

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE FÍSICA

ESTUDOS SOBRE O ESPALHAMENTO INELÁSTICO DE ELETRONS PELO
ÁTOMO DE ARGÔNIO E SOBRE A FOTOIONIZAÇÃO DA MOLÉCULA DE
CO

NELY TRINTINELLA PADIAL

Tese apresentada ao Ins-
tituto para a obtenção
do título de Doutor em
Física.

Dezembro de 1978

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA

ii

Ao Gustavo.
com todo meu amor.

AGRADECIMENTOS

Ao professor GYORGY CSANAK que, mais do que um excelente orientador, foi também um grande amigo, em todas as horas;

Ao professor VINCENT McROY, co-orientador na segunda parte da tese, com quem muito aprendi;

Ao Dr. DAVID CARTWRIGHT e ao Dr. ROBERT COWAN, que forneceram informações essenciais aos nossos cálculos;

Ao Dr. ARA CHUTJIAN e ao Dr. SANDOR TRAJMAR por terem fornecido dados experimentais, ainda não publicados;

Ao Dr. SÉRGIO P. S. PORTO que deu apoio constante, não só a esse trabalho, como a todas atividades do Grupo de Física Atômica e Molecular;

Aos membros do Grupo, GILDA, FERNANDO, LUIZ EUGENIO e EMERSON, com os quais discuti constantemente aspectos dessa pesquisa;

A DANTE MING VALENT, amigo muito querido, pela eficiente assessoria na parte computacional;

Aos operadores do Centro de Computação, em geral, e, em particular, ao GILSON, ao AMARAL e ao EMÍLIO, pela cooperação amiga;

À MARTA e ao VASCO que, com muita precisão, fizeram os gráficos e os desenhos;

À CLEIDE, pelo trabalho de datilografia, que só ela poderia ter feito, tão pacientemente;

Ao CNPq e à FAPESP, pelo apoio financeiro;

Finalmente, a todos os meus amigos e, com especial carinho, à ONOFRA, à TINA e ao QUINCAS, pelo apoio psicológico contínuo;

RESUMO DA PARTE I

A teoria de muitos corpos em primeira ordem, numa forma simplificada, foi aplicada para o espalhamento inelástico de eletrons pelo átomo de argônio, para as energias do eletron incidente 30.0ev, 50.0ev e 80.4ev.

A interação spin-órbita foi levada em consideração, no cálculo do estado excitado do átomo de argônio, exigindo para isso o esquema de acoplamento jK . Desta forma, estudaram-se as transições $3p^6 \rightarrow 3p^5 4s$ ($[3/2]_1^3 P_1$; $[3/2]_2^3 P_2$) e $3p^6 \rightarrow 3p^5 4s'$ ($[1/2]_1^1 P_1$; $[1/2]_0^3 P_0$).

Os resultados teóricos foram comparados com recentes dados experimentais.

RESUMO DA PARTE II

A técnica de Stieltjes-Tchebycheff e cálculos de canais separados, na aproximação estática troca, foram aplicados na pesquisa teórica das seções de choque total e de canais parciais para a fotoabsorção no monóxido de carbono. Foram construídos pseudo-espectros de frequências de transição discretos e forças de oscilador apropriados às excitações individuais de cada dos seis orbitais moleculares ocupados, usando funções Hartree-Fock para o caroço e orbitais gaussianos normalizáveis para descrever os eletrons foto-excitados e ejetados. O uso de conjuntos de base, relativamente grandes, com funções compactas e difusas garante a presença de estados de Rydberg apropriados no cálculo e fornece pseudo-espectros suficientemente densos para a determinação de seções de choque convergentes de fotoionização.

Os espectros de excitação eletrônica vertical discretos e as seções de choque de fotoionização para os canais parciais foram comparados com medidas recentes.

ÍNDICE DAS TABELAS DA PARTE I

	pg
Tabela 1.3.1 - Deslocamentos de fase da onda S.....	40
Tabela 1.3.2 - Deslocamentos de fase da onda P.....	41
Tabela 1.3.3 - Deslocamentos de fase da onda D.....	42
Tabela 1.3.4 - Deslocamentos de fase da onda F.....	43
Tabela 1.3.5 - Teste de convergência (140°).....	44
Tabela 1.3.6 - Teste de convergência (100°).....	45
Tabela 1.3.7 - Teste de convergência (60°).....	46
Tabela 1.3.8 - Teste de convergência (20°).....	47
Tabela 1.3.9 - Deslocamentos de fase para ondas parciais com $\ell=0-9$, 30.0ev.....	48
Tabela 1.3.10- Deslocamentos de fase para ondas parciais com $\ell=0-12$, 50.0ev.....	49
Tabela 1.3.11- Deslocamentos de fase para ondas parciais com $\ell=0-13$, 80.4ev.....	50
Tabela 1.4.1 - SCD para $J=1$ (30.0ev).....	54
Tabela 1.4.2 - SCD para $J=0,2$ (30.0ev).....	55
Tabela 1.4.3 - SCD sem efeitos de interação spín-órbita e na primeira aproximação de Born.....	56
Tabela 1.4.4 - SCD para $J=1$ (50.0ev).....	57
Tabela 1.4.5 - SCD para $J=0,2$ (50.0ev).....	58
Tabela 1.4.6 - SCD sem efeitos de interação spín-órbita e na primeira aproximação de Born.....	59
Tabela 1.4.7 - SCD para a energia do eletrón incidente 80.4ev.....	60
Tabela 1.4.8 - As SCD sem efeitos de interação spín-órbi ta e na primeira aproximação de Born - ca so singlete - 80.4ev.....	61
Tabela 1.4.9 - Seções de choque $3p^5 4s, 4s'$ com eletrón in cidente a 80.4ev.....	62
Tabela 1.4.10- O parâmetro λ para a transição $3p^6 \rightarrow 3p^5 4s'$ para $J=1$	63
Tabela 1.4.11- O parâmetro λ para a transição $3p^6 \rightarrow 3p^5 4s$ para $J=1$	64

ÍNDICE DAS FIGURAS DA PARTE I

pg

Figura 1.1-	SCD para a transição $3p^6 \rightarrow 3p^5 4s'$, $J=1$ (30.0ev)...	65
Figura 1.2-	SCD para a transição $3p^6 \rightarrow 3p^5 4s$, $J=1$ (30.0ev)...	66
Figura 1.3-	SCD para a transição $3p^6 \rightarrow 3p^5 4s'$, $J=0$ (30.0ev)...	67
Figura 1.4-	SCD para a transição $3p^6 \rightarrow 3p^5 4s$, $J=2$ (30.0ev)...	68
Figura 1.5-	SCD para a transição $3p^6 \rightarrow 3p^5 4s'$, $J=1$ (50.0ev)...	69
Figura 1.6-	SCD para a transição $3p^6 \rightarrow 3p^5 4s$, $J=1$ (50.0ev)...	70
Figura 1.7-	SCD para a transição $3p^6 \rightarrow 3p^5 4s$, $J=2$ (50.0ev)...	71
Figura 1.8-	SCD para a transição $3p^6 \rightarrow 3p^5 4s'$, $J=0$ (50.0ev)...	72
Figura 1.9-	SCD para a transição $3p^6 \rightarrow 3p^5 4s'$, $J=1$ (80.4ev)...	73
Figura 1.10-	SCD para a transição $3p^6 \rightarrow 3p^5 4s$, $J=1$ (80.4ev)...	74
Figura 1.11-	SCD para a transição $3p^6 \rightarrow 3p^5 4s'$, $J=0$ (80.4ev)...	75
Figura 1.12-	SCD para a transição $3p^6 \rightarrow 3p^5 4s$, $J=2$ (80.4ev)...	76
Figura 1.13-	SCD para as transições $3p \rightarrow 4s, 4s'$ não resolvidas.....	77
Figura 1.14-	O parâmetro χ para a transição $3p^6 \rightarrow 3p^5 4s$, (30.0ev).....	78
Figura 1.15-	O parâmetro χ para a transição $3p^6 \rightarrow 3p^5 4s'$, (30.0ev).....	79
Figura 1.16-	O parâmetro χ para a transição $3p^6 \rightarrow 3p^5 4s$, (50.0ev).....	80
Figura 1.17-	O parâmetro χ para a transição $3p^6 \rightarrow 3p^5 4s'$, (50.0ev).....	81
Figura 1.18-	O parâmetro χ para a transição $3p^6 \rightarrow 3p^5 4s'$, (80.4ev).....	82
Figura 1.19-	O parâmetro χ para a transição $3p^6 \rightarrow 3p^5 4s$, (80.4ev).....	83

ÍNDICE DAS TABELAS DA PARTE II

Tabela II.1 - Espectro de excitação 5σ do CO	228
Tabela II.2 - Espectro de excitação 1π do CO	230
Tabela II.3 - Espectro de excitação 4σ do CO	232
Tabela II.4 - Espectro de excitação 2σ do CO (camada C_K) ...	233
Tabela II.5 - Espectro de excitação 1σ do CO (camada O_K) ...	235

ÍNDICE DAS FIGURAS DA PARTE II

pg

Figura II.1 - a)	Densidade de forças de oscilador para fotoionização $5\sigma \rightarrow k\sigma$ e $5\sigma \rightarrow k\pi$	238
b)	Seção de choque de canal parcial para a produção de íons $(5\sigma^{-1}) X^2\Sigma^+ CO^+$	238
Figura II.2 - a)	Densidade de forças de oscilador para fotoionização $1\pi \rightarrow k\sigma$, $1\pi \rightarrow k\pi$ e $1\pi \rightarrow k\delta$	239
b)	Seção de choque de canal parcial para a produção de íons $(1\pi^{-1}) A^2\Pi CO^+$	239
Figura II.3 - a)	Densidade de forças de oscilador para fotoionização $4\sigma \rightarrow k\sigma$ e $4\sigma \rightarrow k\pi$	240
b)	Seção de choque de canal parcial para a produção de íons $(4\sigma^{-1}) B^2\Sigma^+ CO^+$	240
Figura II.4 -	Seção de choque total de fotoionização para a produção de íons moleculares parentes CO^+	241
Figura II.5 - a)	Densidade de forças de oscilador para fotoionização $3\sigma \rightarrow k\sigma$ e $3\sigma \rightarrow k\pi$	242
b)	Seção de choque de canal parcial para produção de fragmentos $C^+ + O$ e $C + O^+$, através do estado $(3\sigma^{-1})^2\Sigma^+$	242
Figura II.6 - a)	Densidade de forças de oscilador para fotoionização $2\sigma \rightarrow k\sigma$ e $2\sigma \rightarrow k\pi$	243
b)	Seção de choque de fotoabsorção próximo ao limiar da camada K do carbono	243
Figura II.7 - a)	Densidade de forças de oscilador para fotoionização $1\sigma \rightarrow k\sigma$ e $1\sigma \rightarrow k\pi$	244
b)	Seção de choque de fotoabsorção próximo ao limiar da camada K do oxigênio	244

ÍNDICE GERAL

	pg
Agradecimentos.....	iii
Resumo da parte I.....	iv
Resumo da parte II.....	v
Índice das tabelas da parte I.....	vi
Índice das figuras da parte I.....	vii
Índice das tabelas da parte II.....	viii
Índice das figuras da parte II.....	ix
A ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO.....	1
pítulo 1.1- ESPALHAMENTO DE ELETRONS POR ÁTOMOS.....	3
I.1.1- Introdução.....	3
I.1.2- Justificação de nosso trabalho.....	5
I.1.3- O caso especial do átomo de argônio.....	8
I.1.4 Principais resultados da teoria de muitos cor pos em primeira ordem.....	10
pítulo 1.2- A FORMULAÇÃO TEÓRICA.....	15
I.2.1- A matriz densidade de transição para excita - ção de configuração única.....	15
I.2.2- A representação LSJM _J	19
I.2.3- A matriz densidade de transição na nova repre sentação.....	20
I.2.4- O cálculo da matriz T.....	21
I.2.5- O calculo da seção de choque e a correção spin-órbita.....	22
I.2.6- Análise de momento angular para o cálculo de $T_{LM_L S}^D$ e $T_{LM_L S}^E$	25
I.2.7- A inclusão de um número infinito de ondas par ciais nas expressões da matriz T e a aproxima ção de Born em primeira ordem.....	28

	pg
1.2.8- A importância das correções spin-órbita.....	29
1.2.9- Os parâmetros de alinhamento e orientação...	30
Capítulo 1.3- O CÁLCULO NUMÉRICO: TESTES E RESULTADOS PARCIAIS.....	32
1.3.1- Introdução	32
1.3.2- Um programa Hartree-Fock de caroço congelado para o cálculo de orbitais contínuos e ligados. A função de onda do estado fundamental.	32
1.3.3- O cálculo das integrais $I_{\ell^i \ell^j}^{pq}$; Um programa de integração.....	34
1.3.4- O cálculo da matriz T.....	35
1.3.5- Primeiro teste: Os deslocamentos de fase e a função de onda do estado fundamental.....	37
1.3.6- O teste de convergência.....	38
1.3.7- Resultados parciais: Os deslocamentos de fase usados em nossos cálculos.....	39
Capítulo 1.4- RESULTADOS.....	51
1.4.1- As SCD inelásticas em função do ângulo de espalhamento para 30.0ev e 50.0ev.....	51
1.4.2- As SCD inelásticas em função do ângulo de espalhamento para 80.4ev.....	52
1.4.3- Os parâmetros λ	53
Capítulo 1.5- AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES.....	84
1.5.1- Avaliação dos resultados.....	84
1.5.2- Conclusões.....	87
1.5.3- Pesquisas propostas.....	88
Apêndice 1.A1 - Detalhes do cálculo da matriz densidade de transição para configuração única.....	90
Apêndice 1.A2 - Detalhes do cálculo da mudança de represen	

tação $LM_L SM_S$ para a representação $LSJM_J$, na função de onda do alvo. Detalhes do cálculo da matriz densidade de transição na nova re- presentação.....	pg. 98
Apêndice I.A3 - Detalhes do cálculo da expressão da matriz T.....	104
Apêndice I.A4 - A correção spin-órbita na função de onda...	117
Apêndice I.A5 - O cálculo das seções de choque diferenciais	129
Apêndice I.A6 - Detalhes da análise de momento angular para o cálculo de T_D e T_E	144
Apêndice I.A7 - A matriz T na primeira aproximação de Born. A expansão em ondas parciais.....	159
Apêndice I.A8 - A correção analítica às integrais $I_{\ell', \ell}^{pq}$..	165
Capítulo II.1- A FOTOIONIZAÇÃO DA MOLÉCULA DE CO.....	169
II.1.1- Introdução e justificação ao trabalho.....	169
Capítulo II.2- O cálculo auto-consistente.....	171
II.2.1- O cálculo auto-consistente para estados mole- culares.....	171
II.2.2- O método da combinação linear dos orbitais a- tômicos para os estados moleculares. Equações de Hartree-Fock-Roothan.....	176
II.2.3- A escolha dos orbitais atômicos. O conjunto de base gaussiano.....	185
II.2.4- Aplicação: Cálculo do estado fundamental da molécula CO.....	188
Capítulo II.3- SEÇÕES DE CHOQUE DE FOTOIONIZAÇÃO.....	192
II.3.1- Introdução.....	192
II.3.2- A teoria de perturbação dependente do tempo..	193
II.3.3- Aproximações variacionais.....	196

11.3.4	A polarizabilidade e suas relações com o cálculo da seção de choque de fotoionização	197
11.3.5	O método de Stieltjes	202
Capítulo 11.4	A aproximação estática-troca para canais separados	207
11.4.1	O procedimento proposto	207
11.4.2	A execução do cálculo	210
11.4.3	O conjunto de base usado	213
Capítulo 11.5	Os resultados obtidos e conclusões	214
11.5.1	Introdução	214
11.5.2	Resultados	214
11.5.3	Conclusões	225
Apêndice 11.A1	- Os programas usados	245
Apêndice 11.A2	- A especificação do potencial $V(N-1)$ para o caso iônico	273
REFERÊNCIAS	280

A ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

Este trabalho apresenta duas partes distintas:

i) Parte I

Na primeira parte, estudamos espalhamento de eletrons por átomos de argônio. Isto aparece como uma extensão natural da teoria de muitos corpos em primeira ordem, numa modificação da forma desenvolvida por Csanak, Taylor e Yaris⁽¹⁾ (1971).

Na seção I.1 de nosso trabalho, introduzimos os conceitos básicos dos processos de espalhamento, fazemos comentários a respeito das aproximações mais frequentemente usadas e apresentamos os resultados fundamentais da teoria de muitos corpos em primeira ordem.

Na seção I.2, desenvolvemos a teoria apropriada ao caso especial do átomo de argônio, introduzindo efeitos de acoplamento spin-órbita.

Na seção I.3, temos um resumo dos métodos de cálculo numérico utilizados.

A seção I.4, foi destinada à apresentação dos resultados obtidos e a seção I.5, para a discussão desses mesmos resultados, bem como para conclusões.

Os detalhes dos cálculos aparecem nos apêndices (IA.1 - IA.8)

ii) Parte II

A segunda parte de nosso trabalho foi dedicada ao estudo das seções de choque de fotoionização da molécula de CO, usando a técnica de Stieltjes, na forma introduzida por Langhoff e outros^(2,3)

Na seção II.1, apresentamos uma introdução a respeito dos processos de fotoionização.

A seção II.2 foi destinada à apresentação do cálculo auto-consistente feito para o estado fundamental da molécula de CO, através da solução das equações de Hartree-Fock-Roothan, utilizando-se do método da combinação linear dos orbitais atômicos para estados moleculares.

Na seção II.3, apresentamos comentários a respeito da aproximação usada no cálculo das seções de choque, discutimos brevemente a teoria de perturbação dependente do tempo, as aproximações variacionais necessárias, a relação entre a polarizabilidade e o cálculo das seções de choque de fotoionização e introduzimos a técnica de Stieltjes.

Na seção II.4, discutimos o procedimento usado no cálculo das seções de choque e a aproximação estática-troca para canais separados.

Na seção II.5, apresentamos os resultados, a análise dos resultados e as conclusões dessa parte do trabalho.

Deixamos, para os apêndices (II.A1 e II.A2), os comentários a respeito dos programas de cálculos numéricos usados e alguns detalhes a respeito de cálculos teóricos.

I.1 Espalhamento de Elétrons por Átomos

I.1.1 - Introdução

As experiências de espalhamento são o principal meio de estudar sistemas quanto-mecânicos. Assim, quando queremos informações detalhadas a respeito de um sistema quântico, podemos espalhar outras partículas por ele.

Numa experiência típica de espalhamento, um feixe de partículas com uma energia relativamente bem definida colide com uma partícula alvo e as partículas que emergem da área do alvo são observadas. As partículas incidente e alvo podem ser sistemas compostos ; entretanto, em nosso trabalho, as partículas incidentes são elétrons e o alvo é um átomo.

Apresentamos, na figura I.1.1, uma representação esquemática de uma experiência de espalhamento: à esquerda, aparece a fonte de partículas incidentes, com uma dada energia E , de largura ΔE pequena em relação a E . O segundo elemento a ser considerado, na experiência, é a partícula alvo, que pode ser estacionária. Usualmente, o alvo é um gás a baixa pressão. Finalmente, o terceiro elemento é o detetor, que conta o número de partículas de um tipo particular (em nosso caso, elétrons com energia relativamente bem definida) que atingem sua posição.

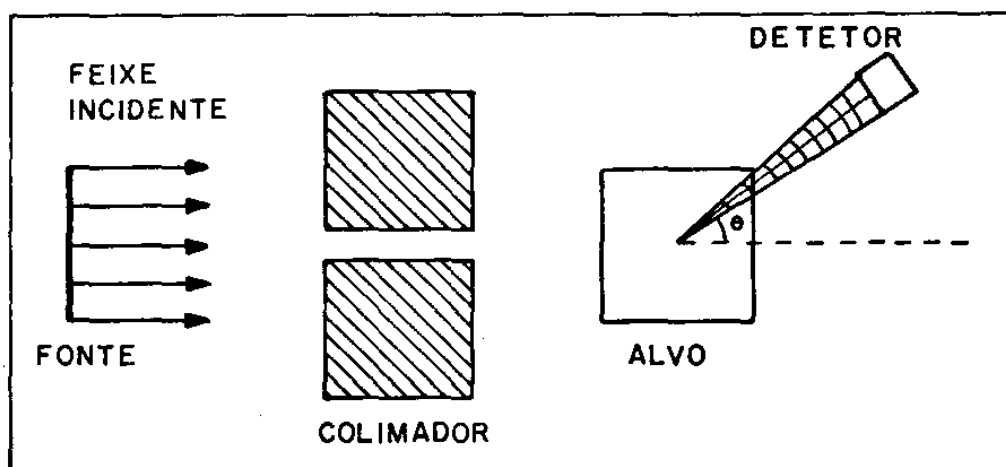


Figura I.1.1 - Representação esquemática de uma experiência de espalhamento

Nesse nosso esquema, aparece também um colimador que serve como escudo do detetor para as partículas vindo diretamente da fonte.

Experimentalmente, podemos medir:

- a - A seção de choque diferencial (SCD), que dá informação a respeito do número de eletrons espalhados, por unidade de fluxo incidente, por unidade de ângulo sólido, numa particular direção especificada pelas posições do alvo (átomo) e do detetor. Seja j_a , a densidade do fluxo de partículas incidente e j_r , a densidade do fluxo de partículas espalhadas. Chamando de $d\Omega$ o elemento de ângulo sólido, por segundo, $j_r r^2 d\Omega$ partículas passarão através da área $r^2 d\Omega$ e poderemos escrever para a seção de choque diferencial $\frac{d\sigma(\theta, \phi)}{d\Omega}$:

$$\frac{d\sigma(\theta, \phi)}{d\Omega} = \frac{j_r r^2}{j_a} \quad (I.1.1)$$

- b - A seção de choque total que é obtida quando somamos as seções de choque diferenciais sobre todos os ângulos sólidos

$$\sigma_{\text{Tot}} = \int \frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, \phi) d\Omega \quad (1.1.2)$$

O espalhamento de eletrons por átomos tem sido estudado, teórica e experimentalmente, de maneira intensa no último quarto do século^(4,5,6). Entre os vários tipos de processos de colisão, estamos interessados naqueles em que as partículas incidente e espalhada são as mesmas. Esses processos podem ser divididos em dois grupos:

- 1º - Processos de espalhamento elástico, em que os eletrons incidente e espalhado tem a mesma energia e o átomo está em seu estado fundamental, antes e depois da experiência.
- 2º - Processos de espalhamento inelástico, em que os estados internos das partículas colidindo se altera. Neste caso, o alvo atômico é excitado enquanto o eletron incidente perde a quantidade de energia cinética necessária para levar o átomo ao estado excitado.

1.1.2 - Justificação de nosso trabalho

Nos últimos anos, desenvolveram-se técnicas experimentais que permitem medidas de SCD para espalhamento inelástico de eletrons por átomos, estimulando, desta forma, os estudos teóricos.

No cálculo teórico das seções de choque de espalhamento inelástico, separam-se, usualmente, três regiões de intervalos de energia e, em cada delas, diferentes aproximações são apropriadas.

A região de baixas energias, bem abaixo do limiar de ionização, pode ser estudada por técnicas de expansão em auto-funções, associadas com métodos variacionais. Muito usado, nesta região de energias, é o modelo de acoplamento forte (close-coupling) que consiste em expandirmos a função de onda do sistema numa série truncada de auto-funções. Entretanto, este método exige um esforço computacional enorme, o que o torna proibitivo para átomos de porte médio e grande.

Para energias suficientemente altas, a primeira aproximação de Born pode ser usada na determinação de seções de choque diferenciais precisas. Entretanto, cumpre lembrar que a energia, em que a aproximação de Born torna-se precisa, varia de sistema a sistema. Além disso, esta aproximação não descreve bem seções de choque diferenciais inelásticas em ângulos de espalhamento grandes. Também, nesta região, são usadas as aproximações eikonais. Elas foram, inicialmente, usadas em física nuclear e podem ser extendidas, com resultados razoáveis, para energias mais baixas que as permitidas pela aproximação de Born. Entretanto, para a excitação do Hélio, os métodos eikonais não predizem os profundos mínimos observados na seção de choque de excitação 2^1S a 40eV, nem predizem o aumento observado no espalhamento a 180° .

Na região de energias médias, que pode ser definida como a região entre energias baixas e o ponto em que a primeira aproximação de Born torna-se precisa, vários modelos teóricos são propostos. As aproximações eikonais, embora apresentem um avanço em relação à primeira aproximação de Born, não contêm a física essencialmente necessária para predizer, com confiança, as SCD de espalhamento de eletrons. Uma das deficiências sérias

dessa teoria é a sua inabilidade para tratar trocas de eletrons.

Para uso, na região de energias médias, em que muitos canais estão abertos, foram, também, propostas modificações do método de acoplamento forte. Numa delas, usam-se pseudo-estados e não auto-funções; em outra, incluem-se termos de potencial efetivo (pseudo-potenciais), para representar a influência dos termos omitidos na expansão truncada. Ainda assim, o método exige um enorme esforço computacional.

Outra teoria, bastante utilizada desde o fim da década de trinta, é a teoria de onda distorcida. Esta teoria é bem conhecida⁽⁴⁾, tanto em física nuclear como em física atômica. Entretanto, apenas recentemente, a aproximação de onda distorcida foi aplicada apropriadamente⁽⁹⁾ ao espalhamento eletrôn-átomo. A teoria de muitos corpos em primeira ordem⁽¹⁾ é, essencialmente, equivalente a uma teoria de onda distorcida, simplificada e modificada pela remoção de problemas de ortogonalidade presentes na teoria de onda distorcida, como foi mostrado por Madison e Shelton⁽⁹⁾ e McCurdy, Rescigno e McKoy⁽¹⁰⁾. Ambos os métodos foram aplicados para a excitação do Hélio e os resultados concordam, razoavelmente, com a experiência^(9,11). Entretanto, em energias mais baixas, a teoria de muitos corpos em primeira ordem está em melhor concordância com as SCD que a teoria de ondas distorcidas.

Tendo em vista a situação das teorias para o cálculo de seções de choque diferenciais de espalhamento de eletrons por átomos, resolvemos aplicar a teoria de muitos corpos em primeira ordem, numa forma simplificada, para um átomo de porte médio. O argônio foi escolhido como teste devido a uma dificuldade adicional:

O acoplamento LS não é aplicável para o cálculo de seus estados excitados. Para este átomo, haviam muitos poucos cálculos teóricos feitos^(12,14,19) e, também, poucos dados experimentais^(13,15,16).

I.1.3 - O caso especial do átomo de argônio

Para desenvolver um modelo, teoricamente, é desejável que se tenha um sistema bastante simples para que os resultados sejam facilmente obtidos e, ao mesmo tempo, bastante complicado para que abranja todos os fenômenos que o modelo deseja explicar. Um gás nobre é um meio excelente para testar nossa teoria. O átomo de gás nobre excitado é bastante semelhante ao caso de dois elétrons. Quando excitamos um elétron, temos um buraco na camada quase completa que se comporta como um simples elétron. Esta propriedade aparece devido ao princípio de exclusão de Pauli que exige que os elétrons em um átomo ocupem somente certos estados onde não podemos ter dois elétrons com o mesmo número quântico. Isto nos permite, num modelo simples de elétrons independentes, arranjar os elétrons em camadas, definidas pelo número quântico angular $\underline{\ell}$. Para cada sub-camada há $2(2\underline{\ell}+1)$ estados possíveis, dois para cada valor do número quântico magnético $\underline{m}_{\underline{\ell}}$ (onde cada $\underline{m}_{\underline{\ell}}$ pode ser associado com dois valores do número quântico de spin \underline{m}_s). Quando todos os estados de uma subcamada são ocupados, a subcamada é chamada completa. Os elétrons de uma subcamada fechada são inertes no sentido de que os números quânticos orbital e de spin dos vários estados podem ser acoplados de maneira única. Isto significa que a contribuição das subcamadas fechadas para a energia total de um

sistema atômico não é explicitamente dependente do estado de acoplamento final do átomo. Se, entretanto, houver um buraco, os estados ocupados se acoplam de modo que o conjunto de eletrons na subcamada comporta-se como se houvesse um único eletron com números quânticos $m_s = m_{sb}$ e $m_l = m_{lb}$, onde m_{sb} e m_{lb} se referem aos números quânticos do buraco⁽¹⁷⁾. Com um eletron exterior, o eletron e o buraco se acoplam de modo análogo a dois eletrons em subcamadas diferentes. Há diferenças, entretanto, entre átomos com dois eletrons exteriores e seus análogos com um eletron e um buraco. Assim, para a camada quase fechada, a interação Coulombiana entre os eletrons torna-se pequena em relação com a interação spin-órbita. Este efeito aumenta com o número atômico. A importância desta interação (tratada com detalhes no apêndice I.A4) determina qual o acoplamento conveniente a cada caso.

O estado fundamental do Argônio é uma configuração $3s^2 3p^6$, com todas as camadas de energia mais baixa completas. Os estados excitados do Argônio atômico tem caroço $3p^5$ com um eletron excitado: $3p^5 4s$, $3p^5 4p$... Esses estados excitados são, geralmente, descritos segundo o acoplamento do caroço com o eletron excitado⁽¹⁸⁾. Existe a possibilidade do momento angular do caroço (veja apêndice I.A4) $J_{\text{caroço}}$ ($1/2$ ou $3/2$) ser acoplado com o momento angular j do eletron excitado para dar um momento angular total J , levando às séries s, p, d, f ... ou s', p', d', f' ... conforme $J_{\text{caroço}}$ seja $3/2$ ou $1/2$.

Nos primeiros resultados experimentais para espalhamento de eletrons por átomos de Argônio, não se resolviam as transições $3p \rightarrow 4s$ e $3p \rightarrow 4s'$, como foi feito por Mohr e Nicoll⁽¹³⁾ e por Lewis, Weigold e Teubner⁽¹⁶⁾. Massey e Mohr⁽¹²⁾ aplicaram a teo -

ria de onda distorcida e compararam com os resultados Mohr e Nicoll, em 1934. Muitos depois, em 1971, Sawada, Purcell e Green⁽¹⁴⁾, usaram uma formulação semi-empírica de onda distorcida com troca, não levando em consideração efeitos de acoplamento spin-órbita. Assim, eles usaram o acoplamento LS para o átomo de Argônio. A primeira aproximação de Born, também, foi aplicada ao espalhamento de eletrons por átomos de Argônio⁽¹⁹⁾.

Recentemente, foram feitas medidas^(15,20), diferenciando as transições $3p \rightarrow 4s$ e $3p \rightarrow 4s'$, não havendo, até então, nenhum cálculo teórico para este caso. A primeira dessas medidas, por Tam e Brion (1973)⁽¹⁵⁾, trazia os resultados para os estados metaestáveis (3P_2 , 3P_0) do argônio; a segunda foi nos fornecida por Chutjian e outros⁽²⁰⁾ e ainda não foi publicada. Assim, tínhamos uma excelente oportunidade para testar a teoria de muitos corpos em primeira ordem, no caso de se levar em consideração o acoplamento apropriado ao argônio.

I.1.4 - Principais resultados da Teoria de muitos corpos em primeira ordem

É conveniente lembrar os principais resultados da teoria de muitos corpos em primeira ordem, na forma desenvolvida por Csanak, Taylor e Yaris⁽¹⁾ (1971). Esta teoria em primeira ordem é, também, chamada aproximação de fase aleatória (RPA ou random phase approximation).

A teoria RPA é equivalente a uma versão da teoria de Hartree-Fock dependente do tempo, introduzida por Dirac em 1930. Inicialmente, foi usada para cálculos de transição entre o estado

excitados ligados. Seu uso, na forma RPA, para problemas de espalhamento é bastante recente⁽²¹⁾. Em 1970, Schneider, Taylor e Yaris⁽²²⁾ e, em 1971, Csanak, Taylor e Yaris⁽¹⁾, apresentaram os métodos para espalhamento elástico e inelástico de elétrons por átomos, baseado numa aproximação da equação de movimento de Martin e Schwinger. A mesma fórmula foi obtida com uma técnica diferente por McCurdy, Rescigno e McKoy⁽¹⁰⁾. Nestes trabalhos, foi mostrado que, nesse esquema, a matriz S para espalhamento inelástico pode ser escrita:

$$S_{nq,op}^{RPA} = -2\pi i \delta(E_p - E_q - \omega_n) \left\{ dr_1 dr_2 f_q^{(-)*HF}(r_2) v_{on}^{RPA}(r_1 r_2) f_p^{(+)}(r_1) \right\} \quad (I.1.3)$$

onde:

- i) p e q indicam os números quânticos (momento e spin) do elétron incidente e do espalhado, respectivamente, com $p = \vec{p}$, m_{s1} e $q = \vec{q}$, m_{s2} .
- ii) E_p e E_q indicam as energias dos elétrons incidente e espalhado
- iii) r_1 e r_2 indicam as coordenadas espaciais e de spin dos elétrons
- iv) o indica o estado fundamental do alvo
n indica o estado excitado do alvo
- v) $\omega_n = E_n - E_0$ indica a energia de excitação, sendo E_n a energia do estado excitado e E_0 a energia do estado fundamental
- vi) $v_{on}^{RPA}(r_1 r_2)$ é o potencial de transição na aproximação RPA, dado por:

$$v_{on}^{RPA}(r_1 r_2) = \delta(r_2 - r_1) \int \frac{1}{(\vec{r}_1' - \vec{r}_1)} x_n^{RPA}(r_1 r_1') dr_1' - \frac{1}{(\vec{r}_2 - \vec{r}_1)} x_n^{RPA}(r_1 r_2) \quad (I.1.4)$$

onde $x_n^{RPA}(r_1 r_2)$ é o valor da matriz densidade de transição, na aproximação de fase aleatória, entre os estados n e o. Essa matriz pode ser obtida, resolvendo a equação de auto valores RPA, embora em nosso caso, usaremos uma simplificação que será discutida na seção 1.2.1. \vec{r}_1, \vec{r}_2 e \vec{r}_1' são as partes espaciais de r_1, r_2 e r_1' , respectivamente.

vii) $f_p^{(+)\text{HF}}(r_1)$ e $f_q^{(-)\text{HF}}(r_2)$ são os orbitais contínuos de Hartree-Fock, com condições de contorno de onda espalhada e incidente, respectivamente. Esses orbitais são chamados orbitais virtuais porque descrevem eletrons não ligados, movendo-se no campo de átomo e satisfazem as equações de Hartree-Fock com caroço congelado:

$$[h(r) - \int dr_2 \Sigma_{\text{HF}}(r_1 r_2)] f_k(r_1) = E f_k(r_1) \quad (I.1.5)$$

onde: $h(r_1)$ - representa os termos de energia cinética e atração nuclear

$\Sigma_{\text{HF}}(r_1 r_1')$ - representa o potencial de Hartree-Fock, com termo direto e de troca.

Neste formalismo, lembrando que:

$$S_{nq,op}^{RPA} = -2\pi i \delta(E_p - E_q - \omega_n) T_{nLSJM_J}^{RPA}$$

podemos escrever a matriz T para espalhamento inelástico:

$$T_{LSJM_J}^{RPA} = \int dr_1 dr_2 f_q^{(-)*HF}(r_1) f_p^{(+)*HF}(r_1) \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \chi_{nLSJM_J}^{RPA}(r_2, r_2) -$$

$$- \int dr_1 dr_2 f_q^{(-)*HF}(r_2) f_p^{(+)*HF}(r_1) \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \chi_{nLSJM_J}^{RPA}(r_2, r_1)$$

Aqui, $nLSJM_J$ referem-se aos números quânticos principal n , momento angular L , spin total S , momento angular total J e projeção do momento angular total M_J , para o estado excitado. Esses valores são convenientes para o nosso estudo, como veremos na seção I.2.2.

Separando, agora, as partes espaciais e de spin de nossas coordenadas, vem:

- i) $r_2 = \vec{r}_2, \sigma_2$ onde \vec{r}_2 representa a parte espacial e σ_2 , a coordenada de spin.
- ii) $r_1 = \vec{r}_1, \sigma_1$ onde \vec{r}_1 representa a parte espacial e σ_1 , a coordenada de spin.
- iii) $f_q^{(-)*HF}(r_2) = f_q^{(-)*HF}(\vec{r}_2) \eta_{ms_2}^*(\sigma_2)$
- iv) $f_p^{(+)*HF}(r_1) = f_p^{(+)*HF}(\vec{r}_1) \eta_{ms_1}(\sigma_1)$

Nessas duas últimas expressões, η_{ms} representa a parte do orbital contínuo dependente do spin do elétron.

Podemos, então, escrever:

$$T_{LSJM_J} = \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_q^{(-)*HF}(\vec{r}_1) \eta_{m_{s2}}^*(\sigma_1) f_p^{(+)*HF}(\vec{r}_1) \eta_{m_{s1}}(\sigma_1) V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \times$$

$$\chi_{LSJM_J}^{RPA}(\vec{r}_2 \sigma_2, \vec{r}_2 \sigma_2) - \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_q^{(-)*HF}(\vec{r}_2) \eta_{m_{s2}}^*(r_2) f_p^{(+)*HF}(\vec{r}_1)$$

$$\eta_{m_{s1}}(r_1) V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \chi_{LSJM_J}^{RPA}(\vec{r}_2 \sigma_2, \vec{r}_1 \sigma_1) \quad (I.1.6)$$

onde $V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) = \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$

Com esses elementos, podemos calcular as nossas SCD inelásticas, pois⁽⁶⁾:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{nLSJM_J} = \frac{|\vec{q}|}{4\pi^2 |\vec{p}|} |T_{nLSJM_J}|^2 \quad (I.1.7)$$

onde $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{nLSJM_J}$ indica a SCD inelástica para a transição cujo estado excitado tem números quânticos $nLSJM_J$.

Como já comentamos, anteriormente, é necessário levar em consideração os efeitos de acoplamento spin órbita ao se calcular o estado excitado do Argônio. Para os eletrons espalhado e incidente, este efeito é pequeno e, por isso, não o levaremos em consideração em nossos cálculos.

1.2 - A formulação teórica

1.2.1 - A matriz densidade de transição para excitação de configuração única

Vamos representar, por $|\psi_0\rangle$, um estado fundamental de camada fechada, na aproximação de Hartree-Fock, lembrando que o argônio tem configuração $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6$ no estado fundamental. Vamos representar, por $|\psi_{nLM_LSM_S}\rangle$, o estado excitado na aproximação em que um elétron foi removido de um orbital no estado fundamental e posto em um orbital excitado. Esta é a chamada aproximação de um único elétron excitado. Suponha que o multipletto apropriado foi formado, de modo que $|\psi_{nLM_LSM_S}\rangle$ seja uma combinação de determinantes de Slater, auto-estado dos operadores L^2 , L_z , S^2 e S_z .

É conveniente introduzir operadores que criam e destroem pares com momento angular orbital e de spin bem definidos e para tal usaremos a convenção de Altick e Glassgold(1964)⁽²³⁾, que definiram:

$$C^+(LM_LSM_S\{i\alpha\}) = e^{i\pi/2} \sum_{m_\alpha \mu_\alpha} (-1)^{m_\alpha + \mu_\alpha} (\ell_\alpha - m_\alpha \ell_i m_i | LM_L) (s_\alpha - \mu_\alpha s_i \mu_i | SM_S) \times$$

$$C^+(i\alpha) \tag{1.2.1}$$

$$C(LM_L SM_S \{i\alpha\}) = e^{i\pi/2} \sum_{m_\alpha, \mu_\alpha} (-1)^{m_\alpha + \mu_\alpha} (\ell_\alpha - m_\alpha \ell_i m_i | LM_L) (s_\alpha - \mu_\alpha s_i \mu_i | SM_S) \times$$

$$C(i\alpha) \quad (I.2.2)$$

onde as letras gregas (α) representam números quânticos referentes a um orbital ocupado no estado fundamental (buracos) e as latinas (i) representam números quânticos referentes a um orbital não ocupado no estado fundamental (partículas).

Nessas fórmulas,

$C^+(i\alpha) \equiv a_i^+ a_\alpha$ e cria um par buraco - partícula

$C(i\alpha) \equiv a_\alpha^+ a_i$ e destrói um par buraco - partícula

a_i e a_i^+ são os operadores de destruição e criação de partículas

a_α e a_α^+ são os operadores de destruição e criação de buracos

$\ell_i m_i s_i \mu_i$ são os números quânticos orbitais e de spin representando os estados de uma partícula

$\ell_\alpha m_\alpha s_\alpha \mu_\alpha$ são os números quânticos orbitais e de spin representando os estados de um buraco.

$e^{i\pi/2}$ é um fator de fase inserido para fazer o coeficiente real

Assim:

$$\begin{aligned}
 |\Psi_{nLM_L SM_S}\rangle &= C^+(LM_L SM_S \{i_\alpha\}) |\Psi_0\rangle = \\
 &= e^{i\pi/2} \sum_{m_\alpha \mu_\alpha} (-1)^{m_\alpha + \mu_\alpha} (\ell_\alpha - m_\alpha \ell_i m_i | \ell_\alpha \ell_i LM) (s_\alpha - \mu_\alpha s_i \mu_i | s_\alpha s_i SM_S) a_i^\dagger a_\alpha |\Psi_0\rangle
 \end{aligned}
 \tag{I.2.3}$$

Usando esses operadores, vamos obter a matriz densidade de transição.

$$X_{LM_L SM_S}(\vec{r}_\sigma, \vec{r}'\sigma') = \langle \Psi_{nLM_L SM_S} | \hat{\Psi}^\dagger(r') \hat{\Psi}(r) | \Psi_0 \rangle
 \tag{I.2.4}$$

para o átomo de argônio, na aproximação descrita. Nesta expressão, $\hat{\Psi}(r)$ e $\hat{\Psi}^\dagger(r)$ são operadores de campo. Apresentaremos, aqui, somente os resultados e deixamos todos os detalhes de cálculo no apêndice I.A1:

i - Para a transição singlete $^1S[(3p)^6] \rightarrow ^1P[(3p)^5 4s]$, provamos que:

$$\begin{aligned}
 X_{LM_L S=0 M_S=0}(\vec{r}'\sigma', \vec{r}\sigma) &= \langle \Psi_{nLM_L SM_S} | \hat{\Psi}^\dagger(r') \hat{\Psi}(r) | \Psi_0 \rangle = \\
 &= R_{3p}(r) R_{4s}(r') Y_{1M_L}^*(\hat{r}) Y_{00}(\hat{r}') \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(\sigma) \alpha^*(\sigma') + \\
 &+ \beta(\sigma) \beta^*(\sigma') \} = \\
 &= X_{LM_L S=0}(r', r) \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(\sigma) \alpha^*(\sigma') + \beta(\sigma) \beta^*(\sigma') \}
 \end{aligned}
 \tag{I.2.5}$$

Obsevação: Note que a equação I.2.5, define $X_{LM_L S}$

onde: $R_{3p}(r)$ = função de onda radial do orbital 3p

$R_{4s}(r')$ = função de onda radial do orbital 4s

$Y_{LM_L}(\hat{r})$ = Harmônico esférico

σ e σ' representam as coordenadas de spin

$\alpha(\sigma)$ representa a função de spin $m_s = \frac{1}{2}$

$\beta(\sigma)$ representa a função de spin $m_s = -\frac{1}{2}$

Especificaremos, mais tarde, as equações a que as funções de onda para os eletrons excitados obedecem.

ii - No caso triplete, temos $S=1$ e, portanto, as possibilidades

$$M_S = 0, \pm 1.$$

Assim, vem:

a. $^1S[(3p)^6] \rightarrow ^3P[(3p)^5 4s] M_S = 0$, onde:

$$X_{LM_L S=1 M_S=0}(r', \sigma', \vec{r}, \sigma) = \langle \psi_{nLM_L S M_S} | \hat{\psi}^+(r') \hat{\psi}(r) | \psi_0 \rangle =$$

$$= -R_{3p}(r) R_{4s}^*(r') Y_{1M_L}^*(\hat{r}) Y_{00}^*(\hat{r}') \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(\sigma) \alpha^*(\sigma') - \beta(\sigma) \beta^*(\sigma') \}$$

$$\equiv -X_{LM_L S=1}(\vec{r}', \vec{r}) \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(\sigma) \alpha^*(\sigma') - \beta(\sigma) \beta^*(\sigma') \} \quad (1.2.6)$$

b. $^1S[(3p)^6] \rightarrow ^3P[(3p)^5 4s] M_S = -1$, onde:

$$\begin{aligned}
 X_{LM_L S=1 M_S=-1}(\vec{r}', \sigma', \vec{r}, \sigma) &= \langle \Psi_{nLM_L SM_S} | \hat{\Psi}^+(\vec{r}') \hat{\Psi}(\vec{r}) | \Psi_0 \rangle = \\
 &= -R_{3p}(r) R_{4s}^*(r') Y_{1M_L}^*(\hat{r}) Y_{00}^*(\hat{r}') \alpha(\sigma) \beta^*(\sigma') \\
 &\equiv -X_{LM_L S=1}(\vec{r}', \vec{r}) \alpha(\sigma) \beta^*(\sigma') \quad (I.2.7)
 \end{aligned}$$

c. $^1S[(3p)^6] \rightarrow ^3P[(3p)^5 4s] \underline{M_S=+1}$, onde

$$\begin{aligned}
 X_{LM_L S=1 M_S=1}(\vec{r}', \sigma', \vec{r}, \sigma) &= \langle \Psi_{nLM_L SM_S} | \hat{\Psi}^+(\vec{r}') \hat{\Psi}(\vec{r}) | \Psi_0 \rangle = \\
 &= R_{3p}(r) R_{4s}^*(r') Y_{1M_L}^*(\hat{r}) Y_{00}(\hat{r}') \beta(\sigma) \alpha^*(\sigma') \\
 &\equiv X_{LM_L S=1}(\vec{r}', \vec{r}) \beta(\sigma) \alpha^*(\sigma') \quad (I.2.8)
 \end{aligned}$$

I.2.2 - A representação $\underline{L} \underline{S} \underline{J} \underline{M_J}$

Para que possamos levar em conta os efeitos de acoplamento spin-órbita, é conveniente usar uma representação mais adequada para nossa função de onda. Assim, devemos formar funções que são auto-funções dos operadores \hat{J}^2 e \hat{J}_z .

Sabemos que:

$$|JM_J(L, S)\rangle = \sum_{M_L M_S} (L S M_L M_S | JM_J) |LM_L SM_S\rangle \quad (I.2.9)$$

onde $(LM_L SM_S | LSJM_J)$ são os coeficientes de Clebsch - Gordan determinando as contribuições das várias funções. $|LM_L SM_S\rangle$ indicam as funções representando o alvo no acoplamento LS. $|JM_J(L,S)\rangle$ são as auto-funções do alvo correspondendo a valores bem definidos de \hat{J}^2 e \hat{J}_z .

No apêndice I.A2, aplicamos a transformação indicada na eq. (I.2.9) obtendo as relações entre as funções de onda nos diferentes acoplamentos.

I.2.3 - A matriz densidade de transição na nova representação

Devemos, agora, escrever a nossa densidade de transição na representação LSJM_J, para que fique na forma conveniente à introdução de efeitos de acoplamento spin-órbita.

Desta forma, queremos encontrar a densidade de transição $x_{LSJM_J}(\vec{r}_\sigma, \vec{r}'_{\sigma'})$ escrita na representação LSJM_J. Tendo em mãos os resultados da seção I.2.1, onde vemos que as funções de spin são fatoradas na expressão de $x_{LM_L SM_S}(\vec{r}_\sigma, \vec{r}'_{\sigma'})$ e as relações entre as funções de onda nos diferentes acoplamentos, onde expressamos o estado $|JM_J(L,S)\rangle$ em função de $|LM_L SM_S\rangle$, como indicado na seção I.2.2 e no apêndice I.A2, podemos escrever:

$$\begin{aligned} x_{JM_J}(\vec{r}_\sigma, \vec{r}'_{\sigma'}) &= \sum_{M_L M_S} (LSM_L M_S | JM_J) x_{LM_L SM_S}(\vec{r}_\sigma, \vec{r}'_{\sigma'}) = \\ &= \sum_{M_L M_S} (LSM_L M_S | JM_J) x_{LM_L SM_S}(\vec{r}, \vec{r}') \xi_{SM_S}(\sigma\sigma') \end{aligned} \quad (I.2.10)$$

onde os diferentes $\xi_{SM_s}(\sigma\sigma')$ foram calculados na seção (I.2.1):

$$\delta_{00}(\sigma\sigma') = \frac{1}{\sqrt{2}}\{\alpha(\sigma)\alpha^*(\sigma') + \beta(\sigma)\beta^*(\sigma')\} \quad (I.2.11)$$

$$\xi_{10}(\sigma\sigma') = -\frac{1}{\sqrt{2}}\{\alpha(\sigma')\alpha^*(\sigma') - \beta(\sigma)\beta^*(\sigma')\} \quad (I.2.12)$$

$$\xi_{1-1}(\sigma\sigma') = -\alpha(\sigma)\beta^*(\sigma') \quad (I.2.13)$$

$$\xi_{1+1}(\sigma\sigma') = \beta(\sigma)\alpha^*(\sigma') \quad (I.2.14)$$

Desta forma, podemos, facilmente, escrever a matriz de densidade de transição na nova representação, o que é feito no Apêndice I.A2.

I.2.4 - O cálculo da matriz T

Em nosso caminho, em direção ao cálculo da seção de choque, o próximo passo é o cálculo da matriz T, tendo em mãos as densidades de transição, cujo cálculo é indicado na seção anterior e cujos resultados encontram-se no apêndice I.A2. Para fazer isso, vamos substituir, para cada caso específico, as densidades de transição correspondentes na expressão da matriz T (seção I.1, equação I.1.3) e vamos usar a seguinte notação:

$$T_{LM_L SM_s}^D = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_p^{(+)} HF(\vec{r}_1) f_q^{(-)*} HF(\vec{r}_1) V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \chi_{LM_L SM_s}(r_2, r_2) \quad (I.2.15)$$

e

$$T_{LM_L SM_S}^E = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_p^{(+)*HF}(\vec{r}_1) f_q^{(-)HF}(\vec{r}_2) V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) X_{LM_L SM_S}(r_1, r_2) \quad (I.2.16)$$

Apresentamos, no apêndice I.A3, os cálculos e os resultados obtidos para a matriz T, quando procedemos desta maneira. Discutiremos, mais tarde a obtenção dos orbitais contínuos $f_p^{(+)*HF}(\vec{r})$ e $f_q^{(-)HF}(\vec{r})$ na aproximação de Hartree Fock, no apêndice I.A6.

I.2.5 - O cálculo da seção de choque e a correção spin-órbita

Como já citado, anteriormente, (eq. I.1.5), a SCD pode ser expressa em função da matriz T:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{|\vec{q}|}{4\pi^2 |\vec{p}|} |T|^2 \quad (I.2.17)$$

Entretanto, o acoplamento LS não leva a bons resultados para os estados excitados do átomo do argônio. Para os orbitais do eletrôn incidente e espalhado nós iremos usar, entretanto, o esquema de acoplamento LS. Embora possa parecer inconsistente, isto se justifica pois para esses orbitais o efeito de acoplamento spin-órbita é desprezável a não ser que se tenha interesse em efeitos de polarização de spin. Os efeitos de interação spin-órbita para os orbitais contínuos foram estudados por Madison e Shelton⁽³³⁾, (1973), quando estudavam o átomo de Mercúrio. Assim, vamos levar em conta o acoplamento spin-órbita no cálculo das funções do estado excitado. Usamos, para isso, os cálculos de

Cowan⁽²⁴⁾, que são discutidos no apêndice I.A4. Ao levar em conta os efeitos de interação spin-órbita, há quebra do acoplamento LS. Como vemos no apêndice I.A4, quando se considera a excitação $^1S_0[(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6] \rightarrow ^1,3P_1[(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^54s]$, o novo acoplamento (jj) mistura os níveis singlete-triplete quando $J=1$ e podemos escrever:

$$\Psi(j_b = \frac{3}{2}, J=1) = b|^3P_1\rangle - a|^1P_1\rangle \quad (I.2.18)$$

$$\Psi(j_b = \frac{1}{2}, J=1) = a|^3P_1\rangle + b|^1P_1\rangle \quad (I.2.19)$$

onde, como vimos no apêndice I.A4, os estados $|LSJM\rangle$ são representados por $|^{2S+1}P_J\rangle$, ou seja, $|^3P_1\rangle = |L11M_J\rangle$ e $|^1P_1\rangle = |L01M_J\rangle$. Neste apêndice, vimos também que $a = 0.450$ e $b = -0.893$ e que $\Psi(j_b = \frac{3}{2}, J=1)$ indica a função de onda correspondendo à energia mais baixa e $\Psi(j_b = \frac{1}{2}, J=1)$ indica a função de onda correspondendo à energia mais alta.

Neste caso, a matriz T que leva em conta as correções spin-órbita, também, terá misturado os termos singlete-triplete:

$$T_{J=1, j_b=3/2}^{M_J} = -aT_{S=0, J=1M_J} + bT_{S=1, J=1M_J} \quad (I.2.20)$$

e

$$T_{J=1, j_b=1/2}^{M_J} = bT_{S=0, J=1M_J} + aT_{S=1, J=1M_J} \quad (I.2.21)$$

Para as outras transições possíveis:

$$^1S_0[(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6] \rightarrow ^3P_0[(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^54s']$$

$$^1S_0[(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^6] \rightarrow ^3P_2[(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^54s]$$

não há mistura de termos singlete-triplete.

Acontece que nosso estado final \bar{e} é caracterizado pelos \bar{n} números quânticos de spin, bem como pela projeção do momento angular M_J . Por outro lado, nosso feixe de eletrons incidente não é polarizado de modo que ele pode ser representado por uma mistura igualmente ponderada de todos os spins possíveis. Em geral, e é esse o caso que estamos considerando, o detetor simplesmente percebe as partículas, independentemente das projeções de spin. A SCD para um feixe não polarizado \bar{e} , então, obtida, somando-se as seções de choque de todos os possíveis estados finais e fazendo a média sobre as de todos os estados iniciais. Assim:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{j_b=1/2,3/2} = \frac{|\vec{q}|}{4\pi^2|\vec{p}|M_J} \sum \frac{1}{2} \sum_{m_{s1}m_{s2}} |T_{JM_J}^{j_b=1/2,3/2}|^2 \quad (I.2.22)$$

Desta forma, precisamos, para cada J e cada multiplicidade, encontrar os quadrados da matriz T . Esses quadrados são funções das projeções dos spins dos eletrons incidentes e emergentes m_{s1} e m_{s2} , para em seguida fazer a média sobre os estados iniciais (representados por $\frac{1}{2} \sum_{m_{s1}}$) e a soma sobre os estados finais (representados por $\sum_{M_J} \sum_{m_{s2}}$).

Isto é feito no apêndice I.A5, onde apresentamos as expressões para as seções de choque diferenciais em função das matrizes $T_{LM_L S}$. Como veremos no Apêndice I.A3, $T_{LM_L S}$ indica a parte da matriz $T_{LM_L S M_s}$ independente da parte explícita dos spins que foi fatorada.

I.2.6 - Análise de momento angular para o cálculo de $T_{LM_L S}^D$ e $T_{LM_L S}^E$

Devemos, agora, estudar as expressões para $T_{LM_L S}^D$ e $T_{LM_L S}^E$, com as quais poderemos calcular as seções de choque diferenciais. Para isso, podemos desenvolver essas expressões, (eq. I.2.15 e I.2.16), fazendo uma expansão em ondas parciais. Para isso, devemos lembrar que, como foi visto na seção I.2.1:

$$X_{LM_L S}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = R_{3p}(r_2) R_{4s}(r_1) Y_{1M_L}^*(\hat{r}_1) Y_{00}(\hat{r}_2) \quad (I.2.23a)$$

e

$$X_{LM_L S}(\vec{r}_2, \vec{r}_2) = R_{3p}(r_2) R_{4s}(r_2) Y_{1M_L}^*(\hat{r}_2) Y_{00}(\hat{r}_2) \quad (I.2.23b)$$

onde as funções de onda radiais $R_{3p}(r)$ do orbital 3p e $R_{4s}(r)$ do orbital 4s são reais.

Apresentaremos, aqui, sô os resultados mais importantes, deixando os detalhes de cálculo no apêndice I.A6.

Os orbitais contínuos (virtuais), na aproximação de Hartree-Fock, podem ser escritos:

1 - Para o eletrôn incidente, escolhendo o eixo polar na direção de seu momento \vec{p} :

$$f_{\vec{p}}^{(+)\text{HF}} = \sum_{\ell'} \frac{(4\pi)^{1/2}}{pr_1} (i)^{\ell'} (2\ell'+1)^{1/2} \cos \delta_{\ell'}(p) e^{i\delta_{\ell'}(p)} \mu_{\ell'}(pr_1) Y_{\ell'0}(\theta_1, \phi_1) \quad (I.2.24)$$

2 - Para o eletrão espalhado, com momento \vec{q} :

$$f_q^{(-)HF}(\vec{r}_1) = \frac{4\pi}{qr_1} \sum_{\ell''} \sum_{m''=-\ell''}^{\ell''} (i)^{\ell''} \cos \delta_{\ell''}(q) e^{-i\delta_{\ell''}(q)} \mu_{\ell''}(qr_1) Y_{\ell''m''}^*(\theta_q, \phi_q) \times Y_{\ell''m''}(\theta_1, \phi_1) \quad (1.2.25)$$

onde θ_1, ϕ_1 são as coordenadas angulares do vetor \vec{r}_1 ; θ_q, ϕ_q são as coordenadas angulares do vetor \vec{q} e os δ_{ℓ} são os deslocamentos de fase, que darão o comportamento assintótico correto aos eletrões incidente e espalhado.

Usando a expansão do potencial de interação coulombiana $V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$, em ondas parciais (como feito no apêndice I.A6) e substituindo os valores expandidos na expressão de $T_{LM_L S}^D$, vem:

$$T_{LM_L S}^D = \frac{2\pi^2}{\sqrt{pq}} \sum_{\ell''} \sum_{m''=-\ell''}^{\ell''} \frac{(-1)^{1/2(\ell'+1-\ell'')}}{\sqrt{3}} (-i) \exp[i(\delta_{\ell'}(p) + \delta_{\ell''}(q))] \times \\ (2\ell'+1)(2\ell''+1) \left[\frac{(\ell''-M_L)!}{(\ell''+M_L)!} \right]^{1/2} P_{\ell''}^{M_L}(\cos \theta_q) e^{-iM_L \phi_q} \times \\ \begin{pmatrix} \ell' & \ell'' & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell' & \ell'' & 1 \\ 0 & -M_L & M_L \end{pmatrix} I_{\ell'; \ell'' S}^{p, q} \quad (1.2.26)$$

Direto.

onde:

$$I_{\ell'; \ell'' S}^{p, q} = \int_0^\infty \int_0^\infty dr_1 dr_2 \psi_{Bates}^{\ell''*}(qr_1) \psi_{Bates}^{\ell''*}(pr_1) \frac{r_1 < r_2}{r_1 > r_2} P_{3p}(r_2) P_{4s}(r_2) \quad (1.2.27)$$

Direto

Nessas expressões, usamos a notação:

$$R_{n\ell}(r) = \frac{P_{n\ell}(r)}{r} \quad (25) \quad (1.2.28)$$

para a função radial $R_{n\ell}(r)$ dos eletrons do alvo.

Para os eletrons espalhado e incidente, usamos:

$$\psi_{\text{Bates}}^{\ell}(k,r) = \sqrt{\frac{2}{\pi k}} \cos \delta_{\ell}(k) \mu_{\ell}(k,r) \quad (1.2.29)$$

Como veremos mais tarde, essa notação é conveniente por que o nosso programa numérico calcula a função $\psi_{\text{Bates}}^{\ell}(k,r)$ e não a função $\mu_{\ell}(k,r)$.

Para $T_{LM_L S}^E$, obtemos uma expressão análoga, que calculamos detalhadamente no apêndice I.A6:

$$\begin{aligned} T_{LM_L S}^E = & \frac{2\pi^2}{\sqrt{pq}} \sum_{\ell'' > |M_L|} \sum_{\ell' = |\ell'' - 1|}^{\ell'' + 1} (-1)^{1/2(\ell' + \ell'' + 1)} (-i)^{\sqrt{3}(2\ell'' + 1)} \\ & \exp[i(\delta_{\ell'}(p) + \delta_{\ell''}(q))] \left[\frac{(\ell'' - M_L)!}{(\ell'' + M_L)!} \right]^{1/2} P_{\ell''}^{M_L}(\cos \theta_q) \\ & \ell^{-iM_L \phi_q} \begin{pmatrix} \ell'' & \ell' & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell' & 1 & \ell'' \\ 0 & -M_L & M_L \end{pmatrix} I_{\ell' \ell'' S}^{p,q} \end{aligned} \quad (1.2.30)$$

Exchange

onde:

$$I_{\ell' \ell'' S}^{p,q} = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} dr_1 dr_2 \psi_{\text{Bates}}^{\ell''*}(qr_2) \psi_{\text{Bates}}^{\ell'}(pr_1) \frac{r_1^{\ell'}}{r_1^{\ell'} + 1} P_{3p}(r_2) P_{4s}(r_1) \quad (1.2.31)$$

Exchange

Desta forma, podemos calcular T^D e T^E e, consequentemente, as SCD, cujas expressões indicamos na seção I.2.5.

I.2.7 - A inclusão de um número infinito de ondas parciais nas expressões da matriz T e a aproximação de Born em primeira ordem

Nas expressões de T^D e T^E aparecem somas em ondas parciais que deveriam se estender até o infinito. Entretanto, ao calcular numericamente esses valores, deveríamos cortar a expansão em um ℓ finito, segundo algum critério de convergência. Usualmente, para um bom cálculo, o número de ondas parciais necessário é grande, variando segundo a energia do elétron incidente, para o termo direto. Para o termo de troca, a convergência é muito rápida.

Contudo, quando ℓ cresce, os deslocamentos de fase tornam-se cada vez menores, levando os nossos elétrons incidente e espalhado a ter comportamento cada vez mais próximo ao de uma onda plana. Isso nos leva à já bem conhecida idéia de usar infinitas ondas parciais. Para isto, basta adicionarmos ao cálculo da matriz T, que havíamos feito até um ℓ_d , a matriz Born total, que é equivalente a utilizarmos infinitas ondas parciais não distorcidas. Entretanto, ao fazermos isso, estamos considerando o efeito de termos de $\ell=0$ até ℓ_d , duas vezes. A primeira vez, considerando os elétrons espalhados e incidentes como fizemos na seção I.2.6 e a segunda, considerando-os como ondas planas. Assim, devemos subtrair a matriz T, na primeira aproximação de Born, com ℓ variando de 0 até ℓ_d . Desta forma:

$$T_{LM_L S}^{D \text{ final}} = T_{LM_L S}^D(\ell'' < \ell_d, \ell' < \ell_d + 1) - T_{LM_L S}^{D \text{ Born parcial}}(\ell'' < \ell_d, \ell' < \ell_d + 1) + T_{LM_L S}^{D \text{ Born}} \quad (\text{I.2.32})$$

onde $T_{LM_L S}^D$ foi expresso na seção I.2.6. As desigualdades entre parêntesis significam que devemos considerar na somatória termos até $\ell'' = \ell_d$ e $\ell' = \ell_{d+1}$. Esse ℓ_d é escolhido de modo que os deslocamentos de fase $\delta_{\ell_d}(q)$ e $\delta_{\ell_{d+1}}(p)$ sejam bastante pequenos (Para o argo nio esses números escolhidos de ordem de 10^{-5}).

$T_{LM_L S}^{D \text{ Born parcial}}$ é a matriz T^D , calculada usando-se a primeira aproximação de Born, em expansão em onda parciais. Isso é feito no apêndice I.A7.

A matriz $T_{LM_L S}^{D \text{ Born}}$ é dada pela expressão:

$$T_{LM_L S}^{D \text{ Born}} = \frac{(4\pi)^{3/2}}{k^2} (i) Y_{LM_L}^* (\theta_k, \phi_k) I(k) \quad (I.2.33)$$

onde

$$I(k) = \int P_{3p}(r_2) P_{4s}(r_2) j_\ell(kr_2) dr_2$$

com $\vec{k} = \vec{p} - \vec{q}$

$$j_\ell(kr) = \text{função esférica de Bessel} \quad (I.2.34)$$

I.2.8 - A importância das correções spin-órbita

Com a finalidade de testar-se a importância das correções spin-órbita no cálculo das seções de choque, é conveniente verificar o valor das seções de choque, utilizando o acoplamento LS. Para isso, verificamos que a matriz densidade de transição, da expressão I.2.5, é exatamente a mesma que para o Hélio⁽¹¹⁾, estudada por Thomas, Csanak, Taylor e Yarlaga⁽¹⁹⁷⁴⁾. Eles provaram, na refe -

rência citada, que nesse caso:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{|q|}{4\pi^2 |\vec{p}|} \frac{1}{2} \left| 2T_{LM_L S=0}^D - T_{LM_L S=0}^E \right|^2 \quad (I.2.35)$$

para a excitação singlete, onde $T_{LM_L S}^D$ e $T_{LM_L S}^E$ são dados pelas expressões I.2.15 e I.2.16.

I.2.9 - Os parâmetros de alinhamento e orientação

A teoria das experiências de coincidência eletrôn-foton foi desenvolvida por Macek e Jaecks⁽²⁶⁾ (1971), Wykes⁽²⁷⁾ (1972), Fano e Macek⁽²⁸⁾ (1973) e Blum e Kleinpoppen⁽²⁹⁾ (1975, 1976), levando à determinação de parâmetros de alinhamento e orientação, a partir de medidas de razão de coincidência. A comparação com a experiência poderia fornecer um teste sensível a respeito da validade das aproximações usadas em uma teoria. Para o argônio, foi feita uma experiência⁽³⁰⁾, em 1975, onde eles estudaram a correlação angular entre o eletrôn espalhado e o foton emitido. Eles estudaram as transições $(3p)^6 \rightarrow [(3p)^5 4s]$ e $(3p)^6 \rightarrow [(3p)^5 4s']$, não resolvidas, extraíndo os parâmetros de alinhamento e orientação desses dados. O parâmetro λ é definido pela fórmula:

$$\lambda_J = \frac{(\frac{d\sigma}{d\Omega})_{M_J=0}}{(\frac{d\sigma}{d\Omega})_{M_J=0} + 2(\frac{d\sigma}{d\Omega})_{M_J=1}} \quad (I.2.36)$$

O parâmetro $|x|$ é definido como a diferença de fase entre a amplitude para os subníveis com $m_J=1$ e $m_J=0$, para o ângulo azimutal do eletrôn espalhado 0.

Nesta experiência, Arriola e outros⁽³⁰⁾ tentaram extrair de seus dados, os parâmetros λ e $|\chi|$ para as duas transições. Entretanto, foi indicado por Slevin e Farago⁽³¹⁾ (1975) que este procedimento era incorreto, pois uma correlação angular poderia determinar no máximo dois parâmetros. Assim, a suposição de Arriola et al que os parâmetros λ e $|\chi|$ para as duas linhas fossem iguais deveria estar errada.

Recentemente, entretanto, recebemos os resultados de experiências efetuadas por Malcolm e McConkey⁽³²⁾, onde eles apresentam os valores para λ que eles obtiveram, resolvendo-se as linhas $(3p)^6 \rightarrow [(3p)^5 4s]$ e $(3p)^6 \rightarrow [(3p)^5 4s']$, para $J=1$, obtendo diferentes valores de λ para cada linha.

Desta forma, tínhamos mais uma oportunidade para testar nossa teoria com o cálculo dos parâmetros λ para cada uma das duas transições com $J=1$. Os resultados que obtivemos são apresentados na seção (I.4).

1.3 - O cálculo numérico: Testes e resultados parciais

1.3.1 - Introdução

Para proceder ao cálculo numérico das SCD, como formalismo desenvolvido na seção anterior, devemos, inicialmente, calcular o valor numérico de T^D e T^E , segundo as expressões I.2.26 e I.2.30.

Nessas expressões, aparecem as integrais $I_{\ell;\ell}^{p;q}$ e $I_{\ell;\ell}^{p;q}$ Direto (eq. I.2.27 e I.2.31). Para avaliar essas integrais, de Exchange vemos, inicialmente, calcular o estado excitado ligado, descrevendo o elétron no orbital 4s e os estados contínuos, descrevendo os elétrons incidente e espalhado. Para isto, usamos o programa de desenvolvido por Bates⁽³⁴⁾, descrito a seguir.

I.3.2 - Um programa Hartree-Fock de caroço congelado para o cálculo de orbitais contínuos e ligados. A função de onda do estado fundamental

O programa de Bates⁽³⁴⁾ resolve a equação de Hartree-Fock de caroço congelado para orbitais contínuos e ligados de um átomo. Para isso, a equação de Hartree-Fock é transformada numa equação integral e resolvida numericamente. Para os orbitais ligados, o processo de solução é iterativo e para os orbitais contínuos o método de solução é não iterativo. O programa, largamente discutido, na referência acima, foi feito inicialmente de modo a permitir o cálculo de orbitais contínuos com ℓ no máximo igual a

três. Esta foi a versão, inicialmente, adaptada ao nosso computador. Posteriormente, recebemos uma versão do mesmo programa, modificada por Dr. N.Winter, do Lawrence Livermore Laboratory. Com esta nova versão, deveria ser possível o cálculo dos orbitais contínuos para ℓ máximo igual a dez. Entretanto, para que isto fosse possível em nosso computador, foram necessárias algumas mudanças de programa. Essas mudanças, que agora permitem o cálculo de orbitais contínuos com ℓ 's variando de 0 a 15, consistem em:

- (i) - Troca da subrotina que calculava as funções esféricas de Bessel e de Neuman dentro do programa por outra fornecida por Dr. D.C.Cartwright, dos Los Alamos Scientific Laboratory;
- (ii) - Modificações de modo a evitar "overflows" e "divide checks" que aparecem devido ao fato de que os números no computador PDP-10 que estamos usando estão no intervalo $10^{-38} < \text{número} < 10^{+38}$. Para isso, em alguns lugares, tivemos que mudar a estrutura do programa e, em outros, só fazer uma mudança de escala.

Com este programa, conseguimos não só os orbitais contínuos $\psi_{\text{Bates}}^{\ell}(r)$ e o orbital $P_{4s}(r)$, como também os deslocamentos de fase $\delta_{\ell}(k)$ que aparecem nas expressões de $T_{LM_L}^D$ e $T_{LM_L}^E$.

O programa usa como dados de entrada a função de onda do caroço. Na aproximação que usamos, não é permitido aos orbitais do caroço se ajustarem ao orbital externo sendo calculado.

Fizemos, inicialmente, uma série de cálculos para ver a importância da função de onda do estado fundamental no cálculo dos deslocamentos de fase. O primeiro teste foi feito com os orbi

tais de Hartree-Fock-Slater, obtidos através do programa de Herman-Skilman⁽³⁵⁾ (1963). Em seguida, usamos uma versão modificada deste programa, chamada aproximação $\chi_\alpha^{(36)}$, em que se usa o termo de troca de Slater, multiplicado por um parâmetro α , escolhido para dar a melhor energia. Depois, usamos, sucessivamente, a representação analítica dos orbitais de Hartree-Fock de Watson e Freeman⁽³⁷⁾ (1961) e a de Clementi e Roetti⁽³⁸⁾ (1974). Para esses dois últimos cálculos, preparamos dois pequenos programas que gerassem os valores numéricos dos orbitais a partir das formas analíticas. Finalmente, usamos a representação numérica de J. Mann⁽³⁹⁾ (1973). Este último obteve os orbitais numéricos, usando o programa de Froese-Fischer⁽⁴⁰⁾, que foram publicados em tabelas.

Os resultados obtidos, nesses vários testes, mostrados no capítulo seguinte, levaram-nos a decidir pelo uso das funções de Mann para os cálculos da SCD.

1.3.3 - O cálculo das integrais $I_{\ell,\ell}^{pq}$: Um programa de integração

Tendo em mãos os orbitais contínuos, o ligado e o estado fundamental, estamos em condição de calcular as integrais $I_{\ell,\ell}^{p,q}$, discutidas no capítulo 1.2. Para isso, adaptamos para o caso do argônio, o programa de integração que havia sido feito para o Hélio⁽⁴¹⁾, usando as mesmas rotinas de integração já usadas no programa de Bates.

Essas integrais deveriam ser efetuadas no espaço todo, ou seja, para as variáveis espaciais r_1 e r_2 variando de 0 até infinito. Isto, evidentemente, não é possível numa integração numé-

rica onde devemos escolher o intervalo de integração $[0, R_0]$ onde R_0 é finito. Se escolhessemos R_0 muito grande, deveríamos, para integrar numericamente, ter uma rede com muitos pontos, de modo que houvesse pontos suficientes entre dois nós quaisquer das funções para representar precisamente o orbital. Entretanto, é possível definir o orbital para uma distância consideravelmente grande, usando, além de R_0 , a forma assintótica do orbital contínuo, que é uma combinação das funções esféricas de Bessel e de Neuman, podendo ser tratado analiticamente. Assim, usamos o programa de integração num intervalo $[0, R_0]$ e uma correção analítica às integrais. Essas correções analíticas são necessárias só nas integrais diretas pois, nos termos de troca, o integrando vai a zero tão rapidamente, que é fácil encontrar um R_0 que torna a integral precisa. Devolvemos, no apêndice I.A8, a forma da correção analítica às integrais.

O programa de integração, também, calcula as integrais $I_{p,q}^{\text{Born}}$ citadas no capítulo I.2. Para estas integrais, usamos as funções esféricas de Bessel no lugar dos orbitais contínuos calculados pelo programa de Bates. Essas funções de Bessel são calculadas internamente pelo nosso programa de integração.

I.3.4 - O cálculo da matriz T

Tendo calculado as integrais I.2.27, I.2.31 e I.A7.20, já estamos em condições de calcular as matrizes T das expressões I.2.26, I.2.30 e I.A7.20. Como discutimos, no capítulo I.2, devemos calcular a matriz T na aproximação de Born, como um meio de

estarmos considerando infinitas ondas parciais.

Desta forma nosso procedimento numérico é:

a) Cálculo de $T_{LM_L S}^{\text{Born}}$ (expressão I.A7.11)

Para isso, primeiramente, calculamos $I(k)$ expressão I.A7.12), usando um programa que é uma versão modificada de nosso programa de integração. Em seguida, podemos calcular $T_{LM_L S}^{\text{Born}}$ (exp.I.A7.13) que é um fator constante vezes um $\sin \theta_k$ vezes o valor de $I(k)$ (expressões I.A7.14, I.A7.15 e I.A7.16). Nessas expressões, como é discutido no apêndice I.A7, $\vec{K} = \vec{p} - \vec{q}$ o momento transferido;

b) Cálculo de $T_{LM_L S}^{\text{D Born parcial}}$

Tendo a integrais $I_{\ell' \ell''}^{p, q, \text{Born}}$ Direto em mãos, em programa muito simples calcula as nossas matrizes $T_{LM_L}^{\text{Born}}$, segundo a expressão (I.A7.20);

c) Cálculo de $T_{LM_L S}^{\text{D}}$ e $T_{LM_L S}^{\text{E}}$ (expressões I.2.26 e I.2.30)

Um programa análogo ao que calcular $T_{LM_L}^{\text{D Born parcial}}$ é usado nesse caso. Este programa calcula as partes reais e imaginárias das matrizes T^{D} e T^{E} ;

d) Cálculo das seções de choque diferenciais

Com as matrizes $T_{LM_L S}^{\text{E}}$ e $T_{LM_L S}^{\text{D}}$, $T_{LM_L S}^{\text{D Born parcial}}$, estamos em condição de calcular as seções de choque. Para isso, nosso programa calcula inicialmente, $T_{LM_L S}^{\text{D final}}$, segundo foi visto no capítulo I.2. Feito isso, encontra as SCD, como deduzidas no mesmo capítulo. Lembramos que, em nosso cálculo das SCD, usamos $T_{LM_L S}^{\text{D final}}$, que nada mais é que o termo direto, levando em consideração um número infinito de ondas parciais. Para o termo $T_{LM_L S}^{\text{E}}$ não foi necessário usar esse artifício pois a soma das matrizes T^{E} converge muito mais rapidamente.

I.3.5 - Primeiro teste: Os deslocamentos de fase e a função de onda do estado fundamental

Calculamos, inicialmente, os deslocamentos de fase (para $\ell=0,1,2$ e 3) para investigar a importância das várias funções propostas para o estado fundamental em nossos cálculos. Os resultados são mostrados nas tabelas I.3.1 - I.3.4 e são comparados com resultados prévios de Pindzola e Kelly⁽¹⁰⁶⁾.

Na tabela I.3.1 pode ser visto que os resultados para o deslocamento de fase de onda $s(\ell=0)$ são em média 0.13 menores com a função de onda de Herman-Skillman⁽³⁵⁾ que com as funções Hartree-Fock numéricas de Mann⁽³⁹⁾. O desvio diminui quando a energia aumenta. Nesta mesma tabela, podemos notar que a diferença entre os deslocamentos de fase com as funções de onda da aproximação x_{α} e as de Hartree-Fock numérica para a onda s é de aproximadamente 0.7 , em média, e, também diminui com o aumento de energia.

Na tabela I.3.2, pode ser observado que para os deslocamentos de fase da onda $p(\ell=1)$, a diferença quando se usam funções de onda de Herman-Skillman e funções de onda Hartree-Fock numéricas é de cerca de 0.1 e aproximadamente constante para as várias energias, exceto para energias pequenas onde a diferença é menor.

Para as ondas d e $f(\ell=2,3)$ tabelas I.3.3. e I.3.4, podemos notar que as diferenças entre os deslocamentos de fase é da mesma ordem de grandeza do caso anterior, para as funções Herman-Skillman e Hartree-Fock numéricas.

Assim, podemos concluir que para cálculos de espalhamento de elétrons por átomos, onde o efeito do potencial de troca

exerce um papel importante, as funções de onda Hartree-Fock numéricas não podem ser substituídas, impunemente, pelas funções de onda do tipo Herman-Skillman ou do tipo χ_α . As funções de onda de Watson-Freeman⁽³⁷⁾ e de Clementi-Roetti⁽³⁸⁾ dão resultados bem próximos aos obtidos com as funções de Hartree-Fock numéricas.

I.3.6 - O teste de convergência

Para que pudessemos saber até que ℓ_d (vide capítulo I.2) deveríamos usar as funções de onda distorcidas do Bates, fizemos um teste de convergência. Esse teste foi feito para o caso do elétron incidente com energia de 80.4ev. Esta foi a energia mais alta, em nossos cálculos, e deveria ser o caso de convergência mais difícil. Como veremos na próxima seção, os deslocamento de fase, para os elétrons incidentes com energia 50.0ev e 30.0ev, diminuem muito mais rapidamente, quando ℓ cresce, que para 80.4ev, prometendo uma convergência muito mais rápida.

As tabelas I.3.5 - I.3.8 mostram os resultados de nossos testes para os ângulos de 140° , 100° , 60° e 20° . Nessas tabelas, o número ℓ que aparece corresponde ao ℓ'' das expressões I.2.26 e I.2.30. Desta forma, $\ell=6$, na tabela, indica que consideramos na soma indicada até o termo em que $\ell''=6$ e $\ell'=7$ e, assim por diante.

Nas tabelas I.3.5 - I.3.8 as SCD estão expressas em unidades de \AA^2 por esfero-radianos.

I.3.7 - Resultados parciais: Os deslocamentos de fase usados em nossos cálculos

A energia do estado fundamental, orbital 3p, calculada por Mann⁽³⁹⁾, é:

$$E_{3p} = -0.59101 \text{ u.a.}$$

Calculamos, com o programa do Bates, a função de onda e a energia do estado excitado ligado 4s, encontrando para a energia:

$$E_{4s} = -0.14096 \text{ u.a.}$$

Desta forma, para excitar um eletrón 3p ao orbital 4s é necessário fornecer a energia:

$$\Delta E = E_{4s} - E_{3p} = 0.45005 \text{ u.a.}$$

Assim, se o eletrón incidente tem energias de 30.0ev, 50.0ev ou 80.4ev ou seja, de 1.1025u.a, 1.8375 u.a. ou 2.9547 u.a., o eletrón emergente terá energias de 0.6524 u.a., 1.3874 u.a. e 2.5046 u.a., respectivamente.

Apresentamos, nas tabelas I.3.9 - I.3.11 os deslocamentos de fase usados em nossos cálculos, para os eletróns incidente e espalhado, nessas energias.

Tabela I.3.1

Deslocamentos de fase da onda S

$(\delta_0 - 2\pi)$ radianos

$k^{(a)}$ u.a.	Herman- Skillman	χ_α Modificado	Watson- Freeman	Clementi- Roetti	Mann	Pindzola e Kelly ⁽¹⁰⁶⁾
0.1	2.926	3.032	2.999	2.989	2.992	-----
0.2	2.723	2.911	2.851	2.835	2.840	-----
0.3	2.539	2.773	2.696	2.679	2.684	-----
0.4	2.376	2.620	2.534	2.521	2.525	-----
0.5	2.224	2.457	2.369	2.361	2.364	2.364
0.6	2.074	2.290	2.205	2.202	2.204	-----
0.7	1.920	2.124	2.043	2.043	2.045	-----
0.8	1.764	1.961	1.886	1.888	1.889	-----
0.9	1.612	1.803	1.734	1.737	1.737	-----
1.0	1.466	1.651	1.588	1.591	1.592	1.592
1.5	0.834	0.993	0.948	0.948	0.949	0.949
2.0	0.332	0.476	0.439	0.438	0.439	0.439
2.5	-0.073	0.058	0.025	0.025	0.025	-----
3.0	-0.412	-0.291	-0.320	-0.320	-0.320	-----
4.0	-0.955	-0.852	-0.876	-0.876	-0.876	-----

a) Módulo do momento do eletrón incidente \tilde{k}

Tabela 1.3.2

Deslocamentos de fase da onda P
($\delta_1 - \pi$) radianos

$k^{(a)}$ u.a.	Herman- Skillman	χ_α Modificado	Watson- Freeman	Clementi- Roetti	Mann	Pindzola e Kelly ⁽¹⁰⁶⁾
0.1	3.133	3.138	3.137	3.137	3.137	-----
0.2	3.086	3.116	3.111	3.110	3.110	-----
0.3	2.995	3.065	3.054	3.051	3.052	-----
0.4	2.879	2.987	2.968	2.964	2.965	-----
0.5	2.756	2.889	2.862	2.858	2.859	2.859
0.6	2.634	2.779	2.745	2.741	2.742	-----
0.7	2.514	2.663	2.624	2.620	2.621	-----
0.8	2.394	2.545	2.502	2.499	2.500	-----
0.9	2.272	2.429	2.384	2.381	2.382	-----
1.0	2.154	2.317	2.269	2.268	2.269	2.269
1.5	1.663	1.827	1.780	1.780	1.780	1.781
2.0	1.290	1.447	1.405	1.405	1.405	1.406
2.5	0.997	1.143	1.105	1.105	1.106	1.106
3.0	0.754	0.889	0.856	0.856	0.857	0.857
4.0	0.369	0.484	0.458	0.458	0.458	0.459

a) Módulo do momento do eletrón incidente é k

Tabela I.3.3
Deslocamentos de fase da onda D
(δ_2) radianos

$\kappa(a)$ u.a.	Herman- Skillman	χ_α Modificado	Watson- Freeman	Clementi- Roetti	Mann	Pindzola e Kelly ⁽¹⁰⁶⁾
0.1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-----
0.2	-0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	-----
0.3	-0.005	0.007	0.005	0.004	0.004	-----
0.4	-0.013	0.025	0.018	0.015	0.016	-----
0.5	-0.012	0.068	0.049	0.043	0.045	0.045
0.6	0.015	0.150	0.108	0.100	0.103	-----
0.7	0.085	0.283	0.208	0.202	0.205	-----
0.8	0.202	0.489	0.366	0.364	0.367	-----
0.9	0.358	0.749	0.588	0.592	0.593	-----
1.0	0.549	1.028	0.851	0.858	0.859	0.860
1.5	1.380	1.722	1.643	1.642	1.644	1.644
2.0	1.652	1.893	1.835	1.836	1.837	1.837
2.5	1.755	1.957	1.911	1.911	1.912	1.912
3.0	1.807	1.979	1.941	1.942	1.942	1.943
4.0	1.829	1.962	1.934	1.935	1.935	1.935

a) Módulo do momento do eletrón incidente

Tabela I.3.4
Deslocamentos de fase da onda F
(δ_3) radianos

$k(a)$ u.a.	Herman- Skillman	χ_α Modificado	Watson Freeman	Clementi- Roetti	Mann	Pindzola e Kelly ⁽¹⁰⁶⁾
0.1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-----
0.2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-----
0.3	-0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	-----
0.4	-0.003	0.001	0.000	0.000	0.000	-----
0.5	-0.010	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001
0.6	-0.002	0.006	0.004	0.003	0.003	-----
0.7	-0.029	0.013	0.009	0.007	0.008	-----
0.8	-0.030	0.025	0.017	0.014	0.015	-----
0.9	-0.019	0.041	0.028	0.025	0.026	-----
1.0	-0.002	0.063	0.044	0.041	0.042	0.042
1.5	0.130	0.240	0.196	0.196	0.197	0.197
2.0	0.335	0.478	0.427	0.427	0.428	0.428
2.5	0.541	0.690	0.644	0.644	0.645	0.645
3.0	0.704	0.845	0.805	0.805	0.806	0.806
4.0	0.905	1.023	0.993	0.994	0.994	0.994

a) Módulo do momento do eletrón incidente $\bar{e} k$

Tabela I.3.5

Teste de convergência - 140^0

ℓ	$SCD(J=1, j_b=1/2)$	$SCD(J=1, j_b=3/2)$	$SCD(J=0, j_b=1/2)$	$SCD(J=2, j_b=3/2)$
5	0.118×10^{-2}	0.34×10^{-3}	0.18×10^{-4}	0.90×10^{-4}
6	0.129×10^{-2}	0.36×10^{-3}	0.15×10^{-4}	0.77×10^{-4}
7	0.125×10^{-2}	0.36×10^{-3}	0.19×10^{-4}	0.96×10^{-4}
8	0.125×10^{-2}	0.35×10^{-3}	0.17×10^{-4}	0.83×10^{-4}
9	0.124×10^{-2}	0.35×10^{-3}	0.17×10^{-4}	0.86×10^{-4}
10	0.124×10^{-2}	0.35×10^{-3}	0.18×10^{-4}	0.88×10^{-4}
11	0.125×10^{-2}	0.35×10^{-3}	0.17×10^{-4}	0.86×10^{-4}
12	0.125×10^{-2}	0.35×10^{-3}	0.17×10^{-4}	0.87×10^{-4}

Unidades das SCD: $\text{\AA}^2/\text{sr}$

Tabela I.3.6

Teste de convergência - 100^0

λ	$SCD(J=1, j_b=1/2)$	$SCD(J=1, j_b=3/2)$	$SCD(J=0, j_b=1/2)$	$SCD(J=2, j_b=3/2)$
5	0.96×10^{-3}	0.26×10^{-3}	0.10×10^{-4}	0.52×10^{-4}
6	0.98×10^{-3}	0.27×10^{-3}	0.78×10^{-5}	0.39×10^{-4}
7	0.10×10^{-2}	0.27×10^{-3}	0.76×10^{-5}	0.38×10^{-4}
8	0.10×10^{-2}	0.27×10^{-3}	0.84×10^{-5}	0.42×10^{-4}
9	0.98×10^{-3}	0.27×10^{-3}	0.83×10^{-5}	0.41×10^{-4}
10	0.99×10^{-3}	0.27×10^{-3}	0.81×10^{-5}	0.40×10^{-4}
11	0.99×10^{-3}	0.27×10^{-3}	0.81×10^{-5}	0.41×10^{-4}
12	0.99×10^{-3}	0.27×10^{-3}	0.82×10^{-5}	0.41×10^{-4}

Unidades das SCD: $\text{\AA}^2/\text{sr}$

Tabela I.3.7

Teste de convergência - 60°

ℓ	$SCD(J=1, j_b=1/2)$	$SCD(J=1, j_b=3/2)$	$SCD(J=0, j_b=1/2)$	$SCD(J=2, j_b=3/2)$
5	0.174×10^{-2}	0.46×10^{-3}	0.98×10^{-5}	0.49×10^{-4}
6	0.110×10^{-2}	0.30×10^{-3}	0.92×10^{-5}	0.46×10^{-4}
7	0.163×10^{-2}	0.44×10^{-3}	0.91×10^{-5}	0.46×10^{-4}
8	0.166×10^{-2}	0.44×10^{-3}	0.97×10^{-5}	0.48×10^{-4}
9	0.166×10^{-2}	0.44×10^{-3}	0.96×10^{-5}	0.48×10^{-4}
10	0.166×10^{-2}	0.44×10^{-3}	0.93×10^{-5}	0.47×10^{-4}
11	0.165×10^{-2}	0.44×10^{-3}	0.92×10^{-5}	0.46×10^{-4}
12	0.165×10^{-2}	0.44×10^{-3}	0.92×10^{-5}	0.46×10^{-4}

Unidades das SCD: $\text{Å}^2/\text{sr}$

Tabela I.3.8

Testes de convergência - 20^0

λ	SCD(J=1, $j_b=1/2$)	SCD(J=1, $j_b=3/2$)	SCD(J=0, $j_b=1/2$)	SCD(J=1, $j_b=3/2$)
5	0.199×10^{-1}	0.51×10^{-2}	0.16×10^{-4}	0.82×10^{-3}
6	0.192×10^{-1}	0.49×10^{-2}	0.29×10^{-4}	0.15×10^{-3}
7	0.187×10^{-1}	0.49×10^{-2}	0.42×10^{-4}	0.21×10^{-3}
8	0.188×10^{-1}	0.49×10^{-2}	0.52×10^{-4}	0.26×10^{-3}
9	0.188×10^{-1}	0.49×10^{-2}	0.56×10^{-4}	0.28×10^{-3}
10	0.188×10^{-1}	0.49×10^{-2}	0.57×10^{-4}	0.28×10^{-3}
11	0.188×10^{-1}	0.49×10^{-2}	0.56×10^{-4}	0.28×10^{-3}
12	0.188×10^{-1}	0.49×10^{-2}	0.56×10^{-4}	0.28×10^{-3}

Unidades das SCD: $\text{\AA}^2/\text{sr}$

Tabela I.3.9 - Deslocamento de fase para ondas parciais com $\ell=0-9$

Energia do eletrón incidente: 1.1025 u.a.

Energia do eletrón emergente: 0.6524 u.a.

ℓ	Eletron incidente	Eletron espalhado
0	7.24900	7.67628
1	4.93454	4.2574
2	1.63313	1.20238
3	0.19033	0.07364
4	0.03838	0.01100
5	0.00895	0.00185
6	0.00218	0.000316
7	0.00053	0.00005
9	0.00002	-----

Tabela 1.3.10 - Deslocamento de fase para ondas parciais com $\ell=0,-12$

Energia do eletrón incidente; 1.8375 u.a.

Energia do eletrón espalhado: 1.3874 u.a.

ℓ	Eletron Incidente	Eletron Espalhado
0	6.79866	7.04972
1	4.60305	4.78657
2	1.81642	1.73277
3	0.3887	0.26979
4	0.10289	0.06154
5	0.03115	0.01629
6	0.00998	0.00456
7	0.00330	0.00133
8	0.00111	0.00041
9	0.00039	0.00014
10	0.00015	0.00005
11	0.00006	0.000015
12	0.00002	-----

Tabela I.3.11 - Deslocamentos de fase para ondas parciais com $\ell=0-13$

Energia do eletrón incidente: 2.9547 u.a.

Energia do eletrón espalhado: 2.5046 u.a.

ℓ	Eletron Incidente	Eletron Espalhado
0	6.3605	6.5145
1	4.2853	4.3967
2	1.9044	1.8794
3	0.6177	0.5372
4	0.2114	0.1680
5	0.0787	0.0583
6	0.0307	0.0213
7	0.0123	0.0080
8	0.0050	0.0030
9	0.0020	0.0011
10	0.0008	0.0004
11	0.00025	0.0001
12	0.0001	0.00003
13	0.00001	-----

I.4 - Resultados

I.4.1 - As SCD inelásticas em função do ângulo de espalhamento para 30.0 ev e 50.0 ev

Calculamos as SCD, segundo o esquema discutido no capítulo I.2, inicialmente, para o eletrôn incidente com energia 30.0 ev. Neste cálculo, consideramos nas somas das expressões I.2.26 e I.2.30 até o termo com $\ell''=8$ e $\ell'=9$. Neste caso, temos resultados experimentais que nos foram fornecidos pelo grupo do Jet Propulsion Laboratory⁽²⁰⁾. Assim, apresentamos, nas tabelas seguintes, nossos resultados e os resultados experimentais. Na tabela I.4.1, apresentamos os resultados teóricos e experimentais para $J=1$ e na tabela I.4.2, os resultados teóricos e experimentais para $J=0,2$. Para efeito de comparação com a aproximação usada, calculamos, também, as SCD para o caso singlete na aproximação de muitos corpos em primeira ordem sem correção spin-órbita e na primeira aproximação de Born. Esses resultados aparecem na tabela I.4.3.

Apresentamos, também, nossos resultados em gráficos. Na figura I.1, são mostradas as SCD para $3p^6 \rightarrow 3p^5 4s' J=1$, as SCD sem correção spin-órbita e as SCD na primeira aproximação de Born. Na figura I.2, aparecem as SCD para $3p^6 \rightarrow 3p^5 4s J=1$, bem como os resultados experimentais correspondentes. Nas figuras I.3 e I.4, temos as SCD para os casos $J=0,2$, respectivamente, e os resultados experimentais para cada caso.

Para o caso do eletrôn incidente com 50.0 ev, também temos resultados experimentais⁽²⁰⁾ que apresentamos, em nossas tabe

las, juntamente com os resultados teóricos. As tabelas I.4.4 e I.4.5 trazem os resultados teóricos e experimentais para $J=1,0$ e 2 , respectivamente. A tabela I.4.6 mostra os resultados obtidos com a primeira aproximação de Born e com a teoria de muitos corpos em primeira ordem sem correção spin-órbita.

As figuras I.5, I.6, I.7 e I.8 mostram os resultados teóricos e experimentais para $J=1,0$ e 2 , bem como os resultados sem correção spin-órbita e os da primeira aproximação de Born.

Nesses cálculos, consideramos os termos, nas expressões I.2.26 e I.2.30 até $\ell'=12$ e $\ell''=11$.

I.4.2 - As SCD inelásticas em função do ângulo de espalhamento para 80.4 ev

Da mesma forma que para os casos anteriores, fizemos o cálculo das SCD para o caso da energia do elétron incidente ter 80.4 ev. Agora, consideramos as ondas distorcidas até o termo com $\ell'=12$ e $\ell''=13$. Para esta energia, não temos resultados experimentais com resolução dos termos $3p \rightarrow 4s$ e $3p \rightarrow 4s'$. Fizemos, também os cálculos das SCD usando a primeira aproximação de Born e na teoria de muitos corpos em primeira ordem sem correção spin-órbita. Na figura I.9, apresentamos os resultados para $3p^6 \rightarrow 3p^5 4s'$ $J=1$, os resultados na primeira aproximação de Born e os resultados para as seções de choque singlete, com acoplamento LS. Na figura I.10, apresentamos as SCD para $3p^6 \rightarrow 3p^5 4s J=1$. Nas figuras I.11 e I.12, apresentamos os casos para $J=0$ e $J=2$, respectivamente.

A tabela I.4.7 apresenta os resultados teóricos com cor

reção spin-órbita para $J=1,0$ e 2 e a tabela I.4.8 apresenta os resultados na primeira aproximação de Born e na aproximação da teoria de muitos corpos em primeira ordem sem efeitos de interação spin-órbita para o elétron do estado excitado ligado.

Em 1974, Lewis, Weigold e Teubner⁽¹⁶⁾ fizeram uma experiência em que foram medidas as SCD $3p^5-4s,4s'$, para o argônio, com energia do elétron incidente 80.0 ev. Como esta energia é bastante próxima da energia de nossos cálculos, poderemos fazer comparações com esses resultados experimentais, se somarmos as nossas SCD para $J=0,1,2$. Essas medidas não foram publicadas em forma tabular de forma que tivemos de ler os números em um gráfico. Assim, os valores lidos não são precisos embora permitam ver o comportamento da curva experimental. Além disso, os resultados experimentais não haviam sido normalizados, tendo sido publicados em unidades arbitrárias. Normalizamos os resultados experimentais aos nossos valores, no ponto em que o ângulo de espalhamento é 20° . Nos resultados estão na tabela I.4.9 e na figura I.13, onde aparecem também os resultados experimentais.

I.4.3 - Os parametros λ

Como discutido, no capítulo I.2, calculamos os parâmetros λ para as transições $3p^6 \rightarrow 3p^5 4s$ e $3p^6 \rightarrow 3p^5 4s'$, $J=1$. Os resultados obtidos para as energias do elétrons incidente 30.0 ev, 50.0 ev e 80.4 ev são apresentados nas tabelas I.4.10 e I.4.11 e nas figuras I.14 - I.19. O único resultado experimental disponível⁽³²⁾, para 50.0 ev, quando o ângulo de espalhamento é 5° , nos dá $\lambda(3p^6 \rightarrow 3p^5 4s') = 0.72 \pm 0.06$ e $\lambda(3p^6 \rightarrow 3p^5 4s) = 0.60 \pm 0.05$.

Angulo	SCD($J=1, j_b=1/2$)		SCD($J=1, j_b=3/2$)	
	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental
5	0.728	-----	0.187	-----
10	0.469	0.38	0.122	0.105
20	0.126	0.97×10^{-1}	0.364×10^{-1}	0.195×10^{-1}
25	0.630×10^{-1}	-----	0.206×10^{-1}	-----
30	0.357×10^{-1}	0.31×10^{-1}	0.137×10^{-1}	0.103×10^{-1}
35	0.251×10^{-1}	-----	0.108×10^{-1}	-----
40	0.104×10^{-1}	0.18×10^{-1}	0.92×10^{-2}	0.61×10^{-2}
50	0.136×10^{-1}	0.13×10^{-1}	0.63×10^{-2}	0.45×10^{-2}
60	0.65×10^{-2}	0.82×10^{-2}	0.33×10^{-2}	0.27×10^{-2}
70	0.23×10^{-2}	0.55×10^{-2}	0.15×10^{-2}	0.15×10^{-2}
80	0.16×10^{-2}	0.43×10^{-2}	0.11×10^{-2}	0.13×10^{-2}
90	0.28×10^{-2}	0.37×10^{-2}	0.15×10^{-2}	0.12×10^{-2}
100	0.35×10^{-2}	0.32×10^{-2}	0.18×10^{-2}	0.12×10^{-2}
110	0.30×10^{-2}	0.30×10^{-2}	0.16×10^{-2}	0.12×10^{-2}
120	0.20×10^{-2}	0.29×10^{-2}	0.12×10^{-2}	0.12×10^{-2}
130	0.24×10^{-2}	0.31×10^{-2}	0.12×10^{-2}	0.12×10^{-2}
140	0.51×10^{-2}	0.37×10^{-2}	0.23×10^{-2}	0.12×10^{-2}

Tabela I.4.1 - SCD para $J=1$ (30.0 ev)

Unidades da SCD: $\text{\AA}^2/\text{sr}$

Os resultados experimentais⁽²⁰⁾ apresentam erro de $\pm 20\%$

Angulo (grau)	SCD($J=0, j_b=1/2$)		SCD($J=2, j_b=3/2$)	
	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental
5	0.10×10^{-2}	-----	0.50×10^{-2}	-----
10	0.13×10^{-2}	0.16×10^{-2}	0.63×10^{-2}	0.68×10^{-2}
20	0.19×10^{-2}	0.17×10^{-2}	0.94×10^{-2}	0.73×10^{-2}
25	0.20×10^{-2}	-----	0.102×10^{-1}	-----
30	0.21×10^{-2}	0.12×10^{-2}	0.104×10^{-2}	0.64×10^{-2}
35	0.20×10^{-2}	-----	0.10×10^{-2}	-----
40	0.18×10^{-2}	0.78×10^{-3}	0.90×10^{-2}	0.42×10^{-2}
50	0.12×10^{-2}	0.44×10^{-3}	0.62×10^{-2}	0.23×10^{-2}
60	0.74×10^{-3}	0.17×10^{-3}	0.37×10^{-2}	0.67×10^{-3}
70	0.43×10^{-3}	0.67×10^{-4}	0.22×10^{-2}	0.24×10^{-3}
80	0.33×10^{-3}	0.51×10^{-4}	0.16×10^{-2}	0.28×10^{-3}
90	0.36×10^{-3}	0.46×10^{-4}	0.18×10^{-2}	0.44×10^{-3}
100	0.40×10^{-3}	0.60×10^{-4}	0.20×10^{-2}	0.54×10^{-3}
110	0.38×10^{-3}	0.92×10^{-4}	0.19×10^{-2}	0.62×10^{-3}
120	0.30×10^{-3}	0.19×10^{-3}	0.15×10^{-2}	0.68×10^{-3}
130	0.29×10^{-3}	0.51×10^{-3}	0.15×10^{-2}	0.75×10^{-3}
140	0.45×10^{-3}	0.15×10^{-2}	0.22×10^{-2}	0.8×10^{-3}

Tabela I.4.2 - SCD para $J=0,2$ (30.0 ev)

Unidades das SCD: $\text{Å}^2/\text{sr}$

Os resultados experimentais apresentam erro de $\pm 20\%$

Angulo	SCD singlete	1a. aproximação de Born
5	0.913	1.47
10	0.588	0.987
20	0.157	0.294
25	0.77×10^{-1}	0.141
30	0.43×10^{-1}	0.62×10^{-1}
35	0.30×10^{-1}	0.24×10^{-1}
40	0.24×10^{-1}	0.79×10^{-2}
50	0.16×10^{-1}	0.11×10^{-3}
60	0.76×10^{-2}	0.52×10^{-3}
70	0.25×10^{-2}	0.11×10^{-2}
80	0.18×10^{-2}	0.12×10^{-2}
90	0.31×10^{-2}	0.10×10^{-2}
100	0.41×10^{-2}	0.77×10^{-3}
110	0.34×10^{-2}	0.57×10^{-3}
120	0.23×10^{-2}	0.41×10^{-3}
130	0.27×10^{-2}	0.31×10^{-3}
140	0.61×10^{-2}	0.24×10^{-3}

Tabela I.4.3 - SCD sem efeitos de interação spin-órbita e na
1a. aproximação de Born (30.0 ev)

Unidades das SCD: $\text{\AA}^2/\text{sr}$

Tabela I.4.4 - SCD para $J=1$ (50.0 ev)

Unidades das SCD: $\text{\AA}^2/\text{sr}$

Os resultados experimentais apresentam erro de $\pm 20\%$

Angulo (grau)	SCD($J=1, j_b=1/2$)		SCD($J=1, j_b=3/2$)	
	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental
0	3.000	-----	0.764	-----
5	1.952	-----	0.497	-----
10	0.778	0.64	0.198	0.17
20	0.76×10^{-1}	0.74×10^{-1}	0.20×10^{-1}	0.19×10^{-1}
25	0.21×10^{-1}	-----	0.58×10^{-2}	-----
30	0.85×10^{-2}	0.27×10^{-1}	0.25×10^{-2}	0.76×10^{-2}
35	0.72×10^{-2}	-----	0.21×10^{-2}	-----
40	0.69×10^{-2}	0.17×10^{-1}	0.20×10^{-2}	0.50×10^{-2}
50	0.36×10^{-2}	0.76×10^{-2}	0.11×10^{-2}	0.21×10^{-2}
60	0.63×10^{-3}	-----	0.29×10^{-3}	-----
65	0.17×10^{-3}	0.15×10^{-2}	0.16×10^{-3}	0.45×10^{-3}
75	0.87×10^{-3}	0.16×10^{-2}	0.36×10^{-3}	0.53×10^{-3}
85	0.20×10^{-2}	-----	0.71×10^{-3}	-----
90	0.22×10^{-2}	0.21×10^{-2}	0.78×10^{-3}	0.56×10^{-3}
100	0.17×10^{-2}	0.27×10^{-2}	0.66×10^{-3}	0.80×10^{-3}
110	0.69×10^{-3}	-----	0.36×10^{-3}	-----
115	0.45×10^{-2}	0.26×10^{-2}	0.26×10^{-3}	0.87×10^{-3}
125	0.99×10^{-3}	-----	0.35×10^{-3}	-----
135	0.27×10^{-2}	0.40×10^{-3}	0.30×10^{-3}	0.13×10^{-3}
140	0.36×10^{-2}	-----	0.10×10^{-2}	-----

Tabela I.4.5 - SCD para $J=0,2$ (50.0 ev)

Unidades das SCD: $\text{\AA}^2/\text{sr}$

Os resultados experimentais apresentam erro de $\pm 50\%$

Angulo (grau)	SCD($J=2, j_b=3/2$)		SCD($J=0, j_b=1/2$)	
	Teórica	Experimental	Teórico	Experimental
0	0.11×10^{-3}	-----	0.22×10^{-4}	-----
5	0.32×10^{-3}	-----	0.64×10^{-4}	-----
10	0.78×10^{-3}	0.16×10^{-2}	0.15×10^{-3}	0.28×10^{-2}
20	0.12×10^{-2}	0.12×10^{-2}	0.25×10^{-3}	0.54×10^{-3}
25	0.10×10^{-2}	-----	0.21×10^{-3}	-----
30	0.80×10^{-3}	0.13×10^{-2}	0.16×10^{-3}	0.27×10^{-3}
40	0.49×10^{-3}	0.12×10^{-2}	0.98×10^{-4}	0.17×10^{-3}
50	0.39×10^{-3}	0.34×10^{-3}	0.78×10^{-4}	0.14×10^{-3}
60	0.29×10^{-3}	-----	0.58×10^{-4}	-----
65	0.27×10^{-3}	0.11×10^{-3}	0.53×10^{-4}	0.28×10^{-4}
75	0.31×10^{-3}	0.15×10^{-3}	0.63×10^{-4}	-----
85	0.44×10^{-3}	-----	0.88×10^{-4}	-----
90	0.49×10^{-3}	0.11×10^{-3}	0.99×10^{-4}	0.50×10^{-4}
100	0.51×10^{-3}	0.13×10^{-3}	0.10×10^{-3}	0.18×10^{-4}
110	0.40×10^{-3}	-----	0.81×10^{-4}	-----
115	0.33×10^{-3}	0.22×10^{-3}	0.66×10^{-3}	0.61×10^{-4}
125	0.21×10^{-3}	-----	0.43×10^{-4}	-----
135	0.21×10^{-3}	0.6×10^{-4}	0.43×10^{-4}	0.10×10^{-4}
140	0.26×10^{-3}	-----	0.53×10^{-4}	-----

Tabela I.4.6 - SCD sem efeitos de interação spin-órbita e na primeira aproximação de Born (50.0 ev)

Ângulo (grau)	SCD singlete	1a. aproxima ção de Born
0	3.765	4.375
10	0.977	1.214
20	0.95×10^{-1}	0.147
30	0.11×10^{-1}	0.85×10^{-2}
40	0.85×10^{-2}	0.10×10^{-3}
50	0.45×10^{-2}	0.13×10^{-2}
60	0.74×10^{-3}	0.13×10^{-2}
70	0.37×10^{-3}	0.80×10^{-3}
80	0.14×10^{-2}	0.43×10^{-3}
90	0.20×10^{-2}	0.22×10^{-3}
100	0.15×10^{-2}	0.11×10^{-3}
110	0.60×10^{-3}	0.57×10^{-4}
120	0.47×10^{-3}	0.30×10^{-4}
130	0.16×10^{-2}	0.17×10^{-4}
140	0.34×10^{-2}	0.99×10^{-5}

Tabela I.4.7 - SCD para energia do eletr n incidente 80.4 ev
Unidades das SCD: $\text{\AA}^2/\text{sr}$

�ngulos (graus)	SCD(J=1,j _b =1/2)	SCD(J=1,j _b =3/2)	SCD(J=0,j _b =1/2)	SCD(J=2,j _b =3/2)
0	6.268	1.595	0.46×10^{-4}	0.23×10^{-3}
10	0.575	0.146	0.97×10^{-4}	0.48×10^{-3}
20	0.188×10^{-1}	0.49×10^{-2}	0.56×10^{-4}	0.28×10^{-3}
22	0.12×10^{-1}	0.34×10^{-2}	0.47×10^{-4}	0.21×10^{-3}
24	0.10×10^{-1}	0.26×10^{-2}	0.23×10^{-4}	0.13×10^{-3}
25	0.97×10^{-2}	0.25×10^{-2}	0.20×10^{-4}	0.10×10^{-3}
30	0.128×10^{-1}	0.33×10^{-2}	0.93×10^{-5}	0.46×10^{-4}
35	0.136×10^{-1}	0.35×10^{-2}	0.15×10^{-4}	0.76×10^{-4}
40	0.117×10^{-1}	0.30×10^{-2}	0.23×10^{-4}	0.11×10^{-3}
50	0.58×10^{-2}	0.15×10^{-2}	0.21×10^{-4}	0.10×10^{-3}
60	0.165×10^{-2}	0.44×10^{-3}	0.92×10^{-5}	0.46×10^{-4}
70	0.31×10^{-3}	0.9×10^{-4}	0.59×10^{-5}	0.29×10^{-4}
80	0.56×10^{-3}	0.16×10^{-3}	0.90×10^{-5}	0.45×10^{-4}
90	0.103×10^{-2}	0.29×10^{-3}	0.11×10^{-4}	0.53×10^{-4}
100	0.99×10^{-3}	0.27×10^{-3}	0.82×10^{-5}	0.41×10^{-4}
110	0.62×10^{-3}	0.17×10^{-3}	0.47×10^{-5}	0.23×10^{-4}
120	0.49×10^{-3}	0.13×10^{-3}	0.45×10^{-5}	0.22×10^{-4}
130	0.76×10^{-3}	0.21×10^{-3}	0.89×10^{-5}	0.45×10^{-4}
140	0.125×10^{-2}	0.35×10^{-3}	0.17×10^{-4}	0.87×10^{-4}
150	0.135×10^{-2}	0.40×10^{-3}	0.26×10^{-4}	0.13×10^{-3}
160	0.90×10^{-4}	0.31×10^{-3}	0.34×10^{-4}	0.17×10^{-3}
170	0.39×10^{-3}	0.19×10^{-3}	0.40×10^{-4}	0.20×10^{-3}
180	0.16×10^{-3}	0.90×10^{-4}	0.41×10^{-4}	0.21×10^{-3}

Tabela I.4.8 - As SCD sem efeitos de interação spin-órbita e na primeira aproximação de Born - caso singlete -

80.4 eV

Unidades das SCD: $\text{\AA}^2/\text{sr}$

Ângulo (graus)	SCD singlete	1a. aproximação de Born
0	8.40	8.64
10	0.72	0.87
20	0.24×10^{-1}	0.36×10^{-1}
22	0.17×10^{-1}	0.16×10^{-1}
24	0.13×10^{-1}	0.60×10^{-2}
25	0.12×10^{-1}	0.33×10^{-2}
30	0.161×10^{-1}	0.29×10^{-4}
35	0.171×10^{-1}	0.99×10^{-3}
40	0.146×10^{-1}	0.15×10^{-2}
50	0.72×10^{-2}	0.10×10^{-2}
60	0.21×10^{-2}	0.42×10^{-3}
70	0.38×10^{-3}	0.15×10^{-3}
80	0.70×10^{-3}	0.47×10^{-4}
90	0.128×10^{-2}	0.14×10^{-4}
100	0.123×10^{-2}	0.38×10^{-5}
110	0.78×10^{-3}	0.94×10^{-6}
120	0.61×10^{-3}	0.18×10^{-6}
130	0.94×10^{-2}	0.15×10^{-7}
140	0.16×10^{-2}	0.15×10^{-8}
150	0.17×10^{-2}	0.15×10^{-7}
160	0.12×10^{-2}	0.28×10^{-7}
170	0.45×10^{-3}	0.36×10^{-7}
180	0.18×10^{-3}	0.38×10^{-7}

Tabela I.4.9 - Seções de choque $3p^5-4s$, $4s'$ com eletron incidente a 80.4 ev

Ângulo (grau)	SCD ($\text{\AA}^2/\text{sr}$)	Ângulo (grau)	SCD ($\text{\AA}^2/\text{sr}$)	Ângulo (grau)	SCD ($\text{\AA}^2/\text{sr}$)
0	7.86	40	0.16×10^{-1}	120	0.78×10^{-3}
10	0.72	50	0.80×10^{-2}	130	0.13×10^{-2}
20	0.26×10^{-1}	60	0.24×10^{-2}	140	0.22×10^{-2}
22	0.17×10^{-1}	70	0.60×10^{-3}	150	0.27×10^{-2}
24	0.13×10^{-1}	80	0.10×10^{-2}	160	0.16×10^{-2}
25	0.13×10^{-1}	90	0.17×10^{-2}	170	0.94×10^{-3}
30	0.17×10^{-1}	100	0.16×10^{-2}	180	0.62×10^{-3}
35	0.18×10^{-1}	110	0.96×10^{-3}		

Tabela I.4.10 - O parâmetro λ para a transição $3p^6 \rightarrow 3p^5 4s'$, $J=1$

Ângulo (grau)	$\lambda(30.0\text{ev})$	$\lambda(50.0\text{ev})$	$\lambda(80.4\text{ev})$
0	1.0	1.0	1.0
5	0.883	0.724	0.469
10	0.633	0.386	0.158
20	0.200	0.46×10^{-1}	0.192
30	0.203	0.418	0.824
40	0.547	0.824	0.718
50	0.612	0.800	0.732
60	0.525	0.776	0.732
70	0.410	0.878	0.386
80	0.711	0.843	0.280
90	0.841	0.839	0.368
100	0.800	0.872	0.389
110	0.729	0.912	0.542
120	0.664	0.433	0.852
130	0.748	0.360	0.625
140	0.864	0.439	0.294

Tabela I.4.11 - O parâmetro λ para a transição $3p^6 \rightarrow 3p^5 4s, J=1$

Ângulo (grau)	$\lambda(30.0\text{ev})$	$\lambda(50.0\text{ev})$	$\lambda(80.4\text{ev})$
0	1.0	1.0	1.0
5	0.872	0.723	0.469
10	0.622	0.386	0.159
20	0.211	0.059	0.197
30	0.255	0.425	0.821
40	0.476	0.764	0.709
50	0.523	0.691	0.714
60	0.496	0.494	0.707
70	0.464	0.581	0.401
80	0.480	0.721	0.279
90	0.462	0.699	0.351
100	0.416	0.640	0.365
110	0.384	0.517	0.511
120	0.437	0.287	0.816
130	0.614	0.348	0.575
140	0.659	0.431	0.309

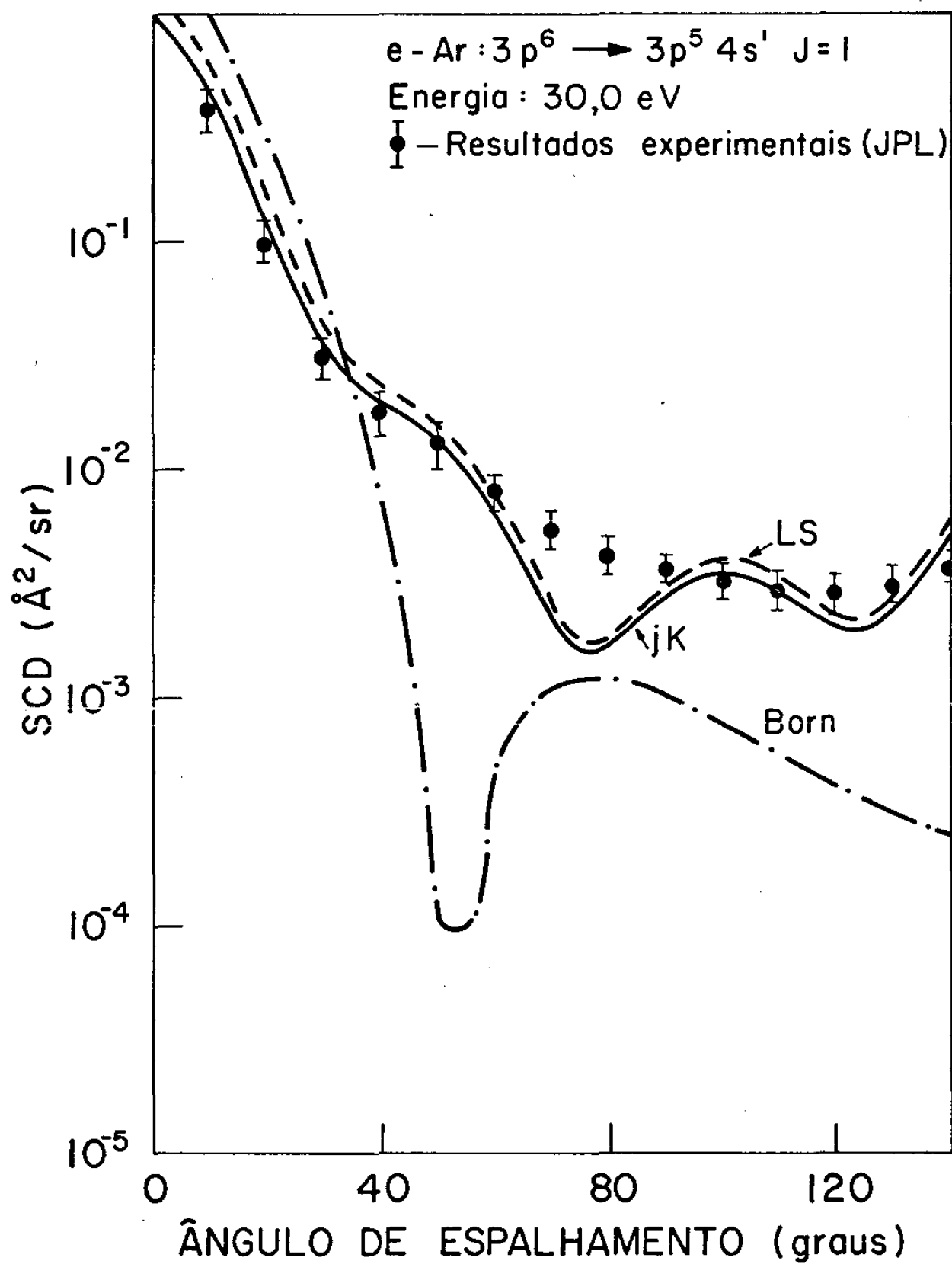


Figura I.1

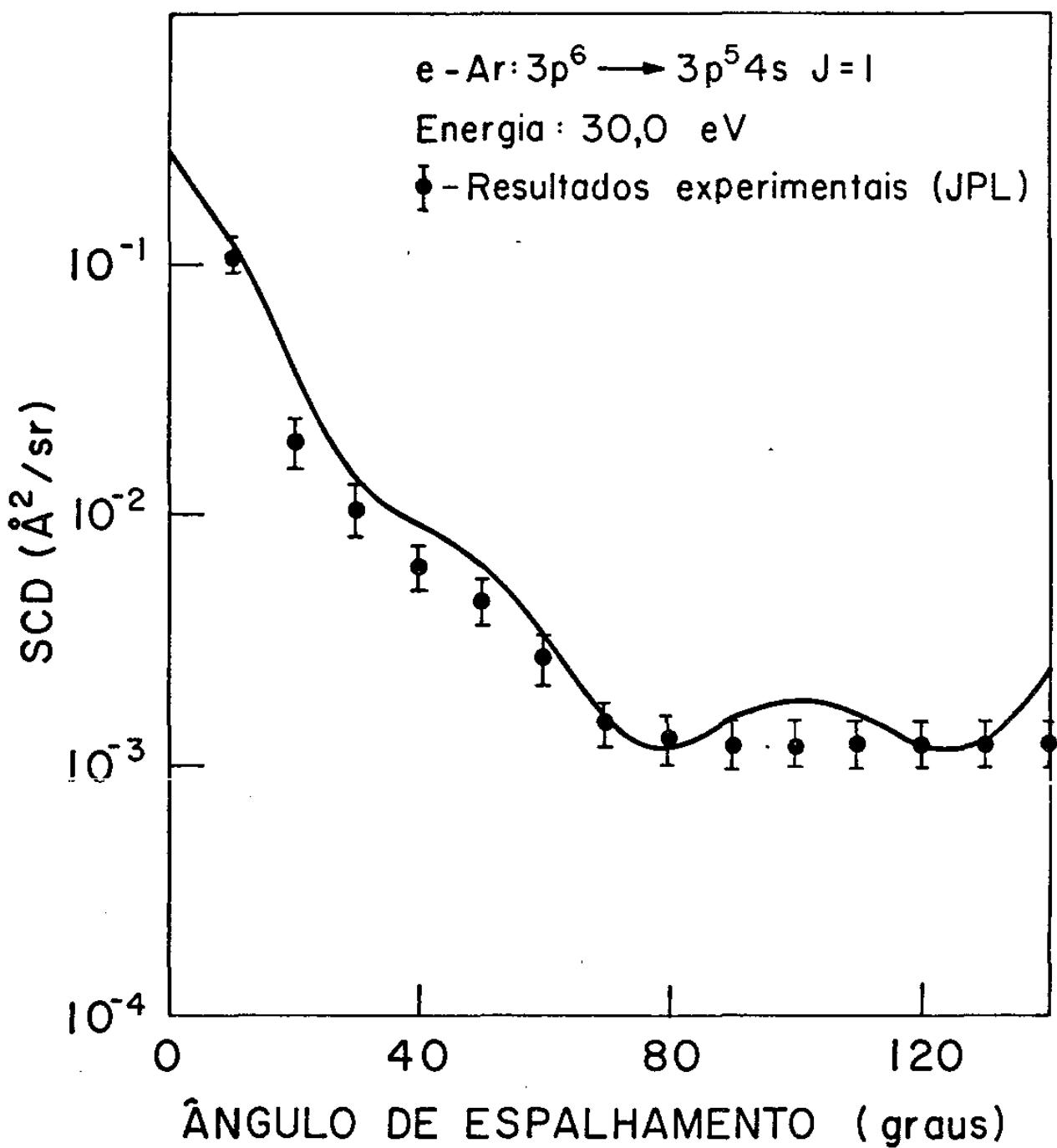


Figura I.2

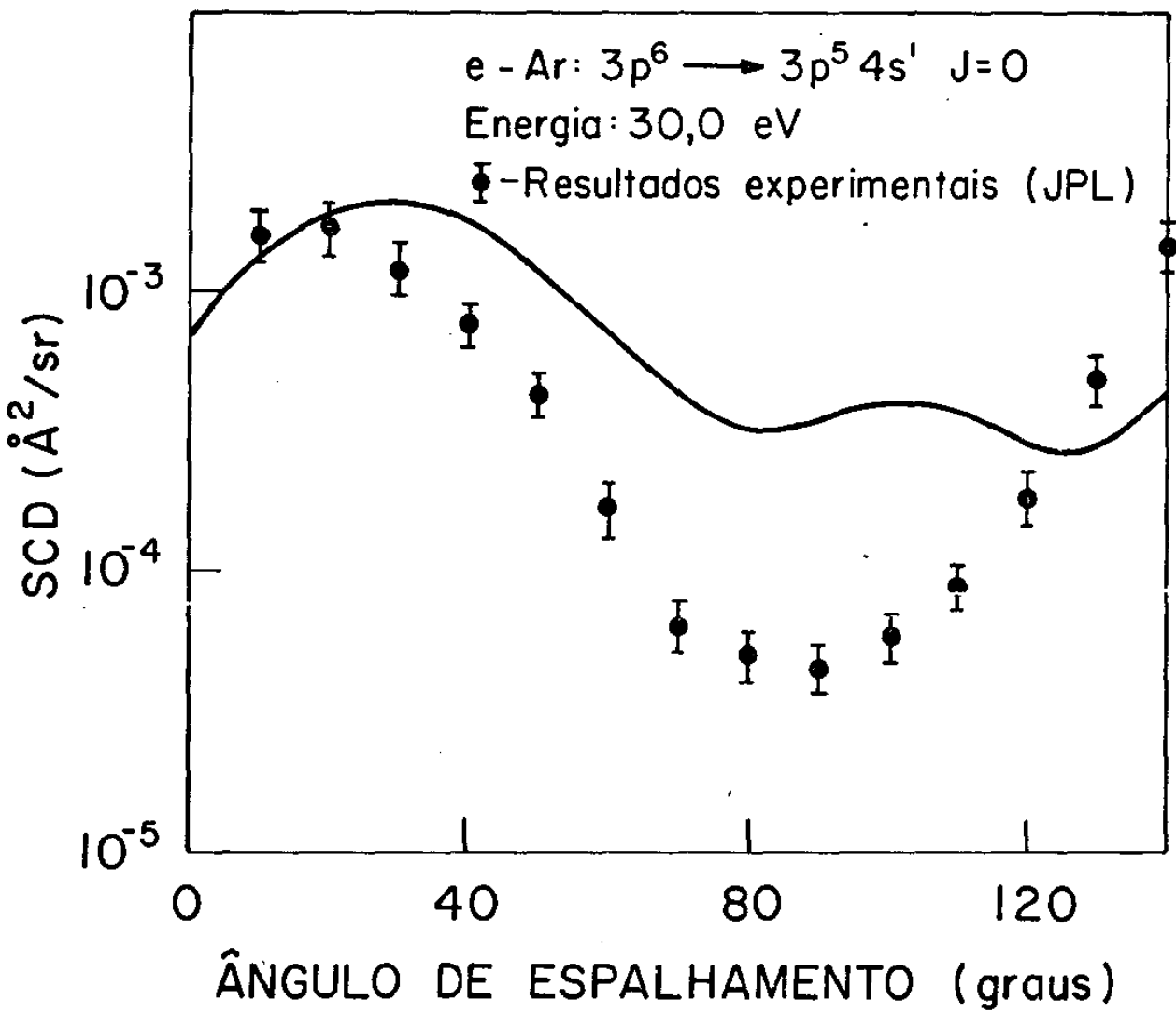


Figura I.3

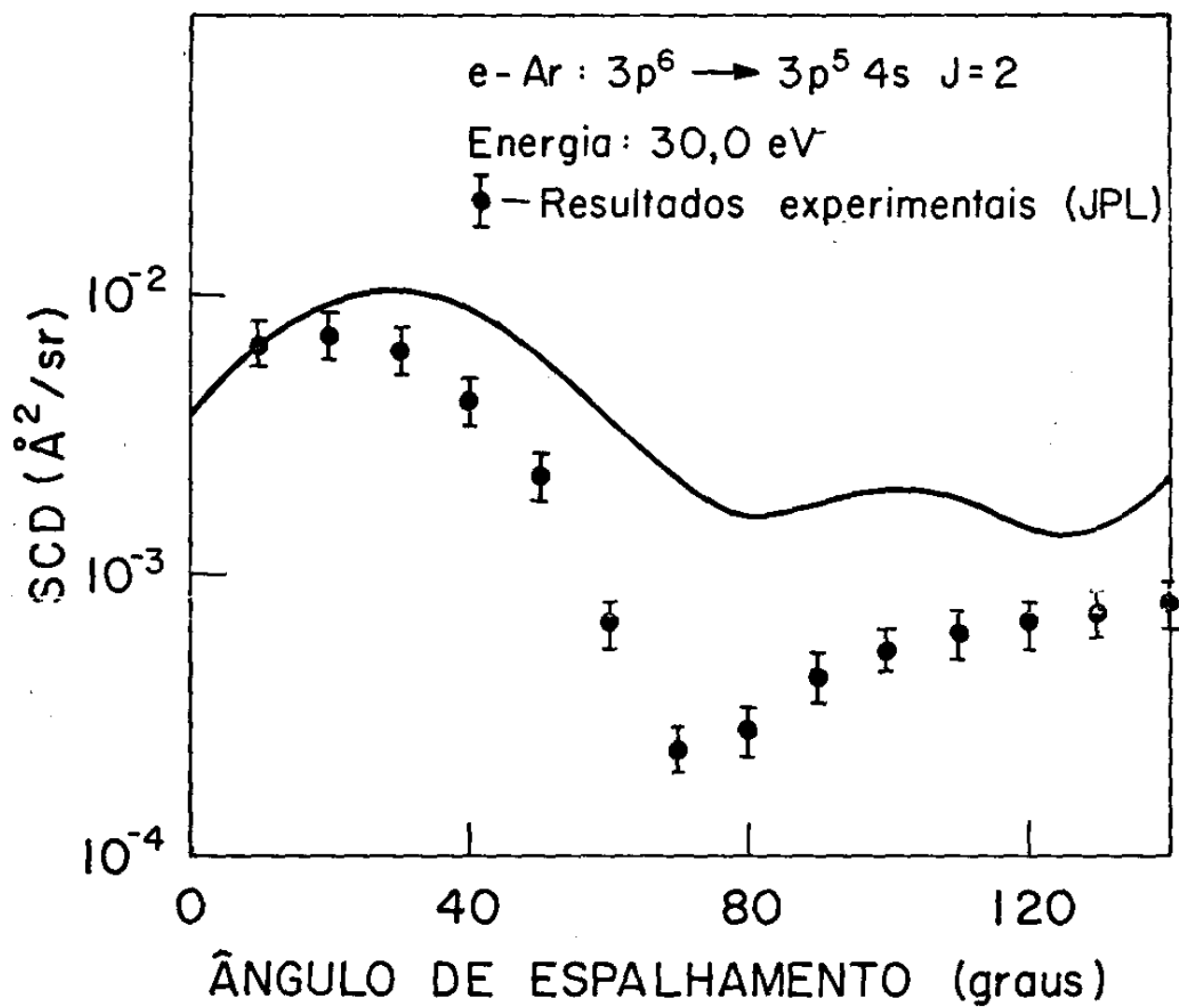


Figura I.4

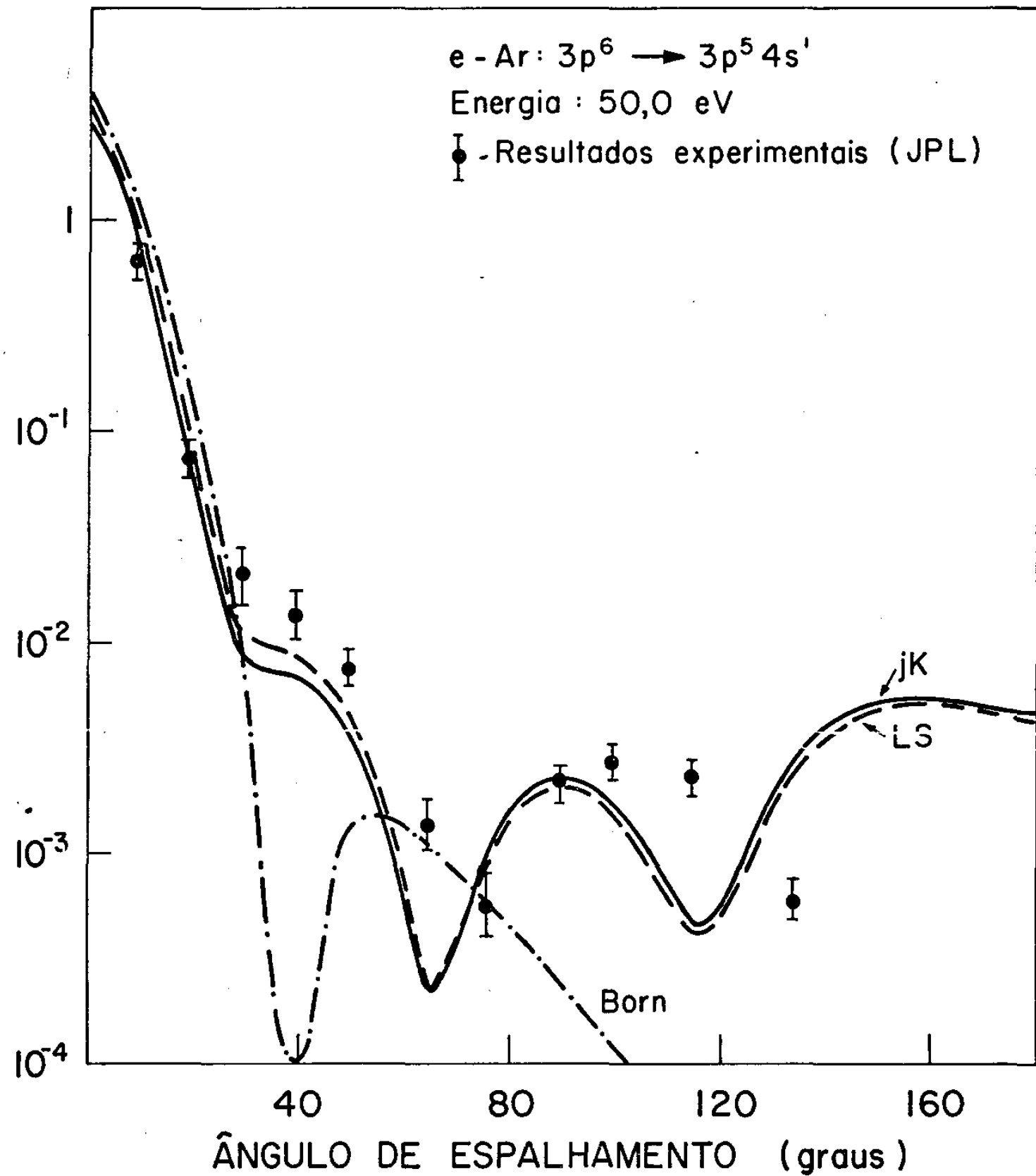


Figura I.5

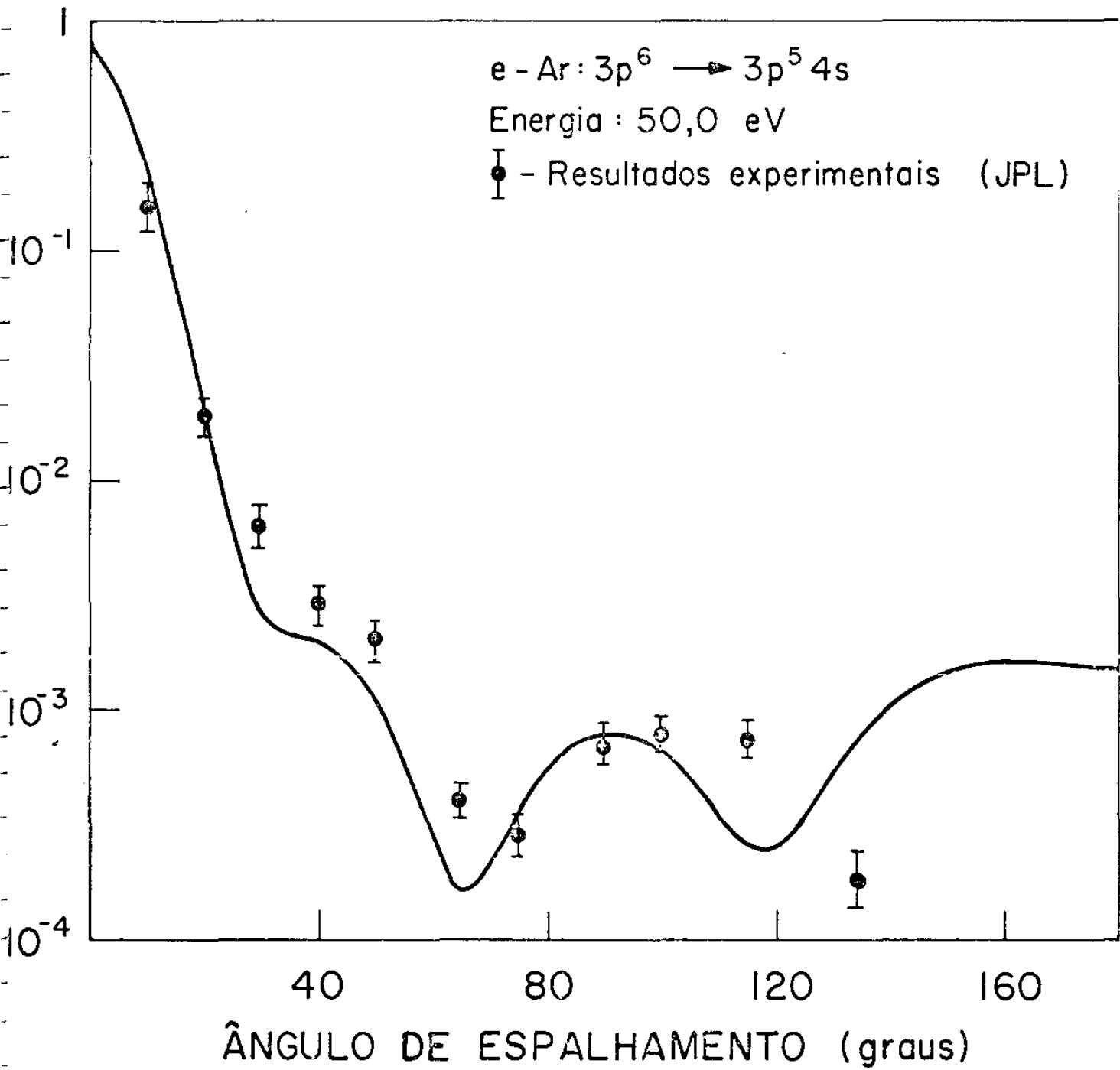


Figura I.6

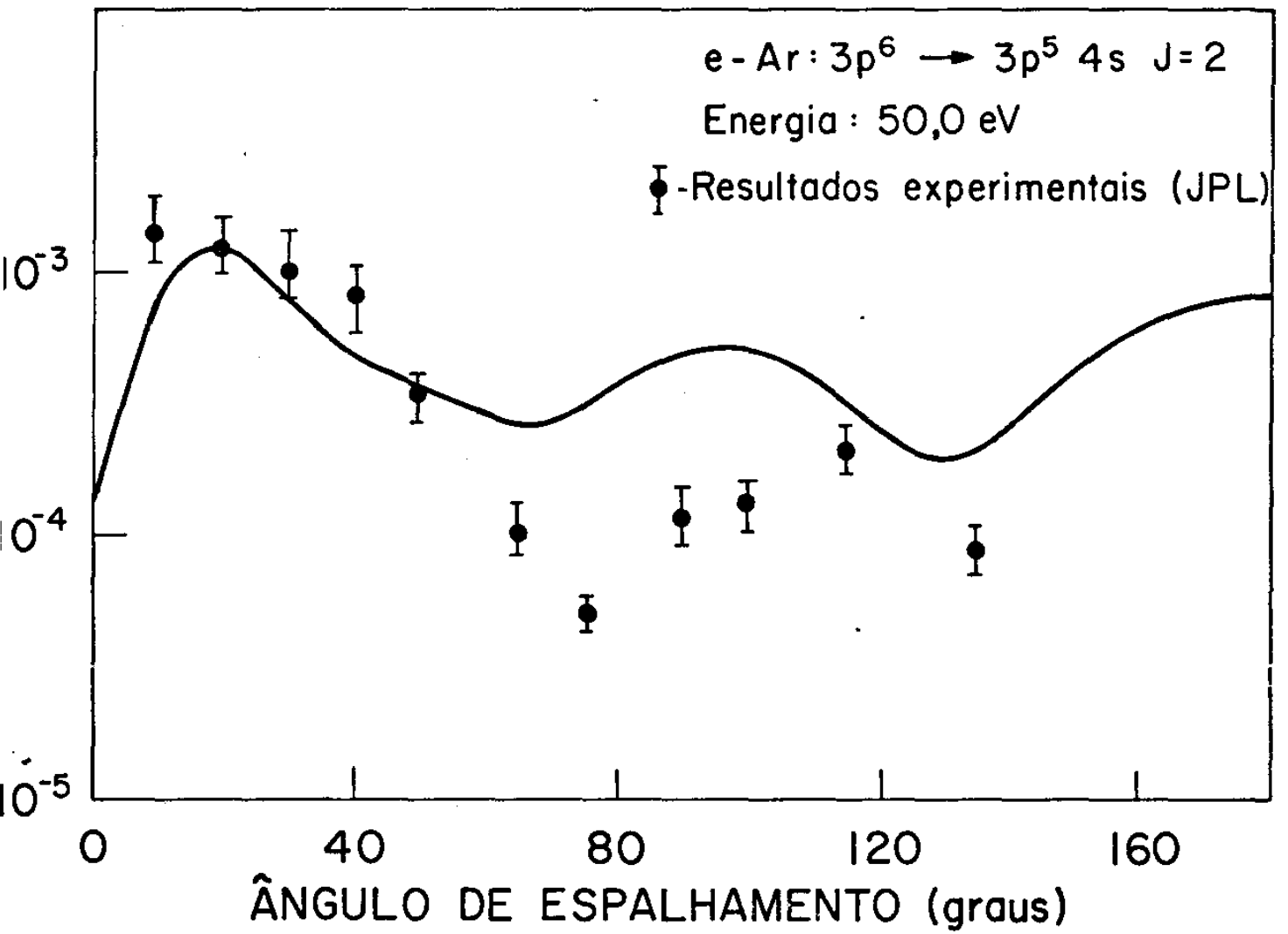


Figura 1.7

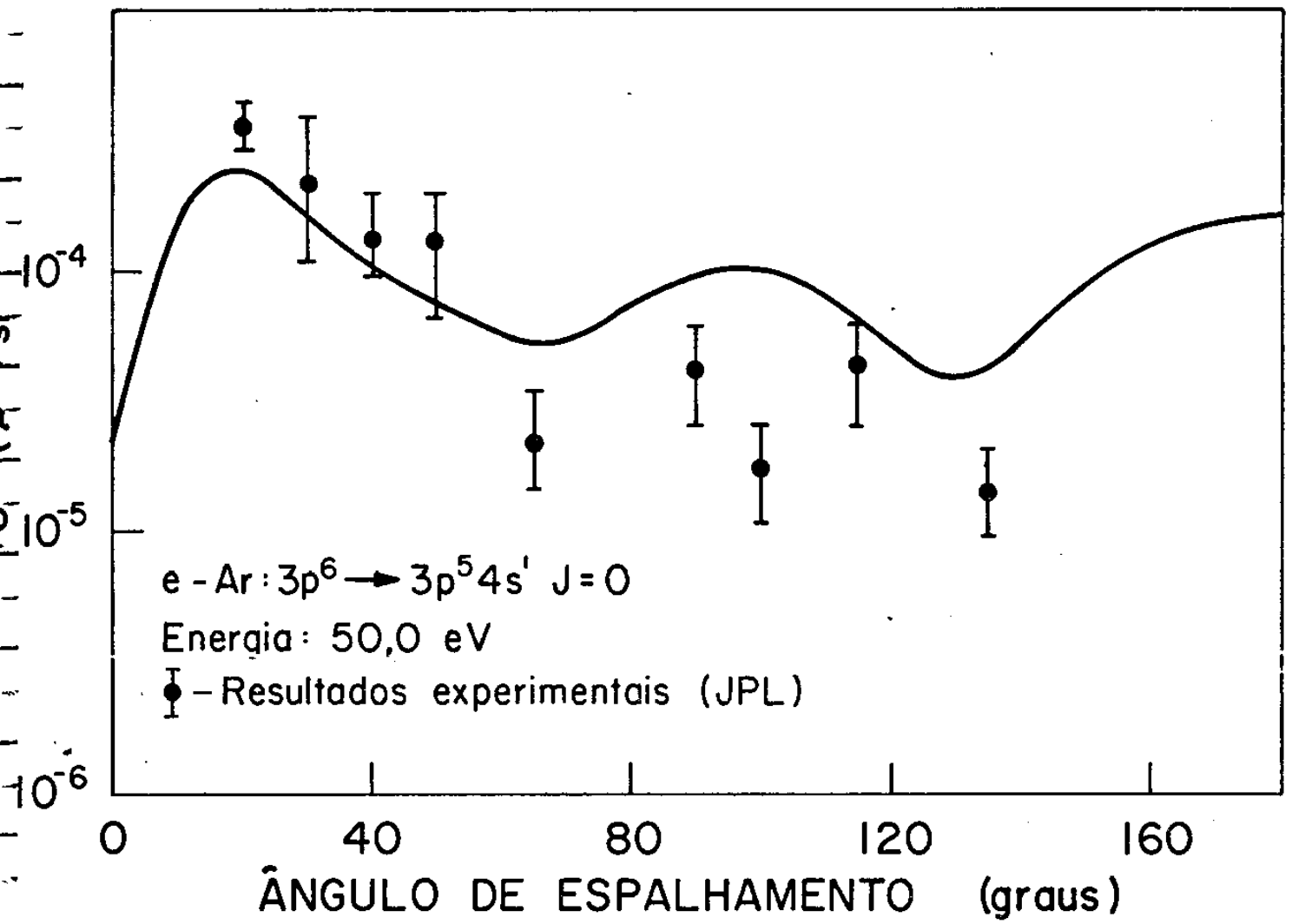


Figura I.8

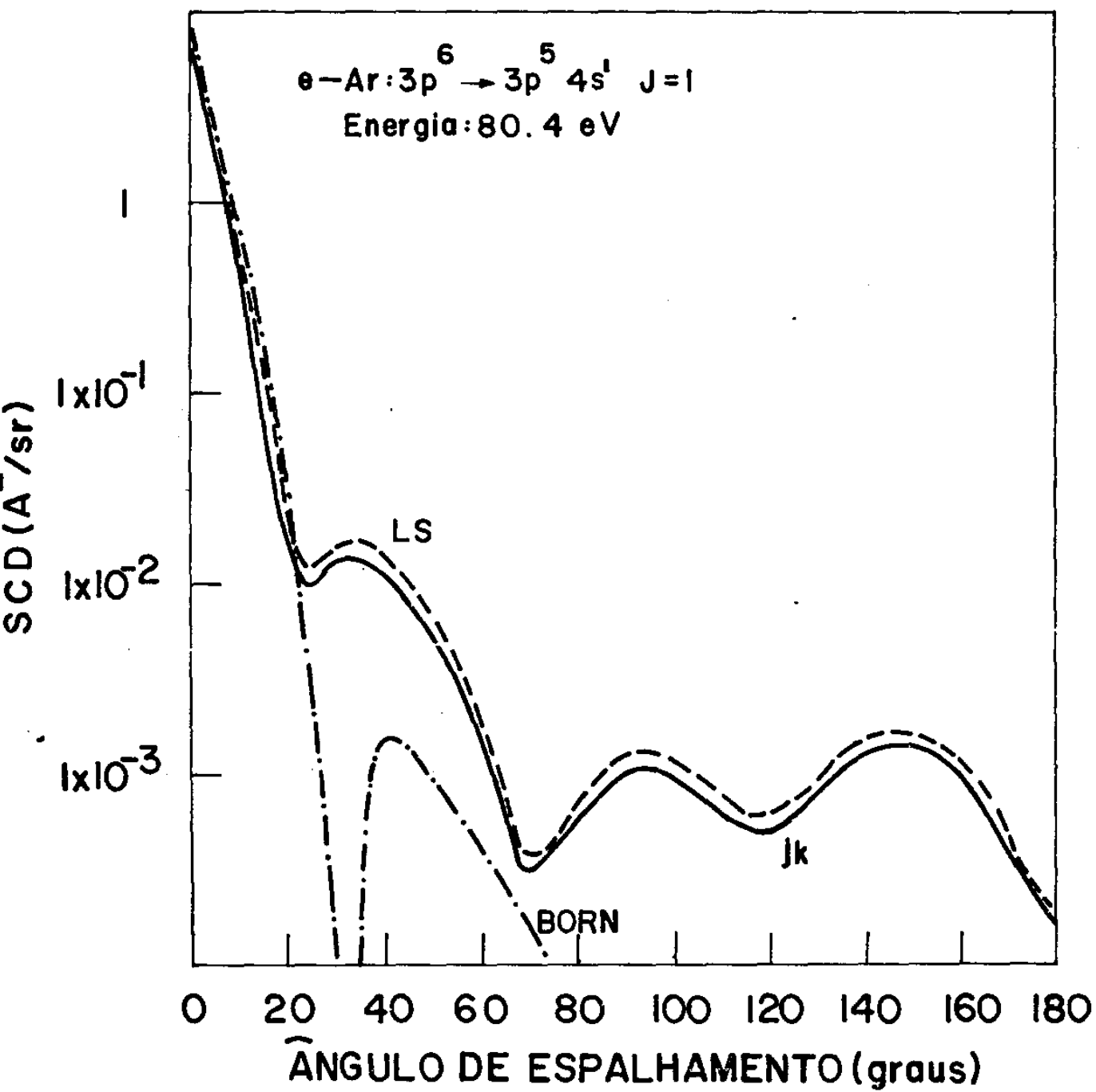


Figura I.9

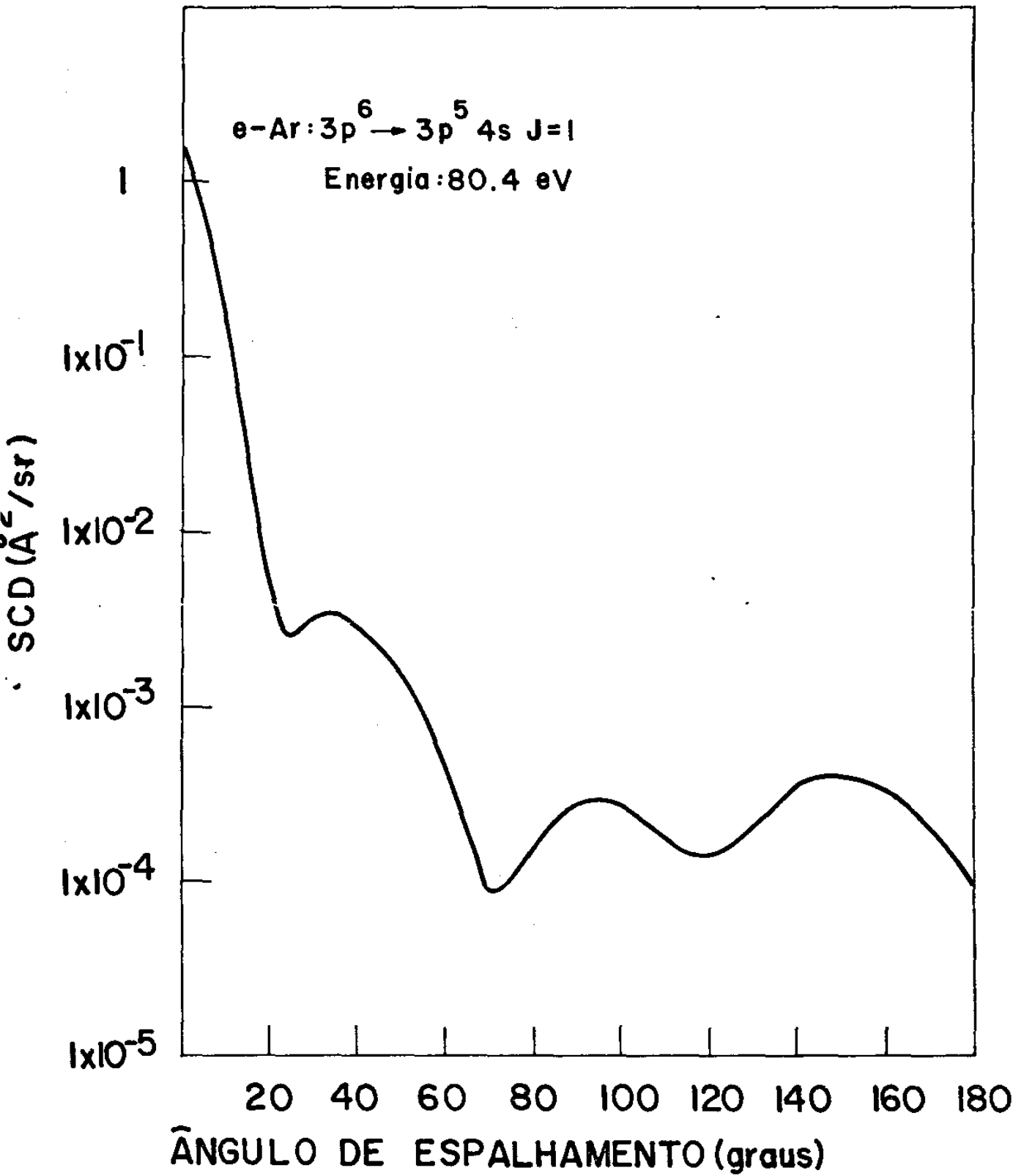


Figura I.10

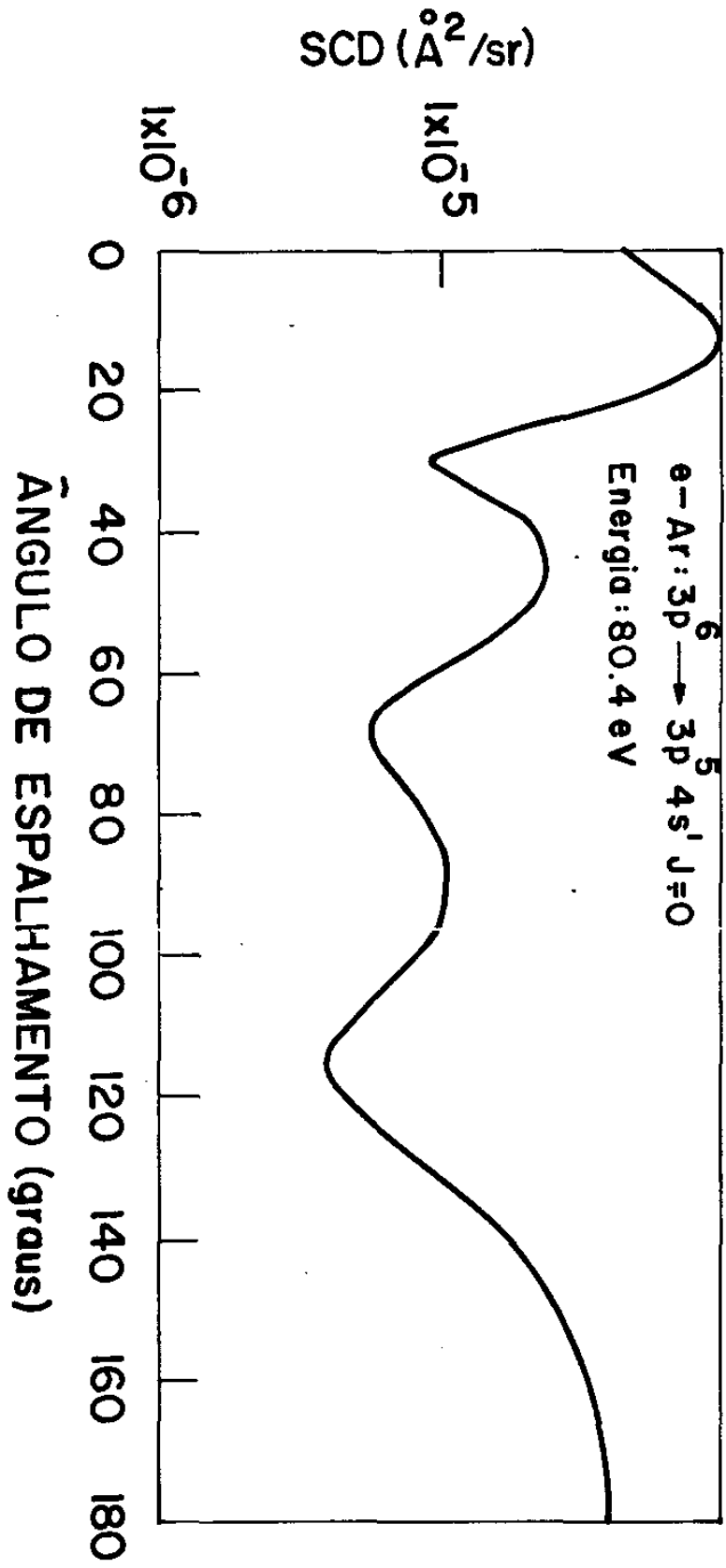


Figura I.11

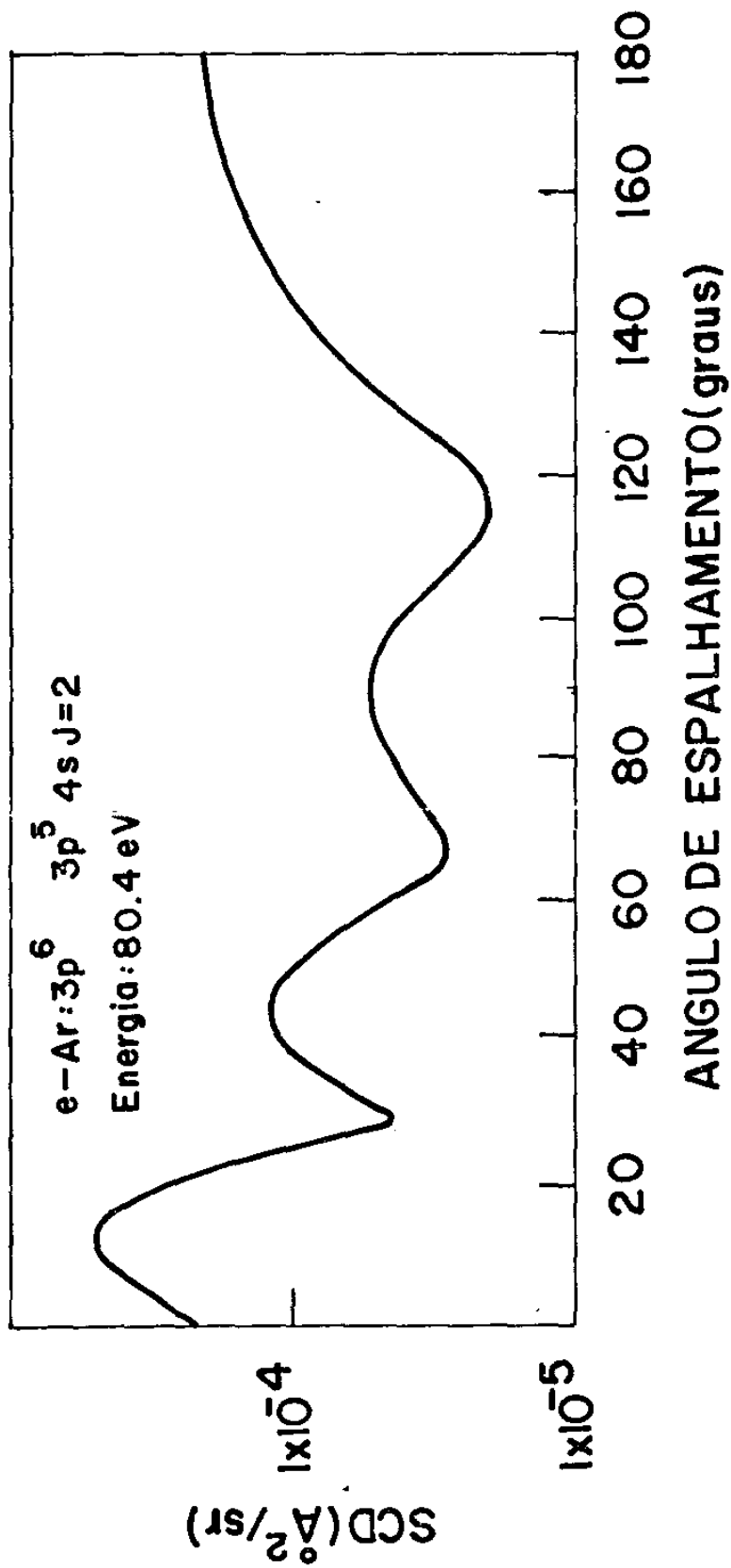


Figura I.12

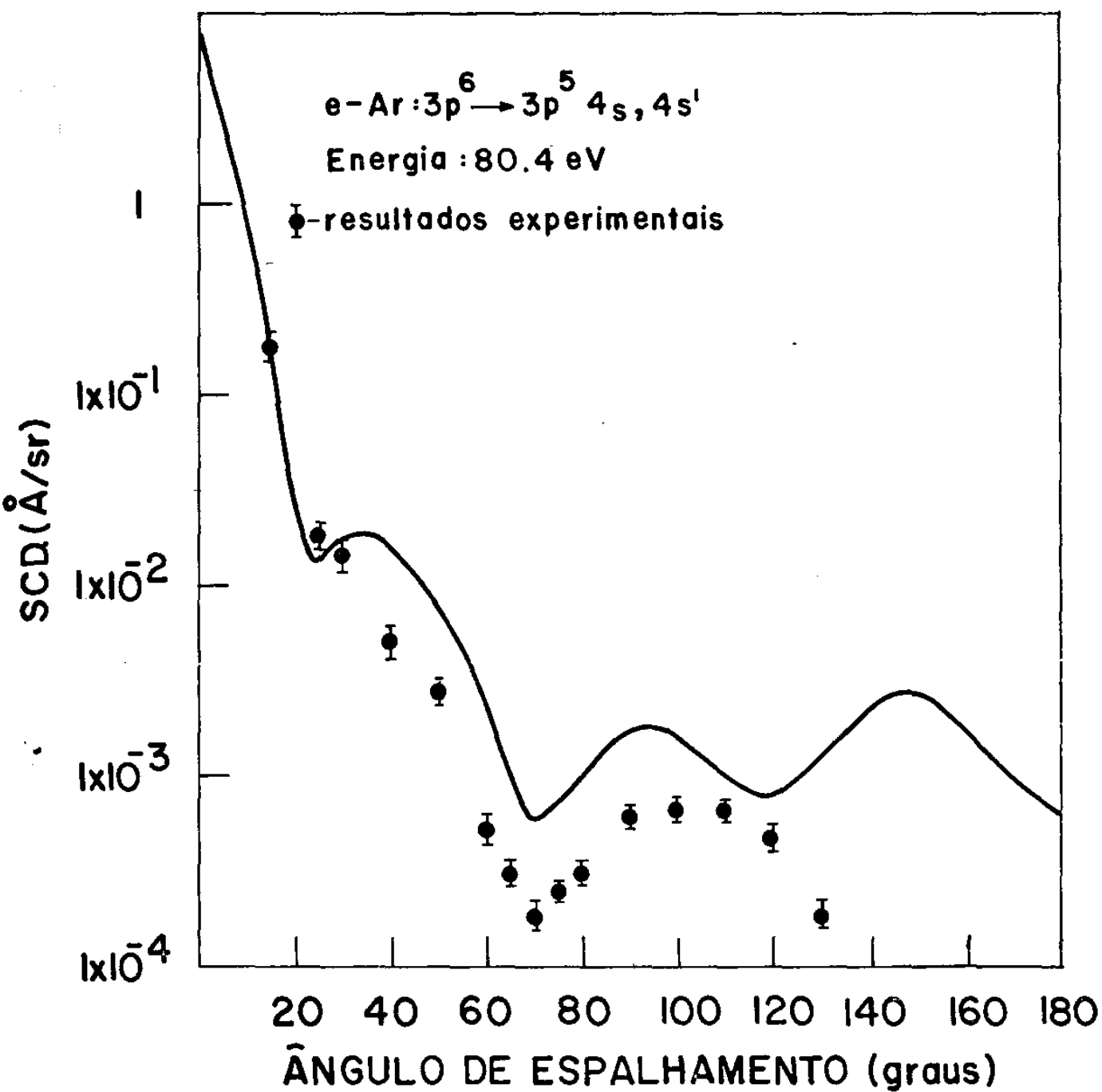


Figura I.13

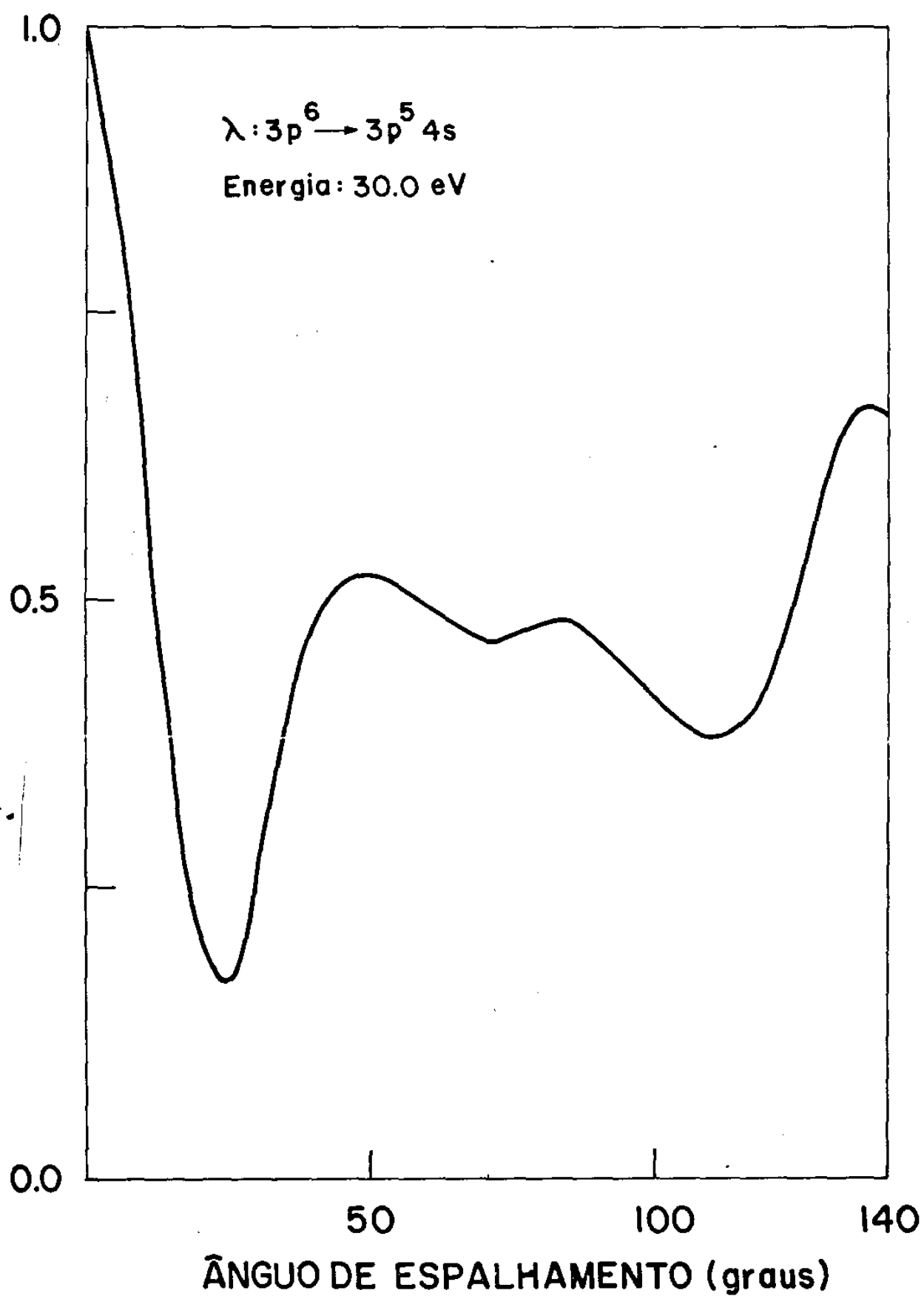


Figura I.14

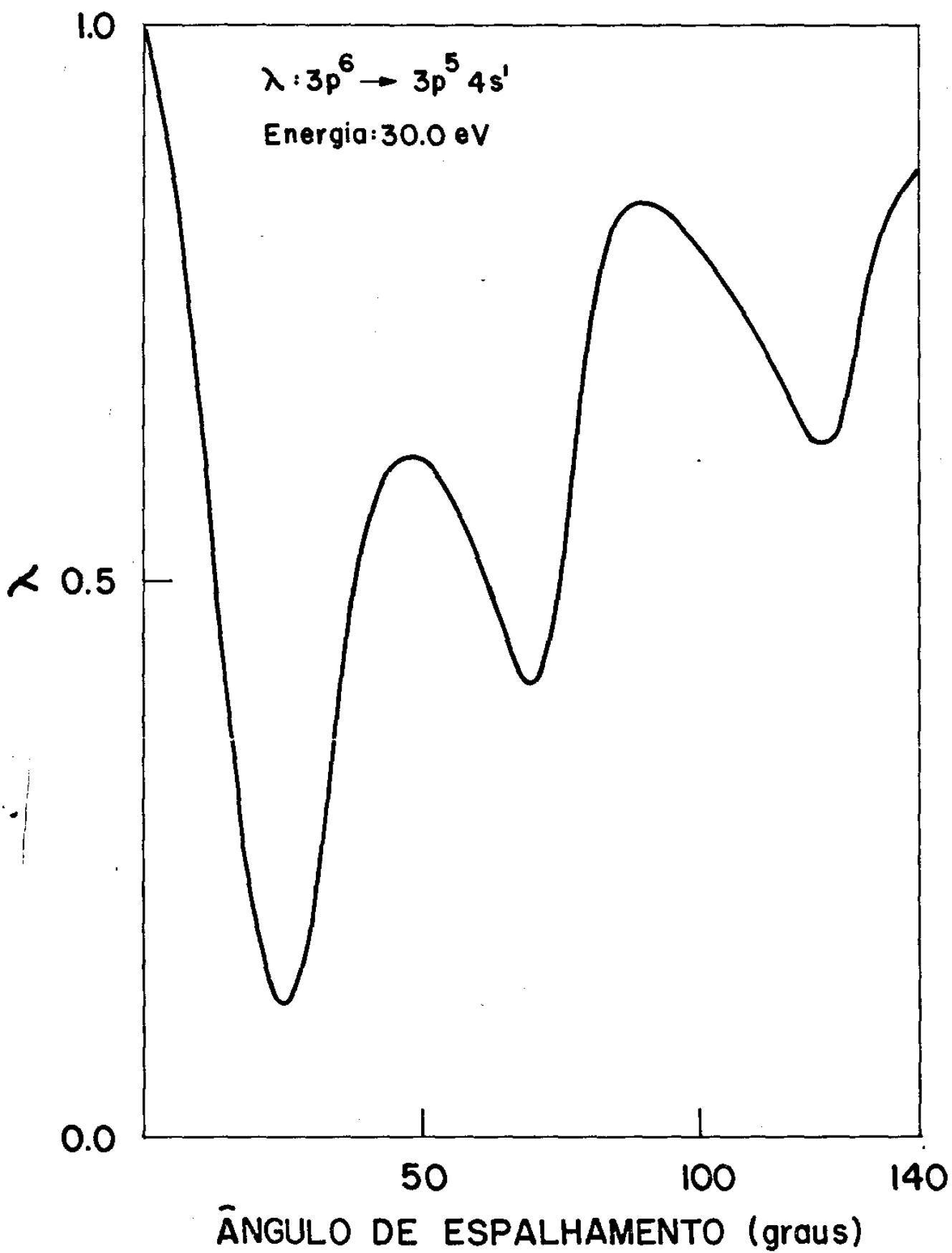


Figura I.15

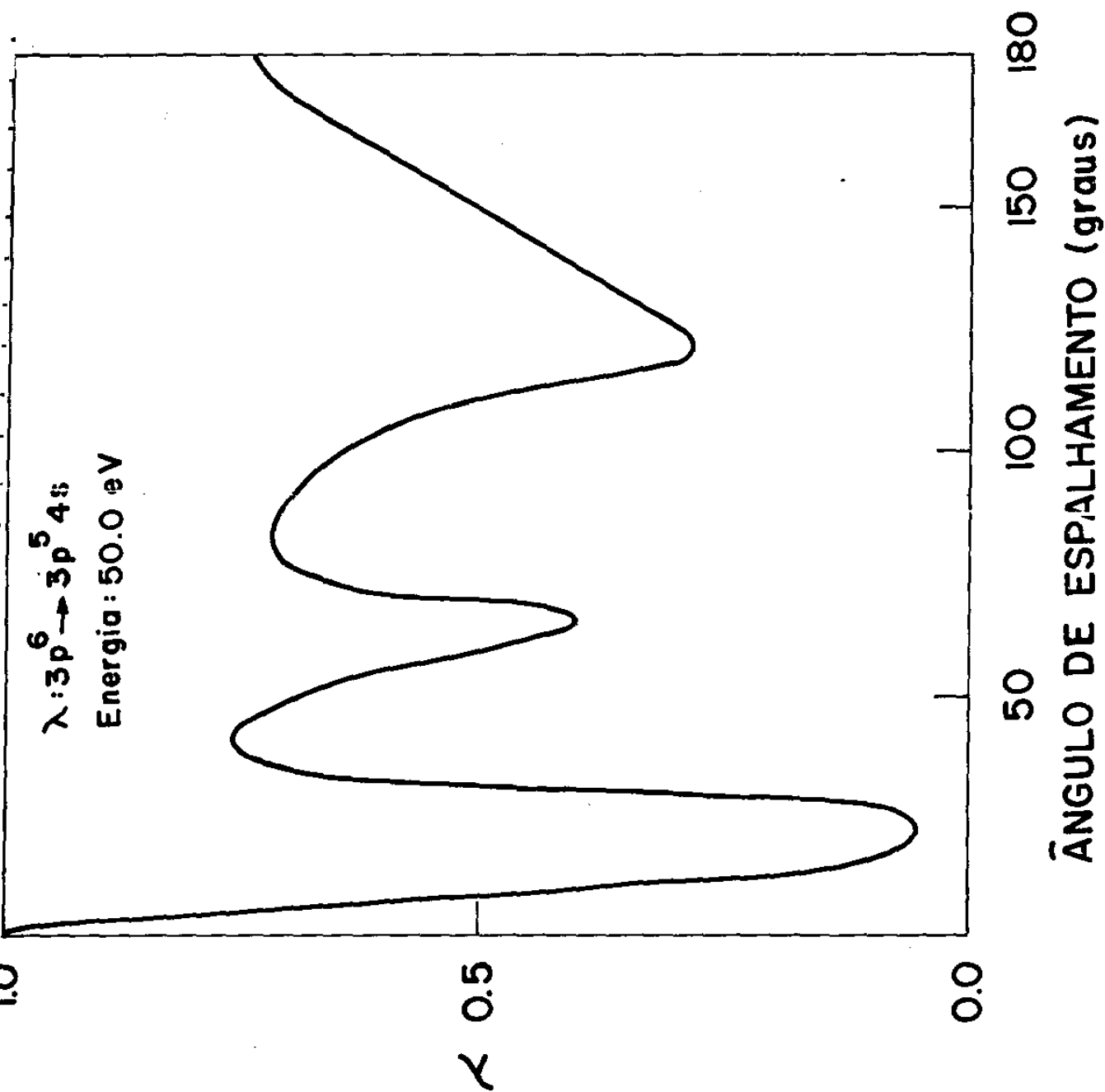


Figura I.16

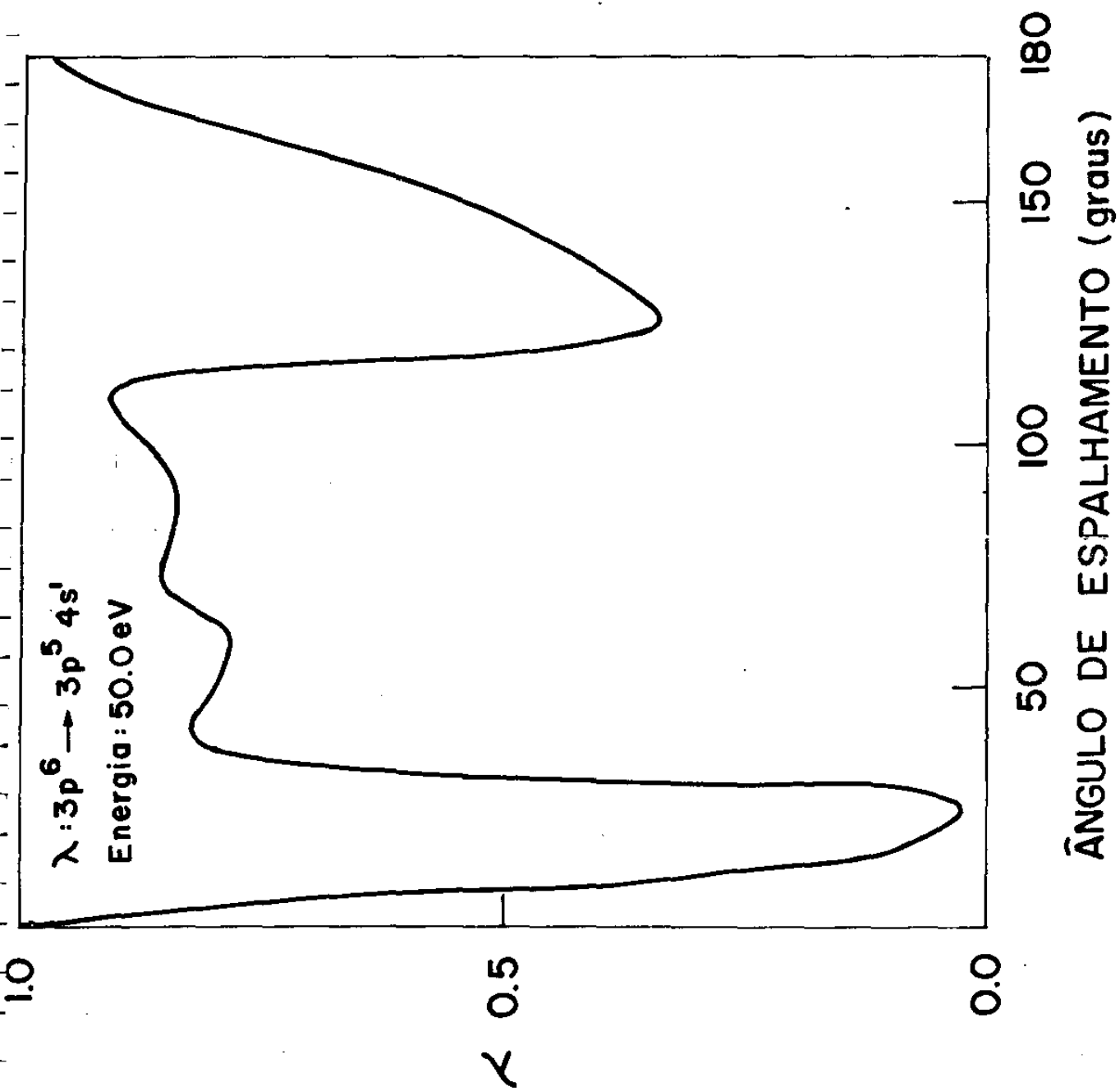


Figura I,17

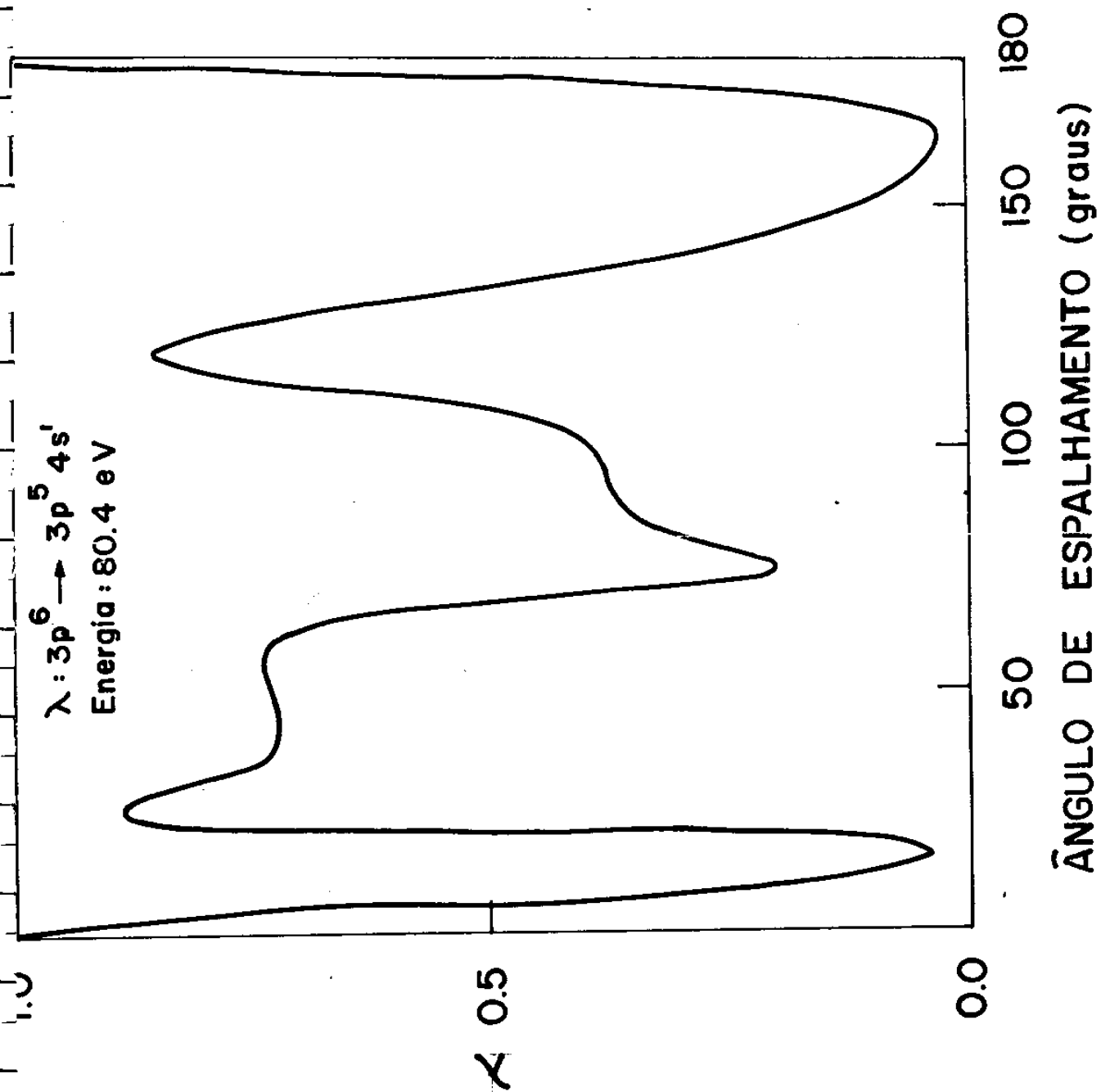


Figura I.18

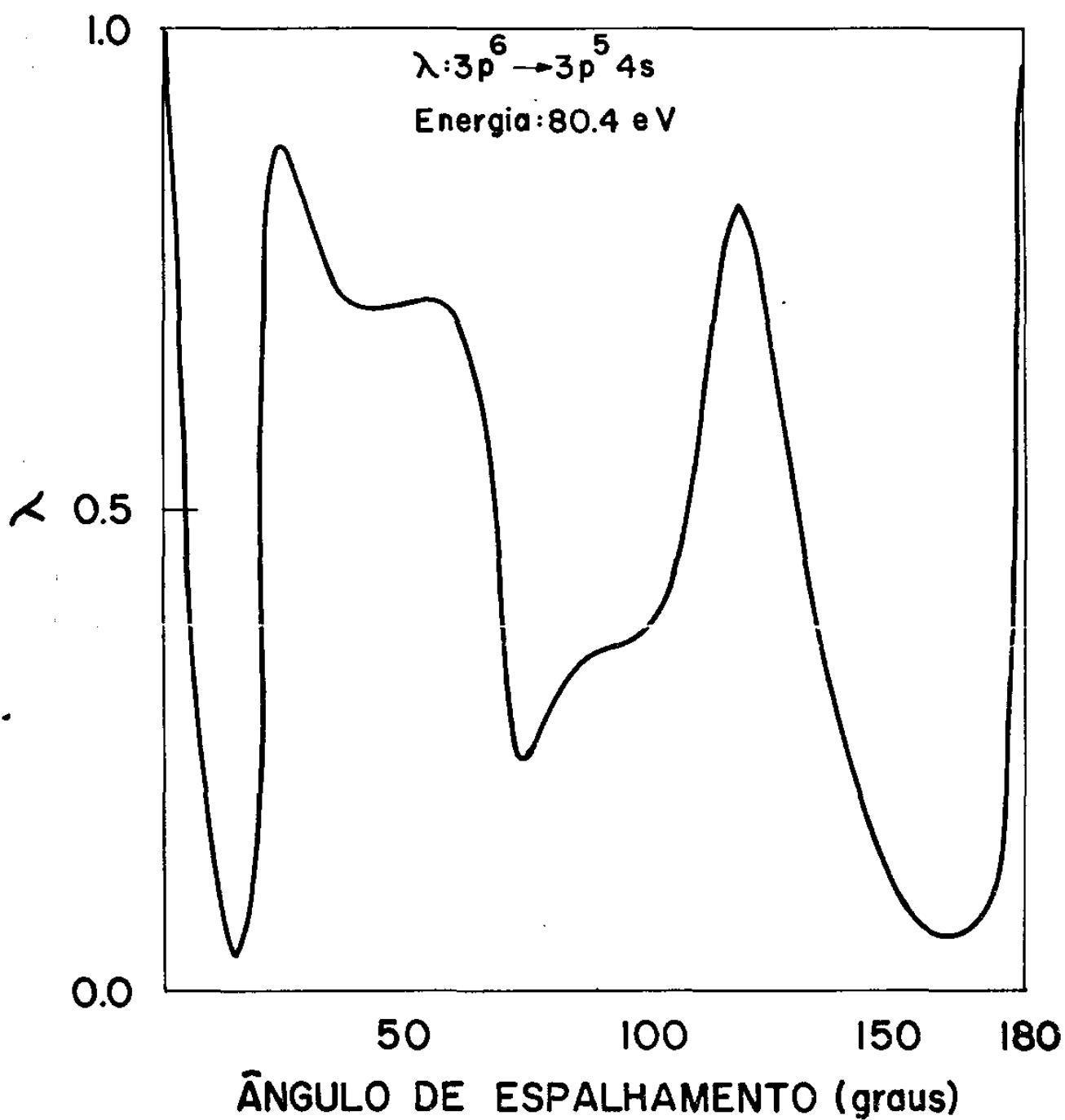


Figura I.19

I.5 - Avaliação dos resultados e conclusões

I.5.1 - Avaliação dos resultados

I.5.1a - A excitação de $[3p^5 4s']^1 P_1$

Os resultados para as SCD, quando a energia do eletrôn incidente é 30.0 ev, estão extremamente bons. As oscilações nas SCD calculadas não aparecem nas SCD medidas, o que pode ser devido a erros experimentais. Oscilação desse tipo foi observada, quando a energia do eletrôn incidente é 80.0 ev, nas medidas das SCD não resolvidas⁽¹⁶⁾ ($3p^6 \rightarrow 3p^5 4s', 4s$) e pode ser atribuída, principalmente, à excitação desse estado. Sabemos, também, que as medidas das SCD para ângulos grandes (maiores que 60°), onde ocorrem tais oscilações, são bastante difíceis devido à intensidade pequena. Podemos observar que para ângulos pequenos (entre 5° e 40°), onde nosso cálculo deve ser melhor, a introdução do acoplamento spin-órbita, na função de onda do estado excitado, traz os resultados teóricos dentro do erro dos resultados experimentais. É, realmente, notável que a fórmula usada no cálculo das SCD tenha dado resultados tão bons para a energia bastante pequena de 30.0 ev.

Os resultados para as SCD, quando a energia do eletrôn incidente é 50.0 ev, mostram uma concordância com a experiência pior que para o caso de 30.0 ev. Isto se deve, provavelmente, aos erros experimentais. Os resultados experimentais são preliminares e mostram-se bastante espalhados. É notável que oscilações começam aparecer nas SCD medidas.

1.5.1b - A excitação de $[3p^5 4s] ^3P_1$

Os resultados para as SCD, quando a energia do eletrôn incidente é 30.0 ev concordam extremamente bem com os resultados experimentais. As oscilações nas SCD teóricas novamente não foram observadas na experiência. Os resultados teóricos para esta excitação, outra vez, estão mais discordantes da experiência, quando a energia do eletrôn incidente é 50.0 ev, embora, também, nesse caso as oscilações nas SCD medidas comecem a aparecer.

1.5.1c - A excitação de $[3p^5 4s'] ^3P_0$ e $[3p^5 4s] ^3P_2$

Esses dois estados são opticamente proibidos e a excitação por eletrons acontece somente pela troca de eletrons. As SCD calculadas, com energia de 30.0 ev, mostram-se qualitativamente razoáveis, embora não exista concordância quantitativa com a experiência. É notável que a ordem de grandeza para as SCD, de ambos os estados, bem como o comportamento qualitativo concordem com a experiência. Os resultados teóricos obtidos para estes dois estados são melhores que os resultados obtidos para os estados análogos do átomo de He. As SCD calculadas para estes estados, com fórmula de teoria de muitos corpos em primeira ordem, são, geralmente, maiores que as observadas, devido ao fato que este modelo não considera o fluxo substancial perdido pelo processo de excitação de estados opticamente permitidos, o que resulta numa super estimativa das SCD, como percebemos em nossos cálculos.

Os resultados experimentais, quando a energia do eletrôn incidente é 50.0 ev, são extremamente espalhados. No caso de

$J=0$, podemos observar que os resultados são realmente preliminares. Mesmo assim, existe, para esta energia, concordância de ordem de grandeza, ainda melhor que no caso de 30.0 ev e um comportamento qualitativo bastante semelhante à experiência.

1.5.1d - A excitação quando a energia do eletrôn incidente é 80.4 ev

Para essa energia, temos resultados experimentais que dão a soma das SCD para os estados 1P_1 , 3P_1 , 3P_0 e 3P_2 , pois esses estados não foram resolvidos. Os resultados teóricos obtidos concordam razoavelmente com esses resultados experimentais. Experimentalmente, notaram-se dois mínimos acentuados que, também, foram obtidos teoricamente, embora o segundo mínimo esteja um pouco deslocado. Os resultados teóricos mostram, também, um pequeno mínimo, para ângulos pequenos, que não foi observado experimentalmente talvez por incerteza experimental. As SCD para ângulos maiores que 30° são maiores que os resultados experimentais, o que pode ser atribuído tanto a uma super-estimativa do formalismo para a excitação dos estados 3P_0 e 3P_2 como à normalização dos resultados experimentais.

1.5.1e - Os resultados para o parâmetro λ

O único resultado experimental que existe para os parâmetros λ para os estados resolvidos $[3p^5 4s']^1P_1$ e $[3p^5 4s]^3P_1$ é o de Malcolm e McConkey⁽³²⁾ para energia do eletrôn incidente 50.0 ev.

O resultado teórico concorda muito bem com a experiência no primeiro caso. O resultado experimental para o estado $[3p^5 4s]^3 P_1$ é bastante diferente do resultado para $[3p^5 4s']^1 P_1$, o que é surpreendente pois, para ângulos pequenos, pode ser esperado que os dois valores sejam bem próximos. O resultado teórico para λ , no caso de $[3p^5 4s]^3 P_1$ é diferente do resultado experimental e é igual ao valor λ para o estado $[3p^5 4s']^1 P_1$.

Existe uma outra experiência, para energia do elétron incidente 80.4 ev, feita por Teubner⁽³⁰⁾ e outros. Neste caso, as linhas que tem origem no decaimento dos dois estados não foram resolvidas. Esses resultados experimentais foram interpretados com a suposição de que o valor de λ seja igual para ambos os estados. Neste caso, o valor obtido teoricamente concorda com o valor obtido por este grupo de experimentais. Nossos resultados teóricos nos levam a supor que, para ângulos pequenos, os valores λ são iguais para os estados $[3p^5 4s']^1 P_1$ e $[3p^5 4s]^3 P_1$.

Por exemplo, para a energia de 50.0 ev, os resultados teóricos obtidos mostram que os valores de λ são praticamente iguais para ângulos menores que 20° . Para ângulos maiores, começa a discordância que fica substancial para ângulos maiores que 40° . Para energias mais altas, como 80.4 ev, os valores de λ são praticamente iguais para todos os ângulos, concordando com a suposição de Teubner⁽³⁰⁾ e outros.

1.5.2 - Conclusões

Podemos concluir que os resultados obtidos, para energia do elétron incidente 30.0 ev, concordam com os dados experimentais $3p^5 4s$ e $3p^5 4s'$, extremamente bem. Para energia do elétron incidente

50.0 ev, os dados experimentais devem ser melhorados. Para as excitações dos estados $[3p^5 4s]J=2$ e $[3p^5 4s']J=0$, os resultados teóricos descrevem os resultados experimentais qualitativamente bem, com a ordem de grandeza correta, embora sejam um pouco grandes. Para melhor análise dos resultados teóricos, deveríamos ter em mãos resultados teóricos definitivos bem como mais experiências com os parâmetros λ .

1.5.3 - Pesquisas propostas

Como continuação deste trabalho, podemos propor as pesquisas:

- i) Inicialmente, devemos fazer um estudo da influência da função de onda do estado excitado nas nossas seções de choque. Para isto, podemos usar os orbitais correspondentes ao estado triplete para as matrizes densidade triplete. Além disso, devemos considerar ortogonalização do orbital 4s aos outros orbitais do caroço. Também, podemos estudar a mistura de configurações com orbitais 4s, 5s, 6s($^3P, ^1P$), como foi feito, por exemplo, por Altick e Woodyard⁽¹⁰⁷⁾ e não somente com a configuração $(3p^5 4s)(^3P, ^1P)$.
- ii) Podem ser feitos cálculos para outras energias, de modo que tenhamos idéia de como a precisão de nossos cálculos depende da energia. Também, são necessários cálculos para a seção de choque total. Para tanto, é conveniente que façamos cálculos para várias energias de modo que possa ser traçada uma curva da seção de choque total versus energia do eletrôn incidente.

- iii) É interessante, também, pesquisar a importância da polarização no potencial de transição, bem como a importância da polarização como efeito de distorção.
- iv) Outro estudo a ser feito consiste na efetuação dos cálculos com a matriz densidade de transição calculada segundo a teoria RPA e não obtida da função de onda de Hartree-Fock para o estado excitado (caroço congelado) e da função de onda de Hartree-Fock para o estado fundamental como fizemos.
- v) Os estudos das seções de choque diferenciais de espalhamento para outras excitações são necessárias. Assim, poderemos, inicialmente, fazer os cálculos para as transições $3p^6 \rightarrow 3p^5 4p, 5p(^3D, ^3P, ^1P, ^3S)$, para $3p^6 \rightarrow 3p^5 5s, 6s(^3P^1P)$ e para $3p^6 \rightarrow 3p^5 3d, 4d, 5d(^3D, ^3P, ^1P)$.
- vi) É interessante aplicar a teoria para outros átomos como, por exemplo, Ne, Xe e Kr. No caso do Ne, não serão necessárias as correções spin-órbita e, nos outros dois, essas correções são importantes.

Apêndice I.A1 - Detalhes do cálculo da matriz densidade de transição para configuração única

Para calcular a expressão $\langle \Psi_0 | \hat{\Psi}^\dagger(r) \hat{\Psi}(r') | \Psi_{nLM_L S M_S} \rangle$, substituímos a nossa expressão para o estado excitado (eq.I.2.3), obtendo termos do tipo:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | \hat{\Psi}(r) \hat{\Psi}(r') a_i^\dagger a_\alpha | \Psi_0 \rangle &= \sum_{\substack{n \ell m s \\ n' \ell' m' s' m'_s}} \langle \Psi_0 | a_{n \ell m s}^\dagger a_{n' \ell' m' s' m'_s} a_i^\dagger a_\alpha | \Psi_0 \rangle \\ &\quad * \phi_{n \ell m s}^*(r) \phi_{n' \ell' m' s' m'_s}(r') \end{aligned} \quad (I.A1.1)$$

onde usamos a seguinte expansão para os operadores de campo:

$$\hat{\Psi}(r) = \sum_{n \ell m s} a_{n \ell m s} \phi_{n \ell m s}(r) \quad (I.A1.2)$$

onde: $\phi_{n \ell m s}(r)$ é um orbital Hartree-Fock.

Vamos examinar, agora, cada termo da equação (A1.1), do tipo:

$$\langle \Psi_0 | a_{n \ell m s}^\dagger a_{n' \ell' m' s' m'_s} a_i^\dagger a_\alpha | \Psi_0 \rangle \quad (I.A1.3)$$

Nesta expressão, na parte $a_i^\dagger a_\alpha | \Psi_0 \rangle$, aparece só uma partícula i . Desta forma, para voltar ao estado fundamental, $a_{n' \ell' m' s' m'_s}$ deve destruir esta partícula i , donde $n' \ell' m' s' m'_s$

deve ser igual a i . Desta forma, podemos reescrever (I.A1.3) como:

$$\langle \Psi_0 | a_{n\ell m s m_s}^+ a_i a_i^+ a_\alpha | \Psi_0 \rangle \equiv \langle \Psi_0 | a_{n\ell m s m_s}^+ a_\alpha | \Psi_0 \rangle \quad (\text{I.A1.3a.})$$

Agora, para que este termo seja diferente de zero, devemos ter $n\ell m s m_s$ igual a α , donde podemos reescrever (I.A1.3a) como:

$$\langle \Psi_0 | a_\alpha^+ a_\alpha | \Psi_0 \rangle \equiv \langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle = 1$$

Podemos, então, reescrever a eq. (I.A1.1) como:

$$\langle \Psi_0 | \hat{\Psi}_0(r) \hat{\Psi}(r') a_i^+ a_\alpha | \Psi_0 \rangle = \phi_\alpha^*(r) \phi_i(r') \quad (\text{I.A1.4})$$

Estamos agora em condição de calcular a expressão

$$\langle \Psi_0 | \hat{\Psi}^+(r) \hat{\Psi}^+(r') | \Psi_{nLM_L SM_S} \rangle \text{ usando o resultado (I.A1.4):}$$

$$\langle \Psi_0 | \hat{\Psi}(r) \hat{\Psi}(r') | \Psi_{nLM_L SM_S} \rangle =$$

$$= \sum_{m_\alpha, \mu_\alpha} i^{\pi/2} (-1)^{m_\alpha + \mu_\alpha} (\ell_\alpha - m_\alpha \ell_i m_i | \ell_\alpha \ell_i LM_L) (s_\alpha - \mu_\alpha s_i \mu_i | s_\alpha s_i SM_S) \times$$

$$\times \langle \Psi_0 | \hat{\Psi}^+(r) \hat{\Psi}(r') a_i^+ a_\alpha | \Psi_0 \rangle =$$

$$= \sum_{m_\alpha, \mu_\alpha} i^{\pi/2} (-1)^{m_\alpha + \mu_\alpha} (\ell_\alpha - m_\alpha \ell_i m_i | \ell_\alpha \ell_i LM_L) (s_\alpha - \mu_\alpha s_i \mu_i | s_\alpha s_i SM_S) \phi_\alpha^*(r) \times$$

$$\times \phi_i(r')$$

$$= \sum_{m_\alpha, \mu_\alpha} i^{\pi/2} (-1)^{m_\alpha + \mu_\alpha} (\ell_\alpha - m_\alpha \ell_i m_i | \ell_\alpha \ell_i LM_L) (s_\alpha - \mu_\alpha s_i \mu_i | s_\alpha s_i SM_S)$$

$$\begin{aligned}
 & x R_{n_{\alpha} \ell_{\alpha}}^* (r) Y_{\ell_{\alpha} m_{\alpha}}^* (\hat{r}) \eta_{\mu_{\alpha}}^* (\sigma) R_{n_i \ell_i} (r') Y_{\ell_i m_i} (\hat{r}') \eta_{\mu_i} (\sigma') = \\
 & = R_{n_{\alpha} \ell_{\alpha}}^* (r) R_{n_i \ell_i} (r') \ell^{i\pi/2} \left| \sum_{m_{\alpha}} (-1)^m \alpha (\ell_{\alpha} - m_{\alpha} \ell_i m_i | \ell_{\alpha} \ell_i LM) Y_{\ell_{\alpha} m_{\alpha}}^* (\hat{r}) Y_{\ell_i m_i} (\hat{r}') \right. \\
 & \left. \times \left[\sum_{\mu_{\alpha}} (-1)^{\mu_{\alpha}} (s_{\alpha} - \mu_{\alpha} s_i \mu_i | s_{\alpha} s_i SM_s) \eta_{\mu_{\alpha}}^* (\sigma) \eta_{\mu_i} (\sigma') \right] \right. \quad (I.A1.5)
 \end{aligned}$$

Para escrever a equação (A1.5) usamos a separação de va
riáveis dos orbitais:

$$\phi_{\alpha}^* (r) = R_{n_{\alpha} \ell_{\alpha}}^* (r) Y_{\ell_{\alpha} m_{\alpha}}^* (\hat{r}) \eta_{\mu_{\alpha}}^* (\sigma) \quad (I.A1.6)$$

e

$$\phi_i (r') = R_{n_i \ell_i} (\hat{r}') \eta_{\mu_i} (\sigma')$$

onde: $R_{n_{\alpha} \ell_{\alpha}} (r)$ e $R_{n_i \ell_i} (r')$ são as funções de ondas radiais do bura
co e da partícula; $Y_{\ell m} (\hat{r})$ são os harmônicos esféricos que determi-
nam a dependência angular das funções de onda ϕ e $\eta(\sigma)$ são as fun
ções que determinam a dependência de spin. Se
Se $\sigma = 1/2$, $\eta(\sigma) = \alpha(\sigma) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ e se $\sigma = -1/2$, $\eta(\sigma) = \beta(\sigma) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$.

No caso que estamos estudando, temos uma transição do
átomos de argônio do estado fundamental $(3p)^6$ para o estado excita-
do $(3p)^5 4s$. Assim, temos:

$$\begin{aligned}
 \ell_{\alpha} &= 1 & \ell_i &= 0 \\
 s_{\alpha} &= 1/2 & s_i &= 1/2
 \end{aligned}$$

Agora, podemos escrever:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | \hat{\Psi}(r) \hat{\Psi}(r') | \Psi_{nLM_L SM_S} \rangle &= \langle (3p)^6 | \hat{\Psi}(r) \hat{\Psi}(r') | (3p)^5 4sLM_L SM_S \rangle = \\ &= R_{3p}^*(r) R_{4s}(r') e^{i\pi/2} \left[\sum_{m_\alpha} (-1)^{m_\alpha} (1-m_\alpha 0 m_i | 10LM_L) Y_{\ell_\alpha m_\alpha}^*(\hat{r}) Y_{\ell_i m_i}(\hat{r}') \right] \\ &\times \left[\sum_{\mu_\alpha} (-1)^{\mu_\alpha} (1/2-\mu_\alpha 1/2 \mu_i | 1/2 1/2 SM_S) \eta_{\mu_\alpha}^*(\sigma) \eta_{\mu_i}(\sigma') \right] \end{aligned}$$

mas $m_i=0$, donde $-m_\alpha = M_L$. Assim:

$$(1-m_\alpha 0 m_i | 10LM_L) = (1M_L 00 | 10LM_L) = (1M_L 00 | 101M_L) = 1$$

pois a única possibilidade é $M_L=1$. Assim, vem:

$$\begin{aligned} \langle (3p)^6 | \hat{\Psi}^+(r) \hat{\Psi}(r') | (3p)^5 4sLM_L SM_S \rangle &= \\ &= R_{3p}^*(r) R_{4s}(r') e^{i\pi/2} (-1)^{-M_L} (1M_L 00 | 101M_L) Y_{1-M_L}^*(\hat{r}) Y_{00}(\hat{r}') \quad (A1.7) \\ &\times \sum_{\mu_\alpha} (-1)^{\mu_\alpha} (1/2-\mu_\alpha 1/2 \mu_i | 1/2 1/2 SM_S) \eta_{\mu_\alpha}^*(\sigma) \eta_{\mu_i}(\sigma') \end{aligned}$$

Convém lembrar que $(\langle \Psi_0 | \hat{\Psi}^+(r) \hat{\Psi}(r') | \Psi_{nLM_L SM_S} \rangle)^* =$

$\langle \Psi_{nLM_L SM_S} | \hat{\Psi}^+(r') \hat{\Psi}(r) | \Psi_0 \rangle$ pois estamos realmente interessados no cálculo deste último elemento.

Podemos ter os casos singlete e triplete, conforme S seja 0 ou 1. Passaremos a analisar, agora, estas duas possibilidades:

Caso 1 - Para a transição singlete $^1s(3p)^6 \rightarrow ^1p(3p)^5 4s$, vem:

$$\langle (3p)^6 {}^1S | \hat{\Psi}^+(r) \hat{\Psi}(r') | (3p)^5 4s {}^1P_{M_L M_S=0} \rangle =$$

$$= R_{3p}^*(r) R_{4s}(r') e^{i\pi/2} (-1)^{M_L} Y_{1-M_L}^*(\hat{r}) Y_{00}(\hat{r}') \times$$

$$\times \sum_{\mu_\alpha} (-1)^{\mu_\alpha} \begin{pmatrix} 1/2 - \mu_\alpha & 1/2 \mu_i \\ 1/2 & 1/2 & 00 \end{pmatrix} \eta_{\mu_\alpha}^*(\sigma) \eta_{\mu_i}(\sigma')$$

Lembrando que $(-1)^{M_L} Y_{1-M_L}^* = Y_{1M_L}$ e que $\mu_\alpha = \mu_i$, vem:

$$\langle (3p)^6 {}^1S | \hat{\Psi}^+(r) \hat{\Psi}(r') | (3p)^5 4s {}^1P_{M_L M_S=0} \rangle =$$

$$= R_{3p}^*(r) R_{4s}(r') e^{i\pi/2} Y_{1M_L}(r) Y_{00}(\hat{r}') \{ (-1)^{1/2} \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 & 00 \end{pmatrix} \alpha^*(\sigma) \alpha(\sigma') +$$

$$+ (-1)^{-1/2} \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 & 00 \end{pmatrix} \beta^*(\sigma) \beta(\sigma') \} =$$

$$= R_{3p}^*(r) R_{4s}(r') Y_{1M_L}(\hat{r}) Y_{00}(\hat{r}') \{ (-1) \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 & 00 \end{pmatrix} \alpha^*(\sigma) \alpha(\sigma') +$$

$$+ (+1) \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 & 00 \end{pmatrix} \beta^*(\sigma) \beta(\sigma') \}$$

Lembrando que: $\begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 & 00 \end{pmatrix} = -\frac{1}{\sqrt{2}}$

e que $\begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 & 00 \end{pmatrix} = +\frac{1}{\sqrt{2}}$

vem:

$$\langle (3p)^6 1S | \hat{\Psi}^+(r) \hat{\Psi}(r') | (3p)^5 4s^1 P M_L M_S = 0 \rangle =$$

$$= R_{3p}^*(r) R_{4s}(r') Y_{1M_L}(\hat{r}) Y_{00}(r') \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha^*(\sigma) \alpha(\sigma') + \beta^*(\sigma) \beta(\sigma') \}$$

Assim, podemos concluir:

$$\langle (3p)^5 4s^1 P M_L M_S = 0 | \hat{\Psi}^+(r') \hat{\Psi}(r) | (3p)^6 1S \rangle =$$

$$= R_{3p}(r) R_{4s}^*(r') Y_{1M_L}^*(\hat{r}) Y_{00}^*(r') \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha^*(\sigma) \alpha(\sigma') + \beta^*(\sigma) \beta(\sigma') \}$$

(I.A1.7)

A fórmula (I.A1.7) dá a densidade de transição para o caso singlete.

Caso 2: No caso triplete, temos $S=1$, com as possibilidades

$M_S=0, \pm 1$, que examinaremos separadamente:

a) Quando $M_S=0$, temos $(3p)^6 1S \rightarrow (3p)^5 4s^3 P M_L M_S=0$. Assim:

$$\langle (3p)^6 1S | \hat{\Psi}(r) \hat{\Psi}(r') | (3p)^5 4s^3 P M_L M_S=0 \rangle =$$

$$= R_{3p}^*(r) R_{4s}(r') e^{i\pi/2} Y_{1M_L}(\hat{r}) Y_{00}(\hat{r}') \{ (-1)^{1/2} \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \middle| \frac{1}{2} \frac{1}{2} 10 \right) \times^*$$

$$\times \eta_{1/2}^*(\sigma) \eta_{1/2}(\sigma') +$$

$$(-1)^{-1/2} \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \middle| \frac{1}{2} \frac{1}{2} 10 \right) \eta_{-1/2}^*(\sigma) \eta_{-1/2}(\sigma') \}$$

$$= R_{3p}^*(r) R_{4s}(r') Y_{1M_L}(\hat{r}) Y_{00}(\hat{r}') \{ (-1) \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha^*(\sigma) \alpha(\sigma') + \frac{1}{\sqrt{2}} \beta^*(\sigma) \beta(\sigma') \}$$

pois $\mu_i = \mu_\alpha = \frac{1}{2}$

Assim, vem:

$$\begin{aligned} <(3p)^{61}S|\hat{\psi}^+(r)\hat{\psi}(r')|(3p)^54s^3PM_L M_S=0>= \\ &=-R_{3p}^*(r)R_{4s}(r')Y_{1M_L}(\hat{r})Y_{00}(\hat{r})\frac{1}{\sqrt{2}}\{\alpha^*(\sigma)\alpha(\sigma')-\beta^*(\sigma)\beta(\sigma')\} \end{aligned}$$

ou seja:

$$\begin{aligned} <(3p)^54s^3PM_L M_S=0|\hat{\psi}^+(r)\hat{\psi}(r')|(3p)^{61}S>=-R_{3p}(r)R_{4s}(r')Y_{1M_L}^*(\hat{r})Y_{00}^*(\hat{r})\frac{1}{\sqrt{2}}\times \\ &\times\{\alpha(\sigma)\alpha^*(\sigma')-\beta(\sigma)\beta^*(\sigma')\} \end{aligned}$$

b) Quando $M_S=-1$, $(3p)^{61}S \rightarrow (3p)^5(4s)^3PM_L M_S=-1$ e podemos escrever:

$$\begin{aligned} <(3p)^{61}S|\hat{\psi}^+(r)\hat{\psi}(r')|(3p)^54s^3PM_L M_S=-1>= \\ &=R_{3p}^*(r)R_{4s}(r')e^{i\pi/2}Y_{1M_L}(\hat{r})Y_{00}(\hat{r}')\sum_{\mu_\alpha}(-1)^{\mu_\alpha}\left(\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\middle|\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}-1\right)\eta_{\mu_\alpha}^*(\sigma)\eta_{\mu_i}(\sigma') \\ &=R_{3p}^*(r)R_{4s}(r')Y_{1M_L}(\hat{r})Y_{00}(\hat{r}')(-1)\alpha^*(\sigma)\beta(\sigma') \end{aligned}$$

pois $\mu_\alpha=\frac{1}{2}$ e $\mu_i=-\frac{1}{2}$ é a única possibilidade neste caso. O coeficiente de Clebsch-Gordan $\left(\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\middle|\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}-1\right)=1$

Assim, vem:

$$\langle (3p)^5 (4s)^3 {}^3P_{M_L} M_S = -1 | \hat{\psi}^+(r') \hat{\psi}(r) | (3p)^6 {}^1S \rangle =$$

$$= -R_{3p}(r) R_{4s}^*(r') Y_{1M_L}^*(\hat{r}) Y_{00}^*(\hat{r}') \alpha(\sigma) \beta^*(\sigma')$$

c) Finalmente, se $M_S = +1$, no caso $(3p)^6 {}^1S \rightarrow (3p)^5 (4s)^3 {}^3P_{M_L} M_S = +1$, temos um caso inteiramente análogo ao anterior, agora com $\mu_\alpha = -\frac{1}{2}$ e $\mu_i = \frac{1}{2}$, levando a:

$$\langle (3p)^6 {}^1S | \hat{\psi}^+(r) \hat{\psi}(r') | (3p)^5 (4s)^3 {}^3P_{M_L} M_S = +1 \rangle =$$

$$= R_{3p}^*(r) R_{4s}(r') Y_{1M_L}(\hat{r}) Y_{00}(\hat{r}') \beta^*(\sigma) \alpha(\sigma')$$

ou seja:

$$\langle (3p)^5 (4s)^3 {}^3P_{M_L} M_S = +1 | \hat{\psi}^+(r') \hat{\psi}(r) | (3p)^6 {}^1S \rangle =$$

$$= R_{3p}(r) R_{4s}^*(r') Y_{1M_L}^*(\hat{r}) Y_{00}^*(\hat{r}') \beta(\sigma) \alpha^*(\sigma')$$

Apêndice I.A2 - Detalhes do cálculo de mudança de representação
 $LM_L SM_S$ para a representação $LSJM_J$, na função de on
da do alvo. Detalhes do cálculo da matriz densida-
de de transição na nova representação

Usaremos a expansão dos estados $|JM_J(L,S)\rangle$, com números quânticos $J M_J$, em função dos estados $|LM_L SM_S\rangle$, com números quânticos $LM_L SM_S$:

$$|JM_J(L,S)\rangle = \sum_{M_L, M_S} (LSM_L M_J | JM_J) |LM_L SM_S\rangle \quad (I.A2.1)$$

Lembramos que as funções $|LM_L SM_S\rangle$ representam o alvo no acoplamento LS. $|JM_J(L,S)\rangle$ são as auto funções do alvo, para valores bem definidos de \hat{J}^2 e \hat{J}_z e $(LSM_L M_S | JM_J)$ são os coeficientes de Clebsh - Gordan apropriados.

Temos as seguintes possibilidades:

a) Estado singlete. Neste caso, temos $S=0$ e $L=1$. Neste caso só é possível $J=1$ que implica em $M_J=1, 0, -1$.

Analisaremos, separadamente, o caso para cada M_J . Assim:

a1 - Quando $M_J=1$, vem:

$$|11(1,0)\rangle = (1010|11) |1100\rangle$$

pois, $M_L + M_S = 1$, o que acarreta $M_L=1$ e $M_S=0$. Podemos, então, escrever:

$$|11(1,0)\rangle = |1100\rangle \quad (I.A2.2)$$

a2 - Se $M_J=0$, vem:

$$|10(1,0)\rangle = (1000|10)|1000\rangle$$

pois, neste caso, $M_L + M_S = 0$, acarretando $M_L = 0 = M_S$. Assim:

$$|10(1,0)\rangle = |1000\rangle \quad (1.A2.3)$$

a3 - O último caso singlete, acontece quando $M_J = -1$. Agora, vem:

$$|1-1(1,0)\rangle = (10-10|1-1)|1-100\rangle$$

donde:

$$|1-1(1,0)\rangle = |1-100\rangle \quad (1.A2.4)$$

b) Estado triplete - Neste caso, temos $L=1$ e $S=1$, donde são possíveis os $J=0,1,2$.

Vamos estudar a possibilidade para cada J separadamente.

b1 - Inicialmente, analisemos o caso em que $J=0$. Evidentemente,

$M_J=0$. Como $M_L + M_S = 0$, vem $M_L = -M_S$, onde podemos ter $M_L = 1, 0, -1$.

Assim, vem:

$$|00(1,1)\rangle = (111-1|00)|111-1\rangle + (11-11|00)|1-111\rangle + (1100|00)|1010\rangle$$

donde:

$$|00(1,1)\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} |111-1\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}} |10>10> \quad (1.A2.5)$$

b2 - Agora, vamos examinar os casos com $J=1$ e $M_J=1, 0, -1$

i) Seja $J=1$ e $M_J=1$. Como $M_L + M_S = 1$, podemos ter $M_L = 1$ e $M_S = 0$ ou

$M_L = 0$ e $M_S = 1$. Assim:

$$|11(1,1)\rangle = (1110|11)|1110\rangle + (1101|11)|1011\rangle$$

$$|11(1,1)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|1110\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|1011\rangle \quad (I.A2.6)$$

ii) Seja $J=1$ e $M_J=0$. Agora, podemos ter $M_L=1$ e $M_S=-1$, $M_L=0=M_S$ ou $M_L=-1$ e $M_S=1$. Desta forma:

$$|10(1,1)\rangle = (111-1|10)|111-1\rangle + (1\ 100|10)|1010\rangle + (11-11|10)|1-111\rangle$$

donde:

$$|10(1,1)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|111-1\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|1-111\rangle \quad (I.A2.7)$$

iii) Finalmente, se $J=1$ e $M_J=-1$, as possibilidades são $M_L=-1$ e $M_S=0$ ou $M_L=0$ e $M_S=-1$, acarretando:

$$|1-1(1,1)\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}|1-110\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|101-1\rangle \quad (I.A2.8)$$

b3 - O último caso triplete a ser analisado é aquele com $J=2$ e $M_J=2,1,0,-1,-2$.

i) Se $J=2$ e $M_J=2$, temos $M_L+M_S=2$, donde $M_L=1$ e $M_S=1$. Assim:

$$|22(1,1)\rangle = (1111|22)|1111\rangle$$

ou seja,

$$|22(1,1)\rangle = |1111\rangle \quad (I.A2.9)$$

ii) Quando $J=2$ e $M_J=2$, podemos ter $M_L=1$ e $M_S=0$ ou $M_L=0$ e $M_S=1$. Usando esses valores possíveis de M_L e M_S , vem:

$$|21(1,1)\rangle = (1110|21)|1110\rangle + (1101|21)|1011\rangle$$

ou:

$$|21(1,1)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|1110\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|1011\rangle \quad (\text{I.A2.10})$$

iii) Para $J=2$ e $M_J=0$, é possível $M_L=1$ e $M_S=-1$ ou $M_L=-1$ e $M_S=1$ ou , ainda, $M_L=0$ e $M_S=0$. Neste caso:

$$|20(1,1)\rangle = (111-1|20)|111-1\rangle + (11-11|20)|1-11-1\rangle + (1100|20)|1010\rangle$$

Isto leva a:

$$|20(1,1)\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}|111-1\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}}|1-111\rangle + \sqrt{2/3}|1010\rangle \quad (\text{I.A2.11})$$

iv) Para $J=2$ e $M_J=-1$, vem $M_L=-1$ e $M_S=0$ ou $M_L=0$ e $M_S=-1$. Assim:

$$|2-1(1,1)\rangle = (11-10|2-1)|1-110\rangle + (110-1|2-1)|101-1\rangle$$

que pode ser escrito:

$$|2-1(1,1)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|1-110\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|101-1\rangle \quad (\text{I.A2.12})$$

v) Finalmente, podemos ter $J=2$ e $M_J=-2$. Agora só é possível $M_L=-1$ e $M_S=-1$, donde:

$$|2-2(1,1)\rangle = (11-1-1|2-2)|1-11-1\rangle$$

ou seja

$$|2-2(1,1)\rangle = |1-11-1\rangle \quad (\text{I.A2.13})$$

Com esses dados em mãos e mais o fato, discutido na seção I.2.1, onde vemos que as funções de spin são fatoradas na expressão $\chi_{LM_L SM_S}(\vec{r}\sigma, \vec{r}'\sigma')$, podemos escrever, visto que o estado fundamental é um singlete S:

$$\begin{aligned} \chi_{JM_J}(\vec{r}\sigma, \vec{r}'\sigma') &= \sum_{M_L M_S} (L S M_L M_S | J M_J) \chi_{LM_L SM_S}(\vec{r}\sigma, \vec{r}'\sigma') = \\ &= \sum_{M_L M_S} (L S M_L M_J \quad J M_J) \chi_{LM_L SM_S}(\vec{r}\vec{r}') \xi_{SM_S}(\sigma\sigma') \end{aligned} \quad (I.A2.14)$$

onde os diferentes $\xi_{SM_S}(\sigma\sigma')$ são dados pelas expressões (I.2.11 a I.2.14). Com uma substituição direta, chegamos a:

a) Caso singlete, para $M_L=0, \pm 1$, com $M_L=M_J$

$$\chi_{JM_J S=0}(\vec{r}'\sigma' \vec{r}\sigma) = \chi_{LM_L S=0}(\vec{r}'\vec{r}) \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(\sigma) \alpha^*(\sigma') + \beta(\sigma) \beta^*(\sigma') \} \quad (I.A2.15)$$

b) Caso triplete, com $J=0$

$$\begin{aligned} \chi_{J=0 M_J=0 S=0}(\vec{r}'\sigma' \vec{r}\sigma) &= -\frac{1}{\sqrt{3}} \chi_{LM_L=1 S=1}(\vec{r}'\vec{r}) \{ \alpha(\sigma) \beta^*(\sigma') \} + \\ &+ \frac{1}{\sqrt{3}} \chi_{LM_L=-1 S=1}(\vec{r}'\vec{r}) \{ \beta(\sigma) \alpha^*(\sigma') \} + \\ &+ \frac{1}{\sqrt{3}} \chi_{LM_L=0 S=1}(\vec{r}'\vec{r}) \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(\sigma) \alpha^*(\sigma') - \beta(\sigma) \beta^*(\sigma') \} \end{aligned} \quad (I.A2.16)$$

c) Caso triplete, com $J=1$

$$\begin{aligned} \text{i) } \chi_{J=1 M_J=1 S=1}(\vec{r}'\sigma' \vec{r}\sigma) &= -\frac{1}{\sqrt{2}} \chi_{LM_L=1 S=1}(\vec{r}'\vec{r}) \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(\sigma) \alpha^*(\sigma') - \beta(\sigma) \beta^*(\sigma') \} - \\ &- \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_{LM_L=0 S=1}(\vec{r}'\vec{r}) \{ \beta(\sigma) \alpha^*(\sigma') \} \end{aligned} \quad (I.A2.17)$$

$$\begin{aligned} \text{ii)} \quad \chi_{J=1, M_J=0, S=1}(\vec{r}', \sigma', \vec{r}, \sigma) &= \frac{-1}{\sqrt{2}} \chi_{LM_L=1, S=1}(\vec{r}', \vec{r}) \{ \alpha(\sigma) \beta^*(\sigma') \} - \\ & \quad - \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_{LM_L=-1, S=1}(\vec{r}', \vec{r}) \{ \beta(\sigma) \alpha^*(\sigma') \} \end{aligned} \quad (\text{I.A2.18})$$

d) Caso triplete, com J=2

$$\text{i)} \quad \chi_{J=2, M_J=2, S=1}(\vec{r}', \sigma', \vec{r}, \sigma) = \chi_{LM_L=1, S=1}(\vec{r}', \vec{r}) \beta(\sigma) \alpha^*(\sigma') \quad (\text{I.A2.19})$$

$$\begin{aligned} \text{ii)} \quad \chi_{J=2, M_J=1, S=1}(\vec{r}', \sigma', \vec{r}, \sigma) &= -\frac{1}{\sqrt{2}} \chi_{LM_L=1, S=1}(\vec{r}', \vec{r}) \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(\sigma) \alpha^*(\sigma') - \beta(\sigma) \beta^*(\sigma') \} + \\ & \quad + \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_{LM_L=0, S=1}(\vec{r}', \vec{r}) \beta(\sigma) \alpha^*(\sigma') \end{aligned} \quad (\text{I.A2.19})$$

$$\begin{aligned} \text{iii)} \quad \chi_{J=2, M_J=0, S=1}(\vec{r}', \sigma', \vec{r}, \sigma) &= \frac{1}{\sqrt{6}} \chi_{LM_L=1, S=1}(\vec{r}', \vec{r}) \{ \alpha(\sigma) \beta^*(\sigma') \} + \\ & \quad + \frac{1}{\sqrt{6}} \chi_{LM_L=-1, S=1}(\vec{r}', \vec{r}) \{ \beta(\sigma) \alpha^*(\sigma') \} \\ & \quad - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \chi_{LM_L=0, S=1}(\vec{r}', \vec{r}) \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(\sigma) \alpha^*(\sigma') - \beta(\sigma) \beta^*(\sigma') \} \end{aligned} \quad (\text{I.A2.20})$$

$$\begin{aligned} \text{iv)} \quad \chi_{J=2, M_J=-1, S=1}(\vec{r}', \sigma', \vec{r}, \sigma) &= -\frac{1}{\sqrt{2}} \chi_{LM_L=-1, S=1}(\vec{r}', \vec{r}) \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(\sigma) \alpha^*(\sigma') - \beta(\sigma) \beta^*(\sigma') \} - \\ & \quad - \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_{LM_L=0, S=1}(\vec{r}', \vec{r}) \alpha(\sigma) \beta^*(\sigma') \end{aligned} \quad (\text{I.A2.21})$$

$$\text{v)} \quad \chi_{J=2, M_J=-2, S=1}(\vec{r}', \sigma', \vec{r}, \sigma) = -\chi_{LM_L=-1, S=1}(\vec{r}', \vec{r}) \alpha(\sigma) \beta^*(\sigma') \quad (\text{I.A2.22})$$

Apêndice I.A3 - Detalhes do cálculo da expressão da matriz T

A expressão para a matriz T foi dada no capítulo I.1. Agora, estamos usando os índices $nLSJM_J$, indicando que as densidades de transição estão expressas na representação $LSJM_J$. Assim:

$$T_{nLSJM_J} = \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_q^{(-)*} HF(\vec{r}_1) \eta_{m_{s2}}^*(\sigma_1) f_p^{(+)} HF(\vec{r}_1) \eta_{m_{s1}}(\sigma_1) V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \times \\ \times \chi_{LSJM_S}(\vec{r}_2 \sigma_2, \vec{r}_2 \sigma_2) \quad (I.A3.1) \\ - \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_q^{(-)*} HF(\vec{r}_2) \eta_{m_{s2}}^*(\sigma_2) f_p^{(+)} HF(\vec{r}_1) V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \times \\ \times \chi_{LSJM_J}(\vec{r}_2 \sigma_2 \vec{r}_1 \sigma_1)$$

A matriz densidade de transição pode ser escrita separando as partes de spin, segundo as expressões do apêndice I.A2. Vamos fazer, inicialmente, o cálculo para o caso singlete. A expressão para a densidade de transição $\chi_{JM_J S=0}(\vec{r}' \sigma' \vec{r} \sigma)$ é dada pela equação I.A2.15. Substituindo esta expressão em (I.A3.1), vem:

$$T_{JM_J S=0} = \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_q^{(-)*} HF(\vec{r}_1) \eta_{m_{s2}}^*(\sigma_1) f_p^{(+)} HF(r_1) \eta_{m_{s1}}(\sigma_1) V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \times \\ \times \chi_{LM_L S=0}(\vec{r}_2 \vec{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(\sigma_2) \alpha^*(\sigma_2) + \beta(\sigma_2) \beta^*(\sigma_2) \} \\ - \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int dr_1 dr_2 f_q^{(-)*} HF(\vec{r}_2) \eta_{m_{s1}}^*(\sigma_1) V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \chi_{LM_L S=0}(r_1, r_2) \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \{ \alpha(\sigma_2) \alpha^*(\sigma_1) + \beta(\sigma_2) \beta^*(\sigma_1) \} \quad (I.A3.2)$$

Lembrando que: $\eta_{m_s}(\sigma) = \alpha(\sigma)$ para $m_s = \frac{1}{2}$
 $\beta(\sigma)$ para $m_s = -\frac{1}{2}$, vem:

$$\begin{aligned} & \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \eta_{m_{s_2}}^*(\sigma_1) \eta_{m_{s_1}}(\sigma_1) \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(\sigma_2) \alpha^*(\sigma_2) + \beta(\sigma_2) \beta^*(\sigma_2) \} = \\ & = \frac{2}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma_1} \eta_{m_{s_2}}^*(\sigma_1) \eta_{m_{s_1}}(\sigma_1) = \frac{2}{\sqrt{2}} \delta_{m_{s_1} m_{s_2}} \end{aligned} \quad (I.A3.3)$$

Por outro lado,

$$\begin{aligned} & \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \eta_{m_{s_2}}^*(\sigma_2) \eta_{m_{s_1}}(\sigma_1) \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(\sigma_2) \alpha^*(\sigma_1) + \beta(\sigma_2) \beta^*(\sigma_1) \} \\ & = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sum_{\sigma_1} \eta_{m_{s_1}}(\sigma_1) \alpha^*(\sigma_1) \sum_{\sigma_2} \eta_{m_{s_2}}^*(\sigma_2) \alpha(\sigma_2) + \sum_{\sigma_1} \eta_{m_{s_1}}(\sigma_1) \beta^*(\sigma_1) \sum_{\sigma_2} \eta_{m_{s_2}}^*(\sigma_2) \beta(\sigma_2) \right] \\ & = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\delta_{m_{s_1} \frac{1}{2}} \delta_{m_{s_2} \frac{1}{2}} + \delta_{m_{s_1} -\frac{1}{2}} \delta_{m_{s_2} -\frac{1}{2}} \right] = \frac{1}{\sqrt{2}} \delta_{m_{s_1} m_{s_2}} \end{aligned} \quad (I.A3.4)$$

donde, no caso singlete:

$$\begin{aligned} T_{J=1 M_J S=0} &= \delta_{m_{s_1} m_{s_2}} \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ 2 \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_p^{(+)} {}^{HF}(\vec{r}_1) f_q^{(-)*} {}^{HF}(\vec{r}_1) V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \times \right. \\ & \quad \times \chi_{LM_L S=0}(\vec{r}_2, \vec{r}_2) \\ & \quad \left. - \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_p^{(+)} {}^{HF}(\vec{r}_1) f_q^{(-)*} {}^{HF}(\vec{r}_1) V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \chi_{LM_L S=0}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \right\} \end{aligned}$$

Usando a notação:

$$T_{LM_L S}^D = T_{M_L}^D = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_p^{(+)} HF(\vec{r}_1) f_q^{(-)*} HF(\vec{r}_1) V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) X_{LM_L S}(\vec{r}_2, \vec{r}_2) \quad (I.A3.5)$$

e

$$T_{LM_L S}^E = T_{M_L}^E = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_p^{(+)} HF(\vec{r}_1) f_q^{(-)*} HF(\vec{r}_1) V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) X_{LM_L S}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (I.A3.6)$$

vem:

$$T_{J=1 M_J S=0} = \delta_{m_{s1} m_{s2}} \frac{1}{\sqrt{2}} [2 T_{M_L=0}^D - T_{M_L=0}^E] \quad \text{onde } M_L = M_J \quad (I.A3.7)$$

Vejamos agora o caso triplete. Agora, devemos fazer separadamente o cálculo para cada J e cada M_J .

Vamos, primeiramente fazer o caso com $J=0$ $M_J=0$ $L=1$ e $S=1$. Agora temos $X_{SJ M_J}(\vec{r}' \sigma' \vec{r} \sigma)$ dada pela expressão I.A2.16. Desta forma, vem:

$$\begin{aligned} T_{J=1 M_J=0 S=1} = & -\frac{1}{\sqrt{3}} \{ \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_p^{(+)} HF(\vec{r}_1) \eta_{m_{s1}}(\sigma_1) f_q^{(-)*} HF(\vec{r}_1) \times \\ & \times \eta_{m_{s2}}^*(\sigma_1) V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) X_{LM_L=1 S=1}(\vec{r}_2 \vec{r}_2) \alpha(\sigma_2) \beta^*(\sigma_2) \\ & - \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_p^{(+)} HF(\vec{r}_1) \eta_{m_{s1}}(\sigma_1) f_q^{(-)*} HF(r_2) \eta_{m_{s2}}^*(\sigma_2) \times \\ & \times V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) X_{LM_L=1 S=1}(\vec{r}_1 \vec{r}_2) \alpha(\sigma_2) \beta^*(\sigma_1) \} + \end{aligned}$$

Observação: $T_{LM_L S}^D$ e $T_{LM_L S}^E$ indicam a parte da matriz $T_{LM_L S M_S}^D$ e $T_{LM_L S M_S}^E$ independente da parte explícita dos spins, que foi fatorada

$$\begin{aligned}
 & + \frac{1}{\sqrt{3}} \left\{ \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_p^{(+)} \text{HF}(\vec{r}_1) \eta_{m_{s_1}}(\sigma_1) f_q^{(-)*} \text{HF}(\vec{r}_1) \eta_{m_{s_2}}^*(\sigma_1) \times \right. \\
 & \times V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \chi_{LM_L = -1 S=1}(\vec{r}_2) \beta(\sigma_2) \alpha^*(\sigma_2) \\
 & - \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_p^{(+)} \text{HF}(\vec{r}_1) \eta_{m_{s_1}}(\sigma_1) f_q^{(-)*} \text{HF}(\vec{r}_2) \eta_{m_{s_2}}^*(\sigma_2) \times \\
 & \times V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \chi_{LM_L = -1 S=1}(\vec{r}_1) \beta(\sigma_2) \alpha^*(\sigma_1) \} \\
 & + \frac{1}{\sqrt{3}} \left\{ \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_p^{(+)} \text{HF}(\vec{r}_1) \eta_{m_{s_1}}(\sigma_1) f_q^{(-)*} \text{HF}(\vec{r}_1) \eta_{m_{s_2}}^*(\sigma_1) \times \right. \\
 & \times V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \chi_{LM_L = 0 S=1}(\vec{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(\sigma_2) \alpha^*(\sigma_2) - \beta(\sigma_2) \beta^*(\sigma_2)] \\
 & - \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_p^{(+)} \text{HF}(\vec{r}_1) \eta_{m_{s_1}}(\sigma_1) f_q^{(-)*} \text{HF}(\vec{r}_2) \eta_{m_{s_2}}^*(\sigma_2) \times \\
 & \times V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \chi_{LM_L = 0 S=1}(\vec{r}_1) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(\sigma_2) \alpha^*(\sigma_1) - \beta(\sigma_2) \beta^*(\sigma_1)] \}
 \end{aligned}$$

Usando agora os resultados das somas:

$$\sum_{\sigma_1 \sigma_2} \eta_{m_{s_1}}(\sigma_1) \eta_{m_{s_2}}^*(\sigma_1) \alpha(\sigma_2) \beta^*(\sigma_2) = 0 \quad (\text{I.A3.8})$$

$$\sum_{\sigma_1 \sigma_2} \eta_{m_{s_1}}(\sigma_1) \eta_{m_{s_2}}^*(\sigma_2) \alpha(\sigma_2) \beta^*(\sigma_1) = \delta_{m_{s_1} - \frac{1}{2}} \delta_{m_{s_2} + \frac{1}{2}} \quad (\text{I.A3.9})$$

$$\sum_{\sigma_1 \sigma_2} \eta_{m_{s_1}}(\sigma_1) \eta_{m_{s_2}}^*(\sigma_1) \beta(\sigma_2) \alpha^*(\sigma_2) = 0 \quad (\text{I.A3.10})$$

$$\sum_{\sigma_1 \sigma_2} \eta_{m_{s_1}}(\sigma_1) \eta_{m_{s_2}}^*(\sigma_2) \beta(\sigma_2) \alpha^*(\sigma_1) = \delta_{m_{s_1} + \frac{1}{2}} \delta_{m_{s_2} - \frac{1}{2}} \quad (I.A3.11)$$

$$\sum_{\sigma_1 \sigma_2} \eta_{m_{s_1}}(\sigma_1) \eta_{m_{s_2}}^*(\sigma_2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(\sigma_2) \alpha^*(\sigma_2) - \beta(\sigma_2) \beta^*(\sigma_2)] = 0 \quad (I.A3.12)$$

$$\begin{aligned} \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \eta_{m_{s_1}}(\sigma_1) \eta_{m_{s_2}}^*(\sigma_2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(\sigma_2) \alpha^*(\sigma_1) - \beta(\sigma_2) \beta^*(\sigma_1)] = \\ = \frac{1}{\sqrt{2}} [\delta_{m_{s_1} + \frac{1}{2}} \delta_{m_{s_2} + \frac{1}{2}} - \delta_{m_{s_1} - \frac{1}{2}} \delta_{m_{s_2} - \frac{1}{2}}] \end{aligned} \quad (I.A3.13)$$

vem:

$$\begin{aligned} T_{J=0 M_J=0 S=1} = \frac{1}{\sqrt{3}} T_{LM_L=1 S=1}^E \delta_{m_{s_1} - \frac{1}{2}} \delta_{m_{s_2} + \frac{1}{2}} - \frac{1}{\sqrt{3}} T_{LM_L=-1 S=1}^E \delta_{m_{s_1} + \frac{1}{2}} \delta_{m_{s_2} - \frac{1}{2}} \\ - \frac{1}{\sqrt{3}} T_{LM_L=0 S=1}^E \frac{1}{\sqrt{2}} [\delta_{m_{s_1} + \frac{1}{2}} \delta_{m_{s_2} + \frac{1}{2}} - \delta_{m_{s_1} - \frac{1}{2}} \delta_{m_{s_2} - \frac{1}{2}}] \end{aligned}$$

donde:

$$\begin{aligned} T_{J=0 M_J=0 S=1} = \frac{1}{\sqrt{3}} \{ T_{LM_L=1 S=1}^E \delta_{m_{s_1} - \frac{1}{2}} \delta_{m_{s_2} + \frac{1}{2}} - T_{LM_L=-1 S=1}^E \delta_{m_{s_1} + \frac{1}{2}} \delta_{m_{s_2} - \frac{1}{2}} \\ - T_{LM_L=0 S=1}^E \frac{1}{\sqrt{2}} [\delta_{m_{s_1} + \frac{1}{2}} \delta_{m_{s_2} + \frac{1}{2}} - \delta_{m_{s_1} - \frac{1}{2}} \delta_{m_{s_2} - \frac{1}{2}}] \} \quad (I.A3.14) \end{aligned}$$

Agora, faremos o segundo caso triplete, onde $J=1$. Tere-
mos que considerar as três possibilidades: $M_J=1, 0, -1$. Para isso,
usaremos as expressões, deduzidas no apêndice I.A2 para

$$\chi_{J=1 M_J=1 S=1}(\vec{r}' \sigma' \vec{r} \sigma), \chi_{J=1 M_J=0 S=1}(\vec{r}' \sigma' \vec{r} \sigma) \text{ e } \chi_{J=1 M_J=-1 S=1}(\vec{r}' \sigma' \vec{r} \sigma):$$

1) Seja $S=1$, $J=1$ e $M_J=1$. Nesse caso, vem:

$$\begin{aligned}
 T_{J=1M_J=1S=1} = & -\frac{1}{\sqrt{2}} \{ \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_p^{(+)} HF(\vec{r}_1) \eta_{m_{s_1}}(\sigma_1) f_q^{(-)*} HF(\vec{r}_1) \eta_{m_{s_2}}^*(\sigma_1) \times \\
 & \times V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \chi_{LM_L=1S=1}(\vec{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(\sigma_2) \alpha^*(\sigma_2) - \beta(\sigma_2) \beta^*(\sigma_2)] \\
 & - \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_p^{(+)} HF(\vec{r}_1) \eta_{m_{s_1}}(\sigma_1) f_q^{(-)*} HF(\vec{r}_2) \eta_{m_{s_2}}^* \times \\
 & \times V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \chi_{LM_L=1S=1}(\vec{r}_1) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(\sigma_2) \alpha^*(\sigma_1) - \beta(\sigma_2) \beta^*(\sigma_1)] \} \\
 & - \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_p^{(+)} HF(\vec{r}_1) \eta_{m_{s_1}}(\sigma_1) f_q^{(-)*} HF(\vec{r}_1) \eta_{m_{s_2}}^*(\sigma_2) \times \\
 & \times V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \chi_{LM_L=0S=1}(\vec{r}_2) \beta(\sigma_2) \alpha^*(\sigma_2) \\
 & - \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_p^{(+)} HF(\vec{r}_1) \eta_{m_{s_1}}(\sigma_1) f_q^{(-)*} HF(\vec{r}_2) \eta_{m_{s_2}}^*(\sigma_2) \times \\
 & \times V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \chi_{LM_L=0S=1}(\vec{r}_1) \beta(\sigma_2) \alpha^*(\sigma_1) \}
 \end{aligned}$$

Usando os resultados das somas (I.A3.12), (I.A3.13),

(I.A3.10) e (I.A3.11), vem:

$$\begin{aligned}
 T_{J=1M_J=1S=1} = & \frac{1}{\sqrt{2}} \{ T_{LM_L=1S=1}^E \frac{1}{\sqrt{2}} [\delta_{m_{s_1}+\frac{1}{2}} \delta_{m_{s_2}+\frac{1}{2}} - \delta_{m_{s_1}-\frac{1}{2}} \delta_{m_{s_2}-\frac{1}{2}}] + \\
 & + T_{LM_L=0S=1}^E \delta_{m_{s_1}+\frac{1}{2}} \delta_{m_{s_2}-\frac{1}{2}} \} \quad (I.A3.15)
 \end{aligned}$$

2) Seja, agora, $S=1$, $J=1$ e $M_J=0$:

$$\begin{aligned}
 T_{J=1M_J=0S=1} = & -\frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_p^{(+)\text{HF}}(\vec{r}_1) \eta_{m_{s_1}}(\sigma_1) f_q^{(-)*\text{HF}}(\vec{r}_1) \eta_{m_{s_2}}^*(\sigma_1) \times \right. \\
 & \times V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \chi_{LM_L=1S=1}(\vec{r}_2 \vec{r}_2) \alpha(\sigma_2) \beta^*(\sigma_2) \\
 & - \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_p^{(+)\text{HF}}(\vec{r}_1) \eta_{m_{s_1}}(\sigma_1) f_q^{(-)*\text{HF}}(\vec{r}_2) \eta_{m_{s_2}}^*(\sigma_2) \times \\
 & \times V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \chi_{LM_L=1S=1}(\vec{r}_1 \vec{r}_2) \alpha(\sigma_2) \beta^*(\sigma_1) \} \\
 & - \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_p^{(+)\text{HF}}(\vec{r}_1) \eta_{m_{s_1}}(\sigma_1) f_q^{(-)*\text{HF}}(\vec{r}_1) \eta_{m_{s_2}}^*(\sigma_1) \times \right. \\
 & \times V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \chi_{LM_L=-1S=1}(\vec{r}_2 \vec{r}_2) \beta(\sigma_2) \alpha^*(\sigma_2) \\
 & - \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_p^{(+)\text{HF}}(\vec{r}_1) \eta_{m_{s_1}}(\sigma_1) f_q^{(-)*\text{HF}}(\vec{r}_2) \eta_{m_{s_2}}^*(\sigma_2) \times \\
 & \left. \left. - V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \chi_{LM_L=-1S=1}(\vec{r}_2 \vec{r}_2) \beta(\sigma_2) \alpha^*(\sigma_1) \right\}
 \end{aligned}$$

Usando agora as expressões I.A3.8, I.A3.9, I.A3.10 e I.A3.11, vem:

$$T_{J=1M_J=0S=1} = +\frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ T_{LM_L=1S=1}^E \delta_{m_{s_1}-\frac{1}{2}} \delta_{m_{s_2}+\frac{1}{2}} + T_{LM_L=-1S=1}^E \delta_{m_{s_1}+\frac{1}{2}} \delta_{m_{s_2}-\frac{1}{2}} \right\}$$

(I.A3.16)

3) Finalmente, seja $S=1$, $J=1$ e $M_J=-1$. Agora, temos:

$$\begin{aligned}
 T_{J=1M_J=-1S=1} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_p^{(+)*} HF(\vec{r}_1) \eta_{m_{s_1}}(\sigma_1) f_q^{(-)} {}^*HF(\vec{r}_1) \eta_{m_{s_2}}^*(\sigma_1) \times \right. \\
 &\quad \times V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \chi_{LM_L=1S=1}(\vec{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(\sigma_2) \alpha^*(\sigma_2) - \beta(\sigma_2) \beta^*(\sigma_2)] \\
 &\quad - \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_p^{(+)*} HF(\vec{r}_1) \eta_{m_{s_1}}(\sigma_1) f_q^{(-)} {}^*HF(\vec{r}_2) \eta_{m_{s_2}}^*(\sigma_2) \times \\
 &\quad \times V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \chi_{LM_L=1S=1}(\vec{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(\sigma_2) \alpha^*(\sigma_1) - \beta(\sigma_2) \beta^*(\sigma_1)] \Big\} \\
 &\quad - \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_p^{(+)*} HF(\vec{r}_1) \eta_{m_{s_1}}(\sigma_1) f_q^{(-)} {}^*HF(\vec{r}_1) \eta_{m_{s_2}}^*(\sigma_1) \times \right. \\
 &\quad \times V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \chi_{LM_L=0S=1}(\vec{r}_2) \alpha(\sigma_2) \beta^*(\sigma_2) \\
 &\quad - \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_p^{(+)*} HF(\vec{r}_1) \eta_{m_{s_1}}(\sigma_1) f_q^{(-)} {}^*HF(\vec{r}_2) \eta_{m_{s_2}}^*(\sigma_2) V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \times \\
 &\quad \times \chi_{LM_L=0S=0}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \alpha(\sigma_2) \beta^*(\sigma_1) \Big\}
 \end{aligned}$$

Utilizando, em seguida, as somas de spin I.A3.12, I.A3.13, I.A3.8 e I.A3.9, vem facilmente:

$$\begin{aligned}
 T_{J=1M_J=-1S=1} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ -T_{LM_L=1S=1}^E \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\delta_{m_{s_1}} + \frac{1}{2} \delta_{m_{s_2} + \frac{1}{2}} - \delta_{m_{s_1}} - \frac{1}{2} \delta_{m_{s_2} - \frac{1}{2}} \right] + \right. \\
 &\quad \left. + T_{LM_L=0S=1}^E \delta_{m_{s_1}} - \frac{1}{2} \delta_{m_{s_2} + \frac{1}{2}} \right\} \quad (I.A3.17)
 \end{aligned}$$

O terceiro caso triplete apresenta $J=2$. Agora, podemos ter $M_J=2, 1, 0, -1, -2$. Novamente, devemos calcular a matriz T para cada M_J possível.

1) Começemos com $J=2$, $M_J=2$. Nesse caso, vem:

$$\begin{aligned}
 T_{J=2M_J=2S=1} = & \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_p^{(+)*} HF(\vec{r}_1) \eta_{m_{s1}}(\sigma_1) f_q^{(-)} {}^* HF(\vec{r}_1) \eta_{m_{s2}}^*(\sigma_1) \times \\
 & \times V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \chi_{LM_L=1S=1}(\vec{r}_2, \vec{r}_2) \beta(\sigma_2) \alpha^*(\sigma_2) \\
 & - \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_p^{(+)*} HF(\vec{r}_1) \eta_{m_{s1}}(\sigma_1) f_q^{(-)} {}^* HF(\vec{r}_2) \eta_{m_{s2}}^*(\sigma_2) \times \\
 & \times V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \chi_{LM_L=1S=1}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \beta(\sigma_2) \alpha^*(\sigma_1)
 \end{aligned}$$

Usando as somas sobre as variáveis de spin I.A3.10 e

I.A3.11, vem:

$$T_{J=2M_J=2S=1} = -T_{LM_L=1S=1}^E \delta_{m_{s1}} + \frac{1}{2} \delta_{m_{s2}} - \frac{1}{2} \quad (I.A3.18)$$

2) Em seguida, vem $J=2$ e $M_J=1$:

$$\begin{aligned}
 T_{J=2M_J=1S=1} = & -\frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_p^{(+)*} HF(\vec{r}_1) \eta_{m_{s1}}(\sigma_1) f_q^{(-)} {}^* HF(\vec{r}_1) \eta_{m_{s2}}^*(\sigma_1) \times \right. \\
 & \times V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \chi_{LM_L=1S=1}(\vec{r}_2, \vec{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(\sigma_2) \alpha^*(\sigma_2) - \beta(\sigma_2) \beta^*(\sigma_2)] \\
 & - \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_p^{(+)*} HF(\vec{r}_1) \eta_{m_{s1}}(\sigma_1) f_q^{(-)} {}^* HF(\vec{r}_2) \eta_{m_{s2}}^*(\sigma_2) \times \\
 & \times V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \chi_{LM_L=1S=1}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(\sigma_2) \alpha^*(\sigma_1) - \beta(\sigma_2) \beta^*(\sigma_1)] \Big\} +
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_p^{(+)} HF(\vec{r}_1) \eta_{m_{s_1}}(\sigma_1) f_q^{(-)*} HF(\vec{r}_1) \eta_{m_{s_2}}^*(\sigma_1) \times \\
 & \times V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \chi_{LM_L=0S=1}(\vec{r}_2, \vec{r}_2) \beta(\sigma_2) \alpha^*(\sigma_2) \\
 & - \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_p^{(+)} HF(\vec{r}_1) \eta_{m_{s_1}}(\sigma_1) f_q^{(-)*} HF(\vec{r}_2) \eta_{m_{s_2}}^*(\sigma_2) \times \\
 & \times V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \chi_{LM_L=0S=1}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \beta(\sigma_2) \alpha^*(\sigma_1) \} .
 \end{aligned}$$

Neste caso, as somas sobre as variáveis de spin que aparecem são I.A2.12, I.A3.13, I.A3.10 e I.A3.11, levando a:

$$\begin{aligned}
 T_{J=2M_J=1S=1} & = + \frac{1}{\sqrt{2}} \{ T_{LM_L=1S=1}^E \left[\frac{1}{\sqrt{2}} \delta_{m_{s_1}+\frac{1}{2}m_{s_2}+\frac{1}{2}} - \delta_{m_{s_1}-\frac{1}{2}m_{s_2}-\frac{1}{2}} \right] - \\
 & - T_{LM_L=0S=1}^E \delta_{m_{s_1}+\frac{1}{2}m_{s_2}-\frac{1}{2}} \} \quad (A3.19)
 \end{aligned}$$

3) Se $J=2$ e $M_J=0$, vem:

$$\begin{aligned}
 T_{J=2M_J=0S=1} & = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_p^{(+)} HF(\vec{r}_1) \eta_{m_{s_1}}(\sigma_1) f_q^{(-)*} HF(\vec{r}_1) \eta_{m_{s_2}}^*(\sigma_1) \times \\
 & \times V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \chi_{LM_L=1S=1}(\vec{r}_2, \vec{r}_2) \alpha(\sigma_2) \beta^*(\sigma_2) \\
 & - \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_p^{(+)} HF(\vec{r}_1) \eta_{m_{s_1}}(\sigma_1) f_q^{(-)*} HF(\vec{r}_2) \eta_{m_{s_2}}^*(\sigma_2) \times \\
 & \times V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \chi_{LM_L=1S=1}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \alpha(\sigma_2) \beta^*(\sigma_1) \} +
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{1}{\sqrt{6}} \{ \sigma_1 \sigma_2 \} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_p^{(+)}(\vec{r}_1) \eta_{m_{s_1}}(\sigma_1) f_q^{(-)*}(\vec{r}_1) \eta_{m_{s_2}}^*(\sigma_2) \times \\
 & \times V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \chi_{LM_L = -1S=1}(\vec{r}_1 \vec{r}_2) \beta(\sigma_2) \alpha^*(\sigma_2) \\
 & - \sigma_1 \sigma_2 \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_p^{(+)}(\vec{r}_1) \eta_{m_{s_1}}(\sigma_1) f_q^{(-)*}(\vec{r}_2) \eta_{m_{s_2}}^*(\sigma_2) \times \\
 & \times V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \chi_{LM_L = -1S=1}(\vec{r}_1 \vec{r}_2) \beta(\sigma_2) \alpha^*(\sigma_1) \} \\
 & - \frac{\sqrt{2}}{3} \{ \sigma_1 \sigma_2 \} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_p^{(+)}(\vec{r}_1) \eta_{m_{s_1}}(\sigma_1) f_q^{(-)*}(\vec{r}_2) \eta_{m_{s_2}}^*(\sigma_1) \times \\
 & \times V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \chi_{LM_L = 0S=1}(\vec{r}_1 \vec{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(\sigma_2) \alpha^*(\sigma_2) - \beta(\sigma_2) \beta^*(\sigma_2)] \\
 & - \sigma_1 \sigma_2 \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_p^{(+)}(\vec{r}_1) \eta_{m_{s_1}}(\sigma_1) f_q^{(-)*}(\vec{r}_2) \eta_{m_{s_2}}^*(\sigma_2) \times \\
 & \times V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \chi_{LM_L = 0S=1}(\vec{r}_1 \vec{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(\sigma_2) \alpha^*(\sigma_1) - \beta(\sigma_2) \beta^*(\sigma_1)] \}
 \end{aligned}$$

Tendo em mãos essa expressão, mais as fórmulas para soma de spin I.A3.8, I.A3.9, I.A3.10, I.A3.11, I.A3.12 e I.A3.13, chegamos facilmente a:

$$\begin{aligned}
 T_{J=2M_J=0S=1} &= -\frac{1}{\sqrt{6}} T_{LM_L=1S=1}^E \delta_{m_{s_1}-\frac{1}{2}} \delta_{m_{s_2}+\frac{1}{2}} - \frac{1}{\sqrt{6}} T_{LM_L=-1S=1}^E \delta_{m_{s_1}+\frac{1}{2}} \delta_{m_{s_2}-\frac{1}{2}} \\
 &+ \frac{\sqrt{2}}{3} T_{LM_L=0S=1}^E \frac{1}{\sqrt{2}} [\delta_{m_{s_1}+\frac{1}{2}} \delta_{m_{s_2}+\frac{1}{2}} - \delta_{m_{s_1}-\frac{1}{2}} \delta_{m_{s_2}-\frac{1}{2}}]
 \end{aligned}$$

donde vem:

$$\begin{aligned}
 T_{J=2M_J=0S=1} = & -\frac{1}{\sqrt{6}} [T_{LM_L=1S=1}^E \delta_{m_{s1}-\frac{1}{2}} \delta_{m_{s2}+\frac{1}{2}} + T_{LM_L=-1S=1}^E \delta_{m_{s1}+\frac{1}{2}} \delta_{m_{s2}-\frac{1}{2}}] \\
 & + \sqrt{\frac{2}{6}} T_{LM_L=0S=1}^E [\delta_{m_{s1}+\frac{1}{2}} \delta_{m_{s2}+\frac{1}{2}} - \delta_{m_{s1}-\frac{1}{2}} \delta_{m_{s2}-\frac{1}{2}}]
 \end{aligned}
 \quad (I.A3.20)$$

4) Quando $J=2$ e $M_J=-1$, temos:

$$\begin{aligned}
 T_{J=2M_J=-1S=1} = & -\frac{1}{\sqrt{2}} \{ \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_p^{(+)} HF(\vec{r}_1) \eta_{m_{s1}}(\sigma_1) f_q^{(-)*} HF \eta_{m_{s2}}^*(\sigma_1) \times \\
 & \times V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \chi_{LM_L=-1S=1}(\vec{r}_2 \vec{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(\sigma_2) \alpha^*(\sigma_2) - \beta(\sigma_2) \beta^*(\sigma_2)] \\
 & - \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_p^{(+)} HF(\vec{r}_1) \eta_{m_{s1}}(\sigma_1) f_q^{(-)*} HF \eta_{m_{s2}}^*(\sigma_2) \times \\
 & \times V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \chi_{LM_L=-1S=1} \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(\sigma_2) \alpha^*(\sigma_1) - \beta(\sigma_2) \beta^*(\sigma_1)] \} \\
 & - \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_p^{(+)} HF(\vec{r}_1) \eta_{m_{s1}}(\sigma_1) f_q^{(-)*} HF(\vec{r}_1) \eta_{m_{s2}}^*(\sigma_1) \times \\
 & \times V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \chi_{LM_L=0S=1}(\vec{r}_2 \vec{r}_2) \alpha(\sigma_2) \beta^*(\sigma_2) \\
 & - \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_p^{(+)} HF(\vec{r}_1) \eta_{m_{s1}}(\sigma_1) f_q^{(-)*} HF(\vec{r}_2) \eta_{m_{s2}}^*(\sigma_2) \times \\
 & \times V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \alpha(\sigma_2) \beta^*(\sigma_1) \}
 \end{aligned}$$

Com as expressões I.A3.11, I.A3.12, I.A3.8 e I.A3.9, obte

mos:

$$T_{J=2M_J=-1S=1} = +\frac{1}{\sqrt{2}} \{ T_{LM_L=-1S=1}^E \frac{1}{\sqrt{2}} [\delta_{m_{s1}+\frac{1}{2}} \delta_{m_{s2}+\frac{1}{2}} - \delta_{m_{s1}-\frac{1}{2}} \delta_{m_{s2}-\frac{1}{2}}] +$$

$$+ T_{LM_L=0S=1}^E \delta_{m_{s1}-\frac{1}{2}} \delta_{m_{s2}+\frac{1}{2}} \}$$
(A3.21)

5) Nosso últimos caso aparece com $J=2$ e $M_J=-2$:

$$T_{J=2M_J=-2S=1} = - \{ \sigma_1 \sigma_2 \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_p^{(+)*} HF(\vec{r}_1) \eta_{m_{s1}}(\sigma_1) f_q^{(-)} {}^* HF(\vec{r}_1) \eta_{m_{s2}}^*(\sigma_1) \times$$

$$\times V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \chi_{LM_L=-1S=1}(\vec{r}_2) \alpha(\sigma_2) \beta^*(\sigma_2)$$

$$- \sigma_1 \sigma_2 \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_p^{(+)*} HF(\vec{r}_1) \eta_{m_{s1}}(\sigma_1) f_q^{(-)} {}^* HF(\vec{r}_2) \eta_{m_{s2}}^*(\sigma_2) \times$$

$$\times V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \chi_{LM_L=-1S=1}(\vec{r}_1) \alpha(\sigma_2) \beta^*(\sigma_1) \}$$

donde, com auxílio das expressões I.A3.8 e I.A3.9, vem:

$$T_{J=2M_J=-2S=1} = T_{LM_L=-1S=1}^E \delta_{m_{s1}-\frac{1}{2}} \delta_{m_{s2}+\frac{1}{2}}$$
(A3.22)

Apêndice I.A4 - A correção spin-órbita na função de onda

Para os átomos de gases nobres, a aproximação de acoplamento LS pode ser usada somente para o estado fundamental. Mesmo os primeiros estados excitados dos gases nobres são altamente excitados e, assim, a aproximação de acoplamento LS perde validade para eles. Para tais estados, a interação eletrostática dos elétrons do caroço atômico com o elétron mais exterior pode ser pequena comparada com sua interação spin-órbita. Quando a interação eletrostática do caroço atômico com o elétron exterior não for muito pequena em comparação com a interação spin-órbita, é conveniente usar a aproximação de acoplamento jK ⁽⁴²⁾. Nesta aproximação, acoplamos o momento angular $\underline{\ell}_b$ do caroço atômico e o spin \underline{s}_b do caroço para formar o momento angular \underline{j}_b do caroço ($\underline{j}_b = \underline{\ell}_b + \underline{s}_b$). Em seguida, acoplamos \underline{j}_b com o momento angular $\underline{\ell}$ do elétron externo, formando $\underline{K} (K = j_b + \ell)$. Finalmente, acoplamos \underline{K} com o spin do elétron externo, formando o momento angular total do átomo $\underline{J} (J = K + s)$.

Para os estados altamente excitados dos gases nobres, quando a interação spin-órbita é muitas vezes maior que a interação eletrostática, a aproximação de acoplamento jj é a mais conveniente.

No caso que estamos estudando, temos o caroço $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$, onde a interação spin-órbita é importante. A camada quase fechada $(3p)^5$ e o elétron exterior podem ser tratados como um buraco e um elétron exterior. Assim, para o caroço, $\underline{\ell}_b$ e \underline{s}_b são acoplados para dar o \underline{j}_b do caroço. Para o elétron excitado, a interação spin-órbita não é tão importante e \underline{j}_b é acoplado com $\underline{\ell}$

do eletron exterior para dar o número quântico \underline{k} . Entretanto, estamos estudando a transição $(3p)^5 \rightarrow 4s$, de modo que o \underline{l} do eletron exterior é zero e $j_b + l = k = j_b$. Depois, deveríamos acoplar \underline{k} com \underline{s} (do eletron exterior) para obter J . Mas, neste caso, o \underline{s} do eletron exterior é igual ao \underline{j} , ou seja, $l+s$ do eletron exterior. Desta forma, neste caso particular, o acoplamento jk coincide com o acoplamento jj .

Por outro lado, sabemos que o operador Hamiltoniano para um sistema atômico tem três tipos básicos de termos dados por:

$$H = F + G + U$$

onde F é definido por:

$$F = \sum_i f_i = \sum_i \left(-\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) \quad (I.A4.1)$$

e é a energia cinética total dos eletrons mais a energia total de interação entre os eletrons e o núcleo; G é definido por:

$$F = \sum_{i < j} g_{ij} = \sum_{i < j} r_{ij}^{-1} \quad (I.A4.2)$$

e é a interação eletrostática total entre todos os pares de eletrons. Finalmente, U é dado por:

$$U = \sum_i u_i \quad (I.A4.3)$$

e é a interação spin-órbita total.

O operador u pode ser expresso pela aproximação:

$$u = \xi_{n\ell}(r) \vec{\ell} \cdot \vec{s} \quad (I.A4.4)$$

onde $\xi_{n\ell}(r)$ é uma função radial que é determinada pelo modelo sendo usado mas é relacionado com uma carga nuclear efetiva dividida por r^3 e $\vec{\ell} \cdot \vec{s}$ é o produto escalar dos vetores representando os números quânticos momento angular e spin. Se usarmos o esquema que acopla $\underline{\ell}$ e \underline{s} para dar um final \underline{j} , os elementos de matriz de \underline{u} serão diferentes de zero somente na diagonal⁽¹⁷⁾.

Neste caso, os orbitais serão indexados com $\ell s j m$ e os elementos não nulos tem a forma:

$$\langle \Psi | U | \Psi \rangle = \frac{1}{2} \sum_i \xi_{n_i \ell_i} (j_i(j_i+1) - \ell_i(\ell_i+1) - s_i(s_i+1)) \quad (I.A4.5)$$

e o parâmetro spin-órbita é dado por:

$$\xi_{n\ell} = \int r^2 R_{n\ell}^2(r) \xi_{n\ell}(r) dr \quad (I.A4.6)$$

\underline{j} é o resultante do acoplamento de $\underline{\ell}$ e \underline{s} com o coeficiente de acoplamento vetorial $(\ell m_\ell s m_s | j m)$.

Ψ é a função de onda não aproximação de Hartree-Fock.

A soma das quantidades no lado direito da equação A4.5 dará zero para a porção da soma devida às subcamadas fechadas. Isto depende só de \underline{n} e de $\underline{\ell}$. O restante para o caso do argônio, está na forma que é acoplada através de um acoplamento $\underline{j j}$ para dar contribuições do termo $\underline{j j}$ para a energia. Essas contribuições podem ser escritas na forma:

$$\langle j_b j J M | U | j_b j J M \rangle = \langle \Psi | U | \Psi \rangle_{\text{acoplado}} \quad (I.A4.7)$$

onde j_b = momento angular total do caroço

j = momento angular do eletrón exterior

J = momento angular total do átomo encontrado acoplando-se j_b e j .

Para que esses elementos de matriz possam ser usados, eles precisam ser transformados para o mesmo esquema de acoplamento usado no cálculo das funções de onda sem o acoplamento spin-órbita, que é feito no acoplamento LS. Devemos aqui lembrar que a porção da Hamiltoniana dada por $F+G$, tem L, M_L, S e M_S como bons números quânticos e não mistura funções de onda com diferentes vetores de $L-S$ (assim 1P não mistura com 3P).

Estudando esta transformação, devemos lembrar inicialmente que; no acoplamento LS, podemos escrever:

$$|LM_L SM_S\rangle = \sum (\ell_b - m_{\ell b} \ell_{m_{\ell}} |LM_L\rangle) \left(\frac{1}{2} - m_{sb} \frac{1}{2} m_s |SM_S\rangle\right) |\ell_b - m_{\ell b} - m_{sb} \ell_{m_{\ell}} m_s\rangle \quad (I.A4.8)$$

As quantidades $(a_m a_{m_b} |C M_C)$ são os coeficientes de acoplamento vetorial de Clebsh-Gordan. A somatória é sobre $m_{\ell} m_{sb} m_s$. Quando M_L e M_S não são bons números quânticos, é possível acoplar L e S para dar um J final (momento angular total):

$$|LSJM\rangle = \sum (LM_L SM_S |JM) |LM_L SM_S\rangle \quad (I.A4.9)$$

onde a soma agora é sobre M_L e M_S .

Desta forma, podemos escrever:

$$|LSJM\rangle = \sum (LM_L SM_S |JM) (\ell_b - m_{\ell b} \ell_{m_{\ell}} |LM_L\rangle) \left(\frac{1}{2} - m_{sb} \frac{1}{2} m_s |SM_S\rangle\right) |\ell_b - m_{\ell b} - m_{sb} \ell_{m_{\ell}} m_s\rangle$$

$$(I.A4.10)$$

Novamente, a soma é sobre $m_{\ell b} m_{s b} m_{\ell s} m_{s s} M_L M_S$. No nosso caso $\ell=0, m_{\ell}=0$ e $\ell_b=1$.

Por outro lado, no acoplamento jj , (que coincide com o jk , em nosso caso), podemos escrever:

$$|j_1 j_2 JM\rangle = \sum (j_1 m_1 j_2 m_2 | JM) (\ell_1 m_{\ell 1} \frac{1}{2} m_{s1} | j_1 m_1) (\ell_2 m_{\ell 2} \frac{1}{2} m_{s2} | j_2 m_2) \\ | \ell_1 m_{\ell 1} m_{s1} \ell_2 m_{\ell 2} m_{s2} \rangle \quad (I.A4.11)$$

onde $j_1 = j_b$ = momento angular do caroço

$j_2 = s = \frac{1}{2}$ = momento angular do eletron externo

J = momento angular total do átomo

M = projeção do momento angular J

m_1 = projeção de $j_1 = m_b$

$m_2 = m_s$ = projeção de j_2

$\ell_1 = \ell_b$ = momento angular orbital do caroço

$m_{\ell 1} = -m_{\ell b}$ = projeção de ℓ_1 . O sinal menos aparece devido ao fato de termos um buraco e não um eletron

$m_{s1} = -m_{s b}$ = projeção do spin do caroço. Novamente, o sinal menos aparece devido ao fato de termos um buraco

$\ell_2 = 0$ = momento angular do eletron exterior

$m_{\ell 2} = 0$ = projeção de ℓ_2

$m_{s2} = m_s$ = projeção do spin do eletron exterior

Assim temos:

$$|j_b \frac{1}{2} JM\rangle = \sum (j_b m_{b \frac{1}{2}} m_s | JM) (\ell_b - m_{\ell b} \frac{1}{2} -m_{s b} | j_b m_b) \times \\ (00 \frac{1}{2} m_s | \frac{1}{2} m_s) | \ell_b - m_{\ell b} -m_{s b} 00 m_s \rangle \quad (I.A4.12)$$

Desta forma, temos dois esquemas de acoplamento dando o mesmo resultado final J , embora com diferentes estados intermediários. É sabido que, para um dado JM , nós temos em geral um diferente sistema de estados que são representados em diferentes modos de acoplamento⁽⁴³⁾, de modo que existe uma transformação unitária ligando as duas representações.

Sabe-se que⁽⁴³⁾, se acoplamos j_1 e j_2 para dar j_{12} , j_3 e j_4 para dar j_{34} e j_{12} e j_{34} para dar J ou se acoplamos j_1 e j_3 , dando j_{13} ; j_2 e j_4 , dando j_{24} e j_{13} e j_{24} dando J , podemos escrever os coeficientes de reacoplamento:

$$((j_1 j_2) j_{12}, (j_3 j_4) j_{34}, J | (j_1 j_3) j_{13}, (j_2 j_4) j_{24}, J) = \\ = [(2j_{12}+1)(2j_{34}+1)(2j_{13}+1)(2j_{24}+1)]^{1/2} \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j_4 & j_{14} \\ j_{13} & j_{24} & J \end{Bmatrix} \quad (I.A4.13)$$

onde $\begin{Bmatrix} j_1 j_2 j_{12} \\ j_3 j_4 j_{14} \\ j_{13} j_{24} J \end{Bmatrix}$ é o símbolo 9-j

Em nosso caso, a expressão se reduz a, usando o fato de que $\ell=0$ para o eletrão exterior:

$$((\ell_b 0)L, (\frac{1}{2} \frac{1}{2})S, J | (\ell_b \frac{1}{2})j_b, (0 \frac{1}{2})\frac{1}{2}, J) = \\ = [(2L+1)(2S+1)(2j_b+1)2]^{1/2} \begin{Bmatrix} \ell_b & 0 & L \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ j_b & \frac{1}{2} & J \end{Bmatrix} \quad (I.A4.14)$$

Podemos por $\ell_b=1$ (pois temos uma camada p), $L=1$ (pois é a única possibilidade para $\ell_b=1$ e $\ell=0$). Além disso, podemos ter $S=0$ ou $S=1$. Por outro lado, como j_b é formado pela adição de ℓ_b e $\frac{1}{2}$, poderá ser $\frac{3}{2}$ ou $\frac{1}{2}$. Com esses valores de j_b ($\frac{1}{2}$ ou $\frac{3}{2}$) poderemos ter $J=1,0$ ou $J=2,1$, respectivamente. Desta forma, podemos notar que somente as funções com $J=1$ irão se misturar. Assim, estudaremos só o caso $J=1$.

Antes de substituir esses valores em nossa expressão, devemos lembrar que⁽⁴³⁾,

$$\begin{Bmatrix} \ell & 0 & \ell \\ c & f & a \\ d & f & b \end{Bmatrix} = \frac{(-1)^{b+c+\ell+f}}{[(2\ell+1)(2f+1)]^{3/2}} \begin{Bmatrix} a & b & \ell \\ d & c & f \end{Bmatrix} \quad (\text{I.A4.15})$$

onde o termo $\begin{Bmatrix} a & b & \ell \\ d & c & f \end{Bmatrix}$ é o símbolo 3-j de Wigner.

Assim, temos:

$$\begin{aligned} & ((\ell_b 0)L, (\frac{1}{2} \frac{1}{2})S, J | (\ell_b \frac{1}{2})j_b, (0 \frac{1}{2})\frac{1}{2}, J) = \\ & = [(2L+1)(2S+1)(2j_b+1)2]^{1/2} \frac{(-1)^{J+\frac{1}{2}+\ell_b+\frac{1}{2}}}{[(2\ell_b+1)2]^{1/2}} \begin{Bmatrix} S & J & \ell_b \\ j & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{Bmatrix} \quad (\text{I.A4.16}) \end{aligned}$$

Substituindo, agora, os valores para ℓ_b e J , vem:

$$\begin{aligned}
 & ((10)1, (\frac{1}{2} \frac{1}{2}) S, 1 | (1\frac{1}{2})j_b, (0\frac{1}{2})\frac{1}{2}, 1) = \\
 & = |(2S+1)(2j_b+1)|^{1/2} (-1) \begin{vmatrix} S & 1 & 1 \\ j_b & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{vmatrix} \quad (I.A4.17)
 \end{aligned}$$

Vamos estudar agora os quatro casos possíveis no caso de argônio, devido aos dois S possíveis e aos dois j_b possíveis:

$$\begin{aligned}
 \text{a) } S=0, j=\frac{1}{2} \text{ donde: } ((10)1, (\frac{1}{2} \frac{1}{2})0, 1 | (1\frac{1}{2})\frac{1}{2}, (0\frac{1}{2})\frac{1}{2}, 1) &= -\sqrt{2} \begin{vmatrix} 0 & 1 & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{vmatrix} = -\frac{1}{\sqrt{3}} \\
 & (I.A4.18)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{b) } S=0, j=\frac{3}{2} \text{ donde: } ((10)1, (\frac{1}{2} \frac{1}{2})0, 1 | (1\frac{1}{2})\frac{3}{2}, (0\frac{1}{2})\frac{1}{2}, 1) &= \\
 = -2 \begin{vmatrix} 0 & 1 & 1 \\ \frac{3}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{vmatrix} &= +\sqrt{\frac{2}{3}} \quad (I.A4.19)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{c) } S=1, j=\frac{1}{2} \text{ donde: } ((10)1, (\frac{1}{2} \frac{1}{2})1, 1 | (1\frac{1}{2})\frac{1}{2}, (0\frac{1}{2})\frac{1}{2}, 1) &= -\sqrt{6} \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{vmatrix} = +\sqrt{\frac{2}{3}} \\
 & (I.A4.20)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{d) } S=1, j=\frac{3}{2} \text{ donde: } ((10)1, (\frac{1}{2} \frac{1}{2})1, 1 | (1\frac{1}{2})\frac{3}{2}, (0\frac{1}{2})\frac{1}{2}, 1) &= \\
 = -2\sqrt{3} \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \frac{3}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{vmatrix} &= +\frac{1}{\sqrt{3}} \quad (I.A4.21)
 \end{aligned}$$

Desta forma, temos os coeficientes de reacoplamento entre os estados $|j_b \frac{1}{2} JM\rangle$ e os estados $|LSJM\rangle$. Vamos, agora, chamar os estados $|j_b \frac{1}{2} JM\rangle$ de $P(j_b \frac{1}{2})$ (ou seja, teremos $P(\frac{3}{2} \frac{1}{2})$ e $P(\frac{1}{2} \frac{1}{2})$ conforme j_b seja $3/2$ ou $1/2$) e iremos chamar os estados $|LSJM\rangle$ de $2s+1P_J$ (ou seja, 3P , 1P , conforme S seja 1 ou 0). Estamos, agora em condição de escrever a relação entre os estados nos dois esquemas:

$$\begin{pmatrix} P(\frac{3}{2} \frac{1}{2}) \\ P(\frac{1}{2} \frac{1}{2}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{2}{3}} & \sqrt{\frac{1}{3}} \\ -\sqrt{\frac{1}{3}} & \sqrt{\frac{2}{3}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} ^1P_1 \\ ^3P_1 \end{pmatrix} \quad \text{ou}$$

(I.A4.22)

$$\begin{pmatrix} ^1P_1 \\ ^3P_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{2}{3}} & -\sqrt{\frac{1}{3}} \\ \sqrt{\frac{1}{3}} & \sqrt{\frac{2}{3}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P(3/2 \ 1/2) \\ P(1/2 \ 1/2) \end{pmatrix}$$

Com esses valores em mão, podemos voltar à nossa Hamiltoniana e encontrar a contribuição spin-órbita para a energia. No acoplamento jj , temos os dois estados $P(3/2 \ 1/2)$ e $P(1/2 \ 1/2)$. Neste caso, $\langle \Psi | O | \Psi \rangle$ é diagonal e temos: (usando a expressão I.A4.5)

$$\langle P(\frac{3}{2} \frac{1}{2}) | U | P(\frac{3}{2} \frac{1}{2}) \rangle = \frac{\xi_{3p}(r)}{2} \left[\frac{3}{2} \frac{5}{2} - 2 - \frac{1}{2} \frac{3}{2} \right] = \frac{\xi_{3p}(r)}{2}$$

e

$$\langle P(\frac{1}{2} \frac{1}{2}) | U | P(\frac{1}{2} \frac{1}{2}) \rangle = \frac{\xi_{3p}(r)}{2} \left[\frac{1}{2} \frac{3}{2} - 2 - \frac{1}{2} \frac{3}{2} \right] = -\xi_{3p}(r)$$

Por outro lado, das relações entre $P(3/2 \ 1/2)$, $P(1/2 \ 1/2)$ e 1P_1 e 3P_1 , vem:

$$\begin{aligned} \text{a) } \langle {}^1P_1 | U | {}^1P_1 \rangle &= \left[\sqrt{\frac{2}{3}} \langle P(\frac{3}{2} \frac{1}{2}) | - \sqrt{\frac{1}{3}} \langle P(\frac{1}{2} \frac{1}{2}) | \right] U \left[\sqrt{\frac{2}{3}} | P(\frac{3}{2} \frac{1}{2}) \rangle - \sqrt{\frac{1}{3}} | P(\frac{1}{2} \frac{1}{2}) \rangle \right] = \\ &= \frac{2}{3} \frac{\xi_{3p}(r)}{2} + \frac{1}{3} (-\xi_{3p}(r)) = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{b) } \langle {}^1P_1 | U | {}^3P_1 \rangle &= \left[\sqrt{\frac{2}{3}} \langle P(\frac{3}{2} \frac{1}{2}) | - \sqrt{\frac{1}{3}} \langle P(\frac{1}{2} \frac{1}{2}) | \right] U \left[\sqrt{\frac{1}{3}} | P(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}) \rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} | P(\frac{1}{2} \frac{1}{2}) \rangle \right] = \\ &= \frac{\sqrt{2}}{3} \frac{\xi_{3p}(r)}{2} - \frac{\sqrt{2}}{3} (-\xi_{3p}(r)) = \frac{\sqrt{2}}{2} \xi_{3p}(r) \end{aligned}$$

e, finalmente,

$$\begin{aligned} \text{c) } \langle {}^3P_1 | U | {}^3P_1 \rangle &= \left[\sqrt{\frac{1}{3}} \langle P(\frac{3}{2} \frac{1}{2}) | + \sqrt{\frac{2}{3}} \langle P(\frac{1}{2} \frac{1}{2}) | \right] U \left[\sqrt{\frac{1}{3}} | P(\frac{3}{2} \frac{1}{2}) \rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} | P(\frac{1}{2} \frac{1}{2}) \rangle \right] = \\ &= \frac{1}{3} \frac{\xi_{3p}(r)}{2} + \frac{2}{3} (-\xi_{3p}(r)) = -\frac{\xi_{3p}(r)}{2} \end{aligned}$$

Para o argônio, pode-se facilmente mostrar que⁽²⁵⁾ a energia dos termos singlete e triplete pode ser escrita:

$$\text{Termo triplete - Energia de } {}^3P_1 = E_{av} - \frac{1}{6} G^1$$

$$\text{Termo singlete - Energia de } {}^1P_1 = E_{av} + \frac{1}{2} G^1$$

onde: E_{av} = energia média de todos os estados da configuração.

$$G^k(\ell_k, \ell_j) = \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{r^k}{r_{>}^{k+1}} \times R_i(r_1) R_j(r_2) R_i(r_2) R_j(r_1) r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \quad (\text{em u.a})$$

(I.A4.23)

onde $R_{\ell_i}(r)$ são as partes radiais das funções de onda de um eletrão (que em nosso caso, são as funções 3p e 4s).

Desta forma, a nossa matriz de energia pode ser escrita:

$$\begin{pmatrix} E_{av} - \frac{1}{6} G^1 - \frac{1}{2} \xi_{3p} & - \frac{1}{\sqrt{2}} \xi_{3p} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \xi_{3p} & E_{av} + \frac{1}{2} G^1 \end{pmatrix} \quad (\text{I.A4.24})$$

Podemos, em seguida, escrever para as auto funções de nossa Hamiltoniana:

$$\Psi(j_b = \frac{3}{2} \ J=1) = a_1 |^3P_1\rangle + a_2 |^1P_1\rangle \quad (\text{I.A4.25})$$

$$\Psi(j_b = \frac{1}{2} \ J=1) = a_3 |^3P_1\rangle + a_4 |^1P_1\rangle$$

e encontrar os coeficientes que diagonalizam nossa Hamiltoniana. A expressão $\Psi(j_b = \frac{3}{2} \ J=1)$ indica a função de onda correspondendo ao termo de energia mais baixa e $\Psi(j_b = \frac{1}{2} \ J=1)$ indica a função correspondendo ao termo de energia mais alta.

Estes cálculos foram feitos por R.D.Cowan, do Los Alamos Scientific Laboratory. Nestes cálculos foram usados um programa de computador descrito em trabalhos publicados por ele⁽²⁴⁾. Neste programa, foi usado para ξ_{nl} a aproximação.

$$\xi_{nl} = \frac{1}{2} \alpha^2 \int_0^\infty R_i^2(r) \left(\frac{dv}{dr} \right) r dr \quad (\text{I.A4.26})$$

onde $\alpha = \frac{1}{137}$ = constante de estrutura fina.

O resultado final, que nos foi fornecido em correspondência particular é:

$$\Psi(j_b = \frac{3}{2} \ J=1) = -0.893 |^3P_1\rangle - 0.450 |^1P_1\rangle$$

$$\Psi(j_b = \frac{1}{2} \ J=1) = 0.450 |^3P_1\rangle - 0.893 |^1P_1\rangle$$

onde a função $\Psi(j_b = \frac{3}{2} \ J=1)$ correspondendo ao termo de energia mais baixa tem uma parte maior de $P(\frac{3}{2} \ \frac{1}{2})$ e a função $\Psi(j_b = \frac{1}{2} \ J=1)$ tem uma parte maior de $P(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2})$ e corresponde à energia mais alta.

Apêndice I.A5 - O cálculo das seções de choque diferenciais

Vamos analisar, primeiramente, o caso singlete e, depois, o triplete. Para a transição $(3p)^6 \ ^1S_0 \rightarrow [(3p)^5 4s^1] J=1$, temos:

$$T_{J=1, j_b=1/2}^{M_J} = b \ ^1T_{J=1M_J} + a \ ^3T_{J=1M_J} \quad (I.A5.1)$$

Vamos fazer, separadamente, para cada M_J possível. As -
sim, vem:

Caso 1: $M_J=1$

$$\begin{aligned} |T_{J=1, j_b=1/2}^{M_J=1}|^2 &= |b \ ^1T_{J=1M_J=1S=0} + a \ ^3T_{J=1M_J=1S=1}|^2 \\ &= \left\{ \left| \frac{b}{\sqrt{2}} \delta_{m_{s1} m_{s2}} [2T_{L=1M_L=1S=0}^D - T_{L=1M_L=1S=0}^E] + \frac{a}{\sqrt{2}} [T_{LM_L=1S=1}^E \frac{1}{\sqrt{2}} \times \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \times (\delta_{m_{s1}+1/2} \delta_{m_{s2}+1/2} - \delta_{m_{s1}-1/2} \delta_{m_{s2}-1/2}) + T_{LM_L=0S=1}^E \delta_{m_{s1}+1/2} \delta_{m_{s2}-1/2}] \right|^2 \right. \\ &= \frac{b^2}{2} \delta_{m_{s1} m_{s2}}^2 [2T_{L=1M_L=1S=0}^D - T_{L=1M_L=1S=0}^E]^2 + \frac{ab}{\sqrt{2}} \delta_{m_{s1} m_{s2}} 2 \operatorname{Re} x \\ &\quad \times \{ [2T_{LM_L=1S=0}^D - T_{LM_L=1S=0}^E] \\ &\quad \times [T_{LM_L=0S=0}^{E*} \delta_{m_{s1}+1/2} \delta_{m_{s2}-1/2} + \frac{1}{\sqrt{2}} T_{LM_L=1S=1}^{E*} (\delta_{m_{s1}+1/2} \delta_{m_{s2}+1/2} - \delta_{m_{s1}-1/2} \delta_{m_{s2}-1/2})] \} \\ &\quad + \frac{a^2}{4} |T_{LM_L=1S=1}^E|^2 |\delta_{m_{s1}+1/2} \delta_{m_{s2}+1/2} - \delta_{m_{s1}-1/2} \delta_{m_{s2}-1/2}|^2 + \frac{a^2}{2} |T_{LM_L=0S=1}^E|^2 \delta_{m_{s1}+1/2}^2 \delta_{m_{s2}-1/2}^2 \\ &\quad + a^2 \operatorname{Re} \{ T_{LM_L=1S=1}^E T_{LM_L=0S=1}^{E*} \frac{1}{\sqrt{2}} (\delta_{m_{s1}+1/2} \delta_{m_{s2}+1/2} - \delta_{m_{s1}-1/2} \delta_{m_{s2}-1/2}) \times \end{aligned}$$

$$\times \delta_{m_{s1} + \frac{1}{2}} \delta_{m_{s2} - \frac{1}{2}} \}$$

Fazendo agora a média sobre os estados iniciais (de spin) e a soma sobre os finais, vem:

$$\frac{1}{2} \sum_{m_{s1} m_{s2}} |T_{J=1, j_b=1/2}^{M_J=1}|^2 = \frac{b^2}{2} [2T_{LM_L=1S=0}^D - T_{LM_L=1S=0}^E]^2 + \frac{a^2}{4} |T_{LM_L=1S=1}^E|^2 + \frac{a^2}{4} |T_{LM_L=0S=1}^E|^2 \quad (I.A5.2)$$

$$\text{pois: } \frac{1}{2} \sum_{m_{s1} m_{s2}} \delta_{m_{s1} m_{s2}}^2 = 1 \quad (I.A5.3)$$

$$\frac{1}{2} \sum_{m_{s1} m_{s2}} \delta_{m_{s1} m_{s2}} \delta_{m_{s1} + \frac{1}{2}} \delta_{m_{s2} - \frac{1}{2}} = 0 \quad (I.A5.4)$$

$$\frac{1}{2} \sum_{m_{s1} m_{s2}} \delta_{m_{s1} m_{s2}} \left| \delta_{m_{s1} + \frac{1}{2}} \delta_{m_{s2} + \frac{1}{2}} - \delta_{m_{s1} - \frac{1}{2}} \delta_{m_{s2} - \frac{1}{2}} \right| = 0 \quad (I.A5.5)$$

$$\frac{1}{2} \sum_{m_{s1} m_{s2}} \left| \delta_{m_{s1} + \frac{1}{2}} \delta_{m_{s2} + \frac{1}{2}} - \delta_{m_{s1} - \frac{1}{2}} \delta_{m_{s2} - \frac{1}{2}} \right|^2 = 1 \quad (I.A5.6)$$

$$\frac{1}{2} \sum_{m_{s1} m_{s2}} \delta_{m_{s1} + \frac{1}{2}}^2 \delta_{m_{s2} - \frac{1}{2}}^2 = \frac{1}{2} \quad (I.A5.7)$$

Caso 2: $M_J=0$

$$|T_{J=1, j_b=1/2}^{M_J=0}|^2 = \left| \frac{b}{\sqrt{2}} \delta_{m_{s1} m_{s2}} [2T_{LM_L=0S=0}^D - T_{LM_L=0S=0}^E] + \frac{a}{\sqrt{2}} [T_{LM_L=1S=1}^E \times \right.$$

$$\left. \times \delta_{m_{s1} - \frac{1}{2}} \delta_{m_{s2} + \frac{1}{2}} + T_{LM_L=-1S=1}^E \delta_{m_{s1} + \frac{1}{2}} \delta_{m_{s2} - \frac{1}{2}}] \right|^2$$

$$\begin{aligned}
 &= b^2 \left[2T_{LM_L=0S=0}^D - T_{LM_L=0S=0}^E \right]^2 \delta_{m_{s1} m_{s2}}^2 + \frac{a^2}{2} |T_{LM_L=1S=1}^E|^2 \delta_{m_{s1}-\frac{1}{2}}^2 \times \\
 &\times \delta_{m_{s2}+\frac{1}{2}}^2 + \frac{a^2}{2} |T_{LM_L=-1S=1}^E|^2 \delta_{m_{s1}+\frac{1}{2}}^2 \delta_{m_{s2}-\frac{1}{2}}^2 \\
 &+ ab \operatorname{Re} \left[2T_{LM_L=0S=0}^D - T_{LM_L=0S=0}^E \right] T_{LM_L=1S=1}^{E*} \delta_{m_{s1} m_{s2}} \delta_{m_{s1}-\frac{1}{2}} \delta_{m_{s2}+\frac{1}{2}} \\
 &+ ab \operatorname{Re} \left[2T_{LM_L=0S=0}^D - T_{LM_L=0S=0}^E \right] T_{LM_L=-1S=1}^{E*} \delta_{m_{s1} m_{s2}} \delta_{m_{s1}+\frac{1}{2}} \delta_{m_{s2}-\frac{1}{2}} \\
 &+ a^2 \operatorname{Re} T_{LM_L=1S=1}^E T_{LM_L=-1S=1}^{E*} \delta_{m_{s1}-\frac{1}{2}} \delta_{m_{s2}+\frac{1}{2}} + \frac{1}{2} \delta_{m_{s1}+\frac{1}{2}} \delta_{m_{s2}-\frac{1}{2}}
 \end{aligned}$$

Agora, usando A5.3, A5.7, A5.4 e mais as somas:

$$\frac{1}{2} \sum_{m_{s1} m_{s2}} \delta_{m_{s1}-\frac{1}{2}}^2 \delta_{m_{s2}+\frac{1}{2}}^2 = \frac{1}{2} \quad (I.A5.8)$$

$$\frac{1}{2} \sum_{m_{s1} m_{s2}} \delta_{m_{s1} m_{s2}} \delta_{m_{s1}-\frac{1}{2}} \delta_{m_{s2}+\frac{1}{2}} = 0 \quad (I.A5.9)$$

$$\frac{1}{2} \sum_{m_{s1} m_{s2}} \delta_{m_{s1}-\frac{1}{2}} \delta_{m_{s2}+\frac{1}{2}} \delta_{m_{s1}+\frac{1}{2}} \delta_{m_{s2}-\frac{1}{2}} \quad (I.A5.10)$$

vem, facilmente:

$$\begin{aligned}
 &\frac{1}{2} \sum_{m_{s1} m_{s2}} \left| T_{J=1, j_b=1/2}^{M_J=0} \right|^2 = \frac{b^2}{2} \left| 2T_{LM_L=0S=0}^D - T_{LM_L=0S=0}^E \right|^2 + \frac{a^2}{4} |T_{LM_L=1S=1}^E|^2 + \\
 &+ \frac{a^2}{4} |T_{LM_L=-1S=1}^E|^2 \quad (I.A5.11)
 \end{aligned}$$

Caso 3 - $M_J = -1$

$$|T_{J=1}^{M_J=-1}|^2 = \left| \frac{b}{\sqrt{2}} \delta_{m_{s1} m_{s2}} \right| \left| 2T_{LM_L=-1S=0}^D - T_{LM_L=-1S=0}^E \right| + \frac{b}{\sqrt{2}} \left| -T_{LM_L=-1S=0}^E \right| \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$(\delta_{m_{s1}+\frac{1}{2} m_{s2}+\frac{1}{2}} - \delta_{m_{s1}-\frac{1}{2} m_{s2}-\frac{1}{2}}) + T_{LM_L=0S=1}^E \delta_{m_{s1}-\frac{1}{2} m_{s2}+\frac{1}{2}} \left| \right|^2$$

$$= \frac{b^2}{2} \delta_{m_{s1} m_{s2}}^2 \left[2T_{LM_L=-1S=0}^D - T_{LM_L=-1S=0}^E \right]^2 + \frac{a^2}{4} \left| T_{LM_L=1S=1}^E \right|^2 \times$$

$$\times (\delta_{m_{s1}+\frac{1}{2} m_{s2}+\frac{1}{2}} - \delta_{m_{s1}-\frac{1}{2} m_{s2}-\frac{1}{2}})^2$$

$$+ \frac{a^2}{2} \left| T_{LM_L=0S=1}^E \right|^2 \delta_{m_{s1}-\frac{1}{2} m_{s2}+\frac{1}{2}}^2 + ab \operatorname{Re} \left[(2T_{LM_L=-1S=0}^D - T_{LM_L=-1S=0}^E) \times \right.$$

$$\left. \times (-T_{LM_L=-1S=1}^{E*}) \delta_{m_{s1} m_{s2}} \right] \times$$

$$\times \frac{1}{\sqrt{2}} (\delta_{m_{s1}+\frac{1}{2} m_{s2}+\frac{1}{2}} - \delta_{m_{s1}-\frac{1}{2} m_{s2}-\frac{1}{2}}) \left. \right] + ab \operatorname{Re} \left[(2T_{LM_L=-1S=0}^D - \right.$$

$$\left. -T_{LM_L=-1S=0}^E) T_{LM_L=0S=0}^{E*} \right] \times$$

$$\times \delta_{m_{s1} m_{s2}} \delta_{m_{s1}-\frac{1}{2} m_{s2}+\frac{1}{2}} + \frac{a^2}{\sqrt{2}} \operatorname{Re} (-T_{LM_L=1S=1}^E) T_{LM_L=0S=1}^{E*} (\delta_{m_{s1}+\frac{1}{2} m_{s2}-\frac{1}{2}} -$$

$$-\delta_{m_{s1}-\frac{1}{2} m_{s2}-\frac{1}{2}}) \delta_{m_{s1}-\frac{1}{2} m_{s2}+\frac{1}{2}}$$

Para fazer a média sobre os estados iniciais de spin e a soma sobre os estados finais, vamos usar os resultados I.A5.3, I.A5.6, I.A5.8, I.A5.5, I.A5.9, e:

$$\sum_{m_1 m_2} \delta_{m_1 - \frac{1}{2}} \delta_{m_2 + \frac{1}{2}} (\delta_{m_1 + \frac{1}{2}} \delta_{m_2 + \frac{1}{2}} - \delta_{m_1 - \frac{1}{2}} \delta_{m_2 - \frac{1}{2}}) = 0 \quad (\text{I.A5.12})$$

Desta forma, vem:

$$\sum_{m_1 m_2} \left| T_{J=1, j_b=1/2}^{M_J=1} \right|^2 = \frac{b^2}{2} \left[2 \left| T_{LM_L=-1, S=0}^D \right|^2 + \left| T_{LM_L=-1, S=0}^E \right|^2 + \frac{a^2}{4} \left| T_{LM_L=-1, S=1}^E \right|^2 + \frac{a^2}{4} \left| T_{LM_L=0, S=1}^E \right|^2 \right] \quad (\text{I.A5.13})$$

Estamos agora em condição de achar a seção de choque diferencial para esta transição:

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{J=1, j_b=1/2} &= \frac{1}{4\pi^2} \frac{q}{p} \sum_{M_J} \sum_{m_1 m_2} \left| T_{J=1, j_b=1/2}^{M_J} \right|^2 = \\ &= \frac{1}{4\pi^2} \frac{q}{p} \left\{ \sum_{m_1 m_2} \left| T_{J=1, j_b=1/2}^{M_J=1} \right|^2 + \sum_{m_1 m_2} \left| T_{J=1, j_b=1/2}^{M_J=0} \right|^2 + \sum_{m_1 m_2} \left| T_{J=1, j_b=1/2}^{M_J=-1} \right|^2 \right\} \end{aligned}$$

Usando I.A5.2, I.A5.11 e I.A5.13, vem:

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{J=1, j_b=1/2} &= \frac{1}{4\pi^2} \frac{q}{p} \left\{ \frac{b^2}{2} \left[\left| 2 T_{LM_L=1, S=0}^D \right|^2 + \left| T_{LM_L=1, S=0}^E \right|^2 + \left| 2 T_{LM_L=0, S=0}^D \right|^2 + \left| T_{LM_L=0, S=0}^E \right|^2 \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \left| 2 T_{LM_L=-1, S=0}^D \right|^2 + \left| T_{LM_L=-1, S=0}^E \right|^2 + \frac{a^2}{2} \left| T_{LM_L=0, S=1}^E \right|^2 + \frac{a^2}{2} \left| T_{LM_L=1, S=1}^E \right|^2 + \frac{a^2}{2} \left| T_{LM_L=-1, S=1}^E \right|^2 \right] \right\} \quad (\text{I.A5.14}) \end{aligned}$$

Devemos fazer agora a transição $(3p)^6 \ ^1S_0 \rightarrow [(3p)^5 4s^1] J=0$.

Neste caso não há mistura de singlete-triplete e sô é

possível $M_J=0$. A matriz ${}^3T_{J=0M_J=0}$ dada pela fórmula (I.A3.14) não se modifica ao introduzirmos as correções spin-órbita.

Neste caso, podemos escrever:

$$\begin{aligned}
 |{}^3T_{J=0M_J=0}^2| &= |{}^3T_{J=0, j_b=1/2}^{M_J=0}|^2 = \frac{1}{3} |T_{LM_L=1S=1}^E|^2 + \frac{1}{3} |T_{LM_L=-1S=1}^E|^2 + \frac{1}{3} |T_{LM_L=0S=1}^E|^2 \\
 &+ \frac{1}{3} |T_{LM_L=1S=1}^E|^2 + \frac{1}{3} |T_{LM_L=-1S=1}^E|^2 + \frac{1}{3} |T_{LM_L=0S=1}^E|^2 \\
 &- 2 \operatorname{Re} T_{LM_L=1S=1}^E T_{LM_L=-1S=1}^{E*} - 2 \operatorname{Re} T_{LM_L=1S=1}^E T_{LM_L=0S=1}^{E*} \\
 &- 2 \operatorname{Re} T_{LM_L=-1S=1}^E T_{LM_L=0S=1}^{E*} + 2 \operatorname{Re} T_{LM_L=1S=1}^E T_{LM_L=0S=1}^{E*} \\
 &- 2 \operatorname{Re} T_{LM_L=-1S=1}^E T_{LM_L=0S=1}^{E*}
 \end{aligned}$$

Usando agora as somas sobre as componentes de spin A5.8,

A5.7, A5.6, A5.10, A5.12 e:

$$\frac{1}{2} \sum_{m_{s1} m_{s2}} \delta_{m_{s1} + \frac{1}{2}} \delta_{m_{s2} - \frac{1}{2}} (\delta_{m_{s1} + \frac{1}{2}} \delta_{m_{s2} + \frac{1}{2}} - \delta_{m_{s1} - \frac{1}{2}} \delta_{m_{s2} - \frac{1}{2}}) \quad (I.A5.15)$$

vem:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{m_{s1} m_{s2}} |^3 T_{J=0 M_J=0}|^2 &= \frac{1}{3} \left\{ \frac{1}{2} |T_{LM_L=1 S=1}^E|^2 + \frac{1}{2} |T_{LM_L=-1 S=1}^E|^2 + \frac{1}{2} |T_{LM_L=0 S=1}^E|^2 \right\} = \\ &= \frac{1}{6} \left\{ |T_{LM_L=1 S=1}^E|^2 + |T_{LM_L=0 S=1}^E|^2 + |T_{LM_L=-1 S=1}^E|^2 \right\} \end{aligned}$$

donde segue, imediatamente:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{J=0}^{j_b=1/2} = \frac{1}{4\pi^2} \frac{q}{p} \frac{1}{6} \left| |T_{LM_L=1 S=1}^E|^2 + |T_{LM_L=0 S=1}^E|^2 + |T_{LM_L=-1 S=1}^E|^2 \right| \quad (I.A5.16)$$

O segundo caso triplete a ser analisado é aquele com

$J=1$, onde temos também mistura de termos singlete e triplete. Agora, temos a transição $(3p)^6 \ ^1S_0 \rightarrow [(3p)^5 4s] J=1$ que leva a:

$$T_{J=1}^{M_J} = -a \ ^1T_{J=1 M_J} + b \ ^3T_{J=1 M_J} \quad (I.A5.17)$$

$j_b = 3/2$

Vamos proceder de modo análogo à transição singlete, fazendo os cálculos separadamente para cada M_J possível:

Caso 1 - $M_J=1$

$$|T_{J=1}^{M_J=1}|_{j_b=3/2}^2 = \left| -a T_{JM_J=1 S=0} + b T_{JM_J=1 S=1} \right|^2$$

Usando as expressões para a matriz T do Apêndice I.A3, vem:

$$\begin{aligned}
 \left| T_{j_b=3/2}^{M_J=1} \right|^2 &= \left| -\frac{a}{\sqrt{2}} \delta_{m_{s1} m_{s2}} \right| 2T_{LM_L=1S=0}^D - T_{LM_L=1S=0}^E \left| +\frac{b}{\sqrt{2}} T_{LM_L=1S=1}^E \right| \frac{1}{\sqrt{2}} \\
 &\quad \left(\delta_{m_{s1}+\frac{1}{2} m_{s2}+\frac{1}{2}} - \delta_{m_{s1}-\frac{1}{2} m_{s2}-\frac{1}{2}} \right) + T_{LM_L=0S=1}^E \delta_{m_{s1}+\frac{1}{2} m_{s2}-\frac{1}{2}} \left| \right|^2 \\
 &= \frac{a^2}{2} \delta_{m_{s1} m_{s2}}^2 \left| 2T_{LM_L=1S=0}^D - T_{LM_L=1S=0}^E \right|^2 + \frac{b^2}{2} \left| T_{LM_L=1S=1}^E \right|^2 \left(\delta_{m_{s1}+\frac{1}{2} m_{s2}+\frac{1}{2}} - \delta_{m_{s1}-\frac{1}{2} m_{s2}-\frac{1}{2}} \right)^2 \times \frac{1}{2} \\
 &\quad + \frac{b^2}{2} \left| T_{LM_L=0S=1}^E \right|^2 \delta_{m_{s1}+\frac{1}{2} m_{s2}-\frac{1}{2}}^2 - ab \operatorname{Re} \left[2T_{LM_L=1S=0}^D - T_{LM_L=1S=0}^E \right] \times \\
 &\quad T_{LM_L=1S=1}^{E*} \frac{1}{\sqrt{2}} \delta_{m_{s1} m_{s2}} \left(\delta_{m_{s1}+\frac{1}{2} m_{s2}+\frac{1}{2}} - \delta_{m_{s1}-\frac{1}{2} m_{s2}-\frac{1}{2}} \right) \\
 &\quad - ab \operatorname{Re} \left[2T_{LM_L=1S=0}^D - T_{LM_L=1S=1}^E \right] T_{LM_L=0}^{E*} \delta_{m_{s1} m_{s2}} \delta_{m_{s1}+\frac{1}{2} m_{s2}-\frac{1}{2}} + a^2 \operatorname{Re} T_{LM_L=1S=1}^E \\
 &\quad \times T_{LM_L=0S=1}^{E*} \delta_{m_{s1}+\frac{1}{2} m_{s2}-\frac{1}{2}} \times \\
 &\quad \times \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\delta_{m_{s1}+\frac{1}{2} m_{s2}+\frac{1}{2}} - \delta_{m_{s1}-\frac{1}{2} m_{s2}-\frac{1}{2}} \right)
 \end{aligned}$$

Agora, tendo em mãos A5.3, A5.6, A5.7, A5.5, A5.4 e A5.15, vem:

$$\frac{1}{2} \sum_{m_{s1} m_{s2}} \left| T_{j_b=3/2}^{M_J=1} \right|^2 = \frac{a^2}{2} \left| 2T_{LM_L=1S=0}^D - T_{LM_L=1S=0}^E \right|^2 + \frac{b^2}{4} \left| T_{LM_L=1S=1}^E \right|^2 + \frac{b^2}{4} \left| T_{LM_L=0S=1}^E \right|^2$$

(I.A5.18)

Caso 2 - $M_J=0$

$$\begin{aligned}
 |T_{J=1}^{M_J=0}|_{j_b=3/2}^2 &= |-a T_{S=0J=1M_J=0} + b T_{S=1J=1M_J=0}|^2 \\
 &= \left| -\frac{a}{\sqrt{2}} \delta_{m_{s1} m_{s2}} [2T_{LM_L=0S=0}^D - T_{LM_L=0S=0}^E] + \frac{b}{\sqrt{2}} [T_{LM_L=1S=1}^E \delta_{m_{s1}-\frac{1}{2}} \times \right. \\
 &\quad \left. \times \delta_{m_{s2}+\frac{1}{2}} + T_{LM_L=-1S=1}^E \delta_{m_{s1}+\frac{1}{2}} \delta_{m_{s2}-\frac{1}{2}}] \right|^2 \\
 &= \frac{a^2}{2} \delta_{m_{s1} m_{s2}}^2 [2T_{LM_L=0S=0}^D - T_{LM_L=0S=0}^E]^2 + \frac{b^2}{2} |T_{LM_L=1S=1}^E|^2 \delta_{m_{s1}-\frac{1}{2}}^2 \times \\
 &\quad \times \delta_{m_{s2}+\frac{1}{2}}^2 + \frac{b^2}{2} |T_{LM_L=-1S=1}^E|^2 \delta_{m_{s1}+\frac{1}{2}}^2 \delta_{m_{s2}-\frac{1}{2}}^2 \\
 &\quad - \frac{ab}{\sqrt{2}} 2 \operatorname{Re} [2T_{LM_L=0S=0}^D - T_{LM_L=0S=0}^E] T_{LM_L=1S=1}^{E*} \delta_{m_{s1} m_{s2}} \delta_{m_{s1}-\frac{1}{2}} \delta_{m_{s2}+\frac{1}{2}} \\
 &\quad - \frac{ab}{\sqrt{2}} 2 \operatorname{Re} [2T_{LM_L=0S=0}^D - T_{LM_L=0S=0}^E] T_{LM_L=-1S=1}^{E*} \delta_{m_{s1} m_{s2}} \delta_{m_{s1}+\frac{1}{2}} \delta_{m_{s2}-\frac{1}{2}} \\
 &\quad + b^2 \operatorname{Re} T_{LM_L=1S=1}^E T_{LM_L=-1S=1}^{E*} \delta_{m_{s1}-\frac{1}{2}} \delta_{m_{s2}+\frac{1}{2}} \delta_{m_{s2}-\frac{1}{2}} \delta_{m_{s1}+\frac{1}{2}} + \frac{1}{2}
 \end{aligned}$$

Usando, agora, as somatórias I.A5.3, I.A5.8, I.A5.7, I.A5.4, I.A5.9 e I.A5.10, vem:

$$\frac{1}{2} \sum_{m_{s1} m_{s2}} |T_{J=1}^{M_J=0}|_{j_b=3/2}^2 = \frac{a^2}{2} [2T_{LM_L=0S=0}^D - T_{LM_L=0S=0}^E]^2 + \frac{b^2}{4} |T_{LM_L=1S=1}^E|^2 + \frac{b^2}{4} |T_{LM_L=-1S=1}^E|^2$$

(I.A5.19)

Caso 3 - $M_J = -1$

$$\left| T_{J=1, j_b=3/2}^{M_J=-1} \right|^2 = \left| -a T_{S=0, J=1, M_J=-1} + b T_{S=1, J=1, M_J=-1} \right|^2$$

As expressões para a matriz T do apêndice I.A3 levam a:

$$\begin{aligned} \left| T_{J=1, j_b=3/2}^{M_J=-1} \right|^2 &= \left| -a \delta_{m_{s1} m_{s2}} \frac{1}{\sqrt{2}} \left[2T_{LM_L=-1, S=0}^D - T_{LM_L=-1, S=0}^E \right] + \frac{b}{\sqrt{2}} \left[-T_{LM_L=-1, S=0}^E \right. \right. \\ &\quad \times \left. \left. \left(\delta_{m_{s1}+\frac{1}{2} m_{s2}+\frac{1}{2}} - \delta_{m_{s1}-\frac{1}{2} m_{s2}-\frac{1}{2}} \right) + T_{LM_L=0, S=1}^E \delta_{m_{s1}-\frac{1}{2} m_{s2}+\frac{1}{2}} \right] \right|^2 = \\ &= \frac{a^2}{2} \delta_{m_{s1} m_{s2}}^2 \left[2T_{LM_L=-1, S=0}^D - T_{LM_L=-1, S=0}^E \right]^2 + \frac{b^2}{2} \left| T_{LM_L=-1, S=1}^E \right|^2 \times \\ &\quad \times \left(\delta_{m_{s1}+\frac{1}{2} m_{s2}+\frac{1}{2}} - \delta_{m_{s1}-\frac{1}{2} m_{s2}-\frac{1}{2}} \right)^2 + \frac{b^2}{2} \left| T_{LM_L=0, S=1}^E \right|^2 \delta_{m_{s1}-\frac{1}{2} m_{s2}+\frac{1}{2}}^2 \\ &\quad - ab \operatorname{Re} \left[2T_{LM_L=-1, S=0}^D - T_{LM_L=-1, S=0}^E \right] \frac{1}{\sqrt{2}} \delta_{m_{s1} m_{s2}} \left(\delta_{m_{s1}+\frac{1}{2} m_{s2}+\frac{1}{2}} - \right. \\ &\quad \left. - \delta_{m_{s1}-\frac{1}{2} m_{s2}-\frac{1}{2}} \right) \times T_{LM_L=-1, S=1}^{E*} \\ &\quad - ab \operatorname{Re} \left| 2T_{LM_L=-1, S=0}^D - T_{LM_L=-1, S=0}^E \right| T_{LM_L=0, S=1}^{E*} \delta_{m_{s1} m_{s2}} \delta_{m_{s1}-\frac{1}{2} m_{s2}+\frac{1}{2}} \\ &\quad + b^2 \operatorname{Re} T_{LM_L=1, S=1}^E T_{LM_L=0, S=1}^{E*} \frac{1}{\sqrt{2}} \delta_{m_{s1}-\frac{1}{2} m_{s2}+\frac{1}{2}} \left(\delta_{m_{s1}+\frac{1}{2} m_{s2}+\frac{1}{2}} - \right. \\ &\quad \left. - \delta_{m_{s1}-\frac{1}{2} m_{s2}-\frac{1}{2}} \right) \end{aligned}$$

Com as expressões para as somas das componentes de spin I.A5.3, I.A5.6, I.A5.8, I.A5.5, I.A5.9 e I.A5.12, podemos concluir:

$$\frac{1}{2} \sum_{m_{s1} m_{s2}} \left| T_{J=1, j_b=3/2}^{M_J=-1} \right|^2 = \frac{a^2}{2} \left[2 T_{LM_L=-1S=0}^D - T_{LM_L=-1S=0}^E \right]^2 + \frac{b^2}{4} \left| T_{LM_L=-1S=1}^E \right|^2 + \frac{b^2}{4} \left| T_{LM_L=0S=1}^E \right|^2 \quad (I.A5.20)$$

Como:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{J=1, j_b=3/2} = \frac{1}{4\pi^2} \frac{q}{p} \sum_{M_J} \frac{1}{2} \sum_{m_{s1} m_{s2}} \left| T_{J=1, j_b=1/2}^{M_J} \right|^2 = \frac{1}{4\pi^2} \frac{q}{p} \left\{ \frac{1}{2} \sum_{m_{s1} m_{s2}} \left| T_{J=1, j_b=1/2}^{M_J=1} \right|^2 + \frac{1}{2} \sum_{m_{s1} m_{s2}} \left| T_{J=1, j_b=1/2}^{M_J=0} \right|^2 + \frac{1}{2} \sum_{m_{s1} m_{s2}} \left| T_{J=1, j_b=1/2}^{M_J=-1} \right|^2 \right\}$$

podemos escrever, com as expressões I.A5.18, I.A5.19 e I.A5.20:

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{J=1, j_b=3/2} = & \frac{1}{4\pi^2} \frac{q}{p} \left\{ \frac{a^2}{2} \left[\left| 2 T_{LM_L=1S=0}^D - T_{LM_L=1S=0}^E \right|^2 + \left| 2 T_{LM_L=0S=0}^D - T_{LM_L=0S=0}^E \right|^2 + \right. \right. \\ & \left. \left. + \left| 2 T_{LM_L=-1S=0}^D - T_{LM_L=-1S=0}^E \right|^2 \right] \right. \\ & \left. + \frac{b^2}{2} \left| T_{LM_L=0S=1}^E \right|^2 + \frac{b^2}{2} \left| T_{LM_L=1S=1}^E \right|^2 + \frac{b^2}{2} \left| T_{LM_L=-1S=1}^E \right|^2 \right\} \quad (I.A5.21) \end{aligned}$$

A terceira possibilidade para transições triplete é a das transições com $J=2$. Neste caso, não temos misturas de termos

singlete-triplete. Faremos, como até agora, separadamente para cada M_J possível.

Caso 1 - $M_J=2$

Neste caso, usando a expressão (I.A3.18) para a matriz T ,

vem:

$$\left| T_{J=2, j_b=3/2}^{M_J=2} \right|^2 = \left| -T_{LM_L=1S=1}^E \delta_{ms_1+\frac{1}{2}} \delta_{ms_2-\frac{1}{2}} \right|^2 = \left| T_{LM_L=1S=1}^E \right|^2 \delta_{ms_1+\frac{1}{2}}^2 \delta_{ms_2-\frac{1}{2}}^2$$

Agora, com a ajuda da expressão A5.7, vem:

$$\frac{1}{2} \sum_{ms_1 ms_2} \left| T_{J=2, j_b=3/2}^{M_J=2} \right|^2 = \frac{1}{2} \left| T_{LM_L=1S=1}^E \right|^2 \quad (I.A5.22)$$

Caso 2 - $M_J=1$

Neste caso, podemos escrever:

$$\begin{aligned} \left| T_{J=2, j_b=3/2}^{M_J=1} \right|^2 &= \left| \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ T_{LM_L=1S=1}^E \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\delta_{ms_1+\frac{1}{2}} \delta_{ms_2+\frac{1}{2}} - \delta_{ms_1-\frac{1}{2}} \delta_{ms_2-\frac{1}{2}} \right] - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - T_{LM_L=0S=1}^E \delta_{ms_1+\frac{1}{2}} \delta_{ms_2-\frac{1}{2}} \right\} \right|^2 = \\ &= \frac{1}{2} \left| T_{LM_L=1S=1}^E \right|^2 \frac{1}{2} \left[\delta_{ms_1+\frac{1}{2}} \delta_{ms_2+\frac{1}{2}} - \delta_{ms_1-\frac{1}{2}} \delta_{ms_2-\frac{1}{2}} \right]^2 + \frac{1}{2} \left| T_{LM_L=0S=1}^E \right|^2 \\ &\quad \delta_{ms_1+\frac{1}{2}}^2 \delta_{ms_2-\frac{1}{2}}^2 - \end{aligned}$$

$$- \text{Re} T_{LM_L=1S=1}^E T_{LM_L=0S=1}^{E*} \delta_{m_{s2}+\frac{1}{2}} \delta_{m_{s2}-\frac{1}{2}} \left[\delta_{m_{s1}+\frac{1}{2}} \delta_{m_{s2}+\frac{1}{2}} - \delta_{m_{s1}-\frac{1}{2}} \delta_{m_{s2}-\frac{1}{2}} \right]$$

Agora, usando as expressões I.A5.6, I.A5.7 e I.A5.15,

vem:

$$\frac{1}{2} \sum_{m_{s1} m_{s2}} \left| T_{J=2, j_b=3/2}^{M_J=1} \right|^2 = \frac{1}{4} \left| T_{LM_L=1S=1}^E \right|^2 + \frac{1}{4} \left| T_{LM_L=0S=1}^E \right|^2 \quad (\text{I.A5.23})$$

Caso 3 - $M_J=0$

Agora, podemos escrever, com a expressão para a matriz

$T_{S=1J=2M_J=0}$ que:

$$\begin{aligned} \left| T_{J=2, j_b=3/2}^{M_J=0} \right|^2 &= \left| -\frac{1}{\sqrt{6}} \left[T_{LM_L=1S=1}^E \delta_{m_{s1}-\frac{1}{2}} \delta_{m_{s2}+\frac{1}{2}} + T_{LM_L=1S=1}^E \delta_{m_{s1}+\frac{1}{2}} \delta_{m_{s2}-\frac{1}{2}} \right] + \right. \\ &\quad \left. + \sqrt{\frac{2}{6}} T_{LM_L=0S=1}^E \left[\delta_{m_{s1}+\frac{1}{2}} \delta_{m_{s2}+\frac{1}{2}} - \delta_{m_{s1}-\frac{1}{2}} \delta_{m_{s2}-\frac{1}{2}} \right] \right|^2 \\ &= \frac{1}{6} \left| T_{LM_L=1S=1}^E \right|^2 \delta_{m_{s1}-\frac{1}{2}}^2 \delta_{m_{s2}+\frac{1}{2}}^2 + \frac{1}{6} \left| T_{LM_L=1S=1}^E \right|^2 \delta_{m_{s1}+\frac{1}{2}}^2 \delta_{m_{s2}-\frac{1}{2}}^2 + \\ &\quad + \frac{2}{6} \left| T_{LM_L=0S=1}^E \right|^2 \left[\delta_{m_{s1}+\frac{1}{2}} \delta_{m_{s2}+\frac{1}{2}} - \delta_{m_{s1}-\frac{1}{2}} \delta_{m_{s2}-\frac{1}{2}} \right]^2 \\ &\quad + \frac{2}{6} \text{Re} T_{LM_L=1S=1}^E T_{LM_L=1S=1}^{E*} \delta_{m_{s1}-\frac{1}{2}} \delta_{m_{s2}+\frac{1}{2}} \delta_{m_{s1}+\frac{1}{2}} \delta_{m_{s2}-\frac{1}{2}} \\ &\quad - \frac{2}{6} \text{Re} T_{LM_L=1S=1}^E T_{LM_L=0S=1}^{E*} \delta_{m_{s1}-\frac{1}{2}} \delta_{m_{s2}+\frac{1}{2}} \left[\delta_{m_{s1}+\frac{1}{2}} \delta_{m_{s2}+\frac{1}{2}} - \delta_{m_{s1}-\frac{1}{2}} \delta_{m_{s2}-\frac{1}{2}} \right] \\ &\quad \times \delta_{m_{s2}-\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

$$-\frac{2}{6} \text{Re } T_{LM_L}^E = -1S=1 T_{LM_L}^{E*} = 0S=1 \delta_{m_s1+\frac{1}{2}} \delta_{m_s2-\frac{1}{2}} [\delta_{m_s1+\frac{1}{2}} \delta_{m_s2+\frac{1}{2}} - \delta_{m_s1-\frac{1}{2}} \delta_{m_s2-\frac{1}{2}}]$$

Donde concluimos, usando as expressões I.A5.8, I.A5.7, I.A5.6, I.A5.10, I.A5.12 e I.A5.15 que:

$$\frac{1}{2} \sum_{m_s1 m_s2} |T_{J=2, j_b=3/2}^{M_J=0}|^2 = \frac{1}{12} |T_{LM_L=1S=1}^E|^2 + \frac{1}{12} |T_{LM_L=-1S=1}^E|^2 + \frac{2}{6} |T_{LM_L=S=0}^E|^2 \quad (I.A5.24)$$

Caso $M_J = -1$

Neste caso, a matriz T conveniente é dada pela expressão I.A3.17, donde:

$$\begin{aligned} |T_{J=2, j_b=3/2}^{M_J=-1}|^2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} |T_{LM_L=-1S=1}^E|^2 \frac{1}{\sqrt{2}} [\delta_{m_s1+\frac{1}{2}} \delta_{m_s2+\frac{1}{2}} - \delta_{m_s1-\frac{1}{2}} \delta_{m_s2-\frac{1}{2}}]^2 + \\ &+ |T_{LM_L=0S=1}^E|^2 \delta_{m_s1-\frac{1}{2}} \delta_{m_s2+\frac{1}{2}}^2 \\ &= \frac{1}{2} |T_{LM_L=-1S=1}^E|^2 \frac{1}{2} [\delta_{m_s1+\frac{1}{2}} \delta_{m_s2+\frac{1}{2}} - \delta_{m_s1-\frac{1}{2}} \delta_{m_s2-\frac{1}{2}}]^2 + \frac{1}{2} |T_{LM_L=0S=1}^E|^2 \times \\ &\times \delta_{m_s1-\frac{1}{2}}^2 \delta_{m_s2+\frac{1}{2}}^2 \\ &+ \text{Re } T_{LM_L=-1S=1}^E T_{LM_L=0S=1}^{E*} \frac{1}{\sqrt{2}} \delta_{m_s1-\frac{1}{2}} \delta_{m_s2+\frac{1}{2}} [\delta_{m_s1+\frac{1}{2}} \delta_{m_s2+\frac{1}{2}} - \delta_{m_s1-\frac{1}{2}} \delta_{m_s2-\frac{1}{2}}] \\ &- \delta_{m_s1-\frac{1}{2}} \delta_{m_s2-\frac{1}{2}}] \end{aligned}$$

Com a ajuda das expressões I.A5.6, I.A5.8 e I.A5.12, vem:

$$\frac{1}{2} \sum_{m_{s1} m_{s2}} \left| T_{J=2, j_b=3/2}^{M_J=-1} \right|^2 = \frac{1}{4} \left| T_{LM_L=-1S=1}^E \right|^2 + \frac{1}{4} \left| T_{LM_L=0S=1}^E \right|^2 \quad (I.A5.25)$$

Caso $M_J=-2$

Finalmente, para $M_J=-2$, vem:

$$\left| T_{J=2, j_b=3/2}^{M_J=-2} \right|^2 = \left| T_{LM_L=-1S=1}^E \right|^2 \delta_{m_{s1}}^2 - \frac{1}{2} \delta_{m_{s2}}^2 + \frac{1}{2}$$

Usando a expressão I.A5.8 para a soma nas projeções de spin, vem:

$$\frac{1}{2} \sum_{m_{s1} m_{s2}} \left| T_{J=2, j_b=3/2}^{M_J=-2} \right|^2 = \frac{1}{2} \left| T_{LM_L=-1S=1}^E \right|^2 \quad (I.A5.26)$$

Com todas essas expressões calculadas acima para $M_J=2,1,0,-1,-2$, podemos achar a seção de choque diferencial para a transição triplete com $J=2$:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{J=2, j_b=3/2} = \frac{1}{4\pi^2} \frac{q}{p} \sum_{M_J} \frac{1}{2} \sum_{m_{s1} m_{s2}} \left| T_{J=2, j_b=3/2}^{M_J} \right|^2$$

Com as expressões I.A5.22, I.A5.23, I.A5.24, I.A5.25 e I.A5.26, vem, facilmente, a expressão para a seção de choque diferencial procurada:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{J=2, j_b=3/2} = \frac{1}{4\pi^2} \frac{q}{p} \frac{5}{6} \left\{ \left| T_{LM_L=1S=1}^E \right|^2 + \left| T_{LM_L=0S=1}^E \right|^2 + \left| T_{LM_L=-1S=1}^E \right|^2 \right\} \quad (I.A5.27)$$

Apêndice I.A6 - Detalhes da análise de momento angular para o cálculo de T_D e T_E

Para calcular T^D e T^E , precisamos dos orbitais contínuos (virtuais) f^{HF} na aproximação de Hartree-Fock. Assim, vamos considerar o elétron incidente (ou espalhado) no potencial (V^N) dos orbitais ocupados pelos elétrons do átomo.

A forma assintótica da onda espalhada $\Psi = f^{HF}$ é facilmente obtida, analisando-se a equação de Schroedinger em coordenadas esféricas (Meshiah⁽⁴⁹⁾, pág. 385). Se a direção do momento \vec{k} do elétron incidente for escolhida como a direção do eixo polar, a onda $\Psi(r, \theta)$, bem como a amplitude de espalhamento $f_k(\theta)$ são independentes do ângulo azimutal ϕ . Podemos expandir essas funções em séries de Polinômios de Legendre:

$$\Psi(r, \theta) = \sum_{\ell} \frac{y_{\ell}(r)}{r} P_{\ell}(\cos \theta) \quad (I.A6.1)$$

$$f_k(\theta) = \sum_{\ell} f_{\ell} P_{\ell}(\cos \theta) \quad (I.A6.2)$$

Onde, se $E = k^2 = \frac{2m}{h^2} E$ e $U(r) = \frac{2m}{h^2} V(r)$, com

E = energia escolhida positiva e igual a energia cinética do projétil quando ele está longe do alvo

$V(r)$ = Potencial na aproximação de Hartree-Fock

vem que $y_{\ell}(r)$ é a solução da equação radial:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + (E - U(r) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}) \right] y_{\ell} = 0 \quad (I.A6.3)$$

A forma assintótica de $y_\ell(r)$ é:

$$y_\ell \xrightarrow{r \rightarrow \infty} a_\ell \sin(kr - \frac{1}{2}\ell\pi + \delta_\ell) \quad (\text{I.A6.4})$$

A constante a_ℓ deve ser escolhida de modo que $\Psi(r, \theta)$ tenha o comportamento assintótico conveniente. Lembrando que

$$\phi(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} + f_k(\sigma) \frac{e^{ik \cdot r}}{r} \quad (\text{I.A6.5})$$

vem facilmente que:

$$r\Psi(r, \theta) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \sum_\ell [(-)^{\ell+1} \frac{2\ell+1}{2ik} + f_\ell] e^{ikr} P_\ell(\cos \theta) \quad (\text{I.A6.6})$$

donde:

$$y_\ell(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} [(-)^{\ell+1} \frac{2\ell+1}{2ik} + (\frac{2\ell+1}{2ik} + f_\ell) e^{ikr}] \quad (\text{I.A6.7})$$

donde, ainda, comparando com (I.A6.4)

$$\text{vem } a_\ell = i \frac{\ell(2\ell+1)}{k} e^{i\delta_\ell} \quad (\text{I.A6.8})$$

$$f_\ell = \frac{2\ell+1}{k} e^{i\delta_\ell} \sin \delta_\ell \quad (\text{I.A6.9})$$

Substituindo (I.A6.8) em (I.A6.4), vem:

$$y_\ell(r) = i^\ell \left(\frac{2\ell+1}{k} \right) e^{i\delta_\ell} \sin(kr - \frac{\ell\pi}{2} + \delta_\ell) \quad (\text{I.A6.10})$$

ou seja:

$$\begin{aligned}
 y_{\ell}(r) &= i^{\ell} \left(\frac{2\ell+1}{k} \right) e^{i\delta_{\ell}} \left[\cos \delta_{\ell} \sin(kr - \frac{\ell\pi}{2}) + \sin \delta_{\ell} \cos(kr - \frac{\ell\pi}{2}) \right] \\
 &= i^{\ell} \left(\frac{2\ell+1}{k} \right) e^{i\delta_{\ell}} \cos \delta_{\ell} \left[\sin(kr - \frac{\ell\pi}{2}) + \tan \delta_{\ell} \cos(kr - \frac{\ell\pi}{2}) \right] \\
 &= i^{\ell} \left(\frac{2\ell+1}{k} \right) e^{i\delta_{\ell}} \cos \delta_{\ell} u_{\ell}(kr)
 \end{aligned}$$

donde

$$\Psi(r, \theta) f^{HF}(\vec{r}) = \sum_{\ell} \left(\frac{1}{kr} \right) i^{\ell} (2\ell+1) \cos \delta_{\ell} e^{i\delta_{\ell}} u_{\ell}(kr) P_{\ell}(\cos \theta) \quad (I.A6.11)$$

onde δ_{ℓ} = deslocamento de fase

$P_{\ell}(\cos \theta)$ = Polinomio de Legendre de ordem ℓ

$u_{\ell}(kr)$ = solução da equação radial de Hartree-Fock

θ = ângulo entre a direção do momento \vec{k} e a direção \vec{r}

Entretanto, como sempre teremos um eletrón incidente e um eletrón espalhado, não podemos nos dois casos escolher a direção do momento sendo a direção do eixo polar. É conveniente então, expressar $P_{\ell}(\cos \theta)$ como função do consumo do ângulo formado pela direção de \vec{r} com o mesmo eixo polar, para o eletrón espalhado.

É sabido que:

$$P_{\ell}(\cos \theta) = \frac{4\pi}{2\ell+1} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} Y_{\ell m}^*(\theta_k, \phi_k) Y_{\ell m}(\theta, \phi) \quad (I.A6.12)$$

onde θ_k, ϕ_k são as coordenadas angulares do vetor \vec{k}

θ, ϕ são as coordenadas angulares do vetor posição \vec{r}

Vamos chamar de \vec{p} o momento do eletrón incidente e de \vec{q} o momento do eletrón espalhado. Desta forma vem:

1 - Orbital (virtual) contínuo Hartree-Fock para o eletron inciden
te:

$$f_{\vec{p}}^{(+)\text{HF}}(\vec{r}_1) = \sum_{\ell'} \left(\frac{2\ell'+1}{pr_1} \right) i^{\ell'} \cos \delta_{\ell'}(p) e^{i\delta_{\ell'}(p)} u_{\ell'}(pr_1) P_{\ell'}(\cos \theta_1)$$

onde θ_1 é o ângulo formado por \vec{r}_1 e \vec{p}_1 , ou seja, por \vec{r}_1 , e o eixo polar z. Lembrando que

$$Y_{\ell 0}(\theta_1, \phi_1) = \left(\frac{2\ell+1}{4\pi} \right)^{1/2} P_{\ell}(\cos \theta)$$

vem:

$$f_{\vec{p}}^{(+)\text{HF}}(\vec{r}_1) = \sum_{\ell'} \frac{(4\pi)^{1/2}}{pr_1} (i)^{\ell'} (2\ell+1)^{1/2} \cos \delta_{\ell'}(p) e^{i\delta_{\ell'}(p)} u_{\ell'}(pr_1) Y_{\ell' 0}(\theta_1, \phi_1)$$

(I.A6.13)

2 - Orbital (virtual) contínuo Hartree-Fock para o eletron espalha
do

$$f_{\vec{q}}^{(-)\text{HF}}(r_1) = \frac{4\pi}{qr_1} \sum_{\ell''} \sum_{m''=-\ell''}^{\ell''} (i)^{\ell''} \cos \delta_{\ell''}(q) e^{-i\delta_{\ell''}(q)} u_{\ell''}(qr_1) \times$$

$$x Y_{\ell'' m''}^*(\theta_q, \phi_q) Y_{\ell'' m''}(\theta_1, \phi_1)$$

Sendo assim, podemos escrever:

$$f_p^{(+)} f_q^{(-)} f_q^{*}(r_2) = \frac{(4\pi)^{3/2}}{pq r_1 r_2} \sum_{\ell'=0}^{\infty} \sum_{\ell''=0}^{\infty} \sum_{m''=-\ell''}^{\ell''} (i)^{\ell'-\ell''} \cos \delta_{\ell'}(p) \times$$

$$x \cos \delta_{\ell''}(q) \exp[i(\delta_{\ell'}(p) + \delta_{\ell''}(q))]$$

$$(2\ell'+1)^{1/2} u_{\ell''}^*(qr_2) u_{\ell'}(pr_1) Y_{\ell'0}(\theta_1, \phi_1) Y_{\ell''m''}(\theta_q, \phi_q) Y_{\ell''m''}^*(\theta_2, \phi_2)$$

(I.A6.14)

Na expressão de T^D e T^E (apêndice I.A3) aparece também o potencial $V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$, que é o potencial de interação coulombiana. Vamos expandir, também, esse potencial em soma de ondas parciais (Messiah⁽⁴⁴⁾, pág. 491)

$$V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) = \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = 4\pi \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda} \frac{1}{2\lambda+1} \frac{r^{\lambda_{<}}}{r^{\lambda_{>}+1}} Y_{\lambda\mu}^*(\theta_1, \phi_1) Y_{\lambda\mu}(\theta_2, \phi_2)$$

(I.A6.15)

onde θ_1, ϕ_1 = ângulos que caracterizam a direção de \vec{r}_1

θ_2, ϕ_2 = ângulos que caracterizam a direção de \vec{r}_2

$r_{<} =$ o menor dos módulos r_1 e r_2

$r_{>} =$ o maior dos módulos r_1 e r_2

Finalmente, para estarmos em condição de calcular T^D e T^E , devemos usar as expressões para $\chi_{LM_L S}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$. Vimos no capítulo I.2 que

$$\chi_{LM_L S}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = R_{3p}(r_2) R_{4s}(r_1) Y_{1ML}^*(\theta_1, \phi_1) Y_{00}(\theta_2, \phi_2)$$

(I.A6.16)

Usando a notação⁽²⁵⁾:

$$R_{n\ell}(r) = \frac{P_{n\ell}(r)}{r} \quad (\text{I.A6.17})$$

podemos calcular $T_{LM_L S}^D$ e $T_{LM_L S}^E$:

1 - Inicialmente, vamos fazer o cálculo de T^D :

$$\begin{aligned} T_{LM_L S}^D &\equiv \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_p^{(+)*}(\vec{r}_1) f_q^{(-)}(\vec{r}_1) V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \chi_{LM_L S}(\vec{r}_2, \vec{r}_2) = \\ &= \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{(4\pi)^{3/2}}{pq r_1^2} \sum_{\ell'=0}^{\infty} \sum_{\ell''=0}^{\infty} \sum_{m''=-\ell''}^{\ell''} (i)^{\ell'-\ell''} \cos \delta_{\ell'}(p) \cos \delta_{\ell''}(q) \\ &\quad \exp[i(\delta_{\ell'}(p) + \delta_{\ell''}(q))] \times \\ &\quad (2\ell'+1)^{1/2} u_{\ell''}^*(qr_1) u_{\ell'}(pr_1) Y_{\ell'0}(\theta_1 \phi_1) Y_{\ell''m''}(\theta_q \phi_q) Y_{\ell''m''}^*(\theta_1 \phi_1) \times \\ &\quad \times 4\pi \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda} \frac{1}{(2\lambda+1)} \frac{r^{\lambda}}{r^{\lambda+1}} Y_{\lambda\mu}^*(\theta_1 \phi_1) Y_{\lambda\mu}(\theta_2 \phi_2) \times \\ &\quad \frac{P_{3p}(r_2)}{r_2} \frac{P_{4s}(r_2)}{r_2} Y_{1M_L}^*(\theta_2 \phi_2) Y_{00}(\theta_2 \phi_2) = \\ &= \int dr_1 dr_2 \sin \theta_1 d\theta_1 \sin \theta_2 d\theta_2 d\phi_1 d\phi_2 \frac{(4\pi)^{3/2}}{pq} \sum_{\ell'=0}^{\infty} \sum_{\ell''=0}^{\infty} \sum_{m''=-\ell''}^{\ell''} (i)^{\ell'-\ell''} \\ &\quad \times \cos \delta_{\ell'}(p) \cos \delta_{\ell''}(q) \exp[i(\delta_{\ell'}(p) + \delta_{\ell''}(q))] (2\ell'+1)^{1/2} u_{\ell''}^*(qr_1) u_{\ell'}(pr_1) \\ &\quad \times Y_{\ell'0}(\theta_1 \phi_1) Y_{\ell''m''}(\theta_q \phi_q) Y_{\ell''m''}^*(\theta_1 \phi_1) \times 4\pi \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda} \frac{1}{2\lambda+1} \frac{r^{\lambda}}{r^{\lambda+1}} \end{aligned}$$

$$Y_{\lambda\mu}^*(\theta_1\phi_1)Y_{\lambda\mu}(\theta_2\phi_2)P_{3p}(r_2)P_{4s}(r_2)Y_{1ML}^*(\theta_2\phi_2)Y_{00}(\theta_2\phi_2)$$

Mas lembrando que⁽⁴³⁾

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{\ell_1 m_1}(\theta, \phi) Y_{\ell_2 m_2}(\theta, \phi) Y_{\ell_3 m_3}(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi = \\ = \left[\frac{(2\ell_1+1)(2\ell_2+1)(2\ell_3+1)}{4\pi} \right]^{1/2} \begin{pmatrix} \ell_1 & \ell_2 & \ell_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell_1 & \ell_2 & \ell_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (I.A6.18)$$

onde $\begin{pmatrix} \ell_1 & \ell_2 & \ell_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}$ são os símbolos 3-j de Wigner, vem:

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{\ell',0}(\theta_1\phi_1) Y_{\ell'',m''}^*(\theta_1\phi_1) Y_{\lambda,\mu}^*(\theta_1\phi_1) \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1 = \\ = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{\ell',0}(\theta_1\phi_1) m'' Y_{\ell'',-m''}(\theta_1\phi_1) (-1)^u Y_{\lambda,-\mu}(\theta_1\phi_1) \sin \theta_1 d\phi_1 dp_1 = \\ = (-1)^{m''+\mu} \left[\frac{(2\ell'+1)(2\ell''+1)(2\lambda+1)}{4\pi} \right]^{1/2} \begin{pmatrix} \ell' & \ell'' & \lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell' & \ell'' & \lambda \\ 0 & -m'' & -\mu \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Por outro lado⁽⁴³⁾:

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{\ell\mu}(\theta_2\phi_2) Y_{1ML}^*(\theta_2\phi_2) Y_{00}(\theta_2\phi_2) \sin \theta_2 d\theta_2 d\phi_2 = \\ = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{\lambda\mu}(\theta_2\phi_2) Y_{1ML}^*(\theta_2\phi_2) \sin \theta_2 d\theta_2 d\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \delta_{\lambda 1} \delta_{\mu M_L} \end{aligned} \quad (I.A6.19)$$

Assim, podemos reescrever:

$$T_{LM_L S}^D = \int dr_1 dr_2 \frac{(4\pi)^{3/2}}{pq} \sum_{\ell'=0}^{\infty} \sum_{\ell''=0}^{\infty} \sum_{m''=-\ell''}^{\ell''} (i)^{\ell'-\ell''} \cos \delta_{\ell'}(p) \cos \delta_{\ell''}(q) \\ \exp[i(\delta_{\ell'}(p) + \delta_{\ell''}(q))] \\ (2\ell'+1)^{1/2} u_{\ell''}^*(qr_1) u_{\ell'}(pr_1) \frac{4\pi}{\sqrt{4\pi}} \frac{1}{3} \frac{r_<}{r_>^2} (-1)^{m''+M_L} \left[\frac{(2\ell'+1)(2\ell''+1)3}{4\pi} \right]^{1/2} \\ \begin{pmatrix} \ell' & \ell'' & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell' & \ell'' & 1 \\ 0 & -m'' & -M_L \end{pmatrix} P_{3p}(r_1) P_{4s}(r_2) Y_{\ell'' m''}(\theta_q \phi_q)$$

Agora, usando a seguinte notação:

$$\Psi_{S \text{ Bates}}^{\ell}(p, r) = \sqrt{\frac{2}{\pi p}} \cos \delta_{\ell}(p) u_{\ell}(p, r) \quad (I.A6.20)$$

$$\Psi_{S \text{ Bates}}^{\ell}(q, r) = \sqrt{\frac{2}{\pi q}} \cos \delta_{\ell}(q) u_{\ell}(q, r)$$

vem:

$$T_{LM_L S}^D = \frac{(4\pi)^{3/2} \pi}{2\sqrt{pq}} \sum_{\ell'=0}^{\infty} \sum_{\ell''=0}^{\infty} \sum_{m''=-\ell''}^{\ell''} (i)^{\ell'-\ell''} \exp[i(\delta_{\ell'}(p) + \delta_{\ell''}(q))] \times \\ \times (2\ell'+1)(2\ell''+1)^{1/2} \\ \times \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} \ell' & \ell'' & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell' & \ell'' & 1 \\ 0 & -m'' & -M_L \end{pmatrix} (-1)^{m''+M_L} Y_{\ell'' m''}(\theta_q \phi_q) \times$$

$$x \int_0^\infty \int_0^\infty dr_1 dr_2 \psi_{\text{Bates}}^{\ell''*} (q_1 r_1) \frac{r <}{r >} P_{3p}(r_2) P_{4s}(r_2)$$

De agora, em diante, vamos chamar a integral dupla que aparece na expressão acima de $I_{\ell' \ell'' S}^{p, q}$
Direto

Por outro lado, sabemos que:

$$\begin{pmatrix} \ell' & \ell'' & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = 0 \quad \text{se } \ell'' + \ell' + 1 \text{ for impar, donde devemos impor que}$$

(I.A6.21)

$\ell' + \ell'' + 1$ seja par.

Assim:

$$\ell'' + \ell' + 1 = 2N$$

ou seja,

$$\ell' - \ell'' = 2N - 1 - 2\ell''$$

donde

$$i^{\ell' - \ell''} = i^{2(N - \ell'')} \quad i^{-1} = (-1)^{N - \ell'} \quad (-i) = (-1)^{1/2(\ell' + 1 - \ell'')} (-i)$$

(I.A6.22)

Além disso, pela regra triangular de adição de momentos angulares $\ell'' - 1 \leq \ell' \leq \ell'' + 1$. Ainda devemos lembrar que $\begin{pmatrix} \ell' & \ell'' & 1 \\ 0 & -m'' & -M_L \end{pmatrix}$

são será diferente de zero se $m'' = -M_L$. Assim, $-\ell'' \leq M_L \leq \ell''$, donde

$$|M_L| \leq \ell''.$$

Lembrando que

$$\begin{pmatrix} \ell' & \ell'' & 1 \\ 0 & -m'' & -M_L \end{pmatrix} = (-1)^{\ell' + \ell'' + 1} \begin{pmatrix} \ell' & \ell'' & 1 \\ 0 & +m'' & +M_L \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \ell' & \ell'' & 1 \\ 0 & m'' & +M_L \end{pmatrix}, \quad (I.A6.23)$$

vem:

$$\begin{aligned} T_{LM_L}^D S = & \frac{(4\pi)^{3/2}}{2\sqrt{pq}} \pi \sum_{\ell'' \geq |M_L|}^{\ell''+1} \sum_{\ell' = |\ell''-1|}^{\ell''} (-1)^{1/2(\ell'+1-\ell'')} (-i) \\ & \exp[i(\delta_{\ell'}(p) + \delta_{\ell''}(q))] \\ & \times (2\ell''+1)(2\ell''+1)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} \ell & \ell & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell & \ell & 1 \\ 0 & -M_L & +M_L \end{pmatrix} Y_{\ell''-M_L}(\theta_q \phi_q) \times \\ & \times I_{\ell' \ell''}^{p,q} S \\ & \text{Direto} \end{aligned}$$

Lembrando que:

$$Y_{\ell''-M_L}(\theta_q \phi_q) = (-1)^{M_L} Y_{\ell'' M_L}^*(\theta_q \phi_q) \quad (I.A6.24)$$

e que:

$$Y_{\ell'' M_L}(\theta_q \phi_q) = (-)^{M_L} \left[\frac{(2\ell''+1)(\ell''-M_L)!}{4\pi(\ell''+M_L)!} \right]^{1/2} P_{\ell''}^{M_L}(\cos \theta_q) e^{iM_L \phi_q} \quad (I.A6.24a.)$$

vem:

$$T_{LM_L S}^D = \frac{2\pi^2}{\sqrt{pq}} \sum_{\ell'' \geq |M_L|} \sum_{\ell' = |\ell''-1|}^{\ell''+1} \frac{(-1)^{1/2(\ell'+1-\ell'')}}{\sqrt{3}} (-i) \exp[i(\delta_{\ell'}(p) + \delta_{\ell''}(q))] (2\ell'+1)(2\ell''+1) \left[\frac{(\ell''-M_L)!}{(\ell''+M_L)!} \right]^{1/2} P_{\ell''}^{M_L}(\cos \theta_q) e^{-iM_L \phi_q} \begin{pmatrix} \ell' & \ell'' & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell' & \ell'' & 1 \\ 0 & -M_L & +M_L \end{pmatrix} I_{\ell' \ell'' S}^{p,q} \text{ Direto} \quad (I.A6.25)$$

Devemos, também, escrever a expressão para $T_{LM_L S}^E$ de modo que fique em forma conveniente para ser calculada numericamente. Procedendo de maneira análoga a que fizemos para T^D , vem:

$$T_{LM_L S}^E = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_p^{(+)} H^F(\vec{r}_1) f_q^{(-)*} H^F(\vec{r}_2) V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \frac{P_{3p}(r_2)}{r_2} \frac{P_{4s}(r_1)}{r_1} \times Y_{1M_L}^*(\theta_2 \phi_2) Y_{00}(\theta_1 \phi_1) \\ = \int dr_1 dr_2 \frac{(4\pi)^{3/2}}{pq r_1 r_2} \sum_{\ell'=0}^{\infty} \sum_{\ell''=0}^{\infty} \sum_{m''=-\ell''}^{+\ell''} (i)^{\ell'-\ell''} \cos \delta_{\ell'}(p) \cos \delta_{\ell''}(q) \exp[i(\delta_{\ell'}(p) + \delta_{\ell''}(q))] (2\ell'+1)^{1/2} u_{\ell''}^*(qr_2) u_{\ell'}(pr_1) Y_{\ell',0}(\theta_1 \phi_1) \times$$

$$\begin{aligned}
 & \times Y_{\ell''m''}(\theta_q \phi_q) Y_{\ell''m''}^*(\theta_2 \phi_2) 4\pi \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda} \frac{1}{2\lambda+1} \frac{r_{<}^{\lambda}}{r_{>}^{\lambda+1}} Y_{\lambda\mu}^*(\theta_1 \phi_1) \times \\
 & \times Y_{\lambda\mu}(\theta_2 \phi_2) \frac{P_{3p}(r_2)}{r_2} \frac{P_{4s}(r_1)}{r_1} Y_{1M_L}^*(\theta_2 \phi_2) Y_{00}(\theta_1 \phi_1) = \\
 & = \int dr_1 dr_2 \sin \theta_1 d\theta_1 \sin \theta_2 d\theta_2 d\phi_1 d\phi_2 \frac{(4\pi)^{3/2}}{pq} \sum_{\ell'=0}^{\infty} \sum_{\ell''=0}^{\infty} \sum_{m''=-\ell''}^{+\ell''} \times \\
 & \times (i)^{\ell'-\ell''} \cos \delta_{\ell'}(p) \cos \delta_{\ell''}(q) \exp[i(\delta_{\ell'}(p) \delta_{\ell''}(q))] (2\ell'+1)^{1/2} \\
 & \times u_{\ell''}^*(qr_2) u_{\ell'}(pr_1) \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda} Y_{\ell'0}(\theta_1 \phi_1) Y_{\lambda\mu}^*(\theta_1 \phi_1) Y_{00}(\theta_1 \phi_1) \times \\
 & \times Y_{\ell''m''}^*(\theta_2 \phi_2) Y_{\lambda\mu}(\theta_2 \phi_2) Y_{1M_L}^*(\theta_2 \phi_2) \frac{4\pi}{2\lambda+1} \frac{r_{<}^{\lambda}}{r_{>}^{\lambda+1}} P_{3p}(r_2) P_{4s}(r_1) \times \\
 & Y_{\ell''m''}(\theta_q \phi_q)
 \end{aligned}$$

Agora, com as expressões I.A6.18 e I.A6.19, vem:

$$\begin{aligned}
 & \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1 Y_{\ell'0}(\theta_1 \phi_1) Y_{\lambda\mu}^*(\theta_1 \phi_1) Y_{00}(\theta_1 \phi_1) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1 \times \\
 & Y_{\ell'0}(\theta_1 \phi_1) Y_{\lambda\mu}^*(\theta_1 \phi_1) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \delta_{\lambda\ell'} \delta_{\mu 0}
 \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}
 & \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \sin \theta_2 d\theta_2 d\phi_2 Y_{\ell''m''}^*(\theta_2 \phi_2) Y_{\lambda\mu}(\theta_2 \phi_2) Y_{1M_L}^*(\theta_2 \phi_2) = \\
 & = (-1)^{m''} (-1)^{M_L} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \sin \theta_2 d\theta_2 d\phi_2 Y_{\ell''-m''}^*(\theta_2 \phi_2) Y_{\lambda\mu}(\theta_2 \phi_2) Y_{1-M_L}(\theta_2 \phi_2) = \\
 & = (-1)^{m''+M_L} \left[\frac{(2\ell''+1)(2\lambda+1)3}{4\pi} \right]^{1/2} \begin{pmatrix} \ell & \lambda & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell & \lambda & 1 \\ -m'' & \mu & -M_L \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

Assim vem:

$$T_{LM_L}^E S = \int dr_1 dr_2 \frac{(4\pi)^{3/2}}{pq} \sum_{\ell'=0}^{\infty} \sum_{\ell''=0}^{\infty} \sum_{m''=-\ell''}^{\ell''} (i)^{\ell'-\ell''} \cos \delta_{\ell'}(p) \cos \delta_{\ell''}(q) \times$$

$$\times \exp[i(\delta_{\ell'}(p) + \delta_{\ell''}(q))] \times$$

$$(2\ell'+1)^{1/2} u_{\ell''}^*(qr_2) u_{\ell'}(pr_1) \frac{4\pi}{(2\ell'+1)} \frac{r_{<}^{\ell'}}{r_{>}^{\ell'+1}} (-1)^{m''+M_L} \times$$

$$\times \left[\frac{(2\ell''+1)(2\ell'+1)3}{4\pi} \right]^{1/2}$$

$$\begin{pmatrix} \ell'' & \ell' & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell'' & \ell' & 1 \\ -m'' & 0 & -M_L \end{pmatrix} P_{3p}(r_2) P_{4s}(r_1) Y_{\ell''m''}(\theta_q, \phi_q)$$

Usando a notação das expressões I.A6.20, vem:

$$T_{LM_L}^E S = \frac{2^2}{\sqrt{pq}} \sum_{\ell'=0}^{\infty} \sum_{\ell''=0}^{\infty} \sum_{m''=-\ell''}^{\ell''} (i)^{\ell'-\ell''} \exp[i(\delta_{\ell'}(p) + \delta_{\ell''}(q))] (2\ell''+1)^{1/2}$$

$$\sqrt{3} \sqrt{41\pi}$$

$$(-1)^{m''+M_L} \begin{pmatrix} \ell'' & \ell' & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell'' & \ell' & 1 \\ -m'' & 0 & -M_L \end{pmatrix} Y_{\ell''m''}(\theta_q, \phi_q) \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} dr_1 dr_2 \times$$

$$\times \psi_{Bates S}^{\ell''*}(qr_2) \psi_{Bates S}^{\ell'}(pr_1) \frac{r_{<}^{\ell'}}{r_{>}^{\ell'+1}} P_{3p}(r_2) P_{4s}(r_1)$$

Vamos chamar a integral na expressão acima de $I_{\ell' \ell''}^{p,q} S$
Exchange

Agora, com as expressões (I.A6.21), (I.A6.22) e (I.A6.23),

vem:

$$T_{LM_L}^E S = \frac{2\pi^2}{\sqrt{pq}} \sum_{\ell'' \geq |M_L|}^{\ell''+1} \sum_{\ell' = |\ell''-1|}^{\ell''+1} (-1)^{(\ell'+\ell''+1)} (-i) \exp[i(\delta_{\ell'}(p) + \delta_{\ell''}(q))] \times$$

$$\times (2\ell''+1)^{1/2} \sqrt{3} \sqrt{4\pi} \times$$

$$\begin{pmatrix} \ell'' & \ell' & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell'' & \ell' & 1 \\ M_L & 0 & -M_L \end{pmatrix} Y_{\ell''-M_L}(\theta_q \phi_q) I_{\ell' \ell''}^{p,q} S$$

Exchange

Agora usando as expressões I.A6.24 e I.A6.24a, vem:

$$T_{LM_L}^E S = \frac{2\pi^2}{\sqrt{pq}} \sum_{\ell'' \geq |M_L|}^{\ell''+1} \sum_{\ell' = |\ell''-1|}^{\ell''+1} (-1)^{1/2(\ell'+\ell''+1)} (-i) \exp[i(\delta_{\ell'}(p) +$$

$$+ \delta_{\ell''}(q))] \sqrt{3} (2\ell''+1) \times$$

$$\left[\frac{(\ell''-M_L)!}{(\ell''+M_L)!} \right]^{1/2} P_{\ell''}^{M_L}(\cos \theta_q) e^{-iM_L \phi_q} \begin{pmatrix} \ell'' & \ell' & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell'' & \ell' & 1 \\ M_L & 0 & -M_L \end{pmatrix}$$

$$\times I_{\ell' \ell''}^{p,q} S$$

Exchange

Assim vem:

$$\begin{aligned}
 T_{LM_L}^E S = & \frac{(2^2)}{\sqrt{pq}} \sum_{\ell'' \geq |M_L|}^{\ell''+1} \sum_{\ell' = |\ell''-1|}^{\ell''+1} (-1)^{1/2(\ell'+\ell''+1)} (-i) \sqrt{3(2\ell''+1)} \times \\
 & \times \exp[i(\delta_{\ell'}(p) + \delta_{\ell''}(q))] \times \\
 & \left[\frac{(\ell''-M_L)!}{(\ell''+M_L)!} \right]^{1/2} P_{\ell''}^{M_L} (\cos \theta_q) e^{-iM_L \phi_q} \begin{pmatrix} \ell'' & \ell' & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \ell' & 1 & \ell'' \\ 0 & -M_L & M_L \end{pmatrix} \\
 & \times I_{\ell' \ell''}^{p,q} S \\
 & \text{Exchange}
 \end{aligned}$$

Apêndice I.A7 - A matriz T na primeira aproximação de Born. A expansão em ondas parciais

Na primeira aproximação de Born, é feita a hipótese de que o eletrón incidente interage sô levemente com o alvo, de modo que sua função de onda é aproximada por uma onda plana $\exp[i \vec{p} \cdot \vec{r}]$ que seria a função correta na ausência de qualquer interação.

Nestas condições, na expressão para nossa matriz T (eq. I.1.6) vamos usar $e^{i\vec{p} \cdot \vec{r}}$ no lugar de $f_p^{(+)\text{HF}}$ e $e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}}$ no lugar de $f_q^{(-)\text{HF}}$. Desta forma, temos:

$$T_{LSJM_J}^{\text{Born}} = \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_1} n_{m_{s2}}^*(\sigma_1) e^{i\vec{p} \cdot \vec{r}_1} n_{m_{s1}}(\sigma_1) V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \chi(\vec{r}_2 \sigma_2, \vec{r}_2 \sigma_2) - \sum_{\sigma} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_2} n_{m_{s1}}(\sigma_1) V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \chi(\vec{r}_2 \sigma_2, \vec{r}_1 \sigma_1) \quad (\text{I.A7.1})$$

Vimos, na seção I.2.1 que podemos escrever a matriz de densidade de transição separando as partes de spin. No caso singlete, a fórmula é dada pela expressão I.2.5. Como estamos interessados sô na parte direta, como discutimos na seção I.2.7, vamos estudar sô o termo direto de Born:

$$T_{JM_J S=0}^{\text{D Born}} = \sum_{\sigma} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_1} n_{m_{s2}}^*(\sigma_2) e^{i\vec{p} \cdot \vec{r}_1} n_{m_{s1}}(\sigma_1) V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \times \chi_{LM_L S=0}(\vec{r}_2 \vec{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(\sigma_2) \alpha^*(\sigma_2) + \beta(\sigma_2) \beta^*(\sigma_2) \} \quad (\text{I.A7.2})$$

Lembrando, as expressões I.A3.2 e I.A3.3, no apêndice 3, vem:

$$T_{JM_M S=0}^{\text{Born}} = \delta_{m_{s1} m_{s2}} \frac{1}{\sqrt{2}} \{ 2 \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 e^{i(\vec{p}-\vec{q}) \cdot \vec{r}_1} V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \chi_{LM_L S=0}(\vec{r}_2, \vec{r}_2) \} \quad (\text{I.A7.3})$$

Vamos usar a notação:

$$T_{LM_L}^{\text{D Born}} = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 e^{i\vec{p} \cdot \vec{r}_1} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_1} V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \chi_{LM_L S=0}(\vec{r}_2, \vec{r}_2) \quad (\text{I.A7.4})$$

Vamos calcular $T_{LM_L}^{\text{D Born}}$, usando para a densidade de transição a expressão da seção I.2.1:

$$T_{LM_L}^{\text{D Born}} = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 e^{i(\vec{p}-\vec{q}) \cdot \vec{r}_1} V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) R_{3p}(r_2) R_{4s}(r_2) Y_{1ML}^*(\hat{r}_2) Y_{00}(\hat{r}_2) \quad (\text{I.A7.5})$$

$$V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) = \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \frac{1}{r_{21}} \quad (\text{I.A7.6})$$

Lembrando que $\int d\vec{r}_1 \frac{e^{i(\vec{p}-\vec{q}) \cdot \vec{r}_1}}{r_{21}} = \frac{4\pi}{k^2} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_2}$ onde $\vec{k} = \vec{p} - \vec{q}$ (integral de Bethe), vem:

$$T_{LM_L}^{\text{D Born}} = \frac{4\pi}{k^2} \int d\vec{r}_2 e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_2} R_{3p}(r_2) R_{4s}(r_2) Y_{1ML}^*(\hat{r}_2) Y_{00}(\hat{r}_2) \quad (\text{I.A7.7})$$

Usando, agora, a expansão em ondas parciais para $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_2}$, vem:

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = 4\pi \sum_{\ell m} i^\ell j_\ell(kr) Y_{\ell m}^*(\theta_k \phi_k) Y_{\ell m}(\theta \phi) \quad (44) \quad (\text{I.A7.8})$$

e

$$T_{LM_L}^{\text{D Born}} = \frac{(4\pi)^2}{k^2} \sum_{\ell m} i^\ell Y_{\ell m}^*(\hat{k}) \int d\vec{r}_2 R_{3p}(r_2) R_{4s}(r_2) j_\ell(kr_2) Y_{1M_L}^*(\theta_2 \phi_2) Y_{\ell m}(\theta_2 \phi_2)$$

$$= \frac{(4\pi)^2}{k^2} \sum_{\ell, m} i^\ell Y_{\ell m}^*(\theta_k \phi_k) \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \int r_2^2 dr_2 R_{3p}(r_2) R_{4s}(r_2) j_\ell(kr_2) \times$$

$$\times \int d\Omega_2 Y_{1M_L}^*(\theta_2 \phi_2) Y_{\ell m}(\theta_2 \phi_2)$$

como $\int d\Omega_2 Y_{1M_L}^*(\theta_2 \phi_2) Y_{\ell m}(\theta_2 \phi_2) = \delta_{\ell 1} \delta_{m M_L}$

vem:

$$T_{LM_L}^{D \text{ Born}} = \frac{(4\pi)^2}{k^2 \sqrt{4\pi}} (i) Y_{1M_L}^*(\theta_k \phi_k) \int r_2^2 dr_2 R_{3p}(r_2) R_{4s}(r_2) j_\ell(kr_2) \quad (\text{I.A7.9})$$

Usando a notação (vide Apêndice 6, eq. I.A6.17):

$$R_{\eta \ell}(r) = \frac{P_{\eta \ell}(r)}{r} \quad (\text{I.A7.10})$$

vem:

$$T_{LM_L}^{D \text{ Born}} = \frac{(4\pi) \sqrt{4\pi}}{k^2} (i) Y_{1M_L}^*(\theta_k \phi_k) \int P_{3p}(r_2) P_{4s}(r_2) j_\ell(kr_2) dr_2 \quad (\text{I.A7.11})$$

$$\text{chamando: } I(k) = \int P_{3p}(r_2) P_{4s}(r_2) j_\ell(kr_2) dr_2 \quad (\text{I.A7.12})$$

ou seja

$$T_{LM_L}^{D \text{ Born}} = \frac{(4\pi)^{3/2}}{k^2} (i) Y_{1M_L}^*(\theta_k \phi_k) I(k) \quad (\text{I.A7.13})$$

Podemos ter $M_L = 0, \pm 1$, donde:

a) se $M_L = 0$, vem:

$$T_{LM_L=0}^{D \text{ Born}} = \frac{4\pi \sqrt{3}}{k^2} i \cos \theta_k I(k) \quad (\text{I.A7.14})$$

b) se $M_L = +1$, vem:

$$T_{LM_L=1}^{D \text{ Born}} = \frac{2\pi\sqrt{6}}{k^2} i \sin \theta_k(k) \quad (\text{I.A7.15})$$

c) se $M_L = -1$, vem:

$$T_{LM_L=-1}^{D \text{ Born}} = -\frac{2\pi\sqrt{6}}{k^2} i \sin \theta_k(k) \quad (\text{I.A7.16})$$

No cálculo dessas expressões, usando $\phi_k = \pi$, pois, escolhemos como antes, no apêndice I.A6., o eixo polar na direção de \vec{p} e o plano de espalhamento sendo plano xz.

Devemos, também, calcular a expressão para o termo direto da matriz T na aproximação de Born usando expansão em ondas parciais. Neste caso, vamos substituir na expressão I.A7.5, a expressão de $e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_1}$ e a de $V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$ por suas expansões em ondas parciais. Vamos, também, substituir $e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_1}$ por sua expansão em ondas parciais, lembrando que \vec{p} está na direção do eixo polar:

$$\begin{aligned} e^{i\vec{p} \cdot \vec{r}_1} &= \sum_{\ell'=0}^{\infty} (2\ell'+1) i^{\ell'} j_{\ell'}(pr_1) P_{\ell'}(\cos \theta_1) \\ &= \sum_{\ell'=0}^{\infty} \sqrt{4\pi} (2\ell'+1)^{1/2} j_{\ell'}(pr_1) Y_{\ell'0}(\theta_1) \quad (\text{referência 44}) \end{aligned}$$

Assim, vem:

$$T_{LM_L}^{D \text{ Born parcial}} = (4\pi)^{5/2} \sum_{\ell'=0}^{\infty} \sum_{\ell''m''} i^{(\ell' - \ell'')} (2\ell'+1)^{1/2} Y_{\ell''m''}(\theta_q \phi_q) \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda} \frac{1}{2\lambda+1} x$$

$$\left\{ d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 j_{\ell'}(pr_1) j_{\ell''}(qr_1) Y_{\ell'0}(\theta_1 \phi_1) Y_{\ell''m''}^*(\theta_1 \phi_1) \frac{r_{<}^{\lambda}}{r_{>}^{\lambda+1}} x \right.$$

$$x Y_{\lambda \mu}^*(\theta_1 \phi_1) Y_{\lambda \mu}(\theta_2 \phi_2) R_{3p}(r_2) R_{4s}(r_2) Y_{1M_L}^*(\theta_2 \phi_2) Y_{00}(\theta_2 \phi_2) \quad (I.A7.17)$$

Lembrando que⁽⁴³⁾:

$$\begin{aligned} \int d\Omega_1 Y_{\ell' 0}(\theta_1 \phi_1) Y_{\ell'' m''}^*(\theta_1 \phi_1) Y_{\lambda \mu}^*(\theta_1 \phi_1) &= (-1)^{m''+\mu} \int d\Omega_1 Y_{\ell' 0}(\theta_1 \phi_1) \times \\ &\times Y_{\ell'' -m''}(\theta_1 \phi_1) Y_{\lambda -\mu}(\theta_1 \phi_1) \\ &= (-1)^{m''+\mu} \left| \frac{(2\ell'+1)(2\ell''+1)(2\lambda+1)}{4\pi} \right|^{1/2} \begin{pmatrix} \ell' & \ell'' & \lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell' & \ell'' & \lambda \\ 0 & -m'' & -\mu \end{pmatrix} \end{aligned}$$

e que

$$\int d\Omega_2 Y_{\lambda \mu}(\theta_2 \phi_2) Y_{1M_L}^*(\theta_2 \phi_2) Y_{00}(\theta_2 \phi_2) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \delta_{\lambda 1} \delta_{\mu M_L}$$

vem:

$$\begin{aligned} T_{LM_L}^{D \text{ Born parcial}} &= (4\pi)^{3/2} \sum_{\ell'=0}^{\infty} \sum_{\ell'' m''} i^{(\ell' - \ell'')} Y_{\ell'' m''}(\theta_q \phi_q) \frac{1}{3} (-)^{m''+M_L} \times \\ &[(2\ell'+1)(2\ell''+1)3]^{1/2} \begin{pmatrix} \ell' & \ell'' & 1 \\ 0 & -m'' & -M_L \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell' & \ell'' & 1 \\ 0 & -m'' & -M_L \end{pmatrix} \end{aligned}$$

$$\int r_1^2 dr_1 r_2^2 dr_2 j_{\ell}(pr_1) j_{\ell''}(qr_2) \frac{r_<}{r_>^2} R_{3p}(r_2) R_{4s}(r_2)$$

Usando, agora, as condições para que os símbolos 3j sejam diferentes de zero (I.A6.21, I.A6.22), já usadas no apêndice I.A6., vem:

$$T_{LM_L}^{D \text{ Born parcial}} = (4\pi)^{3/2} \sum_{\ell'' \geq |M_L|}^{\ell''+1} \sum_{\ell' = |\ell''-1|}^{\ell''+1} \frac{(-1)^{1/2(\ell'+1-\ell'')}}{\sqrt{3}} (-i) \times$$

$$\times Y_{\ell''-M_L}(\theta_q \phi_q) (2\ell'+1)(2\ell''+1)^{1/2} \begin{pmatrix} \ell' & \ell'' & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell' & \ell'' & 1 \\ 0 & M_L & -M_L \end{pmatrix}$$

$$\int dr_1 dr_2 j_{\ell'}(pr_1) j_{\ell''}(qr_1) \frac{r <}{r >} P_{3p}(r_2) P_{4s}(r_2) \quad (I.A7.18)$$

Chamando

$$I_{\ell' \ell''}^{p,q \text{ Born Direto}} = \int dr_1 dr_2 j_{\ell'}(pr_1) j_{\ell''}(qr_1) \frac{r <}{r >} P_{3p}(r_2) P_{4s}(r_2) \quad (I.A7.19)$$

e escrevendo $Y_{\ell''-M_L}(\theta_q \phi_q)$ como função de $P_{\ell''}^{M_L}$ (I.A6.24 e I.A6.24a) vem:

$$T_{LM_L}^{D \text{ Born parcial}} = (4\pi) \sum_{\ell'' \geq M_L} \sum_{\ell' = |\ell''-1|}^{\ell''+1} \frac{(-1)^{1/2(\ell'+1-\ell'')}}{\sqrt{3}} (-i)(2\ell'+1) \times$$

$$\times (2\ell''+1) P_{\ell''}^{M_L}(\cos \theta_q) e^{-iM_L \phi_q} \left[\frac{(\ell''-M_L)!}{(\ell''+M_L)!} \right]^{1/2} \times$$

$$\times \begin{pmatrix} \ell' & \ell'' & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell' & \ell'' & 1 \\ 0 & M_L & -M_L \end{pmatrix} I_{\ell' \ell''}^{p,q \text{ Born Direto}}$$

Apêndice I.A8 - A correção analítica às integrais $I_{\ell\ell}^{p,q}$

A integral $I_{\ell\ell}^{p,q}$ (eq. I.2.27) pode ser escrita:
Direto

$$I_{\ell\ell}^{p,q} = \int_0^\infty \int_0^\infty dr_1 dr_2 \psi_{\text{Bates}}^{\ell,*}(q_1 r_1) \psi_{\text{Bates}}^{\ell'}(p_1 r_1) \frac{r <}{r >} P_{3p}(r_2) P_{4s}(r_2)$$

Vamos chamar

$$V_{3p \rightarrow 4s}(r_1) = \int_0^\infty dr_2 \frac{r <}{r >} P_{3p}(r_2) P_{4s}(r_2) \quad (\text{I.A8.1})$$

No programa de Bates, a forma assintótica da solução con
tínua é escrita:

$$\psi_{\text{Bates}}^{\ell}(kr) = \sqrt{\frac{2}{\pi k}} kr [\cos \delta_{\ell} j_{\ell}(kr) - \sin \delta_{\ell} n_{\ell}(kr)] \text{ para } r > r_0 \quad (\text{I.A8.2})$$

onde $j_{\ell}(kr)$ é a função esférica de Bessel

$n_{\ell}(kr)$ é a função de Neumann

Quando $r \rightarrow \infty$, sabemos que (Rodberg e Thaler)⁽⁴⁵⁾:

$$kr j_{\ell}(kr) \rightarrow \sin(kr - \frac{1}{2} \ell \pi)$$

$$-kr n_{\ell}(kr) \rightarrow \cos(kr - \frac{1}{2} \ell \pi)$$

Donde:

$$\begin{aligned} \psi_{\text{Bates}}^{\ell} \text{ assintótica} &= \sqrt{\frac{2}{\pi k}} [\cos \delta_{\ell} \sin(kr - \frac{1}{2} \ell \pi) + \sin \delta_{\ell} \cos(kr - \frac{1}{2} \ell \pi)] \\ &= \sqrt{\frac{2}{\pi k}} \sin[kr + \delta_{\ell} - \frac{1}{2} \ell \pi] \end{aligned}$$

Por outro lado, sabemos que:

$$\begin{aligned} T_{\ell\ell}^{p,q} S &= \int_0^\infty dr_1 \psi_{\text{Bates}}^{\ell''*}(q_1 r_1) \psi_{\text{Bates}}^{\ell'}(p_1 r_1) V_{3p \rightarrow 4s}(r_1) = \\ &= \int_0^{R_0} dr_1 \psi_{\text{Bates}}^{\ell''*}(q_1 r_1) \psi_{\text{Bates}}^{\ell'}(p_1 r_1) V_{3p \rightarrow 4s}(r_1) + \int_{R_0}^\infty dr_1 \psi_{\text{Bates}}^{\ell''*}(q_1 r_1) \times \\ &\times \psi_{\text{Bates}}^{\ell'}(p_1 r_1) V_{3p \rightarrow 4s}(r_1) \end{aligned}$$

Vamos analisar a integral no intervalo $[R_0, \infty[$. Para isso, vamos reescrever $V_{3p \rightarrow 4s}$:

$$\begin{aligned} V_{3p \rightarrow 4s}(r_1) &= \int_0^\infty dr_2 \frac{r_2}{r_1^2} P_{3p}(r_2) P_{4s}(r_2) = \frac{1}{r_1^2} \int_0^{r_1} dr_2 r_2 P_{3p}(r_2) P_{4s}(r_2) + \\ &+ r_1 \int_{r_1}^\infty \frac{1}{r_2^2} P_{3p}(r_2) P_{4s}(r_2) \end{aligned} \quad (\text{I.A8.3})$$

Suponha, agora, que para $r_1 > R_0$, o último termo seja bastante pequeno e possa ser desprezado. Neste caso, chamando:

$$k = \int_0^{r_1} dr_2 r_2 P_{3p}(r_2) P_{4s}(r_2) \quad (\text{I.A8.4})$$

vem

$$V_{3p \rightarrow 4s}(r_1) \approx \frac{k}{r_1^2} \quad (\text{I.A8.5})$$

e a integral que queremos analisar pode ser escrita:

$$\int_{R_0}^{\infty} dr_1 \frac{k}{r_1^2} \psi_{\text{Bates}}^{\ell''*}(q_1 r_1) \psi_{\text{Bates}}^{\ell'}(p_1 r_1) \approx$$

$$\frac{2}{\pi \sqrt{pq}} \int_{R_0}^{\infty} dr_1 \frac{k}{r_1^2} \sin(pr_1 + \delta_{\ell'} - \frac{1}{2}\ell' \pi) \sin(qr_1 + \delta_{\ell''} - \frac{1}{2}\ell'' \pi)$$

onde substituímos $\psi_{\text{Bates}}^{\ell}(kr)$ pelas formas assintóticas.

Tendo esses valores, podemos escrever:

$$I_{\ell' \ell''}^{p, q} \underset{\text{Direto}}{S} = \int_0^{R_0} dr_1 \psi_{\text{Bates}}^{\ell''*}(q_1 r_1) \psi_{\text{Bates}}^{\ell'}(p_1 r_1) V_{3p \rightarrow 4s} + \frac{2}{\pi \sqrt{pq}} \int_0^{\infty} dr_1 \frac{k}{r_1^2} \times$$

$$\times \sin(pr_1 + \delta_{\ell'} - \frac{1}{2}\ell' \pi) \sin(qr_1 + \delta_{\ell''} - \frac{1}{2}\ell'' \pi) \quad (\text{I.A8.6})$$

A primeira integral é calculada numericamente, usando-se as funções contínuas do programa de Bates. A segunda integral deve ser calculada analiticamente e será a nossa correção analítica

ca $I_{\ell' \ell''}^{p, q}$ ao termo direto:
analítica

$$I_{\ell' \ell''}^{p, q} = \frac{2k}{\pi \sqrt{pq}} \int_{R_0}^{\infty} \frac{dr_1^2}{r_1^2} \sin(pr_1 + \delta_{\ell'} - \frac{1}{2}\ell' \pi) \sin(qr_1 + \delta_{\ell''} - \frac{1}{2}\ell'' \pi) \quad (\text{I.A8.7})$$

Lembrando que $2 \sin \alpha \sin \beta = \cos(\alpha - \beta) - \cos(\alpha + \beta)$, vem, escrevendo inicialmente:

$$a = \delta_{\ell'} - \frac{1}{2}\ell' \pi$$

$$b = \delta_{\ell''} - \frac{1}{2}\ell'' \pi$$

$$I_{\ell, \ell''}^{p, q} \text{ analítica} = \frac{2k}{\pi\sqrt{pq}} \frac{1}{2} \left[\int_{R_0}^{\infty} \frac{\cos[(p-q)r_1 + a - b]}{r_1^2} - \int_{R_0}^{\infty} \frac{\cos[(p+q)r_1 + a + b]}{r_1^2} \right]$$

mas:

$$\int_{R_0}^{\infty} \frac{\cos[(p-q)r_1 + a - b]}{r_1^2} = \frac{\cos[(p-q)R_0 + a - b]}{R_0} + (p-q)\cos(a-b)\text{Si}(p-q)R_0 \\ + (p-q)\text{sen}(a-b)\text{Ci}(p-q)R_0$$

e

$$\int_{R_0}^{\infty} \frac{\cos[(p+q)r_1 + a + b]}{r_1^2} = \frac{\cos[(p+q)R_0 + a + b]}{R_0} + (p+q)\cos(a+b)\text{Si}(p+q)R_0 \\ + (p+q)\text{sen}(a+b)\text{Ci}(p+q)R_0$$

Nestas fórmulas $\text{Si}(x)$ e $\text{Ci}(x)$ são as integrais de seno e cosseno:

$$\text{Si}(x) = \int \frac{\text{sen } x}{x} dx \quad \text{e} \quad \text{Ci}(x) = \int \frac{\cos x}{x} dx, \text{ que tem valores tabelados }^{(46)}.$$

Assim:

$$I_{\ell, \ell''}^{p, q} \text{ analítica} = \frac{2k}{\pi\sqrt{pq}} \left\{ \frac{\cos[(p-q)R_0 + a - b]}{2R_0} - \frac{\cos[(p+q)R_0 + a + b]}{2R_0} \right. \\ \left. + \frac{(p-q)}{2} \cos(a-b)\text{Si}(p-q)R_0 + \frac{(p-q)}{2} \text{sen}(a-b)\text{Ci}(p-q)R_0 \right. \\ \left. - \frac{(p+q)}{2} \cos(a+b)\text{Si}(p+q)R_0 - \frac{(p+q)}{2} \text{sen}(a+b)\text{Ci}(p+q)R_0 \right\}$$

(I.A8.8)

II.1. A Fotoionização da molécula de CO

II.1.1. Introdução e justificação do trabalho

A matéria e radiação podem interagir em vários modos. Na região visível e infravermelha do espectro, a troca de quanta discretos de energia caracteriza a interação. Neste caso, a absorção de um foton causa a formação de um estado excitado do átomo ou molécula que rapidamente retorna ao estado fundamental, reemitindo um foton de mesma energia. Quando os fotons são mais energéticos, por exemplo, na região ultra-violeta do espectro, a interação com a matéria pode resultar em ionização do átomo ou molécula ou mesmo dissociação da molécula.

Estudos teóricos e experimentais de fotoabsorção tem fornecido informações úteis à separação dos vários estados excitados discretos em moléculas diatômicas e à especificação das intensidades das transições correspondentes. Por outro lado, as intensidades dos processos de fotoionização molecular tem sido mais difíceis de separar experimentalmente, pois um ou mais eletrons está num estado contínuo, neste caso e um número de diferentes canais geralmente contribuem para a seção de choque total numa dada frequência. Consequentemente, medidas de absorção total não fornecem informações espectrais inambíguas no contínuo de fotoionização. Além, disso, estudos teóricos confiáveis, em primeiros princípios, das seções de choque de fotoionização em moléculas não são geralmente, disponíveis. Isto é devido às dificuldades de construção de funções contínuas na presença de um caroço molecular iônico não esférico⁽⁴⁷⁻⁵²⁾.

Entretanto, há refinamentos recentes em técnicas experimentais e em tratamentos teóricos que fornecem, agora, a base para estudos quantitativos dos processos de fotoionização em moléculas diatômicas⁽⁵³⁾. Em particular, medidas de coeficientes de ramificação (branching-ratio) de fotoionização, obtidas de radiação de síncroton⁽⁵⁴⁾, outras fontes^(55,56) e estudos de coincidência eletron-eletron ($e, 2e$)⁽⁵⁷⁾ e medidas de coincidência de eletron-íon parente^(58,59) fornecem informação adicional para a separação das várias excitações eletrônicas contínuas. Estes estudos experimentais detalhados revelam a presença de características proeminentes de ressonância que não podem ser distinguidos claramente nas medidas de fotoabsorção total^(60,61). Refinamentos correspondentes em técnicas teóricas^(62,66) provaram-se úteis na predição das seções de choque total^(62,63) e na interpretação das excitações eletrônicas responsáveis por estruturas nas seções de choque medidas na fotoabsorção de canais parciais.

No nosso trabalho, estudamos, com detalhes, as seções de choque de fotoionização teóricas, total e parcial, no monóxido de carbono. Isto complementa estudos prévios feitos no caso do nitrogênio molecular^(66,67). Para isso, usamos a técnica de Stieltjes-Tchebycheff^{2,3}, juntamente com cálculos de um pseudo-espectro na aproximação estática -troca para os canais separados. Para tanto, discutiremos primeiramente a obtenção da função de onda eletrônica do estado fundamental da molécula de CO, utilizando as equações de Hatree-Fock-Roothan. Em seguida, discutiremos a obtenção da seção de choque de fotoionização, sua relação com a polarizabilidade e o tratamento variacional necessário para a obtenção da mesma.

II.2. O cálculo auto-consistente

II.2.1. O método auto-consistente para estados moleculares

Para encontrar a solução do problema de um certo número de eletrons e núcleos interagentes, numa molécula, deveríamos resolver a equação de Schroedinger para o sistema molecular:

$$\left[-\sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_i^2 - \sum_j \frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla_j^2 + V(X_i, x_j) \right] \Psi(X_i, x_j) = \epsilon \Psi(X_i, x_j) \quad (\text{II.2.1})$$

onde ∇_i^2 = Laplaciano com respeito ao núcleo \underline{i} , de massa M_i

∇_j^2 = Laplaciano com respeito ao electron \underline{j} , de massa m_0

X_i = coordenadas do núcleo \underline{i}

x_j = coordenadas do electron \underline{j}

$V(X_i, x_j)$ = Energia potencial do sistema, consistindo das interações eletrostáticas entre todos os pares de carga

Entretanto, não é possível uma solução exata para esta equação. Sendo assim, devemos fazer aproximações.

A primeira aproximação a ser feita, válida porque os eletrons são muito mais leves que os núcleos e movem-se muito mais rapidamente, é a aproximação de Born-Oppenheimer⁽⁶⁸⁾ (ou aproximação de núcleos adiabáticos):

A função de onda Ψ para cada estado molecular pode ser escrita nesta aproximação como um produto $u(X_i, x_j)v(X_i)$, de uma parte descrevendo o movimento nuclear $v(X_i)$ que depende, somente, das coordenadas nucleares, e de uma parte $u(X_i, x_j)$ que depende das coor

denadas nucleares e eletrônicas. A função $u(X_i, x_j)$ pode ser determinada resolvendo a equação de Schroedinger eletrônica:

$$H_e u(X_i, x_j) = \left[\sum_j -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla_j^2 + V(X_i, x_j) \right] u(X_i, x_j) = E(X_i) u(X_i, x_j) \quad (\text{II.2.2})$$

onde o hamiltoniano H_e e a função de onda eletrônica $u(X_i, x_j)$ dependem parametricamente da geometria nuclear, devido à dependência da energia potencial em X_i .

Sendo assim, poderíamos determinar os vários $u(X_i, x_j)$ e $E(X_i)$, resolvendo a equação 2.2. Mesmo assim, esta equação, descrevendo o movimento eletrônico, é ainda um problema de muitos corpos sem solução exata. Para encontrar uma solução aproximada, vamos usar a idéia, apresentada por Hund, em 1927⁽⁶⁸⁾, que originaria, o hoje chamado, método dos orbitais moleculares:

Considere o movimento de um eletrón numa molécula sob a ação dos núcleos e da média, feita numa distribuição estática de carga, de todos os outros eletrons. A mesma idéia foi introduzida, posteriormente, por Hartree⁽⁶⁸⁾, em teoria atômica, onde a distribuição média de carga podia ser considerada esférica. Tendo sido suposto por Hartree que cada eletrón mover-se-ia independentemente, nesse campo médio, deveríamos considerar que a função de onda poderia ser aproximadamente escrita na forma do produto $u_1(1) \dots u_n(n)$, onde a função produto é solução da equação (2.2).

Entretanto, esta função de onda produto não satisfaz o princípio de anti-simetria. Slater sugeriu, em 1929, o uso da função de onda de um eletrón envolvendo, ambos, coordenadas espaciais e spin. Cada função de onda permitida pelo princípio de exclusão

r_{ij} = distância entre o eletrôn i e o eletrôn j

Sendo assim:

$$(H_e)_{\text{médio}} = \int \phi^* H_e \phi dV_s$$

onde dV_s indica o elemento de volume de todo o espaço de configuração incluindo os spins. Assim:

$$\begin{aligned} (H_e)_{\text{médio}} = & \sum_i \int u_i^*(1) \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{ia}} \right] u_i(1) dv_1 + \\ & + \sum_{i < j} \left[\int u_i^*(1) u_i(1) u_j^*(2) u_j(2) \frac{1}{r_{ij}} dv_1 dv_2 \right. \\ & \left. - \int u_i^*(1) u_j(1) u_j^*(2) u_i(2) \frac{1}{r_{ij}} dv_1 dv_2 \right] \end{aligned} \quad (II.2.4)$$

onde 1 e 2 simbolizam coordenadas e spin dos eletrons e as integrais em dv_1 e dv_2 incluem as somatórias nos spins.

Para obter as equações de Hartree-Fock, devemos variar os u_i mantendo-os ortonormais. Isto é feito usando o método dos multiplicadores de Lagrange. Fazendo isso, obtemos a equação de Hartree-Fock, para um dos spin-orbitais $u_i(x_1, s_1)$

$$\begin{aligned} \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{1a}} \right] u_i(x_1, s_1) + \left[\sum_j \int u_j^*(x_2, s_2) \frac{1}{r_{12}} u_j(x_2, s_2) dv_2 \right] u_i(x_1, s_1) \\ - \sum_j \left[\int u_j^*(x_2, s_2) \frac{1}{r_{12}} u_i(x_2, s_2) dv_2 \right] u_j(x_1, s_1) = \epsilon_i u_i(x_1, s_1) \end{aligned} \quad (II.2.5)$$

Assim, temos uma equação separada para cada um dos u_i ,

onde:

$-\nabla_i^2$ = operador energia cinética do eletrôn no spin-orbital u_i

$-\sum_a \frac{Z_a}{r_{1a}}$ = soma, sobre todos os núcleos a das atrações coulombianas entre este eletrôn e estes núcleos

Z_a = número atômico do núcleo a

r_{1a} = distância entre o eletrôn estudado e o núcleo a

$\sum_j \int u_j^*(x_2, s_2) \frac{1}{r_{12}} u_j(x_2, s_2) dv_2$ = energia potencial na posição do eletrôn calculado, da distribuição eletrônica de carga completa

$-\left[\sum_j \int u_j^*(x_2, s_2) \frac{1}{r_{12}} u_i(x_2, s_2) dv_2 \right] u_j(x_1, s_1)$ = termo de troca

ϵ_i = energia do eletrôn i

Cada spin-orbital molecular $u_i(x_\mu, s_\mu)$ onde o índice μ indica o μ -ésimo eletrôn pode ser escrito como o produto de uma parte $\phi_i(x_\mu)$ dependendo sô das coordenadas do eletrôn μ (chamada orbital molecular) e uma função de spin $\eta(s_\mu)$, se não considerarmos efeitos magnéticos:

$$u_i(x_\mu, s_\mu) = \phi_i(x_\mu) \eta(s_\mu)$$

II.2.2. O método da combinação linear dos orbitais atômicos para estados moleculares. Equações de Hartree-Fock-Roothan

Para moléculas, podemos resolver o problema do campo auto-consistente escrevendo cada orbital molecular como combinação linear de orbitais atômicos. Essa idéia foi introduzida por Roothan em 1951⁽⁶⁹⁾.

Nós vamos usar a seguinte notação:

$$u_k^\mu(x_\mu, s_\mu) = \phi_{i(k)}(x_\mu) \eta_k^\mu(s_\mu) = \phi_{i(k)} \eta_k^\mu \quad (\text{II.2.6})$$

onde: $u_k^\mu(x_\mu, s_\mu)$ = spin orbital molecular

$\phi_{i(k)}^\mu$ = orbital molecular

η_k^μ = função de spin

O índice $\underline{\mu}$ indica o $\underline{\mu}$ -ésimo elétron. Os índices \underline{k} e \underline{i} indicam os diferentes spin-orbitais moleculares e os orbitais moleculares, respectivamente. Como o mesmo orbital molecular, se conectado com diferentes fatores de spin, podem ocorrer em diferentes spin-orbitais moleculares, os índices \underline{k} e \underline{i} não são idênticos.

As funções de spin são tomadas, usualmente,

$$\eta_k^\mu = \begin{cases} \alpha^\mu \\ \beta^\mu \end{cases}$$

A função de onda determinantal de N elétrons será formada pelos spin-orbitais moleculares

$$P = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_1^1 & u_2^1 & \dots & u_N^1 \\ u_1^2 & u_2^2 & \dots & u_N^2 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ u_1^N & u_2^N & \dots & u_N^N \end{vmatrix} \quad (\text{II.2.7})$$

Os spin-orbitais moleculares, isto é, cada coluna do determinante, precisam ser linearmente independentes para que o determinante seja diferente de zero. Entretanto, dois orbitais moleculares ϕ_i^{μ} podem ser iguais desde que os correspondentes spin-orbitais moleculares tenham spin opostos, o que satisfaz automaticamente o princípio de exclusão de Pauli. Além disso, é sempre possível transformar o nosso conjunto de spin-orbitais moleculares num conjunto ortogonal.

$$\int u_i^* u_k dv_s = \delta_{ik} \quad (\text{II.2.8})$$

onde dv_s é o elemento de volume de um elétron incluindo spin.

Como consequência de (II.2.8), a função de onda determinantal Φ também é normalizada:

$$\int \Phi^* \Phi dV_s = 1 \quad (\text{II.2.9})$$

onde dV_s é o elemento de volume de todo o espaço de configuração incluindo spins.

Um conceito importante na teoria dos orbitais moleculares é o das camadas eletrônicas. Uma camada eletrônica é definida como um conjunto de orbitais moleculares em que cada orbital molecular aparece duas vezes, cada vez com um spin. Se houver degenerescência devi-

do a simetria molecular, os orbitais moleculares numa camada fechada formam um conjunto completamente degenerado. Uma estrutura de camada fechada se refere a uma função de onda determinantal feita de camadas eletrônicas fechadas.

Para uma estrutura de camada fechada, os spin-orbitais moleculares podem ser escritos:

$$u_{2i-1} = \phi_i \alpha \quad u_{2i} = \phi_i \beta \quad (II.2.10)$$

Introduzindo para os orbitais moleculares e para as funções de spin uma notação matricial, vem:

$$\phi = (\phi_1 \phi_2 \dots \phi_n) \quad (II.2.11)$$

$$\eta = (\alpha \beta)$$

Se escrevermos o conjunto de orbitais moleculares u_k na forma de uma matriz linha, $u = (u_1 u_2 \dots u_n)$, podemos representá-lo como o produto direto de ϕ e η (108):

$$u = \phi \otimes \eta \quad (II.2.12)$$

Usando o resultado da equação (II.2.8) para os orbitais moleculares u_{2i} e u_{2j} (ou u_{2i-1} e u_{2j-1}), podemos integrar os fatores de spin de modo a ter:

$$\int \phi_i^* \phi_j dv = \delta_{ij} \quad (II.2.13)$$

Assim, concluímos que os orbitais moleculares que formam uma camada fechada, também, formam um conjunto ortonormal.

Nossa função de onda determinantal de $N=2n$ eletrons pode ser escrita:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} \phi_1^1 \alpha \phi_1^1 \beta \phi_2^1 \alpha & \dots & \phi_n^1 \alpha \phi_n^1 \beta \\ \phi_1^2 \alpha \phi_1^2 \beta \phi_2^2 \alpha & \dots & \phi_n^2 \alpha \phi_n^2 \beta \\ \dots & \dots & \dots \\ \phi_1^{2n} \alpha \phi_1^{2n} \beta \phi_2^{2n} \alpha & \dots & \phi_n^{2n} \alpha \phi_n^{2n} \beta \end{vmatrix} \quad (\text{II.2.14})$$

Podemos, então, calcular o valor médio do Hamiltoniano, usando a função de onda Φ :

$$\begin{aligned} (H_e)_{\text{médio}} = & 2 \sum_{i=1}^n \int \phi_i^* \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{ia}} \right] \phi_i dv + \\ & + \sum_{i,j=1}^n \left[2 \int \frac{\phi_i^{\mu*} \phi_i^{\mu} \phi_j^{\nu*} \phi_j^{\nu}}{r_{\mu\nu}} dv_{\nu} dv_{\mu} - \right. \\ & \left. - \int \frac{\phi_i^{\mu*} \phi_j^{\nu} \phi_j^{\mu} \phi_i^{\nu}}{r_{\mu\nu}} dv_{\mu} dv_{\nu} \right] \end{aligned} \quad (\text{II.2.15})$$

onde chamaremos:

$$H_i = H_i^* = \int \phi_i^* \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{ia}} \right] \phi_i dv = \text{energia dos eletrons no campo dos núcleos} \quad (\text{II.2.16})$$

$$J_{ij} = J_{ji} = J_{ij}^* = J_{ji}^* = \int \frac{\phi_i^{\mu*} \phi_j^{\nu} \phi_j^{\mu} \phi_i^{\nu}}{r_{\mu\nu}} dv_{\mu} dv_{\nu} = \text{termo de interação coulombiana entre os eletrons} \quad (\text{II.2.17})$$

$$k_{ij}=k_{ji}=k_{ij}^*=k_{ji}^*=\int \frac{\phi_i^{*\mu} \phi_j^{*\nu} \phi_j^{\mu} \phi_i^{\nu}}{r_{\mu\nu}} dv_{\mu} dv_{\nu} = \text{integral de troca}$$

(II.2.18)

Para átomos, o problema da solução do campo auto-consistente é razoavelmente simples porque temos simetria central, o que não é o caso para moléculas. Entretanto, Roothan em 1951⁽⁶⁹⁾, usou a idéia de aproximar os orbitais moleculares por uma combinação linear de orbitais atômicos. Assim, vamos usar esse procedimento e representar os orbitais moleculares por uma combinação linear de orbitais atômicos (MO-LCAO):

$$\phi_i = \sum_{p=1}^m \chi_p C_{pi}$$

(II.2.19)

onde os χ_p são orbitais atômicos normalizados:

$$\int \chi_p^* \chi_p dv = 1$$

(II.2.20)

Podemos, assim, escrever a nossa função de onda determinantal em termos desses orbitais moleculares escritos como combinação linear dos orbitais atômicos, computar o valor médio do Hamiltoniano, variando, em seguida, os coeficientes C_{pi} para minimizar a energia.

Vamos utilizar a notação de Roothan, onde:

$$\chi = (\chi_1 \chi_2 \dots \chi_m)$$

(II.2.21)

$$c_i = \begin{pmatrix} c_{1i} \\ c_{2i} \\ \vdots \\ c_{mi} \end{pmatrix}$$

(II.2.22)

$$C = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \dots & c_{1n} \\ c_{21} & c_{22} & \dots & c_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ c_{m1} & c_{m2} & \dots & c_{mn} \end{pmatrix} \quad (\text{II.2.23})$$

Em termos dessas matrizes, podemos reescrever (II.2.19) como:

$$\phi_i = \chi C_i \quad (\text{II.2.24})$$

e, também, utilizando a equação (II.2.11):

$$\phi = \chi C \quad (\text{II.2.25})$$

Estamos supondo um número total \underline{n} de orbitais moleculares e um número \underline{m} de orbitais atômicos. Devemos construir \underline{n} orbitais moleculares a partir dos \underline{m} orbitais atômicos, donde $m \geq n$.

Para cada operador de um eletrom \underline{M} , vamos definir os correspondentes elementos de matriz M_{pq} calculados com o conjunto dos orbitais atômicos e a matriz M , formada com esses elementos:

$$M_{pq} = \int \chi_p^* M \chi_q dV$$

$$M = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} & \dots & M_{1m} \\ M_{21} & M_{22} & \dots & M_{2m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ M_{m1} & M_{m2} & \dots & M_{mm} \end{pmatrix} \quad (\text{II.2.26})$$

Pode-se observar, ainda, que se o operador \underline{M} for hermitiano, a matriz M será hermitiana.

Vamos, agora, definir alguns operadores, lineares e hermitianos, que podem ser associados com matrizes:

i) Operador coulombiano J_i , tal que

$$J_i^\mu \phi^\mu = \left(\int \frac{\phi_i^* \phi^\mu dv}{r_{\mu\nu}} \right) \phi^\mu \quad (\text{II.2.27})$$

onde

$$J_{ij} = \int \phi_i^* J_j \phi_i dv = \int \phi_j^* J_i \phi_j dv$$

ii) Operador de troca K_i^μ , tal que:

$$K_i^\mu \phi^\mu = \left(\int \frac{\phi_i^* \phi^\mu dv}{r_{\mu\nu}} \right) \phi_i^\mu$$

donde

$$K_{ij} = \int \phi_i^* K_j \phi_i dv = \int \phi_j^* K_i \phi_j dv \quad (\text{II.2.28})$$

iii) Operador H_i^μ , para o $\underline{\mu}$ -ésimo eletrón movendo-se no campo dos núcleos:

$$H_i^\mu \phi^\mu = \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{ia}} \right] \phi_i^\mu dv_\mu \quad (\text{II.2.29})$$

donde

$$(H_i)_{\text{medio}} = \int \phi_i^* H \phi_i dv \quad \text{com} \quad H = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{ia}}$$

iv) Operador G para a interação total eletrônica:

$$G = \sum_i (2J_i - K_i) \quad (II.2.30)$$

v) Operador hamiltoniano de Hartree-Fock:

$$F = H + G \quad (II.2.31)$$

A todos esses operadores definidos acima, podemos associar matrizes hermitianas J_i, K_i, H_i, G e F .

Além disso, convém definir, ainda, a matriz S cujos elementos são integrais de "overlap":

$$S_{pq} = \int \chi_p^* \chi_q dv \quad (II.2.32)$$

Como os orbitais atômicos são ortonormais (eq. II.2.20), a matriz S é a matriz unidade.

Tendo, em mãos, essas definições, podemos escrever:

$$\int \phi_i^* M \phi_j dv = c_i^+ M c_j \quad (II.2.33)$$

e, tendo em vista a equação (2.13), também

$$\int \phi_i^* \phi_j dv = c_i^+ S c_j = \delta_{ij} \quad (II.2.34)$$

É fácil ver, das equações (II.2.27), (II.2.28), (II.2.29) e (II.2.33), que:

$$H_i = c_i^+ H c_i \quad (\text{II.2.35})$$

$$J_{ij} = c_i^+ J_j c_i = c_j^+ J_i c_j \quad (\text{II.2.36})$$

e

$$K_{ij} = c_i^+ K_j c_i = c_j^+ K_i c_j \quad (\text{II.2.37})$$

Agora, em nosso processo variacional, devemos variar os vetores c_i de quantidades variacionais δc_i (ou seja, variar os coeficientes c_{pi} de quantidades δc_{pi}). Fazendo isso, utilizando o método dos multiplicadores de Lagrange, com o vínculo de que os orbitais moleculares permaneçam normalizados, obtemos:

$$F c_i = \sum_j S c_j \epsilon_{ji} \quad (\text{II.2.38})$$

$$F^* c_i^* = \sum_j S^* c_j^* \epsilon_{ij}$$

Pode-se mostrar, facilmente⁽⁶⁹⁾, que os multiplicadores de Lagrange ϵ_{ij} são elementos de uma matriz hermitiana, donde as equações (II.2.38) são equivalentes. Desta forma, podemos escrever:

$$FC = SC\epsilon \quad (\text{II.2.39})$$

onde a matriz ϵ é formada pelos elementos ϵ_{ij} .

Além disso, podemos supor sem perda de generalidade que a matriz ϵ seja diagonal com elementos reais ϵ_i e reescrever (II.2.39) na forma:

$$F c_i = \epsilon_i S c_i \quad (II.2.40)$$

Para resolver essa equação devemos usar um método iterativo. Escolhemos, inicialmente, funções de onda (ou seja, um conjunto de n vetores c_i), supostas soluções da equação (II.2.40). A partir desta solução, podemos calcular e resolver a equação para os auto-valores ϵ_i e auto-função c_i . Provavelmente, os c_i assim obtidos não concordam com os nossos c_i iniciais. Assim, repetimos o processo até atingir um determinado grau de convergência.

Então, podemos escrever:

$$F c = \epsilon S c \quad (II.2.41)$$

Cumpramos observar que os auto-valores da equação (II.2.41) são as raízes da equação secular:

$$|F - \epsilon S| = 0 \quad (II.2.42)$$

que é uma equação de m -ésimo grau em ϵ .

Entre as m soluções da equação (II.2.41), o conjunto $\epsilon_i, c_i, i=1, 2, \dots, n$, correspondentes aos menores auto-valores, correspondem aos n orbitais do estado fundamental. Os auto-valores da equação (II.2.41) são chamados energias dos orbitais na combinação linear dos orbitais atômicos.

II.2.3. A escolha dos orbitais atômicos - O conjunto de base gaussiano

Agora devemos escolher, propriamente, os orbitais atômicos de modo a aplicar o método que acabamos de delinear. Em seguida, devemos encontrar as matrizes J_i, K_i, H, G e F em função desses orbitais. Para uma molécula, isto envolve o cálculo de integrais de múltiplos

centros (dependendo de quantos átomos temos numa molécula) e este é um dos problemas mais complicados em teoria molecular. Assim, embora os orbitais de Slater tenham sido largamente usados em cálculos atômicos e moleculares, as dificuldades para calcular integrais moleculares de múltiplos centros foram imensas. Boys⁽⁷⁰⁾, em 1950, sugeriu a expansão dos orbitais atômicos, em que a parte radial fosse escrita como uma combinação linear de funções gaussianas cartesianas, por exemplo, $e^{-\alpha|\vec{r}-\vec{A}|^2}$ onde \vec{A} é o vetor indicando o centro A. Combinando um número suficientemente grande de tais funções, com diferentes coeficientes e diferentes expoentes α , podemos obter uma boa aproximação para a função que procuramos. A vantagem do uso de funções de base gaussianas é que as integrais de múltiplos centros ficam muito mais simples, embora seja necessário um número muito maior de funções de base.

Na realidade, podemos aproximar um orbital de Slater por uma combinação linear de orbitais gaussianos. Huzinaga⁽⁷¹⁾, em 1965, usou esse procedimento para alguns átomos, otimizando os expoentes através de um método variacional. Como os cálculos com orbitais gaussianos requerem um número grande de funções de base apareceriam matrizes grandes no estágio auto-consistente dos nossos cálculos. Assim, procuravam-se processos que acelerassem a convergência das soluções, economizando tempo de computação ao diminuir o número de iterações necessárias ou, então, que economizassem o tempo de cada iteração. Este último item poderia ser conseguido se algumas das funções de base pudessem ser agrupadas, isto é, contraídas, e manipuladas como se fossem uma única função, isto é, com um único coeficiente variacional linear.

Usaremos essas funções de base contraídas, como sugeriu Dunning⁽⁷²⁾, em 1970. A função de base contraída é definida por:

$$\chi_i = \sum_j \chi_j^i c_{ji} \quad (\text{II.2.43})$$

onde $\{\chi_j^i\}$ indica o conjunto de base original e $\{\chi_i\}$ indica o conjunto contraído. Assim, nossas funções serão:

$$\chi_p(r_A) = N_p f_p(x_A, y_A, z_A) \sum_{\mu} c_{p\mu} N_{\mu} \exp(-\alpha_{\mu} r_A^2) \quad (\text{II.2.44})$$

onde $r_A = |\vec{r} - \vec{A}|^2$

$A = (A_x, A_y, A_z)$ = ponto de origem do vetor \vec{r}_A

A função (II.2.44) é a gaussiana contraída e N_p é um fator de normalização.

A função

$$\eta_{\mu}(r_A) = N_{\mu} f_{\mu}(x_A, y_A, z_A) \quad (\text{II.2.45})$$

é a gaussiana primitiva, com N_{μ} , um fator de normalização.

Os $c_{p\mu}$ são os coeficientes das primitivas normalizadas

η_{μ} .

A função $f(x, y, z)$ é restrita à forma $x^{\ell} y^m z^n$, ou seja, a uma função gaussiana cartesiana. A forma deste fator define o tipo da função de base. Assim:

Tipo da função	Forma de $f(x,y,z)$	ℓ	m	n
S	1	0	0	0
p_x	x	1	0	0
p_y	y	0	1	0
p_z	z	0	0	1
d_{xx}	x^2	2	0	0
d_{yy}	y^2	0	2	0
d_{zz}	z^2	0	0	2
d_{xy}	xy	1	1	0
d_{xz}	xz	1	0	1
d_{yz}	yz	0	1	1

II.2.4. Aplicação: Cálculo do estado fundamental da molécula CO

Sabemos que, quando uma molécula tem simetria, a teoria de grupo fornece a ferramenta necessária para a simplificação do problema de encontrar as funções de onda. Assim, como o operador Hamiltoniano é invariante sob qualquer operação do grupo de simetria da molécula, a função de onda de cada estado pertence a uma representação irredutível deste grupo de simetria. Desta forma, as funções de onda dos vários estados podem ser classificadas segundo o tipo de simetria ao qual elas pertencem.

Pode ser provado⁽⁶⁹⁾ que as funções de onda determinantis, na aproximação dos orbitais moleculares por combinação linear dos orbitais atômicos, podem ser escolhidas de modo que pertençam às representações irredutíveis do grupo de simetria da molécula.

No caso da molécula de CO, temos simetria cilíndrica e o grupo de simetria $C_{\infty v}$, com infinitas operações. Assim, vamos explorar a simetria de um subgrupo finito deste grupo infinito.

Na molécula de CO, podemos acomodar os eletrons nos orbitais moleculares:

$$(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2$$

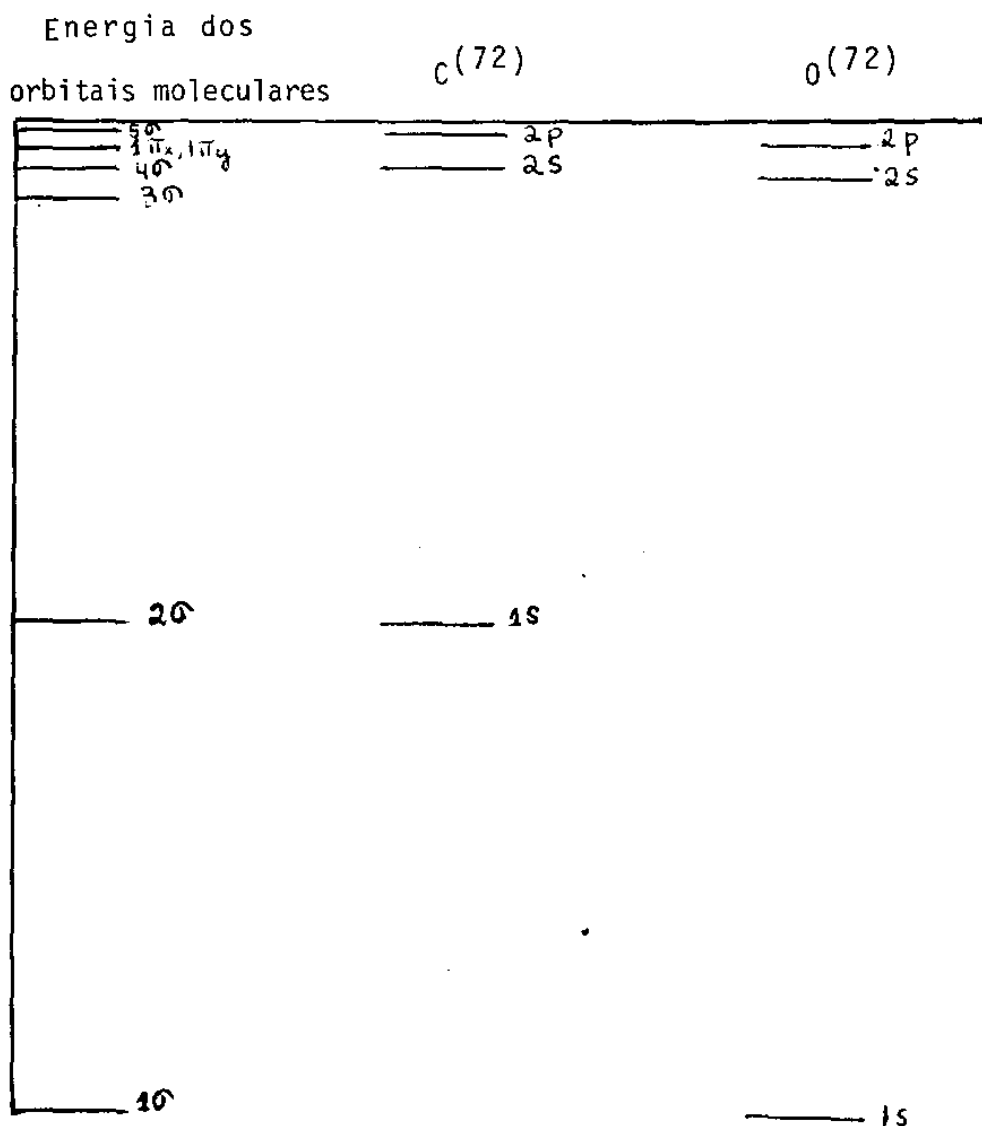
Esses orbitais moleculares, em nosso cálculo, foram formados com orbitais gaussianos atômicos, onde a função $f(x,y,z)$ é do tipo $S, p_x, p_y, p_z, d_{xz}, d_{yz}$ e d_{zz} , centrados nos átomos de Carbono e de Oxigênio.

Para construir esses orbitais moleculares, em nossos cálculos, precisamos saber como os orbitais atômicos transformam-se sob as operações do grupo de simetria da molécula. Fornecendo essas especificações de simetria dos orbitais atômicos ao primeiro programa do conjunto Polyatom (Labels Generation System), podemos eliminar as integrais, necessárias ao cálculo dos auto-valores e auto-funções de nosso Hamiltoniano, identicamente nulas e listar as não nulas de forma a minimizar o número de integrais que possam ser calculadas independentemente (Detalhes do cálculo no apêndice II.A1).

Depois disso, passamos a calcular essas integrais necessárias ao cálculo auto-consistente do estado fundamental. Para isso são necessários as funções de base gaussianas, fornecida através dos expoentes otimizados e dos coeficientes de contração. Estes parâmetros, encontrados na literatura⁽⁷²⁾, são usados pelo segundo programa do conjunto Polyatom (POLYINTS), para o cálculo das integrais. Este programa usa a saída do programa anterior. (Detalhes do cálculo no apêndice II.A1).

Finalmente, estamos em condições de calcular os orbitais moleculares, as energias dos orbitais e a energia total para uma única função de onda determinantal. Isto é feito, resolvendo as equações de Roothan, através do terceiro programa do conjunto Polyatom (Closed-Shell Self Consistent Field Program). Para isso, precisamos da saída do programa anterior e de especificações a respeito do estado a ser investigado (Detalhes do cálculo no apêndice II.A1).

Para o estado fundamental de CO, obtivemos o seguinte diagrama para os orbitais moleculares:



Vamos considerar, agora, a simetria do problema. Em cada átomo, temos orbitais do tipo s, p(p_x , p_y e p_z) e d(d_{xy} , d_{xz} e d_{zz}), com os quais formamos os orbitais moleculares. Nossos orbitais são híbridos, no sentido de que os orbitais moleculares σ são formados de combinações de orbitais atômicos s, p_z e d_{zz} . Podemos notar que o valor da energia do orbital 1σ é muito próximo do valor do estado $1s$ do O, indicando que este orbital molecular é formado, essencialmente, pelo citado orbital atômico. Isto é confirmado, se analisarmos a função de onda onde os coeficientes multiplicando as funções s do oxigênio são muito maiores que todos os outros. Analogamente, o estado 2σ é formado, essencialmente, pelo orbital $1s$ do C. Os orbitais 3σ , 4σ tem uma grande contribuição dos orbitais p_z de ambos os átomos. O orbital 5σ tem contribuição maior do orbital p_z do átomo de O.

Os orbitais π_x e π_y são formados, essencialmente, pelos orbitais tipo p_x e p_y dos dois átomos, respectivamente, com contribuições menores de d_{xy} e d_{yz} .

Todos os detalhes do cálculo auto-consistente (SCF) estão no apêndice II.A1)

II.3. Seções de Choque de Fotoionização

II.3.1. Introdução

Na aproximação usual da interação da radiação com a matéria, a molécula é tratada quanticamente e a radiação é tratada classicamente, vista como uma onda eletromagnética caracterizada por um vetor intensidade de campo elétrico \vec{E} e um vetor campo magnético \vec{H} , mutuamente ortogonais. Neste caso, é largamente conhecida a fórmula para a seção de choque de fotoionização^(73,74,75):

$$\sigma = \frac{4\pi^2}{3c} \omega |\langle \phi_E | \vec{\mu} | \phi_0 \rangle|^2 \quad (\text{II.3.1})$$

na aproximação de dipolo elétrico. Nesta expressão:

σ = seção de choque de fotoionização

c = velocidade da luz

ϕ_E = função de onda molecular contínua, descrevendo o íon e o eletrón saindo do campo do íon

ϕ_0 = função de onda inicial do sistema ligado, que indica o estado fundamental da molécula

$\vec{\mu}$ = vetor dipolo elétrico

Exceto pelas constantes numéricas ($4/3$, π e c), esta expressão é exatamente a força de oscilador (oscillator strength) para uma transição de energia $\hbar\omega$, entre o estado fundamental e o estado contínuo descrevendo o processo de fotoionização.

É bastante difícil o cálculo das funções contínuas para o campo potencial molecular não esférico. Usaremos, em seguida, a técnica de Stieltjes para a construção dos perfis de fotoionização,

usando forças de oscilador discretas, obtidas a partir de cálculos variacionais no espaço de Hilbert. Para isso, discutiremos, inicialmente, a teoria de perturbação dependente do tempo e as aproximações variacionais necessárias ao nosso problema. Em seguida, discutiremos a relação entre o cálculo das seções de choque de fotoionização e a polarizabilidade, definiremos os pseudo-estados principais e apresentaremos a técnica de Stieltjes.

II.3.2. A teoria de perturbação dependente do tempo

Para entender os conceitos básicos necessários à construção das seções de choque de fotoionização, iremos discutir brevemente a teoria de perturbação dependente do tempo, necessária para o cálculo da polarizabilidade que como veremos, em seguida, nos permitirá calcular a seção de choque de fotoionização.

A ação da radiação monocromática em um átomo ou molécula pode ser descrita pela equação Schroedinger dependente do tempo (em unidades atômicas):

$$[H^0(\vec{r}) + H^1(\vec{r}, t) - i\hbar(\frac{\delta}{\delta t})]\psi(\vec{r}, t) = 0 \quad (\text{II.3.2})$$

onde:

$H^0(\vec{r})$ é o hamiltoniano não perturbado

$H^1(\vec{r}, t)$ é a perturbação dependente do tempo

\vec{r} representa as coordenadas espaciais e de spin do problema

Vamos supor que $H^1(\vec{r}, t)$ seja um operador hermitiano no espaço vetorial do Hamiltoniano não perturbado $H^0(\vec{r})$ e que $H^1(r)=0(t<0)$. Supondo

que o sistema esteja, originalmente, num estado particular, não degenerado e normalizado $\phi_0^{(0)}(\vec{r})$ de $H^0(\vec{r})$, com energia $E_0^{(0)}$, temos:

$$\Psi(\vec{r}, t \rightarrow \infty) = \phi_0^{(0)}(\vec{r}) \exp[-iE_0^{(0)}t] \equiv \Psi^{(0)}(\vec{r}, t) \quad (\text{II.3.3})$$

A função $\Psi^0(\vec{r}, t)$ é normalizada:

$$\langle \Psi^0 | \Psi^0 \rangle = 1 \quad (\text{II.3.4})$$

Supondo, agora, que o Hamiltoniano de perturbação seja liso e contínuo, no tempo, podemos concluir⁽⁴⁴⁾ que $\Psi(\vec{r}, t)$ seja também normalizada:

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = 1, \text{ para qualquer } t. \quad (\text{II.3.5})$$

Tratando a radiação classicamente, podemos escrever:

$$H^1(\vec{r}, t) = \mu(\vec{r}) \cos(\omega t) \quad (\text{II.3.6})$$

com:

$$\mu(\vec{r}) = - \sum_{i=1}^N \vec{a} \cdot \vec{r}_i \quad (\text{II.3.7})$$

onde $\mu(\vec{r})$ é a componente do operador momento de dipolo elétrico para um sistema de N-eletrons, na direção de polarização do versor intensidade de campo elétrico \vec{a} . Esta é escolhida, por simplicidade, ao longo do eixo principal do tensor polarizabilidade.

Pode-se mostrar que⁽⁷⁶⁾ a solução da equação (3.2), neste caso, é dada, em primeira ordem, por:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \Psi^0(\vec{r}, t) + \Psi^1(\vec{r}, t) \quad (\text{II.3.8})$$

$$\text{onde: } \Psi^0(\vec{r}, t) = \phi_0^{(0)}(\vec{r}) \exp[-iE^0 t] \quad (\text{II.3.8a})$$

$$\Psi^1(\vec{r}, t) = [\phi_+^1(\vec{r}) \exp(i\omega t) + \phi_-^1(\vec{r}) \exp(-i\omega t)] \frac{1}{2} \exp[-iE_0 t] \quad (\text{II.3.8b})$$

e

$\phi_{\pm}^1(\vec{r})$ é a solução particular de

$$[H^0(r) - E^0 \pm \omega] \phi_{\pm}^1(\vec{r}) + \mu(\vec{r}) \phi^{(0)}(\vec{r}) = 0 \quad (\text{II.3.9})$$

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

Essas soluções da equação (3.9) podem ser obtidas ou por técnicas variacionais ou expandindo as funções de perturbação $\phi_{\pm}^1(\vec{r})$ no conjunto completo de auto-funções de $H^{(0)}(\vec{r})$: $[\phi_i^{(0)}(\vec{r}), \phi_E^{(0)}(\vec{r})]$.

Assim:

$$\phi_{\pm}^1(\vec{r}) = -i \sum_1 \frac{\langle \phi_i^0 | \mu | \phi_0^0 \rangle}{\epsilon_i \pm \omega} \phi_i^0(\vec{r}) - \int_0^{\infty} \frac{\langle \phi_E^0 | \mu | \phi_0^0 \rangle}{\epsilon \pm \omega} \phi_E^0(\vec{r}) dE \quad (\text{II.3.10})$$

Nesta equação, as frequências de transição são representadas por:

$$\begin{aligned} \epsilon_i &= E_i^0 - E^0 \\ \epsilon &= E - E^0 \end{aligned} \quad (\text{II.3.11})$$

nos casos discreto e contínuo, respectivamente, e $\phi_E^0(\vec{r})$ são as auto-funções no contínuo.

II.3.3. Aproximações variacionais

Langhoff e outros⁽⁷⁶⁾, em 1972, mostraram que aproximações às funções $\phi_{\pm}^1(\vec{r})$ (eq II.3.8 e II.3.10), podem ser obtidas através da condição:

$$\delta J[\gamma_{\pm}^1] = 0 \quad (II.3.12)$$

onde γ_{\pm}^1 são as funções aproximadas e o funcional J, que determina a energia em segunda ordem do sistema no campo eletromagnético, é definido por:

$$J[\gamma_{\pm}^1] = \langle \gamma_{\pm}^1 | H^0 - E_{\pm}^0 + \omega | \gamma_{\pm}^1 \rangle + \langle \gamma_{\pm}^1 | \mu | \phi^0 \rangle + \langle \phi^0 | \mu | \gamma_{\pm}^1 \rangle \quad (II.3.13)$$

Estas funções $\gamma_{\pm}^1(\vec{r})$ podem ser escritas como combinação linear de funções de base de quadrado integral $\gamma_j(\vec{r})$, ou seja:

$$\gamma_{\pm}^1(\vec{r}) = \sum_{j=1}^n \tilde{a}_{j(\pm)} \gamma_j(\vec{r}) \quad (II.3.14)$$

com as condições adicionais:

$$i) \quad \langle \gamma_j | \gamma_k \rangle = \delta_{jk} \quad (II.3.15)$$

$$ii) \quad \langle \gamma_j | H^0 - E^0 | \phi_k^0 \rangle = \tilde{\epsilon}_j \delta_{jk} \quad \text{onde } j, k = 1, 2, \dots, n \quad (II.3.16)$$

Estas frequências discretas de transição podem aparecer dentro da porção contínua do espectro correto e são, portanto, não físicas. Desta forma, as funções $\tilde{\phi}_j(\vec{r})$ são pseudo-estados de quadrado integrável.

Pode-se mostrar, neste caso, que:

$$\tilde{a}_j(\pm) = - \frac{\langle \tilde{\phi}_j | \mu | \phi^0 \rangle}{\tilde{\epsilon}_j \pm \omega} \quad (\text{II.3.17})$$

e, assim, a função de onda, em primeira ordem, é dada, nesta aproximação por:

$$\tilde{\phi}_\pm^1 = - \sum_{j=1}^n \frac{\langle \tilde{\phi}_j | \mu | \phi^0 \rangle}{\tilde{\epsilon}_j \pm \omega} \tilde{\phi}_j(\vec{r}) \quad (\text{II.3.18})$$

Comparando esta expressão com a equação (II.3.10), ou seja, com:

$$\phi_\pm^1(\vec{r}) = - \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\langle \phi_i^0 | \mu | \phi_0^0 \rangle}{\epsilon_i \pm \omega} \phi_i^0(\vec{r}) - \int_0^\infty \frac{\langle \phi_E^0 | \mu | \phi_0^0 \rangle}{\epsilon \pm \omega} \phi_E^0(r) dE$$

vemos que ϕ_\pm^1 é uma aproximação de quadratura à integral de Stieltjes da equação (II.3.10). Veremos, mais tarde, que uma limitação séria da equação (II.3.18) para energias ω acima do potencial de ionização é que ela tem estrutura analítica errada por ser real.

II.3.4. A Polarizabilidade e suas relações com o cálculo da seção de choque de Fotoionização

Para obter o momento de dipolo elétrico induzido ao longo da direção do vetor intensidade de campo elétrico \vec{a} , podemos escre-

ver:

$$\begin{aligned}
 D(\omega, t) &= \langle \Psi^0 | \mu | \Psi^1 \rangle + \langle \Psi^1 | \mu | \Psi^0 \rangle = \\
 &= [\langle \phi^0 | \mu | \phi_+^1 \rangle + \langle \phi_-^1 | \mu | \phi^0 \rangle] \cos(\omega t) \quad (II.3.19) \\
 &= \alpha(\omega) \cos \omega t
 \end{aligned}$$

Nesta equação, o termo:

$$\alpha(\omega) = \langle \phi^0 | \mu | \phi_+^1 \rangle + \langle \phi_-^1 | \mu | \phi^0 \rangle \quad (II.3.20)$$

é a polarizabilidade de dipolo dependente da frequência. As funções ϕ_{\pm}^1 são determinadas pela equação (II.3.10).

Substituindo esses valores de ϕ_{\pm}^1 dados pela equação (II.3.10) na equação (II.3.20), vem:

$$\begin{aligned}
 \alpha(\omega) = -\sum_i \left[\frac{|\langle \phi_i^0 | \mu | \phi_o^0 \rangle|^2}{\epsilon_i + \omega} + \frac{|\langle \phi_i^0 | \mu | \phi_o^0 \rangle|^2}{\epsilon_i - \omega} - \int_0^\infty dE \frac{|\langle \phi_E^0 | \mu | \phi_o^0 \rangle|^2}{\epsilon + \omega} - \right. \\
 \left. - \int_0^\infty dE \frac{|\langle \phi_E^0 | \mu | \phi_o^0 \rangle|^2}{\epsilon - \omega} \right] \quad (II.3.21)
 \end{aligned}$$

donde:

$$\alpha(\omega) = -\sum_i 2\epsilon_i \frac{|\langle \phi_i^0 | \mu | \phi_o^0 \rangle|^2}{\epsilon_i^2 - \omega^2} - \int_0^\infty 2\epsilon \frac{|\langle \phi_E^0 | \mu | \phi_o^0 \rangle|^2}{\epsilon^2 - \omega^2} dE \quad (II.3.22)$$

Ou ainda:

$$\alpha(\omega) = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{f_i}{\epsilon_i - \omega} + \int_{\omega_\lambda}^{\infty} g(\epsilon) d\epsilon \quad (\text{II.3.23})$$

onde: ω_λ = frequência do limiar de ionização,

$$f_i = 2\epsilon_i |\langle \phi_i^0 | \mu | \phi^0 \rangle|^2 \quad (\text{II.3.23a})$$

e

$$g(\epsilon) = 2\epsilon |\langle \phi_E^0 | \mu | \phi^0 \rangle|^2 \quad (\text{II.3.23b})$$

f_i e $g(\epsilon)$ são as forças de oscilador para transições diretas e contínuas, respectivamente.

Ao fazermos isso, escolhemos o versor intensidade de campo elétrico ao longo do eixo principal do tensor polarizabilidade. Entretanto, as moléculas podem estar igualmente orientadas em qualquer direção. Neste caso:

$$|\langle \phi_i^0 | \mu | \phi^0 \rangle|^2 = \frac{1}{3} [|\langle \phi_i | \vec{\mu} | \phi^0 \rangle|^2] \quad \text{com } \vec{\mu} = \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \quad (\text{II.3.24})$$

Assim, supondo este caso, devemos reescrever (II.3.23) e (II.3.23b)

$$f_i = \frac{2}{3} \epsilon_i |\langle \phi_i^0 | \mu | \phi^0 \rangle|^2 \quad (\text{II.3.25a})$$

e

$$g(\epsilon) = \frac{2}{3} \epsilon |\langle \phi_E^0 | \vec{\mu} | \phi^0 \rangle|^2 \quad (\text{II.3.25b})$$

Desta forma, estamos levando em conta o fato de que as moléculas estão orientadas ao acaso.

Da sua definição, na equação (II.3.23) vemos que a polarizabilidade pode ser escrita concisamente na forma de uma integral de Stieltjes:

$$\alpha(Z) = \int_{\epsilon_1}^{\infty} \frac{df(\epsilon)}{\epsilon^2 - Z^2} \quad (\text{II.3.26})$$

ϵ_1 é a primeira frequência de transição discreta e

$$df(\epsilon) = \left[\sum_{i=1}^{\infty} f_i \delta(\epsilon_i - \epsilon) + g(\epsilon) \right] d\epsilon \quad (\text{II.3.27})$$

é a força de oscilador para transições no intervalo ϵ a $\epsilon + d\epsilon$.

Iremos mais tarde tomar o limite de $\delta \rightarrow 0$, com $Z = \omega + i\delta$.

A polarizabilidade da equação (II.3.26) tem um número in finito de polos no eixo real em $Z = \pm \epsilon_i$ e é descontínua no eixo real no intervalo de fotoionização $\omega_t < \omega < \infty$, sendo analítica nos outros ponto do plano complexo.

Analizando o comportamento de $\alpha(Z)$, na vizinhança de $Z = \omega + i\delta$ com $\delta \rightarrow 0$, podemos chegar a conclusões a respeito de seu comportamento no eixo real. Assim, fazendo esse estudo, na expressão (II.3.26) de $\alpha(Z)$, vem:

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} \alpha(\omega \pm i\delta) = \alpha(\omega \pm i0) = \lim_{\delta \rightarrow 0} \int_{\epsilon_1}^{\infty} \frac{1}{2\epsilon} \left\{ \frac{df(\epsilon)}{\epsilon + \omega \pm i\delta} + \frac{df(\epsilon)}{\epsilon - \omega \pm i\delta} \right\} \quad (\text{II.3.28})$$

donde⁽⁷⁷⁾:

$$\begin{aligned}\alpha(\omega \pm i0) &= P \int_{\epsilon_1}^{\infty} \frac{1}{2\epsilon} \left\{ \frac{df(\epsilon)}{\epsilon + \omega} + \frac{df(\epsilon)}{\epsilon - \omega} \right\} \pm \int \frac{i\pi}{2\epsilon} \delta(\epsilon + \omega) df(\epsilon) \\ &= P \int_{\epsilon_1}^{\infty} \frac{df(\epsilon)}{\epsilon^2 - \omega^2} \pm \frac{i\pi}{2\omega} g(\omega)\end{aligned}\quad (\text{II.3.29})$$

donde:

$$\alpha(\omega \pm i0) = \text{Re } \alpha(\omega) \pm i \text{Im } \alpha(\omega) \quad (\text{II.3.30})$$

com:

$$\text{Re} \alpha(Z) = P \int_{\epsilon_1}^{\infty} \frac{df(\epsilon)}{\epsilon^2 - \omega^2} \quad (\text{II.3.30a})$$

e

$$\text{Im} \alpha(Z) = \frac{\pi}{2\omega} g(\omega) \quad (\text{II.3.30b})$$

Observando a expressão (II.3.1) para a seção de choque de fotoionização:

$$\sigma = \frac{4\pi^2}{3c} \omega \left| \langle \phi_E | \vec{\mu} | \phi^0 \rangle \right|^2$$

e lembrando que (eq. 3.25b)

$$g(\epsilon) = \frac{2\epsilon}{3} \left| \langle \phi_E^0 | \vec{\mu} | \phi^0 \rangle \right|^2,$$

podemos escrever:

$$\sigma = \frac{2\pi^2}{c} g(\omega) = \frac{4\pi\omega}{c} \text{Im} \alpha(\omega) \quad (\text{II.3.31})$$

Desta forma, podemos ver que a parte imaginária de $\alpha(\omega)$ determina a seção de choque de fotoionização.

Substituindo, agora, as expressões aproximadas (II.3.14) e (II.3.18), na equação (II.3.20), podemos obter uma expressão apropriada para a polarizabilidade:

$$\tilde{\alpha}(Z) = \sum_{j=1}^n \left[\frac{\tilde{f}_j}{\epsilon_j - Z} \right] \quad (\text{II.3.32})$$

onde $\tilde{f}_j = 2\tilde{\epsilon}_j |\langle \tilde{\phi}_j | \mu | \phi^0 \rangle|^2$ é a força de oscilador efetivo associada com a transição ao pseudo-estado $\tilde{\phi}_j(\vec{r})$.

A equação (II.3.32) sugere um procedimento para obter $\text{Im}\alpha(\omega)$ pelo método de continuação analítica. Note que $\alpha(Z)$ da eq. (II.3.32) é complexo para Z complexo. Desta forma, nós poderíamos obter $\alpha(Z)$ em um número arbitrário de pontos $Z_1, Z_2 \dots Z_n$ e ajustar estas funções $\alpha(Z_1), \alpha(Z_2) \dots \alpha(Z_n)$ a uma forma funcional apropriada à continuação analítica, por exemplo, a uma fração racional $\frac{P(Z)}{Q(Z)}$. A continuação deste $\alpha(Z)$ aproximado, $\tilde{\alpha}(Z)$, a um Z no eixo real, nos daria $\text{Re}\alpha(\omega)$ e $\text{Im}\alpha(\omega)$. Entretanto, a experiência mostra que este procedimento é altamente instável e não constitui um método viável.

II.3.5 - O método de Stieltjes

Para resolver as equações (II.3.26) e (II.3.30b), deveríamos conhecer, antecipadamente, as porções discreta e contínua do perfil da força de oscilador apropriada. Entretanto, um tratamento computacional alternativo pode ser usado, considerando a distribui-

ção cumulativa da força de oscilador:

$$f(\epsilon) = \int_0^\epsilon \left[\sum_i f_i \delta(\epsilon_i - \epsilon') + g(\epsilon') \right] d(\epsilon') = \int_0^\epsilon df(\epsilon') \quad (\text{II.3.33})$$

onde, claramente, a função $f(\epsilon)$ é positiva e monotonicamente crescente.

Vamos, agora, usar a teoria dos momentos na forma discutida por Stieltjes⁽⁷⁸⁾, para encontrar $f(\epsilon)$. Esta teoria nos diz que a distribuição cumulativa da força de oscilador $f(\epsilon)$, eq. (II.3.33), é especificada unicamente pelos seus momentos espectrais.

O problema pode ser enunciado da seguinte maneira:

Dada uma seqüência infinita de números reais S_k ($k=0,1,2,\dots$), com $S_0=1$, quer se encontrar uma função não decrescente $f(\epsilon)$, ($-\infty < \epsilon < \infty$), satisfazendo as equações:

$$S(-k) = \int_0^\infty \epsilon^{-k} df(\epsilon) \quad , \quad k=0,1,2,\dots \quad (\text{II.3.34})$$

A equação (3.34) requer, formalmente, a construção das auto-funções discretas e contínuas, que é precisamente o caso para a construção de $\alpha(Z)$.

No entanto, embora um conjunto grande e discreto de energias de excitação efetiva e de forças de oscilador efetivas, $\{\tilde{\epsilon}_j\}$ e $\{\tilde{f}_j\}$, não possa dar a forma correta de $\alpha(Z)$, tal conjunto pode ser usado para fornecer uma aproximação convergente dos momentos da distribuição exata $f(\epsilon)$. Esses momentos $S(-k)$ são, em princípio, quantidades física observáveis⁽²⁾. Assim, nós podemos formar momentos aproximados $\tilde{S}(-k)$, tais que:

$$S(-k) \approx \tilde{S}(-k) = \sum_{j=1}^N \tilde{\epsilon}_j^{-k} \tilde{f}_j \quad k=0, \dots, 2n-1 \quad (\text{II.3.35})$$

Na prática, nós esperamos que o número N de pontos $\tilde{\epsilon}_j$ e pesos \tilde{f}_j , seja muito maior que o número de momentos realmente construídos. Uma observação crítica permite-nos construir a força de oscilador cumulativa a partir dos momento espectrais. Stieltjes mostrou que n pares de parâmetros $\{\epsilon_\alpha, f_\alpha\}$ que resolvem o problema associado com os valores exatos dos $2n$ momentos sequenciais, isto é:

$$S(-k) = \sum_{\alpha=1}^n \epsilon_\alpha^{-k} f_\alpha, \quad k=0 \dots 2n-1 \quad (\text{II.3.36})$$

fornece uma representação principal da distribuição da força de oscilador que pode ser usada para construir um histograma de n termos, aproximação à força de oscilador cumulativa na forma:

$$f(\epsilon) \approx f^{(n)}(\epsilon) = \sum_{\epsilon_\alpha < \epsilon} f_\alpha, \quad \epsilon_\alpha \neq \epsilon \quad (\text{II.3.37})$$

Este histograma limita, rigorosamente, a distribuição correta, através da desigualdade:

$$f^{(n)}(\epsilon_\alpha - 0) < f(\epsilon_\alpha) < f^{(n)}(\epsilon_\alpha + 0) \quad (\text{II.3.38})$$

e converge para $f(\epsilon)$ no limite de $n \rightarrow \infty$. No método de Stieltjes, os momentos aproximados da equação (II.3.35) são usados na equação (3.36) e as equações de momento resultantes são resolvidas para os n pontos e pesos, $\{\tilde{\epsilon}_\alpha, \tilde{f}_\alpha\}$. Esses pontos e pesos são, então, usados para obter uma aproximação à força de oscilador cumulativa, na for

ma da equação (II.3.37). O valor de Stieltjes $f^{(n)}(\epsilon)$, em seu ponto de aumento é a média dos valores limites à esquerda e à direita nos pontos $\tilde{\epsilon}_j$, definidos por:

$$f^{(n)}(\tilde{\epsilon}_j) \equiv [f^{(n)}(\tilde{\epsilon}_j+0) + f^{(n)}(\tilde{\epsilon}_j-0)]/2 = \sum_{k=1}^{j-1} \tilde{f}_k + \frac{1}{2} \tilde{f}_j, \quad j=1, \dots, n \quad (\text{II.3.39})$$

que corresponde ao ponto médio da porção vertical do histograma de Stieltjes (eq.3.37). Segundo Stieltjes, aproximações à força de os cilador contínua podem ser obtidas em pontos sucessivos:

$$\tilde{\omega}_\alpha = \frac{1}{2}(\tilde{\epsilon}_\alpha + \tilde{\epsilon}_{\alpha+1}) \quad (\text{II.3.40})$$

das inclinações dos segmentos de reta ligando valores adjacentes do histograma cumulativo $\tilde{f}^{(n)}(\epsilon)$, na forma:

$$g(\tilde{\omega}_\alpha) = \frac{1}{2} \left(\frac{\tilde{f}_\alpha + \tilde{f}_{\alpha+1}}{\tilde{\epsilon}_{\alpha+1} - \tilde{\epsilon}_\alpha} \right) \quad (\text{II.3.41})$$

Para maior clareza, convém preparar um exemplo simples, onde consideramos $\alpha=1,2,3,4$.

Assim, podemos construir a força de oscilador cumulativa

$$\begin{aligned} f^n(\epsilon) &= f_1 & \epsilon_1 < \epsilon < \epsilon_2 \\ f^n(\epsilon) &= f_1 + f_2 & \epsilon_2 < \epsilon < \epsilon_3 \\ f^n(\epsilon) &= f_1 + f_2 + f_3 & \epsilon_3 < \epsilon < \epsilon_4 \end{aligned} \quad (\text{II.3.42})$$

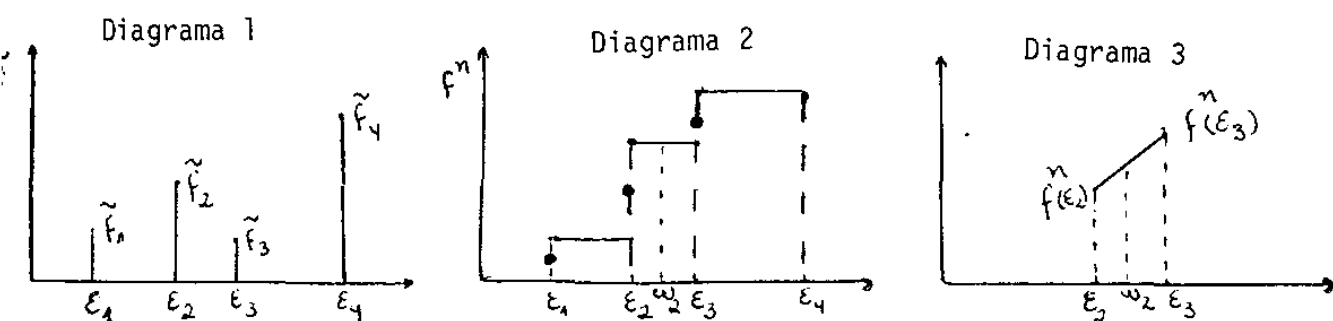
Donde, usando a expressão (II.3.39)

$$f^n(\varepsilon_2) = \tilde{f}_1 + \frac{1}{2}\tilde{f}_2$$

(II.3.43)

$$f^n(\varepsilon_3) = \tilde{f}_1 + \tilde{f}_2 + \frac{1}{2}\tilde{f}_3$$

Fazendo, agora, diagramas explicativos, vem:



No diagrama 1, representamos os valores das forças de os-
cilador efetivas. No diagrama 2, representamos a força de oscila-
dor cumulativa. Os pontos nas porções verticais do histograma, cor-
respondem aos valores $f^n(\varepsilon_1)$, $f^n(\varepsilon_2)$ e $f^n(\varepsilon_3)$, respectivamente.

No ponto $\tilde{\omega}_2 = \frac{1}{2}(\varepsilon_1 + \varepsilon_3)$ (segundo a expressão 3.40), teríamos

$$\frac{df}{d\varepsilon}(\tilde{\varepsilon} = \tilde{\omega}_2) = \frac{f^n(\varepsilon_3) - f^n(\varepsilon_2)}{\varepsilon_3 - \varepsilon_2} = \frac{\tilde{f}_1 + \tilde{f}_2 + \frac{1}{2}\tilde{f}_3 - \tilde{f}_1 - \frac{1}{2}\tilde{f}_2}{\varepsilon_3 - \varepsilon_2} = \frac{1}{2} \frac{[\tilde{f}_2 + \tilde{f}_3]}{\tilde{\varepsilon}_3 - \tilde{\varepsilon}_2}$$

(II.3.44)

Assim: $g(\tilde{\omega}) = \frac{1}{2} \frac{[\tilde{f}_2 + \tilde{f}_3]}{\tilde{\varepsilon}_3 - \tilde{\varepsilon}_2}$, o que concorda com a expressão
(3.41).

No diagrama 3, apresentamos o segmento de reta, cuja in-
clinação fornece $g(\tilde{\omega}_2)$.

II.4 - A aproximação estática-troca para canais separados

II.4.1 - O procedimento proposto

Um número, razoavelmente, grande de energias de excitação discretas e de forças de oscilador, por exemplo, de um cálculo variacional, é necessário para fornecer suficientes momentos espectrais convergidos, $\tilde{S}(-k)$, e, portanto, um pseudo-espectro adequado de $\tilde{\epsilon}_\alpha$ e \tilde{f}_α . Estes tem sido, usualmente, obtidos em cálculos de interação de configuração (IC)⁽⁷⁹⁾. Tais cálculos IC com N funções de base, exigem o número completo de integrais de dois elétrons ($\sim N^4$) e uma transformação dessas integrais ($\sim N^5$) e ambos podem consumir tempo muito grande em aplicações moleculares. Esta consideração limita, severamente, na prática, a aplicação do método para moléculas. A experiência tem mostrado, também, que se deve tomar cuidado ao aplicar o procedimento de Stieltjes, quando o espectro de excitação estudado é uma superposição de componentes fisicamente distintas fracamente interagentes^(79,80). Nestes sistemas, as estruturas associadas com estados autoionizantes e com a abertura de novos contínuos iônicos em vários limites são pobremente representados no cálculo das seções de choque totais a menos que conjuntos de base muito grandes sejam usados.

Nós usaremos um tratamento aproximado para aplicar o método de Stieltjes para moléculas que pode evitar os resultados potencialmente espúrios provenientes dos espectros fracamente interagentes e também a necessidade de cálculos IC extensos para gerar os pseudo-espectros. A solução aproximada para o problema de canal aco

plado, que evita os resultados potencialmente espúrios provenientes das interações fracas, é obtida separando-se os vários estados fisicamente distintos, baixos, do íon molecular; construindo funções de onda para tais estados e usando estas funções de onda para definir campos iônicos moleculares nos quais o elétron livre é espalhado. Cada função de onda molecular define o potencial efetivo de uma partícula que reflete a natureza não esférica do caroço molecular e, também, contém efeitos de troca. Este potencial define um conjunto de auto-funções de um elétron, de quadrado integrável, que são então acoplados aos orbitais do caroço para produzir estados moleculares totais com transições de dipolo permitidas. Estes estados fornecem energias de excitação discretas e de forças de oscilador, $\{\tilde{\epsilon}_i, \tilde{f}_i\}$, que são usados para construir momentos espectrais aproximados, $\tilde{S}(-k)$, e, portanto, pseudo-espectros. O acoplamento entre canais iônicos diferentes é ignorado, dando resultados equivalentes ao uso de potenciais estáticos-troca para cada canal iônico. A seção de choque de fotoionização total é obtida somando as contribuições de todos os canais.

Neste modelo, um conjunto de N orbitais, ϕ_k , e, portanto, de N energias de excitação discretas e forças de oscilador, é obtido de uma única diagonalização da apropriada Hamiltoniana de uma partícula, associada com o caroço iônico residual. A função de onda do estado final tem a forma

$$\Psi(N) = A[\phi_{\text{caroço}}^{(N-1)}\phi_k] \quad (\text{II.4.1})$$

onde $\phi^{(N-1)}$ representa o caroço e ϕ_k , uma auto-função de uma partícula do potencial produzido por este caroço. As equações a serem re-

solvidas podem ser escritas como

$$\langle \phi_j | h + V(N-1) | \phi_k \rangle = \epsilon_k \delta_{jk} \quad (\text{II.4.2})$$

$$V(N-1) = \sum_i (2a_i J_i - b_i K_i) \quad (\text{II.4.3})$$

onde h representa a energia cinética mais os termos de atração nuclear e J_i e K_i são os operadores coulombiano e de troca ordinários. A soma é feita sobre os orbitais do caroço e os coeficientes a_i e b_i são necessários para especificar os potenciais coulombiano e de troca dos orbitais do caroço. Estes coeficientes são simples para contribuições de camadas fechadas ou para orbitais espacialmente não degenerados mas exigem atenção especial para orbitais espacialmente degenerados em camadas incompletas como, por exemplo, o estado $^1\Sigma_u$ do N_2 , $(1\sigma_q^2 \ 1\sigma_\mu^2 \ 2\sigma_g^2 \ 2\sigma_\mu^2 \ 3\sigma_g^2 \ 1\pi_\mu^3 \ k\pi_g)$. A construção correta desses potenciais $V(N-1)$ é importante. A equação (II.4.3) indica que os $\{\phi_k\}$ são equivalentes aos orbitais virtuais do potencial $V(N-1)$, que são usados frequentemente em aplicações de estados moleculares ligados (Detalhes do cálculo no apêndice II.A2).

Como a equação (II.4.2) envolve computações com Hamiltonianas de campo auto-consistente, o tratamento proposto permite a construção de pseudo espectros discretos, exigidos pela análise de momento de Stieltjes, com a diagonalização de matrizes relativamente pequenas. Além disso, não há razão para usar o mesmo conjunto de funções de base para expandir, ambos, os orbitais ocupados do caroço e os orbitais virtuais ϕ_k . Para encontrar os orbitais auto-consistentes ocupados, em número modesto de funções de base com ex

poentes otimizados pode ser empregado. Entretanto, como um espectro rico é necessário para a efetuação de nossa análise de momentos, a Hamiltoniana da equação (4.2) é diagonalizada sobre um conjunto muito maior de funções de base. Como este conjunto aumentado é bem maior que o conjunto original empregado no cálculo auto-consistente, deve-se tomar cuidado para que somente o número necessário de integrais de dois elétrons seja calculado. Se M funções forem usadas no cálculo auto-consistente e N funções são usadas para expandir os orbitais virtuais, o número de integrais de dois elétrons necessárias vai a $N^2 \times M^2$. Por outro lado, um cálculo IC, nesta base requer o número completo de integrais de dois elétrons ($\sim N^4$).

Fisicamente, a equação Hamiltoniana, (II.4.2 e II.4.3), implica que os ϕ_k sejam as auto-funções do potencia $V(N-1)$ definido pela solução inicial auto-consistente do estado fundamental.

II.4.2 - A execução do cálculo

Inicialmente obtivemos uma função de onda auto-consistente para o estado fundamental do monóxido de carbono $X^1\Sigma^+$, que é descrito na aproximação de Hartree-Fock como⁽⁸²⁾:

$$(1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^2)^1\Sigma^+ \quad (II.4.4)$$

Consequentemente, há treze séries diferentes de dipolo correspondendo a excitações individuais dos seis orbitais moleculares ocupados. Estas excitações são designadas por:

$$(5\sigma^{-1}k\sigma)^1_{\Sigma^+}, (5\sigma^{-1}k\pi)^1_{\Pi} \quad (\text{II.4.5a})$$

$$(1\pi^{-1}k\sigma)^1_{\Pi}, (1\pi^{-1}k\pi)^1_{\Sigma^+}, (1\pi^{-1}k\delta)^1_{\Pi} \quad (\text{II.4.5b})$$

$$(4\sigma^{-1}k\sigma)^1_{\Sigma^+}, (4\sigma^{-1}k\pi)^1_{\Pi} \quad (\text{II.4.5c})$$

$$(3\sigma^{-1}k\sigma)^1_{\Sigma^+}, (3\sigma^{-1}k\pi)^1_{\Pi} \quad (\text{II.4.5d})$$

$$(2\sigma^{-1}k\sigma)^1_{\Sigma^+}, (2\sigma^{-1}k\pi)^1_{\Pi} \quad (\text{II.4.5e})$$

$$(1\sigma^{-1}k\sigma)^1_{\Sigma^+}, (1\sigma^{-1}k\pi)^1_{\Pi} \quad (\text{II.4.5f})$$

Em cada um desses casos, aumentamos o conjunto de base, inicialmente usado para o estado fundamental, com funções de onda apropriadas e a Hamiltoniana do caroço iônico residual foi diagonalizada sobre esta base aumentada. Usamos para isso o conjunto Polyatom. Da mesma forma que para o estado fundamental, este conjunto de programas permite evitarmos o cálculo de integrais de dois elétrons desnecessárias.

A especificação do potencial $V(N-1)$ do caroço iônico requer um cuidado considerável.

Para excitações dos orbitais $\sigma(\sigma \rightarrow \sigma, \pi)$, os coeficientes a_i e b_i (eq.II.4.3) são iguais 1 para a parte de camada fechada do caroço e são $\frac{1}{2}$ e -1 para o orbital σ sendo excitado:

$$V(N-1) = \sum_i (2J_i - k_i) + J_{\Gamma} + k_{\Gamma} \quad (\text{II.4.6})$$

onde a soma i é sobre os operadores coulombiano e de troca dos orbitais duplamente ocupados não excitados e i refere-se ao orbital molecular σ sendo excitado. Por outro lado, para os orbitais $\pi(\pi \rightarrow \sigma, \pi, \delta)$, os potenciais apropriados, estáticos-troca, tomam formas mais complexas⁽⁸³⁾. Isto será discutido no apêndice II.A2.

Assim, usando o conjunto Polyatom podemos calcular os orbitais virtuais. Com os dois primeiros programas do conjunto, Labels Generation Program e Polyints, do mesmo modo que para o estado fundamental, listamos as integrais diferentes de zero e as calculamos, com o conjunto de base aumentado. O terceiro programa, SCF, lê as especificações a respeito do potencial $V(N-1)$ e diagonaliza a Hamiltoniana do caroço sobre esta base aumentada, dando-nos os orbitais virtuais e as energias dos orbitais. Das auto-funções discretas desta diagonalização, podemos construir as integrais de momentos de transição necessárias e, portanto, as intensidades de oscilador discretas $\{f_i\}$. Isto é feito com o programa Gaussian Properties, que é discutido no apêndice II.A1.

As energias de excitação discretas são obtidas segundo:

$$\Delta E_{o \rightarrow k} = PI_o + \epsilon_k \quad (II.4.7)$$

onde PI_o é o potencial de ionização experimental. No caso de não haverem valores experimentais disponíveis, usamos os resultados de Koopman, fornecidos pelo programa SCF.

Os espectros discretos resultantes $\{\tilde{\epsilon}_i, \tilde{f}_i\}$ são, então, usados no método de Stieltjes para obter as contribuições parciais para as seções de choque de ionização. Estas contribuições de canais individuais tem forma relativamente simples e, somando todos

os canais de fotoionização, obtemos a seção de choque total. Esta parte final do cálculo foi efetuada com um programa de computação escrito por P.Langhoff para resolver o problema dos momentos espectrais e calcular a força de oscilador contínua e, consequentemente, as seções de choque de fotoionização.

II.4.3 - O conjunto de base usado

No cálculo da função de onda Hartree-Fock para o estado fundamental, supondo distância internuclear de equilíbrio ($R_e=2.13a_u$) usamos um conjunto de base contraído (10s, 5p, 1d)/[3s, 2p, 1d]⁽⁷²⁾.

Para cada diferente canal, este conjunto de base foi aumentado, até aproximadamente 60 funções gaussianas para a solução da equação (II.4.2). Especificamente, na simetria σ , quatro funções adicionais do tipo s e do tipo p_z foram colocadas em C e em O; nove funções do tipo s e do tipo p_z foram colocadas no centro de massa (CM), empregando expoentes variando de 2.0 a 0.001. Na simetria Π , foram adicionadas, nos centros C e O, seis funções do tipo s e do tipo p e, no CM, nove funções do tipo s e do tipo p. Finalmente, na simetria δ , sete funções do tipo d foram colocadas nos centros C e O, e dez no CM, novamente empregando coeficientes variando de 2.0 a 0.001.

Notamos que a natureza geral da seção de choque de fotoionização é, relativamente, insensível ao conjunto de base, desde que sejam empregadas pelo menos 15 a 20 gaussianas.

II.5 - Os resultados obtidos e conclusões

II.5.1 - Introdução

Os resultados que apresentamos a seguir foram obtidos com $N=40,30$ e 25 para os orbitais virtuais de simetria σ, π e δ , respectivamente. Estes pseudo-espectros fornecem boas aproximações aos primeiros poucos membros das séries de Rydberg individuais e são suficientemente densos na região contínua para darem seções de choque de fotoionização convergentes.

As seções de choque de Stieltjes obtidas dos pseudo-espectros calculados são lisas e estáveis até aproximadamente oitava ordem em cada caso. Devido aos conjuntos de base grandes usados em nossos cálculos, é altamente improvável que a introdução de funções adicionais resultem em mudanças significativas nas seções de choque calculadas.

II.5.2 - Resultados

A - Seções de choque de canais parciais das camadas de valência

(a) 0 canal $(5\sigma^{-1})\chi^2\Sigma^+$ (PI=14.0ev)

Mostramos na tabela II.1 as séries de transição para as excitações $5\sigma \rightarrow n\sigma$ e $n\pi$ e as comparamos com os valores medidos correspondentes. As transições $5\sigma \rightarrow n\sigma$ foram agrupadas em séries de excitação $(n\sigma, n\rho\sigma)$, com a primeira consideravelmente mais fraca que a última, o que está de acordo com as intensidade de faixas medidas. Ambas as séries, bem como a série $n\pi$, são monotonicamente

decrecentes em intensidade. A concordância entre as energias de transição calculadas e as observadas $5\sigma \rightarrow n\sigma$ e mostradas na tabela I é, aparentemente, excelente. O forte primeiro membro da série $5\sigma \rightarrow n\pi$, corresponde a uma transição de valência $\sigma \rightarrow \pi^*$ ao estado $A(2p\pi)^1\Pi$. O número f calculado para esta transição está de acordo com recentes medidas de intensidade ($f \sim 0.3$)^(58,84), e as posições e intensidades das séries de Rydberg dos orbitais virtuais $5\sigma \rightarrow n\pi$ estão, evidentemente, em excelente concordância com o espectro medido.

Os cálculos de energia de excitação com orbitais virtuais, usando funções de base de Slater⁽⁸⁵⁾, mostrados na Tabela II.1 estão, evidentemente, em concordância muito boa com os resultados presentes.

É interessante notar, em conexão com a Tabela II.1, que uma intensa transição $\sigma \rightarrow \sigma^*$ esperada não esteja presente no espectro teórico ou experimental de CO. Ou seja, uma transição $X^1\Sigma^+ \rightarrow (2p\sigma)^1\Sigma^+$ seria esperada, neste caso, se fizermos considerações elementares⁽⁸⁶⁾, já que os estados $^1\Sigma^+$ teóricos e experimentais no CO, com possível exceção do estado tentativamente rotulado $E_0^1\Sigma^+$, são estados Rydberg. Sem dúvida, o número quântico principal efetivo mais baixo para as transições $X^1\Sigma^+ \rightarrow ^1\Sigma^+$ é $n \sim 3$. Por outro lado, uma intensa transição esperada $\sigma \rightarrow \pi^*$ está presente na série de excitação $X^1\Sigma^+ \rightarrow (\pi p\pi)^1\Pi$, mostrada na tabela I, e tem número quântico principal efetivo ~ 2 . A situação é evidentemente semelhante à do N_2 ⁽⁶⁷⁾, em que a transição intensa esperada $3\sigma_g \rightarrow 2p\sigma_u$ aparece no contínuo de fotoionização e não na região discreta do espectro^(86,65,87). Desta

forma, a presença de uma forma ressonante pode ser antecipada no canal $5\sigma \rightarrow k\sigma$ de fotoionização para CO.

Na figura II.1a, mostramos as densidades de forças de os cilador verticais calculadas para as excitações $5\sigma \rightarrow k\sigma$ e $k\pi$. Uma ressonância esperada à energia de excitação aproximadamente 24ev está presente no canal $5\sigma \rightarrow k\sigma$, semelhante ao observado no canal $3\sigma_g \rightarrow k\sigma_u$ em N_2 à energia $\sim 23\text{ev}$ ⁽⁶⁷⁾. Esta característica pode ser atribuída à presença de orbitais compactos $k\sigma^*(2p\sigma)$ no contínuo de fotoionização, segundo observações de Mulliken⁽⁸⁷⁾, e os cálculos IC de O'Neil e Schaefer⁽⁸⁸⁾. A seção de choque $5\sigma \rightarrow k\pi$, mostrada na figura II.1a é evidentemente menor que a do canal $5\sigma \rightarrow k\sigma$ próximo à ressonância, mas domina a seção de choque total do canal a energias de excitação maiores. Como a curva de energia potencial $X^2\Sigma^+$ do es tado fundamental em CO^+ é profunda e situada verticalmente acima do estado fundamental da molécula de CO, a região correspondente de Franck-Condon não se estende muito além do limiar 0-0 e podemos obter uma excelente aproximação, para a seção de choque de canais parciais, para a produção do estado excitado de CO^+ , da soma das duas contribuições na fig.II.1.a. Na figura II.1b, os resultados de nosso cálculo são obtidos e comparados com resultados recentes de seções de choque de fotoionização de canais parciais obtidos com ra diação de sincroton⁽⁵⁴⁾, outras fontes⁽¹¹⁾ e coincidência de ele - trons (e, 2e)⁽⁵⁷⁾. Evidentemente, todos os três resultados experi - mentais estão em acordo e em concordância com os cálculos acima da energia de excitação de aproximadamente 20ev. É particularmente sa tisfatório que a posição e a intensidade da forma ressonante neste canal sejam quantitativamente obtidas neste cálculo de canais separa dos. Uma aproximação de potencial local, neste caso, também prevê

uma estrutura de ressonância, embora o resultado obtido esteja em pobre concordância quantitativa com a experiência e seja bastante sensível à escolha do parâmetro do potencia efetivo⁽⁶⁵⁾.

Abaixo da energia de excitação de aproximadamente 20ev no CO, a eficiência de ionização é menor que a unidade e os efeitos de auto-ionização, estrutura vibracional e fluorescência influenciam significativamente as seções de choque de canais parciais^(54,55). Em consequência disso, os resultados de nossos cálculos, que não incluem tais efeitos, não podem ser comparados, em detalhes, com os valores medidos nesta região. Entretanto, é conveniente lembrar que embora nosso cálculo não forneça o perfil correto na região de auto-ionização, médias apropriadas das seções de choque de alta resolução seriam razoavelmente bem comparadas com os resultados de Stieltjes, mesmo nessas regiões com estruturas, visto que as intensidades totais seriam adequadamente preditas na aproximação de canais separados estática-troca. Além disso, quando interpretada convenientemente, a técnica de Stieltjes pode ser empregada em cálculos de linhas de auto-ionização atômica e molecular⁽⁸⁹⁾.

(b) 0 canal $(1\pi^{-1})A^2\pi$ $PI=16.9\text{ev}$

Na tabela II.2 são mostradas as excitações verticais $1\pi \rightarrow n\sigma$, $n\pi$ e $n\delta$ para o CO que caem abaixo do potencial de ionização correspondentes. A série de Rydberg $1\pi \rightarrow n\pi$ calculada é fortemente perturbada por uma transição intensa $\pi \rightarrow \pi^*$ a, aproximadamente, 16.6ev. A posição da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ é, relativamente, insensível à natureza do conjunto de base empregado, enquanto que o número e o tipo de

orbitais Rydberg π obtidos, excetuando-se os mais baixos membros da série, são bastante sensíveis à natureza dos orbitais difusos empregados. O máximo da faixa experimental estimada ($\sim 15\text{eV}$) e a intensidade ($f \sim 1.0$) da transição $\pi \rightarrow \pi^*$, no CO, obtidos de estudos de excitação por impacto de elétrons⁽⁵⁸⁾, estão em concordância geral com os nossos resultados e com os cálculos prévios em interação de configuração mostrados na tabela II.2^(88,90). Podemos notar que as posições e intensidades dos dois primeiros membros da série de Rydberg experimentalmente identificados $(n\pi)^1\Sigma^+$ estão em acordo com o presente cálculo, embora tenhamos a perturbação muito forte devida à presença do estado de valência. Sem dúvida, os membros mais altos da série Rydberg não são descritos adequadamente pelo presente cálculo.

As excitações $1\pi \rightarrow n\sigma$ mostradas na tabela II.2 incluem ambas as séries $n\sigma$ e $n\pi$, que diferem significativamente em intensidades relativas. A excitação mais baixa $1\pi \rightarrow (3s\pi)^1\Pi$ está em acordo com o máximo da faixa e intensidade ($f \sim 1.15$) medidas⁽⁸⁴⁾. Como esta transição cai dentro da série de Rydberg $5\sigma \rightarrow (n\pi)^1\Pi$ pode-se esperar interação entre elas. O próximo membro desta série ($n\sigma$) cai, evidentemente, dentro da região da transição $\pi \rightarrow \pi^*$. Sem dúvida, as excitações $(1\pi \rightarrow n\sigma)^1\Pi$ irão interagir com a forte ressonância $A^1\Pi$ num cálculo de interação de configuração completo e as intensidades calculadas podem mudar quando a interação for incluída. Por outro lado, como as excitações discretas previstas, nesse caso, incluem transições de valência fortes $\pi \rightarrow \sigma^*$, ao contrário do espectro $5\sigma \rightarrow \sigma^*$, podemos concluir que o contínuo de fotoionização correspondente $1\pi \rightarrow k\sigma$ será, relativamente, sem estrutura.

A série $(1\pi \rightarrow n\delta)^1\Pi$ da tabela II.2, que exibe uma variação convencional de intensidade, é comparada com uma série de Rydberg identificada como $(nd\pi)^1\Sigma^+$, nesta região espectral⁽²⁷⁾. A boa concordância com os resultados de nossos cálculos parecem favorecer a denominação $(nd\delta)^1\Pi$.

As três densidades de força de oscilador de nossos cálculos correspondendo à ionização vertical no CO $1\pi \rightarrow k\sigma$, $k\pi$ e $k\delta$ são apresentadas na figura II.2a. Evidentemente, os três perfis são bastante similares aos espectros análogos $1\pi_u \rightarrow k\sigma_g$, $k\pi_g$ e $k\delta_g$ no N_2 ⁽⁶⁷⁾. Especificamente, a estrutura de ressonância, no perfil $1\pi \rightarrow k\delta$ da figura II.2a, tem seu análogo no espectro $1\pi_u \rightarrow k\delta_g$ do N_2 e os perfis $1\pi \rightarrow k\sigma$ e $k\pi$ são qualitativamente semelhantes aos espectros $1\pi_u \rightarrow k\sigma_g$ e $k\pi_g$ no N_2 , respectivamente.

A curva de energia potencial para o estado $A^2\Pi$ no CO^+ é profunda e deslocada apenas levemente para maior separação inter-nuclear relativamente ao mínimo no estado fundamental $X^1\Sigma^+$ no CO⁽⁹¹⁾. Devido a isso, a soma das três densidades de força de oscilador na figura II.2a fornecem uma boa aproximação à seção de choque de fotoionização, com média em vibração, para a produção do estado $A^2\Pi$ do CO^+ . Na figura II.2b, medidas recentes de radiação de síncrotron⁽⁵⁴⁾, outras fontes⁽⁵⁵⁾ e coincidência $(e,2e)$ ⁽⁵⁷⁾ são comparados aos nossos resultados. Os três conjuntos de experiências estão em boa concordância mútua e, em geral, com nossos resultados. Entretanto há uma discrepância observável a energias de excitação maiores. Isto se deve, provavelmente, ao acoplamento entre os canais de fotoionização $A^2\Pi$ e $B^2\Sigma^+$, relacionados com a abertura do orbital 1π .

(c) O canal $(4\sigma^{-1})^2\Sigma^+$ (PI=19.7ev)

As excitações $4\sigma \rightarrow n\sigma$, $n\pi$ que calculamos, abaixo do potencia de ionização correspondente são mostradas na tabela II.3. A natureza geral destas séries são bastante semelhantes às das séries $5\sigma \rightarrow n\sigma, n\pi$ em que ambas as excitações $n\sigma$ e $n\pi$ estão presentes, a primeira com intensidade bem menor que a segunda e com uma forte excitação $\sigma \rightarrow \pi^*$ presente na simetria $^1\Pi$.

As séries calculadas $4\sigma \rightarrow n\pi$ e $4\sigma \rightarrow n\sigma$ estão em boa concordância com as duas séries de Rydberg nesse intervalo espectral.

Os perfis convergentes de forças de oscilador para as transições $4\sigma \rightarrow k\sigma$ e $k\pi$ são apresentadas na figura II.3a. O canal $4\sigma \rightarrow k\sigma$, que não contém transições discretas fortes (Tabela II.3) mostra um aspecto ressonante largo e proeminente no pico contínuo a aproximadamente 32 ev, enquanto o perfil contínuo $4\sigma \rightarrow k\pi$ é largo e chato, com muito do número f total, neste canal, concentrado na ressonância $4\sigma \rightarrow \pi^*$ intensa (Tabela II.3). A forma ressonante, no perfil $4\sigma \rightarrow k\sigma$, é semelhante à do perfil $5\sigma \rightarrow k\sigma$ na figura II.1a.

Como no caso do estado $(5\sigma^{-1})X^2\Sigma^+$ no CO^+ , a curva de energia potencial para o estado iônico $(4\sigma^{-1})B^2\Sigma^+$ é profunda e situada quase verticalmente acima do estado fundamental de $CO^{(91)}$. Consequentemente, a soma das duas curvas na figura II.3a pode ser comparada diretamente com a seção de choque medida de canal parcial para a produção dos estados $B^2\Sigma^+$ dos íons $CO^{+(54-57)}$. A figura II.3b indica que os três resultados experimentais estão em acordo mútuo excelente com nossos cálculos. É bastante satisfatório o fato que ambas a posição e a intensidade da forma ressonante, neste canal estejam corretamente determinadas pelos cálculos presentes.

Por outro lado, os resultados obtidos usando potenciais locais, nesse caso, não são quantitativamente satisfatórios⁽⁶⁵⁾.

B. A seção de choque de fotoionização do íon parente da camada de valência

Uma comparação adicional entre nossos cálculos e os resultados experimentais é permitida pelas medidas recentes da seção de choque de fotoionização total para a produção do íon parente CO^+ na região de energia entre 20ev e 50ev⁽⁵⁸⁾. Os resultados teóricos obtidos da soma das três contribuições das figuras II.1b, II.2b e II.3b, cada dos quais corresponde à produção de íons CO^+ , são comparados com medidas recente de coincidência elétron-íon, para este processo na figura II.4⁽⁵⁸⁾. Evidentemente, os resultados teóricos e experimentais estão em acordo bastante bom, com, somente, pequenas discrepâncias para energias de excitação mais baixa e mais alta. O valor mais alto das seções de choque na região de energia mais alta pode, presumivelmente, ser atribuído à pequena discrepância presente na figura II.2b, como consequência de não termos considerado em nossos cálculos o acoplamento entre canais e, também, de não termos considerado contribuições ao estado $\text{C}^2\Sigma^+$ ⁽⁹¹⁾.

C. Fotoionização Dissociativa

A fotoionização dissociativa, em CO, resultante da produção de C^+ e O e O^+ e C, aparentemente, processa-se através da excitação de três estados moleculares iônicos, identificados como

$C^2\Sigma^+$, $G^2\Sigma^+$ e $(02s^{-1})^2\Sigma^+$ ^(57,58). Os dois primeiros desses estados correspondem a excitações de dois eletrons e não são tratados, explicitamente, aqui. O estado $(02s^{-1})^2\Sigma^+$ corresponde à excitação 3σ e, conseqüentemente foi incluída em nossos cálculos.

Na figura II.5a, são mostradas as seções de choque de fotoionização verticais $3\sigma \rightarrow k\sigma$ e $k\pi$, em nossa aproximação para o CO. Comparando esta figura com as figuras II.1 a II.3a, notamos que as seções de choque 3σ são bastante similares às dos orbitais 4α e 5σ . Em particular, a excitação $3\sigma \rightarrow k\sigma$ contém uma forma ressonante à energia de excitação de aproximadamente 50ev, ou seja, a 12ev acima do potencial de ionização (38.3ev)⁽⁹⁴⁻⁹⁶⁾, numa situação semelhante à situação do canal 4σ .

Os dois perfis da figura II.5a são somados e comparados com os valores medidos na figura II.5b. Como o estado iônico $(02s^{-1})^2\Sigma^+$ deve se dissociar completamente em C^+-O (~40%) e $C-O^+$ (~60%), o grau de liberdade vibracional pode ser desprezado na primeira aproximação e a soma das duas contribuições eletrônicas verticais da figura II.5a deve estar em boa concordância com os resultados de medidas de coincidência eletrôn-eletrôn⁽⁵⁷⁾ e eletrôn-íon. Evidentemente, a concordância mostrada na figura II.5b, entre os nossos cálculos e a estimativa da seção de choque $(02s^{-1})^2\Sigma^+$ obtida das medidas de coincidência eletrôn-íon é bastante satisfatória, enquanto que com as medidas (e,2e) é, talvez, apenas aceitável.

D. Seção de choque da camada k do carbono (PI=296.2ev)

Na tabela II.4 são mostradas as energias de excitação e as forças de oscilador para o orbital molecular 2σ , correspondentes ao orbital atômico $1s$ do carbono. Ambas as excitações $2\sigma \rightarrow np\sigma$ e $np\sigma$ estão presentes nos cálculos, sendo a intensidade da última significativamente mais fraca que a da primeira. Os primeiros dois membros da série $ns\sigma$ calculada estão em boa concordância com as posições e intensidades obtidos dos estudos de excitação por impacto de eletrons⁽⁹⁷⁾, que também são mostrados na tabela. Embora a excitação $3p\sigma$ não seja observada em estudos de impacto⁽⁶⁰⁾, a posição assinalada em base de uma analogia entre as excitações do caroço em CO e excitações de valência em NO está evidentemente em boa concordância com os cálculos presentes⁽⁹⁸⁾. Além disso, o número f previsto bastante pequeno explica a não observação experimental desse estado. Finalmente, nossas predições para a forte excitação $2\sigma \rightarrow 2p\pi$ podem ser ditas estarem em acordo semiquantitativo com a posição e número f medidos⁽⁵⁹⁾. Evidentemente, o fato de desprezarmos a relaxação do caroço e efeitos de interação de configurações relacionados é bastante significativa no caso dessa transição de tipo de valência. Ao contrário da excitação predita $3p\pi$, que é mais de caráter tipo Rydberg que a excitação $2p\pi$, estando em melhor concordância com os valores medidos⁽⁹⁹⁾.

Na figura II.6a, apresentamos os perfis de fotoionização correspondentes às excitações $2\sigma \rightarrow k\sigma$ e $k\pi$. Eles são, qualitativamente, semelhantes aos perfis $4\sigma \rightarrow k\sigma$ e $k\pi$ mostrados nas II.1a e II.5a, respectivamente. Como nos canais previamente descritos $\sigma \rightarrow k\sigma$, a forma ressonante, neste caso, pode ser atribuída à presença de

orbitais moleculares do tipo de valência σ^* no contínuo de foto-ionização. O perfil $2\sigma \rightarrow k\pi$ mostrado na figura II.6a é pequeno e varia lentamente como função da energia de excitação, com muito da regra de soma f total neste canal concentrada na excitação intensa $2p\pi$.

As duas contribuições à fotoionização 2σ , mostradas na figura II.6a, são somadas e comparadas com medidas recentes de coincidência eletrôn-íon do limiar da seção de choque da camada k do carbono, na figura II.6b⁽⁵⁹⁾. Note que a contribuição da ressonância $2\sigma \rightarrow 2p\pi$ foi deletada na seção de choque total, pois a convenção de Stieltjes exagera sua largura⁽²⁾. Evidentemente, os resultados experimentais e teóricos estão em boa concordância, exceto pela presença de um pico secundário nos primeiros, atribuíveis à excitação de dois elétrons^(100,101), que não aparece nos cálculos teóricos.

E. Seção de choque de excitação da camada k do Oxigênio (PI=542.6ev)

Na tabela II.5, apresentamos o espectro de absorção vertical calculado, correspondendo à excitação do orbital 1s do oxigênio, comparados com os resultados experimentais disponíveis. Como no caso 2σ , ambas as séries $1\sigma \rightarrow ns\sigma$ e $np\sigma$ estão presentes nos cálculos. Embora os primeiros membros dessas séries calculadas estejam em boa concordância com as posições e intensidades medidas, o comportamento irregular dos números f em nossos cálculos sugere que as duas séries não estejam completamente separadas nos cálculos. A forte ressonância $1\sigma \rightarrow 2p\pi$, em nossa aproximação está em acordo com a posição medida.

Na figura II.7a, mostramos as seções de choque de fotoionização convergente $1\sigma \rightarrow k\sigma$ e $k\pi$ para o CO. Elas são bastante semelhantes às seções de choque $2\sigma \rightarrow k\sigma$ e $k\pi$, com aproximadamente metade destes valores e, sem dúvida, deslocada para energias mais altas. Os valores quantitativos experimentais não são disponíveis até agora; entretanto, a forma do espectro de fotoionização relativo está em concordância com nossas seções de choque totais, mostradas na figura II.7b, contendo uma estrutura ressonante à energia de excitação de aproximadamente 550ev⁽⁹⁷⁾. Como na figura II.6b, a contribuição da forte ressonância à seção de choque de fotoabsorção total 1σ foi deletada na figura II.7b.

II.5.3 - Conclusões

Empregamos cálculos variacionais e a técnica de Stieltjes em investigações sobre fotoexcitação vertical eletrônica e seções de choque de fotoionização no monóxido de carbono. Para isso, construímos auto-funções e auto-valores na aproximação estática-troca, para excitações de dipolo dos seis orbitais moleculares ocupados, correspondendo a cálculos de interação de configuração em que um caroço congelado foi mantido em cada caso. Alguns efeitos de relaxação do caroço foram considerados ao usarmos os potenciais de ionização, determinados experimentalmente, na construção das energias de transição, assegurando que a série de Rydberg teoricamente determinada convergisse para os limites apropriados. Os pseudo-espectros de frequências de transição e forças de oscilador correspondendo a excitações no contínuo foram usados, no cálculo das seções de choque de fotoionização usando a análise de momentos de

Stieltjes. Desta forma, obtivemos aproximações às seções de choque de fotoionização e à fotoexcitação completa do monóxido de carbono, empregando, somente, os cálculos variacionais L^2 , do tipo apropriado para investigações de estado ligado.

As seções de choque de fotoabsorção foram comparadas com os dados experimentais disponíveis. Os resultados obtidos foram particularmente bons, especialmente para frequências e forças de oscilador das transições discretas do tipo de valência e de Rydberg. Embora não tivéssemos considerado cálculos de auto-ionização, a intensidade integrada total no intervalo de energia de excitação espectral dos orbitais de valência ($5\sigma, 1\pi, 4\sigma$), medida por técnicas de coincidência elétron-íon, foi prevista satisfatoriamente. Analogamente, as seções de choque de fotoionização correspondentes à ejeção de elétrons dos orbitais $5\sigma, 1\pi$ e 4σ estão em boa concordância com resultados recentes. As estruturas ressonantes previstas em ambos os canais $5\sigma \rightarrow k\sigma$ e $4\sigma \rightarrow k\sigma$ estão concordando particularmente bem com os perfis correspondentes medidos. Essas características foram atribuídas à presença do orbital de tipo-valência $k\sigma^*$ no contínuo de fotoionização. As seções de choque, teoricamente determinadas, do canal 3σ também contêm uma característica de ressonância larga e está em acordo com medidas correspondentes da produção dos fragmentos C^+-O e $C-O^+$. Finalmente, os cálculos de seções de choque de excitação das camadas k do Oxigênio e do Carbono mostram fortes transições $\sigma \rightarrow \pi^*$ abaixo dos limites de ionização e largas estruturas de ressonâncias $\sigma \rightarrow \sigma^*$ acima, também em boa concordância com medidas disponíveis.

Embora a concordância entre as seções de choque experimentais e as obtidas nos cálculos de canais separados, na aproxima

ção estática-troca, seja satisfatória, o aspecto mais significativo de nosso trabalho, talvez, seja o uso de somente, funções L^2 no desenvolvimento teórico. Estes resultados indicam que uma tecnologia computacional formidável pode ser usada, com sucesso em investigações de fotoionização molecular.

Tabela II.1 - Espectro de excitação 5σ do CO

<u>Nossos resultados</u>	<u>Valores experimentais^{a,b}</u>	<u>Cálculos prévios^{c,d,e}</u>
energia(ev)/número f	energia(ev)/intensidade	energia(ev)/número f
	<u>$(5\sigma)^1\Sigma^+ \rightarrow (n\sigma)^1\Sigma^+$</u>	
10.86/0.00448	10.78 B(3sσ) ¹ Σ ⁺ /fraca	11.0/0.048
12.56/0.000447	12.58	12.6
13.18/0.0000062	13.19	-
13.47/ -	13.44	-
13.71/ -	13.64	-
	<u>$(5\sigma)^1\Sigma^+ \rightarrow (np\sigma)^1\Sigma^+$</u>	
11.62/0.0495	11.40 C(3pσ) ¹ Σ ⁺ /forte	11.5/0.12
12.80/0.0244	12.79	12.8
13.28/0.0139	13.29	-
13.52/0.00842	13.54	-
13.76/ -	13.75	-
	<u>$(5\sigma)^1\Sigma^+ \rightarrow (np\pi)^1\Pi$</u>	
8.402/0.342	8.40 A(2pπ) ¹ Π/f~0.3	8.00/0.22
11.58/0.0110	11.52 E(3pπ) ¹ Π/forte	11.5
12.81/0.00685	12.81	12.8
13.29/0.00360	13.30	-
13.53/0.00232	13.67	-
13.85/ -	-	-

a - As energias de transição e as denominações espectrais foram obtidos das compilações de P.H.Krupenie, Natl.Stand.Ref.Data. Serv., Natl.Bur.Std 5(1966) e de E.Lindholm, Ark.Fys. 40, 111 (1969). Outras referências: S.G.Tilford e J.D.Simmons, J.Phys. Chem.Ref.Data 1, 147(1972), M.Ogawa e S.Ogawa, J.Mol.Spectra Relat.Phenom.7, 269(1975).

b - As intensidades aproximadas foram feitas com base nas medidas de fotoabsorção de R.E.Huffman, J.C.Larrabee e Y.Tanaka, J.

Chem.Phys. 40, 2261(1964) e G.R.Cook, P.H.Metzger e M.Ogawa, Can.J.Phys. 43, 1706(1965) e as medidas de perda de energia de eletrons de A.Skerbele, V.D.Meyer e E.N.Lassetre, J.Chem.Phys. 44, 4069(1966), E.N.Larsethe e A.Skerbek, J.Chem.Phys. 54, 1597(1971) e G.R.Wight, M.J.Vander Wiel e C.E.Brion, J.Phys. B 9, 675(1976). As designações aproximadas de intensidade se referem a série inteira de Rydberg indicada.

c - As energias de transição de Rydberg foram tiradas dos cálculos de H.Lefebvre-Brion, C.M.Moser e R.K.Nesbet, J.Mol.Spectrosc. 13, 418(1964).

d - A energia de transição de valência $A^1\Pi$ foi tirada do cálculo de S.V.O'Neil e H.F.Schaefer III, J.Chem.Phys. 53, 3994(1970) e se refere a uma separação internuclear de 2.25 u.a. O valor calculado a uma separação de 2.13 u.a., que não foi tabulado pelos autores está, presumivelmente, em melhor concordância com nossos cálculos.

e - Os números f, teoricamente, determinados foram tirados do cálculo de J.Rose, T.Shibuya e V.McKoy, J.Chem.Phys. 58, 74(1973).

Tabela II.2 - Espectro de excitação 1Π do CO

<u>Nossos resultados</u>	<u>Valores experimentais</u> ^(2,b)
energia (ev)/número f	energia (ev)/intensidade
<u>$(1\pi) 1\Sigma^+ \rightarrow (n\pi) 1\Sigma^+$</u>	
14.48/0.00237	14.07 $(3p\pi) 1\Sigma^+$ /fraca
15.73/0.00409	15.80
16.20/0.00857	-
16.44/0.0333	-
16.59/0.871	$\sim 14.5(\pi \rightarrow \pi^*) 1\Sigma^+$ /f ~ 1.0 ^(c)
16.79/0.0363	-
<u>$(1\pi) 1\Sigma^+ \rightarrow (n\sigma) 1\Pi$</u>	
13.33/0.123	13.51 $G(3s\sigma) 1\Pi$ /f ~ 0.15
14.67/0.000080	13.92 $(3p\sigma) 1\Pi$ /fraca
16.05/0.146	15.37
17.03/0.000182	-
<u>$(1\Pi) 1\Sigma^+ \rightarrow (n\delta) 1\Pi$</u>	
15.32/0.0313	15.23 $(3d\delta) 1\Pi$ /média ^(d)
16.02/0.0171	15.98
16.35/0.00966	16.34
16.53/0.00877	16.53

a - Como na tabela II.1

b - Como na tabela II.1

c - L.Asbrink, C.Fridh e E.Lindholm, Chem.Phys. 27, 159(1978), recentemente, indentificaram a transição $\pi \rightarrow \pi^*$, no CO, com a terceira progressão não identificada de Lindholm (ref.105). Um cálculo prévio de S.V.O'Neil e H.F.Schaefer, J.Chem.Phys. 53, 3994(1970), dá uma energia de excitação vertical de ~ 15.5 ev para o estado $(\pi \rightarrow \pi^*) 1\Sigma^+$. Cálculos mais recentes IC dos estados $1\Sigma^+$ no CO estão em boa concordância com estes cálculos prévios

(S.R.Langhoff - comunicação privada)

d - Esta série foi designada por E.Lindholm como $(nd\pi)^1\Sigma^+$.

Tabela II.3 - Espectro de excitação 4σ do CO

<u>Nossos resultados</u>	<u>Valores experimentais^{a,b}</u>
energia (ev)/número f	energia (ev)/intensidade

$(4\sigma)^1\Sigma^+ \rightarrow (n\sigma)^1\Sigma^+$

16.05/0.00657	-
18.04/0.000182	18.20/fraca
18.74/0.000123	18.85
19.06/ -	-
19.28/ -	-

$(4\sigma)^1\Sigma^+ \rightarrow (np\sigma)^1\Sigma^+$

17.42/0.00227	17.08(3pσ) ¹ Σ ⁺ /média
18.53/0.00247	18.44
18.97/0.00238	18.95
19.19/0.00220	19.19
19.44/ -	19.32

$(4\sigma)^1\Sigma^+ \rightarrow (n\pi)^1\Pi$

13.75/0.359	13.51 G(2pπ) ¹ Π/f~0.15
17.18/0.0372	17.30 (3pπ) ¹ Π/média
18.43/0.00970	18.48
18.93/0.00410	18.97
19.17/0.00229	19.21
19.47/ -	19.35

a - Como na tabela II.1

b - Como na tabela II.1

Tabela II.4 - Espectro de excitação 2σ (camada C_k) do CO

<u>Nossos resultados</u>	<u>Valores experimentais</u> ^a
energia de excitação (ev)/número f	energia de excitação (ev)/ intensidade

$(2\sigma)^1\Sigma^+ \rightarrow (ns\sigma)^1\Sigma^+$

291.9/0.0101	292.34 $(3s\sigma)^1\Sigma^+$ /média
294.4/0.00209	294.77
295.2/0.00067	-
295.5/ -	-
295.7/ -	-

$(2\sigma)^1\Sigma^+ \rightarrow (np\sigma)^1\Sigma^+$

293.5/0.000146	294.01 $(3p\sigma)^1\Sigma^+$ /não observada ^b
294.8/0.0000072	-
295.3/ -	-
295.6/ -	-
295.8/ -	-

$(2\sigma)^1\Sigma^+ \rightarrow (np\pi)^1\Pi$

281.3/0.239	287.40 $(2p\pi)^1\Pi^c$ /f=0.167 ^c
293.2/0.00882	293.31/média
294.8/0.00291	-
295.3/0.00135	-
295.6/0.00074	-

a - Valores tomados das medidas de G.R.Wight, C.E.Brion e M.J.Van der Wiel, J.Electron Spectrosc.Relat.Phenom. 1, 457(1973), ex ceto se indicado ao contrário

b - Posição designada segundo analogia com o espectro de valência de NO observado (ref.98)

c - M.Tronc, G.C.King, R.C.Bradford e F.H.Read., J.Phys. B 9, L 555(1977)

d - R.B.Kay, Ph.E. Van der Leeuv e M.J.Van der Wiel, J.Phys. B 10,
2513(1977)

Tabela II.5 - Espectro de excitação 1σ (camada 0_k) do CO

<u>Nossos resultados</u>	<u>Valores experimentais^(a)</u>
energia excitação (ev)/número f	energia de excitação (ev)/intensidade

$$\underline{(1\sigma) 1\Sigma^+ \rightarrow (ns\sigma) 1\Sigma^+}$$

538.0/0.00191	538.88(3 σ) $1\Sigma^+$ /fraca
540.6/0.000266	-
541.4/0.00316	-
541.8/0.00097	-
542.0/0.00050	-

$$\underline{(1\sigma) 1\Sigma^+ \rightarrow (np\sigma) 1\Sigma^+}$$

540.1/0.00000	540.7(3p σ) $1\Sigma^+$ /não observada ^(b)
541.2/0.00140	-
541.6/0.00550	-
541.9/0.00247	-
542.1/0.00161	-

$$\underline{(1\sigma) 1\Sigma^+ \rightarrow (np\pi) 1\Pi}$$

530.1/0.132	534.0 (2p π) 1Π /forte
539.7/0.00102	539.8/fraca
541.1/0.00113	-
541.6/0.00073	-
541.9/0.00046	-

a - Como na tabela II.1

b - Posição designada segundo analogia com o espectro de valência de CF observado.

Descrição das figuras da Parte II

Figura II.1 (a) Densidade de forças de oscilador para ionização
 $5\sigma \rightarrow k\sigma$ e $5\sigma \rightarrow k\Pi$

(b) Seção de choque de canal parcial para a produção
de íons $(5\sigma^{-1})X^2\Sigma^+CO^+$

- nossos resultados

● medidas de radiação de síncrotron (ref.54)

▲ medidas de coincidência eletrôn-eletrôn (e,2e)
(ref.57)

■ medidas utilizando-se outras fontes (ref.55)
 $1mb = 10^{-18} cm^2$

Figura II.2 (a) Como na figura II.1a para fotoionização $1\pi \rightarrow k\sigma$,
 $1\pi \rightarrow k\pi$ e $1\pi \rightarrow k\delta$

(b) Como na figura II.1b para produção de íons
 $(1\pi^{-1})A^2\Pi CO^+$.

Figura II.3 (a) Como na figura II.1a para fotoionização $4\sigma \rightarrow k\sigma$ e
 $4\sigma \rightarrow k\Pi$

(b) Como na figura II.1b para a produção de íons
 $(4\sigma^{-1})B^2\Sigma^+CO^+$

Figura II.4 Seção de choque total de fotoionização para produ-
ção de íons moleculares parentes CO^+

- nossos resultados

● medidas de coincidência eletrôn-íon (ref.58)
 $1Mb = 10^{-18} cm^2$

- Figura II.5 (a) Como na figura II.1a para fotoionização $3\sigma \rightarrow k\sigma$ e $3\sigma \rightarrow k\pi$
- (b) Como na figura II.1b para produção de fragmentos C^+O e $C-O^+$ através do estado $(3\sigma^{-1})^2\Sigma^+$
- estimativa obtida de medidas de coincidência eletrôn-íon (ref.58)
- ▲ medidas de coincidência eletrôn-eletrôn (ref.11)

- Figura II.6 (a) Como na figura II.1a para fotoionização $2\sigma \rightarrow k\sigma$ e $2\sigma \rightarrow k\pi$
- (b) Seção de choque de foto-absorção próximo ao limiar da camada k do Carbono
- nossos resultados (a contribuição de ressonância $2\sigma \rightarrow 2p\pi$ não foi considerada)
- medidas de coincidência eletrôn-íon (ref.59)
- $IMb = 10^{-18} \text{ cm}^2$

- Figura II.7 (a) Como na figura II.1a para fotoionização $1\sigma \rightarrow k\sigma$ e $1\sigma \rightarrow k\pi$
- (b) Como na figura II.6b para a camada k do Oxigênio.

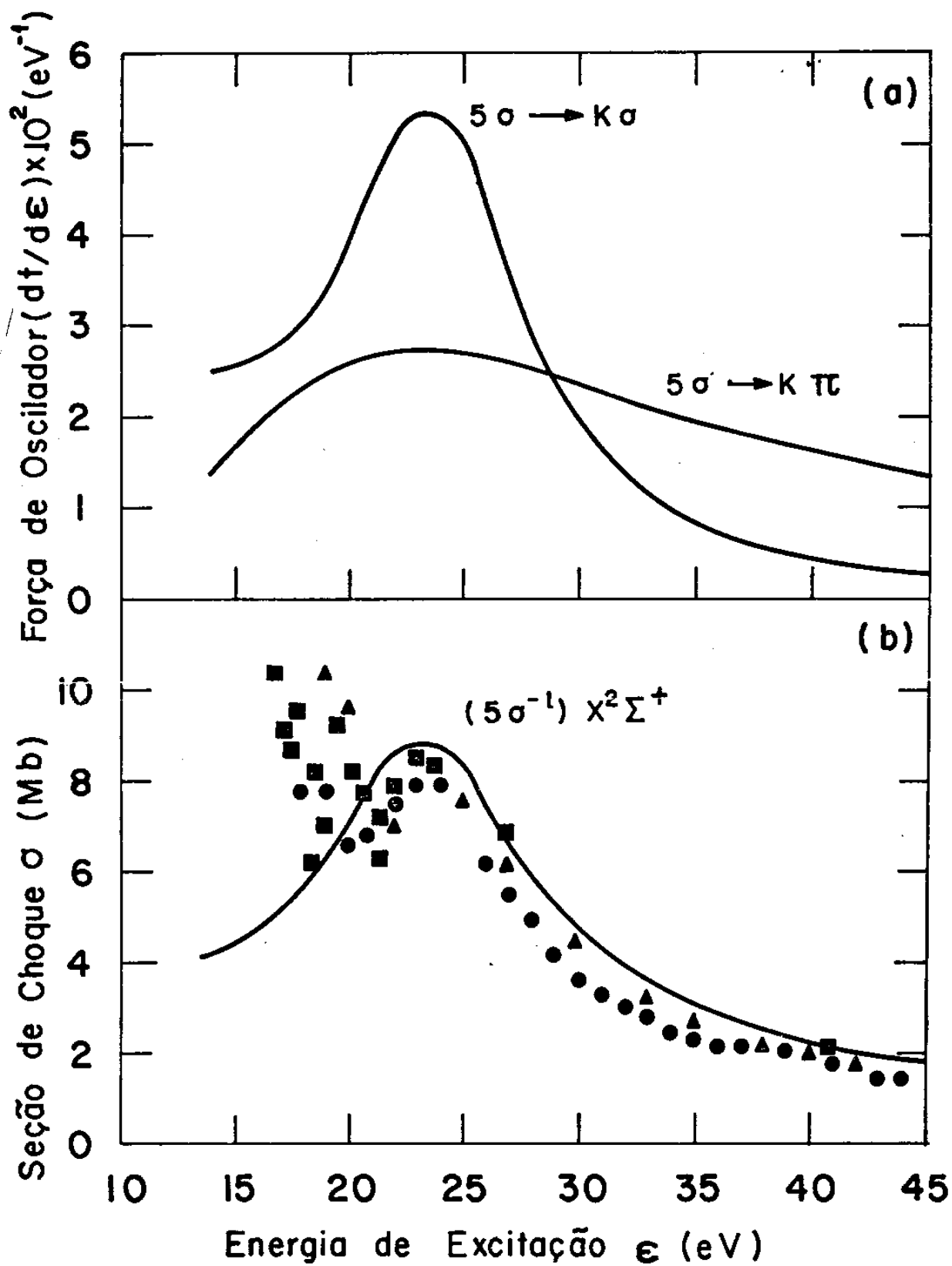


Figura II.1

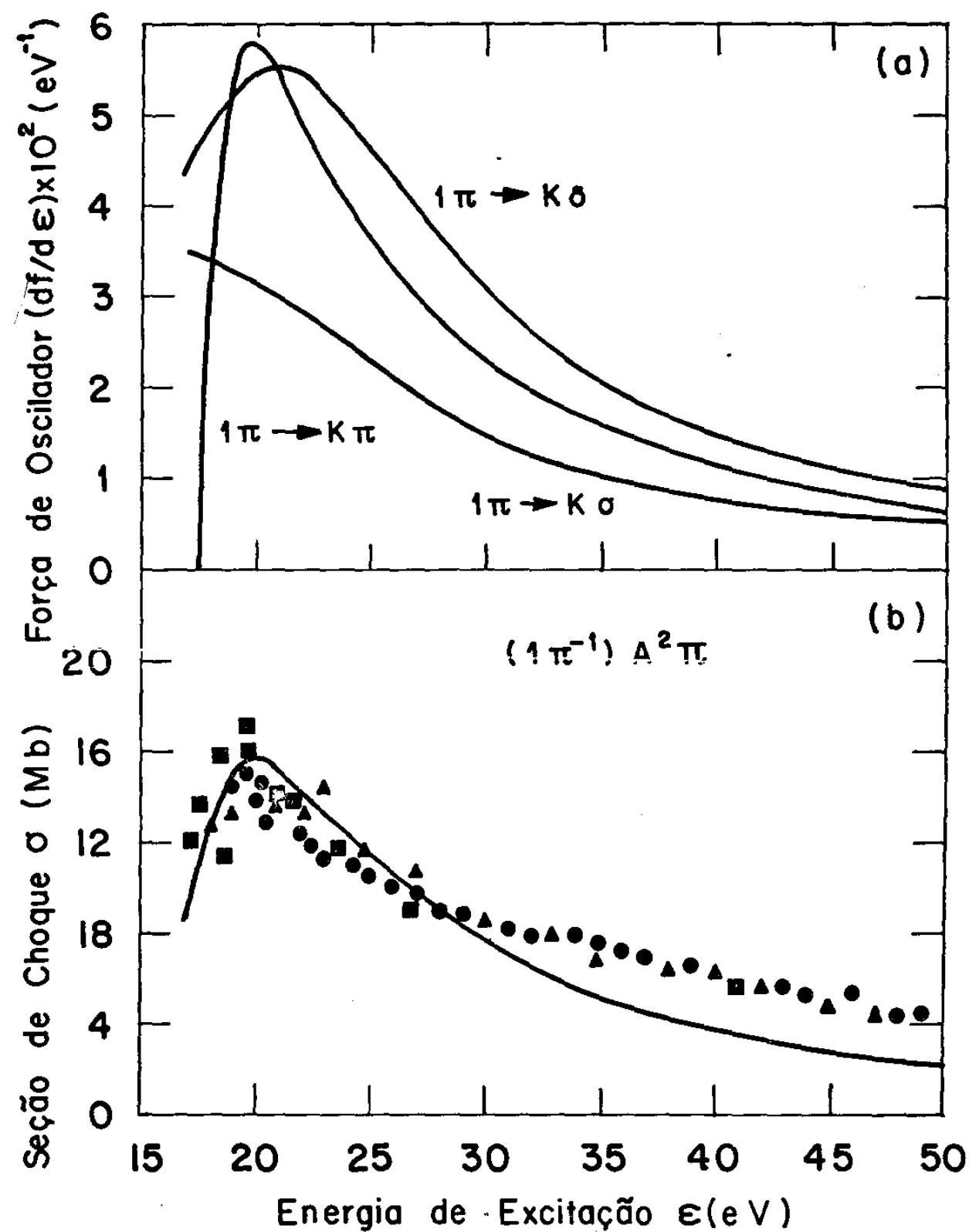


Figura II.2

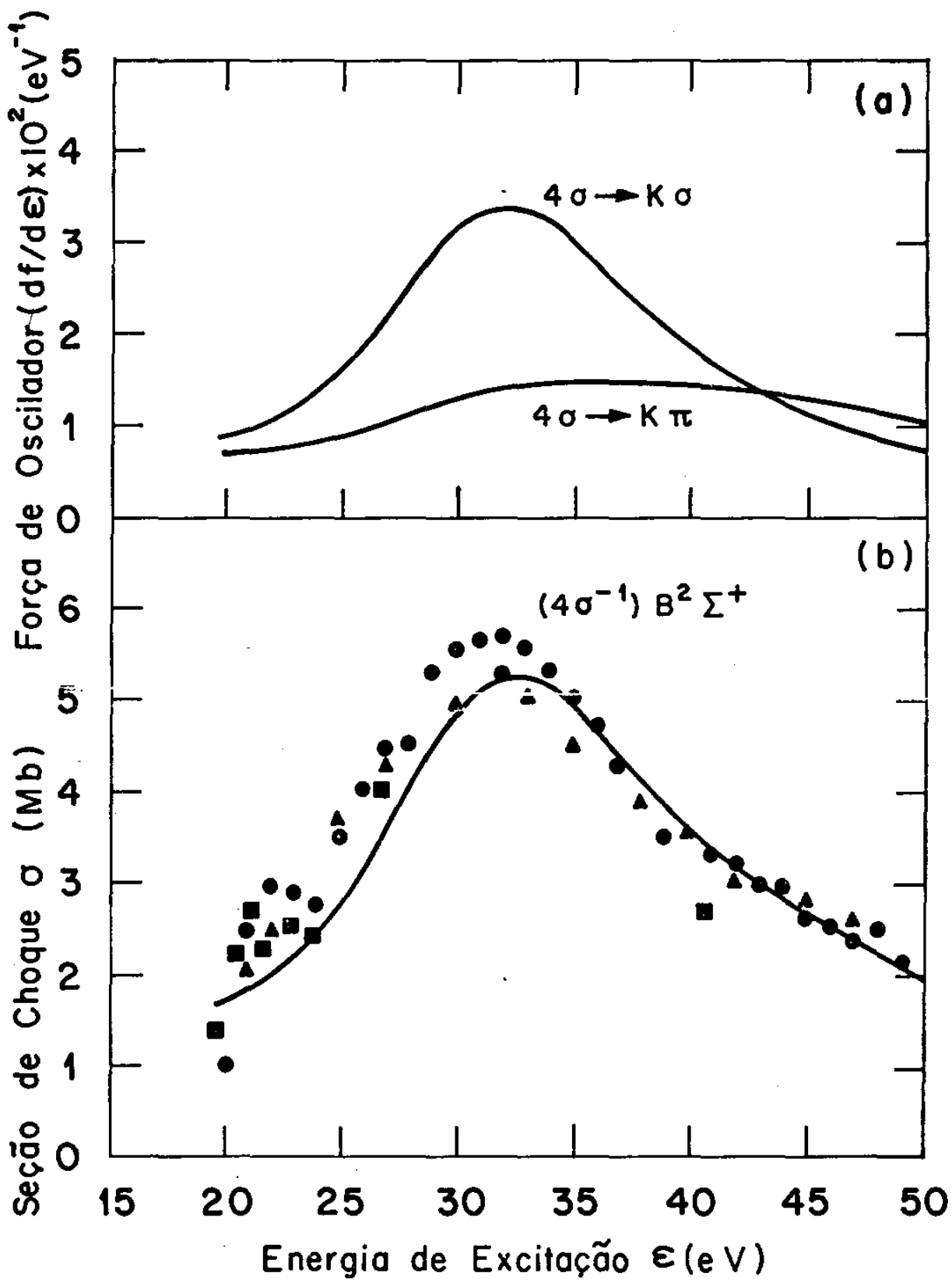


Figura II.3

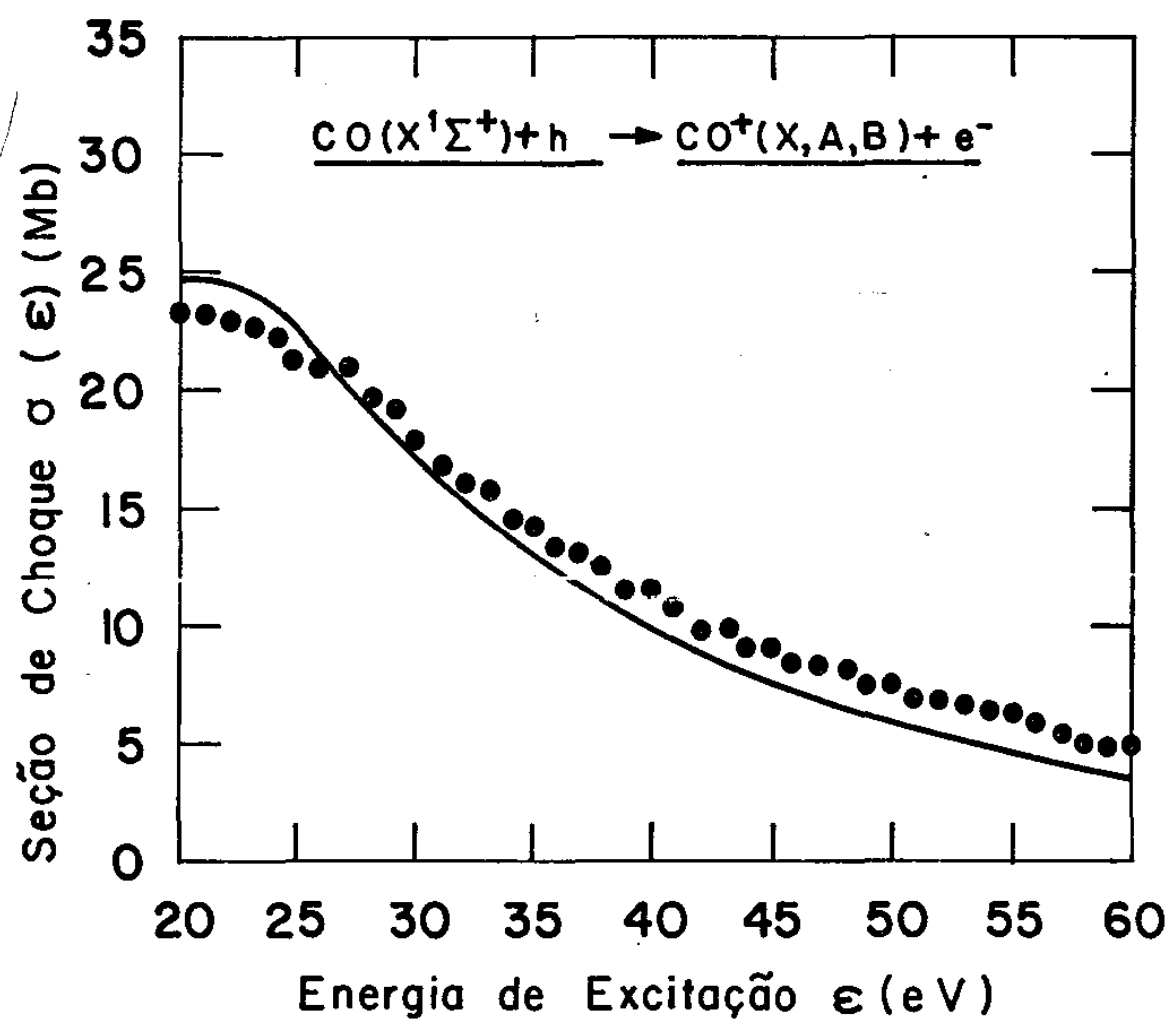


Figura II.4

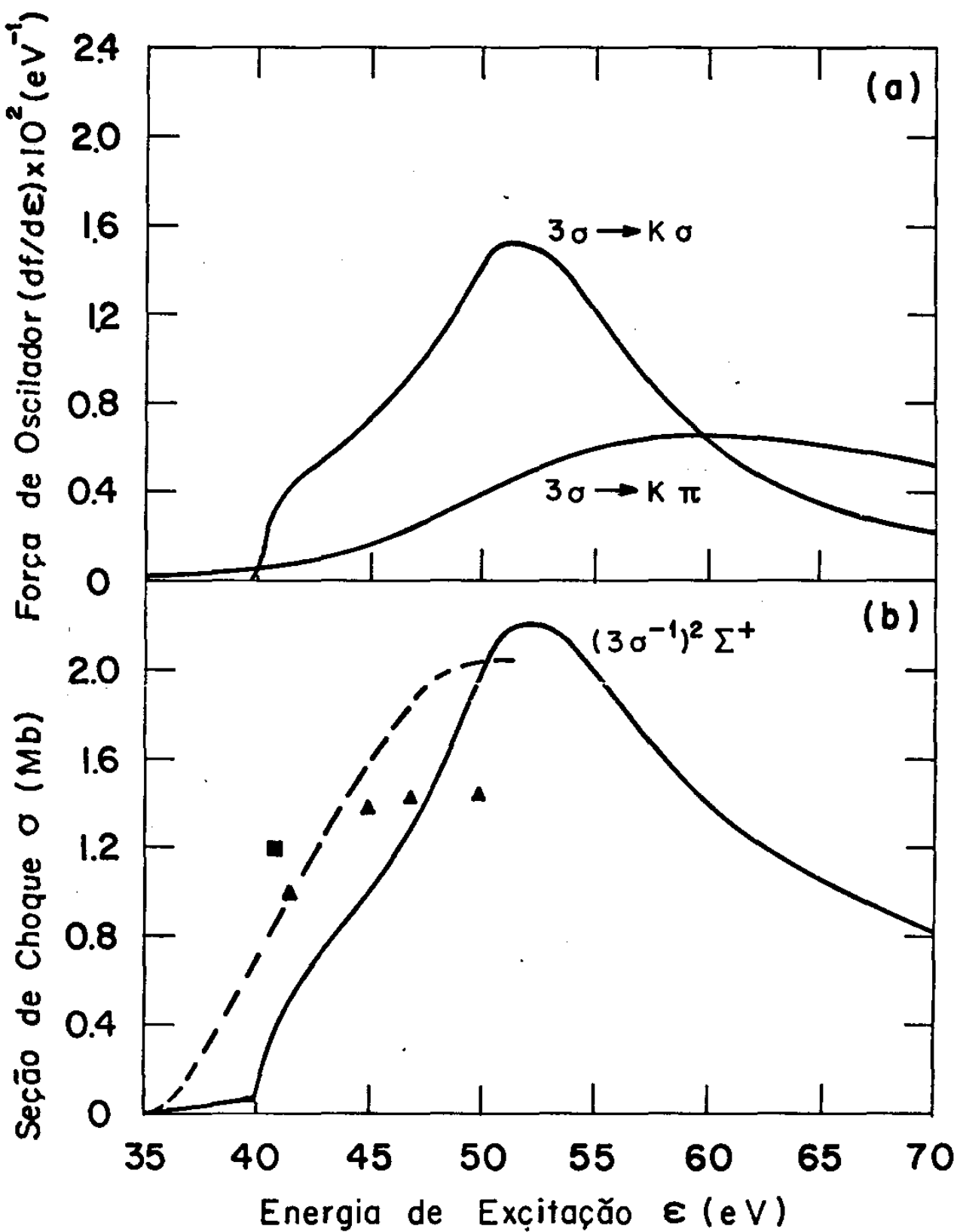


Figura II.5

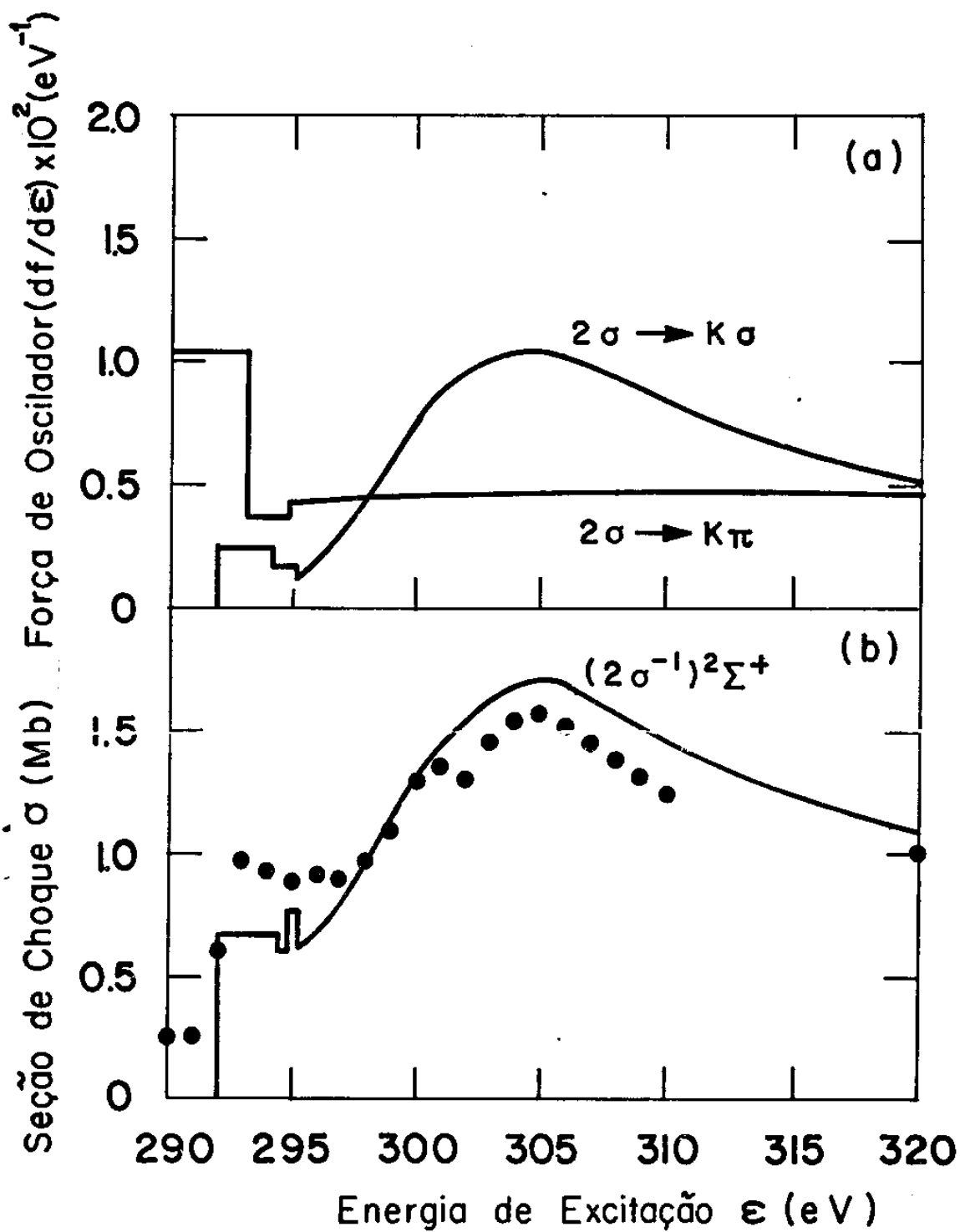


Figura II.6

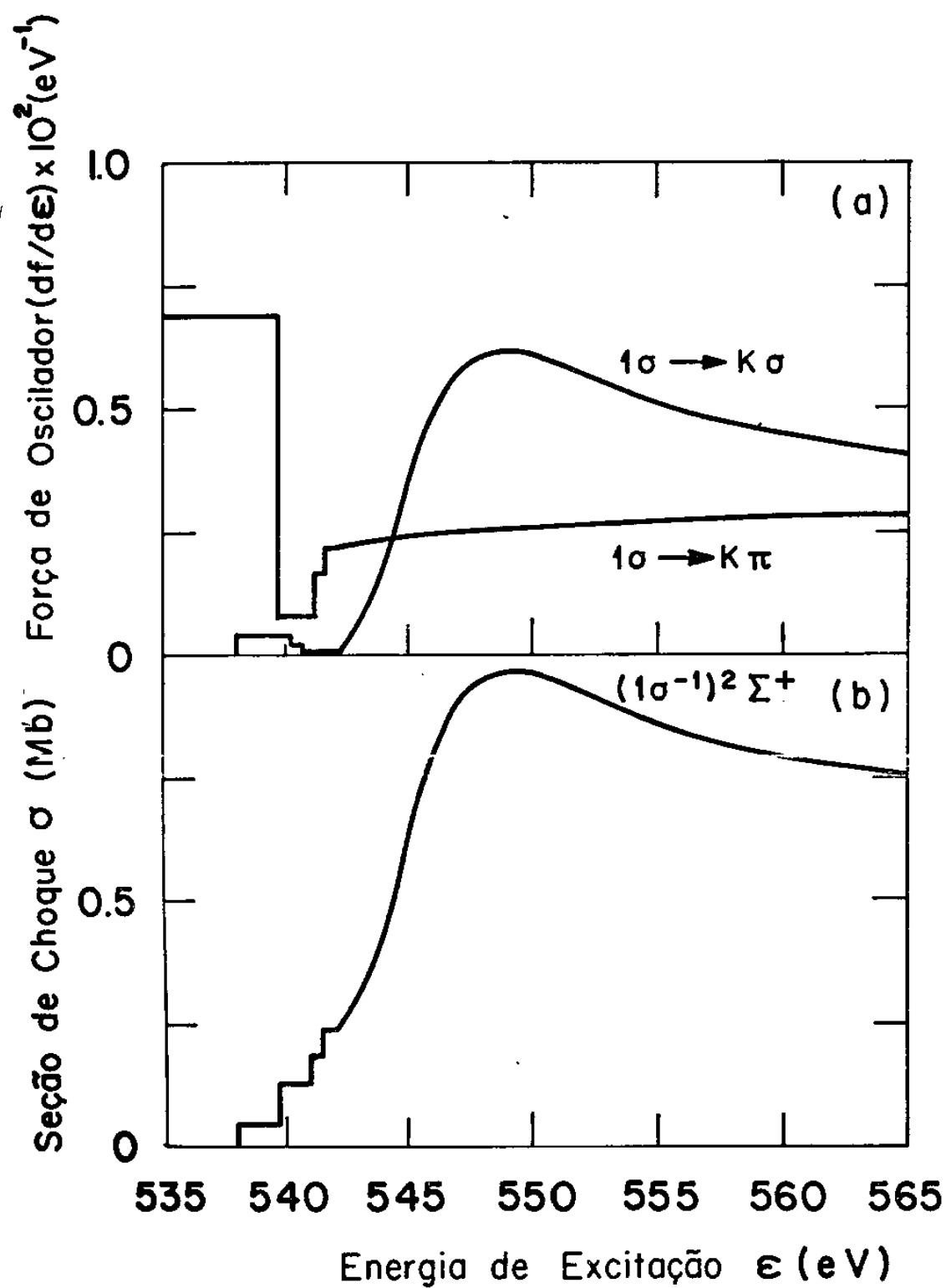


Figura II.7

Apêndice II.A1 - Os Programas Usados

i) O conjunto POLYATOM

O conjunto de programas de computação POLYATOM foi escrito para fazer descrições quantitativas quanto-mecânicas de moléculas. Estes programas empregam um conjunto de base gaussiana para calcular funções de ondas determinantis auto-consistentes e propriedades correspondentes. Esse sistema sofreu, continuamente, modificações desde que foi escrito pela primeira vez no M.I.T. (102,103) e continua a ser modificado até hoje.

O sistema consiste de programas independentes que passaremos a descrever:

ia) O programa "LABELS GENERATION PROGRAM" (NLABEL)

O propósito deste programa é eliminar aquelas integrais que são identicamente zero e listar as outras, de forma a minimizar tanto quanto possível o número de integrais que devam ser calculadas independentemente. O programa lê especificações a respeito das propriedades de simetria de um número de funções de um elétron e as usa para criar e escrever arquivos, em fitas ou em discos. Estes arquivos contêm listas de integrais de "overlap", energia cinética, atração nuclear e repulsão eletrônica. Estas listas são organizadas de modo que todas as integrais diferentes de zero sejam representadas e as integrais relacionadas por propriedades de simetria das funções de base sejam armazenadas consecutivamente.

A entrada em cartões para o programa obedece a ordem:

- 1 - Um cartão (20A4) com o título do problema.
- 2 - Um cartão (16I5) com um conjunto de parâmetros para diferentes opções do programa. (Normalmente todos são zero). Chamando os vários parâmetros de $ICON(I)$, vem:

$ICON(1)$ não zero, leva o programa a parar antes de listar as integrais de dois elétrons. Isto é conveniente para conferir os dados de entrada.

$ICON(2)$ não zero, leva o programa a não multiplicar os elementos de simetria para conferir o fechamento do conjunto de operações.

$ICON(3)$ igual a N. Começa a lista de integrais $(ij|kl)$ com $I=N$, $J=K=L=1$. Esta opção é usada para adicionar funções de base para um conjunto previamente gerado.

$ICON(4)$ não zero, leva o programa a listar somente os conjuntos de índices para os quais ao menos dois deles são maiores ou iguais a $N=ICON(3)$. Esta opção é usada para gerar integrais a serem usadas na construção de um potencial não local para um conjunto de orbitais do caroço.

$ICON(5)$ igual a M. Neste caso a lista de integrais de dois elétrons esta completa exceto para as cujo conjunto de índices são maiores que ou iguais a M, que não são incluídas. Esta opção é usada conjuntamente com cálculos de orbitais virtuais, aos quais adicionam-se muitas funções difusas e precisa-se somente das integrais de dois elétrons envolvendo as funções difusas, interagindo com o potencial não local proveniente dos orbitais do caroço e de valência.

- 3 - Um cartão com as variáveis NBF0 e NBFN (24I3), onde

NBFO é o número de classes das funções de base. Uma classe de funções é uma série de funções (ordenadas uma após a outra) que tem as mesmas propriedades de transformação. Desta forma, a matriz de transformação é lida para as classes de funções, enquanto o programa a expande para uma para o conjunto completo de funções de base.

NBFN é o número de funções de base.

4 - Um cartão (24I3) com os números $IA(I)$, $I=1, NBFO$, onde $IA(I)$ é o número de funções de base por classe.

5 - Um cartão (24I3) com as variáveis:

NTRN que é o número de transformações de simetria lidas. O programa expande cada transformação aplicando-a várias vezes até conseguir a configuração original e tentando todas as possíveis combinações de transformações. Assim, somente aquelas transformações que podem gerar as outras são necessárias.

NTRNPT que é o número de transformações de simetria no grupo de ponto dos núcleos. NTRNPT é calculada internamente de modo que pode usualmente ser deixada zero.

NADD que é o número de transformações de simetria esperadas depois de terem sido multiplicadas aquelas que são lidas e depois que a propriedade de fechamento tenha sido verificada.

6 - NBFO cartões onde são lidos, para I variando de 1 a NBFO e, em cada cartão, J variando de 1 a NTRN os números $MA(I,J)$ que especificam a matriz de transformação sobre as classes. $MA(I,J)$ é o número da classe em que a I -ésima classe é transformada (com o sinal apropriado) sob o J -ésimo elemento de simetria. Se uma classe não é transformada unívocamente em uma única classe, então devemos por um zero para o $MA(I,J)$.

Há um exemplo de entrada no final deste apêndice.

ib) O programa "POLYATOM GAUSSIAN INTEGRALS PROGRAM" (POLYINT)

Este programa lê um número de funções (funções de base) gaussianas de um elétron, em cartões, calcula e armazena em discos ou fitas magnéticas as integrais de "overlap" (G), energia cinética (T), atração nuclear (V) e repulsão eletrônica (M), como especificado pelas listas de integrais geradas pelo programa NLABEL. Os valores das integrais bem como seus nomes são armazenados no arquivo de integrais.

As funções de base são da forma seguinte, como vimos anteriormente:

$$\chi_p(\vec{r}_A) = N_p f_p(x_A, y_A, z_A) \sum_{\mu} C_{p\mu} N_{\mu} \exp(-\alpha_{\mu} r_A^2) \quad (II.A1.1)$$

onde $A = (A_x, A_y, A_z)$ é a origem do vetor \vec{r}_A . A função II.A1.1 é a chamada função gaussiana contraída.

A função

$$\eta(r_A) = N_{\mu} f_{\mu}(x_A, y_A, z_A) \exp(-\alpha_{\mu} r_A^2) \quad (II.A1.2)$$

é conhecida como uma gaussiana primitiva e N_{μ} é seu fator de normalização.

Os coeficientes $C_{p\mu}$ são os coeficientes das primitivas normalizadas η_{μ} . O fator f_p na expressão (II.A1.1) tem sempre a mesma forma para cada primitiva da soma e é restrito ao tipo:

$$f(x, y, z) = x^l y^m z^n \quad (II.A1.3)$$

Nesta expressão $l+m+n$ deve ser menor ou igual a 3 e a forma do fator f define o que chamamos de tipo de uma função de base como vimos anteriormente.

Os operadores $\hat{G}, \hat{T}, \hat{V}$ e \hat{M} são os operadores de "overlap", energia cinética, atração nuclear e repulsão eletrônica especificados por:

$$\hat{G} = 1$$

$$\hat{T} = -(1/2)\nabla^2$$

$$\hat{V} = \sum_m Z_m/r_m$$

$$\hat{M} = 1/r_{12}$$

onde Z_m é a carga do núcleo m e r_m é a distância do ponto genérico a este núcleo.

Para reduzir as integrais de múltiplos centros a integrais de um único centro, é aplicado o teorema seguinte: (110)

O produto de duas gaussianas, tendo centros A e B diferentes é, ele próprio, uma gaussiana (a menos de um fator constante) com um centro E, situado no segmento de reta AB. Assim:

$$\exp[-\alpha(r_A^2 + r_B^2)] = \text{const} \exp(-\alpha r_E^2) \quad (\text{II.A1.4})$$

Os métodos usados para calcular tais integrais são modificações dos sugeridos por Boys⁽⁷⁰⁾.

Os cartões lidos pelo programa obedecem a sequência:

- 1 - Um cartão (18A4) com o título do problema.
- 2 - Um cartão (10I5) com um conjunto de opções. Normalmente, esses parâmetros ICON são feitos iguais a zero mas eles permitem as opções:

ICON(1) igual a 1, leva o programa a recomeçar o cálculo das integrais. A lista parcial de integrais é lida e o resto da entrada é o mesmo.

ICON(2) igual a 1, faz com que o programa não confira as relações de simetria geradas pelo programa NLABEL.

ICON(3) igual a 1, leva o programa a fazer só as integrais de um eletrón o que é conveniente para conferir os dados de entrada.

ICON(4) igual a 1, leva o programa a copiar as integrais de dois eletrons de um arquivo previamente gerado e continuar calculando as novas integrais de dois eletrons. Esta opção é normalmente usada para adicionar funções de base.

ICON(4) igual a -1, leva o programa a copiar as integrais de dois eletrons de um arquivo previamente gerado e a parar o cálculo. Esta opção é usada para modificação de integrais de dois eletrons.

ICON(5) igual a 1, faz com que o programa use uma fita POLY - ATOM como entrada de NLABEL e recalcule todas as integrais na fita de entrada.

ICON(8) igual a 1, evita a normalização das funções de base. Assim, se quisermos, podemos usar funções não normalizadas.

ICON(9) igual a 1 é usado para otimização dos expoentes.

Todos os outros parâmetros ICON não são usados.

3 - Um cartão (2I3) com as seguintes variáveis:

NON - número de núcleos

NAC - número de centros adicionais

4 - Para cada núcleo temos um cartão com as variáveis:

ICNTR que é um nome simbólico para o centro (núcleo).

X,Y,Z que são as coordenadas do centro(em unidades atômicas)

CHARGE que é a carga nuclear

O FORMAT deste cartão é A4,6X,4F12.8.

5 - Se existem centros adicionais, para cada um deles temos um cartão análogo ao anterior, onde não aparece a variável CHARGE.

6 - Um cartão (2I3) com as variáveis:

NGAUS - número de gaussianas primitivas

NBFNS - número de funções de base. Se as funções de base não forem contraídas, teremos NBFNS=NGAUS.

7 - Um cartão (36I2) com os parâmetros NUMBER para cada função de base. NUMBER indica o número de primitivas usada para cada função de base.

8 - Uma série de cartões, um para cada gaussiana primitiva, com as variáveis:

KCNT que é o nome simbólico do centro da função de base (Deve ser um daqueles que foram lidos como ICNTR)

KTYP que é o tipo da função de base. Deve ser um dos seguintes: S, X, Y, Z, XX, YY, ZZ, XY, XZ, YZ, XXX, YYY, ZZZ, XXY, XXZ, XYY, YYZ, XZZ, YZZ, XYZ. Estes nomes simbólicos definem as diferentes funções de base s,p,d e f.

EXPNT que é o expoente da gaussiana primitiva.

C que é o coeficiente de contração da primitiva. Quando C=0, o programa faz ele igual a 1.

INC=N que faz os expoentes e os coeficientes de contração da primitiva em questão igual aos previamente lidos na função de base N. Neste caso, não é necessário reescrever os parâmetros EXPNT e C.

Estes parâmetros são lidos no FORMAT(A4,6X,A4,I3,3X,2F12.0),

na seguinte ordem: KCNT, KTYP, INC, EXPNT, C.

9 - Um cartão (2D15.8) com as variáveis:

ACRCY que é o valor limiar para as integrais de dois eletrons sobre as primitivas. Se ACRCY=0, o programa determina que seja igual a $1.0E-10$. As integrais de dois eletrons que são preditas menores que o valor absoluto de ACRCY não são calculadas.

SCALE que é um fator de escala multiplicando ACRCY, fornecendo um segundo limiar para as integrais de dois eletrons. No caso de SCALE=0, o programa o faz igual a 1. Integrais de dois eletrons menores que o valor absoluto deste limiar não são escritas no arquivo de saída.

Não discutimos, aqui, a otimização de coeficientes e, também, uma opção de inclusão de um potencial efetivo, pois não foram usados em nossos cálculos. Há um exemplo de entrada no final deste apêndice.

ic) O programa "SELF-CONSISTENTE FIELD PROGRAM" (SCF100)

Este programa calcula os orbitais moleculares, as energias dos orbitais e a energia total Hartree-Fock, com uma expansão dos orbitais em um conjunto de funções de base. Os dados de entrada consistem de todas as integrais relevantes entre funções de base em disco ou fita magnéticas, juntamente com especificações em cartões, do estado a ser investigado.

Este programa calcula também os orbitais virtuais (IVO-Improved Virtual Orbitals), calculando os estados excitados. Aqui, a função de onda do estado excitado é construída, usando orbitais ocupados obtidos no cálculo auto-consistente (SCF) do estado fundamental e um novo orbital. A forma do Hamiltoniano IVO, em alguns casos, deve ser lida.

Vamos agora discutir a entrada do programa, no caso do cálculo auto-consistente do estado fundamental e no caso do cálculo dos orbitais virtuais, que foram os que usamos no nosso trabalho. Os cartões lidos são:

- 1 - Um cartão (10A8) com o título do problema
- 2 - Um cartão (16I5) com um conjunto de parâmetros com as opções do programa. Dentre esses parâmetros, chamados IPARM, os importantes para o nosso cálculo são:

IPARM(1) não zero, leva o programa a ler os números de ocupação e os coeficientes de Coulomb e de Troca para o Hamiltoniano. Esta opção é usada, em alguns casos, no cálculo de orbitais virtuais, como será discutido no Apêndice II.A2.

IPARM(7) igual a 2, leva o programa a produzir uma saída em cartões com a matriz de transformação e os orbitais ocupados. Esta opção é também usada no cálculo dos orbitais virtuais como preparação de entrada para o programa que calcula as propriedades das funções de onda eletrônicas, como será visto na descrição do programa seguinte.

IPARM(10) maior que 0 é a opção que indica que está se fazendo um cálculo dos orbitais virtuais.

Para o cálculo auto-consistente do estado fundamental, todos os IPARM são zero. Os outros IPARM não são usados em nossos cálculos.

- 3 - Um cartão (16I5) com as variáveis:

NBF que indica o número das funções de base

NSYTYP que indica o número das representações irredutíveis do grupo de ponto a ser usado no cálculo, isto é, o número dos tipos de simetria.

MAXIT que é o número máximo de iterações auto-consistentes permitidas

NPAIR que deve ser zero nos casos que nos interessam

NEXTRP que é o número de pontos a serem usados no procedimento de extrapolação. Podem ser usados 0,1,2 ou 3 pontos.

ICHEXT que, se diferente de zero, leva o programa a fornecer detalhes a respeito da extrapolação

ICHCI que, se diferente de zero, é usada somente no caso de cálculos de interação de configuração.

4 - Para cada um dos NSYTYP tipos de simetria, temos um cartão, no FORMAT(A8,I2,I5) com as variáveis:

SYM que é o nome do tipo de simetria, por exemplo, SIGMA

NS que é o número de orbitais de simetria, ou seja, o número de funções independentes desse tipo de simetria que podem ser formados com o conjunto de base usado

MELSYM que é o número de orbitais ocupados com esse tipo de simetria

5 - Um cartão (16I5) com NORB variáveis, onde NORB é o número de orbitais ocupados, isto é, a soma de todos os MELSYM. Cada uma dessas variáveis é chamada NCONF, indicando o número da camada do orbital ocupado. No caso de cálculo auto-consistente do estado fundamental, todas serão iguais a 1. No caso do cálculo de orbitais virtuais, devemos por todos os NCONF iguais a 1, exceto aquele correspondente ao orbital a ser excitado, que é feito igual a 2.

6 - Um cartão (4D15.8) com as variáveis:

CONVG que é o critério de convergência, que é comparado com a soma dos quadrados das diferenças entre os coeficientes dos orbitais ocupados da iteração anterior e os da que está sendo feita. Quando o programa lê zero, $1.0E-6$ é

usado

EORB que é a energia do orbital a ser excitado, no caso de cálculo de orbitais virtuais.

7 - Um cartão com as variáveis (A8,I2,I5):

ASPIN que é o nome relacionado com o spin, por exemplo, SINGLET, TRIPLET, etc.

IGO que pode ter os valores 1 - camada fechada Hartree-Fock

2 - DOUBLET

3 - TRIPLET

4 - camada aberta singlete

5 - cálculo de orbitais virtuais

MAMBO que é o número de camadas Hartree-Fock abertas se

IPARM(1) for diferente de zero.

8 - No caso de IPARM(1) ser diferente de zero, temos agora os cartões com as variáveis:

F(I) número de ocupação das camadas I, onde I varia de 1 a

NHAM, com NHAM sendo o número de camadas

AJ(I) que é o coeficiente para o potencial de Coulomb da camada

I, onde I varia de 1 a NHAM. O cálculo deste coeficiente será discutido no apêndice II.A2.

AK(I) que é o análogo da variável anterior para o potencial de troca.

9 - Um cartão (10A8) com a variável AFMAT que indica o FORMAT em que serão lidos os coeficientes das funções de onda. No caso do cálculo auto-consistente, são os coeficientes da função tentativa.

10- Temos agora NORB conjuntos de cartões, onde em cada conjunto temos: 10a- Um cartão (10A8) com o título de um dos vetores;

10b- Uma série de cartões com as variáveis TRANS (devemos ter em cada conjunto NBF números) representando o vetor tentativa

- 11- Uma série de NBF cartões, indicando as combinações de funções que formam os orbitais de simetria. Assim, o primeiro número é o número da função de base que tem coeficiente diferente de zero no orbital de simetria, enquanto o segundo é o valor deste coeficiente. O FORMAT de cada cartão é 16I5.
- 12- Um cartão com a variável IEND. Se IEND (I5) for diferente de zero, o programa começa a ler um novo conjunto de integrais. Apresentamos um exemplo de entrada no final deste apêndice-

id) Programa "GAUSSIAN PROPERTIES" (PROP01)

Este programa calcula os valores esperados de operadores sobre as funções de onda produzidas pelo programa anterior.

Os operadores cujos valores médios podem ser calculados aparecem na tabela II.A1.1

A entrada deste programa é idêntica à do POLYINT até o fim da lista de coeficientes e expoentes das gaussianas. A única diferença está no segundo cartão, com os parâmetros de opção, que, nesse caso, são:

- ISL1 - Se for igual a 1, devemos ter uma função de onda como entrada; se for igual a 2, não temos função de onda como entrada.
- ISL2 - Se for igual a 1, as integrais dos orbitais atômicos não serão impressas ou armazenadas; se for igual a 2, essas integrais serão impressas; se for igual a 3, elas serão armazenadas em uma unidade de disco.
- ISL3 - Se for igual a 1, as integrais sobre os orbitais moleculares serão impressas; se for igual a 2, somente os elementos diagonais das integrais sobre os orbitais moleculares serão impressos.

Para este programa, há cartões adicionais a serem postos depois da lista dos coeficientes e dos expoentes das funções gaussianas. Eles são:

- 1 - Um cartão com a variável ITEST que deve ser deixado branco.
- 2 - Um cartão (I5) com o número de orbitais moleculares.
- 3 - Um cartão (I2A6) com o título da função de onda.
- 4 - Um cartão (I2A6) com a variável FMT, que é o FORMAT dos coeficientes dos orbitais moleculares.
- 5 - Uma série de cartões, igual em número ao número de orbitais moleculares sendo calculados. Nessa série, o primeiro cartão indica o título do orbital molecular e nos cartões seguintes, temos NBF números, correspondendo aos coeficientes das funções do orbital molecular.
- 6 - Uma série de cartões, igual em número ao número de orbitais, em que, em cada um deles, aparece a variável MP, que é o número correspondente ao orbital (I5).
- 7 - Um ou mais cartões, em cada um dos quais aparecem as variáveis:
M - número da propriedade, que são os números que aparecem na tabela II.A1.1
ILNMCM - símbolo alfa-numérico para o ponto em torno do qual as integrais deverão ser calculadas.
C - indica as coordenadas x,y,z, do ponto em torno do qual as integrais serão calculadas.
ISL4 que, se igual a 1, leva a propriedade a ser escrita em uma unidade do disco; se diferente de 1, as matrizes serão somente impressas.
O FORMAT para este cartão é I5,4X,A6,5X,3F10.0,I5.
- 8 - Um cartão em branco
- 9 - Um cartão onde está escrito THAT'S, indicando o fim da entrada.

Um exemplo para a entrada deste programa é apresentado no final deste apêndice.

ii) O programa "TCHEB" (NTCHEB)

Este programa, usando as forças de oscilador, discutidas no desenvolvimento teórico, calcula as seções de choque de fotoionização. Essas forças de oscilador são calculadas com os valores esperados dos momentos de dipolo obtidos pelo programa discutido anteriormente.

A análise de Stieltjes-Tchebycheff feita por este programa fornece resultados estáveis até os momentos de ordem 10 aproximadamente.

Tabela II.A1.1 - Operadores cujos valores esperados podem ser calculados*

1 - Potencial	$(x^2+y^2+z^2) = 1/r$
2 - Campo Elétrico	$x/r^3, y/r^3, z/r^3$
3 - Gradiente de Campo Elétrico	$(3x^2-r^2)/r^5, (3y^2-r^2)/r^5, (3z^2-r^2)/r^5,$ $3xy/r^5, 3xz/r^5, 3yz/r^5$
4 - Momento de Dipolo	x, y, z
5 - Momento de Quadrupolo	$(1/2)(3x^2-r^2), (1/2)(3y^2-r^2), (1/2)(3z^2-r^2)$ $(3/2)xy, (3/2)xz, (3/2)yz$
6 - Terceiro Momento	$x^3, xy^2, xz^2, x^2y, y^3, yz^2, x^2z, y^2z, z^3, xyz$
7 - Densidade de Carga Planar	$\delta(x)\delta(y), \delta(x)\delta(z), \delta(y)\delta(z)$
8 - Densidade de Carga Linear	$\delta(x), \delta(y), \delta(z)$
9 - Densidade de Carga	$\delta(x)\delta(y)\delta(z)$
10- Overlap	1
11- Segundo Momento	$x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz, r^2$
12- Blindagem Dia- magnética	$(3/2)(r^2-x^2)/r^3, (3/2)(r^2-y^2)/r^3,$ $(3/2)(r^2-z^2)/r^3, -(3/2)xy/r^3, -(3/2)xz/r^3$ $-(3/2)yz/r^3$

* - Todas as quantidades são dadas em unidades atômicas.

LABELS IVO'S OF PI SYMMETRY
25 -

25 -

```

17 36
3 2 2 2 1 1 1 3 2 2 2 1 1 1 4 4 4
2 7
1 1
3 -2
-2 3
4 4
6 -5
-5 6
7 7
8 8
10 -9
-9 10
11 11
13-12
-12 13
14 14
0-15
0-16
0-17

```

POLINT-IVO'S OF PIX SYMMETRY-CONFIRMING RESULTS

3					
C		0.00000000	9.00000000	0.00000000	6.0
O		0.00000000	0.00000000	2.13200000	8.0
CH		0.00000000	0.00000000	1.06600000	0.0
79 47					
7 2 1 4 1 4 1 4 1 1 1 1 7 2 1 1 1 4 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1					
1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1					
C	S	4233.000000	0.001220		
C	S	634.900000	0.009342		
C	S	146.100000	0.045452		
C	S	42.500000	0.154657		
C	S	14.190000	0.358866		
C	S	5.148000	0.438632		
C	S	1.967000	0.145918		
C	S	5.148000	-0.158361		
C	S	0.496200	1.060091		
C	S	0.153300	1.000000		
C	X	18.160000	0.018539		
C	X	3.986000	0.115436		
C	X	1.143000	0.386189		
C	X	0.359400	0.640114		
C	X	0.114600	1.000000		
C	Y	4			
C	Y	5			
C	Z	4			
C	Z	5			
C	XZ	0.750000	1.000000		
C	YZ	0.750000	1.000000		
C	ZZ	0.750000	1.000000		
O	S	7817.000000	0.001176		
O	S	1176.000000	0.008968		
O	S	273.200000	0.042868		
O	S	81.170000	0.143930		
O	S	27.180000	0.355630		
O	S	9.532000	0.461249		
O	S	3.414000	0.140206		
O	S	9.532000	-0.154153		
O	S	0.939800	1.056914		
O	S	0.284600	1.000000		
O	X	35.130000	0.019580		
O	X	7.904000	0.124200		
O	X	2.305000	0.394714		
O	X	0.717100	0.627376		
O	X	0.213700	1.000000		
O	Y	16			
O	Y	17			
O	Z	16			
O	Z	17			
O	XZ	0.850000			
O	YZ	0.850000			
O	ZZ	0.850000			
C	X	2.00			
C	X	1.2			
C	X	0.78			
C	X	0.49			
C	X	0.31			
C	X	0.18			
O	X	2.00			
O	X	1.2			
O	X	0.78			
O	X	0.49			
O	X	0.31			
O	X	0.18			
CH	X	0.2			
CH	X	0.125			
CH	X	0.078			
CH	X	0.049			
CH	X	0.031			
CH	X	0.019			
CH	X	0.012			
CH	X	0.007			
CH	X	0.0047			
CH	X	0.003			
CH	X	0.001			

IYO CALCULATION-ORBITALS OF PIX SYMMEIRY-CONFIRMING RESULTS

```

      1       2       1
      7       3       0
SIGMA 12 5
PIX 29 1
PIY 6 1
      1 1 1 1 1 2 3
      -0.52144
SINGLET 5
      1.0
      1.0 0.25 1.25
      1.0 -3.0 5.0
(5D15.8)
1 SIGMA
-0.11239503D-03-0.31955907D-03-0.58111757D-03 0.00000000D+00 0.00000000D+00
0.00000000D+00 0.00000000D+00-0.75306933D-03-0.30962119D-03 0.00000000D+00
0.00000000D+00-0.63453679D-03 0.99183265D+00-0.35600635D-03 0.22225975D-02
0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00-0.17808388D-02
-0.28823151D-03 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.11769721D-02
0.0
0.0
0.0
0.0
0.0
2 SIGMA
-0.99941426D+00-0.23411352D-02-0.18079303D-02 0.00000000D+00 0.00000000D+00
0.00000000D+00 0.00000000D+00-0.37399516D-02 0.27719191D-03 0.00000000D+00
0.00000000D+00-0.22278398D-02 0.66901557D-03-0.87069273D-03 0.26533543D-02
0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.29070903D-03
-0.16990963D-02 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.35897611D-03
0.0
0.0
0.0
0.0
0.0
3 SIGMA
-0.11398561D+00 0.19921702D+00 0.85725246D-01 0.00000000D+00 0.00000000D+00
0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.23058366D+00-0.15419905D-01 0.00000000D+00
0.00000000D+00 0.51459331D-01-0.21320243D+00 0.46968040D+00 0.26145761D+00
0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00-0.18026877D+00
0.21988406D-01 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.31040251D-01
0.0
0.0
0.0
0.0
0.0
4 SIGMA
-0.13245225D+00 0.30170049D+00 0.15663950D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00
0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.12527269D+00-0.36712879D-01 0.00000000D+00
0.00000000D+00 0.17531269D-01 0.11864703D+00-0.25810966D+00-0.42963589D+00
0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00-0.56494283D+00
-0.15703825D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.40159328D-01
0.0
0.0
0.0
0.0
0.0
5 SIGMA
-0.14685398D+00 0.32959860D+00 0.54578660D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00
0.00000000D+00 0.00000000D+00-0.52337078D+00-0.80237800D-01 0.00000000D+00

```

0.00000000D+00-0.38115201D-01 0.13442019D-01-0.41774821D-01 0.36388528D-01
 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.29025701D+00
 0.81134587D-01 0.00000000D+00 0.00000000D+00-0.29236390D-01

0.0
 0.0
 0.0
 0.0
 0.0

1 P1X

0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.33767623D+00 0.47143713D-01
 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.49081350D-01
 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00
 0.63119443D+00 0.27537592D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00
 0.00000000D+00-0.39480348D-01 0.00000000D+00 0.00000000D+00

0.0
 0.0
 0.0
 0.0
 0.0

1 P1Y

0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00
 0.33767623D+00 0.47143713D-01 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00
 0.49081350D-01 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00
 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.63119443D+00 0.27537592D+00 0.00000000D+00
 0.00000000D+00 0.00000000D+00-0.39480348D-01 0.00000000D+00

0.0
 0.0
 0.0
 0.0
 0.0

- | | |
|----|---|
| 1 | 1 |
| 2 | 1 |
| 3 | 1 |
| 8 | 1 |
| 9 | 1 |
| 12 | 1 |
| 13 | 1 |
| 14 | 1 |
| 15 | 1 |
| 20 | 1 |
| 21 | 1 |
| 24 | 1 |
| 4 | 1 |
| 5 | 1 |
| 10 | 1 |
| 16 | 1 |
| 17 | 1 |
| 22 | 1 |
| 25 | 1 |
| 26 | 1 |
| 27 | 1 |
| 28 | 1 |
| 29 | 1 |
| 30 | 1 |
| 31 | 1 |
| 32 | 1 |
| 33 | 1 |
| 34 | 1 |
| 35 | 1 |
| 36 | 1 |
| 37 | 1 |
| 38 | 1 |
| 39 | 1 |
| 40 | 1 |
| 41 | 1 |
| 42 | 1 |
| 43 | 1 |
| 44 | 1 |
| 45 | 1 |
| 46 | 1 |
| 47 | 1 |
| 6 | 1 |
| 7 | 1 |
| 11 | 1 |
| 18 | 1 |
| 19 | 1 |
| 23 | 1 |

TRANSITION MOMENTS-PI TO K PI-CONFIRMING RESULTS

[illegible]

O	X	1.2
O	X	0.78
O	X	0.47
O	X	0.31
O	X	0.13
CM	X	0.2
CM	X	0.125
CM	X	0.078
CM	X	0.049
CM	X	0.031
CM	X	0.019
CM	X	0.012
CM	X	0.007
CM	X	0.0047
CM	X	0.003
CM	X	0.001

29

PI TO PI-CONFIRMING RESULTS-CO
(5D15.8)

IYO ORBITAL 13 OE= -0.18700000D+03 DELTA E= -0.50716775D+04

0.00000000D+00	0.00000000D+00	0.00000000D+00	0.33767623D+00	0.47143713D-01
0.00000000D+00	0.00000000D+00	0.00000000D+00	0.00000000D+00	0.49081350D-01
0.00000000D+00	0.00000000D+00	0.00000000D+00	0.00000000D+00	0.00000000D+00
0.63119443D+00	0.2753752D+00	0.00000000D+00	0.00000000D+00	0.00000000D+00
0.00000000D+00	-0.39480348D-01	0.00000000D+00	0.00000000D+00	-0.27045369D-14
0.80621080D-14	-0.13714296D-13	0.67705397D-14	0.15672388D-13	-0.41400687D-13
0.45629459D-14	-0.21900262D-13	0.57923151D-13	-0.11811375D-12	0.24132887D-12
0.25054805D-12	-0.61803276D-13	0.22948544D-12	-0.42891850D-12	0.53190944D-12
-0.54210455D-12	0.18653189D-12	-0.37590429D-12	0.27432482D-12	-0.17295552D-12
0.48462618D-13	-0.33798255D-14			

IYO ORBITAL 14 OE= -0.89343424D-01 DELTA E= 0.14479252D+02

0.00000000D+00	0.00000000D+00	0.00000000D+00	-0.41724778D-01	-0.19603469D+00
0.00000000D+00	0.00000000D+00	0.00000000D+00	0.00000000D+00	-0.70517014D-02
0.00000000D+00	0.00000000D+00	0.00000000D+00	0.00000000D+00	0.00000000D+00
-0.57310214D-01	0.11185126D+01	0.00000000D+00	0.00000000D+00	0.00000000D+00
0.00000000D+00	0.15110360D-02	0.00000000D+00	0.00000000D+00	-0.31787700D-02
0.12410355D-01	-0.29211407D-01	0.44853059D-01	-0.60089911D-01	0.11926505D+00
-0.23860796D-02	0.23630600D-01	-0.77872867D-01	0.18747662D+00	-0.49000701D+00
-0.93480789D+00	-0.65261526D-01	0.68045855D-01	0.28559170D+00	-0.17781149D+00
0.52325056D+00	0.17217524D+00	0.12044096D+00	-0.14363416D-01	0.57257430D-01
-0.14715131D-01	0.10053396D-02			

IYO ORBITAL 15 OE= -0.43338800D-01 DELTA E= 0.15731116D+02

0.00000000D+00	0.00000000D+00	0.00000000D+00	-0.14722715D-01	0.33466548D-01
0.00000000D+00	0.00000000D+00	0.00000000D+00	0.00000000D+00	-0.48631785D-02
0.00000000D+00	0.00000000D+00	0.00000000D+00	0.00000000D+00	0.00000000D+00
-0.40344144D-01	0.86573362D+00	0.60300000D+00	0.00000000D+00	0.00000000D+00
0.00000000D+00	0.16382173D-02	0.00000000D+00	0.00000000D+00	0.21881589D-02
-0.12048163D-01	0.32692266D-01	-0.64183212D-01	0.94975184D-01	-0.96351515D-01
-0.23964982D-02	0.20430963D-01	-0.64341591D-01	0.15154516D+00	-0.38258010D+00
-0.72712864D+00	-0.66463439D-01	0.16296096D+00	-0.31992265D-01	0.61593797D-01
0.27982245D+00	0.34511840D+00	0.19409885D+00	-0.45337329D+00	-0.52031661D+00
-0.30532803D+00	-0.34594969D-02			

IYO ORBITAL 16 OE= -0.25756703D-01 DELTA E= 0.16209555D+02

0.00000000D+00	0.00000000D+00	0.00000000D+00	-0.52862275D-02	-0.27116207D+00
0.00000000D+00	0.00000000D+00	0.00000000D+00	0.00000000D+00	0.39860617D-02
0.00000000D+00	0.00000000D+00	0.00000000D+00	0.00000000D+00	0.00000000D+00
0.35639717D-01	-0.72320117D+00	0.00000000D+00	0.00000000D+00	0.00000000D+00
0.00000000D+00	-0.53524104D-03	0.00000000D+00	0.00000000D+00	-0.71500489D-02
0.35168483D-01	-0.92302431D-01	0.17253956D+00	-0.25581700D+00	0.32086240D+00

0.24724625D-02-0.19707864D-01 0.60336291D-01-0.13527497D+00 0.32301405D+00
0.62019816D+00 0.95706899D-01-0.34645331D+00 0.53933545D+00-0.67386751D+00
0.00515819D+00-0.14784155D+01 0.14765939D+01-0.17552799D+01 0.39676887D+01
-0.26593751D+01-0.41107125D+00
IVO ORBITAL 17 OE= -0.17100079D-01 DELTA E= 0.16445117D+02
0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00-0.38207608D-01-0.75400624D+00
0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.46760861D-02
0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.03000000D+00
0.42805482D-01-0.94643647D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00
0.00000000D+00 0.80818918D-03 0.00000000D+00 0.00000000D+00-0.18349276D-01
0.88057843D-01-0.22897773D+00 0.42109368D+00-0.61891679D+00 0.80410034D+00
0.42206937D-02-0.30638060D-01 0.90354548D-01-0.18538987D+00 0.43967885D+00
0.00954415D+00 0.15933964D+00-0.66370108D+00 0.12632375D+01-0.13186834D+01
0.12945782D+01-0.21847138D+01 0.24310331D+01-0.29805150D+01 0.59190162D+01
-0.52503218D+01 0.18170328D+01
IVO ORBITAL 18 OE= -0.11653075D-01 DELTA E= 0.16593339D+02
0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.28879743D+00 0.46187817D+01
0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00-0.14170751D-01
0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00
-0.13158547D+00 0.37510940D+01 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00
0.00000000D+00-0.99181585D-02 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.10960520D+00
-0.51866476D+00 0.13436255D+01-0.24439364D+01 0.35527153D+01-0.46012816D+01
-0.21637582D-01 0.14265039D+00-0.40788319D+00 0.86294799D+00-0.18396274D+01
-0.31045495D+01 0.62452087D+00 0.28685593D+01-0.59164050D+01 0.42556639D+01
-0.28770389D+01 0.14371559D+01-0.89988560D-01-0.31590164D+01 0.55760948D+01
-0.32616046D+01 0.55492160D+00
IVO ORBITAL 19 OE= -0.44294820D-02 DELTA E= 0.16789905D+02
0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00-0.90319098D-01-0.13538432D+01
0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00-0.19183554D-02
0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00
-0.12120345D-02 0.86220664D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00
0.00000000D+00 0.50934811D-02 0.00000000D+00 0.00000000D+00-0.26387112D-01
0.12468987D+00-0.32516151D+00 0.60254606D+00-0.91815501D+00 0.12938782D+01
-0.86740210D-03 0.66400425D-02-0.30647299D-01 0.10709118D+00-0.36799940D+00
-0.58674650D+00 0.26934341D+00-0.14319763D+01 0.38265047D+01-0.54133737D+01
0.64102554D+01-0.11977083D+02 0.18096689D+02-0.32538485D+02 0.34105976D+02
-0.13994865D+02 0.14542153D+01
IVO ORBITAL 20 OE= 0.24690322D-01 DELTA E= 0.17582304D+02
0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.64251624D-01 0.48705499D+00
0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.14455324D-02
0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00
0.37033644D-01 0.15320503D+01 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00
0.00000000D+00-0.18817065D-02 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.17913231D-01
-0.80154922D-01 0.19689055D+00-0.31772109D+00 0.36299430D+00-0.38224174D+00
-0.91198722D-02 0.47642341D-01-0.13952611D+00 0.33671134D+00-0.80397820D+00
-0.92713918D+00 0.37831700D+00-0.17044540D+01 0.43097783D+01-0.98253954D+01
0.16895773D+02-0.31967831D+02 0.46725023D+02-0.54576568D+02 0.40895234D+02
-0.12339149D+02 0.82937313D+00
IVO ORBITAL 21 OE= 0.81967847D-01 DELTA E= 0.19140923D+02
0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00-0.52444977D-01-0.18261471D+01
0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00-0.14034345D-01
0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00
-0.68204296D-01 0.85202305D+01 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00
0.00000000D+00 0.90672151D-02 0.00000000D+00 0.00000000D+00-0.13415522D-01
0.66936208D-01-0.19418219D+00 0.42432098D+00-0.83634878D+00 0.15368021D+01
-0.30511404D-01 0.19010364D+00-0.59423531D+00 0.14759720D+01-0.38496542D+01
-0.63353343D+01 0.74865351D+00-0.44272831D+01 0.13955468D+02-0.25635969D+02
0.45511871D+02-0.66546260D+02 0.66533138D+02-0.53488456D+02 0.33060329D+02
-0.86627503D+01 0.50781189D+00
IVO ORBITAL 22 OE= 0.17983294D+00 DELTA E= 0.21803999D+02

0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00 0.516147820+00-0.111677690+02
 0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00 0.495328580-03
 0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00
 -0.203854110+00 0.265525010+02 0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00
 0.00000000+00-0.104570340-01 0.00000000+00 0.00000000+00-0.212447520+00
 0.105676260+01-0.283632200+01 0.525737310+01-0.752376320+01 0.108158000+02
 -0.760755970-01 0.420604640+00-0.154329460+01 0.390945560+01-0.106146690+02
 -0.216946530+02-0.136751440+00-0.125026440+01 0.125039290+02-0.124771170+01
 -0.114550810+02 0.139519260+02-0.174229980+02 0.129171570+02-0.771986320+01
 0.194402450+01-0.117644610+01

IVO ORBITAL 23 OE= 0.194593780+00 DELTA E= 0.222056660+02
 0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00-0.317875870+00 0.504864900+01
 0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00 0.116739170-02
 0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00
 -0.347886530-01-0.205105070+02 0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00
 0.00000000+00 0.310663400-02 0.00000000+00 0.00000000+00 0.614354820-01
 -0.330179440+00 0.941597030+00-0.193447490+01 0.323642090+01-0.529211980+01
 0.752469130-01-0.411327820+00 0.136556330+01-0.314782600+01 0.904165790+01
 0.151335450+02-0.196833670+01 0.107551200+02-0.327534580+02 0.583554190+02
 -0.776607650+02 0.778934810+02-0.570337780+02 0.386754820+02-0.213801320+02
 0.548240280+01-0.311604580+00

IVO ORBITAL 24 OE= 0.244263020+00 DELTA E= 0.235572510+02
 0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00-0.410081660+00-0.276437700+01
 0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00 0.413485610-01
 0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00
 0.183125500+00 0.644105590+02 0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00
 0.00000000+00-0.235774090-01 0.00000000+00 0.00000000+00 0.122804220+00
 -0.621585420+00 0.166481380+01-0.302572490+01 0.414666230+01-0.413240840+01
 -0.278799780+00 0.156709290+01-0.463853040+01 0.109911550+02-0.270663220+02
 -0.506262070+02-0.162083330+01 0.656735360+01 0.132408900+02-0.175804380+02
 0.160471570+02-0.115381260+02 0.691146950+01-0.372848380+01 0.192074980+01
 -0.444039160+00 0.230581380-01

IVO ORBITAL 25 OE= 0.403749630+00 DELTA E= 0.278971530+02
 0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00 0.250784040+00-0.852886030+00
 0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00 0.583293970-01
 0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00
 0.151807050+00-0.795189300+00 0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00
 0.00000000+00-0.325495120-01 0.00000000+00 0.00000000+00-0.490049300-01
 0.238308030+00-0.576859850+00 0.846466140+00-0.356120230+00-0.220843450+00
 0.299457540-02-0.471695410-01 0.204852540+00-0.595887560+00 0.178085290+01
 -0.142659000+01-0.392861000+01 0.201923220+02-0.477144680+02 0.757985010+02
 -0.798172960+02 0.656567920+02-0.444648910+02 0.273840160+02-0.153123160-02
 0.380550200+01-0.218110370+00

IVO ORBITAL 26 OE= 0.578095630+00 DELTA E= 0.326414040+02
 0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00 0.920322500-01 0.143359220+02
 0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00 0.525181810-01
 0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00
 -0.332466400+00-0.671299120+02 0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00
 0.00000000+00-0.267893250-01 0.00000000+00 0.00000000+00 0.331459330+00
 -0.162817050+01 0.441004850+01-0.848486460+01 0.131810400+02-0.206865730+02
 0.247338070+00-0.112864580+01 0.440136260+01-0.111866730+02 0.290561270+02
 0.472517590+02-0.195515190+01 0.261632440+02-0.542656030+02 0.504823950+02
 -0.387749300+02 0.260026800+02-0.157144320+02 0.902343430+01-0.490166990+01
 0.119553960+01-0.673076230-01

IVO ORBITAL 27 OE= 0.733047170+00 DELTA E= 0.368578980+02
 0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00-0.440315110+00-0.233839710+01
 0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00-0.603005330-02
 0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00
 0.439697280-01-0.674216920+02 0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00
 0.00000000+00-0.172529290-01 0.00000000+00 0.00000000+00-0.399201300+00

0.188619260+01-0.494413610+01 0.873703870+01-0.118759310+02 0.985240720+01
0.335718680+00-0.193270600+01 0.576515170+01-0.135794260+02 0.323992700+02
0.454907140+02 0.155507930+00 0.135692030+02-0.393960310+02 0.472249150+02
-0.404575610+02 0.292232490+02-0.186020480+02 0.111129410+02-0.616660780+01
0.152961170+01-0.879094730-01

IVO ORBITAL 28 OE= 0.85357410+00 DELTA E= 0.103009130+02

0.000000000+00 0.000000000+00 0.000000000+00-0.491471460-01-0.412672260+01
0.000000000+00 0.000000000+00 0.000000000+00 0.000000000+00-0.188052760-01
0.000000000+00 0.000000000+00 0.000000000+00 0.000000000+00 0.000000000+00
-0.175443590+00 0.621529910+02 0.000000000+00 0.000000000+00 0.000000000+00
0.000000000+00 0.361561600-01 0.000000000+00 0.000000000+00-0.115124780-01
0.132375560-01 0.661419270-01-0.479935050+00 0.196714650+01 0.147874610+01
-0.290857680+00 0.165375620+01-0.489596040+01 0.113438520+02-0.269254880+02
-0.440540460+02-0.130360760+02 0.300255760+02-0.378629090+02 0.475572780+02
-0.276506000+02 0.321357190+02-0.210219370+02 0.128419910+02-0.720711390+01
0.180345300+01-0.104762320+00

IVO ORBITAL 29 OE= 0.114250320+01 DELTA E= 0.480000300+02

0.000000000+00 0.000000000+00 0.000000000+00 0.776116780-01-0.121677950+02
0.000000000+00 0.000000000+00 0.000000000+00 0.000000000+00 0.588616080-01
0.000000000+00 0.000000000+00 0.000000000+00 0.000000000+00 0.000000000+00
-0.350142000+00 0.105010360+03 0.000000000+00 0.000000000+00 0.000000000+00
0.000000000+00-0.130272230-01 0.000000000+00 0.000000000+00-0.347774530+00
0.177969350+01-0.504424130+01 0.103453860+02-0.178021140+02 0.215121890+02
-0.484282450+00 0.286787860+01-0.694761670+01 0.220365410+02-0.553799310+02
-0.661193000+02 0.150539300+02-0.487765350+02 0.682020050+02-0.565449050+02
0.405399550+02-0.265477250+02 0.161461470+02-0.941219440+01 0.518087140+01
-0.127958730+01 0.733456340-01

IVO ORBITAL 30 OE= 0.155634500+01 DELTA E= 0.592612310+02

0.000000000+00 0.000000000+00 0.000000000+00-0.144898770+01 0.715358060+01
0.000000000+00 0.000000000+00 0.000000000+00 0.000000000+00-0.126634990+00
0.000000000+00 0.000000000+00 0.000000000+00 0.000000000+00 0.000000000+00
0.217136910+00 0.391372630+02 0.000000000+00 0.000000000+00 0.000000000+00
0.000000000+00-0.122009880-01 0.000000000+00 0.000000000+00 0.881770500+00
-0.459102920+01 0.123581750+02-0.230910490+02 0.288950680+02-0.202507990+02
-0.310724260+00 0.179589140+01-0.521388360+01 0.118793720+02-0.247520940+02
-0.232087950+02 0.195046520+01-0.392684550+01 0.196814540+02-0.237615760+02
0.198605500+02-0.142887460+02 0.918358150+01-0.557483680+01 0.312779710+01
-0.783648880+00 0.456762980-01

IVO ORBITAL 31 OE= 0.191598090+01 DELTA E= 0.690475350+02

0.000000000+00 0.000000000+00 0.000000000+00 0.273377210+00-0.974566860+01
0.000000000+00 0.000000000+00 0.000000000+00 0.000000000+00 0.308783260+00
0.000000000+00 0.000000000+00 0.000000000+00 0.000000000+00 0.000000000+00
0.691773390+00 0.151325430+03 0.000000000+00 0.000000000+00 0.000000000+00
0.000000000+00-0.275497120+00 0.000000000+00 0.000000000+00-0.286987780+00
0.151347840+01-0.428800370+01 0.694792810+01-0.131797610+02 0.155370340+02
-0.957516900+00 0.571005310+01-0.173244720+02 0.429605120+02-0.916927180+02
-0.910031990+02 0.927488200+00-0.119632250+02 0.176440690+02-0.634537880+01
0.785522750+00 0.120783100+01-0.137587140+01 0.107917740+01-0.665678240+00
0.177562290+00-0.110460710-01

IVO ORBITAL 32 OE= 0.218830010+01 DELTA E= 0.764578050+02

0.000000000+00 0.000000000+00 0.000000000+00-0.493854590+00 0.542097290+01
0.000000000+00 0.000000000+00 0.000000000+00 0.000000000+00 0.989706330+00
0.000000000+00 0.000000000+00 0.000000000+00 0.000000000+00 0.000000000+00
-0.413036740+00-0.504340990+02 0.000000000+00 0.000000000+00 0.000000000+00
0.000000000+00-0.491803720+00 0.000000000+00 0.000000000+00 0.230973820+00
-0.137822750+01 0.405930730+01-0.912824320+01 0.163130600+02-0.135371750+02
0.232086160+00-0.154758440+01 0.508012230+01-0.139674910+02 0.345256380+02
0.275001940+02-0.182891370+02 0.406282830+02-0.475094470+02 0.411127710+02
-0.310563740+02 0.214437440+02-0.135785050+02 0.819205920+01-0.458983790+01
0.114958140+01-0.670384280-01

IVO ORBITAL 33 OE= 0.26192109D+01 DELTA E= 0.88157226D+02

0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00-0.3133527D+01-0.22999568D+00
0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00-0.9938787D+00
0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00
-0.10130351D+00-0.13301640D+02 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00
0.00000000D+00-0.12062578D+01 0.00000000D+00 0.00000000D+00-0.18133196D+00
0.84466720D+00-0.19257992D+01 0.27335100D+01-0.20254010D+01 0.12241266D+01
0.67723024D+01-0.44571207D+00 0.11598354D+01-0.30720357D+01 0.80487336D+01
0.73980458D+01-0.19468492D+01 0.54268552D+01-0.75957509D+01 0.73582240D+01
-0.58262682D+01 0.11357550D+01-0.26575543D+01 0.16227438D+01-0.91392020D+00
0.22978796D+00-0.13460672D+01

IVO ORBITAL 34 OE= 0.30738457D+01 DELTA E= 0.10055501D+03

0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00-0.43398093D+00-0.61411947D+01
0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.43167158D+01
0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00
0.18413320D+00-0.37070966D+02 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00
0.00000000D+00 0.18631101D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00-0.18469310D+01
0.06501950D+01-0.24793495D+02 0.40180115D+02-0.36006384D+02 0.19718150D+02
0.88403218D+00-0.33187891D+01 0.98303560D+01-0.19738969D+02 0.29397999D+02
0.20335178D+02 0.53749507D+00 0.17036440D+01-0.76405284D+01 0.10274464D+02
-0.86843437D+01 0.63004105D+01-0.40817263D+01 0.25013674D+01-0.14109402D+01
0.35514146D+00-0.20829670D+01

IVO ORBITAL 35 OE= 0.34291851D+01 DELTA E= 0.11022448D+03

0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00-0.13333470D+00-0.92419465D+01
0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00-0.21741520D+00
0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00
-0.61829013D+00 0.16214337D+03 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00
0.00000000D+00 0.20597455D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00-0.70390423D+00
0.36066918D+01-0.10488674D+02 0.19321042D+02-0.22397686D+02 0.18482683D+02
-0.18416107D+01 0.10757551D+02-0.33581737D+02 0.72891053D+02-0.12147196D+03
-0.89811744D+02 0.79100454D+01-0.21819443D+02 0.27136610D+02-0.16770911D+02
0.10010710D+02-0.58344180D+01 0.33344028D+01-0.18689363D+01 0.10128157D+01
-0.24766199D+00 0.14065033D+01

IVO ORBITAL 36 OE= 0.56527099D+01 DELTA E= 0.17073029D+03

0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00-0.40957484D+01 0.56226606D+01
0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00-0.97513909D+02
0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00
0.32589304D+00 0.10187621D+02 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00
0.00000000D+00-0.23099189D+01 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.33922046D+01
-0.19144065D+02 0.44130424D+02-0.50022849D+02 0.38389152D+02-0.17745052D+02
-0.55376474D+00 0.34330296D+01-0.82533286D+01 0.10647695D+02-0.10860863D+02
-0.49702578D+01-0.74283089D+01-0.11469874D+01 0.48771220D+01-0.76842810D+01
0.68243694D+01-0.51038920D+01 0.33692319D+01-0.20923931D+01 0.11881601D+01
-0.30960092D+00 0.17739495D+01

IVO ORBITAL 37 OE= 0.59128638D+01 DELTA E= 0.17780951D+03

0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.75625556D+00-0.61061464D+01
0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00-0.84409878D+01
0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00
0.18832523D+01 0.13869090D+03 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00
0.00000000D+00 0.34194001D+01 0.00000000D+00 0.00000000D+00-0.67453503D+00
0.40458660D+01-0.10445754D+02 0.14533301D+02-0.14776462D+02 0.11561497D+02
-0.32436212D+01 0.21361344D+02-0.57506143D+02 0.88818490D+02-0.11664309D+03
-0.74388055D+02 0.36713859D+01-0.11657460D+02 0.15418773D+02-0.84683076D+01
0.44669980D+01-0.22967252D+01 0.11879826D+01-0.60961956D+00 0.31547106D+00
-0.74397180D+01 0.40449018D+02

IVO ORBITAL 38 OE= 0.10240915D+02 DELTA E= 0.29558316D+03

0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.31788898D+00-0.14033322D+01
0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00-0.25698419D+01
0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00
-0.12326013D+01 0.92514963D+02 0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00

```

0.00000000+00 0.23871590-01 0.00000000+00 0.00000000+00 0.37279890+01
-0.13161305+02 0.18677757+02 -0.15094149+02 0.57463635+01 -0.28174835+00
-0.79400049+01 0.35693732+02 -0.63098429+02 0.76456057+02 -0.84100934+02
-0.48562980+02 0.19600344+01 -0.76041672+01 0.10725876+02 -0.77572136+01
0.51378072+01 -0.32497344+01 0.19608656+01 -0.11451110+01 0.63415326+00
-0.15748532+00 0.91075286+02
IVO ORBITAL 39 DE= 0.10451324+02 DELTA E= 0.30136283+03
0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00 0.53519713+00 0.58098300+01
0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00 0.32000554+01
0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00
0.54190526+00 -0.54691360+02 0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00
0.00000000+00 -0.17728674+01 0.00000000+00 0.00000000+00 0.67226289+01
-0.31948736+02 0.48689093+02 -0.45445852+02 0.29642442+02 -0.15310903+02
0.38212967+01 -0.17533785+02 0.32042209+02 -0.40526479+02 0.47565301+02
0.29135806+02 -0.15491912+01 0.42374344+01 -0.37334821+01 -0.72393470+00
0.19115774+01 -0.18679040+01 0.13732131+01 -0.40863047+00 0.52958962+00
-0.13642433+00 0.82094103+02
IVO ORBITAL 40 DE= 0.22254572+02 DELTA E= 0.62249517+03
0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00 -0.25343847+02 0.22697583+01
0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00 0.55695555+03
0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00
0.55909278+01 0.26142540+02 0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00
0.00000000+00 0.19519306+02 0.00000000+00 0.00000000+00 0.13764138+02
-0.21537551+02 0.37241953+02 -0.23853664+02 0.29849158+02 -0.87540634+01
-0.85921573+01 0.17895021+02 -0.27754636+02 0.24243365+02 -0.24823682+02
-0.13574980+02 0.34465803+00 -0.19631758+01 0.44945119+01 -0.50816705+01
0.41366722+01 -0.29749805+01 0.19305149+01 -0.11875911+01 0.67204924+00
-0.16967562+00 0.99955283+02
IVO ORBITAL 41 DE= 0.22308670+02 DELTA E= 0.62641632+03
0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00 -0.14125994+02 0.40405444+01
0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00 0.28146590+01
0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00
-0.10175089+02 -0.65157322+02 0.00000000+00 0.00000000+00 0.00000000+00
0.00000000+00 -0.20249912+01 0.00000000+00 0.00000000+00 0.78240944+01
-0.12922322+02 0.22968802+02 -0.16864734+02 0.20992587+02 -0.93731228+01
0.15950138+02 -0.34462602+02 0.55232863+02 -0.52270483+02 0.58053976+02
0.34551272+02 -0.16509117+01 0.51601326+01 -0.64068972+01 0.27118121+01
-0.10042583+01 0.27062973+00 -0.26563740+01 -0.43433994+01 0.39140228+01
-0.12471990+01 0.90113177+03

```

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29

10	CM	0.000	0.000	1.066	1
4	CM	0.000	0.000	1.066	1

THAT'S

Apêndice II.A2 - A especificação do potencial $V(N-1)$ para o caroço iônico

Roothan⁽¹⁰⁹⁾, em 1960, apresentou uma teoria auto-consistente para sistemas eletrônicos que podia acomodar camadas abertas, bem como camadas fechadas. Esse esquema, segundo Roothan, seria de valor prático, quando a energia total pudesse ser representada pela equação seguinte:

$$E = 2 \sum_k H_k + \sum_{k\ell} (2J_{k\ell} - K_{k\ell}) + f \left[2 \sum_m H_m + f \sum_m \sum_n (2aJ_{mn} - K_{mn}) + 2 \sum_{km} (2J_{km} - K_{km}) \right] \quad (\text{II.A2.1})$$

E é o valor esperado do Hamiltoniano (em u.a.):

$$H_e = \sum_{\mu} H^{\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu=\nu} (1/r^{\mu\nu}) \quad (\text{II.A2.2})$$

onde:

H^{μ} - campo nuclear mais o operador de energia cinética para o μ -ésimo elétron

$r^{\mu\nu}$ - distância entre os μ -ésimo e ν -ésimo elétrons.

Na equação II.A2.1, H_i , J_{ij} e K_{ij} são definidos por:

$$H_i = \langle \phi_i | H | \phi_i \rangle$$

$$J_{ij} = \langle \phi_i | J_j | \phi_i \rangle = \langle \phi_j | J_i | \phi_j \rangle \quad (\text{II.A2.3})$$

$$K_{ij} = \langle \phi_i | K_j | \phi_i \rangle = \langle \phi_j | K_i | \phi_j \rangle$$

onde J_i e K_i são os operadores de Coulomb e de troca, definidos na seção II.2.2 .

Os índices k e l são usados para orbitais de camada fechada e m, n para os orbitais de camada aberta, na eq.II.A2.1. Ainda, nesta equação, a, b e f são constantes numéricas dependendo de cada caso específico; os primeiros dois termos, na soma, representam a energia das camadas fechadas, os dois termos seguintes representam a energia das camadas abertas e o último termo representa a interação entre a camada aberta e a camada fechada. O número f é o número fracional de ocupação da camada aberta, que é igual ao número dos spin-orbitais ocupados dividido pelo número dos spin-orbitais disponíveis.

A teoria de Roothan vale para um número de casos importantes, mas, em geral, não é válida para sistemas com duas (ou mais) camadas abertas. Como foi notado por Huzinaga⁽¹⁰⁴⁾, em 1960, para sistemas com duas ou mais camadas abertas, temos um termo representando a interação entre duas camadas abertas. Na notação de Huzinaga, este termo é escrito:

$$I = 2ff' \sum_{mm'} I_{mm'} \quad (II.A2.4)$$

onde m e m' referem-se a orbitais da primeira e segunda camadas abertas e f e f' são os números fracionais de ocupação das camadas abertas.

Para tornar claro este ponto, vamos usar, como exemplo, um dos casos da molécula de CO, de nossos cálculos. O estado eletrônico fundamental desta molécula, na aproximação de Hartree-Fock

pode ser escrito:

$$(1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^2) 1\Sigma^+ \quad (\text{II.2.5})$$

Uma das excitações possíveis é a transição $1\pi \rightarrow k\pi$, levando ao cálculo da configuração:

$$(1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^3 5\sigma^2 | k\pi) 1\Sigma^+ \quad (\text{II.A2.6})$$

Para esta transição, opticamente permitida, temos, omitindo as camadas fechadas, os estados finais possíveis:

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{N!}} | (1\pi^{+1}\alpha)(1\pi^{+1}\beta)(1\pi^{-1}\alpha)(k\pi^{-1}\beta) | \quad (\text{II.A2.7})$$

$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{N!}} | (1\pi^{+1}\alpha)(1\pi^{+1}\beta)(1\pi^{-1}\beta)(k\pi^{-1}\alpha) | \quad (\text{II.A2.8})$$

$$\phi_3 = \frac{1}{\sqrt{N!}} | (1\pi^{-1}\alpha)(1\pi^{-1}\beta)(1\pi^{+1}\alpha)(k\pi^{+1}\beta) | \quad (\text{II.A2.9})$$

$$\phi_4 = \frac{1}{\sqrt{N!}} | (1\pi^{-1}\alpha)(1\pi^{-1}\beta)(1\pi^{+1}\beta)(k\pi^{+1}\alpha) | \quad (\text{II.A2.10})$$

onde ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 e ϕ_4 representam os determinantes de Slater para cada caso. Somente as camadas abertas, cujas soluções queremos encontrar foram representadas nas expressões acima. Cumpre lembrar que, como estamos estudando um estado Σ , estes estados devem ser auto-funções de \hat{M}_Z com:

$$\sum_i m_{zi} = 0 \quad (\text{II.A2.11})$$

onde os m_{z_i} são auto-valores do operador \hat{M}_z para cada eletron.

Além disso, a função de onda do estado excitado deve sa tisfazer as operações de simetria do grupo. Assim, supondo a molécula no plano yz, a função de onda deve ser invariante por reflexão no plano yz, pois queremos, nesse caso particular, um estado (+). Entretanto, podemos notar que aplicando a operação de reflexão em ϕ_1 , obtemos ϕ_3 e aplicando em ϕ_2 , obtemos ϕ_4 . Desta forma, concluímos que embora cada uma das funções ϕ_i ($i=1,2,3,4$) não seja conveniente para representar nosso estado excitado, por não ter a simetria exigida, $\phi_A = \phi_1 + \phi_3$ e $\phi_B = \phi_2 + \phi_4$ satisfazem a necessidade de invariança por reflexão no plano da molécula.

Adicionalmente, devemos analisar como se comportam nossas funções em relação aos operadores de spin. Como estamos tratando com estado de multiplicidade 1, sabemos que $\hat{S}_Z^2 \phi_A = \hat{S}_Z^2 \phi_B =$

$$= \hat{S}_Z \phi_A = \hat{S}_Z \phi_B = 0$$

Assim, como

$$\hat{S}^2 = \hat{S}^+ \hat{S}^- + \hat{S}_Z^2 - \hat{S}_Z$$

queremos encontrar a função ϕ do estado excitado, tal que:

$$\hat{S}^2 \phi = \hat{S}^+ \hat{S}^- \phi = 0 \quad (\text{II.A2.13})$$

Para tanto, devemos inicialmente notar que:

$$\hat{S}^+ \hat{S}^- \phi_1 = [\hat{S}^+(1) + \hat{S}^+(2) + \hat{S}^+(3) + \hat{S}^+(4)] [\hat{S}^-(1) + \hat{S}^-(2) + \hat{S}^-(3) + \hat{S}^-(4)] \phi_1 = \phi_1 + \phi_2 \quad (\text{II.A2.14})$$

$$\hat{S}^+ \hat{S}^- \phi_2 = \phi_1 + \phi_2 \quad (\text{II.A2.15})$$

$$\hat{S}^+ \hat{S}^- \phi_3 = \phi_3 + \phi_4 \quad (\text{II.A2.16})$$

$$\hat{S}^+ \hat{S}^- \phi_4 = \phi_3 + \phi_4 \quad (\text{II.A2.17})$$

Desta forma, é conveniente escrever:

$$\phi = C_1 \phi_A + C_2 \phi_B \quad (\text{II.A2.18})$$

pois $\phi_A = \phi_1 + \phi_3$ e $\phi_B = \phi_2 + \phi_4$, sendo auto-funções do operador reflexão no plano da molécula, garantem que ϕ também seja auto-função deste operador e exigir que $\hat{S}^+ \hat{S}^- \phi = 0$.

Por outro lado,

$$\begin{aligned} \hat{S}^+ \hat{S}^- \phi &= \hat{S}^+ \hat{S}^- (C_1 \phi_A + C_2 \phi_B) \hat{S}^+ \hat{S}^- (C_1 \phi_1 + C_1 \phi_3 + C_2 \phi_2 + C_2 \phi_4) = \\ &= C_1 (\phi_1 + \phi_2) + C_1 (\phi_3 + \phi_4) + C_2 (\phi_1 + \phi_2) + C_2 (\phi_3 + \phi_4) = 0 \end{aligned}$$

donde:

$$C_1 = -C_2 \quad (\text{II.A2.19})$$

Desta forma, a nossa função ϕ para o estado excitado pode ser escrita:

$$\phi = \phi_A - \phi_B = \phi_1 + \phi_3 - \phi_2 - \phi_4 \quad (\text{II.A2.20})$$

Tendo em mãos a função de onda, podemos encontrar agora o valor médio E do Hamiltoniano (II.A2.2), vendo que, nesse caso, o termo (II.A2.4) pode ser escrito⁽¹⁰⁴⁾:

$$I = 3J(1\pi^+, k\pi^+) - K(1\pi^+, k\pi^-) + 3k(1\pi^+, k\pi^+) - (1\pi^+(1)1\pi^+(1) | k\pi^-(2)k\pi^-(2)) \quad (\text{II.A2.21})$$

onde:

$$J(1\pi^+, k\pi^+) = \int 1\pi^+(1) * k\pi^+(2) * (1/r^{12}) 1\pi^+(1) k\pi^+(2) dV^1 dV^2 \quad (\text{II.A2.21a})$$

$$= \int 1\pi^+(1) * 1\pi^+(1) (1/r^{12}) k\pi^+(2) * k\pi^+(2) dV^1 dV^2$$

$$K(1\pi^+, k\pi^-) = \int 1\pi^+(1) * k\pi^-(2) * (1/r^{12}) k\pi^-(1) 1\pi^+(2) dV^1 dV^2 \quad (\text{II.A2.21b})$$

$$= \int 1\pi^+(1) * k\pi^-(1) (1/r^{12}) k\pi^-(2) * 1\pi^+(2) dV^1 dV^2$$

$$(1\pi^+(1)1\pi^+(1) | k\pi^-(2)k\pi^-(2)) = \int 1\pi^+(1)1\pi^+(1) (1/r^{12}) k\pi^-(2)k\pi^-(2) dV^1 dV^2 \quad (\text{II.A2.22})$$

Este último termo não pode ser escrito, diretamente, como combinação de integrais de Coulomb e de troca. Entretanto, Rose e McKoy⁽⁸³⁾, em 1971, mostraram que, usando as funções reais π_x e π_y e não π^+ e π^- , é possível escrever funções como estas, em um número considerável de casos, em termos das integrais de Coulomb e de troca.

Assim, vamos usar as expressões:

$$\pi^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (\pi_x + i\pi_y) \quad (\text{II.A2.23})$$

$$\pi^- = \frac{1}{\sqrt{2}} (\pi_x - i\pi_y)$$

para calcular os diversos termos da expressão II.A2.21. Para isso, usaremos as igualdades⁽⁸³⁾:

$$I_1 = \langle 1\pi_x(1)k\pi_x(2) | \frac{1}{r_{12}} | 1\pi_y(1)k\pi_y(2) \rangle = \frac{1}{2} [J(1\pi_x, k\pi_x) - J(1\pi_x, k\pi_y)] \quad (\text{II.A2.24})$$

$$I_2 = \langle 1\pi_x(1)1\pi_y(2) | \frac{1}{r_{12}} | k\pi_x(1)k\pi_y(2) \rangle = K(1\pi_x, k\pi_x) - 2K(1\pi_x, \pi_y) \quad (\text{II.A2.25})$$

$$I_3 = \langle 1\pi_x(1)1\pi_y(2) | \frac{1}{r_{12}} | k\pi_y(1)k\pi_x(2) \rangle = K(1\pi_x, k\pi_y) \quad (\text{II.A2.26})$$

onde:

$$J(1\pi_x, k\pi_y) = \langle 1\pi_x(1)k\pi_y(2) | \frac{1}{r_{12}} | 1\pi_x(1)k\pi_y(2) \rangle \quad (\text{II.A2.27a})$$

$$J(1\pi_x, k\pi_x) = \langle 1\pi_x(1)k\pi_x(2) | \frac{1}{r_{12}} | 1\pi_x(1)k\pi_x(2) \rangle \quad (\text{II.A2.27b})$$

$$K(1\pi_x, k\pi_y) = \langle 1\pi_x(1)k\pi_y(2) | \frac{1}{r_{12}} | 1\pi_x(2)k\pi_y(1) \rangle \quad (\text{II.A2.27c})$$

$$K(1\pi_x, k\pi_x) = \langle 1\pi_x(1)k\pi_x(2) | \frac{1}{r_{12}} | 1\pi_x(2)k\pi_x(1) \rangle \quad (\text{II.A2.27d})$$

Com juda dessas igualdades, podemos desenvolver os termos da expressão (II.A2.21), ao substituírmos π^+ e π^- pelos seus va

lores em função de π_x e π_y , chegando aos resultados:

$$J(1\pi^+, k\pi^+) = \frac{1}{2} J(1\pi_x, k\pi_x) + \frac{1}{2} J(1\pi_y, k\pi_x) \quad (\text{II.A2.28})$$

$$K(1\pi^+, k\pi^-) = 2K(1\pi_x, k\pi_y) \quad (\text{II.A2.29})$$

$$K(1\pi^+, k\pi^+) = K(1\pi_x, k\pi_x) - K(1\pi_y, k\pi_x) \quad (\text{II.A2.30})$$

$$(1\pi^+(1)1\pi^+(1)|k\pi^-(2)k\pi^-(2)) = J(1\pi_x, k\pi_x) - J(1\pi_y, k\pi_x) \quad (\text{II.A2.31})$$

Assim, podemos escrever para I (eq. II.A2.21):

$$I = \frac{1}{2}J(1\pi_x, k\pi_x) + 3K(1\pi_x, k\pi_x) + \frac{5}{2}J(1\pi_x, k\pi_y) - 5K(1\pi_y, k\pi_x) \quad (\text{II.A2.32})$$

Desta forma, o potencial da camada (π^3), para a configuração $(1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^3 5\sigma^2 | k\pi)$ que estamos estudando, pode ser escrito:

$$V(\pi^3) = 0.5J(1\pi_x) + 3K(1\pi_x) + 2.5J(1\pi_y) - 5K(1\pi_y) \quad (\text{II.A2.33})$$

Como vimos, na seção II.4.2, devemos escrever o potencial $V(N-1)$ como:

$$V(N-1) = \sum_i (2a_i J_k - b_i K_i) \quad (\text{II.A2.34})$$

o que nos leva a identificar os coeficientes a_i e b_i , para este caso como:

$$a_{1\pi_x} = 0.25$$

$$b_{1\pi_x} = -3$$

$$a_{1\pi_y} = 1.25$$

$$b_{1\pi_y} = +5$$

Estes termos, como vimos no exemplo citado no apêndice anterior, são lidos pelo programa, de modo que este possa construir a Hamiltoniana conveniente.

REFERENCIAS

- 1 - Gy. Csanak, H.S.Taylor e R.Varis(1971) - Phys.Rev. A3,1322
- 2 - P.W.Langhoff, C.T.Corcoran, J.S.Sims, F.Weinhold e R.M. Glover(1976) - Phys.Rev. A4,1042
- 3 - C.T.Corcoran e P.W.Langhoff(1977) - J.Math.Phys.18,651
- 4 - N.Mott e H.Massey - "The Theory of Atomic Collisions" - Oxford Press, Third Edition - 1965
- 5 - S.Geltman - "Topics in Atomic Collision Theory" - Academic Press - 1969
- 6 - B.H.Bransden - "Atomic Collision Theory" - Benjamin - 1970
- 7 - S.Trajmar(1973) - Phys.Rev.A8,191
- 8 - A.C.Vates e A.Tennery(1972) - Phys.Rev.A6,1451
- 9 - D.H.Madison e W.N.Shelton(1973) - Phys.Rev.A7,499
- 10- T.Rescigno, C.McCurdy e V.McKoy(1974) - J.Phys.B 7,2396
- 11- L.D.Thomas, Gy.Csanak, H.S.Taylor e B.S.Varlagada(1974) - J. Phys.B 7,1719
- 12- H.Massey e C.B.Mohr(1934) - Proc.Roy.Soc.A,146,880
- 13- F.H.Nicoll e C.B.Mohr(1932) - Proc.Roy.Soc.A,138,469
- 14- T.Sawada, J.E.Purcell e A.E.S.Green(1971) - Phys.Rev. A4,193
- 15- Wing-Cheung Tam e C.E.Brion(1973) - J.of Elec.Spec. Related Phen. 2,111
- 16- B.K.Lewis, E.Weigold e P.J.O.Teubner(1975) - J.Phys.B8,212
- 17- E.U.Condon e G.H.Shortley - "The Theory of Atomic Spectra" - Cambridge University Press - 1967
- 18- W.L.Wiese, M.N.Smith e B.M.Miles(1969) - "Atomic Transition Probabilities, v.2 - Washington D.C.:US Govt.Print.Office - NSRDS - NBS22
- 19- P.S.Ganas e A.E.S.Green(1971) - Phys.Rev. A4,182
- 20- A.Chutjian e D.C.Cartwright - a ser publicado
- 21- R.H.Lemmer e M.Vēnēroni(1968) - Phys.Rev.170,888
- 22- B.I.Schneider, H.S.Taylor e R.Varis(1970) - Phys.Rev.A1,855
- 23- P.L.Altick e A.Glassgold(1964) - Phys.Rev.133,A632
- 24- R.D.Cowan (1968) - J.Opt.Soc.Am. 58,808; J.Opt.Soc.Am. 58,924
- 25- J.C.Slater - "Quantum Theory of Atomic Structure"-McGraw - Hill Book Company, Inc. - 1960

- 26- J. Macek e D.H. Jaacks(1971) - Phys.Rev. A4,2288
- 27- J.Wykes(1972) - J.Phys.B5,1126
- 28- U.Fano e J. Macek(1973) - Rev.Mod.Phys. 45,553
- 29- K.Blum e H.Kleinpoppen(1975) - J.Phys.B8,992
- 30- J.Arriola,P.J.O.Teubner,A.Ugbabe e E.Weigold(1975) - J.Phys. B8,1275
- 31- J.Slevin e P.S.Farago(1975) - J.Phys.B8,L407
- 32- I.C.Malcolm e J.W.McConkey(1978) - a ser publicado
- 33- D.H.Madison e W.N.Shelton(1971) - Phys.Rev. A7,514
- 34- G.N.Bates(1974) - Computer Phys.Commun. 8,220
- 35- F.Hermann e S.Skillman(1963) - "Atomic Structure Calculations" Prentice Hall, Inc.
- 36- K.Schwarz(1972) - Phys.Rev. B7,2466
- 37- R.E.Watson e A.J.Freeman(1961) - Phys.Rev. 123,521
- 38- E.Clementi e C. Raetti(1974) - Atomic Data and Nuclear Data Tables 14,177
- 39- J.B.Mann(1973) - Atomic Data and Nuclear Data Tables,12,19
- 40- C.Froese Fischer(1972) - Computer Phys.Commun. 4,107
- 41- O programa de integração foi feito, inicialmente, para o Hélio, por G.D.Menezes.
- 42- G.Racah(1942) - Phys.Rev 61,537
- 43- A.R.Edmonds - "Angular Momentum in Quantum Mechanics" - Princeton University Press - 1957
- 44- A.Messiah - "Quantum Mechanics" - Wiley - 1968
- 45- L.S.Rodberg e R.M.Thaler - "Introduction to the Quantum Theory of Scattering" - Academic Press - 1967
- 46- E.Jahnke e F.Emde - "Tables of Functions" - Dover Publications Inc. - 1945
- 47- B.Schneider e R.S.Berry(1969) - Phys.Rev. 182,141
- 48- H.C.Tuckwell(1970) - J.Phys.B3,293
- 49- J.T.J.Huang, F.O.Ellison e J.W.Rabalais(1974) - J. of Elec. Spec. Related Phen. 3,339
- 50- S.Iwata e S.Nagukura(1974) - Mol.Phys. 27,425
- 51- C.Duzy e R.S.Berry(1976) - J.Chem.Phys. 64,2421
- 52- F.Hirota(1976) - J. of Elec.Spec. Related Phen. 9,149
- 53- F.J.Wuilleumier, Editor - "Photoionization and Other Probes of Many-Electrons Interactions" - Plenum, New York - 1976

- 54- E.W.Plummer, T.Gustafsson, W.Gudat e D.E.Eastman(1977) - Phys.Rev. A15,2339
- 55- J.A.R.Samson e J.L.Gardner(1976) - J.of.Elec.Spec. Related Phen, 8, 35
- 56- J.A.R.Samson, G.N.Haddad e J.L.Gardner(1977) - J.Phys.B10 1749
- 57- A.Hamnett, W.Stoll e C.E.Brion(1976) - J.of.Elec.Spec. Related Phen. 8, 367
- 58- G.R.Wight, M.J.Van der Wiel e C.E.Brion(1976) - J.Phys. B9, 675
- 59- R.E.Kay, Ph.E.Van der Leeuw e M.J.Van der.Wiel(1977) - J. Phys. B10, 2513
- 60- L.C.Lee, R.W.Carlson, D.L.Judge e M.Ogawa(1973) - J.Quant. Spectrosc.Radiat.Transfer 13, 1023
- 61- P.Gurtler, V.Saile e E.E.Koch(1977) - Chem.Phys.Lett.48, 245
- 62- G.M.Dutta, F.M.Chapman e E.F.Hayes(1977) - J.Chem.Phys. 67, 1904, 2974
- 63- P.W.Langhoff, S.R.Langhoff e C.T.Corcoran(1977) - J.Chem. Phys.67, 1722
- 64- J.L.Dehmer e D.Dill(1976) - J.Chem.Phys.65, 5327
- 65- J.W.Davenport(1977) - Int.J.Quantum Chem. S11, 89
- 66- T.N.Rescigno e P.W.Langhoff(1977) - Chem. Phys.Lett.51, 65
- 67- T.N.Rescigno, C.F.Bender, B.V.McKoy e P.W.Langhoff(1978) - J.Chem.Phys.68, 970
- 68- J.C.Slater - "Quantum Theory of Molecules and Solids", vol.1, Electronic Structure of Molecules, McGraw-Hill - 1963
- 69- J.Roothan(1951)- Rev.Mod.Phys. 23, 69
- 70- S.F.Boys(1950) - Proc.Roy.Soc. A200, 542
- 71- S.Huzinaga(1964) - J.Chem.Phys. 42, 1293
- 72- T.H.Dunning(1970) - J.Chem.Phys. 53, 2823
- 73- G.V.Marr - "Photoionization Process in Gases" - Academic Press - 1967
- 74- H. A.Bethe e E.E.Salpeter - "Quantum Mechanics of One and Two Electrons Atoms" Springer, Berlin - 1957
- 75- U.Fano e J.W.Cooper(1968) - Rev.Mod.Phys. 40, 441
- 76- P.W.Langhoff, S.T.Epstein e M.Karplus(1972) - Rev.Mod.Phys. 44, 602

- 77- P.M. Morse e H. Feshbach - "Methods of Theoretical Physics" - McGraw-Hill - 1953
- 78- T. Stieltjes (1894, 1895) - Recherches sur les fractions continues - Anns. Fac. Sc. Univ. Toulouse - 8- 51, J122; 9A5-A47
- 79- R.K. Nesbet (1976) - Phys. Rev. A14, 1065
- 80- T. Rescigno, C. Bender, V. McKoy e P. Langhoff (1978) - J. Chem. Phys. 68, 970
- 81- W.J. Hunt e W.A. Goddard (1969) - Chem. Phys. Lett. 3, 414; (1974) 24, 464
- 82- H.F. Schaefer III - "The Electronic Structure of Atoms and Molecules" - Addison-Wesley, Reading, Ma - 1972
- 83- J.B. Rose e V. McKoy (1971) - J. Chem. Phys. 55, 5435
- 84- E.N. Lassettre e A. Skerbele (1971) - J. Chem. Phys. 54, 1597
- 85- H. Lefebvre-Brion, C.M. Moser e R.K. Nesbet (1964) - J. Mol. Spectrosc. 13, 418
- 86- R.S. Mulliken e C.A. Rieke (1941) - Rep. Prog. Phys. 8, 231
- 87- R. Mulliken (1976) - Accounts. Chem. Res. 9, 7
- 88- S.V. O'Neil e H.F. Schaefer III (1970) - J. Chem. Phys. 53, 3994
- 89- A.U. Hazi - comunicação pessoal
- 90- Os cálculos dos estados de valência de S.V. O'Neil e H.F. Schaefer (ref. 88) prevem um estado dissociativo $(\pi \rightarrow \pi^*)^4 \Sigma^+$ tendo uma energia de dissociação de 15.5 eV, bem como um estado $(\sigma \rightarrow \sigma^*)^1 \Sigma^+$ no contínuo de fotoionização. Quando a interação com os estados de Rydberg mais baixos for introduzida, pode ser antecipado o aparecimento de um mínimo local no potencial adiabático, embora a intensidade da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ seguirá a curva diabática. Veja por exemplo, W. Coughran, J. Rose, T. Shibuya e V. McKoy (1973) - J. Chem. Phys. 58, 2699
- 91- P.H. Krupenie (1966) - Natl. Stand. Ref. Data Ser., Natl. Bur. Std. 5
- 92- M. Okuda e N. Jonathan (1974) - J. of Elec. Spec. Related Phen. 2, 19
- 93- P.S. Bagus e E. Vainikka - não publicado
- 94- K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P.F. Heden, K. Hamrén, V. Gelius, T. Bergmark, L.O. Werme, R. Manne e Y. Baer - ESCA Applied to Free Molecules - North Holland, Amsterdam 1969
- 95- W.J. Rabelais - "Principles of Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy" - Wiley, N.Y. - 1973

- 96 - S.R.Smith e T.Darrah-Thomas (1976) - J.of Elec.Spec. Related Phen. 8,45
- 97 - G.R.Wight, C.E.Brion e M.J.Van der Wiel (1973) - J.of Elec. Spec. Related Phen. 1,457
- 98 - M.Nakamura, M.Sasanuma, S.Sato, M.Watanabe, H.Yanashita, Y.Iguchi, A.Ejiri, S.Nakai, S.Yamaguchi, T.Sagawa, Y.Nakai e T.Oshio (1969) - Phys.Rev. 178,80
- 99 - Uma situação semelhante é encontrada no cálculo, já citado, das seções de choque de fotoabsorção para o N_2 (ref.66)
- 100- M.J.Van der Wiel, Th.M.El-Serbini e C.E.Brion (1970) - Chem. Phys. Letters 7,161
- 101- G.R.Wight, C.E.Brion e M.J.Van der Wiel (1973) - J.of Elec. Spec. Related Phen. 1,457
- 102- M.P.Barnett (1963) - Rev.Mod.Phys. 35,571
- 103- I.G.Csizmadia, M.C.Harrison, J.W.Noskowitz e B.T.Sutcliffe (1966) - Theor.Chim.Acta 6,161
- 104- S.Huzinaga (1960) - Phys.Rev. 120,866
- 105- E.Lindholm (1969) - Ark.Fys. 40,111
- 106- M.S.Pindzola e H.Kelly (1974) - Phys.Rev. A9,323
- 107- J.R.Woodyard e P.I.Altick (1974) - J.Phys. B7,2298
- 108- E.P.Wigner - "Group Theory and its Applications to the Quantum Mechanics of Atomic Spectra" - Academic Press-1959
- 109- C.C.J.Koothan (1960) - Rev. Mod.Phys. 32,179
- 110- I.S.Shavitt (1963) - Methods Comput. Physics 2