de degenerescência da projeção do momento angular do estado final,

$f(\hat{k}'_f)$ é amplitude de espalhamento medida no referencial de laboratório,

k'_i e k'_f são os momentos do elétron incidente e espalhado no referencial do laboratório,

α, β, γ são os ângulos de Euler definidos segundo o eixo principal de simetria da molécula,

S é o termo de spin que vale meio para moléculas de camada fechada.

Conforme vimos no primeiro capítulo deste trabalho, a amplitude de espalhamento, calculada no referencial do corpo, é dada através dos elementos da matriz T por:

$$f(\hat{k}'_f, \hat{k}'_i) = -2\pi^2 T_{fi} \quad 4.2$$

sendo a projeção desta amplitude, no referencial do laboratório, obtida através da matriz de rotação $D_{m_i, m_f}^{j_i, j_f}(\alpha, \beta, \gamma)$, como veremos mais adiante. Em sendo assim, nosso problema resume-se na obtenção na matriz de espalhamento T_{fi} , a qual é obtida através do método de ondas distorcidas descrito a seguir.

Consideremos agora o seguinte conjunto de equações de Schrödinger :

$$(H_0 + U - E)\Psi = 0 \quad 4.3$$

$$(H_0 + U_1 - E)\chi = 0 \quad 4.4$$

$$(H_0 - E)\Phi = 0 \quad 4.5$$

onde:

$H_0 = H_M - \frac{1}{2}\nabla^2$ é o operador hamiltoniano não perturbado para o sistema,

H_M é o operador da molécula isolada,

Ψ corresponde à solução exata para o sistema elétron-molécula,

χ corresponde à solução de onda distorcida,

Φ corresponde à solução do sistema não perturbado.

Considerando o potencial exato U separado na forma

$$U = U_1 + U_2 \quad 4.6$$

e usando as funções de onda soluções das equações 4.3, 4.4 e 4.5, os elementos da matriz T , dados segundo a equação 1.21, podem ser escritos como:

$$T_{fi} = \langle \Phi_f | U_1 | \chi_i^+ \rangle + \langle \chi_f^- | U_2 | \Psi_i^+ \rangle \quad 4.7$$

A princípio, a escolha de U_1 é arbitrária. No presente trabalho, as função de onda distorcida χ tanto para o elétron incidente como para o espalhado, foram calculadas na aproximação estático-troca (ver capítulo três). Esta escolha particular do potencial U_1 , permite escrever a matriz de transição na forma

$$T_{fi} = \langle A(\varphi_1 \chi_{k_f}^-) | U_2 | A(\varphi_0 \chi_{k_i}^+) \rangle \quad 4.8$$

onde:

A representa o operador de antisimetrização,

φ_0 representa a função de onda do estado fundamental da molécula, dada segundo 2.11,

φ_1 representa a função de onda da molécula excitada, calculada na aproximação de orbitais virtuais otimizados (IVO),

$\chi_{k_i}^+$, $\chi_{k_f}^-$ representa a função de onda distorcida, para o elétron incidente e espalhado, respectivamente.

As funções de onda distorcida $\chi_{k_i}^+$, $\chi_{k_f}^-$ são soluções da equação de Lippmann-Schwinger:

$$\chi_k^\pm = \phi_k + G_0^\pm U_1 \chi_k^\pm \quad 4.9$$

onde os índices + e - indicam condições de contorno para ondas divergentes e convergentes, respectivamente. A solução para a equação acima é obtida através do método variacional iterativo de Schwinger, o qual descrevemos a seguir.

4.2 - Método Variacional Iterativo de Schwinger

As soluções obtidas pelo método variacional iterativo de Schwinger contém somente a parte real tanto da função de onda como da matriz de espalhamento. Neste sentido introduzimos a matriz K , a qual diz respeito somente a parte real da matriz de espalhamento, e está relacionada com a matriz T através da expressão:

$$T = \frac{-2iK}{1 - iK} \quad 4.10$$

A solução da equação geral de espalhamento 1.12, bem como da matriz de espalhamento, pode ser escrita na forma da equação de Lippmann-Schwinger, como segue:

$$\psi_k^\pm = \phi_k + G_0^\pm U \psi_k^\pm \quad 4.11$$

$$K = U + UG_0^p K \quad 4.12$$

onde G_0^p é a parte principal da função de Green (parte real) para a partícula livre.

O método variacional iterativo de Schwinger começa com a projeção do potencial de espalhamento U , num subespaço de bases discretas na forma:

$$U_1 = \sum_{\alpha, \beta} |\alpha\rangle \langle \alpha| U |\beta\rangle \langle \beta| \quad 4.13$$

Com a expansão anterior, a solução para a matriz K transforma-se na obtenção da solução para a matriz K_1 , a qual é escrita como:

$$K_1 = (1 - U_1 G_0^p)^{-1} U_1 \quad 4.14$$

Obtida a solução para a matriz K_1 , temos correspondentemente uma solução para a equação de Lippmann-Schwinger para a função de onda (equação 4.9), a qual é :

$$\psi_{klm} = \phi_{klm} + G_0^p K_1 \psi_{klm} \quad 4.15$$

onde:

$$\phi_{klm} = j_k(kr) Y_{lm}(\hat{r}) \quad 4.16$$

O cálculo das funções ψ_{klm} começa pelo uso de uma função tentativa (equação 4.17), expandida numa base constituída de autofunções de L^2 , formando o conjunto inicial R_0

$$\tilde{\psi}_{klm}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \alpha_{i,lm}(k) \alpha_i(\vec{r}) \quad 4.17$$

Usando a mesma base de autofunções de L^2 , calculamos o potencial U^l (equação 4.10), em seguida obtemos a matriz K^l (Eq. 4.14.) e por fim, a nova função de onda

através da equação 4.15. O método iterativo propriamente dito inicia-se com a adição ao conjunto inicial R_0 de um novo conjunto S_0 , o qual contém as novas soluções das funções de onda. Assim, o novo conjunto de funções de onda de espalhamento será dado por $R_1 = S_0 \cup R_0$, sendo S_0 dado por:

$$S_0 = \left\{ \psi_{k,l_1,m_1}^{(R_0)}(\vec{r}), \psi_{k,l_2,m_2}^{(R_0)}(\vec{r}), \dots, \psi_{k,l_c,m_c}^{(R_0)}(\vec{r}) \right\} \quad 4.18$$

onde l_c é o máximo valor de l para a expansão em centro único da função de espalhamento. Com este novo conjunto reiniciamos o processo que será repetido até ocorrer a convergência.

4.3 Obtenção da Secção de Choque Diferencial

Usando as funções de onda distorcida e convergidas, a matriz T (equação 4.8) pode ser expandida em ondas parciais como:

$$T_{fi} = \frac{2}{\pi} \sum_{lm} \sum_{l'm'} \frac{i^{l-l'}}{k_i k_f} T_{lm'l'm'} Y_{lm}^*(\hat{k}_i) Y_{l'm'} \quad 4.19$$

onde $T_{lm'l'm'}$ são os elementos de matriz dados segundo

$$T_{lm'l'm'} = \left\langle \varphi_1 \chi_{k_f, l' j m'}^- \left| U \right| \varphi_0 \chi_{k_i, l m}^+ \right\rangle \quad 4.20$$

Até este ponto, o desenvolvimento foi feito no referencial da molécula. Para efeito de comparação com dados experimentais, precisamos escrever os resultados no referencial do laboratório. Para tanto, a amplitude de espalhamento no referencial de laboratório, que aparece na equação 4.1, pode ser expandida numa base j_l , como:

$$f(\hat{k}'_f) = \sum_{j_i, m_i, m'_i} B_{m_i, m'_i}^{j_i}(\hat{k}'_f) D_{m_i, m'_i}^{j_i}(\alpha, \beta, \gamma) \quad 4.21$$

onde:

$D_{m_i, m'_i}^{j_i}(\alpha, \beta, \gamma)$ são as usuais matrizes de rotação,

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

m'_i, m_i são as projeções de j_i nos eixos do laboratório e da molécula, respectivamente.

Os coeficientes da expansão podem ser expressos por:

$$B_{m_i, m'_i}^{j_i}(\hat{k}'_f) = \sum_{l', m, m'} (-1)^m \alpha_{l', m, m'} \langle l', 0, m_i \| j_i, m_i \rangle \langle l', m, m' \| j_i, m'_i \rangle Y_{lm_i}(\hat{k}'_f) \quad 4.22$$

Os coeficientes dinâmicos $\alpha_{l', m, m'}$ para a transição do estado inicial $|i\rangle$ para o estado final $|f\rangle$ podem ser escritos em termos das componentes de ondas parciais da parte eletrônica da matriz de transição, comó:

$$\alpha_{l', m, m'}(f \leftarrow i) = -\left(\frac{\pi}{2}\right)^{1/2} [4\pi(2l' + 1)]^{1/2} i^{l'-1} T_{lm'l'm'} \quad 4.23$$

Substituindo a equação 4.21 na equação 4.1 e fazendo a integração da parte angular, a secção de choque diferencial no referencial do laboratório representada na base j_i , é escrita como:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(f \leftarrow i) = SM_f \frac{k_f}{k_i} \sum_{j_i, m_i, m'_i} \frac{1}{(2j_i + 1)} |B_{m_i, m'_i}^{j_i}(f \leftarrow i, k_i, k_f, \hat{r}')|^2 \quad 4.24$$

Para transições cujo estado excitado final é um tripleto, apenas a parte de troca da matriz de transição é necessária, sendo a soma na equação 4.22 carregada até um determinado valor de corte (l_c, m_c) previamente escolhido segundo a equação 4.18, de

modo a garantir a convergência. O caso de excitações para o estado singlete está discutido na secção seguinte.

4.3 - Método da Onda Distorcida Completado Com Born (MOD - CB)

Para excitações que levam a um estado final singlete, normalmente a convergência das secções de choque é mais lenta, exigindo ordens maiores da expansão em ondas parciais. Fliflet e McKoy 1980 [18]. Neste caso, a expansão em ondas parciais da matriz de transição é também truncada para os valores (l_c, m_c) , sendo as contribuições de ordem superior adicionadas através da aproximação de Born. Como discutido na secção 1.4, a aproximação de Born de primeira ordem consiste em considerar tanto a função de onda do elétron incidente como a do espalhado como onda plana. Neste caso, a matriz de transição é dada, segundo a equação 1.24, pelo produto $\langle \phi_{k_f} | U | \phi_{k_i} \rangle$. Para a aproximação de Born, os coeficientes

$B_{m_i m_f}^{j_i}$ são dados na forma:

$$B_{m_i m_f}^{j_i}(\hat{k}'_f) = B_{m_i m_f}^{Born, j_i}(\hat{k}'_f) + \sum_{l' m m'} \{ (-1)^m (i)^{l-l'} (2l+1)^{-1} (T_{ll' mm'} - T_{ll' mm'}^{Born}) \times \\ \times (l-m, l'-m' | j_i m_i)(l, l' m_i | j_i m_i) Y_{l' m'}(\hat{k}'_f) \} \quad 5.25$$

onde $B_{m_i m_f}^{Born, j_i}(\hat{k}'_f)$ são os coeficientes da expansão na base j_i da amplitude de espalhamento de Born (em acordo com a equação 4.21) e $T_{l' l m m'}^{Born}$ é a matriz de

transição calculada na aproximação de Born. Em particular, $B_{m_i m_f}^{Born, j_l}(\hat{k}_f')$ é calculado analiticamente.

Capítulo 5

Resultados e Conclusões

Após a explanação teórica efetuada nos capítulos anteriores estamos aptos a apresentar e discutir os resultados obtidos com tal teoria para a excitação da camada interna ($2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$) da molécula de CO_2 segundo a proposição inicial do nosso trabalho. Apresentamos também alguns resultados não propostos inicialmente, mas que mediante a comparação com outros disponíveis na literatura, contribuem para avaliar o método por nós utilizado.

5.1 - Montagem do Pacote Computacional

Antes de mais nada, é justo ressaltar que todos os programas utilizados neste trabalho, foram desenvolvidos e melhorados no decorrer dos últimos anos, por outros pesquisadores, tendo estes sido testados em diversos trabalhos, sendo sua confiabilidade confirmada. No entanto, ressaltamos que esta é a primeira vez que o MOD é utilizado no estudo de excitações de camada interna.

Para o cálculo do estado fundamental da molécula utilizamos o programa ALCHEMI, e para o estado excitado o programa IVO, ambos seguem o formalismo teórico discutido no capítulo 2. Após a obtenção destas funções de onda, rodamos o programa STP. Este programa expande os orbitais moleculares em centro único segundo a equação 3.9, faz a normalização dos MO's e gera o termo direto do

potencial. Em nossos cálculos, a normalização dos orbitais foi sempre melhor que 0.999 para $s \geq 35$.

O próximo passo no processo computacional consiste em montar o conjunto de funções de espalhamento tentativa conforme a equação 4.17. As bases utilizadas estão mostradas na tabela 5.1, sendo as funções radiais gaussiano-cartesianas na forma da equação 2.14. O procedimento iterativo descrito na seção 4.2 é realizado por um conjunto de programas denominado SVIM (Schwinger variational iterative method). As expansões em ondas parciais das funções de espalhamento foram feitas até $l_c = 49$, para energias de incidência menores que 350 eV e $l_c = 35$ para energias maiores, isto para todas as simetrias das funções do elétron incidente.

Finalmente, para o cálculo da matriz de transição e das secções de choque utilizamos o programa DWM e DWC, respectivamente. As expansões em ondas parciais da matriz de transição foram truncadas com $l_c = 35(49)$ e $m_c = 2$, sendo que, no caso da transição singleto-singleto (estado final $^1\Pi_u$) as contribuições das ordens maiores das ondas parciais foram adicionadas conforme descrito na seção 4.4. Para a transição singleto-triplete (estado final $^3\Pi_u$) as secções de choque são calculadas efetuando-se diretamente a soma mostrada em 4.22.

Na expansão em ondas parciais das equações utilizadas no SVIM, o índice m é somado sómente até $m_c=2$. Isto, não diz respeito a nenhum problema teórico, mas simplesmente ao fato do programa ter sido desenvolvido somente para estas simetrias. No entanto, a experiência mostra que uma soma até $m_c=2$, geralmente é suficiente para se atingir a convergência. Porém em alguns raros casos, pode ser necessário efetuar esta soma usando-se $m_c>2$, nestes casos usamos de um artifício; substituímos as

funções de onda incidente e espalhada, dadas pelo SVIM, por funções de onda plana usando a primeira aproximação de Born.

Foram feitos testes utilizando $m_c > 2$ não acarretando mudanças significativas nas DCS (da ordem de 1%), o que significa dizer que os resultados já estão convergidos tanto em l 's como em m 's.

Todos resultados são convergidos para quatro iterações no SVIM.

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

Tabela 5.1 Bases de Espalhamento

Com respeito aos computadores, parte do trabalho foi realizado numa estação de trabalho SUN-Spark 10, parte num Pentium 166 MHz, e parte num computador RISC-IBM, com tempos para uma rodada completa variando de 20 à 5 horas, respectivamente.

5.3 - Força Generalizada de Oscilador

A secção de choque diferencial para excitação de uma molécula para um estado final n é escrita, em termos do vetor transferência de momento $\vec{K} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$, como:

$$\left[\frac{d\sigma}{d\Omega} \right]_n = \frac{4}{|\vec{K}^2|} \frac{|\vec{k}_i|}{|\vec{k}_f|} |f_n(\vec{K})| \quad 5.1$$

sendo $f_n(\vec{K})$ a amplitude de espalhamento. Define-se força generalizada de oscilador (GOS), em função da energia de excitação E_n e do vetor transferência de momento, como:

$$\varepsilon_n(\vec{K}) = \frac{2E_n}{|\vec{K}|^2} |f_n(\vec{K})|^2 \quad 5.2$$

Roberty et al (1991) [1]. apresentam dados experimentais e teóricos do GOS para a excitação da camada interna $2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$, para a molécula de CO_2 , correspondendo a mesma transição singlete-singlete estudada neste trabalho. Os autores usaram energia incidente de 1290 eV e valores de K^2 variando de 1,4 à 8 u.a.. Para os cálculos teóricos da amplitude de espalhamento, utilizaram a aproximação de Born de primeira ordem. A descrição do alvo, no estado fundamental, foi obtida através do método de Hartree-Fock. No entanto, na descrição do alvo no estado excitado, foi permitida relaxação dos MO's. Por este método, encontraram uma energia de 292.7 eV para o estado excitado singlete. Este valor está em melhor acordo com o experimental (290.7 eV) obtido por Wight and Brion(1974) [13] e Tronc et

al.(1979) [14] em comparação com o valor deste trabalho, obtido através do método IVO (298,57 eV).

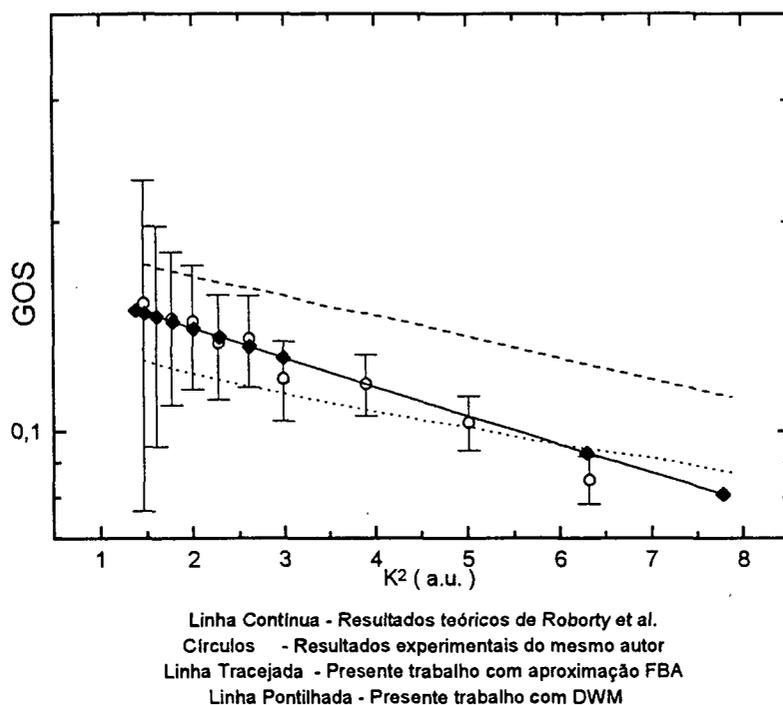


Figura 5.1

Segundo observações de Bielschowsky et al (1988) [25], (1990) [26] e Souza et al (1990) [27], o valor teórico do GOS depende criticamente da descrição do alvo, tanto no estado fundamental como no excitado. No presente caso, para a molécula de CO_2 , os resultados da figura 5.1 indicam que nossa descrição do estado excitado carece de uma melhoria, visto que nossos resultados (linha tracejada) divergem tanto dos valores experimentais quanto dos calculados por Roberty et al. Por outro lado, nossos resultados, obtidos com o MOD-CB (linha pontilhada), apresentam boa concordância com os resultados experimentais. Isto pode indicar que embora as funções de onda moleculares do estado excitado não estejam tão bem descritas, o

método de onda distorcida para o cálculo da função de espalhamento, compensa a deficiência do método IVO.

5.4 - Resultados de Secções de Choque

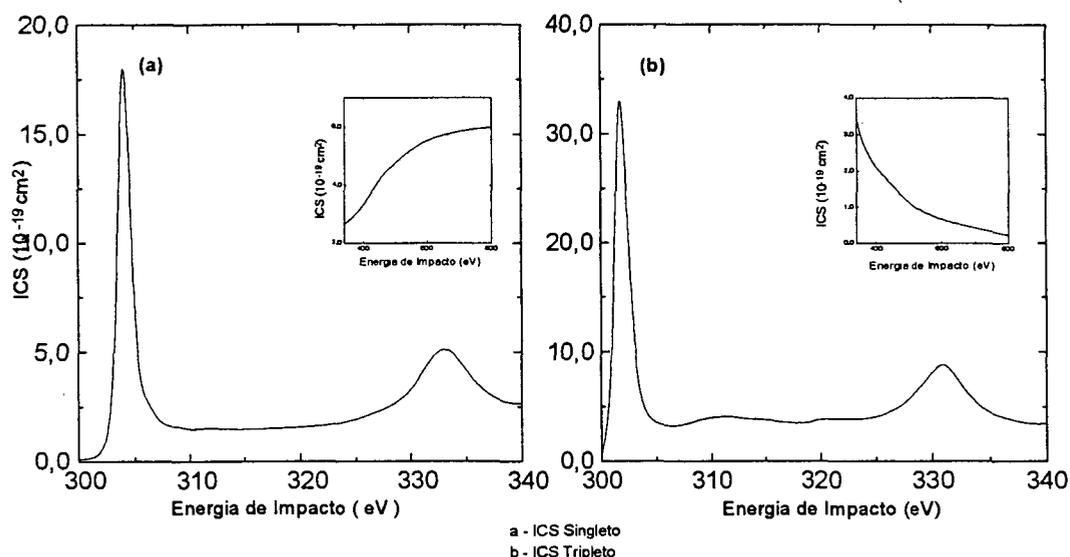
A seguir, apresentamos uma série de resultados, referentes às secções de choque diferenciais e integrais, para os estados singlete e tripleto da transição em estudo. Não havendo resultados na literatura para ICS e DCS de excitação de camada interna para a molécula de CO_2 , os resultados aqui apresentados servem como referência para futuras investigações. Entretanto, alguns aspectos dos resultados podem lançar luz sobre as diversas aproximações utilizadas, conforme discussão e análise que apresentamos a seguir.

A figura 5.2 apresenta os resultados para as ICS dos estados singlete e tripleto na faixa de 300 à 800 eV. Um aspecto interessante a ser observado é a presença de dois picos de ressonância, para ambos estados. Para o estado singlete os picos localizam-se em torno de 304 e 332 eV. A primeira ressonância (~304 eV) é oriunda dos canais $\sigma_g\pi_u$ e $\delta_g\pi_u$ conforme mostra o gráfico 5.3. A segunda ressonância para o estado singlete (~332) é oriunda do canal $\pi_g\sigma_u$ como mostra o gráfico 5.6a. Para o estado tripleto os picos localizam-se em torno de 302 e 331 eV conforme mostram os gráficos 5.4 e 5.7a, sendo os canais que geram as ressonâncias, os mesmos do estado singlete. Os gráficos 5.5, 5.6b e 5.7b mostram a variação, na soma das autofases, característica das regiões onde ocorre ressonância.

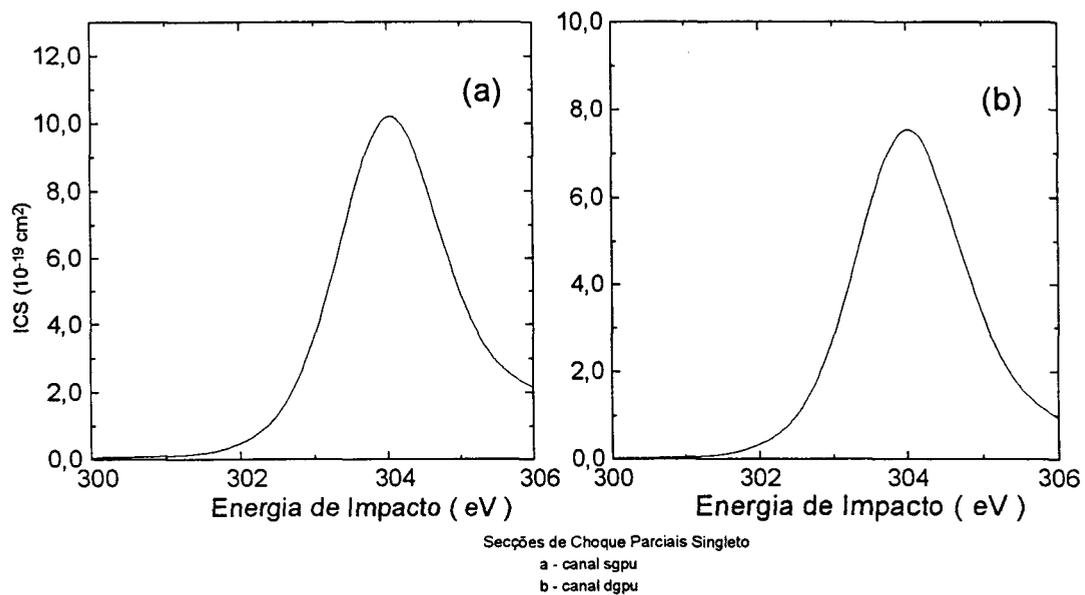
Finalmente, nos gráficos 5.8 e 5.9 mostramos algumas secções de choque diferenciais inelásticas para os estados singlete e tripleto para algumas energias.

Observamos que para energias próximas, e um pouco acima, do limiar de excitação (298.75 eV), as secções de choque diferenciais (DCS) apresentam um comportamento bastante oscilante, sendo que para energias mais altas, acima de 500 eV para o estado singleto, e acima de 600 eV para o estado tripleto apresentam comportamento monotônico decrescente.

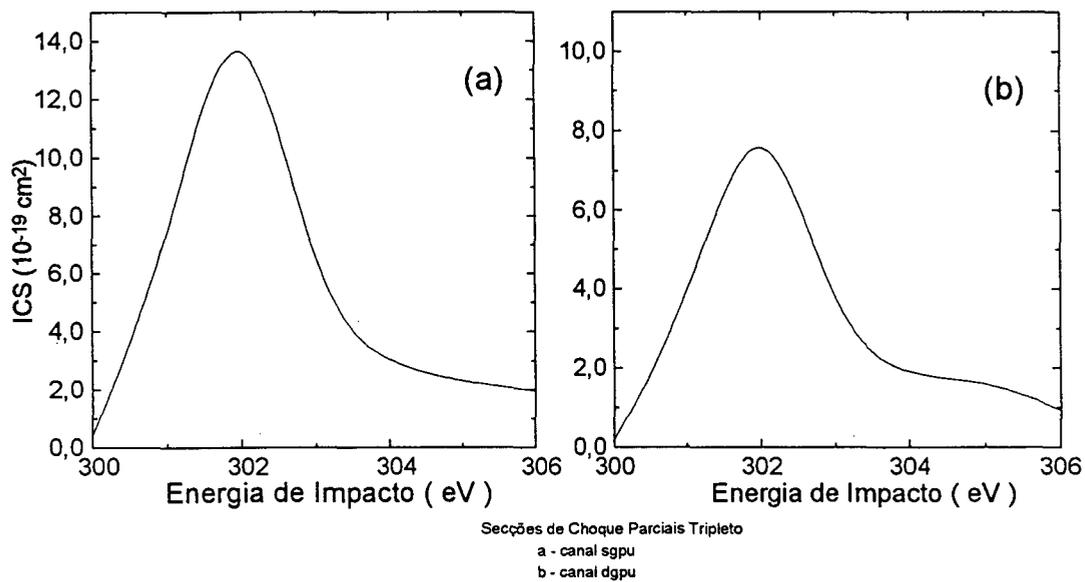
Como não encontramos dados experimentais ou teóricos, relatados na literatura para as DCS e ICS, não temos como comparar nossos dados. Porém os resultados aqui obtidos para o GOS, comparados aos obtidos por outros autores, apontam para uma confiabilidade indiscutível no método aqui utilizado, a saber, o MOD. Isto devido ao fato de que há uma relação direta entre o GOS e as DCS's, basta compararmos as equações (5.1) e (5.2) que mostram a dependência direta das duas grandezas com a amplitude de espalhamento.



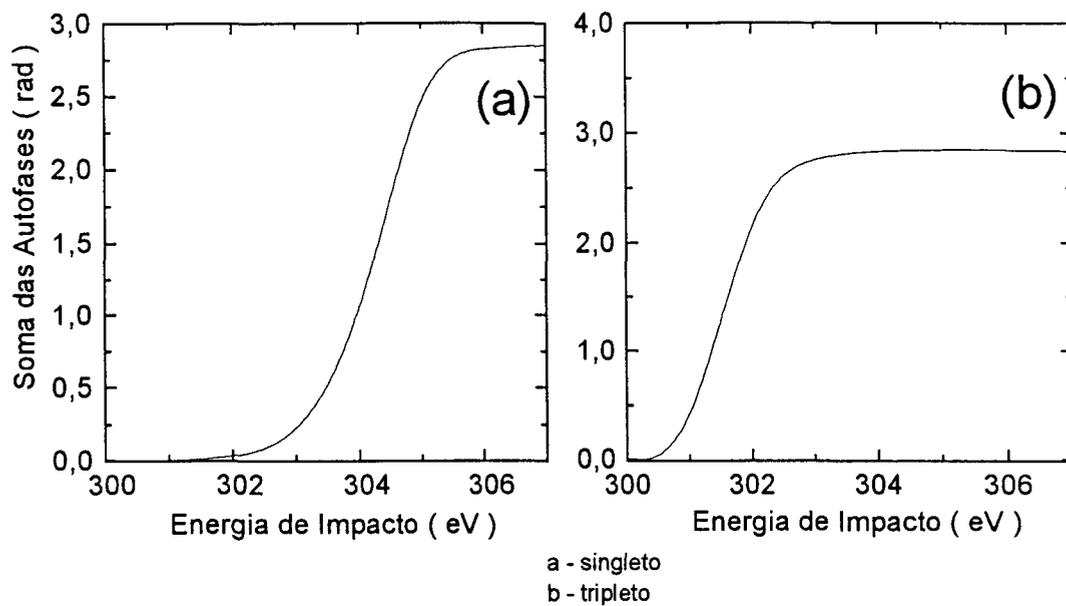
Graf. 5.2



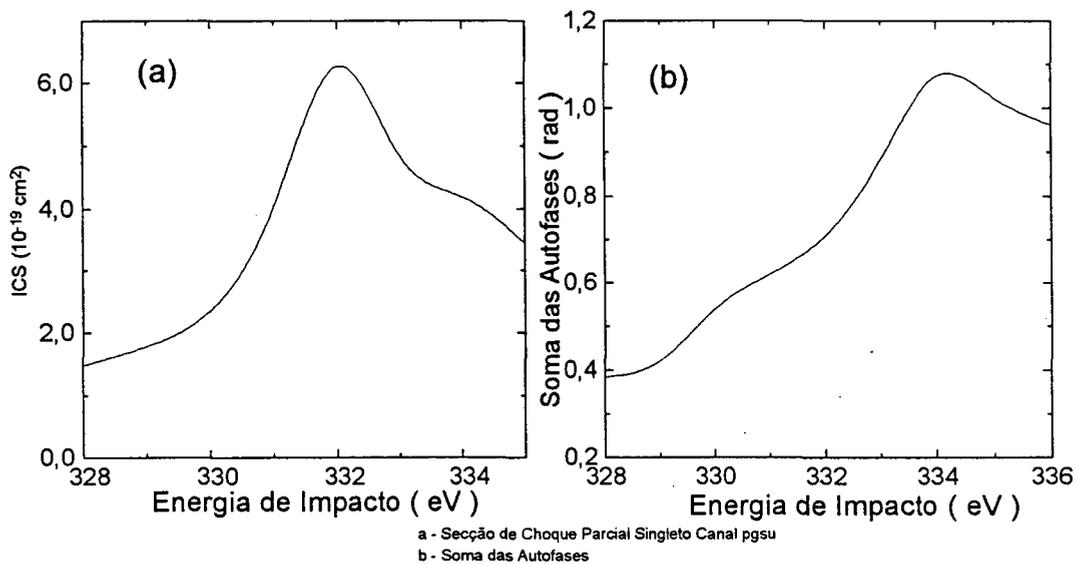
Graf. 5.3



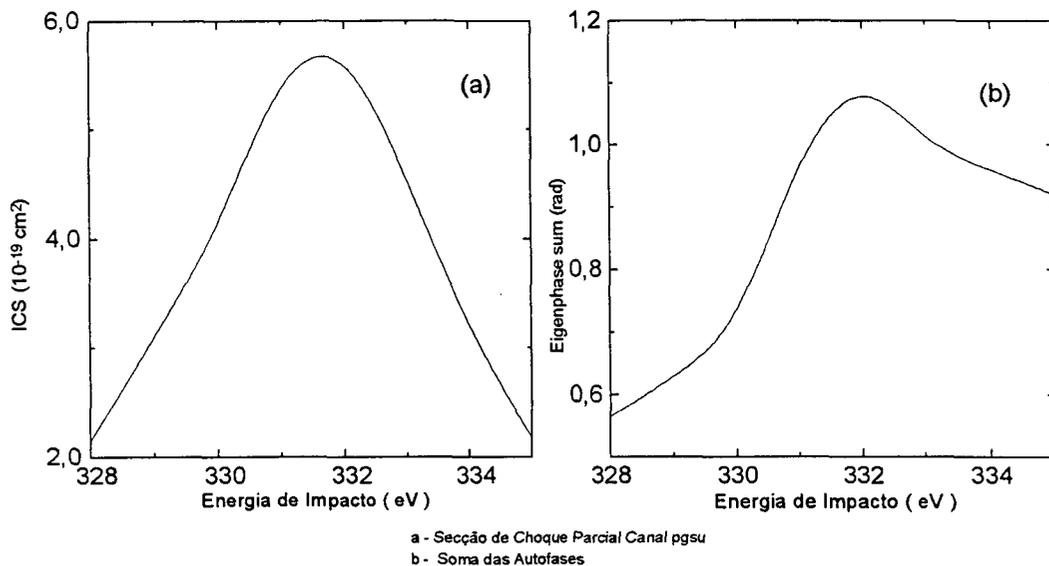
Graf. 5.4



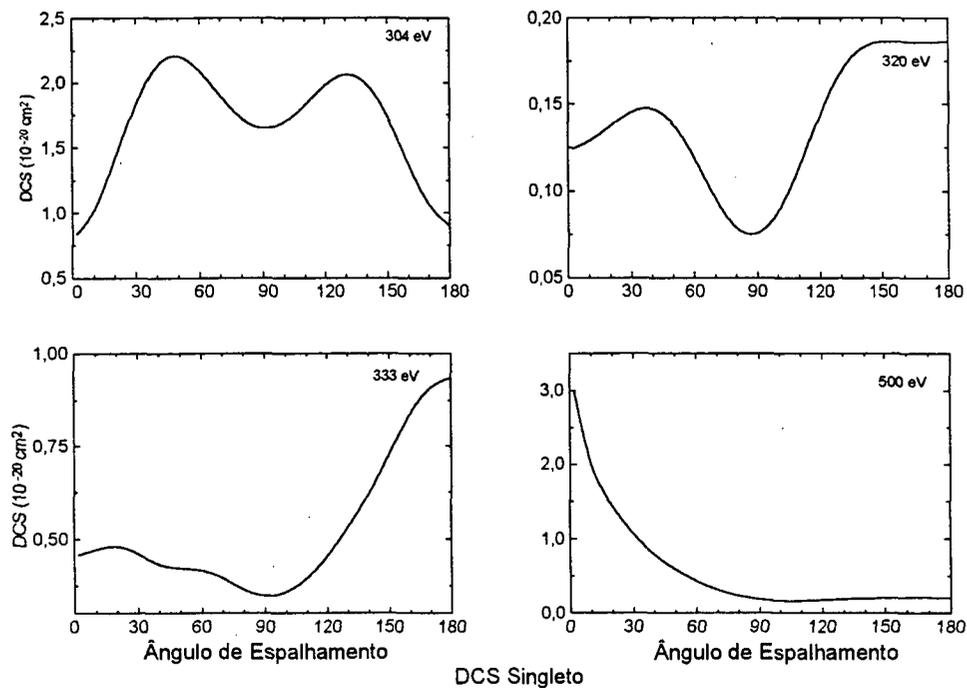
Graf. 5.5



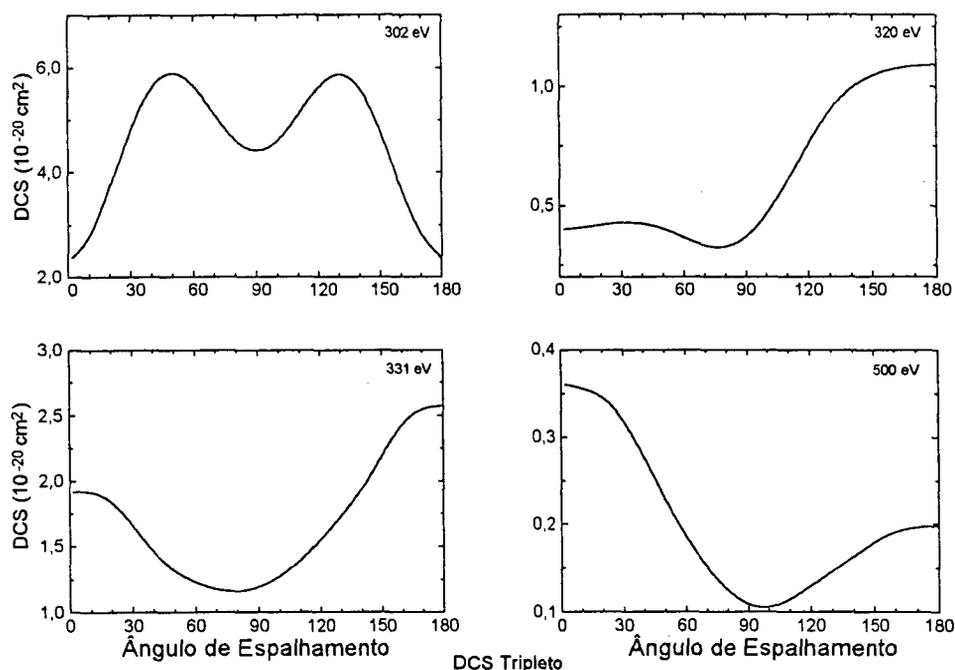
Graf. 5.6



Graf 5.7



Graf. 5.8



Graf. 5.9

5.5 - Razão entre as secções de choque integrais para os estados $^{1,3}\Pi_u$

Processos envolvendo a promoção ou remoção de um elétron de camada interna por impacto de elétrons ou ftons, tem sido alvo de interesse de diversos estudos nos últimos anos. Em particular, Almeida et al. (1995) [4] estudaram, indiretamente, a evolução da razão entre as secções de choque de excitação por impacto eletrônico dos estados $^{1,3}\Pi_u$ do dióxido de carbono, em função da energia incidente do projétil. O processo completo ocorre segundo o esquema apresentado na figura 5.1. No caminho “a” o impacto do elétron incidente com a molécula excita um elétron $1s$ do carbono para o primeiro orbital molecular vazio, gerando os estados $(1s)^{-1}(2p\pi_u)^{1,3}\Pi_u$, e o caminho “b” representa o decaimento da molécula excitada

por emissão de um elétron, gerando o estado iônico CO_2^+ . O estado final iônico pode ser o fundamental ou um estado excitado qualquer.

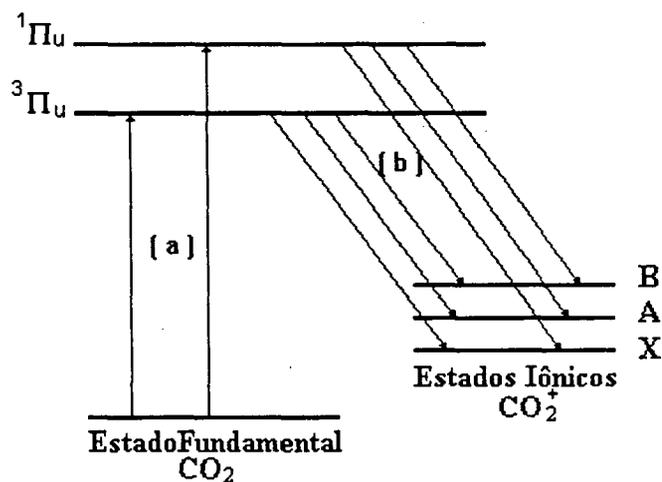


Diagrama esquemático mostrando o processo de excitação a partir do estado fundamental do CO_2 até um estado auto-ionizante e posterior decaimento deste para um estado iônico qualquer do CO_2^+ .

Fig.5.1

Para cada ramo do diagrama mostrado acima, a taxa de formação de um dado estado iônico final depende de duas probabilidades de transição. Uma delas é a probabilidade de excitação para um determinado estado final (que é proporcional a secção de choque $\sigma_{exc}^{trip,sing}$), e a outra a taxa de decaimento para o estado iônico final $\sigma_{dec}^{trip,sing \rightarrow X,A,B,\dots}$. No referido trabalho foi observado somente o decaimento para o estado $A^2\Pi_u$ do CO_2^+ . Deste modo a razão entre as intensidades medidas dos decaimentos dos estados excitados tripleto e singleto, para o estado $A^2\Pi_u$, é dada na forma:

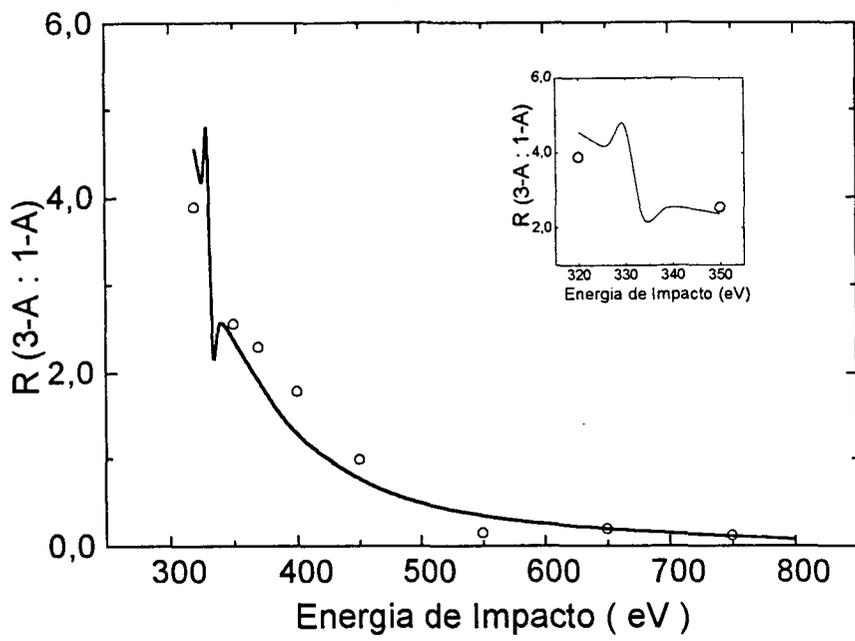
$$R(^3\Pi_u \rightarrow A: ^1\Pi_u \rightarrow A) = \frac{\sigma_{exc}^{trip} \sigma_{dec}^{trip \rightarrow A}}{\sigma_{exc}^{sing} \sigma_{dec}^{sing \rightarrow A}} \quad 5.3$$

No trabalho experimental, não foram medidas as secções de choque de formação dos estados $^{1,3}\Pi_u$, mas sim o produto destas pela taxa de decaimento, visto que os elétrons coletados foram os ejetados na autoionização. Considerando as taxas de decaimento $\sigma_{dec}^{trip, sing \rightarrow A}$ independentes da energia do elétron incidente, (o que significa dizer que os estados $^{1,3}\Pi_u$ não guardam informação sobre a forma com que foram gerados) a razão dada em 5.3 pode ser escrita como

$$R(^3\Pi_u \rightarrow A: ^1\Pi_u \rightarrow A) \propto \frac{\sigma_{exc}^{trip}}{\sigma_{exc}^{sing}} \quad 5.4$$

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

No gráfico 5.10, mostramos os resultados teóricos e experimentais, sendo os valores teóricos multiplicados por um fator 2. Notamos uma excelente concordância entre os valores teóricos e experimentais em toda a faixa de energia. Entretanto, nas proximidades de 330 eV encontramos uma oscilação, a qual atribuímos a um possível efeito de ressonância de forma. Esta possível ressonância está melhor identificada nos gráficos de ICS e autofases apresentados na secção anterior. Em virtude da não existência de dados experimentais que poderiam identificar esta ressonância, a mesma carece de futuras investigações, tanto teóricas como experimentais.



Graf 5.10

Ener (eV)	ICS Trip	ICS Sing	Ener. (eV)	ICS Trip	ICS Sing
300	0,54	0,09	317	3,55	1,73
301	5,80	0,14	320	3,98	1,50
302	31,5	0,3	328	5,61	2,12
303	7,81	1,86	328	5,61	2,12
304	4,22	23,0	334	5,14	
305	3,45	3,86	335	4,36	4,18
306	3,26	2,89	336		3,49
307	3,25	1,88	338	3,38	2,70
308	3,50	1,61	340	3,44	2,64
309	3,80	1,63	350	2,96	
310	4,03	1,46	380	2,38	
311	4,33	1,57	400	2,07	3,22
312	4,31	1,61	450	1,60	4,30
313	3,9	1,48	500	1,07	4,76
314	3,88	1,50	600	0,595	5,72
315	3,87	1,52	800	0,224	6,00
316	3,4	2,16			

Tab 5.2 Dados das ICS em 10^{-19} cm^2

Energ. (eV)	Raz Trip-Sing	Raz Trip-Sing	Energ. (eV)	Raz Trip-Sing	Raz Trip-Sing
---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------

	Teórica (x2)	Experimental		Teórica (x2)	Experimental
320	4,54	3,88	370		
324	4,24		380	1,64	
326	4,10		400	1,23	1,776
328	4,56		450	0,732	0,992
330	5,16		500	0,452	
333	2,20		550		0,147
335	2,08		600	0,218	
338	2,54		650		0,192
340	2,60		750		0,115
350	2,38	2,546	800	0,076	

Bibliografia

- [1] H. M. B Roberty, C. E. Bielschowsky, G. G. B. de Souza, 1991 Phys. Rev. A, **44** 1694.
- [2] J. T. Francis, N. Kosugi , A. P. Hitchcock, 1994 J. Chem. Phys. **101** 10429
- [3] I. Harrison and G. C. King , (1996) J. Phys. B, **19** 447.
- [4] D. P. Almeida, G. Dawber, G.C. King, (1995) Chem. Phys. Letters, **233** 1-4.
- [5] C. J. Joachain, "Quantum Collision Teory", (1975) Amsterdam, North-Holland.
- [6] J. J. Sakurai, "Modern Quantum Mechanics" (1994) Addison-Wesley.
- [7] N. F. Lane, (1980) Rev. Mod. Phys. **52** 29.
- [8] B. H. Bransden and C. J. Joachain, (1983) Physics of Atoms and Molecules Longman, Londres.
- [9] I. N. Levine, (1970) "Quantum Chemistry" Allyn and Bocon, Boston
- [10] T. H. Dunning, J. Chem. Phys. (1971) **55** 716
- [11] R. R. Lucchese and V. McKoy, 1982 Phys. Rev. A **25** 1963-68.
- [12] W. A. Goddard and W. J. Hunt, (1974) Chem. Phys. Letters **24** 464.
- [13] G. R. Wight and C. E. Brion, 1974 J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **3**, 191.
- [14] M. Tronc, G. C. King, and F. H. Read, 1979 J. Phys. B **12**, 137
- [15] F. H. M. Faisal, 1970 J. Phys. B **3** 636-40.
- [16] F. E. Harris and H. H. Michels, 1965 J. Chem. Phys., **43** 165-9
- [17] P. G. Burke and A. L. SinFaiLam, 1970 J. Phys. B, **3** 641-59.

- [18] N. F. Mott, H. S. W. Massey, 1965 "Theory of Atomic Collisions" , Oxford University Press , Oxford.
- [19] N. T. Rescigno, C. W. McCurdy, V. McKoy, 1974, J. Phys. B: 7 2396.
- [20] A. W. Fliflet and V. McKoy, 1980 Phys. Rev. A, **21** 1863-75
- [21] M. T. Lee and V. McKoy, 1982, J. Phys. B, **15** 3971.
- [22] M. T. Lee, L. M. Brescansin, and M. A.P. Lima, 1990, J. Phys. B **23** 3859.
- [23] M. T. Lee, L. E. Machado, E. P. Leal, L. M. Brescansin, M. A. Lima, and F. B. C. Machado, 1990 J. Phys. B, **23** L233.
- [24] M. T. Lee, L. E. Machado, L. M. Brescansin, and G. D. Menezes, 1991 J. Phys. B **24** 509.
- [25] C. E. Bielscowsky, G. G. B. de Souza, C. A. Lucas, and H. M. Boechat Roberty, 1988, Phys. Rev. A **38** 3405.
- [26] C. E. Bielscowsky, M. A. C. Nascimento, and E. Hollauer, 1990, Phys. Rev. A **42** 5223.
- [27] G. G. B. de Souza, C. E. Bielscowsky, C. A. Lucas, and A. C. A. Souza, 1990, Phys. Rev. A **42** 1363