UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

**ESTUDO TEÓRICO DA FOTOIONIZAÇÃO DE
MOLECULAS DIATÔMICAS: NITROGÊNIO
(N₂) E MONÓXIDO DE CARBONO (CO)**

EMERSON PIRES LEAL

*Tese apresentada ao Instituto de
Física e Química de São Carlos,
para a obtenção do Título de
DOUTOR EM CIÊNCIAS (FÍSICA BÁSICA)*

Orientador: Prof. Dr. Lee Mu-Tao

Departamento de Física e Ciência dos Materiais

São Carlos - 1984

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE _____

EMERSON PIRES LEAL

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 13 DE janeiro DE 1984.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. LEE MU TAO - Orientador

Dr. MILAN TRSIC

Dr. JARBAS CAIADO DE CASTRO NETO

Dr. LUIZ CARLOS GOMIDE DE FREITAS

Dr. LUIZ GUIMARÃES FERREIRA

E verdade, eu vivo num tempo sombrio !

(...)

Que tempos são esses, quando

Falar sobre árvores é quase um crime.

Pois significa silenciar sobre tanta injustiça!

(...)

Vocês que vão emergir das ondas

Em que nós perecemos,

Pensem,

Quando falarem das nossas fraquezas,

Nos tempos sombrios

De que tiveram a sorte de escapar.

Nós existíamos através das lutas de classe,

Mudando mais de país do que de sapatos, desesperados

Quando só havia injustiça e não havia revolta.

Nós sabemos:

O ódio contra a baixeza

Também endurece os rostos!

A cólera contra a injustiça

Também faz a voz ficar rouca! Infelizmente nós,

Que queríamos preparar o terreno para a amizade,

Não pudemos ser, nós mesmos, bons amigos.

Mas vocês, quando chegar o tempo

Em que o homem seja amigo do homem,

Pensem em nós

Com indulgência.

Bertolt Brecht

Ao "velho" Basileu, pai e amigo

À "dona" Santa, minha mãe

À Aída, esposa e companheira

Aos meus filhos: Sergei, Iryna e Iury

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. G. Csanak, pelo início de uma interação que, infelizmente, teve de se romper; ao Prof. Dr. V. McKoy, por ter assumido a continuidade da mesma (e que, também, teve de se romper) e pela definição de uma parte dos problemas. A ambos, pelos ensinamentos.
- Ao Prof. Dr. Lee Mu-Tao, pela orientação (sábia, paciente e mesmo dedicada) neste trabalho. A motivação e a experiência que se adquire numa interação como esta são preciosas.
- Ao Dr. Luiz Eugênio, colega de grupo e companheiro, pelo apoio e pelas discussões importantes, que muito contribuíram para que pudéssemos atingir este objetivo.
- Ao colega do grupo de Física Atômica e Molecular do Instituto de Física Gleb Wathagin da UNICAMP, Prof. Dr. Fernando J. da Paixão que muito nos ajudou a vencer os obstáculos que um centro de computação (ou mesmo um computador) se nos impõem; e também às Profs. Dras. Nely Padial e Gilda Menezes, do mesmo grupo, e ao Irineu de Carvalho, pela solidariedade e pelas discussões.
- Aos colegas do Depto. de Física da UFSCar, do IFQSC-USP e do Instituto de Física Gleb Wathagin, da UNICAMP.
- Ao pessoal do Centro de Computação da UNICAMP e do IFQSC-USP, principalmente o Valdecy.
- Ao Lauro Cotrim, pelo trabalho de datilografia e ao José Inácio Bertanha do LMA da UFSCar, pela elaboração dos gráficos.
- À UFSCar e ao CNPq, pelo apoio financeiro.

INDICE

LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS	vi
RESUMO	vii
ABSTRACT	ix
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II - A FOTOIONIZAÇÃO MOLECULAR	8
2.1- Seção de Choque de Fotoionização	8
2.2- Obtenção das Funções de Onda Moleculares	9
a) A Aproximação de Born-Oppenheimer	9
b) O Método OM-CLOA - A Equação de Hartree-Fock-Roothaan	12
2.3- A Técnica de Stieltjes-Tchebycheff (TST)	17
a) Relação entre Forças de Oscilador e Polarizabilidade e a Seção de Choque de Fotoionização	17
b) Uma Abordagem Alternativa	21
CAPÍTULO III - DETALHE DOS CÁLCULOS	28
3.1- O Estado Fundamental de N ₂	28
3.2- Obtenção dos IVO's	29
3.3- Obtenção das Seções de Choque de Fotoionização Relativas (Branching Ratios)	34
CAPÍTULO IV - RESULTADO E DISCUSSÕES	48
4.1- Análise dos Resultados	48
4.2- Conclusão	58
CAPÍTULO V - INTRODUÇÃO (2ª Parte)	66
CAPÍTULO VI - TEORIA	71
6.1- A Seção de Choque de Fotoionização para a Molécula de Monóxido de Carbono (CO)	71
6.2- O Parâmetro de Assimetria	73
6.3- O Princípio Variacional de Schwinger	74
6.4- O Potencial Estático - Troca de Hartree-Fock de Carço Congelado (FCHF)	84
CAPÍTULO VII - DETALHE DOS CÁLCULOS. ANÁLISE E DISCUSSÃO	
DOS RESULTADOS	89
7.1- O Estado Fundamental de CO	89

7.2- As Funções de Onda do Estado Final	90
7.3- A Seção de Choque de Fotoionização	93
7.4- Análise e Discussão dos Resultados	95
a) O Orbital 5σ	96
b) O Orbital 1π	108
c) Os Orbitais 4σ e 3σ	116
d) Os Orbitais 2σ e 1σ	128
7.5- Conclusão	139
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	144

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - A molécula de N_2 representada nas coordenadas cartesianas: $R_e = 2,068$ u.a.	29
Figura 2 - Curvas de σ (Mb) para o canal $3\sigma_g^{-1}$ de N_2 . Os pontos representados são obtidos diretamente pela TST	33
Figura 3 - Curvas de energia potencial para N_2^- (não estável), N_2 e N_2^+	36
Figura 4 - Esboço das curvas de energia potencial para os estados eletrônicos $N_2(X^1\Sigma_g^+) \equiv E_{N_2}(R)$ e $N_2^+(X^2\Sigma_g^+) \equiv E_{N_2^+}(R)$	37
Figura 5 - Curvas de σ (Mb) obtidas para as cinco distâncias internucleares de N_2 - canal $3\sigma_g \rightarrow (K\sigma_u + K\pi_u)$	42
Figura 6 - Seções de choque de fotoionização parciais e totais obtidas pela aproximação dos núcleos fixos (--- $3\sigma_g \rightarrow K\pi_u$; -·-·- $3\sigma_g \rightarrow K\sigma_u$ e —·— $3\sigma_g \rightarrow K\sigma_u + K\pi_u$) comparadas com a seção de choque de fotoionização total obtida pela aproximação dos núcleos adiabáticos (—), para o canal $3\sigma_g^{-1}$ de N_2	49
Figura 7 - Curvas de σ (Mb) e resultados experimentais para a transição $3\sigma_g \rightarrow (K\sigma_u + K\pi_u)$ da molécula de N_2	51
Figura 8 - Seções de choque relativas $R_x(v'' \rightarrow v')$ que correspondem à formação do íon $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ no estado vibracional $v'=1$, a partir do estado fundamental ($X^1\Sigma_g^+$; $v''=0$) da molécula de N_2	54
Figura 9 - Seções de choque relativas $R_x(v'' \rightarrow v')$ que correspondem à formação do íon $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ no estado vibracional $v'=2$, a partir do estado fundamental ($X^1\Sigma_g^+$; $v''=0$) da molécula de N_2 (TST com funções de onda de oscilador harmônico)	55
Figura 10 - Seções de choque relativas $R_x(v'' \rightarrow v')$ que correspondem à formação do íon $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ no estado vibracional $v'=2$, a partir do estado fundamental ($X^1\Sigma_g^+$; $v''=0$) da molécula de N_2 (TST com funções de onda de Morse)	56
Figura 11 - Seções de choque de fotoionização escalonadas de N_2 para a produção do estado $X^2\Sigma_g^+$ de N_2^+ nos níveis vibracionais específicos $v'=0, 1$ e 2 (TST com funções de onda de oscilador harmônico)	63
Figura 12 - Seções de choque de fotoionização escalonadas de N_2 para a produção do estado $X^2\Sigma_g^+$ de N_2^+ nos níveis vibracionais específicos $v'=0, 1$ e 2 (TST com funções de onda de Morse)	64

Figura 13 - A molécula de CO representada nas coordenadas cartesianas: $R_e = 2,132$ u.a.	90
Figura 14 - Curvas de δ_{SUM} para a fotoionização do orbital 5σ da molécula de CO, em comparação com os resultados obtidos por Lucchese e McKoy ⁽⁷⁹⁾	97
Figura 15 - Curvas de seções de choque de fotoionização e resultados experimentais para a transição $5\sigma \rightarrow (K\sigma + K\pi)$ da molécula de CO	98
Figura 16 - Seções de choque parciais de fotoionização para o canal de transição $5\sigma \rightarrow K\sigma$ da molécula de CO, em comparação com os resultados de Lucchese e McKoy ⁽⁷⁹⁾	103
Figura 17 - Seções de choque parciais de fotoionização para o canal de transição $5\sigma \rightarrow K\pi$ da molécula de CO, em comparação com os resultados de Lucchese e McKoy ⁽⁷⁹⁾	104
Figura 18 - Comparação dos parâmetros de assimetria obtidos por diversas teorias e resultados experimentais para o processo $CO(X^1\Sigma_g^+) + h\nu \rightarrow CO^+(X^2\Sigma_g^+; 5\sigma) + e^-$	105
Figura 19 - Curvas de δ_{SUM} para a fotoionização do orbital 1π da molécula de CO	109
Figura 20 - Curvas de seções de choque parciais e totais de fotoionização para o orbital 1π da molécula de CO	110
Figura 21 - Curvas de seções de choque de fotoionização e resultados experimentais para a transição $1\pi \rightarrow (K\sigma + K\pi + K\delta)$ da molécula de CO ..	114
Figura 22 - Comparação dos parâmetros de assimetria obtidos por diversas teorias e resultados experimentais para o processo $CO(X^1\Sigma^+) + h\nu \rightarrow CO^+(1^2\Pi; 1\pi) + e^-$	115
Figura 23 - Curvas de δ_{SUM} para a fotoionização do orbital 4σ da molécula de CO	118
Figura 24 - Curvas de δ_{SUM} para a fotoionização do orbital 3σ da molécula de CO	119
Figura 25 - Curvas de seções de choque parciais e totais de fotoionização para o orbital 4σ da molécula de CO	120
Figura 26 - Curvas de seções de choque parciais e totais de fotoionização para o orbital 3σ da molécula de CO	121
Figura 27 - Curvas de seções de choque de fotoionização e resultados experimentais para a transição $4\sigma \rightarrow (K\sigma + K\pi)$ da molécula de CO	123

Figura 28 - Curvas de seções de choque de fotoionização e resultados experimentais para a transição $3\sigma \rightarrow (K\sigma + K\pi)$ da molécula de CO	124
Figura 29 - Comparação dos parâmetros de assimetria obtidos por diversas teorias e resultados experimentais para o processo $CO(X^1\Sigma^+) + \hbar\omega \rightarrow CO^+(B^2\Sigma^+; 4\sigma) + e^-$	126
Figura 30 - Parâmetros de assimetria para o processo $CO(X^1\Sigma^+) + \hbar\omega \rightarrow CO^+(C^2\Sigma^+; 3\sigma) + e^-$	127
Figura 31 - Curvas de δ_{SUM} para a fotoionização do orbital 2σ da molécula de CO	130
Figura 32 - Curvas de δ_{SUM} para a fotoionização do orbital 1σ da molécula de CO	131
Figura 33 - Seções de choque parciais e totais de fotoionização para o orbital 2σ da molécula de CO. Os pontos representados são resultados obtidos utilizando-se função de onda STO (McLean e Yoshimine ⁽⁸⁰⁾)	132
Figura 34 - Seções de choque parciais e totais de fotoionização para o orbital 1σ da molécula de CO. Os pontos representados são resultados obtidos utilizando-se função de onda STO (McLean e Yoshimine ⁽⁸⁰⁾)	133
Figura 35 - Curvas de seções de choque de fotoionização e resultados experimentais para a transição $2\sigma \rightarrow (K\sigma + K\pi)$ da molécula de CO	134
Figura 36 - Curvas de seções de choque de fotoionização e resultados experimentais para a transição $1\sigma \rightarrow (K\sigma + K\pi)$ da molécula de CO	135
Figura 37 - Comparação dos parâmetros de assimetria obtidos por diversas teorias e resultados experimentais para o processo $CO(X^1\Sigma^+) + \hbar\omega \rightarrow CO^+(D^2\Sigma^+; 2\sigma) + e^-$	140
Figura 38 - Comparação das curvas de parâmetro de assimetria e resultados experimentais para o processo $CO(X^1\Sigma^+) + \hbar\omega \rightarrow CO^+(E^2\Sigma^+; 1\sigma) + e^-$	141

LISTA DE TABELAS

Tabela I - O conjunto-base utilizado na expansão 31

Tabela II - Pseudoespectro de frequências de transição e de forças de os
cilador para o processo $\hbar\omega + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+) + e^-$ na dis
tância de equilíbrio $R_e = 2,068$ u.a..... 35

Tabela III- Momentos de transição eletrônica para os canais específicos
 $3\sigma_g \rightarrow K\sigma_u$ e $3\sigma_g \rightarrow K\pi_u$ para 5 distâncias internucleares 44

Tabela IV - Valores de $\sigma_{v''=0 \rightarrow v'}$ e $M_{v''=0 \rightarrow v'}$ para os níveis vibracionais es
pecíficos (simetria Σ_u) de N_2 e N_2^+ 45

Tabela V - Valores de $\sigma_{v''=0 \rightarrow v'}$ e $M_{v''=0 \rightarrow v'}$ para os níveis vibracionais es
pecíficos (Simetria Π_u) de N_2 e N_2^+ 46

Tabela VI - Valores de $\sigma_{v''=0 \rightarrow v'=0,1,2}$ para os níveis vibracionais especí
ficos de N_2 e N_2^+ obtidos com a função de onda de Morse 62

Tabela VII- O conjunto-base de espalhamento utilizado para a obtenção das
soluções de espalhamento para as simetrias σ , π e δ 92

RESUMO

A primeira parte deste trabalho refere-se ao estudo do processo de fotoionização do orbital $3\sigma_g$ da molécula de N_2 . Utilizando a Técnica de Stieltjes-Tchebycheff (TST) calculamos a seção de choque de fotoionização para a formação do íon $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ nos níveis vibracionais $v' = 0, 1$ e 2 . Os resultados das seções de choque relativas, definidas como $R_x = (\sigma_{v''=0 \rightarrow v'} / \sigma_{v''=0 \rightarrow v'=0}) \cdot 100$, obtidos neste trabalho, são comparados com os resultados experimentais disponíveis, bem como com outros teóricos. A boa concordância com a experiência mostra a potencialidade da TST para estudos desta natureza.

Na segunda parte calculamos seções de choque e parâmetros de assimetria para a fotoionização da molécula de CO, utilizando o Método Variacional de Schwinger e a Aproximação de Hartree-Fock de Carço Congelado (FCHF). Diferentemente da TST a função de onda do elétron contínuo (ejetado) é calculada explicitamente. A vantagem de explicitar a função de onda do elétron ejetado reside na possibilidade de se obter a seção de choque diferencial de fotoionização (parâmetro de assimetria), o que não é possível utilizando-se a TST. Os resultados obtidos para a fotoionização dos orbitais de valência externos (5σ , 1π , 4σ) apresentaram uma boa concordância com os resultados experimentais disponíveis. Entretanto, para o orbital de valência interno (3σ) e para os orbitais da camada-K (2σ e 1σ), a posição do máximo da curva de seção de choque, o qual corresponde à ressonância de forma (shape resonance), apresentou-se deslocada para a região de menor energia em alguns eV. Este deslocamento da posição de máximo da curva deveu-se, provavelmente, à não consideração do efeito de relaxação da densidade de carga eletrônica do íon molecular.

As estruturas observadas nos valores experimentais das seções de choque de fotoionização, nas regiões próximas do limiar de ionização, são devidas aos elétrons resultantes do processo de autoionização. Todavia tais processos não foram incluídos no presente estudo.

ABSTRACT

In the first part of this thesis we report the study of photoionization for the orbital $3\sigma_g$ of the N_2 molecule. Using the Stieltjes-Tchebycheff Momentum Theory (STMT), we have calculated the cross sections for the ionization process which leads to the formation of the $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ molecular ion in the vibrational levels $v' = 0, 1$ and 2 . The calculated vibrational branching ratios, which are defined as $R_x = (\sigma_{v''=0 \rightarrow v'} / \sigma_{v''=0 \rightarrow v'=0}) \cdot 100$, are compared with the experimental data and also with the results obtained by other theoretical studies. The good agreement between our results and experimental data shows the potentiality of the STMT for this sort of studies.

In the second part we report the study of photoionization of the CO molecule in the Frozen-Core Hartree-Fock Approximation (FCHF) combined with the Schwinger Variational Method. In this study the scattering wave function of the ejected electron in the CO^+ molecular ion potential field is explicitly calculated, so that the differential photoionization cross sections (asymmetry parameters) can be straightforwardly obtained. These parameters cannot be calculated in the STMT. Our results of cross sections for photoionization of the external valence shells (5σ , 1π , 4σ) agree quite well with the experimental data. However the maximum of the photoionization cross section curve (shape resonance) for the inner-valence shell (3σ) and the K-shell (2σ and 1σ) is shifted by a few eV in relation to the experimental data. The shift of the resonance peak is probably caused by the negligence of the relaxation of electronic charge density in the molecular ion.

At the photon energies closed to the threshold, there has been observed structures in the measured photoionization cross

sections. Nevertheless these structures are attributed to the autoionization processes, which are not included in this study.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A interação entre a matéria e radiações eletromagnéticas tem sido, com frequência, o objetivo de intensos estudos realizados em física e química. A matéria e a radiação podem interagir de vários modos. Nas regiões de radiação infravermelha visível e até o UV próximo, o processo de interação se caracteriza pela absorção de um fóton de determinada frequência, com a consequente formação de um estado excitado do átomo ou da molécula, que retornam imediatamente para o seu estado fundamental, reemitindo um fóton de mesma energia. Entretanto, quando o comprimento de onda da radiação eletromagnética for menor que $1.000 \text{ \AA}^{(1)}$, o processo de interação geralmente se caracteriza por uma ionização, isto é, pela absorção de um fóton de frequência ν pelo átomo, ou molécula, seguida da emissão de um elétron, cuja energia cinética é determinada por:

$$E_{\text{cin}} = h\nu - E_{\text{lig}} \quad (1.1)$$

onde h é a constante de Planck e E_{lig} é a energia de ligação do sistema (átomo ou molécula).

Nos últimos dez anos tem-se observado um interesse crescente^(1-17,60) em estudos de processos de fotoionização de átomos e moléculas. O conhecimento das seções de choque totais de fotoionização de moléculas é muito importante para diversas áreas de pesquisas e aplicações^(1,2,15,18). Em particular as seções de

choque parciais de fotonionização, isto é, as seções de choque de fotoionização para a produção do íon molecular de um estado específico de moléculas como N_2 , CO e CO_2 , é de grande importância para o estudo de efeitos da radiação UV afastada solar em atmosferas planetárias.

Do ponto-de-vista de aplicações astrofísicas e atmosféricas, as regiões de maior interesse para o estudo da fotoionização molecular são as correspondentes ao limiar de ionização e as próximas do mesmo. Nestas regiões são geralmente observadas as ressonâncias de forma^(6,7,10,12) (shape resonances) nas seções de choque parciais de fotoionização. O aparecimento dessas ressonâncias de forma tem sido uma fonte de interesses teóricos que visam interpretar e analisar os seus efeitos no processo de fotoionização.

Nos últimos anos^(15-17,19), com o advento das técnicas de radiação sincrotrônica na espectroscopia fotoeletrônica foi possível medir experimentalmente as seções de choque parciais resolvidas de fotoionização até um determinado nível vibracional do íon molecular formado, bem como a distribuição angular dos fotoelétrons.

Nos estudos teóricos os métodos tradicionais utilizados na análise da fotoionização de átomos e moléculas consistem na obtenção da função de onda do estado final, que envolve o orbital contínuo. Esse orbital é geralmente descrito por uma função de onda de espalhamento de um elétron por um campo de potencial do íon resultante do processo de fotoionização. Entretanto, no estudo de fotoionização de moléculas, a ausência de simetria esférica do potencial de interação entre o elétron ejetado e o íon molecular é a causa de dificuldades computacionais no processo de obtenção dessa função de onda de espalhamento, além de tornar o cálculo dispendioso. Por outro lado é sabido que, em mecânica quântica, a condição de contorno de espalhamento não precisa ser, necessariamente

mente explícita⁽²⁰⁻²³⁾ para os processos que não afetam efetivamente a região assintótica. Do ponto-de-vista prático esta observação implica que tais processos podem ser descritos apenas no espaço de Hilbert evitando, desta forma, inúmeras dificuldades computacionais relacionadas com cálculos de funções de onda contínuas de espalhamento. Para processos moleculares envolvendo estados eletrônicos contínuos existem ainda duas vantagens⁽²⁴⁾ adicionais com a descrição no espaço de Hilbert. Em primeiro lugar as integrais que envolvem operadores de dois elétrons, que aparecem em cálculos desta natureza, podem ser expressas em termos de funções-base de quadrado integrável (L^2), em cuja solução são usadas as mesmas técnicas conhecidas em estudos de estados ligados. Além disto, diferentemente dos cálculos de espalhamento, onde a energia do orbital contínuo é determinada *a priori*, as energias dos orbitais são determinadas (indiretamente) pelas funções-base tipo L^2 , podendo ser obtidas informações sobre uma larga faixa de energia através de uma única diagonalização da matriz hamiltoniana de dimensão finita.

Dentro deste espírito Langhoff^(23,25-27) propôs uma técnica para a obtenção de seções de choque de fotoionização, que consiste na obtenção de momentos de transição acumulados e é conhecida como TÉCNICA DE STIELTJES-TCHEBYCHEFF (TST). Os detalhes dessa técnica serão discutidos no momento oportuno.

A TST foi utilizada em larga escala^(9,24,29,33) para a obtenção de seções de choque parciais e totais de fotoionização, apresentando resultados satisfatórios comparados aos resultados experimentais disponíveis. Essa técnica foi estendida por O'neil e Reinhardt⁽²⁴⁾ para o estudo das moléculas H_2 e D_2 , tendo calculado, via aproximação adiabática dos movimentos nucleares, as seções de choque parciais para determinados níveis vibracionais dos íons moleculares H_2^+ e D_2^+ , resultantes do processo de fotoionização. Estes autores compararam seus resultados das seções de choque relati

vas (branching ratios), definidas como

$$\left[\sigma_{v''=0 \rightarrow v'} / \sigma_{v''=0 \rightarrow v'-1} \right] \quad (1.2)$$

com os resultados experimentais de Berkowitz e Spohr⁽³⁴⁾, bem como com os obtidos pela aproximação de Franck-Condon. Os resultados teóricos concordaram bem entre si e com os experimentais. Na expressão (1.2) v' é um determinado estado vibracional do íon molecular resultante.

Neste trabalho vamos abordar o estudo da fotoionização do orbital $3\sigma_g$ da molécula de N_2 , incluindo cálculos de seções de choque parciais para os níveis vibracionais $v'=0, 1$ e 2 do íon $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$, resultantes do processo de fotoionização a partir da molécula de N_2 nos seus estados eletrônicos fundamental ($X^1\Sigma_g^+$) e vibracional ($v''=0$), utilizando a TST. Apresentaremos também as seções de choque relativas (branching ratios), definidas neste caso, como:

$$R_X^{v'} = \frac{\sigma[N_2(v''=0) \rightarrow N_2^+(v')]}{\sigma[N_2(v''=0) \rightarrow N_2^+(v'=0)]} \times 100\% \quad (1.3)$$

O processo de fotoionização da molécula de N_2 tem sido largamente estudado⁽¹⁻¹⁷⁾ nos últimos 13 anos. Já em 1970 Tuckwell⁽²⁾ efetuou cálculos de seções de choque de fotoionização de N_2 , numa faixa de energia do fóton do limiar de ionização até aproximadamente 500 Å. Nesses cálculos Tuckwell utilizou a função de onda do tipo determinantal de Slater para representar o estado eletrônico fundamental, e uma função coulombiana bicêntrica para representar a função contínua, onde o deslocamento de fase (phase shift) é determinado pelo método do defeito quântico e que é extrapolado a partir dos estados de Rydberg da molécula de N_2 . Seus resultados, entretanto, não foram satisfatórios, comparados aos experimentais. Em 1974 Rabelais e col.⁽³⁾ utilizaram a aproximação de

onda plana para descrever o estado contínuo final, mas cujos resultados só foram razoáveis na faixa de altas energias. Mais recentemente Hirota⁽⁴⁾ empregou uma função coulombiana monocêntrica para descrever o orbital contínuo do elétron ejetado no campo do íon molecular. Em todos estes casos, contudo, a consideração do efeito do campo molecular foi pouco rigorosa. Em 1976 Duzy e Berry⁽⁵⁾ efetuaram o primeiro estudo *ab-initio* da seção de choque de fotoionização de N_2 . A fim de interpretar a dependência da distribuição angular dos estados vibracionais do íon molecular resultante, os autores empregaram a aproximação adiabática nuclear, onde os elementos de matriz de transição dipolar foram obtidos para três distâncias internucleares. A função de onda contínua foi expandida em ondas parciais e os deslocamentos de fase (phase shifts) foram calculados num campo Hartree-Fock (HF) do íon molecular, com o potencial de troca aproximado por um potencial local, como proposto por Slater⁽³⁵⁾. Os resultados de Duzy e Berry também não foram satisfatórios, principalmente por não terem previsto a ressonância de forma (shape resonance) no canal $3\sigma_g \rightarrow K\sigma_u$, que aparece na fotoionização de N_2 . A ressonância de forma no canal σ_u foi inicialmente prevista por Dehmer e Dill⁽⁶⁾ em 1975. Davenport⁽⁸⁾, que calculou a função de onda contínua num campo estático-troca aproximado do tipo MS-X α , teve êxito na obtenção da ressonância de forma σ_u na fotoionização dos canais $3\sigma_g^{-1}$, $1\pi_u^{-1}$ e $2\sigma_u^{-1}$, tendo seus resultados concordado relativamente bem com os experimentais. Numa formulação completamente diferente Rescigno e col.⁽⁹⁾ representaram os momentos de transição dos orbitais ligados para os contínuos através das transições dos orbitais ligados para os orbitais virtuais, utilizando a técnica de Stieltjes-Tchebycheff (TST).

Em 1979 Dehmer e col.⁽¹⁰⁾, através de cálculos de seções de choque parciais de fotoionização de $3\sigma_g$ da molécula de N_2 , para a formação do íon N_2^+ ($X^2\Sigma_g^+$) nos estados vibracionais $v' = 0, 1$ e 2 ,

demonstraram pela primeira vez a falha da aproximação de Franck-Condon⁽³⁶⁾ a qual foi sempre considerada como válida nos processos de fotoionização vertical de moléculas. Dehmer e Dill⁽¹⁰⁾ explicaram essa falha pela captura temporária do fotoelêtron por uma barreira centrífuga de potencial, causando assim o fortalecimento do acoplamento entre os movimentos eletrônicos e nucleares. No caso particular do canal de fotoionização $3\sigma_g^{-1}$ de N_2 trata-se de uma ressonância de forma na onda f, de simetria σ_u . Em 1980⁽¹⁷⁾ esta previsão de Dehmer e Dill foi confirmada pelos resultados experimentais de West e col., que efetuaram medidas de seções de choque de fotoionização relativas (branching ratios) para a formação do íon $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ nos estados vibracionais $v' = 1$ e $v' = 0$ utilizando radiação sincrotrônica. Vale ressaltar que os cálculos efetuados por Dehmer e Dill são semelhantes aos de Davenport⁽⁸⁾, isto é, a função de onda contínua é também representada pela onda de espalhamento num campo estático-troca aproximado tipo MS-X α do íon molecular. Apesar de os experimentos de West e col.⁽¹⁷⁾ confirmarem a quebra de validade da aproximação de Franck-Condon no processo de fotoionização do canal $3\sigma_g \rightarrow K\sigma_u$ da molécula de N_2 , os valores numéricos da seção de choque relativa entre $v'' = 0$ e $v' = 1$ obtida por Dehmer e Dill⁽¹⁰⁾ são bastante diferentes dos resultados experimentais.

Em 1980 Raseev e col.⁽¹¹⁾ realizaram um estudo *ab-initio* da fotoionização do canal $3\sigma_g^{-1}$ de N_2 . Estes autores empregaram o método de expansão monocêntrica da função de onda contínua num campo de potencial estático-troca do íon molecular, também expandido monocentricamente. Como no trabalho de Dehmer e Dill⁽¹⁰⁾ as seções de choque de fotoionização foram calculadas para três distâncias internucleares e os movimentos dos núcleos das moléculas foram levados em conta. As seções de choque relativas obtidas por Raseev e col. concordaram relativamente bem com os resultados

experimentais.

O cálculo de Raseev e col. foi repetido em 1981 por Lucchese e McKoy⁽¹²⁾, que também utilizaram um potencial estático-troca incluindo, entretanto, mais ondas parciais na expansão monocêntrica. Outra modificação introduzida por Lucchese e McKoy foi a de calcular seções de choque para 5 distâncias internucleares, em vez de 3, por terem observado que os elementos de matriz de transição variam rapidamente com a variação da distância internuclear R . A abordagem utilizada para o cálculo da função de onda contínua foi o Método Variacional de Schwinger^(37,66). Os resultados numéricos das seções de choque relativas obtidos por estes autores concordaram muito bem com os resultados experimentais⁽¹⁷⁾ de West e col.

Considerando as vantagens já mencionadas da TST, é indiscutivelmente importante a extensão da Técnica de Stieltjes-Tchebycheff para o cálculo de seções de choque de fotoionização vibracionalmente resolvidas.

O objetivo da primeira parte deste trabalho é calcular as seções de choque relativas de fotoionização do canal $3\sigma_g^{-1}$ da molécula de nitrogênio N_2 , para a formação do íon molecular N_2^+ nos estados vibracionais finais $v' = 0, 1$ e 2 , constituindo um teste para a TST e visando a sua generalização para o caso de moléculas mais complexas.

No capítulo II apresentaremos, de forma reduzida, as teorias utilizadas. Os detalhes de cálculos computacionais serão apresentados no capítulo III. No capítulo IV, destinado às análises e conclusões, faremos uma comparação dos nossos resultados com outros disponíveis, teóricos e experimentais.

CAPÍTULO II

A FOTOIONIZAÇÃO MOLECULAR

2.1- SEÇÃO DE CHOQUE DE FOTOIONIZAÇÃO

Na aproximação usual da interação da radiação com a matéria a molécula é tratada quanticamente, enquanto a radiação é vista como uma onda eletromagnética, caracterizada por um vetor intensidade do campo elétrico $\vec{E}$ e por outro do campo magnético $\vec{H}$, mutuamente ortogonais. Desta forma a seção de choque de fotoionização pode ser escrita^(38,39), em Megabarns ($1 \text{ Mb} = 10^{-18} \text{ cm}^2$), como:

$$\sigma (\text{Mb}) = \frac{4\pi^2}{3C} \omega |\langle \phi_E | \vec{\mu} | \phi_O \rangle|^2 \quad (2.1)$$

na aproximação de dipolo elétrico. Nesta expressão σ é a seção de choque de fotoionização; C é a velocidade da luz; ϕ_E é a função de onda molecular no estado contínuo, descrevendo o íon molecular e o elétron ejetado no campo do íon resultante; ϕ_O é a função de onda inicial do sistema ligado, que indica o estado fundamental da molécula, tanto nos estados eletrônicos como nos vibracionais; $\vec{\mu}$ é o operador momento de dipolo elétrico, definido como:

$$\vec{\mu} = \sum_{i=1}^N e_i \vec{r}_i \quad (2.2)$$

onde $\vec{r}_i$ é a coordenada espacial do i -mo elétron da molécula.

ω é definido como $(E-E_O)/\hbar$, que é a frequência angular do fóton incidente, sendo E a energia total da molécula no estado

ϕ_E e E_0 a energia da molécula no estado ϕ_0 .

A partir da expressão (2.1) podemos observar que a chave para a obtenção das seções de choque de fotoionização reside na de terminação das funções de onda ϕ_0 e ϕ_E .

A seção de choque de fotoionização pode ser relacionada facilmente com a força de oscilador da transição dipolar, defini da (39-41) como:

$$f_1 = \frac{2}{3} \omega_1 |\langle \phi_1 | \vec{\mu} | \phi_0 \rangle|^2; \quad \omega_1 = E_1 - E_0 \quad (2.3)$$

para uma transição discreta, onde ϕ_1 corresponde a um estado exci tado discreto da molécula, e

$$g(\omega) = \frac{2}{3} \omega |\langle \phi_E | \vec{\mu} | \phi_0 \rangle|^2 \quad (2.4)$$

para uma transição a um estado contínuo da molécula. Portanto, a seção de choque de fotoionização pode ser escrita da seguinte for ma:

$$\sigma(\text{Mb}) = \frac{2\pi^2}{c} g(\omega) \quad (2.5)$$

2.2- OBTENÇÃO DAS FUNÇÕES DE ONDA MOLECULARES

(a) A Aproximação de Born-Oppenheimer

De uma maneira geral as propriedades moleculares de inte_{re} sse são estacionárias, isto é, independem da evolução temporal. Por esta razão o formalismo de Schrodinger independente do tempo pode ser utilizado para descrever tais propriedades moleculares.

A equação de Schrodinger independente do tempo para um sistema molecular é dada por:

$$H \Psi(X_a, x_i) = E \Psi(X_a, x_i) \quad (2.6)$$

onde H é o operador hamiltoniano total do sistema, que inclui movimentos eletrônicos e nucleares e também as interações eletrostáticas entre os componentes do sistema, ou seja:

$$H = - \sum_a \frac{\hbar^2}{2M_a} \nabla_a^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V(X_a, x_i) \quad (2.7)$$

Na expressão (2.6) $\Psi(X_a, x_i)$ é a função de onda total, eletrônica e nuclear, do sistema; E é o autovalor de H , que corresponde à energia total do sistema; X_a e x_i são as coordenadas coletivas, espaciais e de spin, respectivamente dos núcleos e dos elétrons. Os dois primeiros termos do lado direito da expressão (2.7) correspondem aos operadores de energia cinética dos núcleos e dos elétrons, respectivamente; $V(X_a, x_i)$ representa a energia de interação elétron-elétron, elétron-núcleo e núcleo-núcleo, i.e.:

$$V(X_a, x_i) = V_{ee}(x_i) + V_{en}(X_a, x_i) + V_{nn}(X_a) \quad (2.8)$$

Uma solução exata da equação (2.6) é obviamente impossível, pelo menos por enquanto. Visando a simplificação deste problema a *Aproximação de Born-Oppenheimer* ^(42,43) ou dos *Núcleos Adiabáticos* é largamente empregada, e cujo objetivo é a separação dos movimentos nucleares dos eletrônicos. Essa aproximação consiste em considerar que os núcleos, sendo milhares de vezes mais pesados que os elétrons, movimentam-se muito mais lentamente em relação aos elétrons. Portanto, para efeito de cálculo de funções de onda em moléculas, os termos que correspondem à energia cinética dos núcleos podem ser desprezados. Aplicando então a aproximação de Born-Oppenheimer a função de onda molecular pode ser escrita como:

$$\Psi(X_a, x_i) = u(x_i; X_a) \cdot \chi(X_a) \quad (2.9)$$

onde $u(x_i; X_a)$ descreve o movimento dos elétrons e depende parametricamente de X_a ; $\chi(X_a)$ descreve o movimento dos núcleos. A equa

ção de Schrödinger, que corresponde apenas à parte eletrônica, tem então a seguinte forma:

$$H_{el} u(x_i; X_a) = E_{el} u(x_i; X_a) \quad (2.10)$$

onde o operador hamiltoniano, que corresponde apenas à parte eletrônica, é dado por:

$$H_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_a \sum_i \frac{Z_a e^2}{r_{ia}} + \sum_{\substack{i,j \\ (i>j)}} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.11)$$

O autovalor de H_{el} , E_{el} , corresponde à energia puramente eletrônica do sistema. Acrescentando-se E_{el} às repulsões nucleares obtém-se:

$$U = E_{el} + \sum_{\substack{a,b \\ (a>b)}} \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} \quad (2.12)$$

que é conhecida como a energia eletrônica.

A equação (2.10) deve ser resolvida para todas as posições possíveis de todos os átomos que constituem a molécula. As energias eletrônicas formam uma superfície de energia potencial $V(X_1, X_2, \dots, X_n)$, sendo então a função de onda que corresponde à parte nuclear obtida pela resolução da seguinte equação:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_a \frac{\nabla_a^2}{M_a} + V(X_1, X_2, \dots, X_n) \right] \chi(X_a) = E_{total} \chi(X_a) \quad (2.13)$$

onde E_{total} é a energia total do sistema, visto que tanto a parte eletrônica como a nuclear estão incluídas.

A aproximação de Born-Oppenheimer é fundamental em Química Quântica e Física Atômica e Molecular. Como mostraram Born e Oppenheimer em seus cálculos (V. (43), pág. 289), a aproximação é válida se

$$(m_e/m_a)^{1/4} \ll 1 \quad (2.14)$$

Para moléculas diatômicas a aproximação de Born-Oppenheimer introduz pequenos erros no cálculo do estado fundamental da molécula. Os erros introduzidos no cálculo dos estados excitados são ainda maiores. Entretanto, ainda assim, eles são muito pequenos.

Nas seções seguintes concentraremos esforços na solução da equação de Schrödinger para a parte eletrônica.

(b) O Método do Orbital Molecular por Combinação Linear dos Orbitais Atômicos (OM-CLOA) - A Equação de Hartree-Fock-Roothaan

A equação de Schrödinger (2.10), que corresponde apenas à parte eletrônica da molécula, ainda reúne termos que não podem ser separados. Desta forma a solução dessa equação ainda não é exata, devendo ser introduzidas novas aproximações. O *Método dos Orbitais Moleculares* ^(44,45) é uma delas, e que é muito utilizada em química quântica. Nesta aproximação a função de onda para uma molécula de camadas fechadas pode ser aproximada por um único determinante, conhecido como *determinante de Slater* ^(46,47), isto é,

$$u(x_i; X_a) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_1(1)\alpha(1) & u_1(1)\beta(1) & \cdots & u_{N/2}(1)\beta(1) \\ u_1(2)\alpha(2) & u_1(2)\beta(2) & \cdots & u_{N/2}(2)\beta(2) \\ \text{-----} & \text{-----} & & \text{-----} \\ u_1(N)\alpha(N) & u_1(N)\beta(N) & \cdots & u_{N/2}(N)\beta(N) \end{vmatrix} \quad (2.15)$$

Em funções de onda deste tipo o *Princípio de Exclusão de Pauli* ^(38,48) é automaticamente satisfeito.

Em (2.15) u_i representam os orbitais moleculares espaciais; os argumentos $1, 2, \dots, N$ indicam os elétrons da molécula e os subíndices simbolizam os diferentes orbitais moleculares, que são normalizados e ortogonais entre si, ou seja:

$$\langle u_i | u_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.16)$$

onde δ_{ij} é o delta de Kronecker. Na descrição de sistemas moleculares de camadas abertas torna-se necessário fazer uma combinação linear de determinantes de Slater, que depende do estado espectral da molécula.

Os orbitais moleculares são obtidos através da aplicação do princípio variacional. Neste caso o funcional variacional é expresso por:

$$\epsilon_{el} = \langle u(x_1; X_a) | H_{el} | u(x_1; X_a) \rangle \quad (2.17)$$

Pode ser demonstrado que esse funcional é estável em relação à variação dos orbitais moleculares, δU_i . Expandindo a expressão 2.17 obtém-se:

$$\begin{aligned} \epsilon_{el} = & \sum_i \int u_i^*(1) \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{a1}} \right) u_i(1) d\vec{r}_1 + \\ & + \sum_{i \neq j} \left[\int u_i^*(1) u_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} u_i(1) u_j(2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 - \right. \\ & \left. - \frac{1}{2} \int u_i^*(1) u_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} u_i(2) u_j(1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \right] \quad (2.18) \end{aligned}$$

O primeiro termo do lado direito desta expressão representa a soma da energia cinética do elétron no i -mo orbital molecular e da energia potencial desse elétron, devida às interações coulombianas com os núcleos. O segundo termo expressa a energia média de repulsão entre esse elétron e a distribuição eletrônica de carga completa, e é conhecido como *integral de Coulomb*. Com relação ao terceiro termo não existe uma analogia clássica, e ele surge devido à indistingüibilidade entre os elétrons. Esse termo é conhecido como *integral de troca*, sendo que o potencial de troca é um potencial não-local.

Variando-se os orbitais moleculares u_i , porém mantendo-se os mesmos ortonormais, através do método dos multiplicadores de

Lagrange^(49,50), obtemos a equação de Hartree-Fock para o i-mo orbital molecular:

$$\left[f_1 + \sum_j (2J_j - K_j) \right] u_1(1) = \epsilon_1 u_1(1) \quad (2.19)$$

onde:

$$f_1 = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{1a}} \quad e$$

$$J_j u_i(1) = \int u_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} u_j(2) u_i(1) d\vec{r}_2$$

sendo J_j conhecido como operador de Coulomb, expressando a energia potencial média de repulsão do elétron num orbital U_i , pela distribuição de carga de um elétron no orbital U_j .

$$K_j u_i(1) = \int u_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} u_j(1) u_i(2) d\vec{r}_2$$

sendo K_j conhecido como operador de troca. ϵ_1 é o pseudo-autovalor da equação (2.19), interpretado como a energia total de um elétron no i-mo orbital molecular, ou energia do orbital.

Diferentemente dos sistemas atômicos este conjunto de equações íntegro-diferenciais é muito difícil de ser resolvido⁽⁵⁰⁾ matematicamente devido à ausência de simetria esférica nos sistemas moleculares, a não ser para os sistemas mais simples. A aproximação proposta por Roothaan⁽⁵⁰⁾ para a solução destas equações consiste em expandir os orbitais moleculares em um conjunto de funções-base e em determinar os coeficientes da expansão e a energia do orbital através do método do campo auto-consistente, conhecido como o método dos orbitais moleculares por expansão em uma combinação linear de orbitais atômicos (OM-CLOA).

Utilizando esta aproximação, segue que:

$$u_i = \sum_v \chi_v C_{vi} \quad (2.20)$$

onde χ_v são orbitais atômicos normalizados, i.e.

$$\langle \chi_\nu | \chi_\nu \rangle = 1 \quad (2.21)$$

Aplicando-se um tratamento variacional ao funcional ϵ_{el} , definido em (2.17), relativamente aos coeficientes orbitais C_{vi} , chega-se às equações de Hartree-Fock-Roothaan:

$$\sum_\nu F_{\mu\nu} C_{vi} = \sum_\nu S_{\mu\nu} C_{vi} \epsilon_i \quad (2.22)$$

onde $F_{\mu\nu}$ é o elemento de matriz de Fock, que pode ser escrito como $F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + G_{\mu\nu}$, com

$$H_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{1a}} | \chi_\nu \rangle \quad (2.23)$$

que é o elemento de matriz que representa a parte do hamiltoniano de um-elétron, e:

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda, \rho} P_{\lambda\rho} (\langle \mu\nu | \lambda\rho \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\rho | \nu\lambda \rangle) \quad (2.24)$$

que representa a parte de dois-elétrons. $S_{\mu\nu}$ é o elemento de matriz de interpenetração (overlap) definido como:

$$S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle \quad (2.25)$$

e a matriz de população:

$$P_{\lambda\rho} = 2 \sum_i^{\text{occ}} C_{i\lambda}^* C_{i\rho} \quad (2.26)$$

O termo ϵ_i , em (2.22) é a energia do i-mo orbital molecular e os C_{vi} são os coeficientes da expansão.

Numa forma matricial a equação (2.22) pode ser escrita da seguinte forma:

$$\mathbf{F} \mathbf{C}_i = \mathbf{S} \mathbf{C}_i \epsilon_i \quad (2.27)$$

Esta equação é resolvida através de um processo iterativo, que consiste em escolher inicialmente um conjunto de vetores $\mathbf{C}_i$ e, a partir dos orbitais moleculares construídos com eles e com o con

junto-base pré-selecionado, calcula-se as matrizes $\mathbf{F}$ e $\mathbf{S}$. Com essas pode-se resolver a equação (2.27), obtendo-se os autovalores ϵ_i e os autovetores correspondentes $\mathbf{C}_i$. O processo é repetido, até que seja alcançada a auto-consistência, i.e.

$$\mathbf{C}_i^n = \mathbf{C}_i^{n-1} \quad (2.28)$$

$$\text{e } \epsilon_i^n = \epsilon_i^{n-1} \quad (2.29)$$

dentro de um critério de convergência pré-determinado. O número de soluções da equação (2.27) depende diretamente da dimensão do conjunto de funções-base. Entretanto, os primeiros $N/2$ orbitais moleculares (i.e. $i = 1, 2, \dots, N/2$, onde N é o número de elétrons da molécula), de menor energia orbital, são os orbitais ocupados. Este conjunto de orbitais moleculares constitui a função de onda do estado fundamental da molécula.

Os autovalores restantes ($i > N/2$) são chamados de orbitais virtuais. Em 1964 Kelly⁽⁵¹⁾ mostrou que esses orbitais não representam bem os orbitais de um estado excitado da molécula. Para representar os estados moleculares Kelly⁽⁵¹⁾ construiu o chamado potencial V^{N-1} que consiste num campo de potencial do íon molecular com uma vacância num dos orbitais ocupados, de onde o elétron foi removido.

A solução da Equação de Hartree-Fock-Roothaan com o potencial V^{N-1} fornece um conjunto de funções de onda monoelétrônicas que são conhecidas como *orbitais virtuais aperfeiçoados* (Improved Virtual Orbitals - IVO's), os quais descrevem um elétron no campo do íon molecular. Os IVO's com $\epsilon_i < 0$ podem ser interpretados como os orbitais excitados da molécula, representando uma excitação discreta da molécula. Os IVO's com energia positiva ($\epsilon_i > 0$) estão relacionados com os processos de ionização.

O conjunto de orbitais virtuais aperfeiçoados com $\epsilon_i < 0$

e $\epsilon_1 > 0$ é chamado de *pseudo-espectro* do sistema para o dado conjunto de orbitais atômicos.

2.3- A TÉCNICA DE STIELTJES-TCHEBYCHEFF (TST)

(a) Relação entre Forças de Oscilador, Polarizabilidade e a Seção de Choque de Fotoionização

O cálculo de funções de onda contínuas de um elétron no campo de potencial não-esférico do íon molecular, feito através da TST, consiste em construir perfis de fotoionização usando-se forças de oscilador discretas obtidas a partir de cálculos variacionais no espaço de Hilbert. A TST admite, portanto, a obtenção de seções de choque equivalentes às obtidas usando-se funções contínuas, evitando-se contudo a sua construção explícita. Langhoff e col.⁽⁵²⁾, usando a teoria de perturbações dependente do tempo e o princípio variacional, estabeleceram a relação existente entre as forças de oscilador e a polarizabilidade dependente da frequência. Seguindo o tratamento apresentado por estes autores procuraremos apresentar os resultados principais que levam a tal relação.

A equação de Schrodinger dependente do tempo, que descreve o efeito da radiação monocromática sobre um átomo ou molécula, tem a seguinte forma:

$$\left[H^{(0)}(r) + H^{(1)}(r,t) - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right] \Psi(r,t) = 0 \quad (2.25)$$

onde $H^{(0)}(r)$ é o hamiltoniano não-perturbado e $H^{(1)}(r,t)$ é o hamiltoniano da perturbação dependente do tempo. Ambos são operadores no espaço vetorial de $H^{(0)}(r)$. O vetor $r = (\vec{r}, \sigma)$ representa todas as coordenadas espaciais e de spin do sistema.

Assume-se que, originalmente ($t \rightarrow -\infty$), o sistema se encontra em um estado particular, não-degenerado, e normalizado

$\phi_0^{(0)}(r)$ do hamiltoniano $H^{(0)}(r)$, representando o estado fundamental da molécula, de energia $E_0^{(0)} \equiv E_0$. O hamiltoniano da perturbação $H^{(1)}(r,t)$ deve satisfazer a condição geral:

$$H^{(1)}(r,t \rightarrow -\infty) \rightarrow 0 \quad (2.26)$$

Então (em unidades atômicas):

$$\Psi(r,t \rightarrow -\infty) = \phi_0^{(0)}(r) \exp(-i E_0 t) \quad (2.27)$$

Assume-se ainda que $H^{(1)}(r,t)$ seja suficientemente suave e contínuo no tempo, de forma a assegurar que a função de onda perturbada $\Psi(r,t)$ e sua derivada primeira sejam funções contínuas do tempo. A função de onda não-perturbada $\Psi^{(0)}(r,t)$ é normalizada, i.e.

$$\langle \Psi^{(0)} | \Psi^{(0)} \rangle = 1 \quad (2.28)$$

de modo que $\Psi(r,t)$ é, também, normalizada:

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = 1 \quad (2.29)$$

para todos os valores de t .

O operador da perturbação dependente do tempo é:

$$H^{(1)}(r,t) = - \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{E}^{(\omega)} \cos \omega t, \quad (2.30)$$

ou

$$H^{(1)}(r,t) = \mu_{\hat{E}} E^{(\omega)} \cos \omega t \quad (2.31)$$

e

$$\mu_{\hat{E}} = \vec{\mu} \cdot \hat{E} = - \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \hat{E} \quad (2.32)$$

Nestas expressões N é o número de elétrons do sistema; $E^{(\omega)} = |\vec{E}^{(\omega)}|$ é a amplitude (constante) do campo elétrico; $\hat{E}$ é um vetor unitário na direção da polarização.

Utilizando-se uma expansão perturbativa para a função de onda completa, da forma:

$$\Psi(r,t) = \sum_{n=0}^{\infty} \Psi^{(n)}(r,t) \quad (2.33)$$

e truncando-a em primeira ordem, Langhoff e col.⁽⁵²⁾ mostraram que:

$$\Psi^{(0)}(r,t) = \phi_0^{(0)} \exp(-i E_0 t) \quad (2.34)$$

$$e \quad \Psi^{(1)}(r,t) = \left[\phi_{+1}^{(1)}(r) \exp(i\omega t) + \phi_{-1}^{(1)}(r) \exp(-i\omega t) \right] \exp(-i E_0 t) \quad (2.35)$$

onde $\phi_{\pm 1}^{(1)}(r)$ é uma solução particular da equação

$$\left[H^{(0)}(r) - E_0 \pm \omega \right] \phi_{\pm 1}^{(1)} - \mu_{\hat{E}} \phi_0^{(0)}(r) = 0 \quad (2.36)$$

com $\phi_{\pm 1}^{(1)}(r)$ ortogonal a $\phi_0^{(0)}(r)$.

Sendo $H^{(1)}(r,t)$ um operador hermitiano no espaço vetorial de $H^{(0)}(r)$, que descreve a molécula isolada, as soluções da equação (2.36) podem ser determinadas em termos do espectro de soluções independentes do tempo $\{\phi_i^{(0)}(r) : E_i < 0 \text{ (} i = 1, 2, \dots \text{)}\}$; $\phi_E^{(0)}(r) : E > 0\}$, proporcionando:

$$\phi_{\pm 1}^{(1)}(r) = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\langle \phi_i^{(0)} | \mu_{\hat{E}} | \phi_0^{(0)} \rangle}{\epsilon_i \pm \omega} \phi_i^{(0)}(r) + \int_0^{\infty} \frac{\langle \phi_E^{(0)} | \mu_{\hat{E}} | \phi_0^{(0)} \rangle}{\epsilon \pm \omega} \phi_E^{(0)}(r) dE \quad (2.37)$$

onde $\epsilon_i = E_i^{(0)} - E_0$ e $\epsilon = E - E_0$.

Langhoff e col.⁽⁵²⁾ mostram então, que a polarizabilidade dependente do tempo e da frequência é dada, em primeira ordem, por:

$$D(\omega, t) = \left[\langle \phi_0^{(0)} | \mu_{\hat{E}} | \phi_{+1}^{(1)} \rangle + \langle \phi_{-1}^{(1)} | \mu_{\hat{E}} | \phi_0^{(0)} \rangle \right] \cos \omega t = \alpha(\omega) \cos \omega t \quad (2.38)$$

$$\text{onde} \quad \alpha(\omega) = \left[\langle \phi_0^{(0)} | \mu_{\hat{E}} | \phi_{+1}^{(1)} \rangle + \langle \phi_{-1}^{(1)} | \mu_{\hat{E}} | \phi_0^{(0)} \rangle \right] \quad (2.39)$$

é a polarizabilidade dependente da frequência, $\phi_0^{(0)}$ é o estado

fundamental da molécula e $\phi_{\pm 1}^{(1)}(r)$ são as funções perturbativas já definidas acima.

Considerando a expansão (2.37), a expressão para $\alpha(\omega)$ fica:

$$\alpha(\omega) = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{2\varepsilon_i |\langle \phi_i^{(0)} | \hat{\mu}_E | \phi_0^{(0)} \rangle|^2}{\varepsilon_i^2 - \omega^2} + \int_0^{\infty} \frac{2\varepsilon |\langle \phi_E^{(0)} | \hat{\mu}_E | \phi_0^{(0)} \rangle|^2}{\varepsilon^2 - \omega^2} d\varepsilon \quad (2.40)$$

A partir das expressões para as forças de oscilador dadas em (2.3) e (2.4) e tendo em vista o fato de que as moléculas podem estar igualmente orientadas no espaço, a expressão para $\alpha(\omega)$ adquire a forma:

$$\alpha(\omega) = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{f_i}{\varepsilon_i^2 - \omega^2} + \int_{\omega_\ell}^{\infty} \frac{g(\varepsilon)}{\varepsilon^2 - \omega^2} d\varepsilon = \int_{\varepsilon_1}^{\infty} \frac{df(\varepsilon)}{\varepsilon^2 - \omega^2} \quad (2.41)$$

onde ω_ℓ é a frequência do limiar de fotoionização e ε_1 é a primeira frequência de transição discreta, sendo que a expressão para a polarizabilidade $\alpha(\omega)$ foi colocada na forma consisa de uma integral de Stieltjes⁽²⁷⁾, com uma distribuição $f(\varepsilon)$ tal, que:

$$df(\varepsilon) = \left[\sum_{i=1}^{\infty} f_i \delta(\varepsilon_i - \varepsilon) + g(\varepsilon) \right] d\varepsilon \quad (2.42)$$

A seguir podemos escrever:

$$\alpha(Z) = \int_{\varepsilon_1}^{\infty} \frac{\left[\sum_{i=1}^{\infty} f_i \delta(\varepsilon_i - \varepsilon) + g(\varepsilon) \right] d\varepsilon}{\varepsilon^2 - Z^2} = \int_{\varepsilon_1}^{\infty} \frac{df(\varepsilon)}{\varepsilon^2 - Z^2} \quad (2.43)$$

admitindo-se a extensão de ω ao plano complexo. Esta equação define uma função analítica no plano complexo Z , tendo polos simples em $Z = \pm \varepsilon_i$, isto é, para os valores das energias discretas de excitação ε_i do sistema, e uma descontinuidade imaginária no eixo real, começando no limiar de ionização, isto é, no intervalo $\omega_\ell < \omega < \infty$.

As conclusões a respeito do comportamento de $\alpha(Z)$ no eixo real poderão ser tiradas a partir de uma análise de seu comportamento em $Z = \omega \pm i\delta$, com $\delta \rightarrow 0$. Deste modo

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} \alpha(\omega \pm i\delta) = \lim_{\delta \rightarrow 0} \left[\frac{1}{2\epsilon} \int_{\epsilon_1}^{\infty} df(\epsilon) \left(\frac{1}{\epsilon + \omega \pm i\delta} + \frac{1}{\epsilon - \omega \mp i\delta} \right) \right] = P \int_{\epsilon_1}^{\infty} \frac{df(\epsilon)}{\epsilon^2 - \omega^2} \pm \frac{i\pi}{2\omega} g(\omega) \quad (2.44)$$

$$\text{Onde } \alpha(\omega \pm i0) = \text{Re}\alpha(\omega) \pm i\text{Im}\alpha(\omega) \quad (2.45)$$

$$\text{com } \text{Re}\alpha(Z) = P \int_{\epsilon_1}^{\infty} \frac{df(\epsilon)}{\epsilon^2 - \omega^2} \quad \text{e} \quad \text{Im}\alpha(Z) = \frac{\pi}{2\omega} g(\omega) \quad (2.46)$$

Considerando as expressões (2.1) e (2.4) podemos escrever:

$$\sigma_t(\text{Mb}) = \frac{2\pi^2}{C} g(\omega) = \frac{4\pi\omega}{C} \text{Im}\alpha(\omega) \quad (2.47)$$

Desta forma, um conhecimento da parte imaginária da polarizabilidade nos é suficiente para a determinação da seção de choque. Mas como não dispomos da solução exata do conjunto completo $\{\phi_O^{(0)}, \phi_E^{(0)}\}$, não podemos fechar o problema, o que poderia ser feito através de (2.41) e (2.47), e das expressões para as forças de oscilador f_1 e $g(\omega)$. Objetivando contornar este problema Langhoff e col.⁽⁵²⁾ propuseram um procedimento, que passamos a expor.

(b) Uma Abordagem Alternativa

Uma avaliação das equações (2.43) e (2.47) exige um conhecimento prévio das porções discretas e contínuas do perfil apropriado da força de oscilador. Entretanto, uma abordagem computacional alternativa pode ser usada, considerando-se a distribuição cumulativa da força de oscilador:

$$f(\varepsilon) = \int_0^\varepsilon \left[\sum_i f_i \delta(\varepsilon_i - \varepsilon') + g(\varepsilon') \right] d\varepsilon' = \int_0^\varepsilon df(\varepsilon') \quad (2.48)$$

a qual é determinada unicamente pelos seus momentos espectrais.

Como não é possível fechar o problema pelo motivo acima exposto, Langhoff e col.⁽⁵²⁾ mostraram ser possível estabelecer um conjunto de n pseudo-estados $\tilde{\phi}_i^{(0)}$ que, embora separadamente não tenham relação com os $\phi_i^{(0)}$ ou com os $\phi_E^{(0)}$ corretos, constituem um conjunto ortonormal tal, que

$$\tilde{\phi}_{\pm 1}^{(1)} = \sum_{j=1}^n \tilde{a}_j^{(\pm)} \tilde{\phi}_j^{(0)} \quad (2.49)$$

seja uma boa aproximação às funções $\phi_{\pm 1}^{(1)}$. Através de uma abordagem variacional Langhoff e col.⁽⁵³⁾ mostram que:

$$\tilde{a}_j^{(\pm)} = - \frac{\langle \tilde{\phi}_j^{(0)} | \mu | \phi_0^{(0)} \rangle}{\tilde{\varepsilon}_j \pm \omega} \quad (2.50)$$

e, portanto, a função de onda nesta aproximação é, em primeira ordem

$$\tilde{\phi}_{\pm 1}^{(1)} = - \sum_{j=1}^n \frac{\langle \tilde{\phi}_j^{(0)} | \mu | \phi_0^{(0)} \rangle}{\tilde{\varepsilon}_j \pm \omega} \tilde{\phi}_j^{(0)} \quad (2.51)$$

Comparada com a expressão exata (2.37) esta fórmula nos mostra que a aproximação usada é uma aproximação de quadratura àquela expressão e, num certo sentido, as $\tilde{f}_j = \frac{2}{3} \tilde{\varepsilon}_j |\langle \tilde{\phi}_j^{(0)} | \mu | \phi_0^{(0)} \rangle|^2$ poderiam ser consideradas como as forças de oscilador efetivas. Neste caso teríamos, como uma boa aproximação a $\alpha(\omega)$, que:

$$\tilde{\alpha}(z) = \sum_{j=1}^n \frac{\tilde{f}_j}{\varepsilon^2 - z^2} \quad (2.52)$$

Entretanto, quando se usou esta fórmula para através de continuação analítica obter-se $\text{Im}\alpha(\omega \pm i\delta)$, o processo mostrou-se instável

vel^(9,29,53,54) e, portanto inviável. A alternativa foi encontrada no método de Stieltjes⁽⁵⁵⁾, que consiste em usar momentos espectrais que especificam completamente a força de oscilador cumulativa (2.48), os quais são definidos como:

$$S(-K) = \int_0^{\infty} \varepsilon^{-K} df(\varepsilon) = \sum_{i=1}^{\infty} \varepsilon_i^{-K} f_i + \int_{\varepsilon_\ell}^{\infty} \varepsilon^{-K} g(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2.53)$$

com $K = 0, 1, 2, \dots$ e ε_ℓ sendo a energia do limiar de fotoionização.

A idéia consiste em usar $\tilde{f}_j$ e $\tilde{\varepsilon}_j$ não diretamente em $\tilde{\alpha}(\omega)$, mas sim para calcular momentos espectrais aproximados (pseudomomentos), dados por:

$$\tilde{S}(-K) = \sum_{j=1}^N \tilde{\varepsilon}_j^{-K} \tilde{f}_j \quad (2.54)$$

os quais são uma aproximação convergente dos $S(-K)$ exatos, isto é:

$$\tilde{S}(-K) = S(-K), \text{ quando } N \rightarrow \infty \quad (2.55)$$

Os pseudomomentos $\tilde{S}(-K)$ são quadraturas de N pontos aos momentos espectrais $S(-K)$, isto é, à integral de Stieltjes da equação (2.53). Langhoff⁽²⁸⁾ mostra que são os momentos de ordem mais baixa ($0 \leq K \leq 2n$, $n < N$) e as grandezas determinadas a partir deles que convergem mais rapidamente em um conjunto-base de quadrado integrável L^2 de N termos. Isto é:

$$\tilde{S}(-K) \rightarrow S(-K); \quad 0 \leq K \leq 2n; \quad n < N \quad (2.56)$$

Dados os momentos espectrais $S(-K)$, $0 \leq K \leq 2n$, é possível então construir frequências de transição discretas e forças de oscilador que satisfazem a:

$$S(-K) = \sum_{\alpha=1}^n \varepsilon_{\alpha}^{-K} f_{\alpha}, \quad 0 \leq K \leq 2n-1 \quad (2.57)$$

Os ε_α e f_α assim obtidos são pontos e pesos da quadratura generalizada de Gauss, que proporcionam a chamada *representação principal* dos momentos espectrais $\{f_\alpha^{(n)}, \varepsilon_\alpha^{(n)}; \alpha=1, \dots, n\}$.

A obtenção de um pseudoespectro a partir dos momentos espectrais convergidos é, na realidade, o chamado "problema dos momentos" discutidos por Stieltjes⁽⁵⁵⁾. A partir da teoria de Stieltjes os parâmetros $\{\varepsilon_\alpha, f_\alpha\}$ podem ser usados para construir uma aproximação histogramática de n termos à força de oscilador cumulativa na forma

$$f(\varepsilon) \approx f^{(n)}(\varepsilon) \sum_{\varepsilon_\alpha < \varepsilon} f_\alpha^{(n)}; \quad \varepsilon_\alpha \neq \varepsilon \quad (2.58)$$

definida em todo o eixo $0 < \varepsilon < \infty$.

O sistema (2.57) tem n incógnitas $f_\alpha^{(n)}$ e n $\varepsilon_\alpha^{(n)}$ e, portanto, é um sistema de $2n$ equações a $2n$ incógnitas, matematicamente solúvel. Várias propriedades de suas soluções podem ser provadas em bases gerais⁽⁵⁶⁾, entre elas a de que o pseudoespectro principal satisfaz a $\varepsilon_\ell \leq \varepsilon_\alpha \leq \infty$ e $f_\alpha \geq 0$; $\alpha = 1, \dots, n$, para um n qualquer. Contudo, a alta não-linearidade do sistema, que ocorre para valores de n grandes, traz problemas de ordem numérica à solução direta do mesmo. Para solucionar este problema Langhoff⁽²⁵⁻²⁷⁾ propôs o uso dos aproximantes de Padé⁽²⁶⁾, conseguindo assim desacoplar o sistema de equações.

Quando a sequência dos $2n$ momentos empregados em (2.57) é a mesma da equação (2.53), os n pares de parâmetros (os pontos e os pesos de quadratura associados) ε_α e f_α que fornecem a representação principal dos momentos, têm a propriedade de assegurar que o histograma da equação (2.58) limita, rigorosamente, a distribuição correta através das desigualdades de Tchebycheff⁽⁵⁶⁾

$$f^{(n)}(\varepsilon_\alpha - 0) \leq f(\varepsilon_\alpha) \leq f^{(n)}(\varepsilon_\alpha + 0) \quad (2.59)$$

convergindo para $f(\varepsilon)$, quando $n \rightarrow \infty$. O "valor de Stieltjes" $f^{(n)}(\varepsilon)$

no seu ponto de incremento é dado pela média dos valores limites à esquerda e à direita nos pontos $\tilde{\epsilon}_j$, como:

$$f^{(n)}(\tilde{\epsilon}_j) = \frac{1}{2} \left[f^{(n)}(\tilde{\epsilon}_j+0) + f^{(n)}(\tilde{\epsilon}_j-0) \right] = \sum_{K=1}^{j-1} \tilde{f}_K + \frac{1}{2} \tilde{f}_j; \quad j=1, \dots, n \quad (2.60)$$

que corresponde ao ponto médio da porção vertical do histograma de Stieltjes (eq. 2.58).

Para se obter uma aproximação à densidade de força de oscilador exata no contínuo $g(\epsilon)$ é necessário diferenciar o momento espectral obtido de alguma maneira, já que $f(\epsilon)$ se relaciona com $g(\epsilon)$ da seguinte forma: $g(\epsilon) = df/d\epsilon$; ($\epsilon > \epsilon_\ell$).

Prova-se⁽⁵⁶⁾ igualmente, que os valores de $g(\epsilon_\alpha)$ imediatamente à esquerda e à direita de um ponto de incremento, representam limites ao valor da função densidade exata $g(\epsilon)$ naquele ponto:

$$g^{(n)}(\epsilon_\alpha-0) \leq g(\epsilon_\alpha) \leq g^{(n)}(\epsilon_\alpha+0) \quad (2.61)$$

Pode ser provado também⁽⁵⁶⁾, que esses limites convergem para zero, no sentido de que qualquer representação principal de ordem n' , maior que n oferece limites à função exata que estão, por sua vez, limitados pela representação principal de ordem n . Isto é:

$$f^{(n)}(\epsilon_\alpha-0) < f^{(n+1)}(\epsilon_\alpha-0) \leq f(\epsilon_\alpha) \leq f^{(n+1)}(\epsilon_\alpha+0) < f^{(n)}(\epsilon_\alpha+0) \quad (2.62)$$

e

$$g^{(n)}(\epsilon_\alpha-0) < g^{(n+1)}(\epsilon_\alpha-0) \leq g(\epsilon_\alpha) \leq g^{(n+1)}(\epsilon_\alpha+0) < g^{(n)}(\epsilon_\alpha+0) \quad (2.63)$$

Estes resultados asseguram que, para um n suficientemente grande, as distribuições e densidades de Stieltjes realmente convergem para os valores exatos $f(\epsilon)$ e $g(\epsilon)$, pelo menos nos pontos de incremento dos histogramas. Desta forma, os limites da

equação (2.60) sugerem que as aproximações convergentes para $g(\epsilon)$ podem ser obtidas em pontos sucessivos

$$\tilde{\omega}_{\alpha} = \frac{1}{2} (\tilde{\epsilon}_{\alpha} + \tilde{\epsilon}_{\alpha+1}) \quad (2.64)$$

das inclinações dos segmentos da reta, que ligam os valores adjacentes de Stieltjes do histograma cumulativo $\tilde{f}^{(n)}(\epsilon)$, na forma da derivada de Stieltjes

$$g(\tilde{\omega}_{\alpha}) = \frac{1}{2} \frac{\tilde{f}_{\alpha} + \tilde{f}_{\alpha+1}}{\tilde{\epsilon}_{\alpha+1} - \tilde{\epsilon}_{\alpha}} \quad (2.65)$$

É este o caminho para se obter uma aproximação histográfica convergente para a densidade de forças de oscilador de fotoionização em todo o intervalo contínuo do espectro $(\epsilon_{\ell}, \infty)$. Além disto o histograma de Stieltjes na região discreta do espectro dá informações a partir das quais são obtidas aproximações para as forças de oscilador discretas, se as correspondentes energias de transição exatas forem conhecidas.

Em resumo, a força de oscilador cumulativa (2.48), que nos leva à obtenção da força de oscilador da parte contínua do espectro $g(\omega)$ e, conseqüentemente, da seção de choque de fotoionização $\sigma(\text{Mb})$, é determinada seguindo-se o seguinte esquema: A partir dos $\tilde{\phi}_j^{(0)}$ e $\tilde{\epsilon}_j$ obtidos variacionalmente, são construídos os pseudomomentos $\tilde{S}(-K)$, os quais convergem para os $S(-K)$ exatos segundo (2.55). Isto nos dará um conjunto de $2n$ equações que podem ser invertidas para a extração de ϵ_{α} e f_{α} . Estas f_{α} são levadas em (2.58) e, finalmente, da relação

$$g(\omega) = \left[\frac{df(\epsilon)}{d\epsilon} \right] \Big|_{\epsilon=\omega} \quad (2.66)$$

obtemos $g(\omega)$, resultando conhecida a seção de choque $\sigma(\text{Mb})$ dada em (2.5).

O subprograma PROPØ1, de um conjunto da série POLYATOM,

escrito originalmente no MIT⁽⁵⁷⁾, calcula o valor esperado do operador momento de dipolo elétrico $\langle \tilde{\phi} | \vec{\mu} | \phi_0 \rangle$ sobre as funções de onda obtidas através de cálculos autoconsistentes (CAC) pelo terceiro programa da mesma série, o SCF100, e que está relacionado com as pseudoforças de oscilador. A partir das energias de excitação/ionização conhecidas e das correspondentes pseudoforças de oscilador o subprograma MTCHEB efetua a análise espectral e a consequente sua vização via a Técnica de Stieltjes-Tchebycheff (TST).

CAPÍTULO III

DETALHE DOS CÁLCULOS

3.1- O ESTADO FUNDAMENTAL DE N₂

O estado fundamental $X^1\Sigma_g^+$ da molécula de nitrogênio N₂ apresenta a seguinte configuração eletrônica:

$$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2 \quad (3.1)$$

No presente cálculo será considerada a fotoionização apenas de um elétron do orbital $3\sigma_g$, conduzindo à formação do íon molecular N₂⁺ no seu estado fundamental $X^2\Sigma_g^+$. O potencial de ionização do orbital $3\sigma_g$ (2,15,19) é da ordem de 15,6 eV.

Para o processo de fotoionização do orbital $3\sigma_g$ são dipolarmente permitidos apenas dois canais de reação, respectivamente:

$$3\sigma_g^{-1} K\sigma_u : ({}^1\Sigma_u^+) \quad (3.2)$$

$$e \quad 3\sigma_g^{-1} K\pi_u : ({}^1\Pi_u) \quad (3.3)$$

A determinação das seções de choque de fotoionização do orbital $3\sigma_g$ de N₂ consiste então em calcular os momentos de transição dipolar para os dois canais (3.2) e (3.3).

A molécula de nitrogênio N₂ pertence ao grupo de ponto D_{∞h}. A distância internuclear na posição de equilíbrio é R_e=2,068 u.a. (1 u.a. = 0,529172 Å). A esquematização da molécula de N₂ nas coordenadas cartesianas é apresentada na Figura 1.

Fig. 1- A molécula de N_2 representada nas coordenadas cartesianas: $R_e = 2,068$ u.a.

A função de onda do estado fundamental de N_2 é representada por um único determinante de Slater. Os orbitais moleculares de N_2 são representados pela combinação linear de orbitais atômicos (CLOA); os coeficientes da expansão e as energias dos orbitais são obtidos via um cálculo autoconsistente, através das equações de Hartree-Fock-Roothaan. No presente cálculo foram escolhidas funções-base tipo Gaussianas Cartesianas (CGTO), otimizadas por Dunning⁽⁵⁸⁾, e que consiste de um conjunto de (9s5p) funções primitivas, contraídas para uma base de (4s3p) para cada centro, totalizando 26 orbitais atômicos. O cálculo foi efetuado pelo conjunto de programas⁽⁵⁷⁾ da série POLYATOM.

Com essas funções-base, a energia total da molécula de N_2 é $-108,88769$ u.a., bem próximo do limite de Hartree-Fock, que é de⁽⁵⁹⁾ $-108,9928$ u.a.

3.2- OBTENÇÃO DOS IVO'S

Objetivando determinar as seções de choque de fotoionização, o passo seguinte consiste em determinar um pseudo-espectro

suficientemente denso, acima dos limites de ionização, de tal forma que torne possível uma análise dos momentos de Stieltjes com resultados estáveis, via a Técnica de Stieltjes-Tchebycheff (TST). Este objetivo é atingido a partir de uma expansão da base incluindo, nesta base aumentada, funções difusas centradas no centro de massa. Para evitar as dependências lineares das funções-base, os expoentes destas novas funções não devem ser próximos dos expoentes das funções-base originais.

Para a transição $3\sigma_g \rightarrow K\sigma_u$ foram acrescentadas 3 funções gaussianas do tipo s, 4 funções do tipo p_z e 4 do tipo d_{zz} nos centros atômicos e 11 funções do tipo p_z , localizadas no centro de massa da molécula.

Para a transição $3\sigma_g \rightarrow K\pi_u$ foram acrescentadas 4 funções gaussianas do tipo p_x e 4 do tipo d_{xz} nos centros atômicos e 11 do tipo p_x no centro de massa do sistema.

Estas funções-base acrescentadas são mostradas na Tabela I. Nessa tabela colocamos apenas o domínio dos expoentes utilizados que, para o caso $3\sigma_g \rightarrow K\sigma_u$ foram: $N(s)$: 2,0; 1,2 e 0,4; $N(p_z)$: 2,0; 1,0; 0,28 e 0,11; $N(d_{zz})$: 0,6; 0,32; 0,2 e 0,1; $CM(p_z)$: 1,5; 1,0; 0,5; 0,25; 0,125; 0,05; 0,025; 0,01; 0,005; 0,0025 e 0,001. E para $3\sigma_g \rightarrow K\pi_u$: $N(p_x)$: 1,20; 0,75; 0,28 e 0,1; $N(d_{xz})$: 1,0; 0,5; 0,25 e 0,1; $CM(p_x)$: 1,2; 0,75; 0,5; 0,25; 0,125; 0,062; 0,031; 0,015; 0,005; 0,0025 e 0,001.

Para a obtenção dos orbitais virtuais aperfeiçoados (IVO's) será necessário construir uma matriz hamiltoniana apropriada de uma partícula. Isto é feito a partir da Aproximação do Carço Congelado (Frozen-Core Approximation), que consiste em congelar os orbitais moleculares previamente determinados pelo cálculo CAC, removendo, entretanto, um elétron do orbital $3\sigma_g$, resultando o íon molecular $N_2^+ (X^2\Sigma_g^+)$. Desta forma, o operador hamiltoniano de um elétron é, neste caso:

Tabela I- O conjunto-base utilizado na expansão.

Localização	Tipo	Número	Domínio dos expoentes
$3\sigma_g \rightarrow K\sigma_u$			
N/N	s/s	3/3	2,0-0,4/2,0-0,4
N/N	p_z/p_z	4/4	2,0-0,11/2,0-0,11
N/N	d_{zz}/d_{zz}	4/4	0,6-0,1/0,6-0,1
CM	p_z	11	1,5-0,001
$3\sigma_g \rightarrow K\pi_u$			
N/N	p_x/p_x	4/4	1,20-0,1/1,20-0,1
N/N	d_{xz}/d_{xz}	4/4	1,0-0,1/1,0-0,1
CM	p_x	11	1,2-0,001

$$H_j = T + V_{N-1} \quad (3.4)$$

onde T é o operador da energia cinética do elétron. O operador V_{N-1} representa o potencial médio sofrido pelo elétron num orbital discreto, excitado ou ionizado.

O operador V_{N-1} pode ser escrito como:

$$V_{N-1} = \sum_i \left(2J_i - K_i \right) + J_{3\sigma_g} + K_{3\sigma_g} \quad (3.5)$$

sendo J e K , respectivamente, os operadores de Coulomb e de troca. A soma em i percorre todos os orbitais duplamente ocupados do íon N_2^+ .

As energias dos orbitais e os coeficientes da expansão são determinados através de uma única diagonalização para cada simetria. Consequentemente pode-se calcular as forças de oscilador para a respectiva transição dipolar $\tilde{f}_i (3\sigma_g \rightarrow \tilde{\phi}_i)$, onde $\tilde{\phi}_i$ representa o i -mo orbital virtual aperfeiçoado, cuja energia é $\tilde{\epsilon}_i$. Desta forma pode-se constituir um pseudo-espectro $(\tilde{\epsilon}_i, \tilde{f}_i)$. Através desse pseudo-espectro pode-se obter os pseudo-momentos de Stieltjes conforme a expressão (2.54). Em seguida então, através da análise de Stieltjes-Tchebycheff, pode-se obter a distribuição de forças de oscilador cumulativas $f(\epsilon)$ e, consequentemente, a força de oscilador no contínuo $g(\epsilon)$, de acordo com a equação (2.66).

A construção da matriz hamiltoniana e a diagonalização da mesma, bem como o cálculo subsequente das forças de oscilador, são também efetuados pela série de programas⁽⁵⁷⁾ POLYATOM.

Na Figura 2 mostramos as curvas de seções de choque de fotoionização de $3\sigma_g \rightarrow K\sigma_u$ e de $3\sigma_g \rightarrow K\pi_u$, bem como $3\sigma_g \rightarrow (K\sigma_u + K\pi_u)$, para a distância internuclear de equilíbrio $R_e = 2,068$ u.a. Nesta mesma figura mostramos também os pontos de seções de choque obtidos via a TST. Observe-se que as curvas traçadas representam uma

Figura 2- Curvas de $\tilde{\sigma}$ (Mb) para o canal $3\sigma_g^{-1}$ de N_2 . Os pontos representados são obtidos diretamente pela T S T.

melhor interpolação desses pontos.

Na Tabela II apresentamos os pseudo-espectros de frequências de transição e de forças de oscilador para o processo $\hbar\omega + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+) + e^-$ para a distância internuclear de equilíbrio $R_e = 2,068$ u.a., para os canais $3\sigma_g \rightarrow K\sigma_u$ e $3\sigma_g \rightarrow K\pi_u$.

3.3- OBTENÇÃO DAS SEÇÕES DE CHOQUE DE FOTOIONIZAÇÃO RELATIVAS (BRANCHING RATIOS)

A molécula de nitrogênio N_2 absorve radiações de comprimento de onda igual ou menor⁽⁶⁰⁾ que $759,9 \text{ \AA}$ (aproximadamente $15,58 \text{ eV}$), para produzir o íon molecular N_2^+ em seu estado eletrônico fundamental $X^2\Sigma_g^+$. O processo de fotoionização pode ser representado como:

correspondendo à remoção de um elétron do orbital $3\sigma_g$.

Na Figura 3 mostramos as curvas de potencial⁽⁶¹⁾ dos diversos estados eletrônicos da molécula N_2 , de N_2^+ e de N_2^- .

Nosso interesse é a obtenção das seções de choque

$$\sigma_{v''=0 \rightarrow v'}(\hbar\omega, v'', v') \quad (3.7)$$

para o processo de fotoionização (3.6), como função da energia do fóton incidente $\hbar\omega$ e dos níveis vibracionais inicial $v''=0$ e final v' da molécula neutra e do íon residual, respectivamente. Com este objetivo fizemos um esboço das curvas de potencial que envolvem apenas o estado fundamental da molécula $N_2(X^1\Sigma_g^+)$, representado por $E_{N_2}(R)$, e o estado final do íon $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$, representado por $E_{N_2^+}(R)$, de onde é formulado o problema da fotoionização. Esse esboço é apresentado na Figura 4. R é a distância internuclear. O potencial de ionização, que depende de R , é definido pela diferença

Tabela II- Pseudoespectro de frequências de transição e de forças de oscilador para o processo $\hbar\omega + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+) + e^-$ na distância de equilíbrio $R_e = 2,068$ u.a.

$(3\sigma_g)^1\Sigma_g^+ \rightarrow (K\sigma_u)^1\Sigma_u^+$		$(3\sigma_g)^1\Sigma_g^+ \rightarrow (K\pi_u)^1\Pi_u$	
ω_{on}	f_{on}	ω_{on}	f_{on}
0,4841	0,035690	0,4776	0,029193
0,5316	0,015589	0,5276	0,009849
0,5677	0,025078	0,5465	0,004439
0,6491	0,075815	0,5557	0,002372
0,6980	0,055241	0,5776	0,018793
0,8356	0,188946	0,6754	0,052078
0,9991	0,350240	0,7086	0,053786
1,1355	0,214052	0,8953	0,088048
1,1677	0,037098	1,0680	0,231019
1,3100	0,065772	1,3154	0,135296
1,4799	0,033512	1,5556	0,241176
1,7743	0,016389	1,7894	0,049772
2,0942	0,006961	2,1063	0,107837
2,3837	0,000283	2,5355	0,140914
2,7388	0,060887	3,4132	0,011738
3,4585	0,007691	3,6665	0,024468
4,1548	0,051486	5,2915	0,014346
4,3973	0,020675	6,1379	0,035479
5,1149	0,0002299	6,6637	0,000490
6,6283	0,0331057	7,4953	0,0000714
8,0366	0,000970	13,7349	0,009626
8,1093	0,006949		
11,3128	0,004086		
15,0267	0,002922		
20,2827	0,009712		
49,8047	0,0000310

Figura 3 - Curvas de energia potencial para N_2^- (não estável), N_2 e N_2^+ .

Figura 4 - Esboço das curvas de energia potencial para os estados eletrônicos $N_2(X^1\Sigma_g^+) \equiv E_{N_2}(R)$ e $N_2^+(X^2\Sigma_g^+) \equiv E_{N_2^+}(R)$.

$$IP = E_{N_2^+}(R) - E_{N_2}(R) \quad (3.8)$$

E e ϵ é a energia cinética do elétron emitido. A diferença de energia total no processo de fotoionização é dada pela expressão

$$\Delta E(R) = \hbar\omega = E_{N_2^+}(R) - E_{N_2}(R) + \epsilon \quad (3.9)$$

Considerando-se a igualdade (3.8), podemos escrever

$$\hbar\omega = \Delta E(R) = IP + \epsilon \quad (3.10)$$

Utilizamos a aproximação de Born-Oppenheimer^(42,43) para a descrição do processo de fotoionização molecular, a qual analisa o processo como se ele ocorresse inteiramente no referencial molecular. Designando as coordenadas eletrônicas por $\vec{r}$ (num referencial fixo) e chamando de R a distância internuclear, o estado inicial será definido por

$$\psi(\vec{r}, R; \alpha'', v'') \quad (3.11)$$

onde α'' designa o estado eletrônico e v'' o vibracional. A energia total da molécula é dada por $E_{N_2}(\alpha'', v'')$. O estado final do processo, que envolve o íon e o elétron ($N_2^+ + e^-$), será definido como

$$\psi(\vec{r}, R; \alpha', v', \epsilon) \quad (3.12)$$

onde α' especifica o estado eletrônico do íon residual e v' o seu estado vibracional; ϵ é a energia cinética do elétron emitido. A energia total do íon é $E_{N_2^+}(\alpha', v')$.

A energia total do sistema no seu estado final é dada por

$$E_{N_2^+}(\alpha', v') + \epsilon \quad (3.13)$$

Então, pela conservação de energia, teremos, no processo em que um fluxo de luz de energia $\hbar\omega$ incide sobre a molécula, que:

$$E_{N_2}(\alpha'', \nu'') + \hbar\omega = E_{N_2}(\alpha', \nu') + \varepsilon \quad (3.14)$$

Em termos destes estados moleculares a seção de choque de transição dipolar para a fotoionização é definida por:

$$\begin{aligned} \sigma(\alpha'', \nu''; \alpha', \nu', \omega; \varepsilon) &\equiv \sigma_{\nu''=0 \rightarrow \nu'} = \\ &= \frac{4\pi^2\omega}{3c} \left| \int dR \int d^3\vec{r} \psi^*(\vec{r}, R; \alpha', \nu', \varepsilon) \vec{M} \psi(\vec{r}, R; \alpha'', 0) \right|^2 \end{aligned} \quad (3.15)$$

onde

$$\vec{M} \equiv \vec{\mu} = \sum_i e_i \vec{r}_i \quad (3.16)$$

é o operador momento de dipolo elétrico na forma de comprimento; ω é a frequência do fóton e c a velocidade da luz.

Podemos escrever $\vec{M}$ como uma soma de um componente eletrônico $\vec{M}_{el.}$ e um nuclear $\vec{M}_{nucl.}$, isto é,

$$\vec{M} = \vec{M}_{el.} + \vec{M}_{nucl.} \quad (3.17)$$

Além disto, a aproximação de Born-Oppenheimer nos permite fatorar a função de onda molecular em uma parte eletrônica $\phi_\alpha(\vec{r}, R)$ e outra que descreve o estado vibracional $\chi_\alpha(R, \nu)$. O estado inicial fica:

$$\psi(\vec{r}, R; \alpha'', 0) = \phi_{\alpha''}(\vec{r}, R) \chi_{\alpha''}(R, 0) \quad (3.18)$$

e o final

$$\psi(\vec{r}, R; \alpha', \nu', \varepsilon) = \phi_{\alpha'}(\vec{r}, R; \varepsilon) \chi_{\alpha'}(R, \nu') \quad (3.19)$$

A integral em 3.15 pode então ser colocada na forma

$$\begin{aligned} &\int dR \int d^3\vec{r} \psi^*(\vec{r}, R; \alpha', \nu', \varepsilon) \vec{M} \psi(\vec{r}, R; \alpha'', \nu'') = \\ &= \int dR \int d^3\vec{r} \phi_{\alpha'}^*(\vec{r}, R; \varepsilon) \chi_{\alpha'}^*(R, \nu') (\vec{M}_{el.} + \vec{M}_{nucl.}) \phi_{\alpha''}(\vec{r}, R) \chi_{\alpha''}(R, \nu'') = \\ &= \int dR \int d^3\vec{r} \phi_{\alpha'}^*(\vec{r}, R; \varepsilon) \chi_{\alpha'}^*(R, \nu') \vec{M}_{el.} \phi_{\alpha''}(\vec{r}, R) \chi_{\alpha''}(R, \nu'') + \\ &+ \int dR \int d^3\vec{r} \phi_{\alpha'}^*(\vec{r}, R; \varepsilon) \chi_{\alpha'}^*(R, \nu') \vec{M}_{nucl.} \phi_{\alpha''}(\vec{r}, R) \chi_{\alpha''}(R, \nu'') \end{aligned} \quad (3.20)$$

Como $\vec{M}_{\text{nuc1.}}$ não depende das coordenadas dos elétrons e as funções de onda $\phi_{\alpha'}$ e $\phi_{\alpha''}$ pertencendo a estados eletrônicos diferentes são ortogonais entre si, i.e. $\int \phi_{\alpha'} \phi_{\alpha''} d^3\vec{r} = 0$, a segunda integral em (3.20) se anula. Deste modo (3.15) fica:

$$\sigma_{v''=0 \rightarrow v'} = \frac{4\pi^2\omega}{3c} \left| \int dR \chi_{\alpha'}(R, v') \vec{M}_{\alpha''\alpha'}(R, \epsilon) \chi_{\alpha''}(R, 0) \right|^2 \quad (3.21)$$

onde $\vec{M}_{\alpha''\alpha'}(R, \epsilon)$ é o momento de transição eletrônica, que depende de R e da energia cinética do elétron emitido ϵ :

$$\vec{M}_{\alpha''\alpha'}(R, \epsilon) = \int d^3\vec{r} \phi_{\alpha'}^*(\vec{r}, R; \epsilon) \vec{M}_{\text{el}} \phi_{\alpha''}(\vec{r}, R) \quad (3.22)$$

A determinação da seção de choque vibracional de estado a estado, de acordo com a aproximação adiabática, é descrita pela equação (3.21), desde que se disponha de $\vec{M}_{\alpha''\alpha'}(R, \epsilon)$ e das funções de onda vibracionais relevantes. Esta equação proporciona uma forma que é conveniente do ponto de vista computacional, na medida que exige uma integração numérica em apenas uma dimensão para moléculas diatômicas.

Por outro lado a força de oscilador diferencial é dada por⁽²⁴⁾:

$$\frac{df(E)}{dE} = \frac{2}{3} \Delta E(R) [\vec{M}_{\alpha''\alpha'}(R, \epsilon)]^2 \cdot g \quad (3.23)$$

onde g é o fator de degenerescência, com $g = 1$ para $M = 0$ e $g = 2$ para $M \neq 0$, correspondendo às transições $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow 1\Sigma_u$ e $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow 1\Pi_u$, respectivamente.

Diferentemente de outros métodos teóricos que incluem explicitamente as condições de contorno do elétron no orbital contínuo, na TST os elementos de matriz de transição $\vec{M}_{\alpha''\alpha'}(R, \epsilon)$ não podem ser obtidos diretamente através de integração, como já discuti

mos anteriormente. Um artifício é então utilizado, visando a de terminação de tais elementos de matriz. A partir da expressão que relaciona a seção de choque de fotoionização com as forças de oscilador

$$\sigma(\text{Mb}) = 4,033 \frac{df(E)}{dE} \quad (3.24)$$

obtemos, considerando a expressão (3.23):

$$\sigma(\text{Mb}) = 2,689 \Delta E(R) [\vec{M}_{\alpha''\alpha'}(R, \epsilon)]^2 \cdot g \quad (3.25)$$

Desta forma podemos escrever os momentos de transição para os canais específicos $3\sigma_g \rightarrow K\sigma_u$ e $3\sigma_g \rightarrow K\pi_u$, respectivamente como:

$$\vec{M}_{\alpha''\alpha'}(3\sigma_g \rightarrow K\sigma_u) \equiv M^\sigma(R, \Delta E) = \sqrt{\frac{\sigma^\sigma(R, \Delta E)}{2,689 \cdot \Delta E}} \quad (3.26)$$

e

$$\vec{M}_{\alpha''\alpha'}(3\sigma_g \rightarrow K\pi_u) \equiv M^\pi(R, \Delta E) = \sqrt{\frac{\sigma^\pi(R, \Delta E)}{2 \cdot 2,689 \cdot \Delta E}} \quad (3.27)$$

Em nosso trabalho $\sigma^\sigma(R, \Delta E)$ e $\sigma^\pi(R, \Delta E)$ são calculados através da TST para 5 distâncias internucleares, que são: 1,868; 1,968; 2,068; 2,168 e 2,268 u.a. Os resultados destas seções de choque para a série $3\sigma_g \rightarrow (K\sigma_u + K\pi_u)$ em relação à energia do fóton incidente estão mostrados na Figura 5. Na mesma figura mostramos os resultados das seções de choque de Lucchese e McKoy (comunicação privada) para $R = 1,868; 2,068$ e $2,268$ u.a. A partir dessa figura pode-se notar que as seções de choque de fotoionização variam sensivelmente com a distância internuclear da molécula. A posição da ressonância de forma é deslocada para a esquerda (i.e., para a região de menor energia do fóton) e torna-se mais acentuada com o aumento da distância internuclear.

As seções de choque parciais de fotoionização para a formação do íon N_2^+ num determinado nível vibracional v' são então obtidas através da integração numérica da equação (3.21), onde os

Figura 5 - Curvas de σ (Mb) obtidas para as cinco distâncias internucleares de N_2 - canal $3\sigma_g \rightarrow (K\sigma_u + K\pi_u)$.

momentos de transição dipolar $\vec{M}_{\alpha''\alpha}$, utilizados na integração são obtidos através da técnica de interpolação manual e a partir das equações (3.26) e (3.27). Os valores estimados de $\vec{M}_{\alpha''\alpha}$, para diversas energias do fóton e para as cinco distâncias internucleares estão representados na Tabela III.

As funções de onda vibracionais utilizadas em nosso cálculo foram obtidas pela aproximação do oscilador harmônico. As constantes de equilíbrio, tanto para o estado fundamental da molécula de N_2 , como para o íon molecular N_2^+ foram fornecidas pelas tabelas de dados espectroscópicos que constam da monografia de Herzberg⁽³⁶⁾, com $\omega_{N_2} = 2359,61 \text{ cm}^{-1}$ e $\omega_{N_2^+} = 2207,19 \text{ cm}^{-1}$, proporcionando os valores

$$\alpha_{N_2} \equiv \alpha_0 = \mu \omega_{N_2} = 138,168 \text{ u.a.} \quad (3.28a)$$

e

$$\alpha_{N_2^+} \equiv \alpha_1 = \mu \omega_{N_2^+} = 129,236 \text{ u.a.} \quad (3.28b)$$

nas expressões para as funções de onda vibracionais de oscilador harmônico.

Os valores das distâncias internucleares de equilíbrio $R_e(N_2)$ e $R_e(N_2^+)$ são⁽³⁶⁾ respectivamente:

$$R_e(N_2) = 1,094 \text{ \AA} = 2,068 \text{ u.a.} \quad (3.29a)$$

e

$$R_e(N_2^+) = 1,116 \text{ \AA} = 2,109 \text{ u.a.} \quad (3.29b)$$

Utilizamos a regra de Simpson para efetuar a integração numérica de (3.21). Obtivemos $\sigma_{v''=0 \rightarrow v'=0,1,2}$ para todos os valores escolhidos de ϵ , usando uma grade que, após vários testes, ficou definida em 0,025, num domínio de R entre 1,768 u.a. e 2,368 u.a., proporcionando 25 pontos na regra de Simpson.

Os resultados dos momentos de transição aos níveis vibracionais específicos $M_{v''=0 \rightarrow v'=0,1,2}$ e definidos como:

Tabela III- Momentos de transição eletrônica para os canais específicos $3\sigma_g \rightarrow K\sigma_u$ e $3\sigma_g \rightarrow K\pi_u$ para 5 distâncias internucleares.

$\Delta E(R)$ (eV)	$M^{\sigma/\pi}(R, \epsilon)$	$M^{\sigma/\pi}(R=1,868, \epsilon)$		$M^{\sigma/\pi}(R=1,968; \epsilon)$		$M^{\sigma/\pi}(R=2,068; \epsilon)$		$M^{\sigma/\pi}(R=2,168; \epsilon)$		$M^{\sigma/\pi}(R=2,268; \epsilon)$	
20,0		1,21	0,84	1,37	0,86	1,49	0,83	1,73	0,83	2,02	0,83
25,0		1,26	0,79	1,41	0,82	1,70	0,80	1,81	0,82	1,92	0,82
30,0		1,18	0,74	1,29	0,75	1,40	0,77	1,33	0,76	1,18	0,75
35,0		1,03	0,65	1,06	0,66	1,02	0,66	0,88	0,67	0,85	0,65
40,0		0,78	0,55	0,78	0,55	0,62	0,55	0,57	0,54	0,62	0,53
45,0		0,30	0,42	0,26	0,41	0,21	0,42	0,26	0,37	0,34	0,40

Tabela IV- Valores de $\sigma_{v''=0 \rightarrow v'}$ e $M_{v''=0 \rightarrow v'}$ para os nveis vibracionais especfi-
cos (simetria Σ_u) de N_2 e N_2^+ .

$\epsilon(\text{eV})$	$\sigma_{00}(\text{Mb})$	$\sigma_{01}(\text{Mb})$	$\sigma_{02}(\text{Mb})$	M_{00}	M_{01}	M_{02}
4,4	3,882	0,224	0,0015	1,402	-0,334	0,027
6,4	4,852	0,271	0,0011	1,494	-0,351	0,022
7,4	5,517	0,304	0,0009	1,558	-0,364	0,020
8,4	6,034	0,338	0,0009	1,595	-0,376	0,020
9,4	6,623	0,380	$\approx 0,0$	1,637	-0,390	0,004
10,4	7,103	0,458	$\approx 0,0$	1,663	-0,420	-0,003
11,4	7,338	0,541	$\approx 0,0$	1,658	-0,448	-0,004
12,4	7,397	0,714	0,0003	1,635	-0,506	-0,010
13,4	7,054	0,895	0,0008	1,569	-0,556	0,017
14,4	6,004	0,875	0,0075	1,423	-0,541	0,050
15,4	4,853	0,792	0,022	1,259	-0,506	0,084
16,4	3,875	0,676	0,032	1,107	-0,460	0,100
19,4	2,448	0,499	0,027	0,841	-0,378	0,088
24,4	1,492	0,249	0,013	0,614	-0,250	0,056
29,4	1,150	0,164	0,015	0,509	-0,191	0,058

Tabela V- Valores de $\sigma_{v''=0 \rightarrow v'}$, e $M_{v''=0 \rightarrow v'}$, para os níveis vibracionais específicos (simetria Π_u) de N_2 e N_2^+ .

$\epsilon(\text{ev})$	$\sigma_{00}(\text{Mb})$	$\sigma_{01}(\text{Mb})$	$\sigma_{02}(\text{Mb})$	M_{00}	M_{01}	M_{02}
4,4	2,038	0,225	0,010	0,718	-0,237	0,050
6,4	2,277	0,225	0,008	0,724	-0,226	0,041
7,4	2,391	0,240	0,009	0,725	-0,228	0,043
8,4	2,593	0,263	0,007	0,739	-0,234	0,039
9,4	2,794	0,304	0,008	0,752	-0,247	0,041
10,4	2,983	0,336	0,008	0,762	-0,255	0,040
11,4	3,125	0,366	0,010	0,765	-0,261	0,043
12,4	3,169	0,382	0,013	0,757	-0,261	0,049
13,4	3,180	0,384	0,015	0,745	-0,258	0,050
14,4	3,115	0,370	0,013	0,725	-0,249	0,047
15,4	3,088	0,367	0,013	0,710	-0,244	0,045
16,4	2,986	0,347	0,011	0,687	-0,233	0,042
19,4	2,715	0,308	0,010	0,626	-0,210	0,037
24,4	2,290	0,239	0,007	0,538	-0,173	0,030
29,4	2,037	0,246	0,008	0,479	-0,166	0,029

$$M_{0 \rightarrow v'} = \int dR \chi_{\alpha'}(R, v') \vec{M}_{\alpha'' \alpha'}(R, \epsilon) \chi_{\alpha''}(R, 0) \quad (3.30)$$

e de $\sigma_{0 \rightarrow v'}$, para os níveis vibracionais específicos definidos em (3.21), para as simetrias Σ_u e π_u , são mostrados nas Tabelas IV e V.

Considerando que $\sigma[N_2(v''=0) \rightarrow N_2^+(v')]$ = $\sigma_{0 \rightarrow v'}$ = 0, 1, 2, obtemos então, através de (1.3), os valores para as seções de choque relativas $\sigma(v''=0 \rightarrow v' = 0, 1, 2) / \sigma(v''=0 \rightarrow v'=0)$, que correspondem à formação do íon $N_2^+(X^2\Sigma_g^+; v')$ nos estados vibracionais $v' = 0, 1$ e 2, a partir do estado fundamental $(X^1\Sigma_g^+; v'' = 0)$ da molécula de N_2 no estado vibracional $v'' = 0$.

O TRAMOM (Momento de Transição), programa de integração numérica de (3.21) foi rodado no computador VAX-11 do Instituto de Física e Química de São Carlos (IFQSC-USP).

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1- ANÁLISE DOS RESULTADOS

Na Figura 6 mostramos os resultados das seções de choque parciais de fotoionização da molécula de nitrogênio N_2 que correspondem, respectivamente, às transições $3\sigma_g \rightarrow K\sigma_u$ e $3\sigma_g \rightarrow K\pi_u$, obtidos pela Técnica de Stieltjes-Tchebycheff (TST) na aproximação dos núcleos fixos, com a distância internuclear de equilíbrio $R_e = 2,068$ u.a.. Observe-se que, para o canal de fotoionização $3\sigma_g \rightarrow K\sigma_u$ a curva da seção de choque apresenta um máximo relativamente largo em torno dos 28 eV, aproximadamente, e que corresponde a uma ressonância de forma (shape resonance). Essa ressonância tem sido amplamente estudada para as camadas internas^(6,7,62,63,64), para as de valência^(1,8,9,15,19) e para as moléculas orientadas^(8,63), e é sabido que ela resulta do aprisionamento momentâneo do elétron por um poço de potencial resultante do campo atrativo de interação e^- -íon molecular e do campo repulsivo da barreira centrífuga.

Ainda na Figura 6 estão representadas as seções de choque totais de fotoionização obtidas pelas aproximações de núcleos fixos ($3\sigma_g \rightarrow K\sigma_u + K\pi_u$) e pela dos núcleos adiabáticos, porém vibracionalmente não-resolvidos ($\sigma_{v''v'}^t = \sigma_{00}^t + \sigma_{01}^t + \sigma_{02}^t$). A semelhança entre estas duas curvas de seções de choque é bastante evidente, estando apenas a posição do pico de máximo na curva obtida pela aproximação dos núcleos adiabáticos ligeiramente deslocada para a esquerda. Isto demonstra que a aproximação dos núcleos fixos é

Figura 6 - Seções de choque de fotoionização parciais e totais obtidas pela aproximação dos núcleos fixos (--- $3\sigma_g \rightarrow K\pi_u$; ---·--- $3\sigma_g \rightarrow K\sigma_u$ e —·— $3\sigma_g \rightarrow K\sigma_u + K\pi_u$) comparadas com a seção de choque de fotoionização total obtida pela aproximação dos núcleos adiabáticos (—), para o canal $3\sigma_g^{-1}$ de N_2 .

bastante útil para a obtenção da seção de choque de fotoionização, por ser mais simples e econômica.

Na Figura 7 compara-se nosso resultado da seção de choque total de fotoionização na aproximação dos núcleos fixos com os resultados experimentais de Plummer e col.⁽¹⁵⁾, Woodruff e Marr⁽¹⁶⁾ e de Hamnett e col.⁽¹³⁾. Os resultados de Plummer e col. e de Woodruff e Marr foram obtidos através da espectroscopia fotoeletrônica utilizando-se radiações sincrotrônicas, enquanto que os de Hamnett e col. pelo processo de coincidência elétron-elétron. A concordância entre nossa curva de seção de choque, obtida via a TST na aproximação dos núcleos fixos, e os resultados experimentais é boa para a faixa de energia do fóton acima de 30 eV. Na região de máximo nosso resultado apresenta valores da ordem de 20% maiores que os experimentais. Esta discrepância pode ser explicada pelo fato de não termos levado em consideração, no nosso cálculo, os efeitos de correlação eletrônica.

Esta hipótese pode ser confirmada pelo cálculo recente de Lucchese e col.⁽⁶⁵⁾, no qual obtiveram seções de choque de fotoionização da molécula de N_2 via o Método Variacional de Schwinger⁽⁶⁶⁾ utilizando-se funções de onda de Hartree-Fock (HF) e CI (Interação de Configurações) para descrever o estado fundamental da molécula. Observe-se, na mesma figura, que a concordância entre nosso resultado e o destes autores é boa se comparada com a curva de seção de choque HFL - aproximação de comprimento de dipolo usando a função de onda de HF. Entretanto a curva CIL - aproximação de comprimento de dipolo usando a função de onda CI - encontra-se sensivelmente mais baixa ($\approx 20\%$) e, portanto, mais próxima da curva experimental. Além desses resultados de Lucchese e col.⁽⁶⁵⁾ há também outros, teóricos, para o canal de fotoionização $3\sigma_g^{-1}$ na Figura 7.

Os de Rescigno e col.⁽⁹⁾ são obtidos também pela TST com

Figura 7 - Curvas de σ (Mb) e resultados experimentais para a transição $3\sigma_g \rightarrow (K\sigma_u + K\pi_u)$ da molécula de N_2 .

a mesma aproximação dos núcleos fixos e de Hartree-Fock de Carço Congelado (FCHF). Entretanto eles concordam apenas qualitativamente com os nossos resultados e, em geral, estão aproximadamente 20% inferiores em grandeza. Considerando que os seus cálculos foram efetuados com o mesmo potencial de HF que no nosso caso, acreditamos que a diferença seja decorrência de diferentes funções-base utilizadas para descrever os orbitais virtuais aperfeiçoados (IVO's). Rescigno e col.⁽⁹⁾ utilizaram 4 funções do tipo s e 4 do tipo p_z no centro de massa do sistema para descrever os orbitais virtuais na transição $3\sigma_g \rightarrow K\sigma_u$. Estes autores observaram que as seções de choque são relativamente insensíveis à escolha dos expoentes (~10%), não tendo sido efetuado, contudo, nenhum estudo relativamente aos diferentes tipos de funções-base. Como já mencionamos no capítulo anterior, para descrever os orbitais virtuais para a mesma transição utilizamos em nossos cálculos 3 funções do tipo s, 4 do tipo p_z e 4 do tipo d_{zz} nos centros atômicos e 11 funções do tipo p_z no centro de massa do sistema. Além de utilizarmos uma base mais extensa, a presença de orbitais do tipo d_{zz} deve ter contribuído para melhorar o resultado.

Os cálculos de Davenport⁽⁸⁾ foram efetuados via o Modelo do Espalhamento Múltiplo Contínuo (Continuum Multiple Scattering Model - CMSM). Seus resultados para as seções de choque são em geral mais baixos que os nossos e a posição de ressonância encontra-se deslocada em 3 eV para a direita. Esta diferença foi devida, principalmente, à utilização de um potencial de interação aproximado.

Raseev e col.⁽¹¹⁾ realizaram cálculos de seções de choque através do método de acoplamento próximo (close-coupling), utilizando-se uma expansão monocêntrica do potencial estático - troca (static-exchange) dentro do formalismo do carço congelado. Os seus resultados concordam relativamente bem com os nossos, entre

tanto a posição de máximo da curva encontra-se deslocada para a di reita em aproximadamente 2 eV.

Nas Figuras 8 a 10 mostramos as seções de choque relati vas de fotoionização (Branching Ratios) do orbital $3\sigma_g$ de N_2 para a formação do íon molecular N_2^+ nos seus níveis vibracionais $v' = 1$ e $v' = 2$, respectivamente, com relação à formação de N_2^+ no seu ní vel vibracional fundamental $v' = 0$. Na Figura 8 mostramos também os resultados experimentais de West e col.⁽¹⁷⁾, bem como os resul tados de Lucchese e McKoy⁽¹²⁾, que utilizaram um método baseado no princípio variacional de Schwinger, os de Raseev e col.⁽¹¹⁾, que usaram o método de canais acoplados com expansão monocêntrica do potencial estático-troca, e os de Dehmer e col.⁽¹⁰⁾, que utiliza ram o método de espalhamento múltiplo contínuo. Observe-se que os nossos resultados concordam muito bem com os resultados experimen tais, bem como com os de Lucchese e McKoy, tanto na forma, como em grandeza. Na região do máximo da curva (33-36 eV na energia do fô ton), nosso resultado ficou aproximadamente 10% abaixo do experi mental. Acreditamos, entretanto, que esta pequena discrepância se ja devida, principalmente, à precisão alcançada na interpolação ma nual que efetuamos e não propriamente ao método. Esta boa concor dância mostra, claramente, a potencialidade da TST em estudos de efeitos vibracionais na fotoionização de moléculas. Observe-se que, se a aproximação de Franck-Condon fosse válida, esta seção de cho que relativa seria uma constante, por volta de 11%.

Os resultados de Raseev e col.⁽¹¹⁾ concordam qualitativa mente com os nossos ficando, contudo, 25% abaixo em grandeza. Como foi apontado por Lucchese e McKoy⁽¹²⁾ esta discrepância é devida, principalmente, à convergência das expansões em ondas parciais das funções de onda contínuas, bem como dos parâmetros do potencial que, nos seus cálculos, não foi atingida. Essa discrepância pode também ter sido causada pelo fato de que Raseev e col.⁽¹¹⁾ efetua

Figura 8 - Seções de choque relativas $R_x(v'' \rightarrow v')$ que correspondem à formação do íon $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ no estado vibracional $v'=1$, a partir do estado fundamental ($X^1\Sigma_g^+$; $v''=0$) da molécula de N_2 .

Figura 9 - Seções de choque relativas $R_x(v'' \rightarrow v')$ que correspondem à formação do íon $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ no estado vibracional $v'=2$, a partir do estado fundamental ($X^1\Sigma_g^+$; $v''=0$) da molécula de N_2 (TST com funções de onda de oscilador harmônico).

Figura 10 - Seções de choque relativas $R_x(v'' \rightarrow v')$ que correspondem à formação do íon $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ no estado vibracional $v'=2$, a partir do estado fundamental $(X^1\Sigma_g^+; v''=0)$ da molécula de N_2 (TST com funções de onda de Morse).

ram o seu cálculo para apenas 3 distâncias internucleares, sendo que os elementos de matriz de transição eletrônica $\vec{M}_{\alpha''\alpha'}(R, \epsilon)$ e, portanto, as seções de choque $\sigma_{\nu''\nu'}$, variam sensivelmente com R . Os resultados de Dehmer e col.⁽¹⁰⁾ também concordam com os nossos quanto à forma da curva, alcançando porém mais que o dobro em grandeza nas regiões de máximo.

É interessante notar que, apesar de os efeitos de correlação eletrônica influírem sensivelmente nas seções de choque de fotoionização, eles aparentemente não afetam as seções de choque relativas entre os diversos níveis vibracionais. Isto é devido ao fato de que o efeito de correlação eletrônica influi, igualmente, para todos os canais vibracionais. Desta forma a discrepância apresentada nos resultados de Dehmer e col.⁽¹⁰⁾ relativamente aos dados experimentais e a outros resultados teóricos, só pode ser explicada pelo próprio potencial de interação aproximado utilizado nos seus cálculos.

Considerando-se que não existe nenhuma medida experimental disponível das seções de choque relativas para a formação de N_2^+ no seu nível vibracional $\nu' = 2$, com relação a N_2^+ no seu nível vibracional fundamental $\nu' = 0$ comparamos, na Figura 9, nossos resultados com os cálculos de Raseev e col.⁽¹¹⁾ e de Dehmer e col.⁽¹⁰⁾. Como esperado, os resultados de Dehmer e col., obtidos via o CMSM, apesar de concordar qualitativamente com os nossos, mostram uma grandeza 10 vezes maior. Os de Raseev e col. são da mesma ordem de grandeza que os nossos. Entretanto, para as regiões de energia do fóton acima de 35 eV os seus resultados mostram uma tendência a crescer, enquanto que os nossos apresentam um decrêscimo, saturando-se para um valor em torno de 0,5%. Observe-se que, para este caso, a seção de choque relativa na aproximação de Franck-Condon é de 0,67%.

Mostramos, na Figura 11 os resultados das seções de

choque parciais para a formação do íon molecular N_2^+ nos níveis vibracionais $v' = 0, 1$ e 2 em diversas escalas. Fazemos, na mesma figura, uma comparação com os resultados de Lucchese e McKoy⁽¹²⁾ e de Raseev e col.⁽¹¹⁾.

4.2- CONCLUSÃO

Realizamos, neste trabalho, um estudo sistemático dos efeitos de vibração molecular nos processos de fotoionização da molécula de N_2 . Confirmamos, através do mesmo, que a aproximação de Franck-Condon, apesar de ser utilizada com frequência no estudo de interações entre fótons e moléculas, falha drasticamente quando da existência da ressonância de forma (que ocorre para a onda f , que tem simetria σ_u).

Por outro lado este efeito-não-Franck-Condon pode ser adequadamente estudado pela TST, a qual mostrou resultados com uma boa concordância com os dados experimentais tanto qualitativa, como quantitativamente. A importância dos resultados obtidos através do presente estudo reside, como já mencionamos, na vantagem da TST que, além de apresentar um pequeno grau de complexidade, pode proporcionar seções de choque para diversas energias do fóton através de uma diagonalização relativamente simples tornando, consequentemente menos custosa a análise dos efeitos de vibração dos núcleos da molécula em processos de fotoionização de sistemas moleculares, principalmente no caso de canais que apresentam as ressonâncias de forma.

Observe-se ainda que, apesar de os efeitos de correlação eletrônica afetarem as seções de choque de fotoionização, não influenciam as seções de choque relativas entre os diversos níveis vibracionais. Mostramos também neste estudo, que as seções de choque teóricas vibracionalmente resolvidas são bastante sensíveis à

escolha das funções de onda vibracionais. Particularmente a discrepância entre as seções de choque parciais $\sigma_{v''=0 \rightarrow v'=2}$ é devida à diferentes aproximações para as funções de onda vibracionais. Podemos observar que a aproximação de Morse⁽⁶⁷⁾ (σ_{02} (Morse)) é muito superior à do oscilador harmônico (σ_{02} (O.H.)).

O que podemos observar a partir da Figura 11 é que as transições de $v'' = 0$ para $v' = 0$ e $v' = 1$ concordam bem com os resultados de Lucchese e McKoy⁽¹²⁾. Entretanto para $\sigma_{v''=0 \rightarrow v'=2}$ nosso resultado concorda apenas qualitativamente com os destes autores. Quantitativamente ele apresenta um resultado aproximadamente igual a um terço em grandeza. Suspeitamos que esta discrepância seja causada pela utilização de funções de onda de oscilador harmônico para representar o estado vibracional $v'' = 2$. Como se sabe, a aproximação harmônica para vibrações moleculares é aceitável apenas para os níveis vibracionais mais baixos.

Na tentativa de obter resultados mais confiáveis repetimos os mesmos cálculos para as seções de choque vibracionalmente resolvidas, como descrito na seção anterior, utilizando as funções de onda de Morse⁽⁶⁷⁾ para descrever os estados vibracionais da molécula, tanto no estado fundamental, quanto no iônico.

A função de onda de Morse é obtida resolvendo-se a equação de Schrodinger exatamente, utilizando-se um campo de potencial empírico, o qual é chamado de potencial de Morse, e pode ser escrito como

$$V(R) = D_e \left[1 - e^{-\beta(R-R_e)} \right]^2 \quad (4.1)$$

onde D_e é a energia de dissociação da molécula, R_e é a distância internuclear de equilíbrio e β é um parâmetro empírico. O potencial de Morse é uma boa aproximação à curva de potencial exata da molécula. E os parâmetros D_e e β podem ser calculados a partir de dados espectroscópicos. A energia de dissociação é dada⁽³⁶⁾ por

$$D_e = \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e} \quad (4.2)$$

onde os valores da frequência de vibração ω_e e da constante vibracional $\omega_e x_e$ podem ser obtidos na monografia de Herzberg⁽³⁶⁾.

E β é dado⁽³⁶⁾ por:

$$\beta = \sqrt{\frac{2\pi^2 c \mu}{D_e h}} \cdot \omega_e = 1,2177 \times 10^7 \cdot \omega_e \sqrt{\frac{\mu_A}{D_e}} \quad (4.3)$$

onde μ_A é a massa reduzida em unidades de peso atômico e D_e é dada em unidades de cm^{-1} , c é a velocidade da luz, h é a constante de Planck e $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ é a massa reduzida (m_1 e m_2 são as massas nucleares).

Em nosso trabalho obtivemos os valores de D_e e de β para os estados fundamentais da molécula N_2 e do íon molecular N_2^+ utilizando os dados espectroscópicos que constam da monografia de Herzberg⁽³⁶⁾. Os valores obtidos foram:

$$D_e(N_2) = 19,1228 \times 10^{-12} \text{ erg}; \quad D_e(N_2^+) = 14,999 \times 10^{-12} \text{ erg} \quad (4.4)$$

e

$$\beta(N_2) = 1,29674 \text{ u.a.}; \quad \beta(N_2^+) = 1,370021 \text{ u.a.} \quad (4.5)$$

A função de onda de Morse pode ser escrita como:

$$\chi(R) = \left(\frac{2d \cdot a}{N_{nn}}\right)^{1/2} \cdot e^{-d \cdot e^{-\beta(R-R_e)}} \cdot \left[2d \cdot e^{-\beta(R-R_e)}\right]^{(K-2n-1)/2} \times$$

$$\times e^{i\pi(K-n-1)} \frac{\Gamma(K-n)}{n!} \left[X^{n-(K-n-1)n} X^{n-1} + \frac{(K-n-1)(K-n-2)n(n-1)X^{n-2}}{2!} \dots \right] \quad (4.6)$$

onde a constante de normalização é:

$$N_{nn} = \left[\Gamma(K-n)\right]^2 \cdot \sum_{s=0}^n \frac{\Gamma(K-2n+s-1)}{\Gamma(s+1)} \quad (4.7)$$

e

$$K = \frac{4\pi(2\mu D_e)^{1/2}}{\beta h} \quad (4.8)$$

com

$$K(N_2) = 163,835 \quad e \quad K(N_2^+) = 137,336 \quad (4.9)$$

Desta forma as funções de onda de Morse para os níveis vibracionais específicos têm a forma:

$$\chi_0(R) = \left[\frac{K\beta}{\Gamma(K-1)} \right]^{1/2} \cdot K^{(K-1)/2} \cdot e^{-d \cdot e^{-\beta(R-R_e)}} \left[e^{-\beta(R-R_e)} \right]^{(K-1)/2} \quad (4.10)$$

$$\chi_1(R) = \left[\frac{K\beta}{\Gamma(K-3) + \Gamma(K-2)} \right]^{1/2} \cdot K^{(K-3)/2} \cdot e^{-d \cdot e^{-\beta(R-R_e)}} \left[e^{-\beta(R-R_e)} \right]^{(K-3)/2} (y-K+2) \quad (4.11)$$

$$\chi_2(R) = \left[\frac{K\beta}{\Gamma(K-5) + \Gamma(K-4) + \Gamma(K-3)} \right]^{1/2} \cdot K^{(K-5)/2} \cdot e^{-d \cdot e^{-\beta(R-R_e)}} \cdot \left[e^{-\beta(R-R_e)} \right]^{(K-5)/2} \cdot \left[y^2 - 2(K-3)y + (K-3)(K-4) \right] \quad (4.12)$$

onde

$$y = K \cdot e^{-\beta(R-R_e)} \quad (4.13)$$

Na Tabela VI mostramos os valores de σ_{00} , σ_{01} e σ_{02} obtidos com estas funções.

A seção de choque relativa ($\sigma_{0 \rightarrow 1} / \sigma_{0 \rightarrow 0}$) para o canal $3\sigma_g^{-1}$ de N_2 obtida com as funções de onda de Morse está representada na Figura 8. Da mesma forma que para o caso das funções de onda de oscilador harmônico ela apresenta uma concordância muito boa com o resultado de Lucchese e McKoy⁽¹²⁾. Na Figura 10 apresentamos os resultados para ($\sigma_{0 \rightarrow 2} / \sigma_{0 \rightarrow 0}$) determinados com as funções de onda de Morse, juntamente com os de Raseev e col.⁽¹¹⁾ e com os de Dehmer e col.⁽¹⁰⁾. Para valores da energia do fóton $\hbar\omega$ acima de 40 eV esta seção de choque relativa tende a estabilizar coincidindo com o comportamento da curva de Raseev e col.. Já o resultado de Dehmer e col., que concorda qualitativamente com o nosso, embora quantitativamente tenha um valor quase 5 vezes maior, decresce com o acréscimo

Tabela VI- Valores de $\sigma_{v''=0 \rightarrow v'=0,1,2}$ para os níveis vibracionais específicos de N_2 e N_2^+ obtidos com a função de onda de Morse.

$\Delta E(eV)$	$\sigma_{00}^{\sigma}(Mb)$	$\sigma_{01}^{\sigma}(Mb)$	$\sigma_{02}^{\sigma}(Mb)$	$\sigma_{00}^{\pi}(Mb)$	$\sigma_{01}^{\pi}(Mb)$	$\sigma_{02}^{\pi}(Mb)$
20	3,970	0,223	0,0102	2,039	0,214	0,0214
22	4,971	0,272	0,0106	2,285	0,217	0,0171
23	5,653	0,307	0,0115	2,400	0,231	0,0195
24	6,181	0,343	0,0122	2,599	0,256	0,0193
25	6,762	0,394	0,0075	2,793	0,296	0,0232
26	7,222	0,486	0,0067	2,979	0,329	0,0250
27	7,431	0,578	0,0076	3,115	0,357	0,0287
28	7,412	0,768	0,0107	3,156	0,369	0,0334
29	6,990	0,939	0,0282	3,167	0,369	0,0345
30	5,915	0,893	0,0437	3,103	0,357	0,0321
31	4,752	0,781	0,0618	3,076	0,354	0,0315
32	3,785	0,651	0,0667	2,978	0,336	0,0288
35	2,368	0,474	0,0547	2,711	0,298	0,0251
40	1,460	0,237	0,0252	2,294	0,232	0,0181
45	1,135	0,150	0,0208	2,028	0,239	0,0208

Figura 11 - Seções de choque de fotoionização escalonadas de N_2 para a produção do estado $X^2\Sigma_g^+$ de N_2^+ nos níveis vibracionais específicos $v'=0, 1$ e 2 (TST com funções de onda de oscilador harmônico).

Figura 12 - Seções de choque de fotoionização escalonadas de N_2 para a produção do estado $X^2\Sigma_g^+$ de N_2^+ nos níveis vibracionais específicos $v' = 0, 1$ e 2 (TST com funções de onda de Morse).

mo de $\hbar\omega$. No entanto para esta faixa de energia o seu resultado tende a saturar-se em torno de 1%, concordando numericamente com o nosso e com o de Raseev e col.

Finalmente, na Figura 12 fazemos uma comparação dos nos resultados das seções de choque para os níveis vibracionais es pecíficos obtidas com funções de onda de Morse, com os de Lucchese e McKoy⁽¹²⁾. Observe-se que as seções de choque parciais para as transições de $v'' = 0$ para $v' = 0$ e $v' = 1$ concordam muito bem en tre si, como nos casos obtidos com funções de onda de oscilador har mônico. Entretanto a seção de choque $\sigma_{v''=0 \rightarrow v'=2}$, obtida com fun ção de onda de Morse, mostra uma concordância boa com os resulta dos destes autores tanto qualitativa, quanto quantitativamente, apresentando uma discrepância da ordem de 30% nas regiões de ener gia mais alta.

Desta forma mostramos, a partir do presente cálculo, que a discrepância que surge nos valores das seções de choque resolvi das $\sigma_{v''=0 \rightarrow v'=2}$ é devida a diferentes aproximações para as funções de onda vibracionais para o nível $v' = 2$. Mostramos ainda, do mes mo modo, que as seções de choque vibracionais são bastante sensí veis à escolha das funções de onda, especialmente para os níveis mais altos.

CAPÍTULO V

INTRODUÇÃO

Na primeira parte deste trabalho de tese mostramos, através de cálculos de seções de choque de fotoionização do orbital $3\sigma_g$ da molécula de N_2 , que a Técnica de Stieltjes-Tchebycheff (TST) é um método bastante interessante para a realização de estudos que envolvem estados contínuos de sistemas moleculares. Uma das principais características do método reside em que ele é bastante econômico, permitindo a obtenção de seções de choque para diversas energias através de uma única diagonalização da matriz hamiltoniana.

Entretanto, apesar destas vantagens, a TST não fornece as seções de choque diferenciais de fotoionização, não conseguindo obter informações mais completas sobre a dinâmica do processo. Sabe-se que a determinação de seções de choque diferenciais de fotoionização de moléculas só é possível quando a função de onda do elétron no contínuo, sob a ação de um campo do íon molecular, for explicitada. Desta forma o cálculo do momento de transição entre um orbital ocupado da molécula e o orbital contínuo pode ser efetuado diretamente, através de integração numérica.

Nesta segunda parte do nosso trabalho vamos aplicar o Método Variacional de Schwinger^(37,66) ao estudo de seções de choque de fotoionização da molécula de monóxido de carbono (CO), bem como ao da dependência, com a energia, da distribuição angular de fotoelétrons das camadas internas e de valência dessa molécula.

Como já foi exposto na primeira parte, apenas nos anos mais recentes é que foram desenvolvidos modelos teóricos quantitativos capazes de proporcionar resultados confiáveis de seções de choque de fotoionização molecular para canais parciais de transição, devido, fundamentalmente, às dificuldades técnicas que envolvem a construção de funções de onda contínuas que descrevem os elétrons emergentes (out) no processo de ionização, movendo-se no campo não-central e não-local dos íons moleculares formados. E muito poucas foram as aplicações à molécula de CO.

Rabelais e col.⁽³⁾ e Hirota⁽⁴⁾ também efetuaram cálculos para a molécula de monóxido de carbono. E como já tivemos a oportunidade de comentar, para o caso de N_2 , a consideração pouco rigorosa do campo molecular por estes autores não proporcionou bons resultados para a seção de choque de fotoionização, também neste caso.

J. Davenport⁽⁸⁾ utilizou o método de ondas espalhadas- $X\alpha$ (Scattered-wave- $X\alpha$) no cálculo de seções de choque de fotoionização parciais dos níveis de valência das moléculas de CO e de N_2 orientadas, na região ultravioleta do espectro. O método SW- $X\alpha$ produz potenciais de ionização construídos autoconsistentemente proporcionando resultados que, à época (1976), melhor concordavam com os dados experimentais.

N. Padial e col.⁽²⁹⁾ efetuaram cálculos de seções de choque de fotoionização para a molécula de monóxido de carbono através da Técnica dos Momentos de Stieltjes-Tchebycheff (TST), sobre o qual já foi feita uma discussão detalhada na primeira parte do presente trabalho. Eles realizaram estudos teóricos de seções de choque na aproximação Estático-Troca em canais desacoplados, para a remoção de elétrons de cada um dos seis orbitais moleculares ocupados da molécula de CO. Foram utilizados conjuntos-base gaussianos com uma dimensão de $N=40$, 30 e 25 para as simetrias σ , π e δ ,

respectivamente, na construção do pseudo-espectro $\{\tilde{\epsilon}_i^Y, \tilde{\phi}_i^Y; i=1, \dots, N\}$ das equações

$$\langle \tilde{\phi}_i | H_Y | \tilde{\phi}_j \rangle = \tilde{\epsilon}_i^Y \delta_{ij} \quad (5.1)$$

e

$$\langle \tilde{\phi}_i^Y | \tilde{\phi}_j^Y \rangle = \delta_{ij}; i, j = 1, 2, \dots, N \quad (5.2)$$

Dehmer e Dill⁽⁶⁸⁾ e Dill e col.⁽⁶⁹⁾ realizaram estudos de seções de choque e de parâmetros de assimetria para o monóxido de carbono, utilizando o método X α de espalhamento múltiplo. F. Grimm⁽⁷⁰⁾ usando o mesmo método obteve resultados para os parâmetros de assimetria dos orbitais 1 σ e 2 σ da mesma molécula.

Ritchie e Tambe⁽⁷¹⁾ também realizaram cálculos de fotoionização de CO através de um método monocêntrico de ondas parciais acopladas, no qual o potencial foi considerado como a soma do potencial estático e do potencial-de-troca-local para o elétron no campo do íon CO⁺. O cálculo do campo molecular estático para o sistema (e, CO⁺) foi efetuado assumindo-se uma aproximação de caroço-sem-relaxação (unrelaxed core approximation). Ela teria sido a responsável, na opinião dos autores, pelo resultado ruim obtido para a fotoionização do orbital 4 σ , refletindo assim um erro devido à consideração de um campo sem-relaxação.

A não consideração do efeito de relaxação certamente deve se refletir, de alguma forma, nos resultados das seções de choque e dos parâmetros de assimetria calculados por Ritchie e Tambe. Todavia, como veremos no capítulo dedicado às conclusões, os resultados que eles obtiveram para os orbitais 1 π e 5 σ permitem-nos afirmar, à luz dos nossos resultados e frente a outros cálculos teóricos, que não deve ser o campo sem-relaxação o responsável principal pela concordância apenas razoável, ou mesmo ruim, dos seus resultados, comparativamente com os dados experimentais.

Calculamos, nesta parte, as seções de choque parciais e

totais, bem como os parâmetros de assimetria, para a fotoionização a partir dos orbitais da camada interna (camada-K): 1σ e 2σ ; e de valência (camada-L): 3σ , 4σ , 1π e 5σ da molécula de CO, utilizando-se a Aproximação de Hartree-Fock de Carço Congelado (FCHF). Neste cálculo foi utilizada uma função determinantal de HF para a descrição do estado fundamental $X^1\Sigma^+$ do monóxido de carbono, obtido para a distância internuclear de equilíbrio $R_e = 2,132$ u.a. ($1 \text{ u.a.} = 0,529172 \text{ \AA}$), através de um cálculo autoconsistente, com funções gaussianas cartesianas primitivas $[9s5p]$ contraídas para um conjunto-base $[4s3p]$. O orbital contínuo, que descreve o fotoelétr on ejetado no processo de fotoionização, no campo do íon molecular CO^+ , é obtido através de um procedimento iterativo do Método Variacional de Schwinger⁽⁶⁶⁾.

Realizamos também estudos sobre a influência de funções-base do orbital ligado no cálculo de seções de choque de fotoionização. Demonstramos que os resultados obtidos para a fotoionização da camada de valência externa são relativamente sensíveis à escolha do tipo de funções-base utilizadas para descrever os orbitais moleculares.

A aproximação FCHF tem como consequência a não consideração do efeito de relaxação do orbital, ocasionando um deslocamento da posição do pico da ressonância de forma (shape resonance), em alguns eletr onvolts , para as seções de choque dos orbitais da camada-K, para os quais deve existir uma considerável reorganização da densidade de carga durante o intervalo de tempo em que o fotoelétr on está sendo ejetado da região molecular, quando passa a atuar sobre ele um potencial diferente. E esse potencial deve determinar mudanças na função de onda do orbital contínuo e, consequentemente, nos valores das seções de choque de fotoionização e dos parâmetros de assimetria.

Para os orbitais de valência o processo de ionização não

é acompanhado de uma organização considerável na estrutura eletrônica do íon residual, podendo ser desprezada a reorganização da densidade de carga, sendo então viável a aproximação FCHF, o que pode ser comprovado pela comparação dos nossos resultados com os dados experimentais disponíveis.

As medidas experimentais das seções de choque de fotoionização σ (Mb) e dos parâmetros de assimetria para os vários orbitais da molécula de CO foram efetuadas por diferentes autores através de diferentes técnicas.

Plummer e col.⁽¹⁵⁾ e Marr e col.⁽¹⁹⁾, utilizando as técnicas de radiações sincrotrônicas, Hamnett e col.⁽¹³⁾, através de medidas de coincidência elétron-elétron (e, 2e), Samson e col.⁽⁷²⁾, com uma técnica de espectroscopia fotoeletrônica, com fontes de luz de descarga incandescente DC e, finalmente, Hancock e col.⁽⁷³⁾, com polarizadores de reflexão com uma lâmpada de He DC, realizaram medidas para os orbitais de valência 5σ , 1π , 4σ e 3σ . Kay e col.⁽⁶⁴⁾ e Wight e col.⁽¹⁴⁾, através de medidas de coincidência elétron-íon, Truesdale e col.⁽⁷⁴⁾, com técnicas de radiação sincrotrônica e Barrus e col.⁽⁷⁵⁾, com técnicas de fotoabsorção, efetuaram medidas para os orbitais internos, 2σ e 1σ , principalmente.

Apresentaremos, no Capítulo VI, a parte teórica do Método Variacional de Schwinger. Alguns detalhes relacionados com o cálculo das seções de choque de fotoionização da molécula de CO, juntamente com a análise e discussão dos nossos resultados, comparando-os com outros disponíveis, tanto teóricos como experimentais, serão apresentados no Capítulo VII.

CAPÍTULO VI

TEORIA

6.1- A SEÇÃO DE CHOQUE DE FOTOIONIZAÇÃO PARA A MOLÉCULA DE MONÓXIDO DE CARBONO (CO)

Na representação orbital molecular a estrutura eletrônica da molécula de monóxido de carbono (CO) pode ser representada da seguinte forma:

$$(1\sigma)^2 (2\sigma)^2 (3\sigma)^2 (4\sigma)^2 (1\pi)^4 (5\sigma)^2 : 1\Sigma^+ \quad (6.1)$$

O processo de fotoionização com energia de limiar mais baixa é representado por:

que começa a ocorrer para uma energia de 14,0 eV, correspondente ao potencial de ionização do orbital de valência 5σ . Os valores dos potenciais de ionização dos demais orbitais, de valência e internos, são, para o 1π : 16,9 eV; para o 4σ : 19,7 eV; para o 3σ : 38,3 eV; para o 2σ : 296,2 eV e para o 1σ : 542,6 eV.

A seção de choque diferencial de fotoionização é definida como:

$$\frac{d^2 \sigma_{L,V}}{d\Omega_{\hat{\mathbf{K}}} d\Omega_{\hat{\mathbf{n}}}} = \frac{4\pi^2}{c} \cdot E \left| I_{\mathbf{K},\hat{\mathbf{n}}}^{L,V} \right|^2 \quad (6.3)$$

onde:

$$I_{\vec{K}, \hat{n}}^{L,V} = \xi^{L,V} \langle \psi_{f, \vec{K}}^{(-)} | D^{L,V} | \psi_i \rangle \quad (6.4)$$

é o elemento de matriz de transição dipolar. Nesta expressão ψ_i é a função de onda do estado fundamental do alvo e $\psi_{f, \vec{K}}^{(-)}$ é a função de onda final do alvo, com um elétron no orbital contínuo no campo do íon CO^+ ; $E = h\nu$ é a energia do fóton, $\hat{n}$ é a direção da polarização da luz e $\vec{K}$ é o momentum do fotoelêtron. Então $\Omega_{\hat{n}}$ e $\Omega_{\vec{K}}$ são os ângulos sólidos nas direções de $\hat{n}$ e de $\vec{K}$, respectivamente, referindo-se aos sentidos de incidência do feixe e de emissão do fotoelêtron.

Para as representações de dipolo nas formas de comprimento (dipole length) e de velocidade (dipole velocity) temos, respectivamente:

$$\xi^L = \sqrt{K}; \quad D^L = \vec{r} \cdot \hat{n} \quad (6.5)$$

e

$$\xi^V = \frac{\sqrt{K}}{E}; \quad D^V = \vec{v} \cdot \hat{n} \quad (6.6)$$

Os elementos de matriz de dipolo são expandidos em termos de harmônicos esféricos com o objetivo de tratar a dependência angular da seção de choque da orientação do alvo:

$$I_{\vec{K}, \hat{n}}^{L,V} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \sum_{\ell m \mu} I_{\ell m \mu}^{L,V} Y_{\ell m}^* (\Omega_{\vec{K}}) Y_{1 \mu} (\Omega_{\hat{n}}) \quad (6.7)$$

onde os elementos de matriz de onda parcial são dados por:

$$I_{\ell m \mu}^{L,V} = \xi^{L,V} \langle \psi_{f, k \ell m}^{(-)} | D_{\mu}^{L,V} | \psi_i \rangle \quad (6.8)$$

onde:

$$D_{\mu}^L = r_{\mu} = \begin{cases} \mp(x \pm iy) / \sqrt{2} & \text{para } \mu = \pm 1 \\ z & \text{para } \mu = 0 \end{cases} \quad (6.9)$$

$$D_{\mu}^V = \nabla_{\mu} = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left(\frac{\partial}{\partial x} \right) \pm i \left(\frac{\partial}{\partial y} \right) \right] / \sqrt{2} & \text{para } \mu = \pm 1 \\ \frac{\partial}{\partial z} & \text{para } \mu = 0 \end{cases} \quad (6.10)$$

Tomando-se uma média sobre todas as direções de polarização e do fotoelêtron, a seção de choque total de fotoionização é dada⁽⁶⁵⁾ por:

$$\sigma^{L,V} = \frac{4\pi^2}{3c} E \left(\sum_{\mu \ell} \left| I_{\ell, \Delta m - \mu, \mu}^{L,V} \right|^2 \right) \quad (6.11)$$

onde

$$\Delta m = m(\psi_1) - m(\text{caroço iônico}) = \mu + m(\text{fotoelêtron}) \quad (6.12)$$

6.2- O PARÂMETRO DE ASSIMETRIA

Considerando-se que o alvo molecular encontra-se no estado gasoso, devemos tomar uma média sobre todas as orientações do alvo. A expressão para a seção de choque diferencial (6.3) adquire a forma:

$$\frac{d\sigma^{L,V}}{d\Omega_{\hat{K}}} = \frac{\sigma^{L,V}}{4\pi} \left(1 + \beta_{\hat{K}}^{L,V} \cdot P_2(\cos \theta) \right) \quad (6.13)$$

que corresponde a uma distribuição angular integrada do alvo (ITAD: Integrated Target Angular Distribution), na qual a orientação do mesmo não é resolvida. Em (6.13) θ é o ângulo entre a direção de polarização da luz e o momento do elétron e $P_2(\cos \theta)$ é o polinômio de Legendre de 2º grau. O parâmetro de assimetria $\beta_{\hat{K}}$ depende só da energia do fóton e o índice $\hat{K}$ implica que $\beta_{\hat{K}}$ descreve a distribuição angular dos fotoelétrons⁽⁷⁶⁾ no processo de fotoionização:

$$\beta_{\vec{K}}^{L,V} = \frac{3}{5} \left(\frac{1}{\Sigma} D_{\mu} \right) \sum_{\substack{\ell m \mu \\ \ell' m' \mu' \mu''}} (-1)^{m-\mu'} \cdot I_{\ell m \mu}^{L,V} \left(I_{\ell' m' \mu'}^{L,V} \right)^* \left[(2\ell+1) (2\ell'+1) \right]^{1/2} \\ \cdot (1100|20) (\ell \ell' 00|20) (11-\mu \mu'|2\mu'') (\ell \ell' -m-m'|2-\mu'') \quad (6.14)$$

onde $(j_1 j_2 m_1 m_2 / j_3 m_3)$ é o coeficiente de Clebsh-Gordan.

6.3- O PRINCÍPIO VARIACIONAL DE SCHWINGER

O estudo de processos relacionados com a fotoionização molecular, como por exemplo a distribuição angular de fotoelétrons e as seções de choque de fotoionização, exige um conhecimento detalhado da função de onda dos orbitais contínuos. Em nosso estudo da fotoionização da molécula de CO, a função de onda do elétron contínuo no campo de potencial do íon molecular CO^+ é obtida através de uma versão iterativa do Método Variacional de Schwinger⁽⁶⁶⁾, o qual é baseado na equação integral de Lippman-Schwinger.

O Método Variacional de Schwinger para o funcional $[K]$ tem a forma:

$$[K] = \frac{\langle \psi^{(-)} | V | S \rangle \langle S | V | \psi^{(+)} \rangle}{\langle \psi^{(-)} | V - VGV | \psi^{(+)} \rangle} \quad (6.15)$$

onde $\psi^{(-)}$ e $\psi^{(+)}$ são as soluções tentativas da equação de Lippman-Schwinger, que obedecem, respectivamente, as condições de contorno do elétron emergente (out) e imergente (in); S são as soluções regulares e irregulares da equação homogênea; G é a função de Green do problema e V é o potencial de interação.

Observe-se que a forma fracionária do funcional (6.15), faz com que a condição de normalização das funções de onda não precise ser explicitada. Outra vantagem desse método reside em que as condições assintóticas são introduzidas pelas funções S e G, de

modo que, mesmo para problemas que envolvem elétrons contínuos, podem ser utilizadas apenas funções de quadrado integrável para representar a função tentativa ψ .

Admite-se em nosso cálculo, a aproximação de Hartree-Fock de caroço congelado (FCHF), que significa que o estado final no processo de fotoionização é descrito por uma configuração de um elétron na qual os orbitais do caroço iônico são mantidos inalterados relativamente aos orbitais HF da molécula neutra CO. Podemos então escrever para o orbital contínuo a equação de Schrödinger:

$$(\nabla^2 + \frac{2z}{r} + K^2) \psi_{\vec{K}}^{(\pm)}(\vec{r}) = U(\vec{r}) \psi_{\vec{K}}^{(\pm)}(\vec{r}) \quad (6.16)$$

onde $U(\vec{r}) = 2V(\vec{r})$, sendo $V(\vec{r})$ a interação efetiva entre o alvo e o fóton incidente, isto é, é a parte de curto alcance do potencial tático-troca e $\vec{K}$ é o momentum do elétron contínuo. Ao invés de resolver a equação (6.16) diretamente, utiliza-se a equação de Lippman-Schwinger⁽⁷⁷⁾ equivalente para a função de onda:

$$\psi_{\vec{K}}^{(\pm)}(\vec{r}) = \phi_{\vec{K}}^{C(\pm)}(\vec{r}) + \int G^{C(\pm)}(K; \vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') \psi_{\vec{K}}^{(\pm)}(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (6.17)$$

ou

$$\psi_{\vec{K}}^{(\pm)} = \phi_{\vec{K}}^{C(\pm)} + G^{C(\pm)} U \psi_{\vec{K}}^{(\pm)} \quad (6.18)$$

onde $G^{C(\pm)}$ é a função de Green Coulombiana, definida por:

$$G^{C(\pm)} = (\nabla^2 + \frac{2}{r} + K^2 \pm i\epsilon)^{-1} \quad (6.19)$$

A função $\phi_{\vec{K}}^{C(\pm)}$ é uma função coulombiana de espalhamento pura, que pode ser expressa em termos de uma expansão em ondas parciais, como:

$$\phi_{\vec{K}}^{C(\pm)}(\vec{r}) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sum_{\ell, m} i^\ell \phi_{k\ell m}^{C(\pm)}(\vec{r}) Y_{\ell m}^*(\hat{\Omega}_{\vec{K}}) \quad (6.20)$$

onde $\phi_{k\ell m}^{C(\pm)}$ é a função coulombiana de onda parcial, definida da

seguinte forma:

$$\phi_{k\ell m}^{c(\pm)}(\vec{r}) = \exp(\pm i\sigma_\ell) \frac{F_\ell(\gamma; Kr)}{Kr} Y_{\ell m}(\Omega_{\hat{r}}) \quad (6.21)$$

sendo $F_\ell(\gamma; Kr)$ uma função coulombiana regular, com $\gamma = -1/K$ e σ_ℓ o deslocamento de fase coulombiano, definido como:

$$\sigma_\ell = \arg [\Gamma(\ell+1+i\gamma)] \quad (6.22)$$

Um elétron de momentum $\vec{k}$, emergente (out) no processo de fotoionização, é representado pela função de onda $\psi_K^{(-)}$, que pode ser expandida em uma série de ondas parciais:

$$\psi_K^{(-)}(\vec{r}) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sum_{\ell=0}^{\ell_p} \sum_{m=-\ell}^{\ell} i^\ell \psi_{k\ell m}^{(-)}(\vec{r}) Y_{\ell m}^*(\Omega_{\hat{K}}) \quad (6.23)$$

onde uma soma infinita em ℓ foi truncada em $\ell = \ell_p$.

A equação de Lippman-Schwinger para o estado de ondas parciais é dada por:

$$\psi_{k\ell m}^{(-)}(\vec{r}) = \phi_{k\ell m}^{c(-)}(\vec{r}) + \langle \vec{r} | G^{c(-)} U | \psi_{k\ell m}^{(-)} \rangle \quad (6.24)$$

Objetivando a obtenção de soluções de espalhamento existe uma abordagem equivalente à resolução direta deste problema, que consiste em buscar uma solução para a matriz-T devida apenas à componente de curto alcance do potencial, a qual satisfaz à equação de Lippman-Schwinger

$$T = U + U G^{c(-)} T \quad (6.25)$$

Fazendo uso da identidade:

$$T | \phi_{k\ell m}^{c(-)} \rangle = U | \psi_{k\ell m}^{(-)} \rangle \quad (6.26)$$

e de (6.24), as soluções de ondas parciais são obtidas de:

$$\psi_{k\ell m}^{(-)}(\vec{r}) = \langle \vec{r} | 1 + G^{C(-)} T | \phi_{k\ell m}^{C(-)} \rangle \quad (6.27)$$

A solução de (6.24) é obtida a partir de uma abordagem iterativa baseada no princípio variacional de Schwinger⁽⁶⁶⁾, que começa por aproximar o potencial de curto alcance por um potencial separável.

Para a introdução da Aproximação do Potencial Separável admite-se a existência de um conjunto-base completo, que pertence ao espaço de Hilbert de quadrado integrável L^2 . Admitindo-se que $\{\alpha_i\}$ é o conjunto-base, a relação de completeza é:

$$\sum_i |\alpha_i\rangle \langle \alpha_i| = 1 \quad (6.28)$$

O método baseia-se na solução de uma representação matricial truncada (isto é, aproximada) de (6.25). Escolhendo-se então uma base finita $\{\alpha_i\}$ conveniente e que seja completa na região do espaço em que o potencial U é importante, a equação matricial que corresponde a (6.25) pode ser resolvida para a matriz- T truncada:

$$T^{So} = U^{So} (U - U G^{C(-)} U)^{-1} U^{So} \quad (6.29)$$

onde os elementos de matriz de U^{So} são:

$$U_{\alpha\beta}^{So} = \langle \alpha | U | \beta \rangle \quad (6.30)$$

O potencial U pode ser expandido como:

$$U = \sum_{\alpha, \beta} |\alpha\rangle \langle \alpha | U | \beta \rangle \langle \beta| \quad (6.31)$$

e como é impossível calcular um conjunto completo, temos que truncar o potencial:

$$U^{So} = \sum_{\alpha, \beta=1}^N |\alpha\rangle \langle \alpha | U | \beta \rangle \langle \beta| \quad (6.32)$$

A expressão para T^{So} fica, então:

$$T^{S_0} = \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta=1}^N |\alpha\rangle \langle \alpha| U |\beta\rangle \langle \beta| U - U G^{C(-)} U |\gamma\rangle^{-1} \langle \gamma| U |\delta\rangle \langle \delta| \quad (6.33)$$

ou

$$\langle \vec{r} | T^{S_0} | \vec{r}' \rangle = \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta=1}^N \langle \vec{r} | \alpha \rangle \langle \alpha | U | \beta \rangle \left[(D^{(-)})^{-1} \right]_{\beta\gamma} \langle \gamma | U | \delta \rangle \langle \delta | \vec{r}' \rangle \quad (6.34)$$

onde

$$(D^{(-)})_{\beta\gamma} = \langle \beta | U - U G^{C(-)} U | \gamma \rangle \quad (6.35)$$

T^{S_0} possui elementos de matriz não-nulos só no subespaço L^2 definido por U^{S_0} . Então a aproximação à matriz-T utilizada é a solução exata nesse subespaço.

A forma (6.34) para o potencial separável apresenta um interesse particular devido à sua relação com o princípio variacional de Schwinger. Isto é, esta forma para a matriz-T é equivalente à obtida na determinação dos valores estacionários da expressão variacional de Schwinger:

$$\begin{aligned} T_{\ell\ell',m}^{S_0} &= \langle \phi_{k\ell m}^{C(-)} | T | \phi_{k\ell',m}^{C(+)} \rangle = \\ &= \frac{\langle \phi_{k\ell m}^{C(-)} | U | \tilde{\psi}_{k\ell',m}^{(+)} \rangle \langle \tilde{\psi}_{k\ell m}^{(-)} | U | \phi_{k\ell',m}^{C(+)} \rangle}{\langle \tilde{\psi}_{k\ell m}^{(-)} | U - U G^{C(-)} U | \tilde{\psi}_{k\ell',m}^{(+)} \rangle} \end{aligned} \quad (6.36)$$

através de um procedimento variacional das funções de onda parciais tentativas, que são combinações lineares das funções de expansão:

$$\tilde{\psi}_{k\ell m}^{(\pm)}(\vec{r}) = \sum_{\alpha_i \in R} c_{k\ell m, i}^{(\pm)} \alpha_i(\vec{r}) \quad (6.37)$$

Realmente, a expressão para a amplitude de espalhamento pode ser escrita⁽⁷⁷⁾ como

$$f = -2\pi^2 \langle \psi_{k\ell',m}^{(-)} | U | \phi_{k\ell m}^{C(+)} \rangle \quad (6.38)$$

Considerando a equação de Lippman-Schwinger (6.24), podemos escrever

$$f = -2\pi^2 \langle \psi_{k\ell'm}^{(-)} | U - UG^C(-) U | \psi_{k\ell'm}^{(+)} \rangle \quad (6.39)$$

de forma que o princípio variacional para a amplitude de espalhamento f pode ser expressa por:

$$\begin{aligned} [f] = -2\pi^2 & \left[\langle \phi_{k\ell'm}^{C(-)} | U | \psi_{k\ell'm}^{(+)} \rangle + \langle \psi_{k\ell'm}^{(-)} | U | \phi_{k\ell'm}^{C(+)} \rangle - \right. \\ & \left. - \langle \psi_{k\ell'm}^{(-)} | U - UG^C(-) U | \psi_{k\ell'm}^{(+)} \rangle \right] \end{aligned} \quad (6.40)$$

que dá a amplitude exata de espalhamento quando funções de onda exatas $\psi_{k\ell'm}^{(+)}$ e $\psi_{k\ell'm}^{(-)}$ são usadas. E como a solução da equação de Lippman-Schwinger (6.25) para a matriz-T satisfaz à identidade:

$$\langle \phi_{k\ell'm}^{C(-)} | T | \phi_{k\ell'm}^{C(+)} \rangle \equiv \langle \phi_{k\ell'm}^{C(-)} | U | \psi_{k\ell'm}^{(+)} \rangle \quad (6.41)$$

temos que:

$$f = -2\pi^2 \langle \phi_{k\ell'm}^{C(-)} | T | \phi_{k\ell'm}^{C(+)} \rangle \quad (6.42)$$

e, portanto, de (6.38), (6.39) e (6.41) podemos escrever:

$$T_{k\ell'm} = \langle \phi_{k\ell'm}^{C(-)} | U | \psi_{k\ell'm}^{(+)} \rangle + \langle \psi_{k\ell'm}^{(-)} | U | \phi_{k\ell'm}^{C(+)} \rangle - \langle \psi_{k\ell'm}^{(-)} | U - UG^C(-) U | \psi_{k\ell'm}^{(+)} \rangle \quad (6.43)$$

que é a expressão para a matriz-T idêntica à correspondente para a expressão variacional de Schwinger (6.40). Isto pode ser demonstrado utilizando-se as funções de onda parciais tentativas (6.37) em (6.36) e variando-a com respeito aos coeficientes $c_{k\ell'm,i}^{(\pm)}$. Fazendo:

$$|\tilde{\psi}_{k\ell'm}^{(+)}\rangle = \sum_i c_{k\ell'm,i}^{(+)} |\alpha_i\rangle \text{ e } \langle \tilde{\psi}_{k\ell'm}^{(-)}| = \sum_i \langle \beta_i| c_{k\ell'm,i}^{(-)} \quad (6.44)$$

a expressão (6.36) fica:

$$T_{\ell\ell',m}^{S_0} = \frac{\sum_{\alpha_i, \beta_i} \langle \phi_{k\ell m}^{c(-)} | U | c_{k\ell',m,i}^{(+)} \alpha_i \rangle \langle \beta_i c_{k\ell m,i}^{(-)} | U | \phi_{k\ell',m}^{c(+)} \rangle}{\sum_{\alpha_i, \beta_i} \langle \beta_i c_{k\ell m,i}^{(-)} | U - UG^{c(-)} U | c_{k\ell',m,i}^{(+)} \alpha_i \rangle} \quad (6.45)$$

Aplicando o princípio variacional $\delta T_{\ell\ell',m}^{S_0} = 0$, obtemos:

$$\begin{aligned} & \sum_{\alpha_i, \beta_i} \delta c_{k\ell m,i}^{(-)} \langle \phi_{k\ell m}^{c(-)} | U | c_{k\ell',m,i}^{(+)} \alpha_i \rangle \langle \beta_i | U | \phi_{k\ell',m}^{c(+)} \rangle + \\ & + \sum_{\alpha_i, \beta_i} \langle \beta_i c_{k\ell m,i}^{(-)} | U | \phi_{k\ell',m}^{c(+)} \rangle \langle \phi_{k\ell m}^{c(-)} | U | \alpha_i \rangle \delta c_{k\ell',m,i}^{(+)} - \\ & - T_{\ell\ell',m}^{S_0} \left[\sum_{\alpha_i, \beta_i} \delta c_{k\ell m,i}^{(-)} \langle \beta_i | U - UG^{c(-)} U | c_{k\ell',m,i}^{(+)} \alpha_i \rangle + \right. \\ & \left. + \sum_{\alpha_i, \beta_i} \langle \beta_i c_{k\ell m,i}^{(-)} | U - UG^{c(-)} U | \alpha_i \rangle \delta c_{k\ell',m,i}^{(+)} \right] = 0 \quad (6.46) \end{aligned}$$

Então podemos fazer:

$$\begin{aligned} & \sum_{\alpha_i, \beta_i} \delta c_{k\ell m,i}^{(-)} \left[\langle \phi_{k\ell m}^{c(-)} | U | \alpha_i \rangle \langle \beta_i | U | \phi_{k\ell',m}^{c(+)} \rangle - \right. \\ & \left. - T_{\ell\ell',m}^{S_0} \langle \beta_i | U - UG^{c(-)} U | \alpha_i \rangle \right] c_{k\ell',m,i}^{(+)} = 0 \quad (6.47) \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned} & \sum_{\alpha_i, \beta_i} c_{k\ell m,i}^{(-)} \left[\langle \beta_i | U | \phi_{k\ell',m}^{c(+)} \rangle \langle \phi_{k\ell m}^{c(-)} | U | \alpha_i \rangle - \right. \\ & \left. - T_{\ell\ell',m}^{S_0} \langle \beta_i | U - UG^{c(-)} U | \alpha_i \rangle \right] \delta c_{k\ell',m,i}^{(+)} = 0 \quad (6.48) \end{aligned}$$

Donde obtemos:

$$T_{\ell\ell',m}^{S_0} = \sum_{\alpha_i, \beta_i} \frac{\langle \phi_{k\ell m}^{c(-)} | U | \alpha_i \rangle \langle \beta_i | U | \phi_{k\ell',m}^{c(+)} \rangle}{\langle \beta_i | U - UG^{c(-)} U | \alpha_i \rangle} \quad (6.49)$$

ou seja:

$$T_{\ell\ell',m}^{S_0} = \sum_{\alpha_i, \beta_i} \langle \phi_{k\ell m}^{c(-)} | U | \alpha_i \rangle \left[(D^{(-)})^{-1} \right]_{\alpha_i, \beta_i} \langle \beta_i | U | \phi_{k\ell',m}^{c(+)} \rangle \quad (6.50)$$

onde

$$(D^{(-)})_{\alpha_i, \beta_i} = \langle \alpha_i | U - UG^{(-)} U | \beta_i \rangle \quad (6.51)$$

Fica portanto demonstrado que a expressão (6.50) é equivalente à utilização de uma expansão separável do tipo de (6.34) na equação de Lippman-Schwinger para a matriz-T.

É contudo mais conveniente trabalhar com a matriz-K, ao invés de com a matriz-T. A matriz-K é obtida através da utilização do valor principal da função de Green $G^{(\pm)P}$, por assegurar a unitariedade e por evitar o manuseio de elementos complexos. O princípio variacional de Schwinger para a matriz-K pode ser escrito como:

$$\langle \phi_{k\ell m}^{(-)} | K | \phi_{k\ell' m}^{(+)} \rangle = \frac{\langle \phi_{k\ell m}^{(-)} | U | \psi_{k\ell' m}^{(+)} \rangle \langle \psi_{k\ell m}^{(-)} | U | \phi_{k\ell' m}^{(+)} \rangle}{\langle \psi_{k\ell m}^{(-)} | U - UG^{(-)} U | \psi_{k\ell' m}^{(+)} \rangle} \quad (6.52)$$

onde $\psi_{k\ell m}^{(\pm)P}$ é a função de onda de espalhamento, com a condição de contorno de onda estacionária. Esta expressão para a matriz-K é estacionária com respeito a pequenas variações do vetor de estado exato $\psi_{k\ell m}^{(\pm)P}$ em torno deste valor.

De uma forma análoga à descrita acima para a matriz-T, expandimos $\psi_{k\ell m}^{(\pm)P}$ em um conjunto de funções-base $|\alpha\rangle$:

$$|\psi_{k\ell m}^{(\pm)P}\rangle = \sum_{\alpha} a_{\alpha}(\vec{K}) |\alpha\rangle \quad (6.53)$$

e exigimos que a equação (6.52) seja estacionária relativamente à variação dos coeficientes $a_{\alpha}(\vec{K})$. Com isto obtemos a expressão variacional de Schwinger para a matriz-K:

$$K^{SO} = \sum_{\alpha, \beta} U |\alpha\rangle \left[(D^{(-)})^{-1} \right]_{\alpha\beta} \langle \beta | U \quad (6.54)$$

com
$$(D^{(-)})_{\alpha\beta} = \langle \alpha | U - UG^{(-)P} U | \beta \rangle \quad (6.55)$$

A expressão (6.54) pode ser também obtida assumindo-se uma expansão separável do potencial, semelhante a (6.31), inserin

do-a depois na equação de Lippman-Schwinger para K^{S_0} :

$$K^{S_0} = U + U G^{(-)p} K^{S_0} \quad (6.56)$$

A seguir definimos⁽³⁷⁾ a expansão em ondas parciais do valor principal da função de onda coulombiana $\phi_K^{c(p)}$ como:

$$\phi_K^{c(p)} = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \cdot \frac{1}{Kr} \sum_{\ell m} i^\ell F_\ell(r; Kr) Y_{\ell m}(\hat{r}) Y_{\ell m}^*(\hat{K}) \quad (6.57)$$

de modo a que ela seja normalizada em $\delta(\vec{K}-\vec{K}')$. Essa expansão é semelhante à de $\phi_K^{c(\pm)}$ dada em (6.20), exceto que as funções radiais em ondas parciais foram feitas reais. Isto é, o fator $e^{\pm i\sigma_\ell}$ não aparece mais.

Os elementos de matriz- K^{S_0} em ondas parciais são definidos como:

$$K_{\ell\ell'm}^{S_0} = \frac{2K}{\pi} \left\langle \frac{F_{\ell'}(\gamma; Kr)}{Kr} Y_{\ell'm}(\hat{r}) \middle| K^{S_0} \middle| \frac{F_\ell(\gamma; Kr)}{Kr} Y_{\ell m}(\hat{r}) \right\rangle \quad (6.58)$$

e a expansão em ondas parciais de $\psi_K^{(p)}(\vec{r})$ é definida como:

$$\psi_K^{(p)}(r) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \frac{1}{Kr} \sum_{\ell\ell'm} i^\ell \psi_{\ell\ell'm}^{(p)}(r) Y_{\ell'm}(\hat{r}) Y_{\ell m}^*(\hat{K}) \quad (6.59)$$

Substituindo (6.54) em (6.58), obtemos:

$$K_{\ell\ell'm}^{S_0} = -K \sum_{\alpha, \beta} \left\langle \frac{F_{\ell'}(\gamma; Kr)}{Kr} Y_{\ell'm}(\hat{r}) \middle| U^{S_0} \middle| \alpha \right\rangle \left[(D^{(-)(p)})^{-1} \right]_{\alpha\beta} \left\langle \beta \middle| U^{S_0} \middle| \frac{F_\ell(\gamma; Kr)}{Kr} Y_{\ell m}(\hat{r}) \right\rangle \quad (6.60)$$

Os elementos de matriz do tipo $\langle \alpha | U^{S_0} | \beta \rangle$ são avaliados a partir de programas padrões de integração para estados ligados moleculares. E os do tipo:

$$\langle \alpha | U^{S_0} | \frac{F_\ell(\gamma; Kr)}{Kr} Y_{\ell m}(\hat{r}) \rangle \text{ e } \langle \alpha | U^{S_0} G^{(-)(p)} U^{S_0} | \beta \rangle$$

são avaliados numericamente através de um esquema que depende da

utilização de funções-base cartesianas gaussianas, tanto na expansão da função de espalhamento, como na inserção da relação de completude para a avaliação dos elementos de matriz de $UG^{c(-)(p)}U$.

A forma da matriz-K dada em (6.58) é, portanto, utilizada para a obtenção de resultados relacionados com problemas de espalhamento de fótons por moléculas, em particular para a de monóxido de carbono. Os erros que ocorrem nesta matriz variacional de Schwinger são devidos à diferença entre o potencial separável aproximado U^{S_0} e o potencial exato U . A forma de eliminar esses erros é utilizar um procedimento iterativo, que consiste em aumentar o conjunto de expansão R da equação

$$\langle \vec{r} | K^{S_0} | \vec{r}' \rangle = \sum_{\alpha_i, \alpha_j \in R} \langle \vec{r} | U | \alpha_i \rangle \left[(D^{(-)})^{-1} \right]_{ij} \langle \alpha_j | U | \vec{r}' \rangle \quad (6.61)$$

com o conjunto de funções:

$$S_0 = \left\{ \psi_{k\ell_1 m}, \psi_{k\ell_2 m}, \dots, \psi_{k\ell_p m} \right\} \quad (6.62)$$

que é composto de soluções de espalhamento que correspondem à matriz-K, dada por uma expressão equivalente a (6.34) para a matriz-T.

Usando este novo conjunto, a primeira iteração é completada pelo cálculo de uma nova matriz-K dada por:

$$\langle \vec{r} | K^{S_1} | \vec{r}' \rangle = \sum_{\chi_i, \chi_j \in R \cup S_0} \langle \vec{r} | U | \chi_i \rangle \left[(D^{(-)})^{-1} \right]_{ij} \langle \chi_j | U | \vec{r}' \rangle \quad (6.63)$$

As funções de expansão contidas em $R \cup S_0$ incluem o conjunto inicial de funções de expansão $R = \{\alpha_i\}$ e as soluções contínuas dadas por:

$$\psi_{k\ell m}^{(-)S_0}(K, \vec{r}) = \phi_{k\ell m}^{c(-)}(\vec{r}) + \langle \vec{r} | G^{(-)p} K^{S_0} | \phi_{k\ell m}^{c(-)} \rangle \quad (6.64a)$$

E considerando-se a expressão (6.61), as soluções (6.64a) ficam:

$$\psi_{k\ell m}^{(-)S_0}(K, \vec{r}) = \phi_{k\ell m}^{c(-)}(\vec{r}) + \sum_{\alpha_i, \alpha_j \in R} \langle \vec{r} | G^{c(-)p} U | \alpha_i \rangle \left[(D^{(-)})^{-1} \right]_{ij} \langle \alpha_j | U | \phi_{k\ell m}^{c(-)} \rangle \quad (6.64b)$$

que é a expressão para a função de onda em termos da matriz-K, que obtemos de (6.24) considerando-se a identidade:

$$K^{S_0} |\phi_{klm}^{c(-)}\rangle = U^{S_0} |\psi_{klm}^{(-)}\rangle_{S_0} \quad (6.65)$$

Uma segunda iteração é iniciada através da construção de um conjunto de soluções:

$$S_1 = \left\{ \psi_{kl_1m}^{S_1}, \psi_{kl_2m}^{S_1}, \dots, \psi_{kl_pm}^{S_1} \right\} \quad (6.66)$$

associadas à matriz-K dada em (6.63). O conjunto S_1 combinado com o conjunto R de funções tentativas inicial, leva a uma nova matriz-K^{S2}. Em geral temos:

$$\langle \vec{r} | K^{S_n} | \vec{r}' \rangle = \sum_{\chi_i, \chi_j \in R \cup S_{n-1}} \langle \vec{r} | U | \chi_i \rangle \left[(D^{(-)})^{-1} \right]_{ij} \langle \chi_j | U | \vec{r}' \rangle \quad (6.67)$$

$$\text{com} \quad |\vec{r}\rangle = \psi_{kl_im}^{(-)S_n}(\vec{r}) = \phi_{kl_im}^{c(-)}(\vec{r}) + \langle \vec{r} | G^{c(-)}(p) K^{S_n} | \phi_{kl_im}^{c(-)} \rangle \quad (6.68)$$

$$\text{e} \quad S_n = \left\{ \psi_{kl_1m}^{S_n}, \psi_{kl_2m}^{S_n}, \dots, \psi_{kl_pm}^{S_n} \right\} \quad (6.69)$$

Este procedimento iterativo é repetido até que as funções de onda converjam. E quando esse procedimento iterativo atinge a convergência, pode ser provado⁽⁶⁶⁾ que ψ^{S_n} é a solução da equação de Lippman-Schwinger com o potencial exato U.

6.4- O POTENCIAL ESTÁTICO-TROCA DE HARTREE-FOCK DE CAROÇO CONGELADO (FCHF)

O potencial estático-troca (static-exchange) descreve a interação do elétron ionizado com o caroço iônico de camada aberta. A função de onda de Hartree-Fock do estado inicial da molécula de monóxido de carbono é dada pelo determinante de Slater:

$$\psi = |\phi_1^\alpha \phi_1^\beta \dots \phi_n^\alpha \phi_n^\beta| \quad (6.70)$$

onda há n orbitais ocupados. A função de onda do estado final, nesta aproximação, é dada pela soma de dois determinantes de Slater, construídos com os orbitais iônicos e com a função de onda contínua $\phi_{\vec{k}}$. Assumindo que o elétron ionizado foi removido do orbital ϕ_n , a função de onda será dada por:

$$\psi_{\vec{k}_f} = \sqrt{\frac{1}{2}} \left\{ |\phi_1^\alpha \phi_1^\beta \dots \phi_n^\alpha \phi_{\vec{k}_f}^\beta| + |\phi_1^\alpha \phi_1^\beta \dots \phi_{\vec{k}_f}^\alpha \phi_n^\beta| \right\} \quad (6.71)$$

A função $\psi_{\vec{k}_f}$ satisfaz à equação de Schrödinger:

$$H\psi_{\vec{k}_f} = E \psi_{\vec{k}_f}, \quad \text{ou} \quad (H-E)\psi_{\vec{k}_f} = 0 \quad (6.72)$$

Fazendo:

$$\langle \tilde{\psi}_{\vec{k}_f} | H-E | \tilde{\psi}_{\vec{k}_f} \rangle = 0 \quad (6.73)$$

e admitindo-se uma variação $\delta\psi_{\vec{k}_f}$ em torno de $\psi_{\vec{k}_f}$, isto é:

$$\psi_{\vec{k}_f} \rightarrow \psi_{\vec{k}_f} + \delta\psi_{\vec{k}_f} \quad (6.74)$$

obteremos, em 1ª ordem em $\delta\psi_{\vec{k}_f}$, que:

$$\delta \langle \psi_{\vec{k}_f} | H-E | \psi_{\vec{k}_f} \rangle = 0 \rightarrow \langle \delta\psi_{\vec{k}_f} | H-E | \psi_{\vec{k}_f} \rangle = 0 \quad (6.75)$$

Nesta expressão $\delta\psi_{\vec{k}_f}$ significa:

$$\delta\psi_{\vec{k}_f} = \sqrt{\frac{1}{2}} \left\{ |\phi_1^\alpha \phi_1^\beta \dots \phi_n^\alpha \delta\phi_{\vec{k}_f}^\beta| + |\phi_1^\alpha \phi_1^\beta \dots \delta\phi_{\vec{k}_f}^\alpha \phi_n^\beta| \right\} \quad (6.76)$$

e a equação (6.75) satisfaz para todos os possíveis $\delta\phi_{\vec{k}_f}$. A equação correta de partícula única para o elétron contínuo é obtida a partir de (6.75).

O hamiltoniano eletrônico pode ser escrito da seguinte

forma:

$$H = \sum_{i=1}^N f(i) + \sum_{i<j=1}^N 1/r_{ij} \quad (6.77)$$

onde

$$f(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (6.78)$$

em que z_{α} são as cargas nucleares e $N = 2n$ o número de elétrons. O operador de uma partícula $f(i)$ representa a energia cinética do i^{mo} elétron e a potencial de interação entre esse elétron e os núcleos da molécula, e $1/r_{ij}$ representa a energia potencial de interação entre o elétron i e o elétron j .

O hamiltoniano de HF de um-elétron é dado por

$$H^{HF} = f + \sum_{i=1}^n \left(2J_i - K_i \right) \quad (6.79)$$

onde f é o operador de uma-partícula definido em (6.78) e J_i e K_i são os operadores de Coulomb e de troca, respectivamente, já definidos na primeira parte desta tese. Então os orbitais de HF satisfazem

$$H^{HF} \phi_n = \epsilon_n \phi_n \quad (6.80)$$

Expandindo a equação (6.75), assumindo-se que os orbitais $\phi_{\vec{K}}$ e $\delta\phi_{\vec{K}}$ não são necessariamente ortogonais entre si, nem ao conjunto ortonormal de orbitais ocupados de HF, obtém-se

$$\begin{aligned} & \langle (P\delta\phi_{\vec{K}}) | \tilde{H} - \epsilon + J_n + K_n | P\phi_{\vec{K}} \rangle + 2\langle \delta\phi_{\vec{K}} | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \tilde{H} - \epsilon + J_n | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \phi_{\vec{K}} \rangle + \\ & + 2\langle \delta\phi_{\vec{K}} | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \tilde{H} + J_n | P\phi_{\vec{K}} \rangle + 2\langle (P\delta\phi_{\vec{K}}) | \tilde{H} + J_n | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \phi_{\vec{K}} \rangle = 0 \end{aligned} \quad (6.81)$$

onde

$$\tilde{H} = f + \sum_{i=1}^{n-1} (2J_i - K_i) \quad (6.82)$$

$$P = 1 - \sum_{i=1}^n |\phi_i\rangle \langle \phi_i| \quad (6.83)$$

A energia do elétron contínuo é dada por

$$\epsilon = E - E^{\text{caroço}} \quad (6.84)$$

em que $E^{\text{caroço}}$ é a energia de Koopman do caroço iônico:

$$E^{\text{caroço}} = E^{\text{HF}} - \varepsilon_n \quad (6.85)$$

Como ϕ_n é autofunção de H^{HF} a equação (6.81) pode ser reduzida a:

$$0 = \langle P\delta\phi_{\vec{k}} | \tilde{H} - \varepsilon + J_n + K_n | P\phi_{\vec{k}} \rangle + 2(\varepsilon_n - \varepsilon) \langle \delta\phi_{\vec{k}} | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \phi_{\vec{k}} \rangle \quad (6.86)$$

que satisfaz para qualquer $\delta\phi_{\vec{k}}$.

Considerando o caso em que $\delta\phi_{\vec{k}} = \phi_n$ segue que, se $\varepsilon \neq \varepsilon_n$ então $\langle \phi_{\vec{k}} | \phi_n \rangle = 0$. Portanto, se $\phi_{\vec{k}}$ satisfaz à equação:

$$\langle P\delta\phi_{\vec{k}}' | \tilde{H} - \varepsilon + J_n + K_n | P\phi_{\vec{k}}' \rangle = 0 \quad (6.87)$$

para qualquer $\delta\phi_{\vec{k}}'$ e com a condição de que $\varepsilon \neq \varepsilon_n$, então $\phi_{\vec{k}} = P\phi_{\vec{k}}'$ satisfaz à equação (6.86). Deste modo, a solução da equação (6.87) nos proporciona a função de onda contínua correta na aproximação FCHF.

Com relação à esta equação há que notar, em primeiro lugar, que ela força a solução $P\phi_{\vec{k}}'$ a ser ortogonal aos orbitais ocupados. Em segundo lugar, a solução contínua deve ser forçada a ser ortogonal aos orbitais duplamente ocupados, visto que o orbital contínuo e os ocupados não são autofunções do mesmo hamiltoniano de 1-partícula.

Finalmente, o problema geral de espalhamento em sistemas de camada aberta exige a solução da equação (6.81); porém, em se tratando da aproximação de FCHF, as equações de espalhamento podem ser simplificadas para (6.87).

Fazendo:

$$\tilde{H} - \varepsilon + J_n + K_n = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V^{\text{ORT}} - \varepsilon \quad (6.88)$$

onde

$$V^{\text{ORT}} = \sum_{i=1}^{n-1} (2J_i - K_i) + J_n + K_n - LQ - QL + J_n + K_n \quad (6.89)$$

em que

$$L = - \frac{1}{2} \nabla^2 - \epsilon + \sum_{i=1}^{n-1} (2J_i - K_i) + J_n + K_n \quad (6.90)$$

e

$$Q = \sum_{i=1}^n |\phi_i\rangle \langle \phi_i| \quad (6.91)$$

obtemos, de (6.87) a equação de espalhamento:

$$\left(- \frac{1}{2} \nabla^2 + V^{\text{ORT}} - \epsilon \right) \phi_{\vec{K}} = 0 \quad (6.92)$$

O potencial V^{ORT} é utilizado para tratar a interação estático-troca e os efeitos que consistem em forçar a solução contínua a ser ortogonal aos orbitais ligados ocupados.

CAPÍTULO VII

DETALHES DOS CÁLCULOS.

ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

7.1- O ESTADO FUNDAMENTAL DE CO

O estado fundamental $X^1\Sigma^+$ do monóxido de carbono apresenta a configuração eletrônica (6.1) com 5 orbitais σ e 1 orbital π . De acordo com as regras de seleção para a radiação de dipolo são oticamente permitidas 13 séries de transição de dipolo, que correspondem a excitações individuais a partir dos orbitais moleculares ocupados. Isto é, para o processo de fotoionização dos seis orbitais da molécula de CO os canais de reação são os seguintes:

$$\begin{aligned}
 &(1\sigma^{-1} \rightarrow K\sigma:1\Sigma^+); \quad (1\sigma^{-1} \rightarrow K\pi:1\Pi) \\
 &(2\sigma^{-1} \rightarrow K\sigma:1\Sigma^+); \quad (2\sigma^{-1} \rightarrow K\pi:1\Pi) \\
 &(3\sigma^{-1} \rightarrow K\sigma:1\Sigma^+); \quad (3\sigma^{-1} \rightarrow K\pi:1\Pi) \\
 &(4\sigma^{-1} \rightarrow K\sigma:1\Sigma^+); \quad (4\sigma^{-1} \rightarrow K\pi:1\Pi) \\
 &(1\pi^{-1} \rightarrow K\sigma:1\Pi); \quad (1\pi^{-1} \rightarrow K\pi:1\Sigma^+); \quad (1\pi^{-1} \rightarrow K\delta:1\Pi) \\
 &(5\sigma^{-1} \rightarrow K\sigma:1\Sigma^+); \quad (5\sigma^{-1} \rightarrow K\pi:1\Pi)
 \end{aligned} \tag{7.1}$$

Efetuamos cálculos de seções de choque parciais e totais de fotoionização, bem como de parâmetros de assimetria para todos os orbitais, internos (camada-K) e de valência (camada-L) da molécula de monóxido de carbono, utilizando a Aproximação de Hartree-Fock de Carço Congelado (FCHF).

A molécula de CO pertence ao grupo de ponto $C_{\infty v}$, e sua

distância internuclear de equilíbrio é igual a $R_e = 2,132$ u.a. (1 u.a. = $0,529172 \text{ \AA}$). Na Figura 13 apresentamos um esboço de CO nas coordenadas cartesianas.

Figura 13 - A molécula de CO representada nas coordenadas cartesianas: $R_e = 2,132$ u.a.

Em nosso cálculo utilizamos, para essa distância R_e , uma função determinantal de HF para a descrição do estado fundamental $X^1\Sigma^+$, obtida através de um cálculo autoconsistente, com funções-base gaussianas cartesianas primitivas $[9s5p]$, otimizadas por Dunning⁽⁵⁸⁾, e contraídas para um conjunto-base $[4s3p]$, da mesma forma que no caso de N_2 .

A energia total obtida para a molécula de monóxido de carbono utilizando esse conjunto-base é de -112.6869 u.a., próximo do limite de HF de -112.7860 u.a.⁽⁷⁸⁾.

7.2- AS FUNÇÕES DE ONDA DO ESTADO FINAL

As funções de onda do estado final usadas neste estudo da fotoionização de CO são construídas através da Aproximação FCHF, isto é, os orbitais ocupados são os mesmos descritos pela função de onda de HF da molécula neutra. O cálculo da função de onda

continua do estado final, que descreve o fotoelêtron emergente (out) no processo de fotoionização, no campo do íon molecular, é efetuado via a avaliação dos vários elementos de matriz dados em (6.67), através de uma expansão monocêntrica da base. O procedimento utilizado é a abordagem iterativa do método variacional de Schwinger⁽⁶⁶⁾, descrita no Capítulo VI.

A utilização de técnicas monocêntricas de expansão implica em que todas as funções sejam expandidas em torno de uma origem comum, como uma soma de harmônicos esféricos vezes as funções radiais. As funções radiais são calculadas numericamente e as integrais angulares podem ser avaliadas analiticamente. Como já havíamos alertado no caso da molécula de N_2 , as dependências lineares das funções-base podem ser evitadas fazendo com que os expoentes das funções expandidas não tenham valores próximos dos expoentes das funções originais.

Para os canais de transição $n\sigma \rightarrow K\sigma$ foram utilizadas, na expansão, 5 funções gaussianas do tipo s, 4 do tipo p_z e 3 do tipo d_{zz} nos respectivos centros atômicos, além de 5 funções gaussianas esféricas centradas na origem. Um total de 29 funções-base, portanto.

Para os canais $n\sigma \rightarrow K\pi$ foram as seguintes: 5 funções gaussianas do tipo p_x e 3 do tipo d_{xz} nos centros atômicos e mais 4 gaussianas esféricas na origem, perfazendo um total de 20 funções-base utilizadas nesta expansão.

E para a transição $1\pi \rightarrow K\delta$ utilizamos 4 funções-base do tipo d_{xx} e 3 do tipo d_{xy} em cada centro, e mais 2 esféricas na origem, perfazendo 16 funções na expansão.

Na Tabela VII apresentamos o conjunto-base de espalhamento que corresponde ao conjunto R da equação (6.64b), utilizado na expressão variacional de Schwinger para a obtenção das soluções de espalhamento para as várias simetrias possíveis.

Tabela VII- O conjunto-base de espalhamento utilizado para a obtenção das soluções de espalhamento para as simetrias σ , π e δ .

Simetria da Solução Contínua	Tipo da Função Gaussiana	Expoentes
σ	C: Cartesiana - s	8,0; 4,0; 2,0; 1,0; 0,5
	x	4,0; 2,0; 1,0; 0,5
	zz	2,0; 1,0; 0,5
	O: Cartesiana - s	8,0; 4,0; 2,0; 1,0; 0,5
	x	4,0; 2,0; 1,0; 0,5
	zz	2,0; 1,0; 0,5
	Esférica - $\ell=0$	2,0; 1,0; 0,5
	$\ell=1$	1,0; 0,5
π	C: Cartesiana - x	4,0; 2,0; 1,0; 0,5; 0,2
	xz	2,0; 1,0; 0,5
	O: Cartesiana - x	5,0; 2,5; 1,2; 0,6; 0,3
	xz	2,0; 1,0; 0,5
	Esférica - $\ell=1$	1,5; 0,5
	$\ell=2$	0,5
	$\ell=3$	0,5
δ	C: Cartesiana - xx	4,0; 2,0; 1,0; 0,5
	xy	2,0; 1,0; 0,5
	O: Cartesiana - xx	5,0; 2,0; 1,0; 0,5
	xy	2,0; 1,0; 0,5
	Esférica - $\ell=2$	1,0; 0,5

Os conjuntos-base são construídos a partir de funções gaussianas cartesianas dadas por:

$$\phi(\vec{r})^{\alpha, \ell, m, n, \vec{A}} = N(x-A_x)^\ell (y-A_y)^m (z-A_z)^n \cdot e^{-\alpha |\vec{r}-\vec{A}|^2} \quad (7.2)$$

centradas no núcleo, e de funções gaussianas esféricas da forma:

$$\phi(\vec{r})^{\alpha, \ell, m, \vec{A}} = N |\vec{r}-\vec{A}|^\ell \cdot e^{-\alpha |\vec{r}-\vec{A}|^2} \cdot Y_{\ell m}(\Omega_{\vec{r}-\vec{A}}) \quad (7.3)$$

centradas na origem.

Em (7.2) e (7.3) o vetor $\vec{A}$ indica o centro da função-base e N é um fator de normalização.

Há vários parâmetros que descrevem o valor máximo de ℓ , ($\ell_{\text{máx.}}$), utilizado nas expansões dos harmônicos esféricos e que, para a maior parte das transições estudadas, consideramos os seguintes valores: $\ell_{\text{máx.}}$ nas ondas calculadas (LMAX = 19); $\ell_{\text{máx}}$ na expansão dos orbitais ortonormais (LCUT = 19); $\ell_{\text{máx}}$ na expansão das funções de espalhamento (LNINO = 19); $\ell_{\text{máx}}$ nas funções de espalhamento nas integrais de troca (NLINSE = 19); $\ell_{\text{máx}}$ na expansão do potencial direto, vezes a função de espalhamento (NLINPD = 19); $\ell_{\text{máx}}$ na expansão do potencial de troca, vezes a função de espalhamento (NLINPE = 19); valor máximo de λ , ($\lambda_{\text{máx}}$), usado no potencial direto (NLINID = 38); $\lambda_{\text{máx}}$ no potencial de troca (NLINIE = 19); $\ell_{\text{máx}}$ na matriz-K (LKMAX = 9).

Os valores máximos de ℓ incluídos na expansão dos orbitais ocupados nos termos de troca foram os seguintes: 19 (1 σ); 19 (2 σ); 16 (3 σ); 16 (4 σ); 10 (1 π) e 10 (5 σ), fazendo com que as expansões dos vários orbitais tivessem uma normalização acima de 0,99.

7.3- A SEÇÃO DE CHOQUE DE FOTOIONIZAÇÃO

A determinação das seções de choque de fotoionização pode

ser concretizada através do cálculo dos chamados coeficientes dinâmicos, dados pelos elementos de matrizes:

$$I_{\ell m \mu}^L = (K)^{1/2} \langle \psi_{f, k \ell m}^{(-)} | r_{\mu} | \psi_i \rangle \quad (7.4)$$

na representação de dipolo na forma de comprimento (dipole length)

e

$$I_{\ell m \mu}^V = \frac{(K)^{1/2}}{E} \langle \psi_{f, k \ell m}^{(-)} | \nabla_{\mu} | \psi_i \rangle \quad (7.5)$$

na forma de velocidade (dipole velocity), onde ψ_i é a função de onda do estado fundamental e $\psi_{f, k \ell m}^{(-)}$ é a função de onda do estado final ou do estado ionizado. Essa função é normalizada, de forma que

$$\psi_{f, \vec{K}}^{(-)} = \sum_{\ell, m} \psi_{f, k \ell m}^{(-)} Y_{\ell m}^*(\Omega_{\vec{K}}) \quad (7.6)$$

sendo $\psi_{f, \vec{K}}^{(-)}$ normalizada por:

$$\langle \psi_{f, \vec{K}}^{(-)} | \psi_{f, \vec{K}'}^{(-)} \rangle = \delta^3(\vec{K} - \vec{K}') \quad (7.7)$$

A função ψ_i é construída com um único determinante de Slater, composto de um conjunto ortonormal de n orbitais ocupados:

$$\phi_i = \{ \phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n \} \quad (7.8)$$

de modo que

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}; \quad 1 \leq i, j \leq n \quad (7.9)$$

O estado final é uma função de onda de HF de caroço congelado (FCHF), composta dos orbitais:

$$\phi_f = \{ \phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n, \phi_K \} \quad (7.10)$$

onde $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n$ são os mesmos que em (7.9), satisfazendo à mesma condição de ortonormalidade e ϕ_K é o orbital contínuo, ortogonal aos orbitais de HF, de modo que

$$\langle \phi_i | \phi_K \rangle = 0; \quad 1 \leq i \leq n \quad (7.11)$$

Desta forma os elementos de matriz de transição dipolar (7.4) e (7.5) podem ser reduzidos a uma integral em ondas parciais

$$I_{\ell m \mu}^{L,V} = \xi^{L,V} \langle \phi_{k \ell m} | D_{\mu}^{L,V} | \phi_n \rangle \quad (7.12)$$

que pode ser determinada numericamente.

O Programa Geral de Espalhamento de Schwinger, que foi originalmente escrito por D. Watson e por R.R. Lucchese no Instituto de Tecnologia da Califórnia (CALTECH), realiza o cálculo computacional das funções de onda de espalhamento na Aproximação Estático-Troca para moléculas homonucleares e heteronucleares através do Método Variacional de Schwinger⁽⁶⁶⁾ e está adaptado ao sistema VAX-11 do Instituto de Física Gleb Wataghin da UNICAMP e ao VAX-11 do Instituto de Física e Química da USP de São Carlos (IFQSC-USP). A maior parte dos nossos cálculos foi realizada na UNICAMP e o restante no IFQSC-USP.

7.4- ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Faremos, nesta seção, uma análise dos nossos resultados das seções de choque de fotoionização σ (Mb) e dos parâmetros de assimetria β para todos os orbitais de valência (camada-K) e internos (camada-L) da molécula de CO, frente a outros resultados teóricos e aos experimentais disponíveis.

Como dispomos dos resultados para δ_{SUM} (Eigenphase Sum) e considerando a sua importância na análise de σ (Mb) e de β , faremos uma pequena introdução sobre o significado deste parâmetro.

δ_{SUM} é definido⁽⁷⁾ como:

$$\delta_{\text{SUM}} = \sum_i \text{tg}^{-1} (U^+ K U)_{ii} \quad (7.13)$$

onde U é uma matriz real, ortogonal, que diagonaliza a matriz-K simétrica real, correspondendo, portanto, à soma dos autovalores da

matriz- δ (matriz do deslocamento de fase). Qualquer mudança brusca no comportamento da curva de $\delta_{\text{SUM}} \times \hbar\omega$, onde $\hbar\omega$ é a energia do fóton incidente, normalmente determina a existência de uma ressonância nesta região. A importância deste parâmetro reside também no fato de que ele pode definir, através da sua convergência, o valor máximo de ℓ , ($\ell_{\text{máx}}$), a ser utilizado no cálculo da matriz-K, o que pode significar uma razoável economia de tempo de computador. Por outro lado, um desvio no comportamento suave da curva de δ_{SUM} , como por exemplo um ponto fora da curva, deve significar que o valor da seção de choque naquele ponto não é confiável, indicando que um novo cálculo deve ser feito para aquele ponto com uma modificação na base, nos valores de $\ell_{\text{máx}}$ ou no número de iterações, etc.

a) O orbital 5σ (P.I. = 14,0 eV)

Para o orbital 5σ são oticamente permitidas duas séries de transições, $5\sigma \rightarrow K\sigma$ e $5\sigma \rightarrow K\pi$, respectivamente, resultando o íon molecular CO^+ no estado eletrônico $X^2\Sigma^+$. Este processo pode ser esquematizado por

Na Figura 14, mostramos os resultados de δ_{SUM} para a situação em que o elétron está sendo ejetado aos orbitais contínuos $K\sigma$ e $K\pi$, em função da energia do fóton $\hbar\omega$. Observe-se que a curva de δ_{SUM} para a transição $5\sigma \rightarrow K\sigma$ apresenta uma variação brusca no intervalo de energia entre 25-32 eV, evidenciando uma ressonância de forma (shape resonance) nesta região. Por outro lado, para a transição $5\sigma \rightarrow K\pi$ δ_{SUM} varia suavemente com a energia do fóton, não se apresentando, portanto, uma característica de ressonância. Nessa mesma figura mostramos também os valores de δ_{SUM} obtidos por Lucchese e col. ⁽⁷⁹⁾ que também utilizaram o Método Iterativo

Figura 14 - Curvas de δ_{SUM} para a fotoionização do orbital 5σ da molécula de CO, em comparação com os resultados obtidos por Lucchese e McKoy⁽⁷⁹⁾.

Figura 15 - Curvas de seções de choque de fotoionização e resultados experimentais para a transição $5\sigma \rightarrow (K\sigma + K\pi)$ da molécula de CO.

do Princípio Variacional de Schwinger⁽⁶⁶⁾. Entretanto as funções de onda dos orbitais contínuos $K\sigma$ e $K\pi$ foram calculadas num campo de potencial do íon CO^+ , gerado pela função de onda da molécula de CO neutra (Aproximação FCHF), sendo que esta foi calculada por McLean e Yoshimine⁽⁸⁰⁾ utilizando um conjunto-base do tipo de Slater (STO). Apesar desta diferença e da do conjunto das funções-base para o orbital contínuo, as curvas de δ_{SUM} obtidas por nós e por Lucchese e col.⁽⁷⁹⁾ são muito parecidas, tanto na forma quanto no valor numérico, para todo o intervalo de energia.

As seções de choque de fotoionização do orbital $5\sigma^{-1}$ ($5\sigma \rightarrow K\sigma + K\pi$) tanto para a transição de dipolo na forma de comprimento, $\sigma_L^t = \sigma_L^\pi + \sigma_L^\sigma$ como na de velocidade $\sigma_V^t = \sigma_V^\pi + \sigma_V^\sigma$, estão representadas na Figura 15. Mostramos aí também os resultados experimentais de Plummer e col.⁽¹⁵⁾, de Samson e col.⁽⁷²⁾ e de Hamnett e col.⁽¹³⁾. Verifique-se, inicialmente, que a ressonância de forma (shape resonance) tanto na representação σ_L^t , como na σ_V^t , foi confirmada em torno de 25 eV. Os resultados experimentais mostram a posição do pico de ressonância ligeiramente deslocado para a esquerda (em aproximadamente 1 eV). Por outro lado existe uma discrepância razoável entre os nossos resultados de σ_L^t e σ_V^t , principalmente na região de ressonância. E como os resultados das seções de choque calculadas via as transições dipolares na forma de comprimento e de velocidade deveriam ser idênticas se as funções de onda utilizadas fossem autofunções exatas do hamiltoniano eletrônico, a diferença entre σ_L^t e σ_V^t pode ser considerada para se fazer uma estimativa sobre a margem de incerteza do cálculo. Lucchese e col.⁽⁶⁵⁾ verificaram, através de cálculos de seções de choque para a molécula de N_2 , que a principal causa desta disparidade está relacionada com o efeito de correlação eletrônica. Eles observaram que, quando a função de onda CI (interação de configurações) é utilizada para representar o estado fundamental da molécula de N_2 ,

a diferença entre σ_L^t e σ_V^t diminui significativamente, sendo que o efeito de correlação afeta mais sensivelmente os valores de σ_L^t do que os de σ_V^t , principalmente para valores mais baixos da energia, onde σ_L^t concorda melhor com a experiência. Swanson e Armstrong⁽⁸¹⁾ obtiveram resultados semelhantes em estudos de sistemas atômicos. Observe-se que os nossos resultados para σ_L^t e σ_V^t concordam qualitativamente com os dados experimentais. Entretanto, no que se refere aos valores numéricos nossos resultados para σ_L^t mostram uma boa concordância com os experimentais nas regiões de energia menor que 25 eV e maior que 32 eV. Na região entre 25 e 32 eV σ_L^t apresenta valores maiores que os experimentais em cerca de 20%. Por outro lado σ_V^t mostra uma boa concordância com a experiência na região acima de 25 eV. Contudo na região de ressonância os nossos resultados para σ_V^t são aproximadamente 20% menores que os dados experimentais.

Verifica-se, nas medidas experimentais, dois picos de máximo nos valores das seções de choque localizados logo acima do limiar de ionização, os quais são causados pelos elétrons autoionizados. Os processos de autoionização envolvem estados de excitações duplas, que não foram levados em consideração nos nossos cálculos.

Na Figura 15 comparamos também os nossos resultados com outros teóricos. Pode-se observar que os resultados de σ_L^t e σ_V^t obtidos por Lucchese e col.⁽⁷⁹⁾ apresentam as mesmas formas qualitativas, principalmente a ressonância de forma, que se encontra localizada na mesma posição. Com relação aos valores numéricos, entretanto, nossos resultados para σ_L^t é significativamente maior que os de Lucchese e col.⁽⁷⁹⁾ na região de ressonância. E quanto aos valores de σ_V^t não há uma diferença significativa entre os nossos resultados os de Lucchese e col.⁽⁷⁹⁾ em toda a região de energia do fóton. Como os seus resultados foram obtidos pelo mesmo método (Método Variacional de Schwinger), aquela discrepância só pode ser explicada ou pelas diferentes funções de onda do orbital contínuo

ou do orbital ocupado 5σ , utilizadas na determinação dos elementos de matriz de transição (os coeficientes dinâmicos) $I_{\ell m \mu}^{L,V}$.

A fim de avaliar melhor essa discrepância comparamos, nas Figuras 16 e 17, as seções de choque parciais de fotoionização de σ_L e σ_V para as transições $5\sigma \rightarrow K\sigma$ e $5\sigma \rightarrow K\pi$, respectivamente. Observe-se que, em ambos os casos, as diferenças entre os valores de σ_L são maiores que as entre os valores de σ_V . E como já foi dito acima, a utilização de diferentes conjuntos-base para os orbitais contínuos não influi no resultado desses orbitais, pois se a convergência do processo iterativo é alcançada, o orbital contínuo resultante deverá ser uma solução exata da Equação de Lippman-Schwinger com o potencial exato do íon molecular. Pode-se então, deduzir que, se existe uma discrepância entre os orbitais contínuos, ela pode ser devida aos diferentes potenciais gerados por diferentes funções de onda moleculares.

Sabe-se que o termo de maior importância do potencial de interação ($e^- - CO^+$) é o termo de interação dipolar, e os valores dos momentos dipolares para o íon molecular $CO^+(X^2\Sigma^+)$ obtidos com as funções de onda expandidas em termos de bases STO e GTO foram respectivamente, 1,83 u.a. e 1,848 u.a.. Isto nos permite então afirmar que a influência de diferentes campos de potencial não deve ser o principal responsável pelas discrepâncias. A comparação entre as curvas de δ_{SUM} , na Figura 14, confirma esta expectativa.

Então a discrepância nas seções de choque deve ter sido causada pela diferença entre os orbitais ligados 5σ , expandidos em termos de STO e GTO, utilizados no cálculo dos coeficientes dinâmicos (7.4) e (7.5). De fato, se lembrarmos que

$$\sigma_{GTO}^{L,V} \approx |\langle \psi_{\vec{K}} | \{ \frac{\vec{r}}{V} \} | e^{-\alpha r^2} \rangle|^2 \quad (7.15)$$

$$e \quad \sigma_{STO}^{L,V} \approx |\langle \psi_{\vec{K}} | \{ \frac{\vec{r}}{V} \} | e^{-\beta r} \rangle|^2 \quad (7.16)$$

observamos que, para distâncias longas o termo $\exp(-\alpha r^2)$ deve convergir mais rapidamente que o $\exp(-\beta r)$, acarretando, desta forma, uma diferença nas distribuições de densidades de carga nestas regiões, devida à diferença no comportamento das funções tipo STO e GTO. Essa diferença nas densidades de carga não é importante para a obtenção da energia do orbital, por ser pequena a sua contribuição, mas ela se acentua no cálculo de $I_{\ell_{\mu}}^L$, devido à presença do operador multiplicativo $\vec{r}$. Isto poderia então explicar porque a diferença entre os σ_L são maiores que entre os σ_V , quando se usa diferentes funções-base.

Visando a confirmação desta assertiva realizamos um teste, que consistiu em calcular as seções de choque σ_L^σ e σ_V^σ para a transição $5\sigma \rightarrow K\sigma$, à uma energia do fóton igual a 28 eV, de três formas diferentes:

1^a) Utilizando-se funções-base do tipo STO para gerar tanto o orbital contínuo, como o ligado. Obtivemos $\sigma_L^\sigma = 3,87$ Mb, idêntico ao resultado de Lucchese e col.⁽⁷⁹⁾.

2^a) Utilizando-se uma base do tipo GTO para gerar ambos orbitais. Obtivemos $\sigma_L^\sigma = 5,13$ Mb.

3^a) Utilizando-se uma base do tipo STO para gerar orbital ligado e um do tipo GTO para o contínuo. Obtivemos $\sigma_L^\sigma = 4,3$ Mb, cujo resultado está bem mais próximo de $\sigma_L^\sigma = 3,87$ Mb, confirmando que a distribuição de carga do orbital ligado é o principal responsável por aquela discrepância entre os valores de σ_L^σ , não afetando de forma sensível os σ_V^σ .

Entretanto, apesar dessa discrepância, ambos resultados de σ_L^t e σ_V^t concordam relativamente bem com os dados experimentais.

Na Figura 15 podemos observar que os resultados para σ_L^t obtidos por N. Padial e col.⁽²⁹⁾, que utilizaram a Teoria dos Momentos de Stieltjes-Tchebycheff (TST) concordam bem com os resultados experimentais e relativamente bem com os nossos.

Figura 16 - Seções de choque parciais de fotoionização para o canal de transição $5\sigma \rightarrow K\sigma$ da molécula de CO, em comparação com os resultados de Lucchese e McKoy⁽⁷⁹⁾.

Figura 17 - Seções de choque parciais de fotoionização para o canal de transição $5\sigma \rightarrow K\pi$ da molécula de CO, em comparação com os resultados de Lucchese e McKoy⁽⁷⁹⁾.

Figura 18 - Comparação dos parâmetros de assimetria obtidos por diversas teorias e resultados experimentais para o processo $\text{CO}(X^1\Sigma_g^+) + \hbar\omega \rightarrow \text{CO}^+(X^2\Sigma_g^+; 5\sigma) + e^-$.

A curva de Davenport⁽⁸⁾, que utilizou o método de ondas espalhadas- $X\alpha$, apresenta resultados qualitativamente semelhantes aos nossos. Entretanto a posição do pico de ressonância encontra-se significativamente deslocado para a direita. Quantitativamente a concordância dos seus resultados com os dados experimentais é boa acima dos 30 eV. Abaixo deste valor a concordância com as medidas experimentais e com outras teorias é pobre.

Finalmente a curva de Ritchie e Tambe⁽⁷¹⁾, que utilizaram o método monocêntrico de ondas parciais acopladas, apresenta um comportamento bem diferente das demais, tanto na forma, quanto no que se refere aos valores numéricos. A ressonância de forma, que deveria aparecer em torno dos 25 eV, ficou reduzida a uma pequena protuberância em torno dos 28 eV, aproximadamente, sendo ainda que estes autores não consideraram essa protuberância como uma ressonância de forma.

Cabe ainda ressaltar que não anexamos os resultados de σ_L obtidos por Hirota⁽⁴⁾, por discordarem consideravelmente dos experimentais e de todos os demais teóricos, ficando, quantitativamente, bem acima dos valores numéricos.

Por último chamamos a atenção para o fato de que os erros das medidas experimentais não foram cotados nas respectivas publicações o que constitui uma barreira para uma avaliação mais quantitativa dos nossos resultados. Contudo, estima-se que, nos piores casos eles desviam-se dos valores experimentais em cerca de 20%.

Na Figura 18 comparamos nossos resultados para o parâmetro de assimetria do canal $5\sigma^{-1}$, obtidos tanto na representação de dipolo na forma de comprimento (dipole length) $\beta_L(5\sigma)$, como na de velocidade (dipole velocity) $\beta_V(5\sigma)$, com as medidas de Marr e col.⁽¹⁹⁾ e de Hancock e col.⁽⁷³⁾, bem como os cálculos teóricos de Hirota⁽⁴⁾, Davenport⁽⁸⁾ e de Lucchese e col.⁽⁷⁹⁾.

Nossas curvas de β_L e de β_V encontram-se dentro das

incertezas experimentais, apresentando um mínimo em torno dos 30 eV. Este caráter de mínimo no comportamento do parâmetro de assimetria é mais uma evidência da existência da ressonância de forma. Observe-se, por outro lado, que os β experimentais apresentam uma diminuição nos seus valores na região da energia do fóton abaixo de 23 eV. Este comportamento evidencia a existência de possíveis mínimos nessa região, indicando a presença de ressonâncias de forma. Entretanto já comentamos que essas ressonâncias são, na realidade, os picos de autoionização que aparecem logo acima do limiar.

Os resultados de β_L obtidos por Lucchese e col.⁽⁷⁹⁾ concordam muito bem com os nossos, tanto na forma, como em grandeza. Diferentemente do comportamento das seções de choque σ_L e σ_V , as curvas dos parâmetros de assimetria β_L e β_V apresentam diferenças menores. A curva teórica de Davenport⁽⁸⁾ também concorda relativamente bem com os nossos resultados, apesar de que a posição de mínimo encontra-se ligeiramente deslocada para a direita. Ritchie e Tambe⁽⁷¹⁾ obteve resultados bem acima dos nossos e das medidas experimentais. Em sua curva existem dois pequenos mínimos em torno de 28 eV, evidenciando a existência de ressonância nesta região. Entretanto não entendemos porque estes autores não a consideraram. Já os resultados de Hirota⁽⁴⁾ apresentam um comportamento suave no intervalo calculado, encontrando-se bem abaixo de todos os resultados teóricos e mesmo experimentais.

Ressalvamos, finalmente, que apesar de N. Padial e col.⁽²⁹⁾ terem obtido resultados para σ_L que concordam relativamente com as medidas experimentais, o método de Stieltjes-Tchebycheff não oferece meios de obter seções de choque diferenciais, não havendo, portanto, condições de apresentarem resultados para o parâmetro de assimetria β .

b) O Orbital 1π (P.I. = 16,9 eV)

Para o orbital 1π são oticamente permitidas três séries de transições: $1\pi \rightarrow K\sigma$, $1\pi \rightarrow K\pi$ e $1\pi \rightarrow K\delta$, resultando o íon molecular CO^+ no estado eletrônico $A^2\Pi$, num processo que pode ser esquematizado por

Na Figura 19 estão representadas as curvas de δ_{SUM} , que correspondem à situação em que o elétron está sendo ejetado aos orbitais $K\sigma$, $K\pi$ e $K\delta$, em função da energia do fóton incidente.

Como já foi apontado anteriormente por Rescigno e col.⁽⁸²⁾, por N. Padial e col.⁽⁸³⁾ e por Lucchese e col.⁽⁶⁵⁾, a utilização da Aproximação de Hartree-Fock de Carço Congelado (FCHF) faz com que o orbital antiligante $2\pi^*$ da molécula de CO, que normalmente situa-se abaixo do limiar de ionização, seja deslocado para cima do mesmo. Desta forma, o cálculo da seção de choque de fotoionização para o canal $1\pi \rightarrow K\pi$ fica afetado para a transição discreta $1\pi \rightarrow 2\pi^*$, aparecendo ressonâncias agudas, tipicamente, nos casos de transições discretas oticamente permitidas nas proximidades do limiar de ionização. Obviamente essas ressonâncias são "falsas ressonâncias", não-físicas, e como tais têm que ser eliminadas.

Mostramos também na Figura 19 os resultados de δ_{SUM} para a transição $1\pi \rightarrow K\pi$ com a "falsa ressonância". A outra curva de δ_{SUM} para o mesmo canal é obtida quando se eliminou a falsa ressonância. Pode-se observar que os resultados de δ_{SUM} para o canal $1\pi \rightarrow K\sigma$ apresenta uma variação brusca, entre 22 e 30 eV, indicando a presença, nesta região, de uma ressonância de forma (shape resonance). Para a transição $1\pi \rightarrow K\delta$ temos uma curva suave, sem variações bruscas.

Na Figura 20 mostramos as seções de choque parciais de

Figura 19 - Curvas de δ_{SUM} para a fotoionização do orbital 1σ da molécula de CO.

Figura 20 - Curvas de seções de choque parciais e totais de fotoionização para o orbital 1π da molécula de CO.

fotoionização σ_L e σ_V para os canais de transição $\sigma_{L,V}^\sigma$ ($1\pi \rightarrow K\sigma$), $\sigma_{L,V}^\pi$ ($1\pi \rightarrow K\pi$) e $\sigma_{L,V}^\delta$ ($1\pi \rightarrow K\delta$), inclusive com a falsa ressonância, bem como a seção de choque total para a transição, $\sigma_{L,V}^t$ ($1\pi \rightarrow K\sigma + K\pi + K\delta$). Observe-se que as curvas $\sigma_{L,V}^\sigma$ apresentam uma pequena ressonância de forma (shape resonance) na região entre 24 e 34 eV, coerente com o comportamento apresentado pela curva de δ_{SUM} ; entretanto a contribuição de $\sigma_{L,V}^\sigma$ à seção de choque total é pequena, de forma que não se caracteriza uma ressonância na curva de $\sigma_{L,V}^t$ ($1\pi \rightarrow K\sigma + K\pi + K\delta$). Já os resultados para $\sigma_{L,V}^\pi$ não apresentam nenhuma ressonância e os para $\sigma_{L,V}^\delta$ mostram um máximo suave próximo ao limiar de ionização, o qual, considerando-se o comportamento de δ_{SUM} para o canal $1\pi \rightarrow K\sigma$, não foi caracterizado por nós como uma ressonância de forma. Com relação à falsa ressonância presente no canal de transição $1\pi \rightarrow K\pi$, e que ficou caracterizada pelo comportamento de δ_{SUM} para esse canal, já vimos que ela está associada à utilização da aproximação FCHF, na qual o potencial do íon molecular ($A^2\Pi$) para a transição oticamente permitida (potencial singleto) é dado por:

$$V_\pi^1 = \sum_\sigma (2J_\sigma - K_\sigma) + 2J_{\pi-} + J_{\pi+} + K_{\pi+} - K_{\pi-} + 2S_\pi' - S_\pi'' \quad (7.18) \quad *$$

o que faz com que a transição $1\pi \rightarrow 2\pi^*$ seja deslocada para regiões acima do limiar de ionização. Na expressão (7.18) J e K são os operadores de Coulomb e de troca, respectivamente, e S' e S'' são definidos como:

$$S_\pi' \phi^+(\vec{r}_1) = \pi^+(\vec{r}_1) \int d^3\vec{r}_2 \frac{[\pi^-(\vec{r}_2)]^* \phi^-(\vec{r}_2)}{r_{12}} \quad (7.19)$$

$$\text{e} \quad S_\pi'' \phi^+(\vec{r}_1) = \phi^-(\vec{r}_1) \int d^3\vec{r}_2 \frac{[\pi^-(\vec{r}_2)]^* \pi^+(\vec{r}_2)}{r_{12}} \quad (7.20)$$

Esta mesma ressonância não física foi observada nas transições da série $V_\pi \rightarrow K\pi$ na molécula de N_2 por Rescigno e col. (82)

e por Lucchese e col.⁽⁶⁵⁾, e na de CO_2 por N. Padial e col.⁽⁸³⁾, tendo sido atribuída à presença de transições intravalência fortes^(65,82,83) do tipo $\sigma \rightarrow \sigma^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$. Entretanto, ao invés de incluir este efeito de correlação explicitamente na função de onda do estado final, estes autores mostraram que esta falsa ressonância pode ser eliminada construindo-se a função de onda contínua ortogonal ao orbital de valência π^* . Lucchese e col.⁽⁶⁵⁾ mostraram que esta ortogonalidade pode ser obtida simplesmente calculando-se a função de onda contínua num potencial de interação de HF modificado - o potencial tripleto:

$$V_{\pi}^3 = \sum_{\sigma} (2J_{\sigma} - K_{\sigma}) + 2J_{\pi-} + J_{\pi+} - K_{\pi+} - K_{\pi-} - S_{\pi}'' \quad (7.21)$$

Esta equação representa o potencial de interação entre o elétron ejetado e o íon molecular, quando o spin total S do sistema ($e^- + \text{íon}$) é igual a 1.

Este mesmo método foi utilizado por Lynch e col.⁽⁸⁴⁾ e por L.E. Machado e col.⁽³²⁾ para eliminar a falsa ressonância observada na seção de choque de fotoionização do canal $1\pi_n \rightarrow K\pi_g(\pi^*)$ da molécula de acetileno (C_2H_2).

Desta forma é possível remover a força de oscilador correspondente à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ da parte contínua do espectro e obter o resultado $\sigma_{L,V}^{\pi} (1\pi \rightarrow K\pi)$ sem a falsa ressonância.

Os nossos resultados para a seção de choque de fotoionização do orbital $1\pi^{-1} (1\pi \rightarrow K\sigma + K\pi + K\delta)$, tanto para a transição de dipolo na forma de comprimento (dipole length), $\sigma_L^t = \sigma_L^{\sigma} + \sigma_L^{\pi} + \sigma_L^{\delta}$, como na de velocidade (dipole velocity), $\sigma_V^t = \sigma_V^{\sigma} + \sigma_V^{\pi} + \sigma_V^{\delta}$, estão representados na Figura 21, ao lado dos resultados experimentais de Plummer e col.⁽¹⁵⁾ e de Hamnett e col.⁽¹³⁾ e dos teóricos de N. Padial e col.⁽²⁹⁾ e de Ritchie e Tambe⁽⁷¹⁾.

Tanto Plummer e col.⁽¹⁵⁾ como Hamnett e col.⁽¹³⁾ afirmam que os pequenos picos de máximo que aparecem nas medidas experimen

tais sejam devidos a efeitos de autoionização. Em nossos cálculos não consideramos os efeitos de autoionização e os nossos resultados apresentam uma boa concordância qualitativa, com os dados experimentais. Observe-se que, nas medidas experimentais, o máximo suave também apareceu na região próxima do limiar de ionização. Entretanto esse máximo não foi considerado pelos autores^(13,15) das medidas, como uma ressonância. Os resultados de N. Padial e col.⁽²⁹⁾ parecem confirmar a existência de uma ressonância de forma na região entre os 18 e 23 eV, aproximadamente. Nossos resultados para $\sigma_L^t(1\pi)$ apresentam uma boa concordância numérica com a experiência nas regiões de energia mais baixa e nas de mais alta. Já $\sigma_V^t(1\pi)$ concorda bem na região intermediária de energia. A discrepância existente entre os nossos valores de $\sigma_L^t(1\pi)$ e de $\sigma_V^t(1\pi)$ poderia ser minorada com a consideração dos efeitos de correlação eletrônica, como já comentamos no item a desta seção, na análise dos resultados de $\sigma_{L,V}^t(5\sigma)$.

A curva de seção de choque obtida por N. Padial e col.⁽²⁹⁾ através da Técnica dos Momentos de Stieltjes-Tchebycheff (TST) apresenta um comportamento qualitativo semelhante ao nosso, com uma boa concordância, relativamente aos dados experimentais, para valores da energia do fóton incidente abaixo dos 30 eV, caindo muito para energias mais altas.

Os resultados de Ritchie e Tambe⁽⁷¹⁾, que começam a partir de, aproximadamente, 21 eV, têm um comportamento qualitativo semelhante aos nossos e aos de N. Padial e col.⁽²⁹⁾. Todavia eles divergem bastante, em grandeza, dos valores experimentais, principalmente na região de energias mais altas, indicando que, aparentemente, o método monocêntrico de ondas parciais acopladas, com o tratamento proposto pelos autores, não representa bem as seções de choque de fotoionização.

Os nossos resultados para o parâmetro de assimetria do

Figura 21 - Curvas se seções de choque de fotoionização e resultados experimentais para a transição $1\pi \rightarrow (K\sigma + K\pi + K\delta)$ da molécula de CO.

Figura 22 - Comparação dos parâmetros de assimetria obtidos por diversas teorias e resultados experimentais para o processo $\text{CO}(X^1\Sigma^+) + \hbar\omega \rightarrow \text{CO}^+ 1^2\Pi(1\pi) + e^-$.

canal $1\pi^{-1}$, tanto na representação de dipolo na forma de comprimento, $\beta_L(1\pi)$, como na de velocidade, $\beta_V(1\pi)$, estão representados na Figura 22 ao lado das medidas experimentais de Marr e col.⁽¹⁹⁾ e de Hancock e col.⁽⁷³⁾ e das curvas teóricas de Hirota⁽⁴⁾, Davenport⁽⁸⁾ e de Ritchie e Tambe⁽⁷¹⁾.

Nossos resultados para os parâmetros de assimetria, tanto na representação $\beta_L(1\pi)$ como na $\beta_V(1\pi)$, apresentaram um comportamento monotonicamente ascendente, descaracterizando a existência de uma ressonância. Os dados experimentais de Marr e col.⁽¹⁹⁾ apresentam um comportamento que também sugere uma curva suave, ascendente, dentro dos desvios experimentais.

Os resultados de Hirota⁽⁴⁾, Davenport⁽⁸⁾ e os nossos mostram um comportamento qualitativo semelhante entre si. Já os resultados de Ritchie e Tambe⁽⁷¹⁾, diferentemente de todos os teóricos, apresenta um mínimo em, aproximadamente, 33 eV. Por outro lado, nossas curvas de δ_{SUM} indicam a existência de ressonâncias de forma no canal parcial $1\pi \rightarrow K\sigma$, embora pequena, como se desprende da Figura 19. Entretanto a contribuição desse canal à seção de choque total é muito pequena, não sendo suficiente para o aparecimento de um mínimo na curva de $\beta_{L,V}(1\pi)$.

c) Os Orbitais 4σ (P.I. = 19,7 eV) e 3σ (P.I. = 38,3 eV)

Os orbitais 4σ e 3σ , tendo a mesma simetria que o 5σ , admite também duas séries de transições óticas: ($4\sigma \rightarrow K\sigma$ e $4\sigma \rightarrow K\pi$) e ($3\sigma \rightarrow K\sigma$ e $3\sigma \rightarrow K\pi$), respectivamente, resultando um íon molecular CO^+ nos estados eletrônicos $B^2\Sigma^+$ e $C^2\Sigma^+$, respectivamente.

As curvas de δ_{SUM} para esses dois orbitais, que correspondem à ejeção do elétron aos orbitais contínuos $K\sigma$ e $K\pi$, estão representadas nas Figuras 23 e 24. Podemos observar que a variação nos valores de δ_{SUM} ocorrem, para o canal $4\sigma \rightarrow K\sigma$ e para o $3\sigma \rightarrow K\sigma$,

nas regiões entre 27-38 eV e 44-53 eV, respectivamente, caracterizando a existência de ressonâncias de forma (shape resonances) nessas regiões. Observe-se que, também para os orbitais 4σ e 3σ os resultados de δ_{SUM} para as transições 4σ , $3\sigma \rightarrow K\pi$ apresentam uma variação suave.

Na Figura 25 mostramos as seções de choque parciais de fotoionização σ_L e σ_V para as transições $\sigma_{L,V}^{\sigma}(4\sigma \rightarrow K\sigma)$ e $\sigma_{L,V}^{\pi}(4\sigma \rightarrow K\pi)$, ao lado de $\sigma_{L,V}^t(4\sigma \rightarrow K\sigma + K\pi)$. Os resultados de $\sigma_{L,V}^{\sigma}(3\sigma \rightarrow K\sigma)$, $\sigma_{L,V}^{\pi}(3\sigma \rightarrow K\pi)$ e de $\sigma_{L,V}^t(3\sigma \rightarrow K\sigma + K\pi)$ estão na Figura 26. Todos eles confirmam a expectativa relacionada com a existência de ressonâncias de forma, previstas pelo comportamento das curvas de δ_{SUM} para estes canais. Observe-se que para ambos orbitais, para o $4\sigma^{-1}$ e para o $3\sigma^{-1}$, ocorre uma diferença razoável entre os valores de σ_L^t e de σ_V^t , que é devida à não consideração dos efeitos de correlação eletrônica na definição da função de onda do estado fundamental.

Representamos, na Figura 27, os nossos resultados para a seção de choque de fotoionização do orbital $4\sigma^{-1}$, ($4\sigma \rightarrow 4\sigma + K\pi$), nas representações $\sigma_L^t = \sigma_L^{\sigma} + \sigma_L^{\pi}$ e $\sigma_V^t = \sigma_V^{\sigma} + \sigma_V^{\pi}$, ao lado das medidas experimentais de Plummer e col.⁽¹⁵⁾, de Hamnett e col.⁽¹³⁾ e de Samson e col.⁽⁷²⁾ e das curvas teóricas de N. Padial e col.⁽²⁹⁾, de Davenport⁽⁸⁾ e de Ritchie e Tambe⁽⁷¹⁾.

Observe-se que os nossos resultados e os de N. Padial e col.⁽²⁹⁾ concordam bem entre si, qualitativa e quantitativamente, e com os experimentais. A posição de máximo da nossa curva encontra-se um pouco deslocada para a direita, em cerca de 1-2 eV. Nas regiões de energia mais baixa a discordância entre os dados experimentais e os nossos, para $\sigma_L^t(4\sigma)$, fica em aproximadamente 20%. Acima de 39 eV, aproximadamente, a concordância é boa. $\sigma_V^t(4\sigma)$ fica mais abaixo, em grandeza, em toda a faixa de energia.

Davenport⁽⁸⁾ realizou os seus cálculos através do modelo SW-X α , obtendo um resultado que, qualitativamente, reproduz a forma

Figura 23 - Curvas de δ_{SUM} para a fotoionização do orbital 4σ da molécula de CO.

Figura 24 - Curvas de δ_{SUM} para a fotoionização do orbital 3σ da molécula de CO.

Figura 25 - Curvas de seções de choque parciais e totais de fotoionização para o orbital 4σ da molécula de CO.

Figura 26 - Curvas de seções de choque parciais e totais de fotoionização para o orbital 3σ da molécula de CO.

da seção de choque para o canal $4\sigma \rightarrow K\sigma + K\pi$, mas que quantitativamente difere bastante dos valores experimentais. A posição de ressonância encontra-se deslocada para a direita em cerca de 4-5 eV, devendo ser o tipo de potencial de interação aproximado, utilizado no método $X\alpha$ de espalhamento múltiplo, o principal responsável por tais discrepâncias.

Ritchie e Tambe⁽⁷¹⁾, que utilizaram o método monocêntrico de ondas parciais acopladas, onde o potencial é considerado como uma soma dos potenciais estático e o de troca-local para o elétron no campo do íon molecular, obtiveram, no intervalo entre 30 e 45 eV, uma curva achatada para a seção de choque de fotoionização do orbital $4\sigma^{-1}$ da molécula de CO, que não concorda, nem qualitativa, nem quantitativamente, com os resultados experimentais. Estes autores atribuíram à utilização da aproximação do caroço-sem-relaxação (unrelaxed core approximation) a principal causa desta discrepância. Entretanto, no cálculo efetuado por N. Padial e col.⁽²⁹⁾ com o método TST, bem como no método variacional de Schwinger⁽⁶⁶⁾, realizado por nós, foi utilizada a aproximação FCHF, que não leva em conta os efeitos de relaxação do caroço, tendo os nossos resultados apresentado uma boa concordância com os experimentais. Desta forma a discordância apresentada pelos cálculos de Ritchie e Tambe⁽⁷¹⁾ deverá ter sido por outros motivos. Um deles poderia ser a aproximação de troca-local, em substituição à não-local, que eles consideraram, e outro seria o truncamento drástico efetuado na expansão em ondas parciais do potencial nuclear e das funções de onda contínuas.

Os nossos resultados para a seção de choque de fotoionização do orbital $3\sigma^{-1}$ ($3\sigma \rightarrow K\sigma + K\pi$), nas representações $\sigma_L^t = \sigma_L^\sigma + \sigma_L^\pi$ e $\sigma_V^t = \sigma_V^\sigma + \sigma_V^\pi$, estão na Figura 28, ao lado das medidas experimentais de Wight e col.⁽¹⁴⁾ e de Hamnett e col.⁽¹³⁾ e da curva teórica de N. Padial e col.⁽²⁹⁾.

Figura 27 - Curvas de seções de choque de fotoionização e resultados experimentais para a transição $4\sigma \rightarrow (K\sigma + K\pi)$ da molécula de CO.

Figura 28 - Curvas de seções de choque de fotoionização e resultados experimentais para a transição $3\sigma \rightarrow (K\sigma + K\pi)$ da molécula de CO.

Existe uma discordância de mais de 30% entre a nossa curva de $\sigma_L^t(3\sigma)$ e os valores obtidos por Wight e col.⁽¹⁴⁾. Os resultados para $\sigma_V^t(3\sigma)$ estão concordando melhor. Entretanto, mesmo entre os dados experimentais existe uma discordância considerável na região de máximo da seção de choque.

Comparando nossos resultados com os de N. Padial e col.⁽²⁹⁾, observe-se que há uma boa concordância entre ambos, tanto qualitativa, como quantitativamente, na região acima dos 52 eV. Entretanto, na região de ressonância, o nosso resultado para $\sigma_L^t(3\sigma)$, além de estar mais de 20% acima, encontra-se deslocado para a esquerda em cerca de 3 eV.

Considerando-se que o orbital 3σ é o orbital de valência mais interno e, portanto, de maior energia, deve existir uma redistribuição da densidade de carga do íon residual durante o processo de ionização, que não é tão grande como para os orbitais da camada K, mas não tão pequena para que possa ser desprezada. E, como veremos na análise dos resultados dos orbitais 1σ e 2σ , a utilização da aproximação FCHF deve então acarretar um deslocamento da posição do pico da ressonância de forma para a região de energia mais baixa, com uma alteração na largura e, conseqüentemente, na altura do pico de ressonância. Por outro lado, a consideração dos efeitos de correlação eletrônica no cálculo das funções de onda pode também contribuir para diminuir o valor do máximo de $\sigma_L^t(3\sigma)$ melhorando a concordância com o resultado experimental.

Nossos valores para os parâmetros de assimetria nas representações de dipolo na forma de comprimento (dipole length) $\beta_L(4\sigma)$ e na de velocidade (dipole velocity) $\beta_V(4\sigma)$ para o canal de transição $4\sigma \rightarrow (K\sigma + K\pi)$ estão representados na Figura 29, juntamente com os experimentais de Marr e col.⁽¹⁹⁾ e com os teóricos de Hirota⁽⁴⁾, de Davenport⁽⁸⁾ e de Ritchie e Tambe⁽⁷¹⁾.

Todos os resultados teóricos apresentam uma discordância

Figura 29 - Comparação dos parâmetros de assimetria obtidos por diversas teorias e resultados experimentais para o processo $\text{CO}(X^1\Sigma^+) + \hbar\omega \rightarrow \text{CO}^+(B^2\Sigma^+; 4\sigma) + e^-$.

Figura 30 - Parâmetros de assimetria para o processo $\text{CO}(\text{X}^1\Sigma^+) + \hbar\omega \rightarrow \text{CO}^+(\text{C}^2\Sigma^+; 3\sigma) + \text{e}^-$.

significativa, em magnitude, com a experiência, principalmente na região de energia mais baixa até, aproximadamente, os 36 eV. Apesar disto pode-se verificar que os resultados experimentais de β apresentam um mínimo em torno dos 30 eV, coincidentemente, do ponto de vista qualitativo, com os nossos resultados. Na região de energia mais alta as nossas curvas, principalmente a de $\beta_L(4\sigma)$, apresentam uma melhor concordância com as medidas de Marr e col.⁽¹⁹⁾. Da mesma forma que o comportamento de δ_{SUM} , o mínimo que aparece no valor de β experimental em 31,5 eV, aproximadamente, reafirma a existência de uma ressonância de forma nesta mesma região para $\sigma_{L,V}^t(4\sigma)$. Outro possível mínimo no valor experimental de β em torno dos 27 eV, deve ser devido aos efeitos de autoionização, que deve corresponder aos picos de autoionização que aparecem perto do limiar nos valores experimentais de $\sigma^t(4\sigma)$, e que não foram levados em consideração pelas teorias. Nossos resultados e o de Davenport⁽⁸⁾ apresentam uma boa concordância entre si.

A curva de Hirota⁽⁴⁾ não reproduz o mínimo que aparece nos demais resultados e a de Ritchie e Tambe⁽⁷¹⁾ apresenta um comportamento inverso do experimental, coincidindo, qualitativamente, e na faixa de energia mais baixa, com os demais teóricos, apesar de, quantitativamente, estar bem mais abaixo.

Os resultados de $\beta_L(3\sigma)$ e de $\beta_V(3\sigma)$ para o orbital $3\sigma^{-1}$ estão na Figura 30. Não encontramos nenhuma referência teórica ou experimental de parâmetros de assimetria para o canal de transição $3\sigma \rightarrow (K\sigma + K\pi)$. Observaremos apenas que os mínimos de $\beta_L(3\sigma)$ e de $\beta_V(3\sigma)$ encontram-se deslocados e que eles determinam a existência de ressonâncias de forma nesta região, como se depreende dos gráficos das seções de choque $\sigma_{L,V}^t(3\sigma)$.

d) Os Orbitais 2σ (P.I. = 296,2 eV) e 1σ (P.I. = 542,6 eV)

Os orbitais mais internos da molécula de CO - o 2σ e o

1σ - sendo também de simetria sigma admitem duas séries óticas de transições: ($2\sigma \rightarrow K\sigma$ e $2\sigma \rightarrow K\pi$) e ($1\sigma \rightarrow K\sigma$ e $1\sigma \rightarrow K\pi$), respectivamente, resultando o íon molecular CO^+ no estado eletrônico $2\Sigma^+$.

Mostramos nas Figuras 31 e 32 as curvas de δ_{SUM} para esses orbitais, que correspondem à ejeção do elétron aos orbitais contínuos $K\sigma$ e $K\pi$. Pode-se observar, para o orbital $2\sigma^{-1}$, um mínimo acentuado em torno de 297,5 eV. Para o orbital $1\sigma^{-1}$ existe também uma variação brusca no comportamento de δ_{SUM} . Estas mudanças correspondem à presença de ressonâncias de forma (shape resonances) nestas respectivas regiões. Já as curvas de δ_{SUM} para as transições aos orbitais contínuos $K\pi$ apresentam um comportamento suave em função da energia $\hbar\omega$ do fóton incidente, não se caracterizando nenhuma ressonância de forma.

As seções de choque parciais de fotoionização nas representações de dipolo na forma de comprimento (dipole length) σ_L e na de velocidade (dipole velocity) σ_V , para as transições $\sigma_{L,V}^\sigma(2\sigma \rightarrow K\sigma)$ e $\sigma_{L,V}^\pi(2\sigma \rightarrow K\pi)$, juntamente com $\sigma_{L,V}^t(2\sigma \rightarrow K\sigma + K\pi)$, estão representadas na Figura 33.

Os resultados para $\sigma_{L,V}^\sigma(1\sigma \rightarrow K\sigma)$, $\sigma_{L,V}^\pi(1\sigma \rightarrow K\pi)$ e $\sigma_{L,V}^t(1\sigma \rightarrow K\sigma + K\pi)$, estão representados na Figura 34. As expectativas relacionadas com a existência de ressonâncias de forma, previstas pelos comportamentos de δ_{SUM} para estes canais, estão confirmadas em torno dos 300 eV para as representações $\sigma_L(2\sigma)$ e $\sigma_V(2\sigma)$, e em aproximadamente 544 eV para $\sigma_L(1\sigma)$ e $\sigma_V(1\sigma)$.

Na Figura 35 comparamos nossos resultados para a seção de choque total de fotoionização do canal $2\sigma \rightarrow (K\sigma + K\pi)$ nas representações $\sigma_L^t = \sigma_L^\sigma + \sigma_L^\pi$ e $\sigma_V^t = \sigma_V^\sigma + \sigma_V^\pi$, com as medidas experimentais de Truesdale e col.⁽⁷⁴⁾ e de Kay e col.⁽⁶⁴⁾ e com as curvas teóricas de N. Padial e col.⁽²⁹⁾ e de Dill e col.⁽⁶⁹⁾.

Os resultados correspondentes para o orbital $1\sigma^{-1}$ encontram-se na Figura 36, juntamente com os experimentais de Truesdale

Figura 31 - Curvas de δ_{SUM} para a fotoionização do orbital 2σ da molécula de CO.

Figura 32 - Curvas de δ_{SUM} para a fotoionização do orbital 1σ da molécula de CO.

Figura 33 - Seções de choque parciais e totais de fotoionização para o orbital 2σ da molécula de CO. Os pontos representados são resultados obtidos utilizando-se função de onda STO (McLean e Yoshimine⁽⁸⁰⁾).

Figura 34 - Seções de choque parciais e totais de fotoionização para o orbital 1σ da molécula de CO. Os pontos representados são resultados obtidos utilizando-se função de onda STO (McLean e Yoshimine⁽⁸⁰⁾).

Figura 35 - Curvas de seções de choque de fotoionização e resultados experimentais para a transição $2\sigma \rightarrow (K\sigma + K\pi)$ da molécula de CO.

Figura 36 - Curvas de seções de choque de fotoionização e resultados experimentais para a transição $1\sigma \rightarrow (K\sigma + K\pi)$ da molécula de CO.

e col.⁽⁷⁴⁾ e de Barrus e col.⁽⁷⁵⁾ e as curvas de N. Padial e col.⁽²⁹⁾.

Com relação ao orbital $2\sigma^{-1}$ podemos observar que os nossos resultados apresentam a posição do pico de ressonância deslocado para a esquerda, relativamente aos dados de Kay e col.⁽⁶⁴⁾, em cerca de 5 eV. As medidas de Truesdale e col.⁽⁷⁴⁾ mostram uma dispersão maior nos valores obtidos. Quanto aos valores numéricos na curva encontra-se de 20 a 25% acima das medidas experimentais. A consideração de efeitos de correlação eletrônica certamente deve melhorar estes resultados.

Observe-se que também para o orbital $1\sigma^{-1}$ na Figura 36 ocorre uma situação semelhante, com a posição de máximo da nossa curva deslocada para a esquerda em 5-6 eV, aproximadamente.

Com o objetivo de verificar se um dos fatores responsáveis por semelhante comportamento das seções de choque de fotoionização para a camada interna (camada-K) da molécula de CO é o tipo de função de onda utilizada, efetuamos um cálculo para 3 valores de energia utilizando funções-base tipo STO para ambos orbitais. Observe-se que os resultados para o orbital $1\sigma^{-1}$ caem exatamente em cima da curva obtida com funções-base tipo GTO e para $2\sigma^{-1}$ a diferença é muito pequena. Desta forma a natureza da função de onda utilizada no cálculo das seções de choque não influi na definição da posição do máximo.

Uma outra possível causa desse deslocamento da posição do pico da ressonância pode estar relacionada com o efeito de relaxação dos orbitais moleculares. Williams e Shirley⁽⁸⁵⁾, bem como Amusia⁽⁸⁶⁾ já tinham demonstrado em estudos com o neônio e o argônio, respectivamente, que a consideração dos efeitos de relaxação é de fundamental importância em estudos de processos de ionização da camada-K. Isto é, torna-se necessário considerar os orbitais do íon resultante com-relaxação, ao invés de orbitais congelados

da molécula neutra, para que se possa representar, apropriadamente, a forma da seção de choque de fotoionização a partir da camada-K. Na aproximação FCHF, utilizada por nós, a função de onda do estado final é construída com os orbitais moleculares da molécula neutra, não se considerando, portanto, o efeito de relaxação do orbital.

Lynch e McKoy⁽⁸⁷⁾ fizeram uma análise para a molécula de CO_2 , tendo calculado a carga atômica líquida, para alguns estados neutros e iônicos, dos átomos de carbono e oxigênio, bem como da função de onda obtida via a aproximação FCHF. Seus resultados mostram que, para as camadas de valência cada átomo sustenta cerca de um terço da carga. Porém, para a camada-K (1s) do carbono, onde o elétron encontra-se inicialmente ligado em um orbital essencialmente atômico, a redistribuição é significativamente maior. A função de onda sem-relaxação coloca uma carga igual a +1 no carbono e uma carga nula nos átomos de oxigênio, ao passo que a função de onda com-relaxação coloca apenas +0,12 no carbono e +0,44 em cada oxigênio. Desta forma o fotoelêtron emergente (out) no processo de fotoionização vai sentir a presença não de um buraco +1 localizado, mas sim de um buraco redistribuído sobre a molécula. Ocorre, portanto, uma reorganização considerável da densidade de carga durante o processo em que o elétron está sendo ejetado, atuando sobre ele um potencial de curto alcance substancialmente diferente, o qual é usado para calcular a função de onda de espalhamento. Neste caso, então o potencial torna-se menos atrativo e a posição de máximo da ressonância de forma (shape resonance) move-se para a região de maior energia cinética.

Para o monóxido de carbono CO a situação é análoga⁽⁸⁷⁾, de modo que fica explicada a discrepância de 5-6 eV na posição de máximo da seção de choque de fotoionização dos orbitais 1σ e 2σ apresentada pelos nossos resultados, relativamente aos dados experimentais. E, por outro lado, quando essa posição de máximo se

desloca para a esquerda, há uma conseqüente alteração na largura do pico da ressonância, acarretando uma modificação na altura do mesmo. Desta forma a diferença em grandeza que aparece nos nossos resultados para as seções de choque $\sigma_{L,V}^t(1\sigma)$ e $\sigma_{L,V}^t(2\sigma)$, relativamente aos dados experimentais, poderá ser minorada com a consideração do efeito de relaxação no cálculo dos orbitais moleculares.

Os cálculos de N. Padial e col.⁽²⁹⁾ foram efetuados através da Técnica de Stieltjes-Tchebycheff (TST) considerando-se também a Aproximação FCHF. Os seus resultados, tanto para o orbital $1\sigma^{-1}$ como para o $2\sigma^{-1}$ apresentam uma concordância muito boa com os experimentais, tanto qualitativa, como quantitativamente, não se configurando o deslocamento da posição de máximo das ressonâncias de forma (shape resonances), o que era de se esperar, visto que eles usaram também, em seus cálculos, orbitais moleculares sem-relaxação. Entretanto, como observaram Daasch e col.⁽⁸⁸⁾ recentemente, a concordância dos resultados de N. Padial e col.⁽²⁹⁾ pode ter sido decorrência da característica "um tanto arbitrária" da técnica de imagens de Stieltjes, usada na TST. Ocorre que a posição e a largura da ressonância de forma são fortemente dependentes da escolha das imagens de Stieltjes, que levam à obtenção das forças de oscilador, podendo ter sido casual a boa concordância com os dados experimentais obtida nos seus cálculos.

A curva de seção de choque de fotoionização $\sigma_L^t(2\sigma \rightarrow K\sigma + K\pi)$ obtida por Dill e col.⁽⁶⁹⁾ apresenta uma concordância qualitativa com as medidas experimentais, estando deslocada para a direita em cerca de 1-2 eV e, em grandeza, tendo aproximadamente a mesma ordem que a nossa.

Mostramos na Figura 37 os nossos resultados para os parâmetros de assimetria $\beta_L(2\sigma)$ e $\beta_V(2\sigma)$ para o canal de transição $2\sigma \rightarrow (K\sigma + K\pi)$ da molécula de CO, ao lado das medidas experimentais de Truesdale e col.⁽⁷⁴⁾ e das curvas teóricas de Grimm⁽⁷⁰⁾ e de Dehmer

e col.⁽⁶⁸⁾.

Nossas curvas de $\beta_L(2\sigma)$ e de $\beta_V(2\sigma)$ apresentam um mínimo mais profundo que as de Grimm e de Dehmer e col., em torno de 299,6 eV, evidenciando a existência da ressonância de forma nesta região. As medidas experimentais confirmam a existência de um mínimo em aproximadamente 301,5 eV, o que indica que de fato as ressonâncias de forma (shape resonances) devem estar presentes, como já se depreendia do comportamento da curva de δ_{SUM} para este canal de transição. Na região de energias mais altas a concordância entre nossos resultados e os experimentais é boa, apesar de haver uma dispersão nas medidas experimentais de Truesdale e col.^().

Os resultados de Grimm⁽⁷⁰⁾ apresentam uma boa concordância com os nossos e os de Dehmer⁽⁶⁸⁾ estão um pouco deslocados para a direita e menores em grandeza. Os nossos resultados de $\beta_L(1\sigma)$ e de $\beta_V(1\sigma)$ para o canal de transição $1\sigma \rightarrow (K\sigma + K\pi)$ da molécula de CO estão na Figura 38, juntamente com os experimentais de Truesdale e col.⁽⁷⁴⁾ e os teóricos de Grimm⁽⁷⁰⁾.

O comportamento dos valores experimentais de $\beta(1\sigma)$, embora dispersos parece mostrar uma diminuição na região de energias mais baixas, próximo do limiar, devendo significar a confirmação da existência de um mínimo, evidenciando a presença de uma ressonância que deve representar o pico de autoionização na região de energia perto do limiar, em torno dos 547 eV. Os nossos resultados e os de Grimm⁽⁷⁰⁾ concordam entre si, qualitativamente, e apresentam o mínimo em posições diferentes.

Para valores mais altos da energia do fóton incidente há uma concordância melhor entre as teorias e a experiência.

7.5- CONCLUSÃO

Nesta segunda parte do nosso trabalho de tese realizamos

Figura 37 - Comparação dos parâmetros de assimetria obtidos por diversas teorias e resultados experimentais para o processo $\text{CO}(X^1\Sigma^+) + \hbar\omega \rightarrow \text{CO}^+(D^2\Sigma^+; 2\sigma) + e^-$.

Figura 38 - Comparação das curvas de parâmetro de assimetria e resultados experimentais para o processo
 $\text{CO}(X^1\Sigma^+) + \hbar\omega \rightarrow \text{CO}^+(E^2\Sigma^+:1\sigma) + e^-$.

um estudo completo das seções de choque de fotoionização e das distribuições angulares da molécula de CO, através do Método Variacional de Schwinger. Um dos aspectos mais importantes deste estudo foi a confirmação de que a não consideração do efeito de relaxação na construção dos orbitais iônicos, inerente à Aproximação de Hartree-Fock de Caróço Congelado (FCHF), deve provocar um deslocamento da posição do pico de ressonância de forma (shape resonance) para a região de energias mais baixas do fóton incidente, para os orbitais da camada-K (os orbitais 1σ e 2σ).

O orbital 3σ também, sendo o orbital de valência mais interno, deve apresentar uma redistribuição da densidade de carga do íon residual, no processo de fotoionização, que não deve ser desprezada, acarretando um deslocamento na posição do pico de ressonância, com alterações na altura e na largura do mesmo.

A utilização de orbitais ligados do íon resultante com-relaxação, no cálculo de funções de onda contínuas e nas funções de onda do estado final para a fotoionização da camada-K da molécula de CO, deve resolver a discrepância de aproximadamente 5 eV na posição do máximo da ressonância relativamente aos dados experimentais. Lynch e McKoy⁽⁸⁷⁾ propõem que estes cálculos sejam feitos com a utilização de funções-base biortogonalizadas, que representem uma série de transformações unitárias, de modo que os orbitais com relaxação possam ser utilizados na construção do potencial V_{N-1} , com o qual a função de espalhamento de partícula única é gerada. Estes cálculos devem refletir os efeitos da reorganização eletrônica sob a ação desses potenciais V_{N-1} sentidos pelo fotoelétrion, devendo a ressonância de forma aparecer para valores mais altos da energia cinética, eliminando a discrepância de 5-6 eV na posição do pico de máximo entre a teoria e a experiência.

A investigação destas questões deverão ser temas para futuras pesquisas que pretendemos realizar.

Observamos ainda, relativamente à fotoionização 5σ da molécula de CO, que os resultados das seções de choque de fotoionizaação desta camada de valência mais externa são relativamente sensíiveis à escolha do tipo de funções-base utilizadas para descrever os orbitais moleculares. Verificamos, de fato, que existe uma discrepância nos valores das seções de choque, resultante da diferença entre os orbitais ligados 5σ expandidos em termos de funções-base tipo STO e GTO.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) SAMSON, J.A.R.; HADDAD, G.N. e GARDNER, J.L. - J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. 10, 1749 (1977).
- (2) TUCKWELL, H.C. - J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. 3, 293 (1970).
- (3) RABALAIS, J.W.; DEBIES, T.P.; BERKOSKY, J.L.; HUANG, J.T.J. e ELLINSON, F.O. - J. Chem. Phys. 61, 516 (1974).
- (4) HIROTA, F. - J. Electron. Spectrosc. Rel. Phenom. 9, 149 (1976).
- (5) DUZY, C. e BERRY, R.S. - J. Chem. Phys., 64, 2421 (1976).
- (6) DEHMER, J.L. e DILL, D. - Phys. Rev. Lett. 35, 213 (1975).
- (7) DEHMER, J.L. e DILL, D. - J. Chem. Phys. 65, 5327 (1976).
- (8) DAVENPORT, J.W. - Phys. Rev. Lett. 36, 945 (1976).
- (9) RESCIGNO, T.N.; BENDER, C.F.; MCKOY, B.V. e LANGHOFF, P.W. - J. Chem. Phys. 68, 970 (1978).
- (10) DEHMER, J.L.; DILL, D. e WALLACE, S. - Phys. Rev. Lett. 43, 1005 (1979).
- (11) RASEEV, G.; Le ROUZO, H. e LEFEBVRE-BRION, H. - J. Chem. Phys. 72, 5701 (1980).
- (12) LUCCHESI, R.R. e MCKOY, V. - J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. 14, L629 (1981).
- (13) HAMNETT, A.; STOLL, W. e BRION, C.E. - J. Electron. Spectrosc. Rel. Phenom. 8, 367 (1976).
- (14) WIGHT, G.R.; VAN der WIEL, M.J. e BRION, C.E. - J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. 9, 675 (1976).
- (15) PLUMMER, E.W.; GUSTAFSSON, T.; GUDAT, W. e EASTMAN, D.E. - Phys. Rev. A 15, 2339 (1977).
- (16) WOODRUFF, P.R. e MARR, G.V. - Proc. R. Soc. A 358, 87 (1977).
- (17) WEST, J.B.; PARR, A.C.; COLE, B.E.; EDERER, D.L.; STOCKBAUER, R. e DEHMER, J.L. - J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. 13, L105 (1980).
- (18) TAI, H. e FLANNERY, M.R. - Phys. Rev. A 16, 1124 (1977).
- (19) MARR, G.V.; MORTON, J.M.; HOLMES, R.M. e MCKOY, D.G. - J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. 12, 43 (1979).

- (20) LANGHOFF, P.W.; SIMS, J. e CORCORAN, C.T. - Phys. Rev. A 10, 829 (1974). LANGHOFF, P.W. e REINHARDT, W.P. - Chem. Phys. Lett. 24, 495 (1974). BROAD, J.T. e REINHARDT, W.P. - Chem. Phys. Lett. 37, 212 (1976). RESCIGNO, T.N. e MCKOY, V. - Phys. Rev. A 12, 522 (1975). DOYLE, H.; OPPENHEIMER, M. e DALGARNO, A. - Phys. Rev. A 11, 909 (1975).
- (21) BROAD, J.T. e REINHARDT, W.P. - J. Chem. Phys. 60, 2182 (1974).
- (22) MARTIN, P.H.S.; RESCIGNO, T.N.; MCKOY, V. e HENNEKER, W.H. - Chem. Phys. Lett. 29, 496 (1974).
- (23) LANGHOFF, P.W. - Chem. Phys. Lett. 22, 60 (1973). LANGHOFF, P.W. e CORCORAN, C.T. - J. Chem. Phys. 61, 146 (1974).
- (24) O'NEIL, S.V. e REINHARDT, W.P. - J. Chem. Phys. 69, 2126 (1978).
- (25) LANGHOFF, P.W. e CORCORAN, C.T. - Chem. Phys. Lett. 40, 367 (1976).
- (26) LANGHOFF, P.W.; CORCORAN, C.T.; SIMS, J.S.; WEINHOLD, F. e GLOVER, R.M. - Phys. Rev. A 14, 1042 (1972).
- (27) CORCORAN, C.T. e LANGHOFF, P.W. - J. Mathem. Phys. 18, 651 (1977).
- (28) LANGHOFF, P.W.: "Stieltjes-Tchebycheff Moment-Theory Approach to Molecular Photoionization Studies", Electron-Molecule and Photon-Molecule Collisions, Editado por Rescigno, T.; McKoy, V. e Schneider, B., pág. 183, Plenum Press, New York, 1978.
- (29) PADIAL, N.T.; CSANAK, G.; MCKOY, B.V. e LANGHOFF, P.W. - J. Chem. Phys. 69, 2992 (1978).
- (30) PADIAL, N.T.; CSANAK, G.; MCKOY, B.V. e LANGHOFF, P.W. - J. Chem. Phys. 74, 4581 (1981).
- (31) LANGHOFF, P.W.; PADIAL, N.T.; CSANAK, G.; RESCIGNO, T.N. e MCKOY, B.V. - J. de Chimie Physique 77, 589 (1980).
- (32) MACHADO, L.E.; LEAL, E.P.; CSANAK, G.; MCKOY, B.V. e LANGHOFF, P.W. - J. Electron. Spectrosc. Rel. Phenom. 25, 1 (1982).
- (33) OREL, A.E.; RESCIGNO, T.N.; MCKOY, B.V. e LANGHOFF, P.W. - J. Chem. Phys. 72, 1265 (1980).
- (34) BERKOWITZ, J. e SPOHR, R. - J. Electron. Spectrosc. Rel. Phenom. 2, 143 (1973).
- (35) SLATER, J.C. - Phys. Rev. 81, 385 (1951).

- (36) HERZBERG, G.: "Spectra of Diatomic Molecules" - Van Nostrand Reinhold, N. York (1950). MATTAUCH, J. e FLUEGGE, S. - "Nuclear Physics Tables" - Interscience Publishers, N. York (1946). CORK, J.M.: "Radioactivity and Nuclear Physics" - Van Nostrand, N. York (1947). GAYDON, A.G.: "Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules" - Chapman and Hall, London (1947). RASETI, F. - Z. Physik 61, 598 (1930); MILLER, C.E. - J. Chem. Phys. 6, 902 (1938).
- (37) LUCCHESI, R.R. e MCKOY, V. - Phys. Rev. A 21, 112 (1980).
- (38) BETHE, H.A. e SALPETER, E.E.: "Quantum Mechanics of One and Two Electrons Atoms" - Springer, Berlin (1957).
- (39) FANO, U. e COOPER, J.W. - Rev. Mod. Phys. 40, 441 (1968).
- (40) WEINHOLD, F. - J. Chem. Phys. 54, 1874 (1971).
- (41) SCHAEFER, H.F. III: "The Electronic Structure of Atoms and Molecules" - Addison-Wesley, Massachusetts (1972).
- (42) TINKHAM, M.: "Group Theory and Quantum Mechanics" - McGraw-Hill, N. York (1964).
- (43) LEVINE, J.N.: "Quantum Chemistry" - Allyn and Bacon, Inc., Boston (1974).
- (44) HUND, F. - Z. Physik 51, 759 (1928). 73, 1 (1931).
- (45) MULLIKEN, R.S. - Phys. Rev. 32, 186 (1928). 32, 761 (1928). 41, 49 (1932).
- (46) FOCK, V. - Z. Physik 61, 126 (1930).
- (47) SLATER, J.C. - Phys. Rev. 35, 210 (1930).
- (48) SLATER, J.C.: "Quantum Theory of Atomic Structure". Vol. I - McGraw-Hill, N. York (1960).
- (49) SLATER, J.C.: "Quantum Theory of Atomic Structure", Vol. II - McGraw-Hill, N. York (1960).
- (50) ROOHTAAN, C.C.J. - Rev. Mod. Phys. 23, 69 (1951).
- (51) KELLY, H.P. - Phys. Rev. 136, B896 (1964).
- (52) LANGHOFF, P.W.; EPSTEIN, S.T. e KARPLUS, M. - Rev. Mod. Phys. 44, 602 (1972).
- (53) PADIAL, N.T.: Tese de Doutorado - UNICAMP (1978).
- (54) MACHADO, L.E.: Tese de Doutorado - USP-São Carlos (1981).

- (55) Ann. Fac. Sci. Univ. Toulouse, 8-5, J, (1894, 1895): "Rech. sûr les Fraction Continues".
- (56) SHOHAT, J.A. e TAMARKIN, J.D.: "The Problem of Moments" - Mathematical Surveys, Am. Math. Soc., Providence (1943).
- (57) CSIZMADIA, I.G.; HARRISON, M.C.; MOSCOWITZ, J.W. e SUTCLIFFE, B.T. - Theoret. Chim. Acta 6, 191 (1966).
- (58) DUNNING, T.H. jr. - J. Chem. Phys. 53, 2823 (1970).
- (59) CADE, P.E.; SALES, K.D. e WAHL, A.C. - J. Chem. Phys. 44, 1973 (1966).
- (60) SCHNEIDER, B. e BERRY, R.S. - Phys. Rev. 182, 144 (1969).
- (61) GILMORE, E.R. - J. Quantit. Spectrosc. Rad. Trans. 5, 369 (1965).
- (62) WIGHT, G.R.; BRION, C.E. e VAN der WIEL, M.J. - J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 1, 457 (1973).
- (63) DILL, D.; SIEGEL, J. e DEHMER, J.L. - J. Chem. Phys. 65, 3158 (1976).
- (64) KAY, R.B.; VAN LEEUM, P.H.E. e VAN der WIEL, M.J. - J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. 13, L225 (1980).
- (65) LUCCHESI, R.R.; RASEEV, G. e MCKOY, V. - Phys. Rev. A 25, 2572 (1982).
- (66) LUCCHESI, R.R.; WATSON, D.K. e MCKOY, V. - Phys. Rev. A 22, 421 (1980). WATSON, D.K.; LUCCHESI, R.R.; MCKOY, V. e RESCIGNO, T.N. - Phys. Rev. A 4, 1482 (1980).
- (67) MORSE, P.M. - Phys. Rev. 34, 57 (1929).
- (68) DEHMER, J.L. e DILL, D. - Argonne National Laboratory Report, 1977 (ANL-77-65), pág. 65 (citado por Truesdale e col.⁽⁷⁴⁾).
- (69) DILL, D.; WALLACE, S.; SIEGEL, J. e DEHMER, J.L. - Phys. Rev. Lett 41, 1230 (1978). Idem 42, 411(E) (1979).
- (70) GRIMM, F.A. - Chem. Phys. 53, 71 (1980).
- (71) RITCHIE, B. e TAMBE, B.R. - J. Phys. B: Atom. Molec. Phys., 13, L225 (1980).
- (72) SAMSON, J.A.R. e GARDNER, J.L. - J. Electron. Spectrosc. Rel. Phenom. 8, 35 (1976).
- (73) HANCOCK, W.H. e SAMSON, J.A.R. - J. Electron. Spectrosc. Rel. Phenom. 9, 211 (1976).

- (74) TRUESDALE, C.M.; SOUTHWORTH, S.H.; KOBRIN, P.H.; BECKER, U.; LINDLE, D.W.; KERKHOFF, H.G. e SHIRLEY, D.A. - Phys. Rev. Lett. 50, 1265 (1983).
- (75) BARRUS, D.M.; BLAKE, R.L.; BUREK, A.J.; CHAMBERS, K.C. e PREGENZER, A.L. - Phys. Rev. A 20, 1045 (1979).
- (76) TULLY, J.C.; BERRY, R.S. e DALTON, B.J. - Phys. Rev. 176, 95 (1968).
- (77) JOACHAIM, C.J.: "Quantum Collision Theory" - North-Holland Publishing Company (1975). Vol. I e II.
- (78) HUO, W.M. - J. Chem. Phys. 43, 624 (1965).
- (79) LUCCHESI, R.R. e MCKOY, V. - Comunicação particular (1983).
- (80) McLEAN, A.D. e YOSHIMINE, M.: "Tables of Linear Molecule Wave Functions" - San Jose Research Laboratory, IBMC, San Jose, California (1967).
- (81) SWANSON, J.R. e ARMSTRONG, L. Jr. - Phys. Rev. A 15, 661 (1977).
- (82) RESCIGNO, T.N.; GERWER, A.; MCKOY, B.V. e LANGHOFF, P. W. - Chem. Phys. Lett. 66, 116 (1979).
- (83) PADIAL, N.; CSANAK, G.; MCKOY, B.V. e LANGHOFF, P.W. - Phys. Rev. A 23, 218 (1981).
- (84) LYNCH, D.; LEE, M.T.; LUCCHESI, R.R. e MCKOY, V. - Submetido ao J. Chem. Phys. (1983).
- (85) WILLIAMS, R.S. e SHIRLEY, D.A. - J. Chem. Phys. 66, 2378 (1977).
- (86) AMUSIA, M. Ya. - Adv. Atom. and Molec. Phys., vol. 17 (1981).
- (87) LYNCH, D. e MCKOY, V. - Comunicação particular (1983).
- (88) DAASCH, W.R.; DAVIDSON, E.R. e HAZI, A.U. - J. Chem. Phys. 76, 6031 (1982).