

Efeito do acoplamento multicanal no cálculo de seções de choque de excitação eletrônica da molécula de H_2

ANA MÁRCIA ALVES TAVEIRA
IFGW - UNICAMP

Orientador: Luiz Marco Brescansin
IFGW - UNICAMP

Banca Examinadora

Prof. Dr. Luiz Marco Brescansin, IFGW/UNICAMP
Prof. Dr. Luiz Eugênio Machado, DF/UFSCar
Prof. Dr. Sylvio Roberto Accioly Canuto, IF/USP
Prof. Dr. Marco Aurélio Pinheiro Lima, IFGW/UNICAMP
Prof. Dr. Bernardo Laks, IFGW/UNICAMP

Tese apresentada ao Instituto de Física ‘Gleb Wataghin’
Da Universidade Estadual de Campinas como parte dos
Requisitos à obtenção do título de Doutor em Ciências.

Campinas, dezembro de 2001

Dedico a Deus!!

Agradecimentos

Agradeço ao Tersio, **meu amigo querido**, porque nas dificuldades, alegrias e poesias soube estar ao meu lado... com seu abraço *caloroso*!!

Agradeço ao Nilo pelo carinho; porque soube me ouvir, compreender e compartilhar as aspirações do meu coração.

Agradeço à turminha da *Coisa Nossa*: Ana Paula, Dari e Tersio pela partilha do trabalho, em prol da APGF.

Agradeço à Leide *Adorável Leide!!* pela demonstração de amizade e confiança.

Aos **inesquecíveis** amigos do *Circo Garcia*: Armando (Pressi), **Ricardo Marotti**, Mônica e Ivan, Raimunda *Minha Querida Rai*, Hector, Juan Carlos, Rosa e Jorge (Cafú), Júlio e Mércia, Gustavo e Alessandra, Raul, Wilfredo, Augusto, Diego, Cris e Nelson, Dulce, Silvana e Daniel, Andréa, Jane, Claudinha, Ciça, Max, Sebastian...

Agradeço ao **Carmelo de Santa Terezinha do Menino Jesus**. Às queridas irmazinhas, que com suas orações vão espalhando pétalas de rosas sobre a terra. Obrigada pelo carinho *maternal*.

Agradeço ao Brandão por oferecer-nos sua casa em Pocinhos, onde com interessantes dinâmicas enriquecemo-nos como professores para o desenvolvimento do Supletivo da Moradia da UNICAMP.

Agradeço ao grande Lázaro, sempre atento às necessidades de todos, pelo apoio, incentivo, valiosas discussões e deliciosos pratos culinários. Obrigada Lázaro!!

Obrigada à APGF pelos churrascos tão divertidos, viagens, festas, olimpíadas, **cafés das quartas**, seminários, discussões.... ***Que orgulho dessa moçada!!!***

À **querida** Fernanda, por tantos divertidos momentos de caminhada no lago, onde cresceu uma gostosa amizade.

À Carola, por acompanhar-me num momento de indisposição.

À Ana Luiza pelo incentivo com o *Coisas da Física e Física das Coisas* e também com o *Poesia* nas quartas-feiras.

Agradeço à Nury Maria pelo apoio ao **MSB - Movimento dos Sem Bolsa**. Obrigada também pela gentil companhia nas mais diversas situações e pelo delicioso *doce de leite com coco*.

Meus agradecimentos à toda a galera da comissão do II Encontro de Jovens pesquisadores no IFGW: Cibelle, Vitor, Carol, Doretto, Nury, Leandro e principalmente ao Fábio Dondeo por, nas tardes de domingo, me acompanhar na árdua tarefa de montar os livrinhos de resumos.

Ao Álvaro *The book is on the table...* Pelos deliciosos momentos de risadas que passamos na sala 18, no bandeja e na APGF...

Meus agradecimentos à turminha do tango, por me proporcionarem descontraídos e bonitos momentos na partilha dessa dança tão exultante!

Agradeço ao pessoal do *Ajuri*, por me haverem proporcionado a chance de participar de tão grandioso projeto. ***Amazônia, estamos aí!***

Agradeço à Maria Ignez porque fez das tripas o coração para resolver difíceis questões em favor do meu aprimoramento na física. Obrigada Maria Ignez!!

Agradeço também ao Armando e ao Carlinhos, sempre prontos a me ajudar com os assuntos da secretaria e torcer para que tudo desse certo!! Valeu Armando!! Valeu Carlinhos!!

Agradeço ao pessoal do centro de computação por aquela super força da *última* hora...

Agradeço aos Professores: Paulo Sakanaka, Gilda Menezes, Luis Eugênio Machado e George Csanak pelas palavras de sabedoria e pelo incentivo!!

Aos que moraram ou moram na Rep. do D'artaghan: Anne, Pressi, Cris, Raul, Gus, Dulce, Jane, Claudinha, Adriana, Nury, Evandro, Javier, Jorge e Adriana Rojas. Porque me fizeram sentir em família. **Amo vocês!!!**

Agradeço ao *horácio*, meu FIAT147, porque estive lá... ..no estacionamento do prédio D... a esperar por mim... *no sereno da madrugada...*

Muito obrigada aos meus vizinhos: Sr. João, D. Nadir, Carlos, Márcia, Eliana e Estevam porque sempre estiveram atentos às necessidades da Rep.

Agradeço às minhas irmãs: Maristela, Lílian, Dulce e Beatriz; sobrinhos e cunhados por tantos momentos de alegre convivência!!

Agradeço aos meus pais: José e Mathildes pelo carinho, apoio, renúncias, orações, sábios conselhos... em favor do meu bem estar e alegria. Obrigada meus queridos, muito obrigada!!

Agradeço aos meus orientadores: Luiz Marco Brescansin e Lee Mu-Tao pelos ensinamentos, tanto de física quanto de vida.

Agradeço ao CNPq, FAEP e FUNCAMP pelo apoio financeiro!

Enfim, agradeço à todos que passaram pela minha vida e tanto me alegraram nestes anos de predio D!!! MUITO OBRIGADA!!!

Resumo

As seções de choque de excitação/ionização são dados importantes em vários processos físicos utilizados em tecnologia de ponta neste início de século. Contudo, medidas de seção de choque de excitação eletrônica ainda são muito difíceis de serem realizadas. Isto torna clara a necessidade de se desenvolver métodos teóricos que forneçam seções de choque confiáveis para os diversos processos de espalhamento. Mesmo assim, existem poucos resultados teóricos publicados na literatura e, mesmo para uma molécula simples como H_2 , eles são inconsistentes.

Um dos sérios problemas encontrados no cálculo de seções de choque de excitação de uma molécula por impacto de elétrons utilizando métodos multicanais é a dificuldade de se estabelecer um processo de convergência, isto é, de se estabelecer quantos e quais canais devem ser considerados no acoplamento e qual é a importância de cada um deles neste processo.

Nossa proposta consiste na utilização do Método de Ondas Distorcidas Unitarizado (UDWM) para o estudo do efeito do acoplamento de canais no cálculo de seções de choque de excitação eletrônica na molécula de H_2 , unitarizando a matriz $\mathbf{S}$ pelo método descrito por Seaton.

Especificamente, estudamos os efeitos de acoplamento multicanal para excitação dos seis primeiros estados eletrônicos: $b^3\Sigma_u^+$, $a^3\Sigma_g^+$, $c^3\Pi_u$, $B^1\Sigma_u^+$, $E(F)^1\Sigma_g^+$ e $C^1\Pi_u$ da molécula H_2 , a partir do estado fundamental $X^1\Sigma_g^+$. A energia do elétron projétil variou entre 15 e 60 eV.

A seção de choque diferencial nos revela que para energias próximas do limiar de excitação da molécula, a convergência entre os resultados é alcançada com o acoplamento de 18 canais *singletos + tripletos*. Entretanto, à medida que aumentamos a energia do elétron incidente o acoplamento entre os canais vai sendo enfraquecido e a convergência entre os resultados é acelerada de modo a ser alcançada com o acoplamento de 7 canais para as transições oticamente permitidas (singleto-singleto) e 12 canais para transições tipo tripleto.

A seção de choque integral com os resultados convergidos é apresentada para várias energias do elétron incidente, e comparada com demais resultados disponíveis.

Abstract

Excitation/Ionization cross sections are important data in several high-technology physical processes at the beginning of this century. Nevertheless, measurements of electronic excitation cross sections still remain as a difficult task. In this sense, the development of theoretical methods that can provide reliable cross sections for various scattering processes is highly desirable. Even so, there are few theoretical results in the literature and, even for a molecule as simple as H_2 , they are sometimes inconsistent.

When multichannel methods are used for calculations of electronic excitation cross sections by electron impact, one of the serious problems is to determine how many channels must be included in the channel coupling process and which of them are the most important.

We propose to use the Unitarized Distorted Wave Method (UDWM) in order to study the effect of the multichannel coupling in the calculated electronic excitation cross sections in the H_2 molecule, unitarizing the S matrix by the method described by Seaton.

Specifically, we study the multichannel coupling effects for electronic excitations leading to six electronic states: $b^3\Sigma_u^+$, $a^3\Sigma_g^+$, $c^3\Pi_u$, $B^1\Sigma_u^+$, $E(F)^1\Sigma_g^+$ and $C^1\Pi_u$ of H_2 , for incident energies varying from 15 to 60 eV.

The resulting differential cross section show that for energies a few eV above the excitation threshold, converged results can be obtained by the inclusion of 18 channels (singlets + triplets) in the coupling procedure. But as the electron incident energy increases, that convergence can be reached by the inclusion of 7 channels for optically allowed transitions and 12 channels for triplet transitions.

Converged integral cross sections are presented for several incident energies and compared with available theoretical and experimental results.

Conteúdo

1	Introdução	xii
2	O processo de colisão	xvi
3	Método de Ondas Distorcidas Unitarizado (UDWM)	xx
3.1	Matriz de Transição Unitarizada	xxiii
3.2	Método de Frações Continuadas (MCF)	xxvi
4	Descrição do alvo e detalhes do cálculo	xxxix
5	Discussão dos resultados	xxxiii
5.1	Acoplamento de canais	xxxiii
5.2	Excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$	xxxvii
5.3	Excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow E(F)^1\Sigma_g^+$	xlvi
5.4	Excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow C^1\Pi_u$	lii
5.5	Excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow b^3\Sigma_u^+$	lx
5.6	Excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow a^3\Sigma_g^+$	lxviii
5.7	Excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow c^3\Pi_u$	lxxvi
6	Conclusão e Perspectivas	lxxxiv
7	Apêndice	lxxxvi
7.1	Expressões para o cálculo dos potenciais	lxxxvi

Lista de Figuras

2.1	Processo de colisão	xvi
5.1	Curvas de potencial dos vários estados <i>singletos + tripletos</i> de H_2 envolvidos nos cálculos de seção de choque [39].	xxxiv
5.2	Esquema matricial relativo ao acoplamento de <i>singletos + tripletos</i>	xxxiv
5.3	Esquema matricial relativo ao acoplamento dos <i>tripleto</i> s.	xxxvi
5.4	Esquema matricial relativo ao acoplamento dos <i>singletos</i>	xxxvi
5.5	SCD inelástica calculada através do UDWM, para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$ de H_2 por impacto de elétrons a 15 eV; (a) acoplamento de 2 a 7 canais <i>singletos</i> , (b) acoplamento de 2 a 18 canais <i>singletos + tripletos</i>	xxxix
5.6	SCD inelástica calculada através do UDWM, para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$ de H_2 por impacto de elétrons a 20 eV; (a) acoplamento de 2 a 7 canais <i>singletos</i> , (b) acoplamento de 2 a 18 canais <i>singletos + tripletos</i>	xl
5.7	SCD inelástica calculada através do UDWM, para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$ de H_2 por impacto de elétrons a 30 eV; (a) acoplamento de 2 a 7 canais <i>singletos</i> , (b) acoplamento de 2 a 18 canais <i>singletos + tripletos</i>	xli
5.8	SCD inelástica calculada através do UDWM, para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$ de H_2 por impacto de elétrons a 15, 18, 20 e 30 eV.	xlii
5.9	SCD inelástica calculada através do UDWM para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$ de H_2 por impacto de elétrons a 15, 20, 30 e 40 eV.	xliii
5.10	SCI para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$ de H_2 por impacto de elétrons.	xliv
5.11	SCD inelástica calculada através do UDWM, para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow E(F)^1\Sigma_g^+$ de H_2 por impacto de elétrons a 15 eV; (a) acoplamento de 2 a 7 canais <i>singletos</i> , (b) acoplamento de 2 a 18 canais <i>singletos + tripletos</i>	xlvi
5.12	SCD inelástica calculada através do UDWM, para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow E(F)^1\Sigma_g^+$ de H_2 por impacto de elétrons a 20 eV; (a) acoplamento de 2 a 7 canais <i>singletos</i> , (b) acoplamento de 2 a 18 canais <i>singletos + tripletos</i>	xlvii

5.13	SCD inelástica calculada através do UDWM, para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow E(F)^1\Sigma_g^+$ de H_2 por impacto de elétrons a 30 eV; (a) acoplamento de 2 a 7 canais <i>singletos</i> , (b) acoplamento de 2 a 18 canais <i>singletos + tripletos</i>	xlvi
5.14	SCD inelástica calculada através do UDWM, para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow E(F)^1\Sigma_g^+$ de H_2 por impacto de elétrons a 15, 18, 20 e 30 eV.	xlix
5.15	SCD inelástica calculada através do UDWM para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow E(F)^1\Pi_u$ de H_2 por impacto de elétrons a 15, 20, 30 e 40 eV.	l
5.16	SCI para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow E(F)^1\Sigma_g^+$ de H_2 por impacto de elétrons.	li
5.17	SCD inelástica calculada através do UDWM, para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow C^1\Pi_u$ de H_2 por impacto de elétrons a 15 eV; (a) acoplamento de 2 a 7 canais <i>singletos</i> , (b) acoplamento de 2 a 18 canais <i>singletos + tripletos</i>	liv
5.18	SCD inelástica calculada através do UDWM, para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow C^1\Pi_u$ de H_2 por impacto de elétrons a 20 eV; (a) acoplamento de 2 a 7 canais <i>singletos</i> , (b) acoplamento de 2 a 18 canais <i>singletos + tripletos</i>	lv
5.19	SCD inelástica calculada através do UDWM, para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow C^1\Pi_u$ de H_2 por impacto de elétrons a 30 eV; (a) acoplamento de 2 a 7 canais <i>singletos</i> , (b) acoplamento de 2 a 18 canais <i>singletos + tripletos</i>	lvi
5.20	SCD inelástica calculada através do UDWM, para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow C^1\Pi_u$ de H_2 por impacto de elétrons a 15, 18, 20 e 30 eV.	lvii
5.21	SCD inelástica calculada através do UDWM para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow C^1\Pi_u$ de H_2 por impacto de elétrons a 20, 30, 40 e 60 eV.	lviii
5.22	SCI para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow C^1\Pi_u$ de H_2 por impacto de elétrons.	lix
5.23	SCD inelástica calculada através do UDWM, para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow b^3\Sigma_u^+$ de H_2 por impacto de elétrons a 15 eV; (a) acoplamento de 2 a 12 canais <i>tripletos</i> , (b) acoplamento de 2 a 18 canais <i>singletos + tripletos</i>	lxii
5.24	SCD inelástica calculada através do UDWM, para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow b^3\Sigma_u^+$ de H_2 por impacto de elétrons a 20 eV; (a) acoplamento de 2 a 12 canais <i>tripletos</i> , (b) acoplamento de 2 a 18 canais <i>singletos + tripletos</i>	lxiii
5.25	SCD inelástica calculada através do UDWM, para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow b^3\Sigma_u^+$ de H_2 por impacto de elétrons a 30 eV; (a) acoplamento de 2 a 12 canais <i>tripletos</i> , (b) acoplamento de 2 a 18 canais <i>singletos + tripletos</i>	lxiv
5.26	SCD inelástica calculada através do UDWM, para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow b^3\Sigma_u^+$ de H_2 por impacto de elétrons a 15, 18, 20 e 30 eV.	lxv

5.27	SCD inelástica calculada através do UDWM para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow b^3\Sigma_u^+$ de H_2 por impacto de elétrons a 15, 20, 30 e 40 eV.	lxvi
5.28	SCI para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow b^3\Sigma_u^+$ de H_2 por impacto de elétrons.	lxvii
5.29	SCD inelástica calculada através do UDWM, para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ de H_2 por impacto de elétrons a 15 eV; (a) acoplamento de 2 a 12 canais <i>tripletos</i> , (b) acoplamento de 2 a 18 canais <i>singletos + tripletos</i>	lxx
5.30	SCD inelástica calculada através do UDWM, para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ de H_2 por impacto de elétrons a 20 eV; (a) acoplamento de 2 a 12 canais <i>tripletos</i> , (b) acoplamento de 2 a 18 canais <i>singletos + tripletos</i>	lxxi
5.31	SCD inelástica calculada através do UDWM, para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ de H_2 por impacto de elétrons a 30 eV; (a) acoplamento de 2 a 12 canais <i>tripletos</i> , (b) acoplamento de 2 a 18 canais <i>singletos + tripletos</i>	lxxii
5.32	SCD inelástica calculada através do UDWM, para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ de H_2 por impacto de elétrons a 15, 18, 20 e 30 eV.	lxxiii
5.33	SCD inelástica calculada através do UDWM para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ de H_2 por impacto de elétrons a 15, 20, 30 e 40 eV.	lxxiv
5.34	SCI para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ de H_2 por impacto de elétrons.	lxxv
5.35	SCD inelástica calculada através do UDWM, para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow c^3\Pi_u$ de H_2 por impacto de elétrons a 15 eV; (a) acoplamento de 2 a 12 canais <i>tripletos</i> , (b) acoplamento de 2 a 18 canais <i>singletos + tripletos</i>	lxxviii
5.36	SCD inelástica calculada através do UDWM, para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow c^3\Pi_u$ de H_2 por impacto de elétrons a 20 eV; (a) acoplamento de 2 a 12 canais <i>tripletos</i> , (b) acoplamento de 2 a 18 canais <i>singletos + tripletos</i>	lxxix
5.37	SCD inelástica calculada através do UDWM, para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow c^3\Pi_u$ de H_2 por impacto de elétrons a 30 eV; (a) acoplamento de 2 a 12 canais <i>tripletos</i> , (b) acoplamento de 2 a 18 canais <i>singletos + tripletos</i>	lxxx
5.38	SCD inelástica calculada através do UDWM, para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow c^3\Pi_u$ de H_2 por impacto de elétrons a 15, 18, 20 e 30 eV.	lxxxi
5.39	SCD calculada através do UDWM para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow c^3\Pi_u$ de H_2 por impacto de elétrons a 15, 20, 30 e 40 eV.	lxxxii
5.40	SCI para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow c^3\Pi_u$ de H_2 por impacto de elétrons.	lxxxiii

Lista de Tabelas

5.1	Estados singletos com suas respectivas configurações eletrônicas e energias de excitação vertical.	xxxv
5.2	Estados tripletos com suas respectivas configurações eletrônicas e energias de excitação vertical.	xxxv

Capítulo 1

Introdução

Colisões elétron-átomo e elétron-molécula são processos básicos em física atômica e molecular. O conhecimento das diversas seções de choque provenientes dos diferentes processos de espalhamento, tanto elástico quanto inelástico, é de fundamental importância para o entendimento dos efeitos dinâmicos que afetam os processos de colisão bem como da estrutura eletrônica dos átomos e moléculas. Por exemplo, seções de choque de excitação/ionização por impacto de elétrons são dados importantes na modelagem da estrutura e na dinâmica de plasmas a altas temperaturas, que ocorrem tanto naturalmente nas estrelas e na atmosfera, inclusive de outros planetas, quanto artificialmente em aparelhos de fusão de plasmas, e também em plasmas de baixa temperatura, que se apresentam como tecnologia de ponta neste início de século [1]. Esses avanços tecnológicos geraram uma necessidade, cada vez maior do conhecimento de seções de choque em muitas áreas de estudos fundamentais e aplicados.

Apesar de sua importância, medidas de seções de choque de excitações eletrônicas são muito difíceis de serem realizadas. Existem poucos resultados publicados na literatura e aqueles disponíveis são fragmentários e inconsistentes entre si. Desta forma, está clara a necessidade de desenvolver métodos teóricos eficientes e confiáveis para o cálculo de seções de choque de diversos processos. Além de oferecer suportes técnicos aos experimentalistas, estes métodos permitirão a obtenção de seções de choque de processos difíceis, ou mesmo impossíveis de se medir experimentalmente, como o espalhamento de elétrons por espécies quimicamente instáveis (por exemplo, radicais livres) ou por espécies eletronicamente excitadas. Do ponto de vista teórico, estes problemas são complexos, pois a interação entre o elétron e o alvo molecular é de natureza de muitos corpos. Além disso, devemos tratar com os estados do elétron no contínuo e com a indistinguibilidade entre o elétron projétil e os elétrons do alvo.

Historicamente, os primeiros estudos teóricos de excitação eletrônica de moléculas por impacto de elétrons de baixa energia foram realizados para o sistema molecular mais simples: a

molécula de Hidrogênio. Nas três últimas décadas, vários métodos baseando-se em princípios perturbacionais foram testados para o cálculo de seções de choque integral e diferencial de excitação da molécula H_2 por impacto de elétrons, entre estes: primeira aproximação de Born e Born-Ockur-Rudge [2, 3], o método de parâmetro de impacto [4] e o método de ondas-distorcidas [5, 6]. Em geral, estes métodos são de fácil implementação e de baixo custo computacional; para alguns casos, principalmente para as energias incidentes mais altas, podem fornecer resultados bastante razoáveis comparados com os dados experimentais disponíveis. No entanto, na região de energias do elétron incidente próximas do limiar de excitação, estes métodos geralmente não produzem resultados confiáveis [2].

O primeiro estudo teórico que utilizou o formalismo de canais acoplados para o espalhamento elétron-molécula foi realizado por Chung e Lin [7]. Estes autores calcularam as seções de choque integral das transições $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow b^3\Sigma_u^+$, $a^3\Sigma_g^+$, $c^3\Pi_u$, $e^3\Sigma_u^+$ e $B^1\Sigma_u^+$ de H_2 por impacto de elétrons, na faixa de energias próximas do limiar de excitação até 40 eV. Os cálculos foram realizados no nível de acoplamento de 2 estados.

Posteriormente, foram desenvolvidos quase simultaneamente outros 3 métodos multicanais para o estudo da colisão de elétrons por moléculas. Estes métodos são: o Método da Matriz R [8], o Método Algébrico Linear (LAM) [9] e o Método de Schwinger Multicanal (SMC) [10, 11]. As primeiras aplicações destes métodos foram realizadas no nível de 2 estados e referem-se ao cálculo de seções de choque de excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow b^3\Sigma_u^+$ da molécula de H_2 , para as energias do elétron incidente próximas do limiar de excitação até 30 eV. As seções de choque calculadas por estes autores apresentam uma boa concordância entre si e com as medidas experimentais disponíveis; entretanto, são maiores que os resultados de seção de choque integral calculados por Chung e Lin [7] por um fator aproximadamente de dois. Em 1988, Lima *et al* [12] estenderam a aplicação do SMC para os cálculos das seções de choque diferenciais e integrais para as excitações aos estados $a^3\Sigma_g^+$ e $c^3\Pi_u$ de H_2 , também no nível de 2 canais. As concordâncias destas com os resultados experimentais são apenas razoáveis.

No início da década de 90, Branchett *et al* [13, 14] utilizaram o Método da Matriz R para o cálculo de seções de choque de excitação da molécula de H_2 incluindo explicitamente o acoplamento de 7 estados. Em seguida, Parker *et al* [15] aplicaram o método variacional complexo de Kohn para os cálculos de seções de choque para a molécula de H_2 , incluindo o acoplamento entre 4 estados. A comparação destes estudos com os cálculos em nível de 2 canais [16], mostrou que as seções de choque para as transições $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ e $c^3\Pi_u$ obtidas pelos cálculos nos níveis de 4 e 7 canais diferem muito dos resultados de 2 canais, evidenciando, assim,

a importância dos acoplamentos multicanais nos cálculos de seção de choque de excitação. Por outro lado, o estudo da seção de choque em função da energia mostra que a influência dos efeitos multicanais decresce com o aumento da energia de impacto do elétron incidente.

Atualmente, os estudos teóricos das colisões elétron-molécula no nível de acoplamentos multicanais têm se estendido para alvos diatômicos maiores que H_2 . Vários exemplos podem ser citados. O estudo da colisão $e^- - N_2$ foi realizado pelo Método da Matriz R [17] no nível de 4 canais obtendo, em geral, uma boa concordância com as medidas experimentais. Sun *et al* [18] estudaram a excitação da molécula de CO , para vários estados, por elétrons de energias baixas através do SMC. A dissociação da molécula de F_2 foi estudada pelo método variacional complexo de Kohn no nível de 2 canais utilizando uma descrição multiconfiguracional do alvo [19], e o estudo do espalhamento elástico e excitação dissociativa na colisão $e^- - Cl_2$ foi realizada por Rescigno *et al* [20]. As transições $X^3\Sigma_g^- \rightarrow a\Delta_g$ e $b^1\Sigma_g^+$ de O_2 por impacto de elétrons de baixa energia (5-20 eV) foram estudadas pelo método da matriz R no nível de 9 canais [21].

Horáček e Sasakawa [22] introduziram um método numérico, o Método de Frações Continuadas (MCF), para o estudo do espalhamento de elétrons por átomos de hidrogênio, na aproximação de potencial estático e estático-troca.

Recentemente, este método foi estendido para o estudo da excitação de H_2 no nível de dois canais para as transições $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow b^3\Sigma_u^+$, $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow c^3\Pi_u$, $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ [23]. Em 2001 Machado *et al* [24, 25] calcularam a seção de choque de excitação de H_2 no nível de 5 canais para as transições $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow b^3\Sigma_u^+$, $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow c^3\Pi_u$, $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow a^3\Sigma_g^+$, $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$, $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow C^1\Pi_u$ e $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow E(F)^1\Sigma_g^+$, entretanto, observou-se que para H_2 há ainda discrepâncias entre os resultados.

Os métodos multicanais acima citados apresentam, em princípio, uma base teórica muito sólida. Entretanto, devido os cálculos computacionais serem muito custosos, os cálculos *ab-initio* já realizados, que incluem explicitamente todas as interações, ficaram restritos a poucos canais abertos [13, 14, 15] e também restritos a poucas moléculas pequenas [17, 21]. Mesmo para H_2 há discordância entre os resultados refletindo possivelmente a falta de convergência dos canais envolvidos no acoplamento.

Por outro lado, as aproximações de ordem menores, tais como o Método de Ondas Distorcidas (DWM) [26] que foi bastante aplicado para o cálculo de seções de choque e parâmetro de alinhamento nas colisões de elétrons com átomos, deram resultados bastante satisfatórios quando a energia do elétron incidente não era muito pequena. No início dos anos 80 este método foi aplicado para o cálculo de excitações eletrônicas de moléculas pequenas [27, 28, 29, 30]. Nos

últimos anos, temos realizado diversos estudos relacionados com a excitação de alvos moleculares por impacto de elétrons, empregando o DWM [31, 32]. Apesar da sua simplicidade, foi observado que o DWM é um método teórico que fornece seções de choque comparáveis com as calculadas com métodos a partir de primeiros princípios a nível de poucos canais de acoplamento já para energias incidentes alguns eV acima do limiar de excitação. Contudo, nas energias de impacto próximas do limiar de excitação, o acoplamento entre os diversos canais de reação é importante. Como o DWM de primeira ordem não leva em conta estes acoplamentos, a sua aplicação nesta faixa de energia fica seriamente limitada.

Nesta tese, propusemos o Método de Ondas Distorcidas Unitarizado (UDWM) para o estudo de excitação de níveis eletrônicos da molécula de H_2 por impacto de elétrons.

Especificamente, estudamos os efeitos de acoplamento intercanal para excitação dos seis primeiros estados eletrônicos; $b^3\Sigma_u^+$, $a^3\Sigma_g^+$, $c^3\Pi_u$, $B^1\Sigma_u^+$, $E(F)^1\Sigma_g^+$ e $C^1\Pi_u$ da molécula H_2 , a partir do estado fundamental $X^1\Sigma_g^+$, para energias do elétron incidente variando de 15 a 60 eV.

A grande vantagem do UDWM consiste, por um lado, na preservação da simplicidade do DWM e, por outro lado, no fato de que os efeitos de acoplamento intercanal são de certa forma introduzidos.

Apesar do método de unitarização ter sido proposto por Persival e por Seaton *et al* [33] desde os anos 60, este método tem sido pouco explorado. Recentemente, Silva Jr *et al* [34] efetuou o cálculo de seções de choque e de parâmetros de alinhamento para excitação do átomo de He por impacto de elétrons utilizando a Teoria de Muitos Corpos Unitarizada (UFOMBT) que, em essência, equivale a uma escolha particular de UDWM. Os resultados obtidos por Silva Jr., particularmente para os estados óticamente proibidos são bastante encorajadores.

É importante salientar que nossa preocupação não tem consistido na reprodução dos dados experimentais relatados da literatura, tampouco nos preocupamos em reproduzir outros dados teóricos; nosso objetivo consiste em estudar de maneira sistemática os efeitos de acoplamento de canais na seção de choque inelástica da molécula de hidrogênio e, se possível, tentar estabelecer um procedimento para se obter a convergência no processo de inclusão (isto é, quantos e quais canais devem ser considerados no acoplamento).

Capítulo 2

O processo de colisão

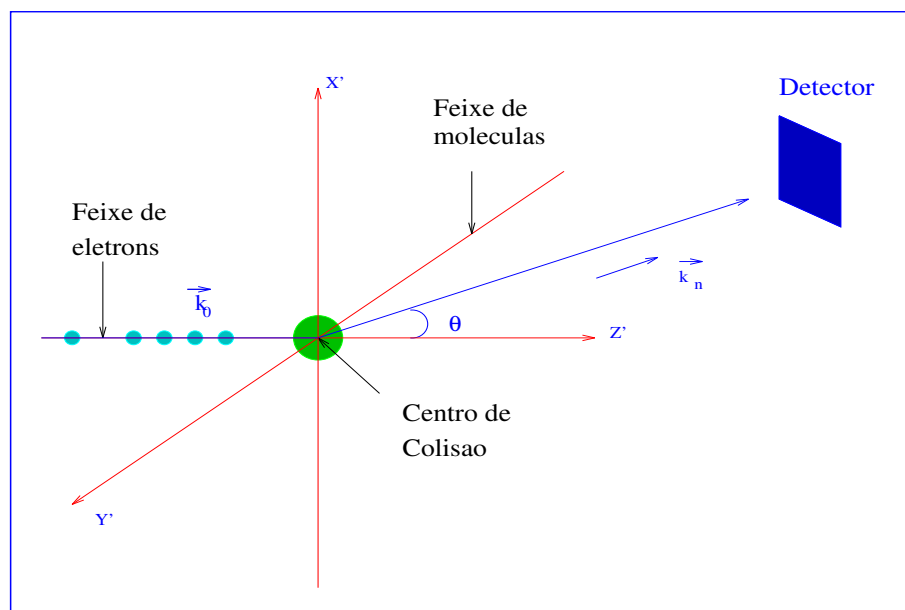


Figura 2.1: Processo de colisão

Num experimento de medidas de seções de choque de espalhamento de elétron por molécula, os elétrons são espalhados por alvos gasosos onde as moléculas estão aleatoriamente orientadas. As densidades do feixe de elétrons e do gás são mantidas baixas para se evitar a interação entre os elétrons do feixe e também o espalhamento múltiplo intermolecular.

As partículas incidentes interagem com os alvos e, após a colisão, as intensidades das partículas de interesse, que são relacionadas com as amplitudes de espalhamento, são registradas por um detector localizado a uma certa distância do alvo.

Nesse processo de colisão elétron-molécula, a formulação teórica independente do tempo é baseada na descrição estacionária dos estados do contínuo, do sistema composto por elétron + alvo. Para descrever o fenômeno de espalhamento precisamos conhecer as funções de onda,

ou seja, as auto-funções do operador Hamiltoniano do sistema composto elétron-molécula. A parte eletrônica da função de espalhamento elétron-molécula diatômica satisfaz à equação de Schrödinger a núcleos fixos, para cada distância internuclear:

$$(H_0 + V - E) \Psi_{\vec{k}_0}(\vec{x}, \vec{x}_1 \dots \vec{x}_N; \vec{R}) = 0 \quad (2.1)$$

onde H_0 é o operador Hamiltoniano do sistema não perturbado e pode ser escrito como:

$$H_0 = -\frac{1}{2} \nabla_0^2 + H_M \quad (2.2)$$

sendo H_M o operador Hamiltoniano da molécula isolada e $-\frac{1}{2} \nabla_0^2$ o operador de energia cinética do elétron incidente.

Na equação (2.1), V é o operador do potencial de interação e é dado por:

$$V = -\frac{Z_A}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} - \frac{Z_B}{|\vec{r} - \vec{R}_B|} + \sum_{j=1}^N \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_j|} \quad (2.3)$$

para alvos diatômicos; E é a energia total do sistema composto elétron-molécula; o momento linear do elétron incidente é representado por $\vec{k}_0$; $|\vec{R}| = |\vec{R}_A - \vec{R}_B|$ representa a separação internuclear; $\vec{x}, \vec{x}_i$ ($i = 1, N$) são as coordenadas conjuntas (espacial e spin) do elétron espalhado e dos elétrons do alvo e Z_A e Z_B são as cargas nucleares.

Expandindo $\Psi_{\vec{k}_0}$ em termos de auto-estados moleculares Φ_n , temos:

$$\Psi_{\vec{k}_0} = A \sum_n \Phi_n(\vec{x}, \vec{x}_1 \dots \vec{x}_N) F_n(\vec{x}) \quad (2.4)$$

Substituindo a Eq (2.4) na (2.1) e projetando sobre o auto-estado Φ_n obteremos o conjunto de equações:

$$(\nabla^2 + k_n^2) F_n(\vec{x}) = A \sum_{m=0}^{\infty} U_{nm}(\vec{x}) F_m(\vec{x}); n = 0, 1, \dots \quad (2.5)$$

onde F_n corresponde à função de espalhamento no canal n , com a energia cinética do elétron espalhado igual a:

$$\frac{1}{2} k_n^2 = \frac{1}{2} k_0^2 - (\epsilon_n - \epsilon_0) \quad (2.6)$$

sendo ϵ_0 e ϵ_n as energias dos estados inicial e final da molécula. Se $k_n^2 > 0$ o canal é aberto, caso contrário ele é fechado.

Os elementos da matriz do potencial são dados por:

$$U_{nm}(\vec{x})F_m(\vec{x}) = 2 \langle \Phi_n(\vec{x}_1 \dots \vec{x}_N) | V | \Phi_m(\vec{x}_1 \dots \vec{x}_N) \rangle F_m \quad (2.7)$$

Na prática, o somatório na equação (2.5) é truncado para poucos canais e o conjunto de equações acopladas é resolvido numericamente.

Assintoticamente, a função de onda que descreve o sistema de espalhamento deve satisfazer às condições de contorno de modo que a onda incidente representa uma onda plana e a onda espalhada consiste em uma superposição de ondas esféricas emergentes associadas com todos os possíveis estados moleculares (energeticamente acessíveis) n .

Quando $r \rightarrow \infty$, a função de onda do espalhamento assume a forma assintótica como:

$$\Psi_{\vec{k}_0} \longrightarrow e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}} \sigma_0(S) \Phi_0(\vec{x}_1 \dots \vec{x}_N) + \sum_n f_{\vec{k}_0} \left(n \leftarrow 0; \hat{R}, \hat{r} \right) \frac{e^{ik_n r}}{r} \sigma_n(S) \Phi_n(\vec{x}_1, \dots \vec{x}_N) \quad (2.8)$$

onde Φ_0 e Φ_n são as funções de onda inicial e final do alvo molecular; $\sigma_0(S)$ e $\sigma_n(S)$ são as funções de onda inicial e final do spin do elétron espalhado. Na Eq.(2.8), $f_{\vec{k}_0} \left(n \leftarrow 0; \hat{R}, \hat{r} \right)$ é a amplitude de espalhamento que descreve quantitativamente o processo quântico de colisão elétron-molécula; neste caso, um elétron incidente com momento inicial $\vec{k}_0$ colide com uma molécula no estado fundamental e é por ela espalhado, emergindo com momento $\vec{k}_n$. A molécula passa, então, para um estado excitado n . A amplitude de espalhamento, descrita na referência do eixo molecular e na aproximação de núcleos fixos, pode ser relacionada à parte eletrônica da matriz de transição $\mathbf{T}$, como segue:

$$f_{\vec{k}_0} \left(n \leftarrow 0; \hat{R}, \hat{r} \right) = -2\pi^2 \left\langle \vec{k}_n, n | T_{el} | \vec{k}_0, 0 \right\rangle \quad (2.9)$$

onde $\hat{r} \equiv \hat{k}_n$. A seção de choque diferencial de excitação é dada por

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)^{AN} = \frac{k_n}{k_0} \left| f_{\vec{k}_0} \left(n \leftarrow 0; R, \hat{r} \right) \right|^2 \quad (2.10)$$

Ela nos dá a probabilidade de ocorrência de determinados eventos, tais como: espalhamento elástico, transição eletrônica, vibracional, rotacional, rovibrônica, etc.

Para que possam ser comparadas a resultados experimentais, as seções de choque devem ser calculadas no sistema de referência do laboratório. Para isso é necessário que as amplitudes de espalhamento, inicialmente calculadas no sistema de referência molecular, sejam transformadas

para o referencial de laboratório. Para esse fim, a amplitude de espalhamento é expandida em base de funções de harmônicos esféricos como:

$$f^{AN}(n \leftarrow 0) = -(2\pi)^2 \sum_{ll'mm'} f_{ll'mm'}(n \leftarrow 0) Y_{lm}(\hat{k}_n) Y_{l'm'}^*(\hat{k}_0) \quad (2.11)$$

onde os ângulos $\hat{k}_n$ e $\hat{k}_0$ são medidos em relação ao eixo molecular $\vec{R}$ e aplica-se a identidade:

$$Y_{\lambda\mu}(\hat{\Omega}) = \sum_{\mu'} D_{\mu'\mu}^{(l)}(\hat{R}') Y_{\lambda\mu'}(\hat{\Omega}') \quad (2.12)$$

onde $D_{\mu'\mu}^{(l)}(\hat{R}')$ são as matrizes de rotação usuais. Os ângulos $\hat{\Omega}'$ e $\hat{R}'$ são medidos em relação ao eixo z do sistema de laboratório (que coincide com a direção do feixe de elétron incidente).

Considerando as equações acima chega-se à amplitude no referencial do laboratório:

$$f^{AN}(n \leftarrow 0) = -(2\pi)^2 \sum_{ll'mm'm''} f_{ll'mm'}(n \leftarrow 0) D_{m'm}^{(l)}(\hat{R}') Y_{lm'}(\hat{k}_n) D_{m''m'}^{(l')}(\hat{R}') Y_{l'm''}^*(\hat{k}_0) \quad (2.13)$$

onde assumimos uma soma efetuada sobre os estados finais de spin e uma média sobre os estados iniciais de spin, $S = 0$ ou $S = 1$ para a excitação de um estado singleto ou estado tripleto, respectivamente, a partir do estado fundamental.

Capítulo 3

Método de Ondas Distorcidas Unitarizado (UDWM)

Para o cálculo de amplitude de espalhamento da excitação eletrônica $f_{0n}(\theta, \vec{R})$, utilizamos a aproximação de ondas distorcidas. O DWM é um método teórico derivado basicamente do Formalismo *Two Potential*, o qual consiste em quebrar de maneira intuitiva o potencial de interação em duas partes; com uma delas a equação de espalhamento pode ser resolvida exatamente e a outra é levada em conta através de uma aproximação perturbacional.

A equação de Schrödinger para o sistema elétron-molécula é:

$$(H_M - \nabla_0^2 + V) \Psi = E \Psi \quad (3.1)$$

onde o potencial de interação pode ser expresso como soma de duas parcelas:

$$V = U_1 + U_2 \quad (3.2)$$

Definindo-se

$$\overline{H} = H_M - \nabla_0^2 + U_1, \quad (3.3)$$

temos

$$H = \overline{H} + U_2 \quad (3.4)$$

Desta forma temos a equação de Schrödinger que descreve a função de onda distorcida (χ):

$$\overline{H} \chi = \epsilon \chi \quad (3.5)$$

As funções de onda, distorcida e total, satisfazem às equações de Lippmann Schwinger:

$$\chi_n^{(\pm)} = \Phi_n + G_0^{(\pm)} U_1 \chi_n^{(\pm)} \quad (3.6)$$

$$\Psi_i^{(\pm)} = \chi_i^{(\pm)} + G_1^{(\pm)} U_2 \Psi_i^{(\pm)} \quad (3.7)$$

com

$$G_0^\pm = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{E - H_0 \pm i\epsilon} \quad (3.8)$$

$$G_1^\pm = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{E - H \pm i\epsilon} \quad (3.9)$$

onde

- G_0 é a função de Green da partícula livre e G_1 a função de Green da partícula projétil distorcida pelo potencial U_1 . Os índices $(\pm)$ denotam as condições de ondas emergentes (+) e convergentes (-) respectivamente.
- A função χ_n corresponde à onda distorcida devido a presença do potencial de interação U_1
- A função Φ_n corresponde a uma onda plana (quando o projétil e o alvo não interagem).

A matriz da amplitude de espalhamento é dada por:

$$\mathbf{f}_{ni} = -2\pi^2 \mathbf{T}_{ni} \quad (3.10)$$

com

$$\mathbf{T}_{ni} = -\langle \Phi_n^- | U | \Psi_i^+ \rangle \quad (3.11)$$

Do formalismo "Two" Potential resulta:

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2 = -[\langle \Phi_n^- | U_1 | \chi_i^+ \rangle + \langle \chi_n^- | U_2 | \Psi_i^+ \rangle] \quad (3.12)$$

Podemos escolher arbitrariamente o potencial U_1 . No nosso caso, o potencial escolhido representa os canais de espalhamento elástico:

$$U_1 = \begin{pmatrix} U_{00} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & U_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & U_{22} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & U_{nn} \end{pmatrix}$$

Escolhemos U_2 de modo a representar os canais de espalhamento inelástico considerando que este representa uma pequena perturbação:

$$U_2 = \begin{pmatrix} 0 & U_{01} & U_{02} & \dots & U_{mn} \\ U_{10} & 0 & U_{12} & \dots & \dots \\ U_{20} & U_{21} & 0 & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & 0 & \dots \\ U_{nm} & \dots & \dots & \dots & 0 \end{pmatrix}$$

E para o cálculo do espalhamento inelástico utilizamo-nos do UDWM, levando em conta uma aproximação perturbacional.

As expressões analíticas dos potenciais acima encontram-se no Apêndice e compreendem todos os tipos de excitação estudados nesta tese.

3.1 Matriz de Transição Unitarizada

Na aproximação de ondas distorcidas os elementos de matriz T são calculados para cada transição, separadamente. Por outro lado, tratando o espalhamento inelástico, nas energias de impacto próximas do limiar de excitação, o acoplamento entre os diversos canais de reação é importante. Como o DWM de primeira ordem não leva em conta estes acoplamentos, a matriz de espalhamento total (matriz $\mathbf{S}$) não é unitária e conseqüentemente o fluxo total de partículas não se conserva durante a colisão, limitando seriamente sua aplicação para esta faixa de energia. Propusemos então a utilização do UDWM para este estudo de excitação, unitarizando a matriz $\mathbf{S}$ pelo método descrito por Seaton *et al* [33]. Por este método, a normalização da função de onda de espalhamento é feita através da matriz $\mathbf{K}$ de reatância. Nas expressões anteriores, se tomarmos apenas a parte principal da função de onda bem como a parte principal de função de Green, obteremos a matriz $\mathbf{K}$ para cada transição, ao invés da matriz $\mathbf{T}$.

A matriz $\mathbf{K}$ global inclui todos os canais abertos, incorporados num determinado cálculo e com ela podemos relacionar Ψ_i^+ e χ_i^+ com as respectivas partes principais:

$$|\Psi_i^+\rangle = |\Psi_i^P\rangle \frac{1}{1 - i\mathbf{K}} \quad (3.13)$$

e

$$|\chi_i^+\rangle = |\chi_i^P\rangle \frac{1}{1 - i\mathbf{K}_1} \quad (3.14)$$

obviamente, em (3.13) e (3.14) $\mathbf{K}$ é a matriz associada à função completa Ψ_i^P e $\mathbf{K}_1$ é associada à função distorcida χ_i^P .

$$\mathbf{K} = -\langle \Phi_n | U | \Psi_i^P \rangle \quad (3.15)$$

$$\mathbf{K}_1 = -\langle \Phi_n | U_1 | \chi_i^P \rangle \quad (3.16)$$

Então, no formalismo "Two Potential",

$$\mathbf{T} = - [\langle \Phi_n^- | U_1 | \chi_i^+ \rangle + \langle \chi_n^- | U_2 | \Psi_i^+ \rangle] \quad (3.17)$$

ou

$$\mathbf{T} = - \left[\langle \Phi_n | U_1 | \chi_i^P \rangle \frac{1}{1-i\mathbf{K}_1} + \frac{1}{1+i\mathbf{K}_1} \langle \chi_n^P | U_2 | \Psi_i^P \rangle \left(\frac{1}{1-i\mathbf{K}} \right) \right] \quad (3.18)$$

Na aproximação de ondas distorcidas:

$$\Psi_i^P \approx \chi_i^P \quad (3.19)$$

É importante salientar que essa é a única aproximação feita. Usando essa aproximação podemos escrever:

$$\mathbf{T} = - \left[\langle \Phi_n | U_1 | \chi_i^P \rangle \frac{1}{1-i\mathbf{K}_1} + \frac{1}{1+i\mathbf{K}_1} \langle \chi_n^P | U_2 | \chi_i^P \rangle \left(\frac{1}{1-i\mathbf{K}} \right) \right], \quad (3.20)$$

Definindo

$$\mathbf{K}_2 = - \langle \chi_n^P | U_2 | \chi_i^P \rangle \quad (3.21)$$

temos:

$$\mathbf{T} = \left[\mathbf{K}_1 (1 - i\mathbf{K}_1)^{-1} + (1 + i\mathbf{K}_1)^{-1} \mathbf{K}_2 (1 - i\mathbf{K})^{-1} \right] \quad (3.22)$$

ou

$$\mathbf{T} = \left[\mathbf{K}_1 (1 - i\mathbf{K}_1)^{-1} (1 - i\mathbf{K}) (1 - i\mathbf{K})^{-1} + (1 - i\mathbf{K}_1)^{-1} \mathbf{K}_2 (1 - i\mathbf{K})^{-1} \right] \quad (3.23)$$

$$\mathbf{T} = \left\{ \left[\mathbf{K}_1 (1 - i\mathbf{K}_1)^{-1} (1 - i\mathbf{K}) + (1 + i\mathbf{K}_1)^{-1} \mathbf{K}_2 \right] (1 - i\mathbf{K})^{-1} \right\} \quad (3.24)$$

Do fato que:

$$\mathbf{T} = \mathbf{K} (1 - i\mathbf{K})^{-1}, \quad (3.25)$$

temos:

$$\mathbf{K} = \left[\mathbf{K}_1 (1 - i\mathbf{K}_1)^{-1} (1 - i\mathbf{K}) + (1 + i\mathbf{K}_1)^{-1} \mathbf{K}_2 \right] \quad (3.26)$$

ou

$$\mathbf{K} = \mathbf{D} (1 - i\mathbf{K}) + \mathbf{C} \quad (3.27)$$

onde:

$$\mathbf{D} = \mathbf{K}_1 (1 - i\mathbf{K}_1)^{-1} \quad (3.28)$$

$$\mathbf{C} = (1 + i\mathbf{K}_1)^{-1} \mathbf{K}_2 \quad (3.29)$$

então:

$$\mathbf{K} = \mathbf{D} - i\mathbf{D}\mathbf{K} + \mathbf{C} \quad (3.30)$$

e, portanto

$$\mathbf{K} = (1 + i\mathbf{D})^{-1} (\mathbf{C} + \mathbf{D}) \quad (3.31)$$

tomados apenas os valores principais das funções de ondas distorcidas. Com a matriz $\mathbf{K}$ recupera-se a matriz $\mathbf{T}$ (3.25) e depois calcula-se a amplitude de espalhamento.

A matriz de espalhamento $\mathbf{S}$ é unitária dentro do sub-espço dos canais abertos incluídos no cálculo e pode ser escrita como:

$$\mathbf{S} = (1 + i\mathbf{K}) (1 - i\mathbf{K})^{-1} \quad (3.32)$$

3.2 Método de Frações Continuadas (MCF)

Para o cálculo das funções de ondas distorcidas desacopladas utilizamos o MCF, o qual resolve exatamente a equação integral de espalhamento (a equação de Lippmann-Schwinger) para um dado potencial de interação, através da redefinição de um potencial "enfraquecido" após cada iteração.

A resolução da equação de Lippmann-Schwinger para o espalhamento de elétrons por átomos pelo MCF foi proposta inicialmente por Horáček *et al* [22], em 1983. Naquele trabalho, estes autores aplicaram o MCF para calcular o deslocamento de fase parcial ($l = 0$) no espalhamento de elétrons por átomos de hidrogênio ao nível das aproximações de potencial estático e estático-troca, e verificaram que o MCF é um método muito eficiente para tratar o problema de espalhamento elétron-átomo. Desde então, várias versões estendidas [35, 36, 37] e vários testes numéricos [22, 38] utilizando potenciais modelo, tanto local quanto não local, foram realizados. Em todos estes testes verificou-se que a convergência do MCF é rápida, mesmo para potencial de interação forte, o que credencia a aplicação deste método para estudos de espalhamento elétron-átomo e elétron-molécula. Entretanto, mais de 10 anos se passaram e o MCF continua sendo muito pouco explorado nos problemas reais de espalhamento. Na tentativa de entender os efeitos de acoplamento multicanal, o MCF, estendido por Lee *et al* [5] foi utilizado pela primeira vez para estudo de espalhamento de pósitrons por átomo de hidrogênio, ao nível de 2 e de 5 canais, e os resultados obtidos foram extremamente animadores.

Para um dado potencial U , local ou não local, suposto ser Hermitiano, consideremos a equação de espalhamento:

$$\Psi = \Phi + G_0 U \Psi \quad (3.33)$$

onde G_0 denota a função de Green da partícula livre, cujas componentes de ondas parciais são dadas em termos da função de Ricatti-Bessel $u_l(kr) [v_l(kr)]$ por:

$$G_0 = \sum_l \begin{cases} -\frac{1}{k} u_l(kr) v_l(kr'), & r' > r \\ -\frac{1}{k} u_l(kr') v_l(kr), & r' < r \end{cases} \quad (3.34)$$

Nosso propósito é calcular a matriz de espalhamento $\mathbf{K}$ definida por:

$$\mathbf{K} = -\langle \Phi | U | \Psi \rangle \quad (3.35)$$

cujos elementos estão relacionados com o desvio de fase δ por:

$$\mathbf{K}_{ll'm} = -\frac{1}{k}tg\delta_{ll'm} \quad (3.36)$$

Suponhamos que a primeira aproximação de Born para $\mathbf{K}$, ou seja, $\langle \Phi | U | \Phi \rangle$, não seja igual a zero. Pode ser definido um potencial já "enfraquecido" $U^{(1)}$ por:

$$U^{(1)} = U - \frac{U | \Phi \rangle \langle \Phi | U}{\langle \Phi | U | \Phi \rangle} \quad (3.37)$$

Substituindo essa expressão na (3.33), obtemos:

$$\Psi = \Phi + G_0 U | \Phi \rangle \frac{\langle \Phi | U | \Psi \rangle}{\langle \Phi | U | \Phi \rangle} + G_0 U^{(1)} | \Psi \rangle \quad (3.38)$$

A solução desta equação é expressa formalmente como:

$$\Psi = \Phi + (1 - G_0 U^{(1)})^{-1} G_0 U | \Phi \rangle \frac{\langle \Phi | U | \Psi \rangle}{\langle \Phi | U | \Phi \rangle} \quad (3.39)$$

onde fizemos uso da propriedade ortogonal de $U^{(1)}$ em relação a Φ ,

$$U^{(1)} | \Phi \rangle = 0, \quad \langle \Phi | U^{(1)} = 0 \quad (3.40)$$

Definimos duas funções Φ_1 e Ψ_1 por:

$$\Phi_1 = G_0 U \Phi \quad (3.41)$$

$$\Psi_1 = (1 - G_0 U^{(1)})^{-1} \Phi_1 \quad (3.42)$$

Em termos destas funções, a equação (3.39) fica:

$$\Psi = \Phi + \Psi_1 \frac{\langle \Phi | U | \Psi \rangle}{\langle \Phi | U | \Phi \rangle} \quad (3.43)$$

Multiplicando $\langle \Phi | U$ pela esquerda em ambos os lados da equação (3.43), obtemos após alguns cálculos:

$$\Psi = \Phi + \Psi_1 \frac{\langle \Phi | U | \Phi \rangle}{\langle \Phi | U | \Phi \rangle - \langle \Phi | U | \Psi_1 \rangle} \quad (3.44)$$

Ainda, se colocarmos esta expressão na equação (3.35) obtemos:

$$\mathbf{M} = \frac{\langle \Phi | U | \Phi \rangle^2}{\langle \Phi | U | \Phi \rangle - \langle \Phi | U | \Psi_1 \rangle} \quad (3.45)$$

onde $\mathbf{K} = -\mathbf{M}$.

Com estas equações terminamos o primeiro passo. No próximo passo, seguimos um procedimento semelhante. Da equação (3.42), vemos que a função Ψ_1 satisfaz à equação de Lippmann-Schwinger

$$\Psi_1 = \Phi_1 + G_0 U^{(1)} \Psi_1 \quad (3.46)$$

que é do mesmo tipo que aquelas equações com que iniciamos o primeiro passo, ou seja, a equação (3.33). Portanto, podemos seguir o mesmo procedimento do primeiro passo. Analogamente às equações (3.37), (3.41) e (3.42), definimos $U^{(2)}$, Φ_2 e Ψ_2 por:

$$U^{(2)} = U^{(1)} - \frac{U^{(1)} |\Phi_1\rangle \langle \Phi_1| U^{(1)}}{\langle \Phi_1 | U^{(1)} | \Phi_1 \rangle} \quad (3.47)$$

$$\Phi_2 = G_0 U^{(1)} \Phi_1 \quad (3.48)$$

$$\Psi_2 = (1 - G_0 U^{(2)})^{-1} \Phi_2 \quad (3.49)$$

O potencial $U^{(2)}$ é ortogonal a ambos Φ e Φ_1 :

$$U^{(2)} |\Phi\rangle = U^{(2)} |\Phi_1\rangle = 0, \quad \langle \Phi | U^{(2)} = \langle \Phi_1 | U^{(2)} = 0 \quad (3.50)$$

Procedendo da mesma maneira que no passo anterior, obtemos a seguinte equação para Ψ_1 e Ψ_2 :

$$\Psi_1 = \Phi_1 + \Psi_2 \frac{\langle \Phi_1 | U^{(1)} | \Phi_1 \rangle}{\langle \Phi_1 | U^{(1)} | \Phi_1 \rangle - \langle \Phi_1 | U^{(1)} | \Psi_2 \rangle} \quad (3.51)$$

$$\Psi_2 = \Phi_2 + G_0 U^{(2)} \Psi_2 \quad (3.52)$$

Este procedimento é repetido e após N passos, temos

$$\Psi_N = \Phi_N + \Psi_{N+1} \frac{\langle \Phi_N | U^{(N)} | \Phi_N \rangle}{\langle \Phi_N | U^{(N)} | \Phi_N \rangle - \langle \Phi_N | U^{(N)} | \Psi_{N+1} \rangle} \quad (3.53)$$

$$\Phi_{N+1} = G_0 U^{(N)} \Phi_N \quad (3.54)$$

$$\Psi_{N+1} = (1 - G_0 U^{(N+1)})^{-1} \Phi_{N+1} \quad (3.55)$$

O operador $U^{(N)}$ é ortogonal a Φ_i .

$$U^{(N)} |\Phi_i\rangle, \quad \langle \Phi_i | U^{(N)} \quad (3.56)$$

para $i = 0, 1, 2, \dots, N-1$. Para cada iteração N o operador $U^{(N)}$ torna-se cada vez mais fraco, portanto podemos finalizar o procedimento após um determinado número de passos p . Então, negligenciando o termo $G_0 U^{(p)} \Psi_M$ podemos colocar:

$$\Psi_M \cong \Phi_M \quad (3.57)$$

e usando as equações (3.53) (3.54) e (3.55), construímos a função de onda Ψ_1 . Em virtude das equações (3.54) e (3.56), obtemos as seguintes relações:

$$\langle \Phi_N | U^N | \Phi_{N+2} \rangle = \langle \Phi_{N+1} | U^{(N+1)} | \Phi_{N+1} \rangle \quad (3.58)$$

$$\langle \Phi_N | U^N | \Phi_{N+M} \rangle = 0 \quad (3.59)$$

para $M = 3, 4, \dots$. Aqui, $\Phi_0 = \Phi$ e $U^{(0)} = U$

Vamos definir a amplitude parcial $\mathbf{A}_i (i = 1, 2, 3, \dots)$ por

$$\mathbf{A}_i = \langle \Phi_{i-1} | U^{(i-1)} | \Psi_i \rangle \quad (3.60)$$

Se usarmos as equações (3.53), (3.54), (3.55), (3.58) e (3.59) podemos expressar $\mathbf{M}_i$ na forma de uma fração contínua

$$\mathbf{M}_i = \langle \Phi_{i-1} | U^{(i-1)} | \Phi_i \rangle + \frac{\langle \Phi_i | U^{(i)} | \Phi_i \rangle^2}{\langle \Phi_i | U^{(i)} | \Phi_i \rangle - \mathbf{D}_{i+1}} \quad (3.61)$$

A amplitude $\mathbf{M}_1$ é dada pela equação (3.61), e está relacionada à matriz de espalhamento por:

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_B + \mathbf{M}_1 \frac{\mathbf{M}_B}{\mathbf{M}_B - \mathbf{M}_1} \quad (3.62)$$

onde

$$\mathbf{M}_B = \langle \Phi | U | \Phi \rangle \quad (3.63)$$

Como o núcleo do método proposto é a equação (3.61), devemos chamar este método de Método das Frações Continuadas. Uma vez obtida $\mathbf{M}_1$, a função de onda Ψ é calculada com a ajuda de Ψ_1 pela equação (3.44)

$$\Psi = \Phi + \Psi_1 \frac{\mathbf{M}_B}{\mathbf{M}_B - \mathbf{M}_1} \quad (3.64)$$

Em suma, começamos com $i = 1$. A amplitude parcial $\mathbf{M}_1$ é calculada colocando-se $\mathbf{M}_2 = 0$ na equação (3.61),

$$\mathbf{M}_1 = \langle \Phi | U | \Phi_1 \rangle + \langle \Phi_1 | U^{(1)} | \Phi_1 \rangle \quad (3.65)$$

Armazenamos as duas integrais $\langle \Phi | U | \Phi_1 \rangle$ e $\langle \Phi_1 | U^{(1)} | \Phi_1 \rangle$ e a função Φ_1 na memória. Para $i = N(> 2)$, calculamos a função Φ_N , as duas integrais $\langle \Phi_{N-1} | U^{(N-1)} | \Phi_N \rangle$ e $\langle \Phi_N | U^{(N)} | \Phi_N \rangle$.

Armazenamos estas na memória e apagamos Φ_{N-1} . Colocamos $\mathbf{M}_{N+1} = 0$, calculamos $\mathbf{M}_N, \mathbf{M}_{N+1}, \dots, \mathbf{M}_1$ usando $\langle \Phi_{i-1} | U^{(i-1)} | \Phi_i \rangle$ e $\langle \Phi_i | U^{(i)} | \Phi_i \rangle$ para $i = 1, 2, \dots, N$, armazenados. Seguimos este procedimento no cálculo de $\mathbf{M}_{N+1}$. Calculamos $\langle \Phi_N | U^{(N)} | \Phi_{N+1} \rangle$ e $\langle \Phi_{N+1} | U^{(N+1)} | \Phi_{N+1} \rangle$ e a função Φ_{N+1} . Armazenamos estes na memória e apagamos Φ_N . Calculamos $\mathbf{M}_{N+1}$ colocando $\mathbf{M}_{N+2} = 0$. Os valores melhorados de $\mathbf{M}_N, \dots, \mathbf{M}_1$ são obtidos pelo uso do valor de $\mathbf{M}_{N+1}$ e das integrais armazenadas $\langle \Phi_{i-1} | U^{(i-1)} | \Phi_i \rangle$ e $\langle \Phi_i | U^{(i)} | \Phi_i \rangle$ para $i = 1, 2, \dots, N$. Repetimos este procedimento até que o valor de $\mathbf{k}_1$ não varie mais. Então, paramos com o procedimento iterativo. Levamos este valor de $\mathbf{M}_1$ na equação (3.65) para obter a amplitude de espalhamento. Tendo os valores convergidos de $\mathbf{M}_N, \dots, \mathbf{M}_1$, e fazendo uso da equação (3.60) nas equações (3.51), (3.53) e (3.64) podemos calcular a função de onda de espalhamento.

Capítulo 4

Descrição do alvo e detalhes do cálculo

No presente estudo, as funções de ondas distorcidas, tanto para o elétron incidente quanto para o espalhado, são calculadas num campo de potencial estático-troca gerado para a molécula de hidrogênio no estado eletrônico fundamental.

O método Hartree-Fock (HF) foi introduzido por Hartree e modificado por Fock e Slater [1], para inclusão de efeitos de troca entre os elétrons. Os orbitais obtidos por este método são denominados orbitais atômicos ou moleculares de campo auto-consistente de Hartree-Fock (HF-SCF). Sua idéia principal é que qualquer elétron interage com um potencial formado a partir da média dos potenciais devido aos demais elétrons. Isto supõe que a função de onda para todos os elétrons é conhecida e que o potencial médio pode ser calculado.

As funções de onda para sistemas moleculares são construídas por orbitais moleculares, os quais são formados como uma combinação linear de orbitais atômicos. No caso da molécula H_2 , seus dois elétrons ocupam um único orbital molecular na função de onda do estado fundamental eletrônico dentro da aproximação Hartree-Fock.

A função de onda do alvo no estado fundamental é representada pela configuração $1\sigma_g^2$. O orbital $1\sigma_g$ é gerado no cálculo SCF.

Construímos as funções de onda da molécula de H_2 utilizando um conjunto de bases 5s/3p de gaussianas cartesianas não contraídas, aumentadas por 3-s ($\alpha = 0,04$; 0,015 e 0,003) e 3-p ($\alpha = 0,006$; 0,03 e 0,01) não contraídas.

A energia SCF obtida com esta base foi de -1,133023 u.a., e pode ser comparada com o limite Hartree-Fock de -1,1336 u.a. O momento de quadrupolo obtido com esta base foi de 0,486 u.a. A energia de excitação vertical é tomada na separação internuclear de equilíbrio ($R_e = 1,4006$ u.a.) e a energia de excitação vertical experimental é medida a partir do nível vibracional $\nu = 0$ do estado fundamental, acrescentando a energia vibracional do ponto zero (0,27 eV).

As funções de onda dos estados excitados oticamente proibidos e/ou permitidos, representados nas tabelas (5.1) e (5.2) foram construídos na mesma distância internuclear e com as mesmas funções de base utilizando os Orbitais Virtuais Melhorados (*Improved Virtual Orbitals - IVO*). Nestes cálculos, os IVO's são obtidos através da diagonalização do operador Hamiltoniano de um elétron sob influência de um campo de potencial gerado pelo íon molecular H_2^+ no seu estado fundamental ($^1\Sigma_g^+$) com o caroço congelado (*Frozen-Core*), i.é, o orbital $1\sigma_g$ utilizado para cálculo de potencial V^{N-1} é o mesmo $1\sigma_g$ da molécula neutra.

No cálculo dos elementos de matriz $\mathbf{T}$, cuja parte eletrônica depende parametricamente de R , oito simetrias do alvo foram consideradas ($\sigma_g, \sigma_u, \pi_g, \pi_u, \delta_g, \delta_u, \phi_g, \phi_u$) para as funções de onda do elétron incidente e do espalhado. Na função de onda do sistema completo (elétron+alvo) foram incluídas as simetrias globais até $m_{\max} = 3$.

As expansões em ondas parciais para os orbitais do contínuo e do alvo, bem como dos elementos de matriz foram truncadas para $l_{\max} = 10$.

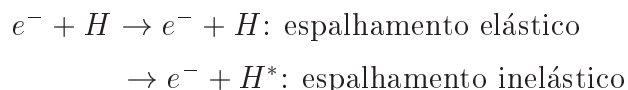
A malha radial utilizada para integração é de 800 pontos com uma grade variando de 0,005 a 0,008 u.a.

Capítulo 5

Discussão dos resultados

5.1 Acoplamento de canais

Um canal é um possível modo de fragmentação do sistema composto (*elétron + alvo*) durante a colisão. É caracterizado pelo número e natureza dos processos pelos quais o sistema (*elétron + alvo*) pode ser decomposto. A definição de canal contém alguma arbitrariedade, relacionada à maneira de especificar a "natureza" precisa das configurações. Por exemplo: 2 possíveis canais finais nos quais o sistema composto ($e^- + H$) pode se apresentar:



No caso do processo inelástico $e^- + H \rightarrow e^- + H^*$, podemos considerar cada um dos estados excitados H^* como correspondendo a um diferente canal, ou grupá-los num canal "inelástico". Um canal é aberto se a colisão correspondente é permitida pelas leis de conservação (conservação de energia, conservação de carga, etc.); caso contrário é fechado.

Neste trabalho consideramos colisões ($e^- - H_2$) que levam a vários estados excitados desta molécula.

A seguir, apresentamos nas Figuras (5.1) e (5.2), respectivamente, as curvas de potencial dos vários estados *singletos + tripletos* do H_2 e o esquema matricial relativo ao acoplamento desses canais no espalhamento de elétrons por esta molécula. Nas Tabelas (5.1) e (5.2) mostramos as simetrias desses estados com suas respectivas configurações eletrônicas e energias de excitação vertical e nas Figuras (5.3) e (5.4) estão representados os esquemas matriciais de acoplamento só entre tripletos e só entre singletos, respectivamente. Após isso, iniciamos a discussão dos resultados obtidos nos cálculos.

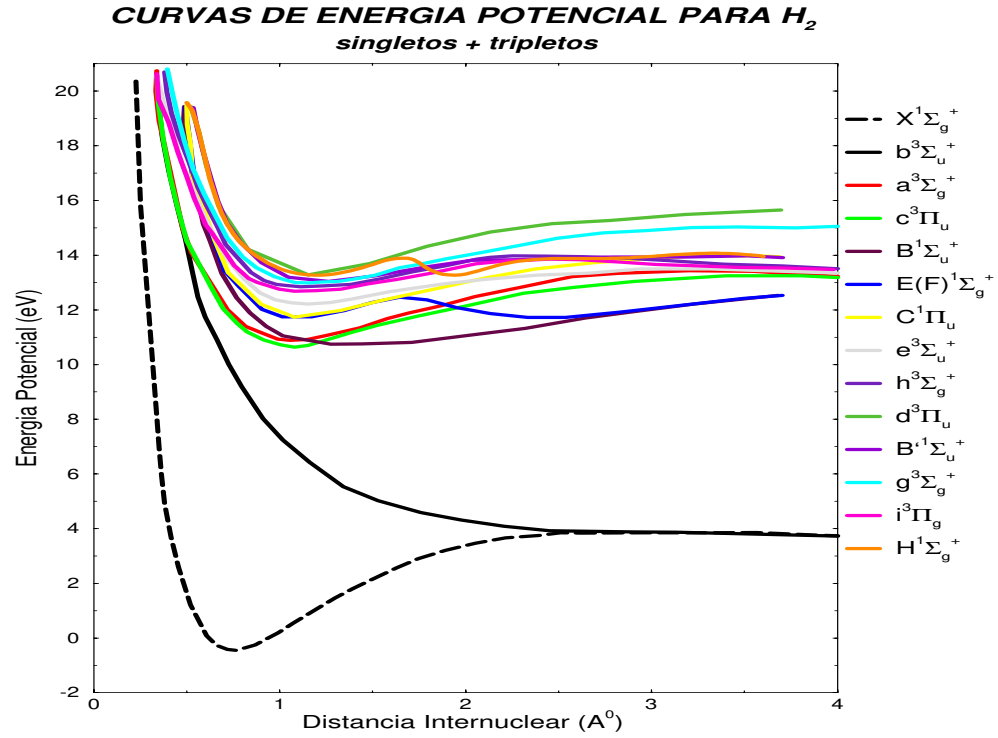


Figura 5.1: Curvas de potencial dos vários estados *singletos + tripletos* de H_2 envolvidos nos cálculos de seção de choque [39].

XX	Xb	Xa	Xc^+	Xc^-	XB	XE	XC^+	XC^-	Xe	Xh	Xd^+	Xd^-	XB'	Xg	Xi^+	Xi^-	XH
	bb	ba	bc^+	bc^-	bB	bE	bC^+	bC^-	be	bh	bd^+	bd^-	bB'	bg	bi^+	bi^-	bH
		aa	ac^+	ac^-	aB	aE	aC^+	aC^-	ae	ah	ad^+	ad^-	aB'	ag	ai^+	ai^-	aH
			c^+c^+	c^+c^-	c^+B	c^+E	c^+C^+	c^+C^-	c^+e	c^+h	c^+d^+	c^+d^-	c^+B'	c^+g	c^+i^+	c^+i^-	c^+H
				c^-c^-	c^-B	c^-E	c^-C^+	c^-C^-	c^-e	c^-h	c^-d^+	c^-d^-	c^-B'	c^-g	c^-i^+	c^-i^-	c^-H
					BB	BE	BC^+	BC^-	Be	Bh	Bd^+	Bd^-	BB'	Bg	Bi^+	Bi^-	BH
						EE	EC^+	EC^-	Ee	EH	Ed^+	Ed^-	EB'	Eg	Ei^+	Ei^-	EH
							C^+C^+	C^+C^-	C^+e	C^+h	C^+d^+	C^+d^-	C^+B'	C^+g	C^+i^+	C^+i^-	C^+H
								C^-C^-	C^-e	C^-h	C^-d^+	C^-d^-	C^-B'	C^-g	C^-i^+	C^-i^-	C^-H
									ee	eh	ed^+	ed^-	eB'	eg	ei^+	ei^-	eH
										hh	hd^+	hd^-	hB'	hg	hi^+	hi^-	hH
											d^+d^+	d^+d^-	d^+B'	d^+g	d^+i^+	d^+i^-	d^+H
												d^-d^-	d^-B'	d^-g	d^-i^+	d^-i^-	d^-H
													$B'B'$	$B'g$	$B'i^+$	$B'i^-$	$B'H$
														gg	gi^+	gi^-	gH
															i^+i^+	i^+i^-	i^+H
																i^-i^-	i^-H
																	HH

Figura 5.2: Esquema matricial relativo ao acoplamento de *singletos + tripletos*.

simetria	configuração	energia vertical (u.a.)
$B^1\Sigma_u^+$	$(\sigma_g 1s)(\sigma_u^* 1s)$	0.467843
$E^1\Sigma_g^+$	$(\sigma_g 1s)(\sigma_g 2s)$	0.477701
$C^1\Pi_u$	$(\sigma_g 1s)(\pi_u 2p)$	0.481189
$B'^1\Sigma_u^+$	$(\sigma_g 1s)(\sigma_u^* 2s)$	0.537825
$H^1\Sigma_g^+$	$(\sigma_g 1s)(\sigma_g 2p)$	0.538552

Tabela 5.1: Estados singletos com suas respectivas configurações eletrônicas e energias de excitação vertical.

simetria	configuração	energia vertical (u.a.)
$b^3\Sigma_u^+$	$(\sigma_g 1s)(\sigma_u^* 1s)$	0.366462
$a^3\Sigma_g^+$	$(\sigma_g 1s)(\sigma_g 2s)$	0.442000
$c^3\Pi_u$	$(\sigma_g 1s)(\pi_u 2p)$	0.452309
$e^3\Sigma_u^+$	$(\sigma_g 1s)(\sigma_u^* 2s)$	0.520106
$h^3\Sigma_g^+$	$(\sigma_g 1s)(\sigma_g 2p)$	0.532853
$d^3\Pi_u$	$(\sigma_g 1s)(\pi_u 3p)$	0.534629
$g^3\Sigma_g^+$	$(\sigma_g 1s)(\sigma_g 3s)$	0.538092
$i^3\Pi_g$	$(\sigma_g 1s)(\pi_g^* 2p)$	0.538401

Tabela 5.2: Estados tripletos com suas respectivas configurações eletrônicas e energias de excitação vertical.

$$\left(\begin{array}{cccccccccccc} XX & Xb & Xa & Xc^+ & Xc^- & Xe & Xh & Xd^+ & Xd^- & Xg & Xi^+ & Xi^- \\ & bb & ba & bc^+ & bc^- & be & bh & bd^+ & bd^- & bg & bi^+ & bi^- \\ & & aa & ac^+ & ac^- & ae & ah & ad^+ & ad^- & ag & ai^+ & ai^- \\ & & & c^+c^+ & c^+c^- & c^+e & c^+h & c^+d^+ & c^+d^- & c^+g & c^+i^+ & c^+i^- \\ & & & & c^-c^- & c^-e & c^-h & c^-d^+ & c^-d^- & c^-g & c^-i^+ & c^-i^- \\ & & & & & ee & eh & ed^+ & ed^- & eg & ei^+ & ei^- \\ & & & & & & hh & hd^+ & hd^- & hg & hi^+ & hi^- \\ & & & & & & & d^+d^+ & d^+d^- & d^+g & d^+i^+ & d^+i^- \\ & & & & & & & & d^-d^- & d^-g & d^-i^+ & d^-i^- \\ & & & & & & & & & gg & gi^+ & gi^- \\ & & & & & & & & & & i^+i^+ & i^+i^- \\ & & & & & & & & & & & i^-i^- \end{array} \right)$$

Figura 5.3: Esquema matricial relativo ao acoplamento dos *tripletos*.

$$\left(\begin{array}{ccccccc} XX & XB & XE & XC^+ & XC^- & XB' & XH \\ & BB & BE & BC^+ & BC^- & BB' & BH \\ & & EE & EC^+ & EC^- & EB' & EH \\ & & & C^+C^+ & C^+C^- & C^+B' & C^+H \\ & & & & C^-C^- & C^-B' & C^-H \\ & & & & & B'B' & BH \\ & & & & & & EH \end{array} \right)$$

Figura 5.4: Esquema matricial relativo ao acoplamento dos *singletos*.

5.2 Excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$

O estado $B^1\Sigma_u^+$ tem sido extensivamente estudado tanto teórica quanto experimentalmente. A maioria dos estados singletos decai igualmente para o estado fundamental $X^1\Sigma_g^+$ ou para o primeiro estado excitado $B^1\Sigma_u^+$. Para distâncias intermediárias (3-7 u.a.) ele é predominantemente um estado iônico ($H^+ + H^-$), mas se dissocia em $H(1s) + H(2p)$ [39].

Para o estudo desta excitação, realizamos cálculos de seções de choque levando em conta dois tipos de acoplamento: o primeiro considerando apenas estados singletos, incluindo até sete canais; o segundo, incluindo também os estados tripletos com número máximo de 18 canais *singletos + tripletos*.

Nas figuras (5.5) a (5.7) apresentamos o estudo da convergência das seções de choque com a inclusão de vários canais de acoplamento para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$, correspondente às energias do elétron incidente de 15, 20 e 30 eV.

Para as excitações a estados singletos estudadas neste trabalho, a parte (a) das figuras refere-se apenas à inclusão de singletos (2, 3, 5, 6 e 7 canais) no cálculo da supermatriz $\mathbf{S}$ e na parte (b) estão incluídos também os tripletos. A inclusão de canais sucessivos (2, 14, 17 e 18 canais) segue a ordem apresentada nos esquemas matriciais das figuras (5.4) e (5.2).

Nota-se que para esta transição, a inclusão de apenas 7 canais singletos é insuficiente para assegurar a convergência das SCD's a 15 eV. Entretanto, com a inclusão de canais tripletos (totalizando 18) já se nota uma boa convergência.

Focalizando os resultados a 15 eV observamos que a inclusão dos estados $E(F)^1\Sigma_g$ (cálculo a 3 canais) e $C^1\Pi_u$ (cálculo a 5 canais) modificam significativamente a forma da SCD, evidenciando sua importância no acoplamento. O acoplamento entre singletos e tripletos atua de modo a inverter as regiões de máximos e mínimos obtidas com o acoplamento dos singletos.

Para energias mais altas (20 e 30 eV) já se observa uma convergência bastante razoável, mesmo incluindo somente os 7 canais singletos.

Na figura (5.8) apresentamos a comparação das seções de choque calculadas a nível de 7 canais *singletos* com as calculadas a nível de 18 canais *singletos + tripletos* nas energias de 15, 18, 20 e 30 eV.

A 15 eV as SCD's calculadas nos dois níveis diferem qualitativamente, indicando que existe um forte acoplamento entre canais singletos e tripletos para esta energia.

A 18 eV, embora as SCD's difiram quantitativamente, já se nota uma boa concordância

qualitativa entre as calculadas a 7 e a 18 canais. Esta concordância melhora muito à medida em que a energia do elétron incidente cresce, mostrando obviamente que o acoplamento entre canais singletos e tripletos torna-se menos importante. Isto quer dizer que para o cálculo de SCD's a estas energias bastaria a inclusão de apenas sete canais singletos.

Na figura (5.9) apresentamos a comparação entre nossos resultados a 2 canais e os resultados convergidos a 18 canais. Outros dados teóricos e experimentais disponíveis na literatura, correspondentes às energias do elétron incidente de 15, 20, 30 e 40 eV, estão também mostrados.

A 15 eV observamos boa concordância entre os dados experimentais de Srivastava *et al* [40] e os nossos a 2 canais. Para 20 eV observamos boa concordância entre nossos resultados a 18 canais e os dados teóricos de Machado *et al* [24] para ângulos menores que 100 graus. Nossos resultados a 18 canais revelam uma elevação da SCD entre 120 e 150 graus, concordando qualitativamente com a tendência mostrada no dado experimental de Srivastava *et al* [40]. Com o aumento da energia incidente, a 30 e 40 eV, observamos melhor concordância entre todos os resultados, de modo geral.

A figura (5.10) apresenta a SCI para a transição $X^1\Sigma_u^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$. De modo geral, observamos comportamento qualitativo semelhante entre nossas SCI's a 2 e a 18 canais. No entanto, as SCI's calculadas a 2 canais são, em geral, significativamente maiores que as a 18 canais, mesmo para energias maiores. Isto evidencia que o acoplamento multicanal leva a uma diminuição nas SCI's para esta transição. Para baixas energias, nossas SCI's tanto a 2 quanto a 18 canais concordam razoavelmente bem com os resultados de Machado *et al* [24]. Para energias acima de 20 eV, nossas seções de choque a 18 canais são sistematicamente menores que os resultados experimentais e também menores que as de Machado *et al* [24].

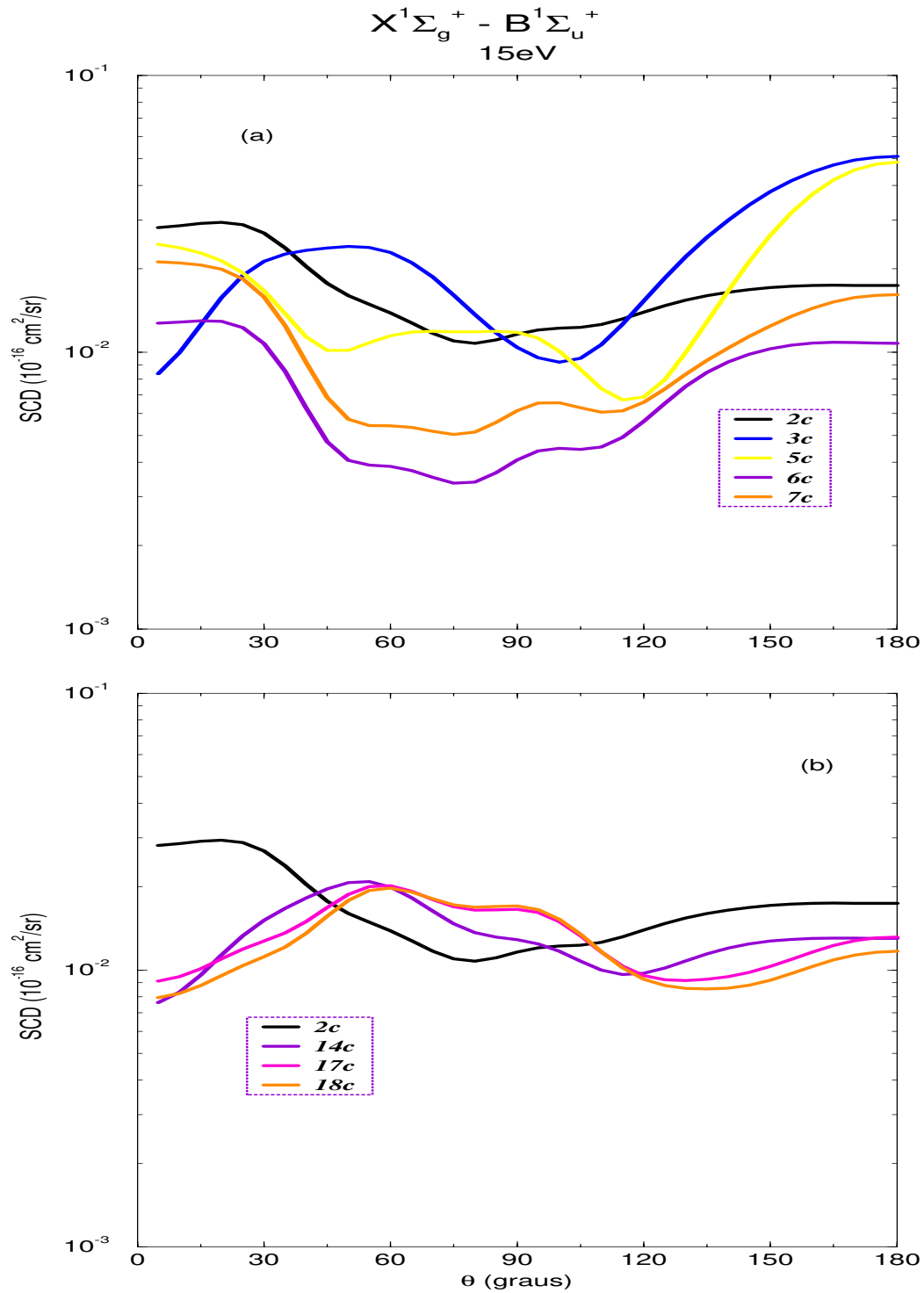


Figura 5.5: SCD inelástica calculada através do UDWM, para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$ de H_2 por impacto de elétrons a 15 eV; (a) acoplamento de 2 a 7 canais *singletos*, (b) acoplamento de 2 a 18 canais *singletos + tripletos*.

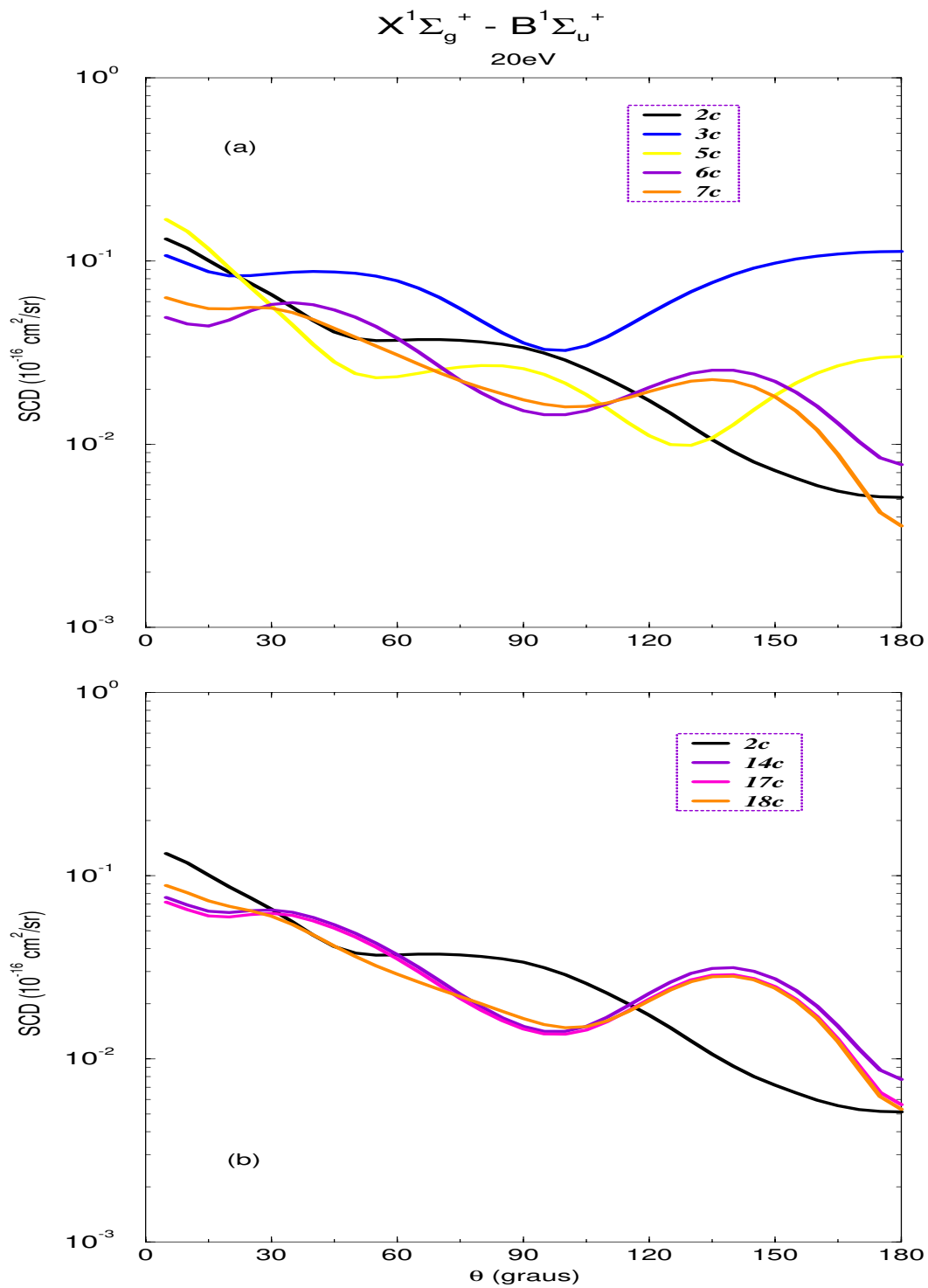


Figura 5.6: SCD inelástica calculada através do UDWM, para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$ de H_2 por impacto de elétrons a 20 eV; (a) acoplamento de 2 a 7 canais *singletos*, (b) acoplamento de 2 a 18 canais *singletos + tripletos*.

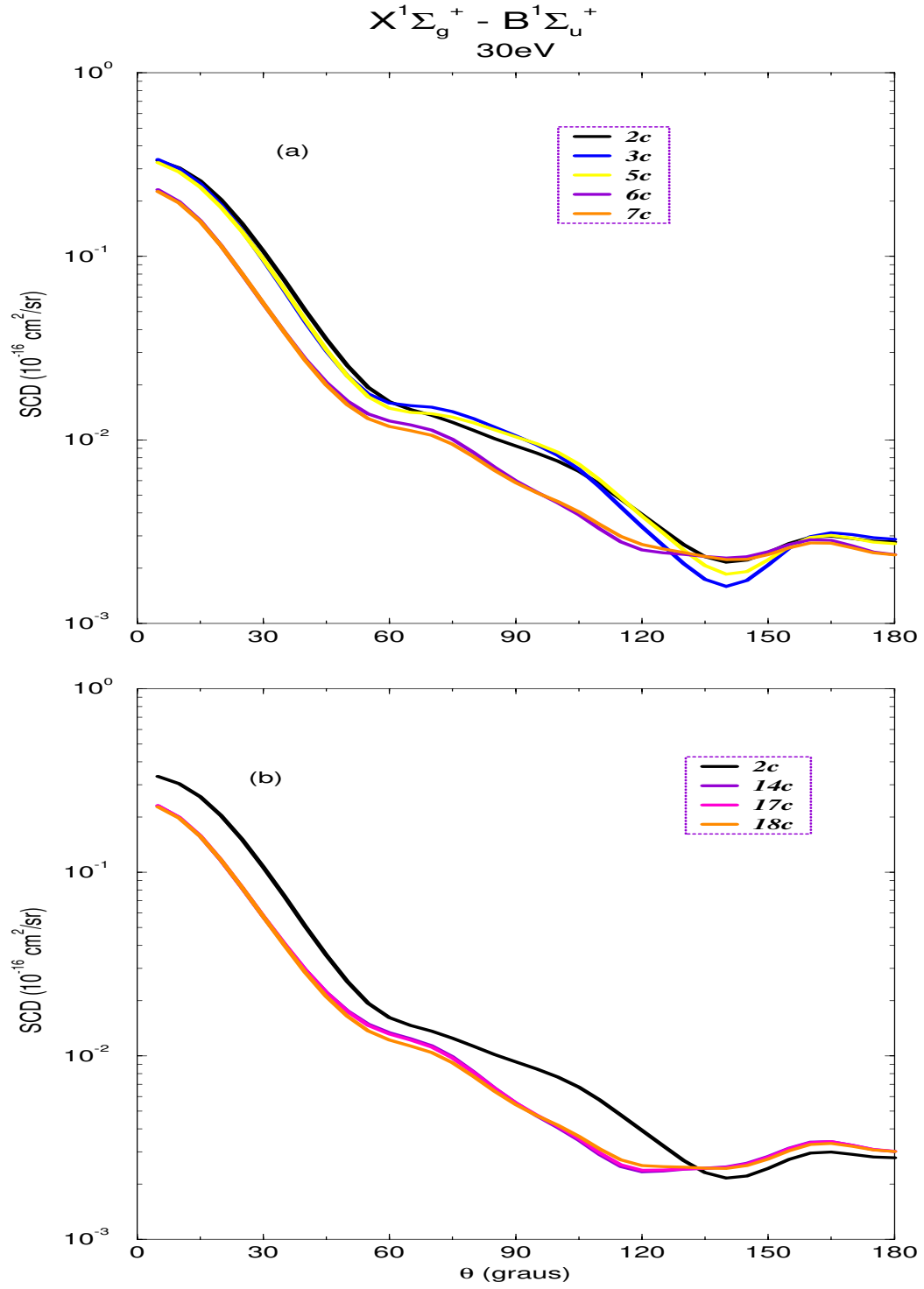


Figura 5.7: SCD inelástica calculada através do UDWM, para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$ de H_2 por impacto de elétrons a 30 eV; (a) acoplamento de 2 a 7 canais *singletos*, (b) acoplamento de 2 a 18 canais *singletos + tripletos*.

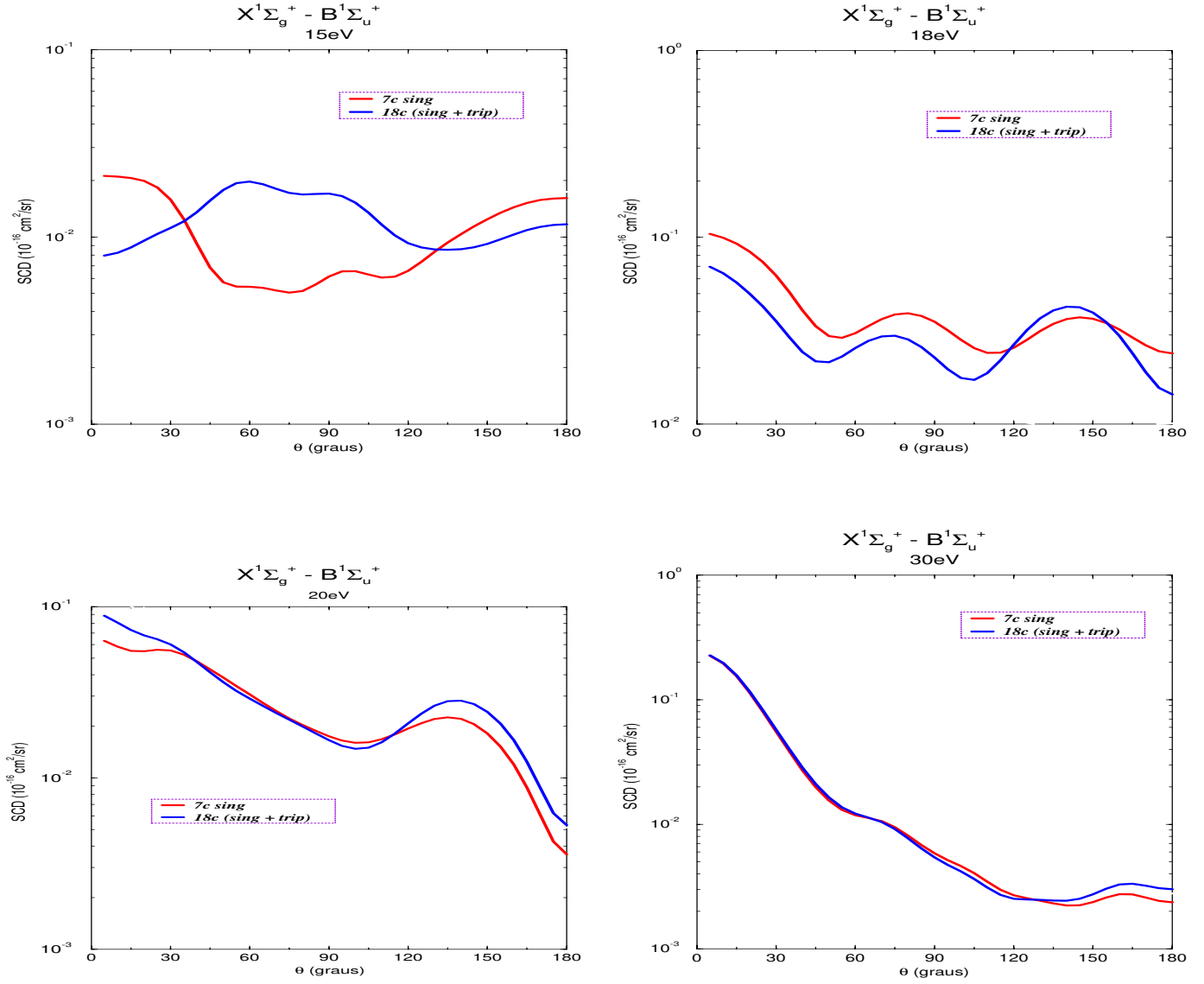


Figura 5.8: SCD inelástica calculada através do UDWM, para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$ de H_2 por impacto de elétrons a 15, 18, 20 e 30 eV.

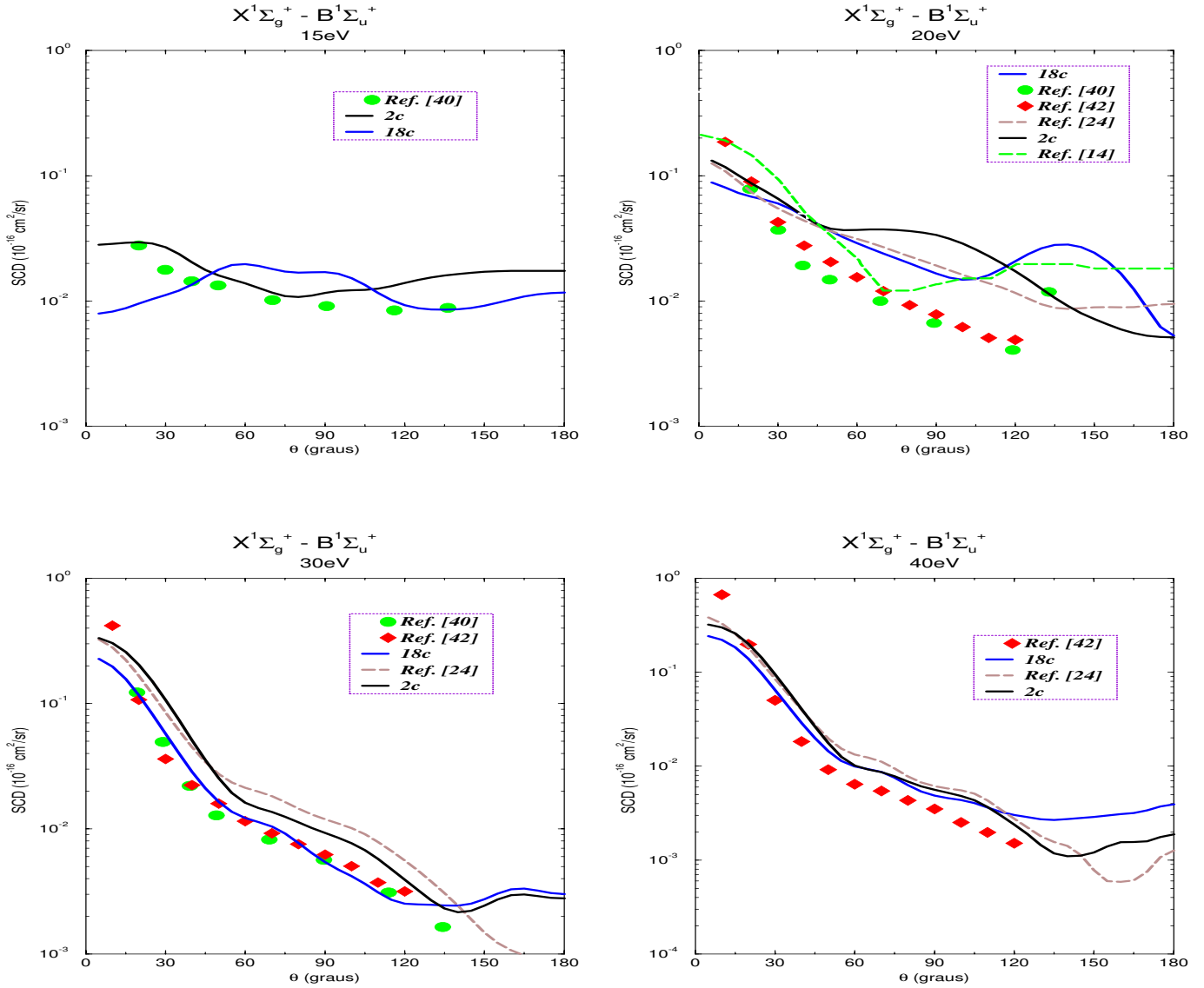


Figura 5.9: SCD inelástica calculada através do UDWM para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$ de H_2 por impacto de elétrons a 15, 20, 30 e 40 eV.

-
- [40] Srivastava K and S. Jensen, (1977) *J. Phys. B* **10** 3341.
 - ◆ [42] Khakoo M and Trajmar S (1986) *Phys. Rev. A* **34** 146.
 - [24] Machado A M, Taveira A M A, Brescansin L M and Lee M-T (2001) *J. Mol. Struc (THEO-CHEM)* **574** 133.
 - [14] Branchett S E, Tennyson J and Morgan L A (1991) *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **24** 3479.

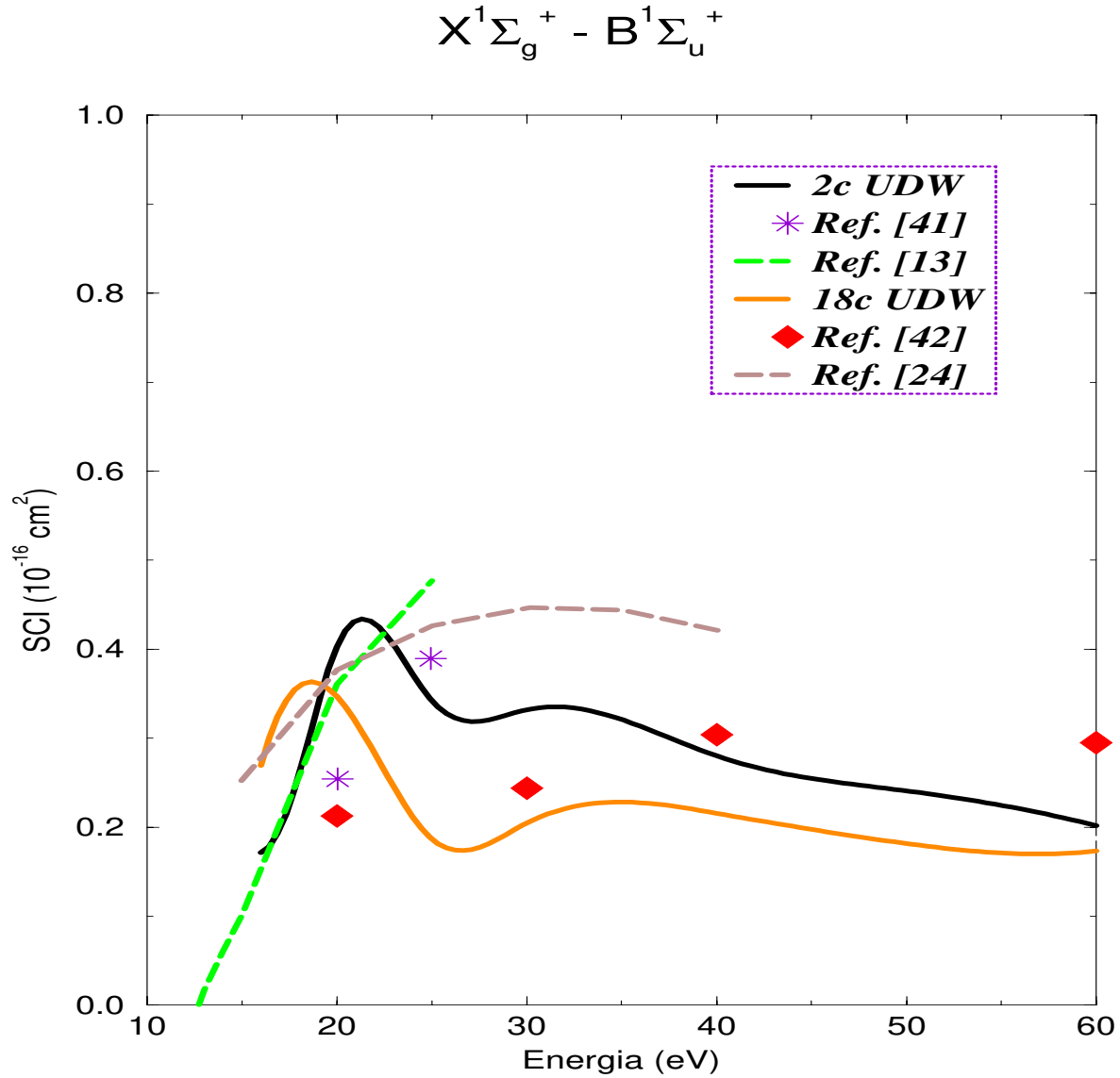


Figura 5.10: SCI para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$ de H_2 por impacto de elétrons.

-
- ★ [41] Shemansky D E, Ajello J M and Hall D T (1985) *Astrophys. J.* **296** 765.
 - - [13] Branchett S E, Tennyson J and Morgan L A (1990) *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **23** 4625.
 ◆ [42] Khakoo M and Trajmar S (1986) *Phys. Rev. A* **34** 146.
 - - [24] Machado A M, Taveira A M A, Brescansin L M and Lee M-T (2001) *J. Mol. Struc (THEO-CHEM)* **574** 133.

5.3 Excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow E(F)^1\Sigma_g^+$

O estado excitado $E(F)^1\Sigma_g^+$ é um estado que apresenta duplo mínimo na sua curva de potencial [39]. Para o estudo desta excitação realizamos cálculos de seções de choque considerando os mesmos tipos de acoplamento do caso da excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$.

Na figuras (5.11) a (5.13) apresentamos o estudo da convergência das seções de choque com a inclusão dos vários canais de acoplamento para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow E(F)^1\Sigma_g^+$ para energias do elétron incidente de 15 a 30 eV, considerando os mesmos tipos de acoplamento do caso da excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$.

Nota-se que para esta transição, a inclusão de apenas 7 canais singletos garante uma convergência bastante razoável das SCD's a 15 eV, com exceção da região angular em torno de 120 graus. Entretanto, com a inclusão de mais canais tripletos (totalizando 18) nota-se uma mudança considerável no formato das SCD's, evidenciando novamente um forte acoplamento entre canais singletos e tripletos. Embora esta mudança não se mantenha para energias mais altas (20 e 30 eV), observa-se uma convergência apenas razoável nas SCD's, quando se incluem até 7 canais singletos ou mesmo com a inclusão de até 18 canais *singletos + tripletos*.

Na figura (5.14) mostramos os resultados de SCD's calculadas a 7 e a 18 canais, para as energias de 15, 18, 20 e 30 eV. A 15 eV as SCD's com diferentes acoplamentos apresentam resultados qualitativamente diferentes. Para energias mais altas, a concordância entre as SCD's melhora, tanto qualitativa quanto quantitativamente, indicando que o acoplamento entre estados singletos e tripletos diminui com o aumento da energia incidente.

Na figura (5.15) apresentamos a comparação entre nossos resultados de SCD's a 2 canais e a 18 canais e os dados teóricos de Machado *et al* [24] para energias do elétron incidente de 15, 20, 30 e 40 eV. Podemos observar que há concordância qualitativa entre os resultados a 2 e a 18 canais para todas as energias; nossos resultados a 2 canais concordam com os de Machado *et al* [24] para ângulos maiores que 90 graus a 15 eV; para as demais energias, no entanto, esta concordância é apenas razoável, embora se observe que ela melhora com o aumento da energia incidente.

As SCI's para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow E(F)^1\Sigma_g^+$, a nível de 2 e de 18 canais mais os resultados teóricos de Machado *et al* [24] estão na figura (5.16). Os resultados a 2 e a 18 canais em geral diferem entre si, exceto na faixa de 50 a 60 eV, evidenciando mais uma vez a importância dos efeitos multicanais. Os resultados de Machado *et al* [24] concordam com os nossos a 2 canais.

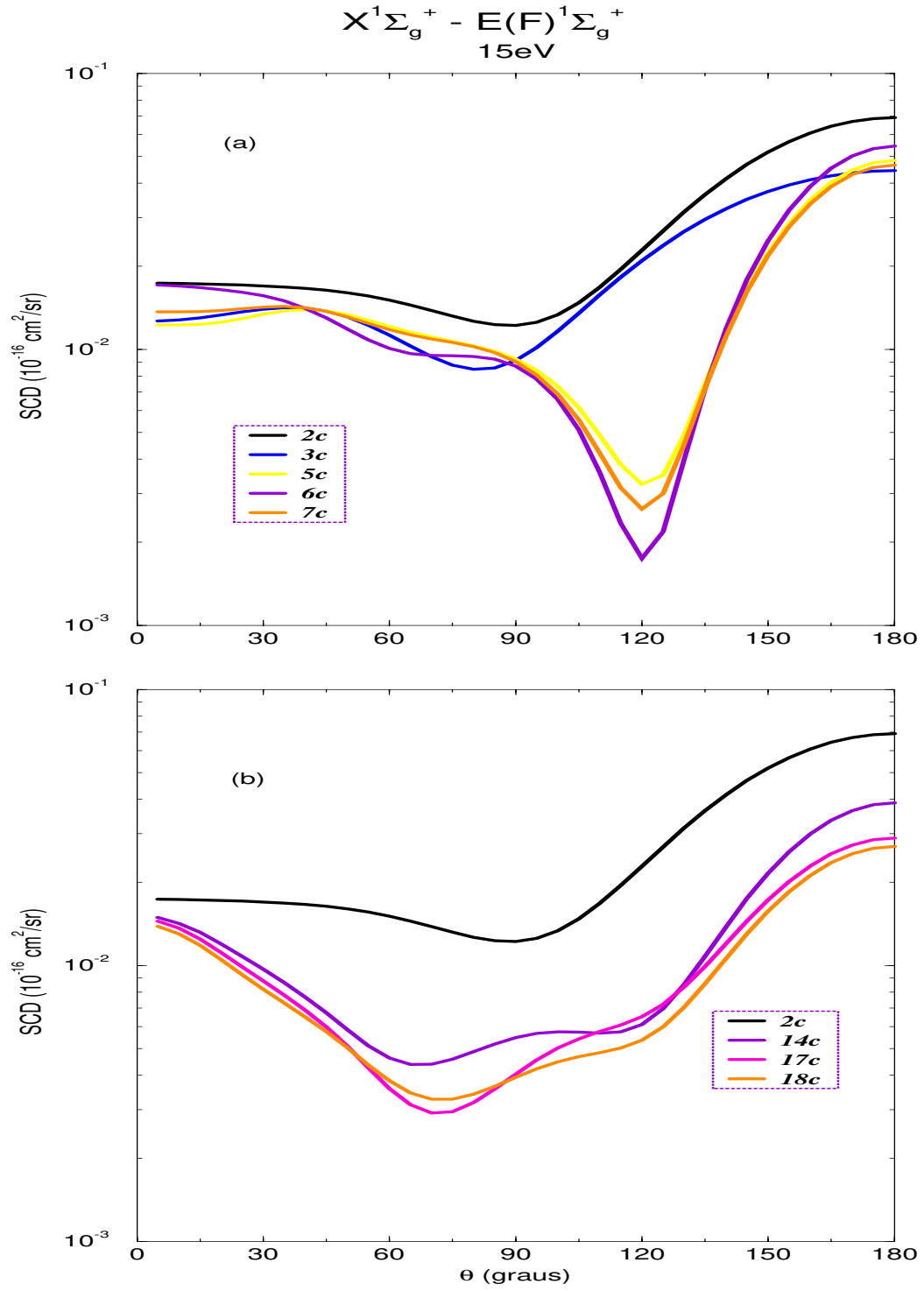


Figura 5.11: SCD inelástica calculada através do UDWM, para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow E(F)^1\Sigma_g^+$ de H_2 por impacto de elétrons a 15 eV; (a) acoplamento de 2 a 7 canais *singletos*, (b) acoplamento de 2 a 18 canais *singletos + tripletos*.

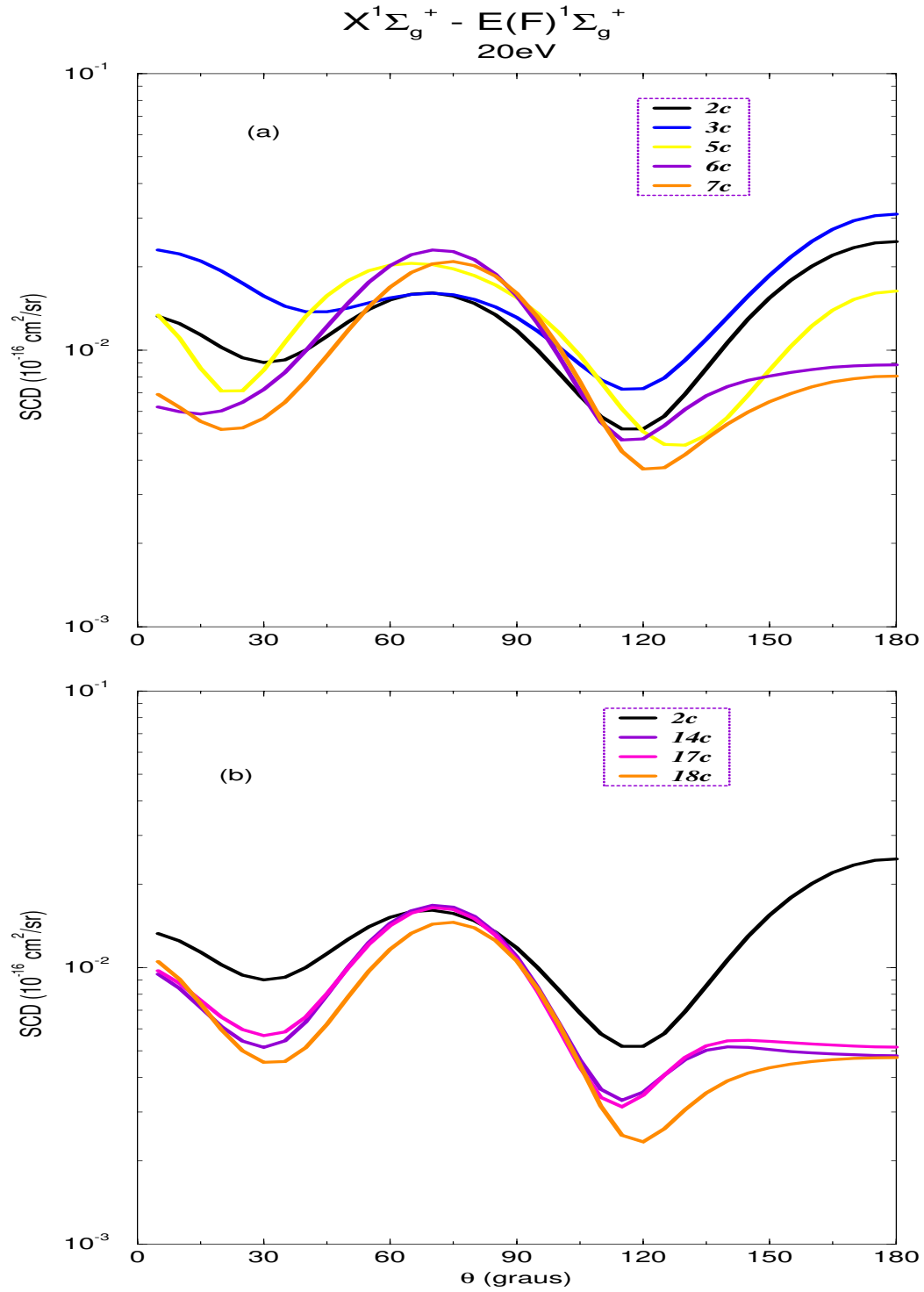


Figura 5.12: SCD inelástica calculada através do UDWM, para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow E(F)^1\Sigma_g^+$ de H_2 por impacto de elétrons a 20 eV; (a) acoplamento de 2 a 7 canais *singletos*, (b) acoplamento de 2 a 18 canais *singletos + tripletos*.

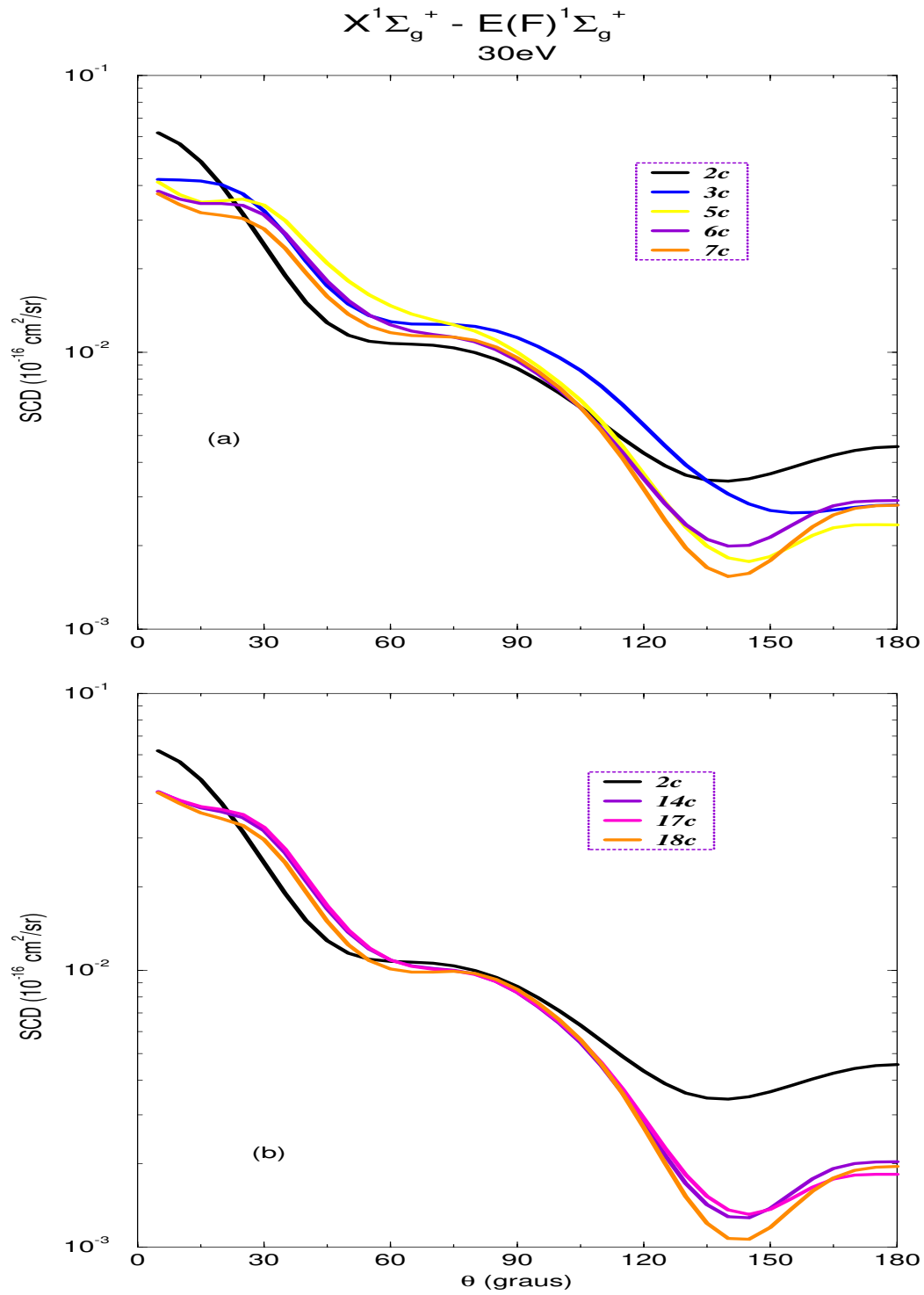


Figura 5.13: SCD inelástica calculada através do UDWM, para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow E(F)^1\Sigma_g^+$ de H_2 por impacto de elétrons a 30 eV; (a) acoplamento de 2 a 7 canais *singletos*, (b) acoplamento de 2 a 18 canais *singletos + tripletos*.

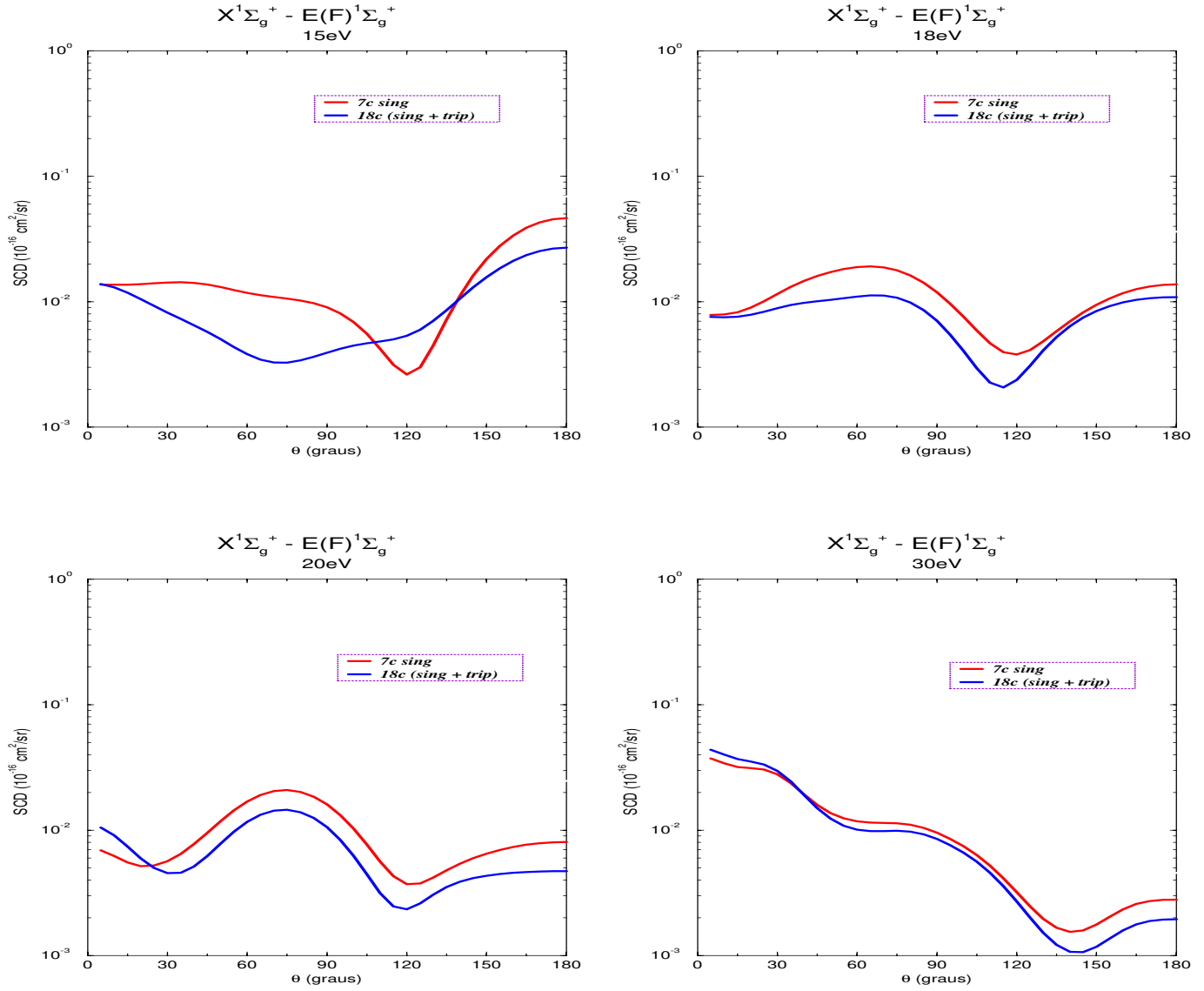


Figura 5.14: SCD inelástica calculada através do UDWM, para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow E(F)^1\Sigma_g^+$ de H_2 por impacto de elétrons a 15, 18, 20 e 30 eV.

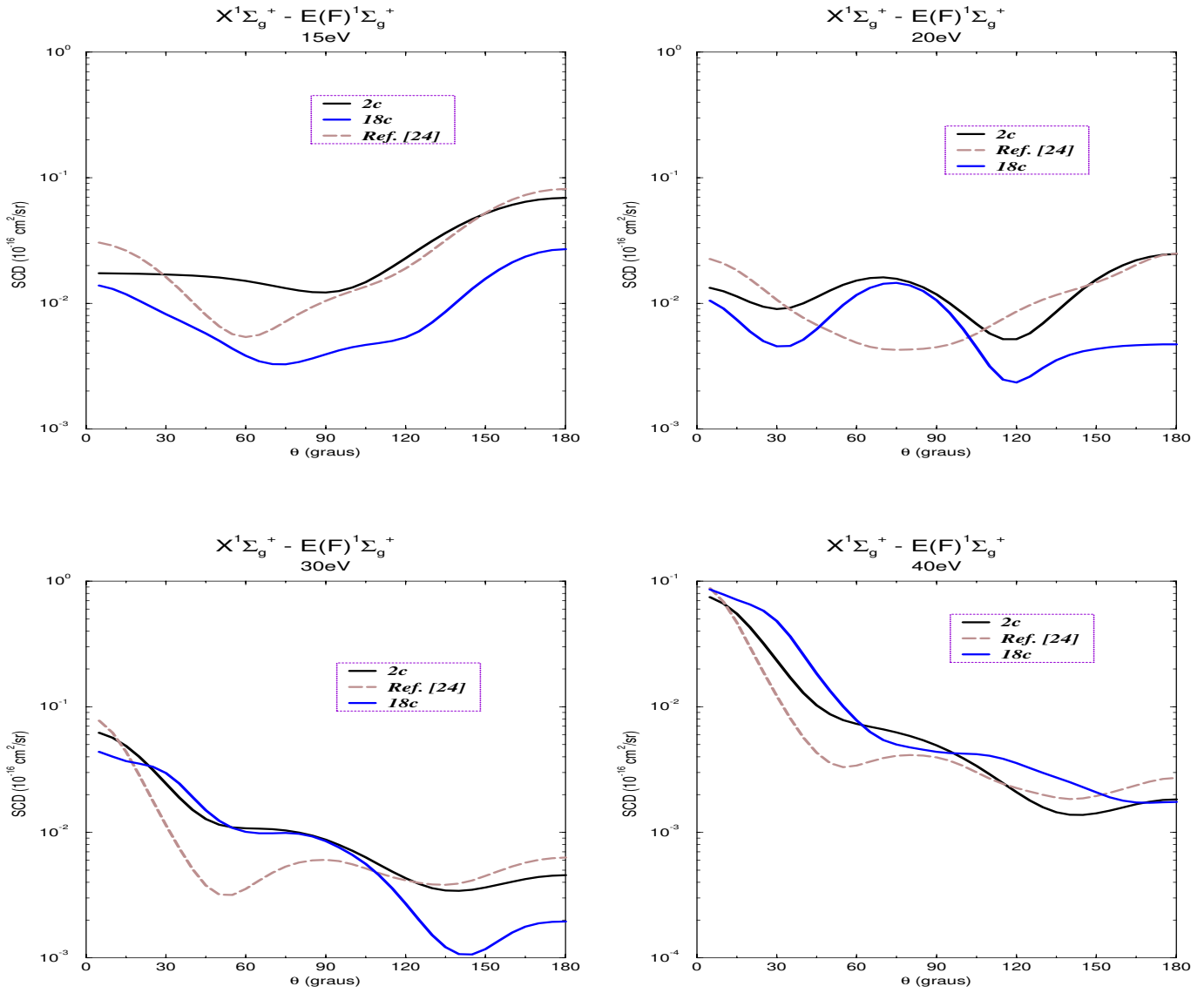


Figura 5.15: SCD inelástica calculada através do UDWM para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow E(F)^1\Pi_u$ de H_2 por impacto de elétrons a 15, 20, 30 e 40 eV.

— [24] Machado A M, Taveira A M A, Brescansin L M and Lee M-T (2001) *J. Mol. Struc (THEOCHEM)* **574** 133.

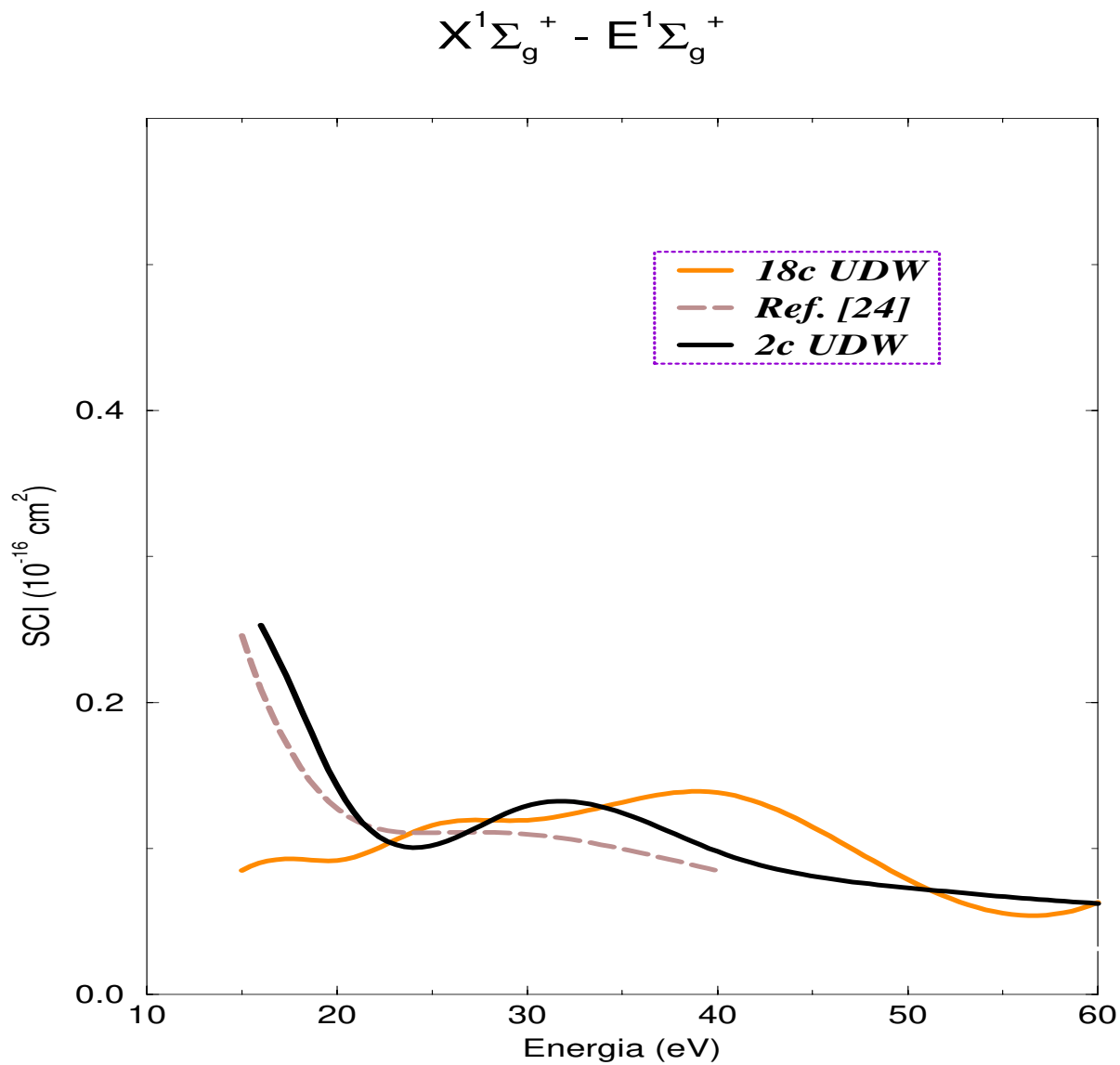


Figura 5.16: SCI para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow E(F)^1\Sigma_g^+$ de H_2 por impacto de elétrons.

— [24] Machado A M, Taveira A M A, Brescansin L M and Lee M-T (2001) *J. Mol. Struc (THEO-CHEM)* **574** 133.

5.4 Excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow C^1\Pi_u$

No estudo da excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow C^1\Pi_u$, mostramos resultados incluindo acoplamentos de 2, 5, 6 e 7 canais *singletos* e 2, 14, 17 e 18 canais *singletos + tripletos*.

Nas figuras (5.17) a (5.19) apresentamos o estudo da convergência das seções de choque com a inclusão de vários canais de acoplamento para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow C^1\Pi_u$ correspondente às energias do elétron incidente de 15, 20 e 30 eV.

Nota-se que para esta transição, a inclusão de apenas 7 canais singletos já apresenta uma boa convergência das SCD's a 15 eV. Para esta energia, a inclusão de canais tripletos (totalizando 18) introduz alterações na forma das curvas de SCD's, caracterizando uma diminuição da profundidade do mínimo e do valor das SCD's a altos ângulos. Entretanto a qualidade da convergência se mantém nos mesmos níveis do caso da inclusão de apenas *singletos*.

Para energias mais altas (20 e 30 eV) já se observa uma convergência muito boa no valor da SCD's, mesmo incluindo somente os 7 canais singletos.

Nota-se, mais uma vez na figura (5.20) que a importância do acoplamento entre canais singletos e tripletos diminui com o aumento da energia. De fato, a 15 eV, as SCD's convergidas, calculadas ao nível de 7 e de 18 canais exibem comportamento qualitativo diferente, mostrando forte acoplamento entre canais singletos e tripletos; no entanto a 30 eV as SCD's, calculadas a diferentes graus de acoplamento, são praticamente idênticas.

Na figura (5.21) comparamos nossos resultados a 2 e 18 canais com outros dados existentes na literatura para energias de 20 a 60 eV. Podemos observar que nossos resultados a 2 canais estão em boa concordância com os dados experimentais de Khakoo *et al* [42], para todas as energias incidentes. A 20 eV podemos notar que a inclusão de mais 16 canais de acoplamento provoca alterações substanciais de SCD's, todavia, para 30 e 40 eV há uma aproximação entre as SCD, tanto qualitativa quanto quantitativamente. A 20 eV os resultados de Branchett *et al* [14] discordam dos nossos calculados a 18 canais; os resultados de Machado *et al* concordam razoavelmente com eles na faixa angular até 60 graus. A 30 e 40 eV a concordância entre nossos resultados a 18 canais e os de Machado *et al* é bastante razoável.

Ainda apresentamos na figura (5.22) as SCI's para a transição $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow C^1\Pi_u$ na molécula de H_2 por impacto de elétrons com energias de 15 a 60 eV. Para a energia de 30 eV e acima, notamos uma boa concordância entre nossos resultados a 2 e a 18 canais.

Os resultados obtidos com acoplamento de 18 canais apresentam, para energias próximas

do limiar de excitação da molécula, boa concordância com os dados teóricos de Branchett *et al* [13] e Machado *et al* [24] bem como com os dados experimentais de Shemansky *et al* [41].

Os dados experimentais de Khakoo diferem dos demais tanto qualitativa como quantitativamente. Nossos resultados unitarizados são subestimados em relação aos dados de Khakoo *et al* [42], exceto a 20 eV.

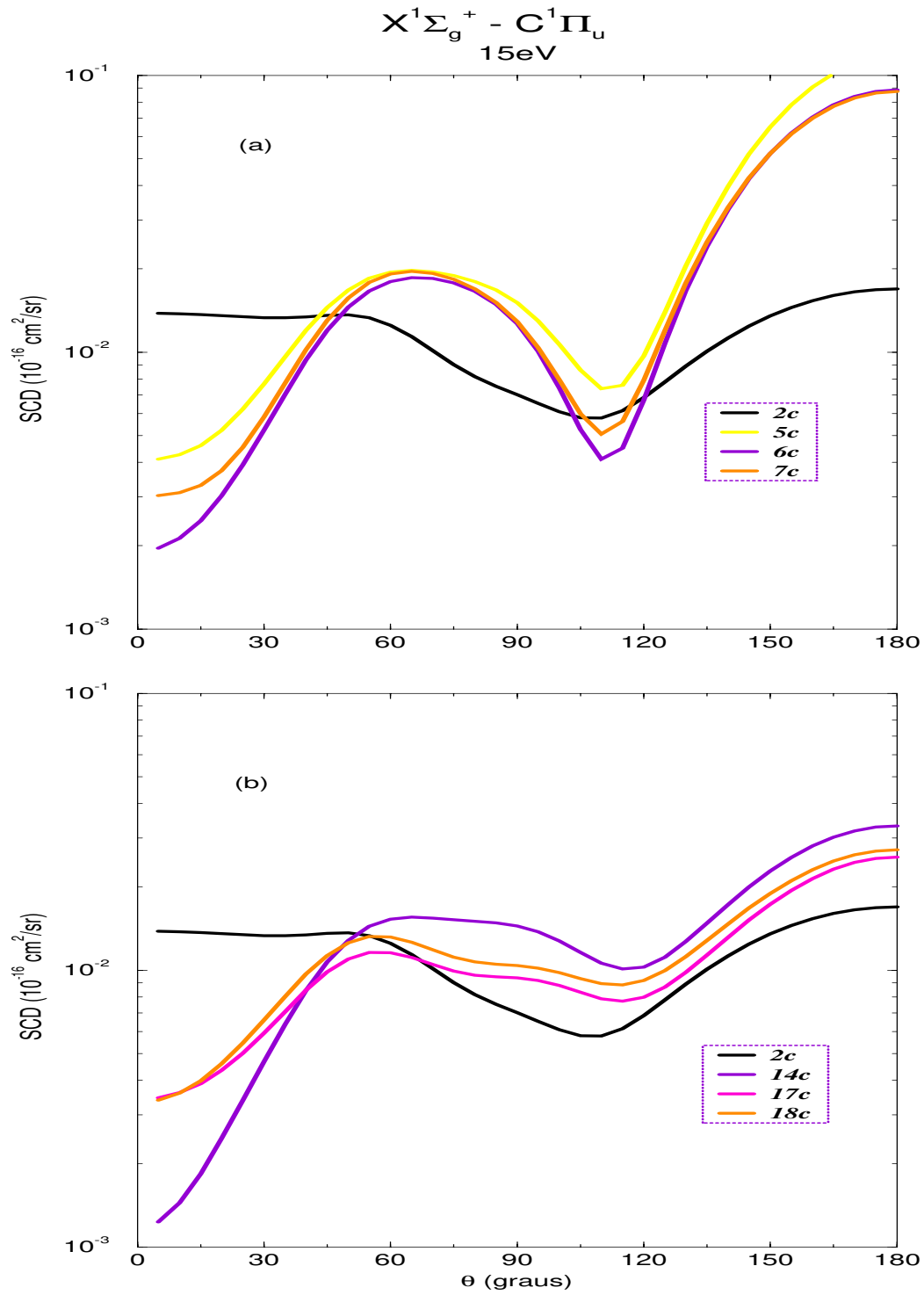


Figura 5.17: SCD inelástica calculada através do UDWM, para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow C^1\Pi_u$ de H_2 por impacto de elétrons a 15 eV; (a) acoplamento de 2 a 7 canais *singletos*, (b) acoplamento de 2 a 18 canais *singletos + tripletos*.

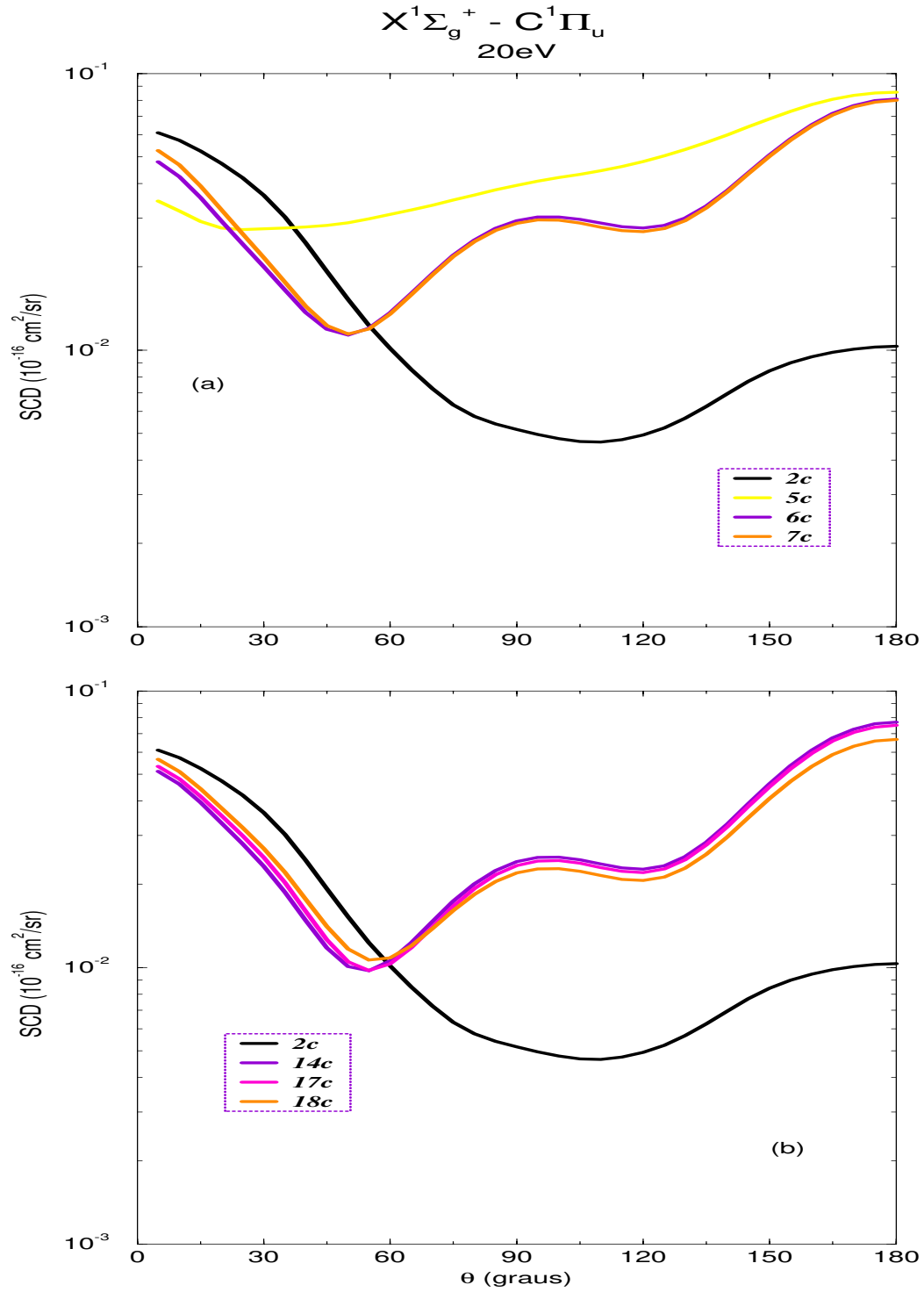


Figura 5.18: SCD inelástica calculada através do UDWM, para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow C^1\Pi_u$ de H_2 por impacto de elétrons a 20 eV; (a) acoplamento de 2 a 7 canais *singletos*, (b) acoplamento de 2 a 18 canais *singletos + tripletos*.

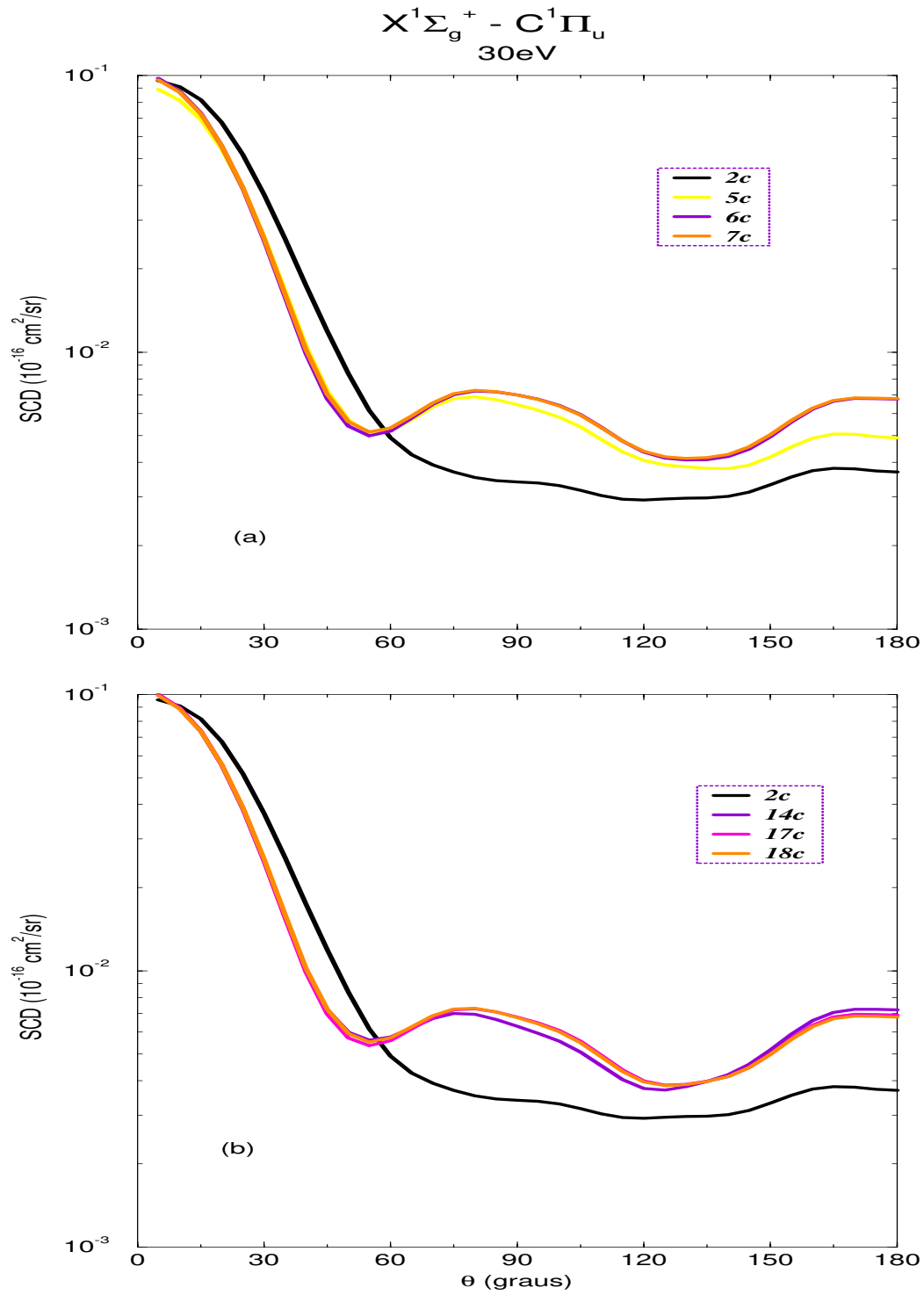


Figura 5.19: SCD inelástica calculada através do UDWM, para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow C^1\Pi_u$ de H_2 por impacto de elétrons a 30 eV; (a) acoplamento de 2 a 7 canais *singletos*, (b) acoplamento de 2 a 18 canais *singletos + tripletos*.

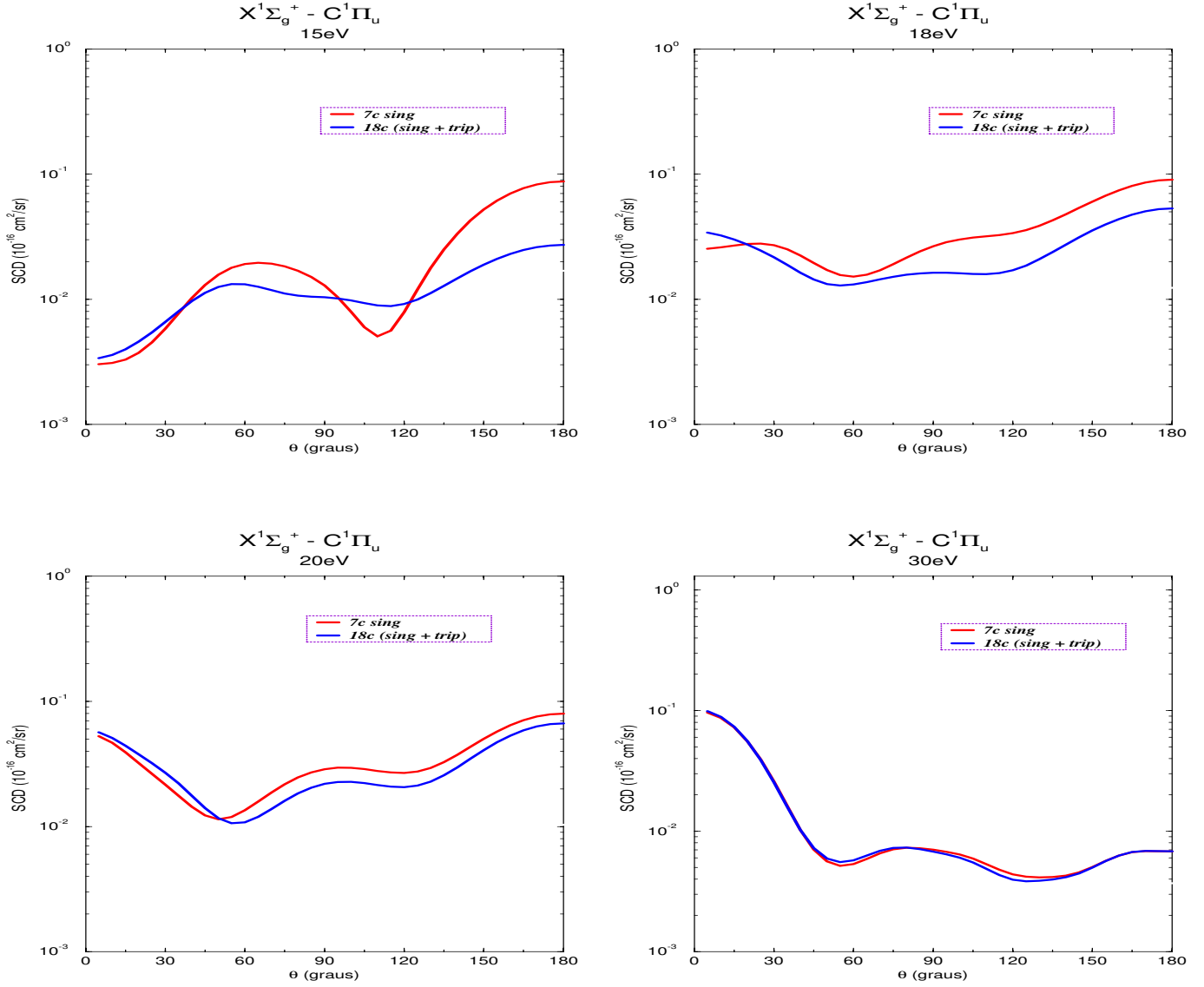


Figura 5.20: SCD inelástica calculada através do UDWM, para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow C^1\Pi_u$ de H_2 por impacto de elétrons a 15, 18, 20 e 30 eV.

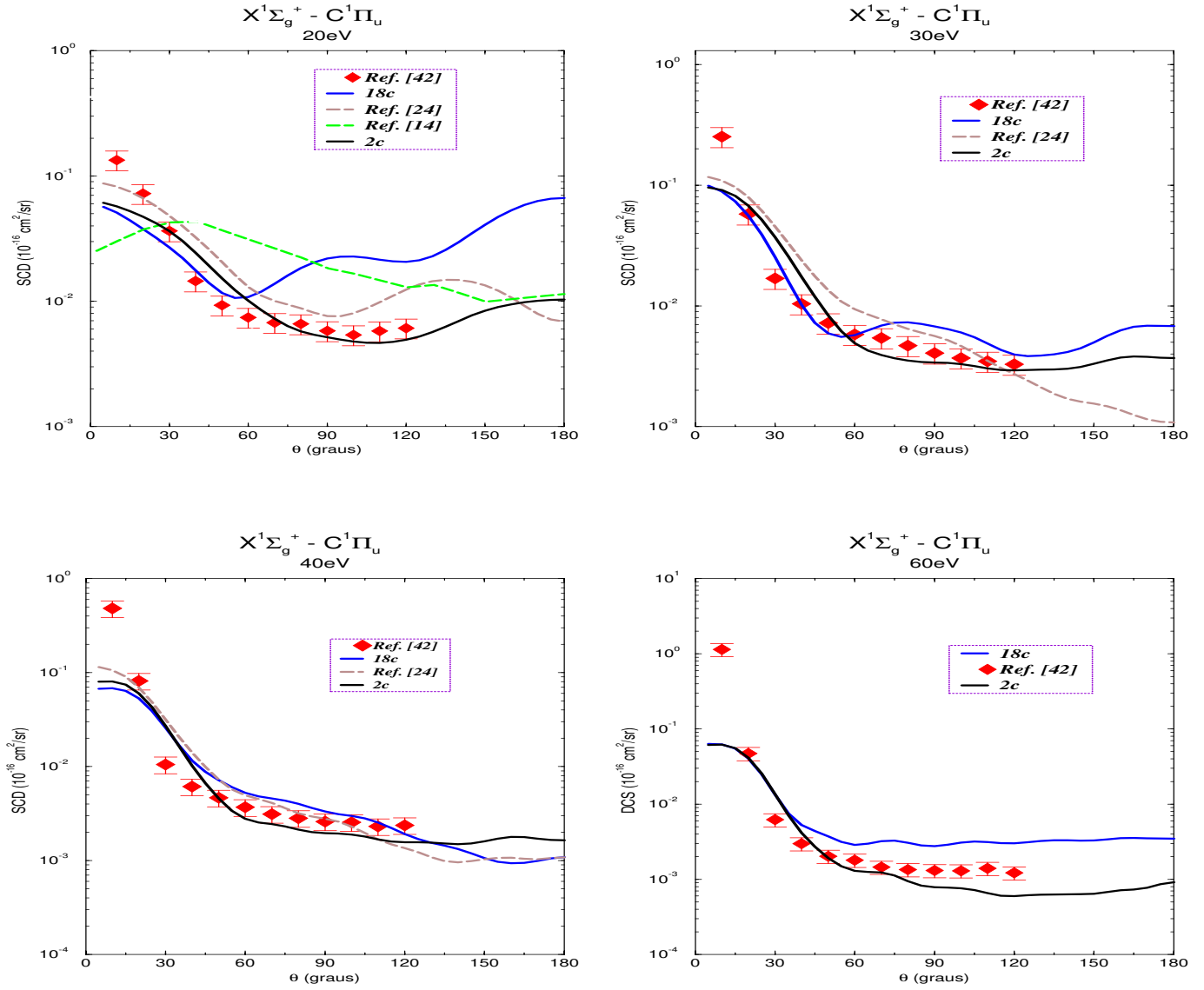


Figura 5.21: SCD inelástica calculada através do UDWM para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow C^1\Pi_u$ de H_2 por impacto de elétrons a 20, 30, 40 e 60 eV.

-
- ◆ [42] Khakoo M and Trajmar S (1986) *Phys. Rev. A* **34** 146.
 - [24] Machado A M, Taveira A M A, Brescansin L M and Lee M-T (2001) *J. Mol. Struct (THEOCHEM)* **574** 133.
 - [14] Branchett S E, Tennyson J and Morgan L A (1991) *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **24** 3479.

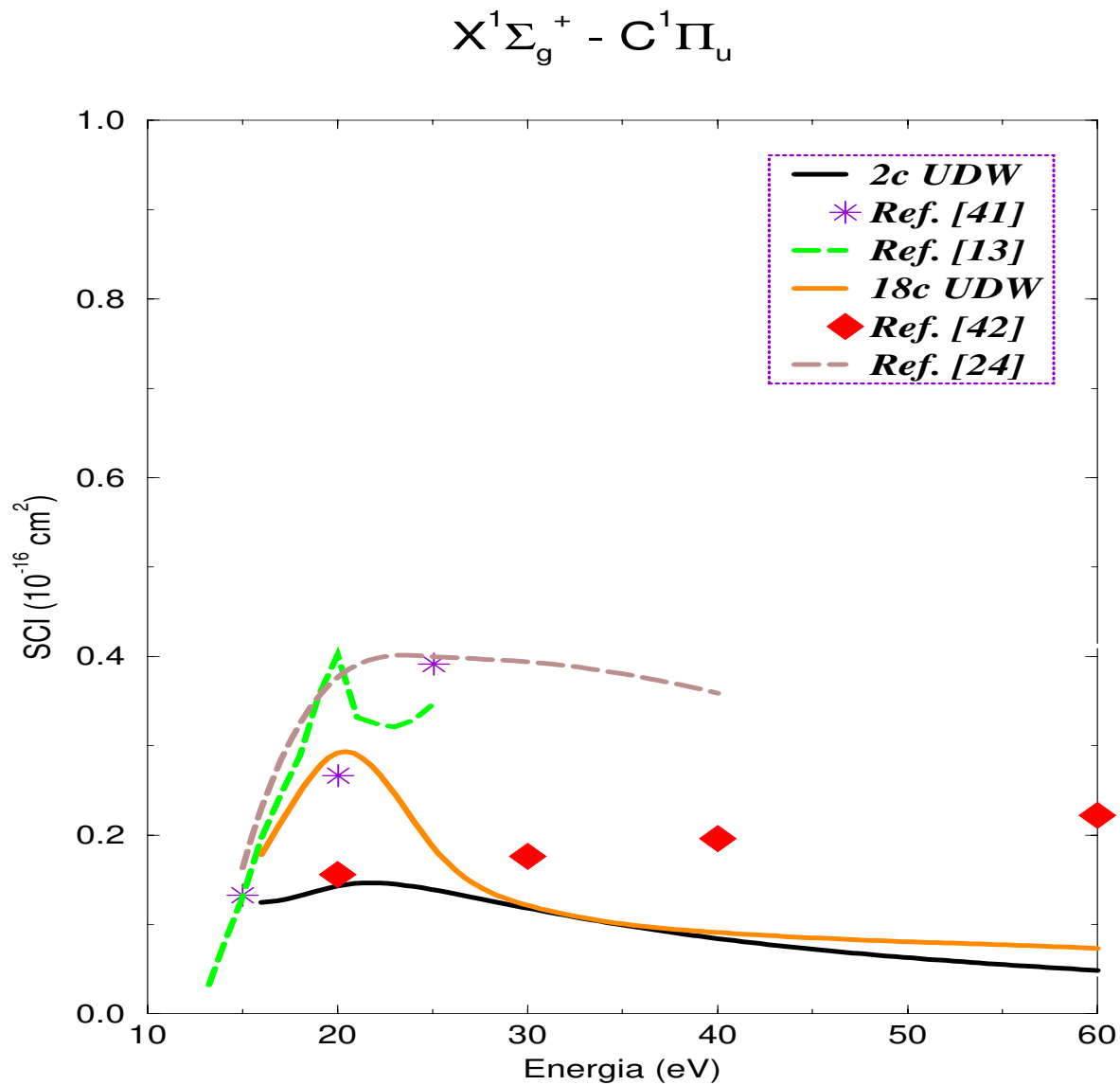


Figura 5.22: SCI para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow C^1\Pi_u$ de H_2 por impacto de elétrons.

-
- ★ [41] Shemansky D E, Ajello J M and Hall D T (1985) *Astrophys. J.* **296** 765.
 --- [13] Branchett S E, Tennyson J and Morgan L A (1990) *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **23** 4625.
 ◆ [42] Khakoo M and Trajmar S (1986) *Phys. Rev. A* **34** 146.
 --- [24] Machado A M, Taveira A M A, Brescansin L M and Lee M-T (2001) *J. Mol. Struct (THEO-CHEM)* **574** 133.

5.5 Excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow b^3\Sigma_u^+$

A excitação eletrônica $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow b^3\Sigma_u^+$ da molécula de H_2 por impacto de elétrons de baixa energia é um problema muito estudado, tanto em nível teórico quanto experimental.

Na molécula de hidrogênio, o mais baixo estado tripleto é o estado repulsivo $b^3\Sigma_u^+ 1s\sigma 2p\sigma$. Do fato deste estado ser um estado repulsivo, ele não serve como estado inicial para espectroscopia de absorção. Informações dos níveis de estados tripletos têm vindo de espectros de emissão por transição, terminando nos dois mais baixos estados ligados tripletos, o estado $c^3\Pi_u 1s\sigma 2p\pi$ e o estado $a^3\Sigma_g^+ 1s\sigma 2s\sigma$ [39].

Para o estudo desta excitação, efetuamos cálculos de seções de choque incluindo de 2 a 12 canais *tripletos* e até 18 canais *singletos + tripletos*.

Na figuras (5.23) a (5.25) apresentamos o estudo da convergência das SCD's com a inclusão de vários canais de acoplamento para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow b^3\Sigma_u^+$ para as energias do elétron incidente de 15 a 30 eV.

Para as excitações levando a estados tripletos estudadas neste trabalho, a parte (a) das figuras refere-se apenas à inclusão de canais tripletos no cálculo da supermatriz **S** e na parte (b) estão incluídos também os canais singletos. A inclusão de canais sucessivos segue a ordem apresentada nos esquemas matriciais das figuras (5.3) e (5.2). Mostraremos os resultados do acoplamento de 2, 7, 9, 10 e 12 canais *tripletos* e 2, 14, 17 e 18 canais *singletos + tripletos*.

Nota-se que para esta transição, a inclusão a partir de 7 canais tripletos já assegura uma convergência razoável das SCD's a 15 eV. Entretanto, com a inclusão de canais singletos (totalizando até 18) esta convergência melhora sensivelmente, mas não altera substancialmente os resultados. Para energias mais altas (20 e 30 eV), a convergência é também muito boa com a inclusão de 18 canais *singletos + tripletos*.

Na figura (5.26) apresentamos a comparação das seções de choque calculadas a nível de 12 canais *tripletos* com as calculadas a nível de 18 canais *singletos + tripletos* nas energias de 15, 18, 20 e 30 eV. Para todas as energias, a concordância qualitativa entre as seções de choque calculadas a nível de 12 canais e a nível de 18 canais é bastante boa. A 15 eV a concordância também é boa quantitativamente, fato que não se repete a 18 e a 20 eV, como deveria ser esperado. Por isto, talvez a boa concordância a 15 eV seja fortuita. A 30 eV a concordância quantitativa é excelente, mostrando que a partir desta energia o acoplamento entre canais *singletos + tripletos* é muito fraco. Em outras palavras, apenas a inclusão dos

12 canais tripletos no acoplamento seria suficiente para garantir seções de choque de excitação convergidas para esta transição a esta energia ou energias superiores.

Na figura (5.27) apresentamos a comparação entre nossos resultados de 2 canais e os convergidos a 18 canais com dados teóricos e experimentais disponíveis na literatura, para energias do elétron incidente de 15, 20, 30 e 40 eV.

A 15 eV observamos discordância entre nossos resultados, evidenciando a importância do acoplamento multicanal nesta energia. Nossos resultados convergidos diferem também dos de Parker *et al* [15] e Machado *et al* [25] o que pode ser atribuído, além das diferentes aproximações envolvidas nos cálculos, a diferentes níveis de acoplamento. De fato, nos cálculos de Parker *et al* [15] e Machado *et al* [25] apenas os três primeiros níveis tripletos ($b^3\Sigma_u^+$, $a^3\Sigma_g^+$ e $c^3\Pi_u$) foram incluídos no cálculo.

A 20 eV nossos resultados convergidos mostram uma razoável concordância com os dados experimentais, assim como com os outros resultados teóricos a baixos ângulos de espalhamento; entretanto eles ficam abaixo da experiência a ângulos grandes. A energias maiores, a concordância entre os resultados a 2 e a 18 canais melhora sensivelmente, bem como a comparação de ambos com outros dados teóricos ou experimentais.

Na figura (5.28) mostramos os resultados das SCI's para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow b^3\Sigma_u^+$ calculadas a diferentes graus de acoplamento e comparadas com outros resultados teóricos e experimentais disponíveis. Vemos que abaixo de 30 eV os resultados a 2 e a 18 canais são discordantes, de novo evidenciando a influência de efeitos multicanais nas SCI's. Nossos resultados convergidos (a 18 canais) concordam razoavelmente bem com os dados experimentais e os dados teóricos de Parker *et al* [15] em praticamente toda a faixa de energia (exceto para 20 eV) e também com os resultados teóricos de Branchett *et al* [14] na faixa de energias onde a comparação é possível. Além disso, nossos resultados convergidos apresentam boa concordância com os resultados de Machado *et al* [25] para energias de 30 e 40 eV.

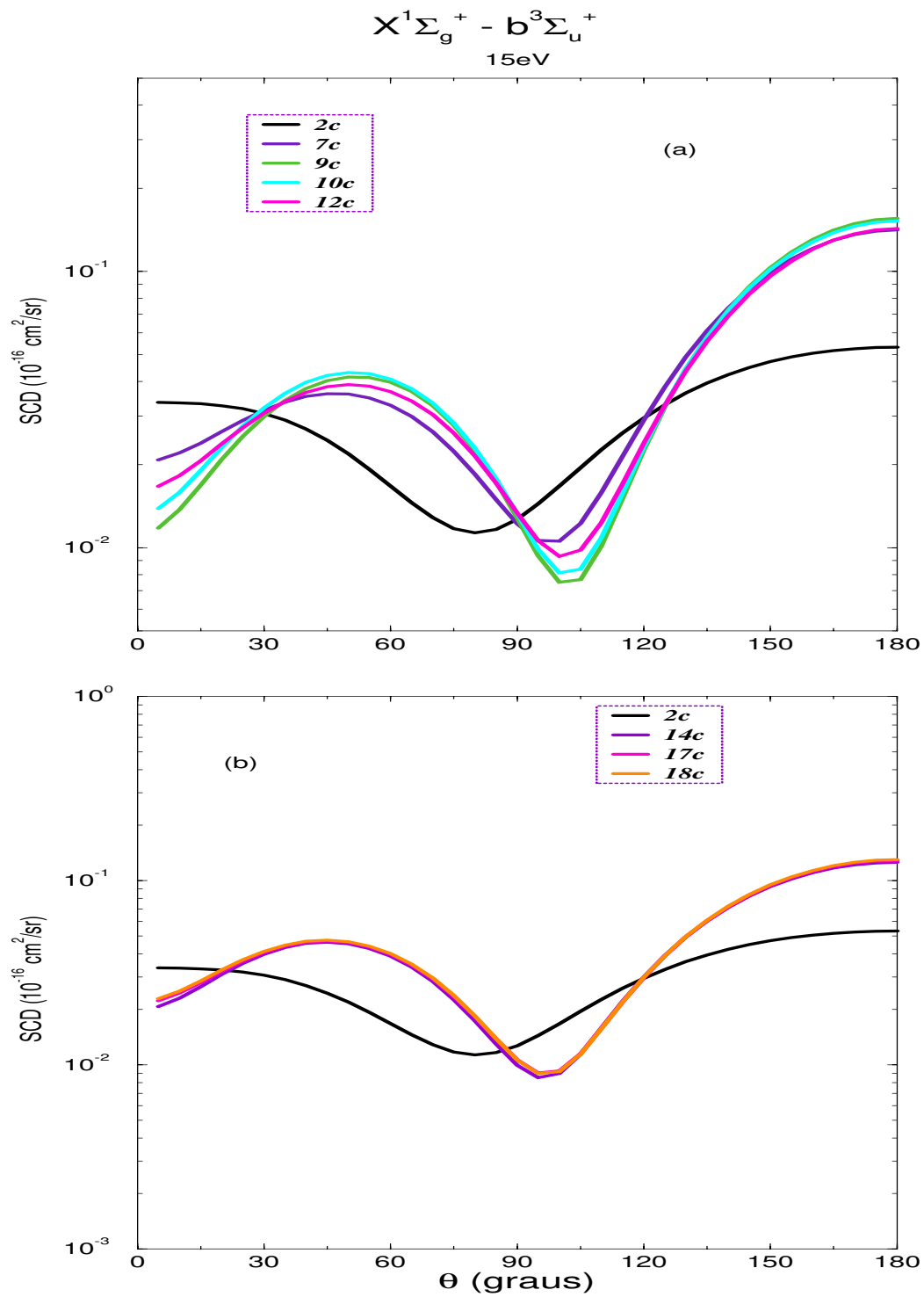


Figura 5.23: SCD inelástica calculada através do UDWM, para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow b^3\Sigma_u^+$ de H_2 por impacto de elétrons a 15 eV; (a) acoplamento de 2 a 12 canais *tripletos*, (b) acoplamento de 2 a 18 canais *singletos + tripletos*.

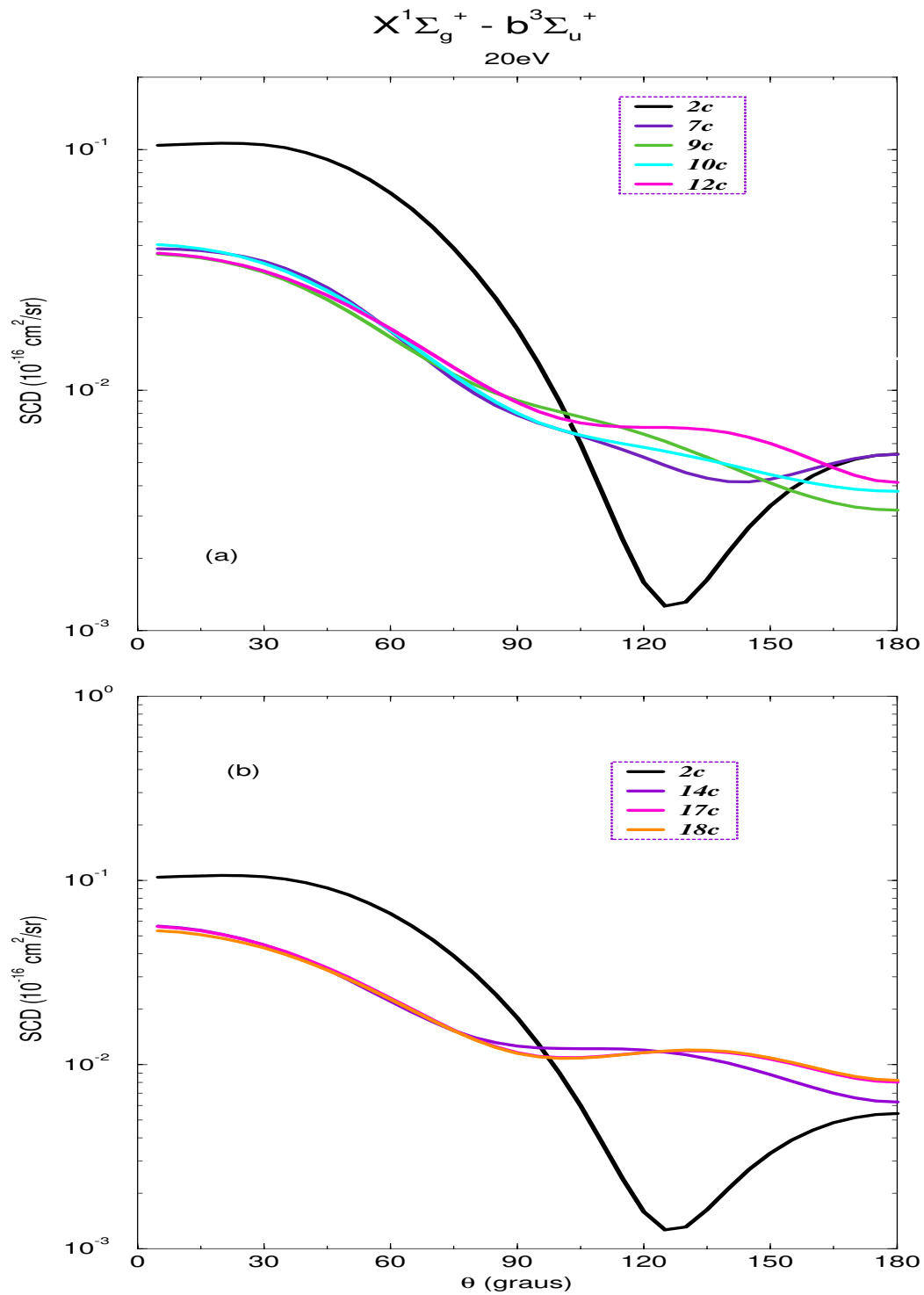


Figura 5.24: SCD inelástica calculada através do UDWM, para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow b^3\Sigma_u^+$ de H_2 por impacto de elétrons a 20 eV; (a) acoplamento de 2 a 12 canais *tripletos*, (b) acoplamento de 2 a 18 canais *singletos + tripletos*.

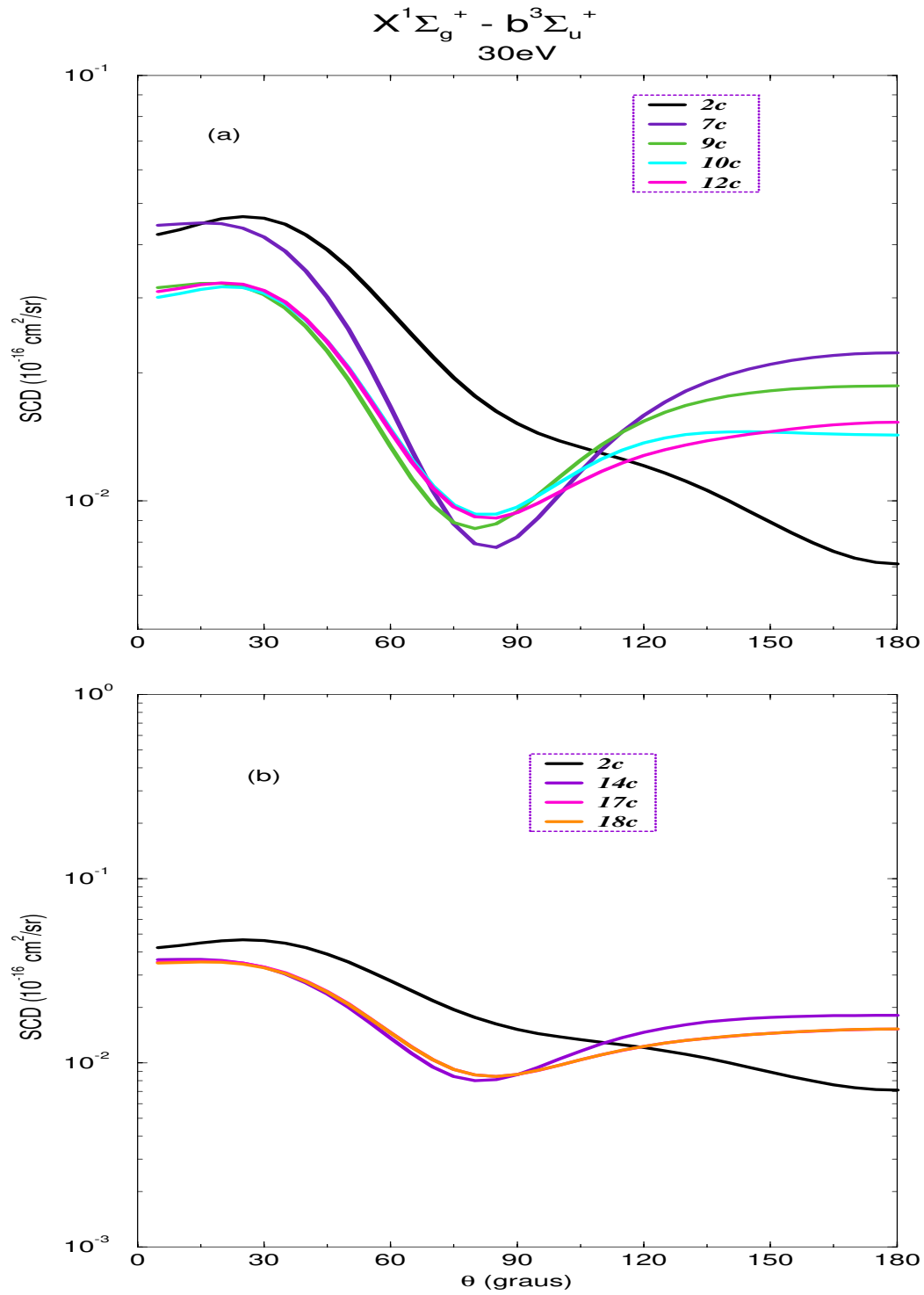


Figura 5.25: SCD inelástica calculada através do UDWM, para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow b^3\Sigma_u^+$ de H_2 por impacto de elétrons a 30 eV; (a) acoplamento de 2 a 12 canais *tripletos*, (b) acoplamento de 2 a 18 canais *singletos + tripletos*.

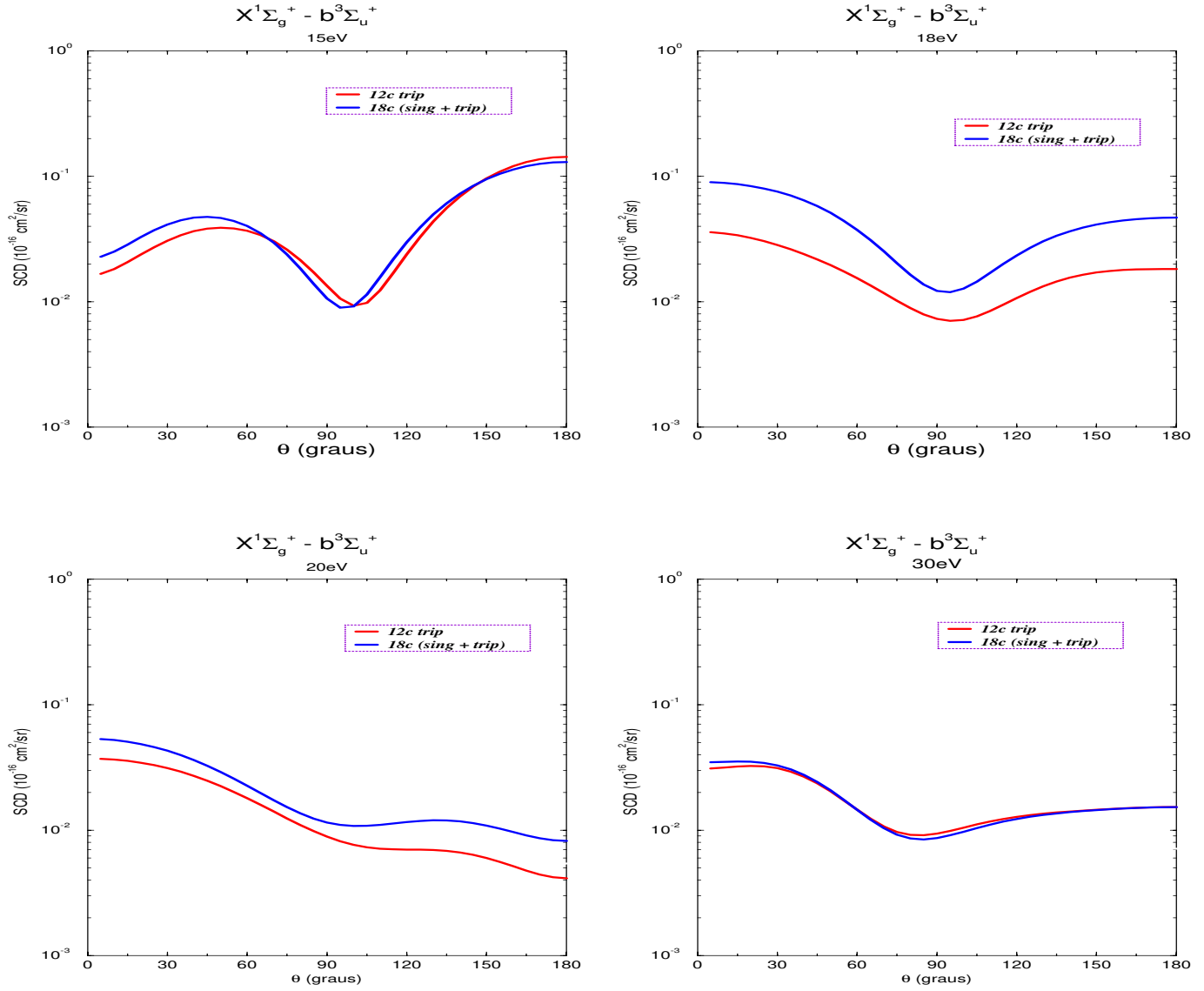


Figura 5.26: SCD inelástica calculada através do UDWM, para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow b^3\Sigma_u^+$ de H_2 por impacto de elétrons a 15, 18, 20 e 30 eV.

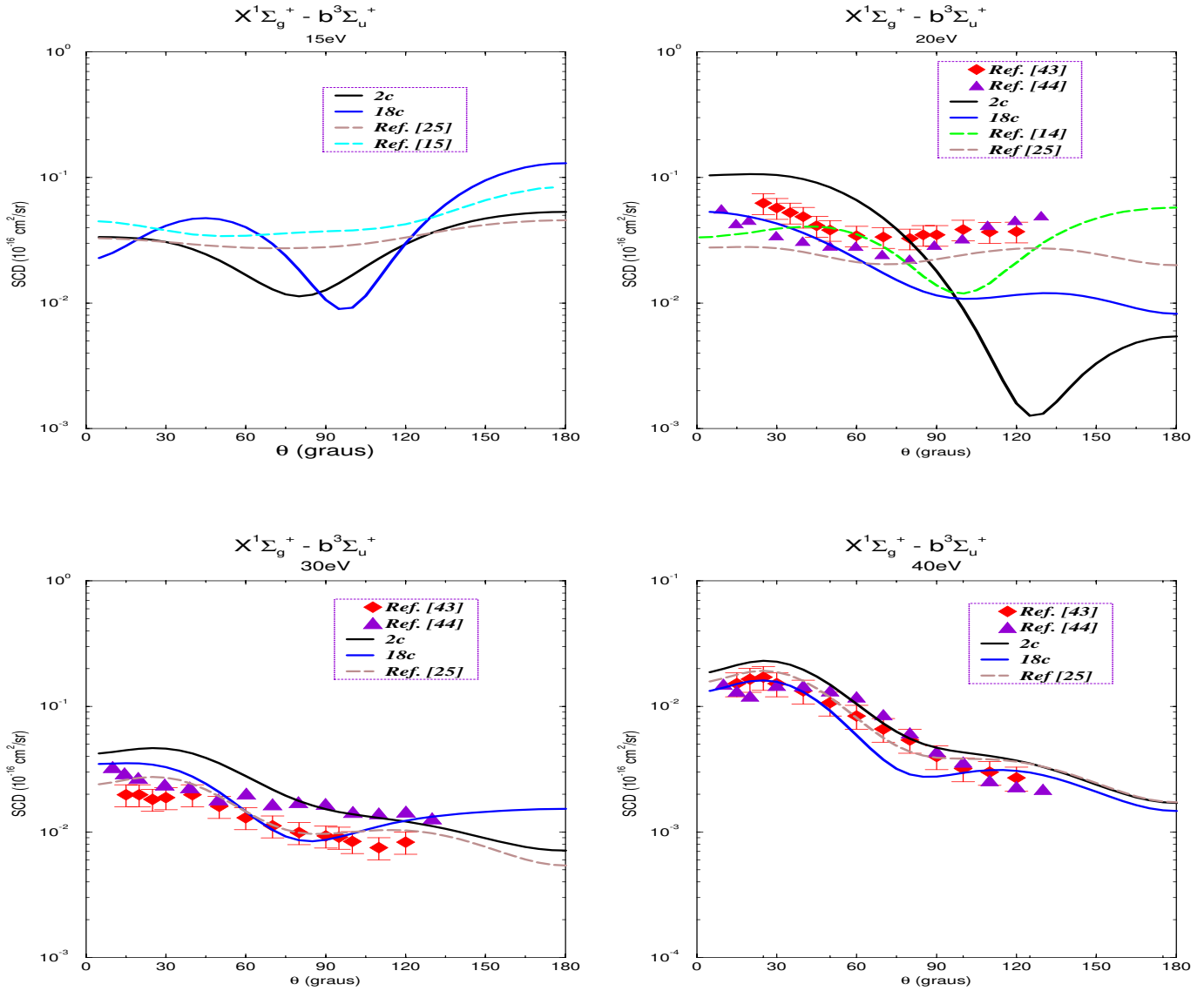


Figura 5.27: SCD inelástica calculada através do UDWM para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow b^3\Sigma_u^+$ de H_2 por impacto de elétrons a 15, 20, 30 e 40 eV.

-
- [15] Parker S D, McCurdy C W, Rescigno T N and Lengsfeld III B H (1991) *Phys. Rev. A* **43** 3514.
 - ◆ [43] Khakoo M, McAdams R and Shyn T W (1987) *Phys. Rev. A* **35** 2832.
 - ▲ [44] Nishimura H and Danjo A (1986) *Journal of Physical Society of Japan* **55** 3031.
 - [14] Branchett S E, Tennyson J and Morgan L A (1991) *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **24** 3479
 - [25] Machado A M, Fujimoto M M, Taveira A M A, Brescansin L M and Lee M-T (2001) *Phys. Rev. A* **63** 032707.

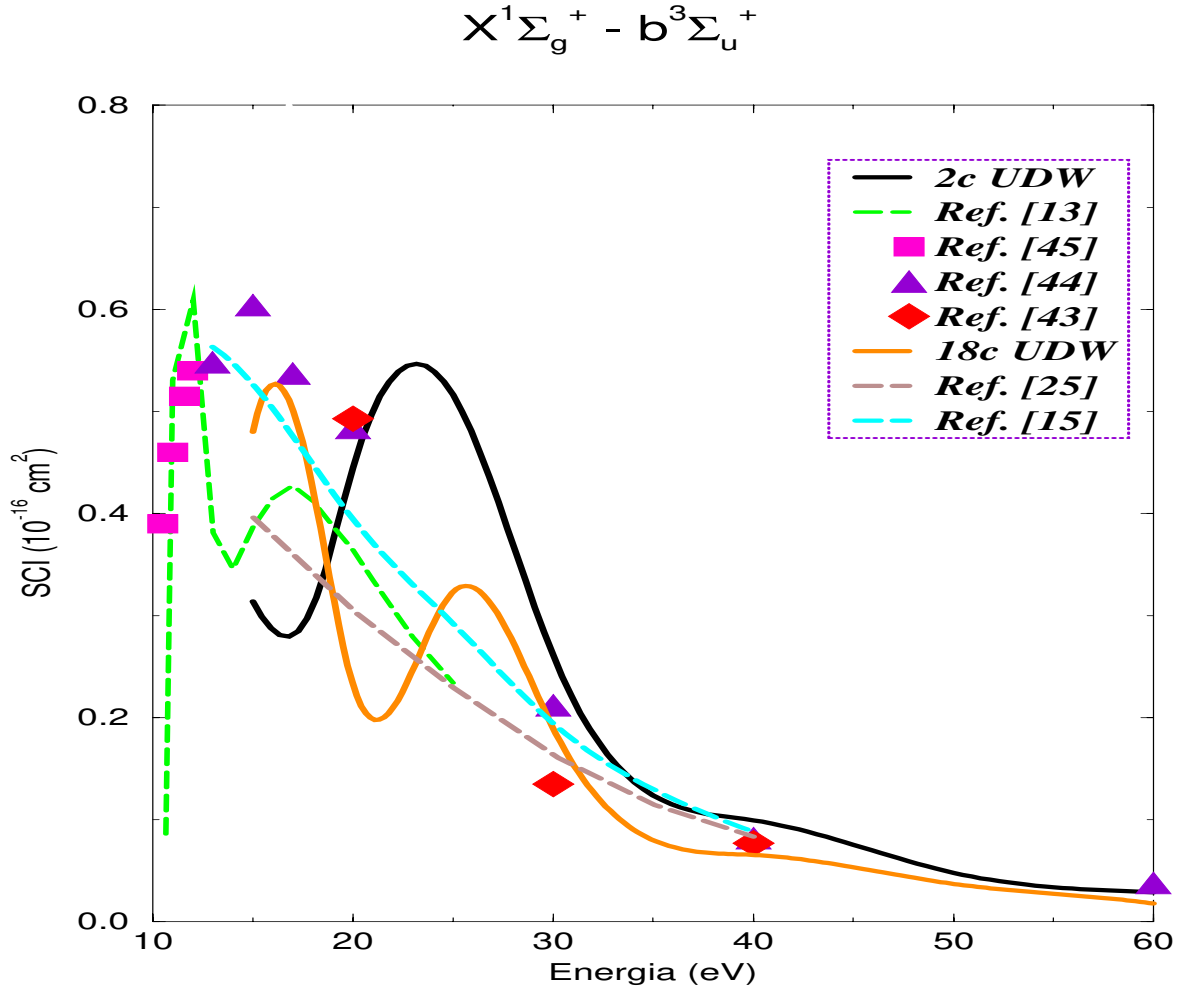


Figura 5.28: SCI para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow b^3\Sigma_u^+$ de H_2 por impacto de elétrons.

-
- [13] Branchett S E, Tennyson J and Morgan L A (1990) *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **23** 4625.
- [45] Hall R I and Andric L (1984) *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **17** 3815.
- ▲ [44] Nishimura H and Danjo A (1986) *Journal of Physical Society of Japan* **55** 3031
- ◆ [43] Khakoo M, McAdams R and Shyn T W (1987) *Phys. Rev. A* **35** 2832.
- [25] Machado A M, Fujimoto M M, Taveira A M A, Brescansin L M and Lee M-T (2001) *Phys. Rev. A* **63** 032707.
- [15] Parker S D, McCurdy C W, Rescigno T N and Lengsfeld III B H (1991) *Phys. Rev. A* **43** 3514.

5.6 Excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow a^3\Sigma_g^+$

O estado excitado $a^3\Sigma_g^+$ apresenta a mesma simetria do estado fundamental. Para o estudo desta excitação, os cálculos das seções de choque incluíram os mesmos acoplamentos considerados na excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow b^3\Sigma_u^+$.

Nas figuras (5.29) a (5.31) apresentamos o estudo da convergência das seções de choque com a inclusão de vários canais de acoplamento para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ correspondente as energias do elétron incidente de 15 a 30 eV.

Nota-se que para esta transição, a inclusão de apenas 10 canais tripletos já é suficiente para assegurar a convergência das SCD's a todas as energias. Na energia de 15 eV, a inclusão de canais singletos (totalizando até 18) modifica levemente os resultados, evidenciando uma pequena influência do acoplamento com estes estados. Para energias mais altas nota-se que apenas com o acoplamento entre tripletos ainda existe uma pequena discrepância entre os resultados a 10 e a 12 canais. Entretanto, com a inclusão dos canais singletos no acoplamento, a convergência com 18 canais é excelente. A convergência é alcançada praticamente com 17 canais.

Na figura (5.32) apresentamos a comparação das seções de choque calculadas a nível de 12 canais *tripleto*s com as calculadas a nível de 18 canais *singletos + tripleto*s nas energias de 15, 18, 20 e 30 eV. A 15 e 18 eV nota-se uma pequena diferença entre as SCD's calculadas nos dois níveis, indicando que existe um certo acoplamento entre canais singletos e tripletos para estas energias. A concordância entre as SCD's melhora muito à medida em que a energia do elétron incidente cresce, mostrando obviamente que o acoplamento entre canais singletos e tripletos torna-se menos importante. Isto quer dizer que para o cálculo de SCD's a estas energias bastaria a inclusão de apenas dez canais tripletos.

Na figura (5.33) apresentamos a comparação entre nossos resultados a 2 canais e os convergidos a 18 canais e mostramos também alguns dados teóricos e experimentais disponíveis na literatura, para as energias do elétron incidente de 15, 20, 30 e 40 eV.

A 15 eV nossos resultados apresentam perfil semelhante, todavia, discrepam dos resultados de Machado *et al* [25]. A 20 eV nossos resultados concordam razoavelmente bem com os experimentais de Khakoo e Trajmar [42]; no entanto, a concordância entre nossos resultados e os deles é agora pouco satisfatória para as demais energias. Comparando com outros resultados teóricos, nota-se que a estrutura de mínimo duplo apresentada por eles não é reproduzida por nossos

cálculos. Esta diferença, como no caso da excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow b^3\Sigma_u^+$, deve-se provavelmente aos diferentes níveis de acoplamento considerados e às diferentes aproximações envolvidas nos vários cálculos.

Finalmente, na figura (5.34) vemos as SCI's para a transição $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow a^3\Sigma_g^+$. A concordância entre as SCI's para esta transição, calculadas em diferentes níveis de acoplamento, é bastante razoável. Podemos observar boa concordância entre nossos resultados e os dados experimentais de Khakoo e Trajmar [42], particularmente para energias mais altas. Nota-se que no intervalo de energias onde a comparação é possível, nossos resultados estão superestimados em relação aos de Branchett *et al* [13]. Todavia, a concordância entre nossos resultados e os dados teóricos de Machado *et al* [25] e Parker *et al* [15] é bastante satisfatória para todas as energias.

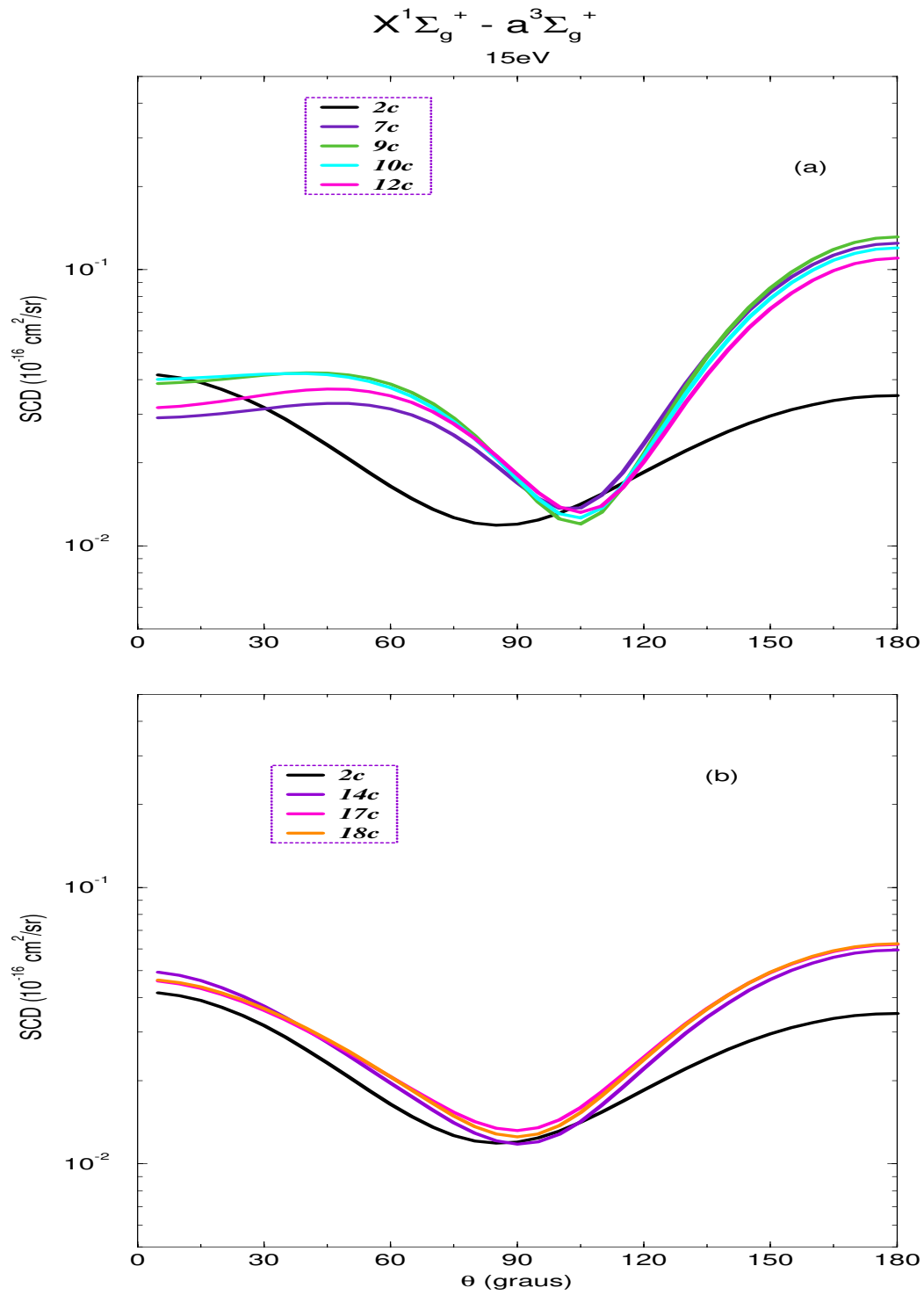


Figura 5.29: SCD inelástica calculada através do UDWM, para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ de H_2 por impacto de elétrons a 15 eV; (a) acoplamento de 2 a 12 canais *tripletos*, (b) acoplamento de 2 a 18 canais *singletos + tripletos*.

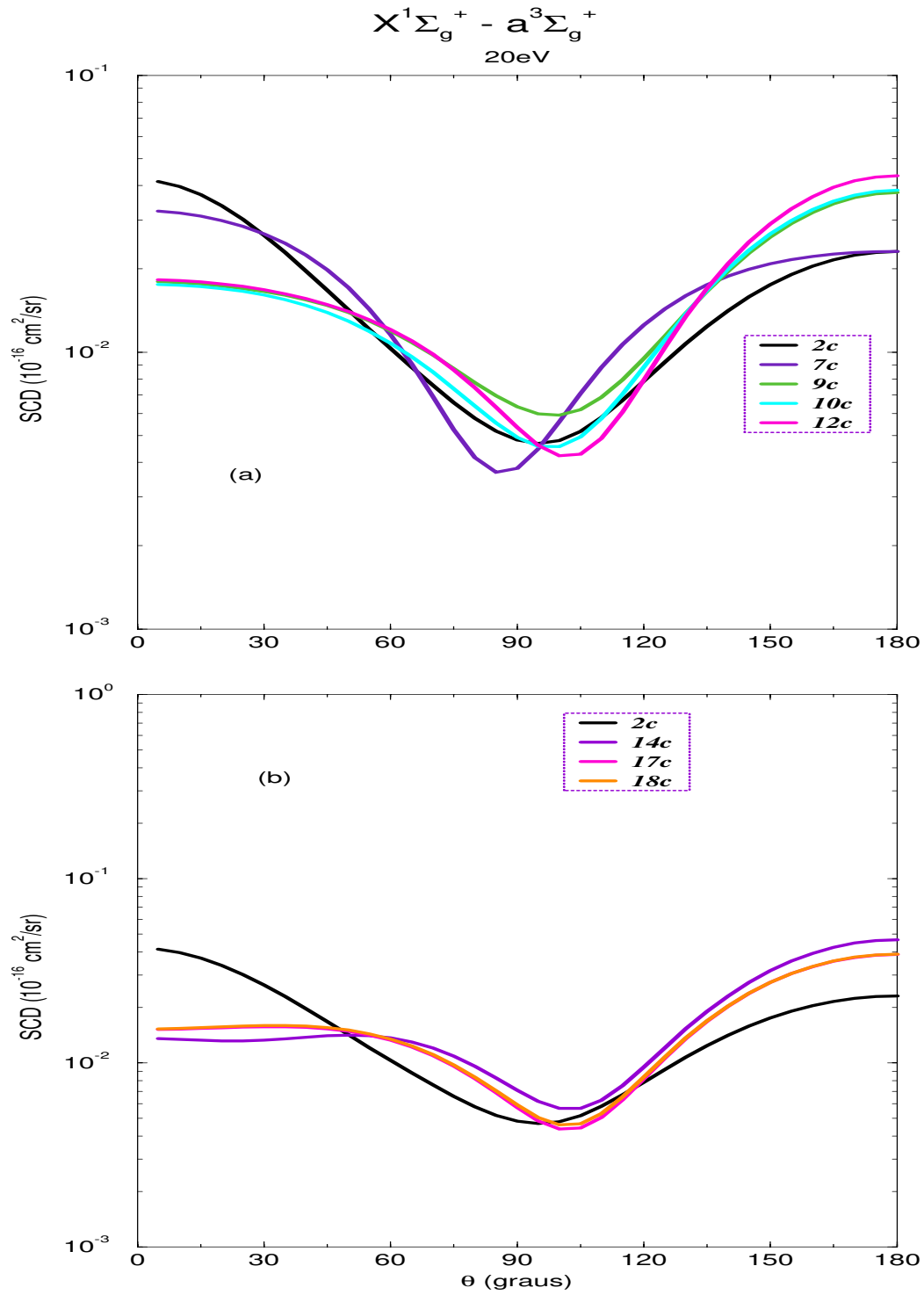


Figura 5.30: SCD inelástica calculada através do UDWM, para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ de H_2 por impacto de elétrons a 20 eV; (a) acoplamento de 2 a 12 canais *tripletos*, (b) acoplamento de 2 a 18 canais *singletos + tripletos*.

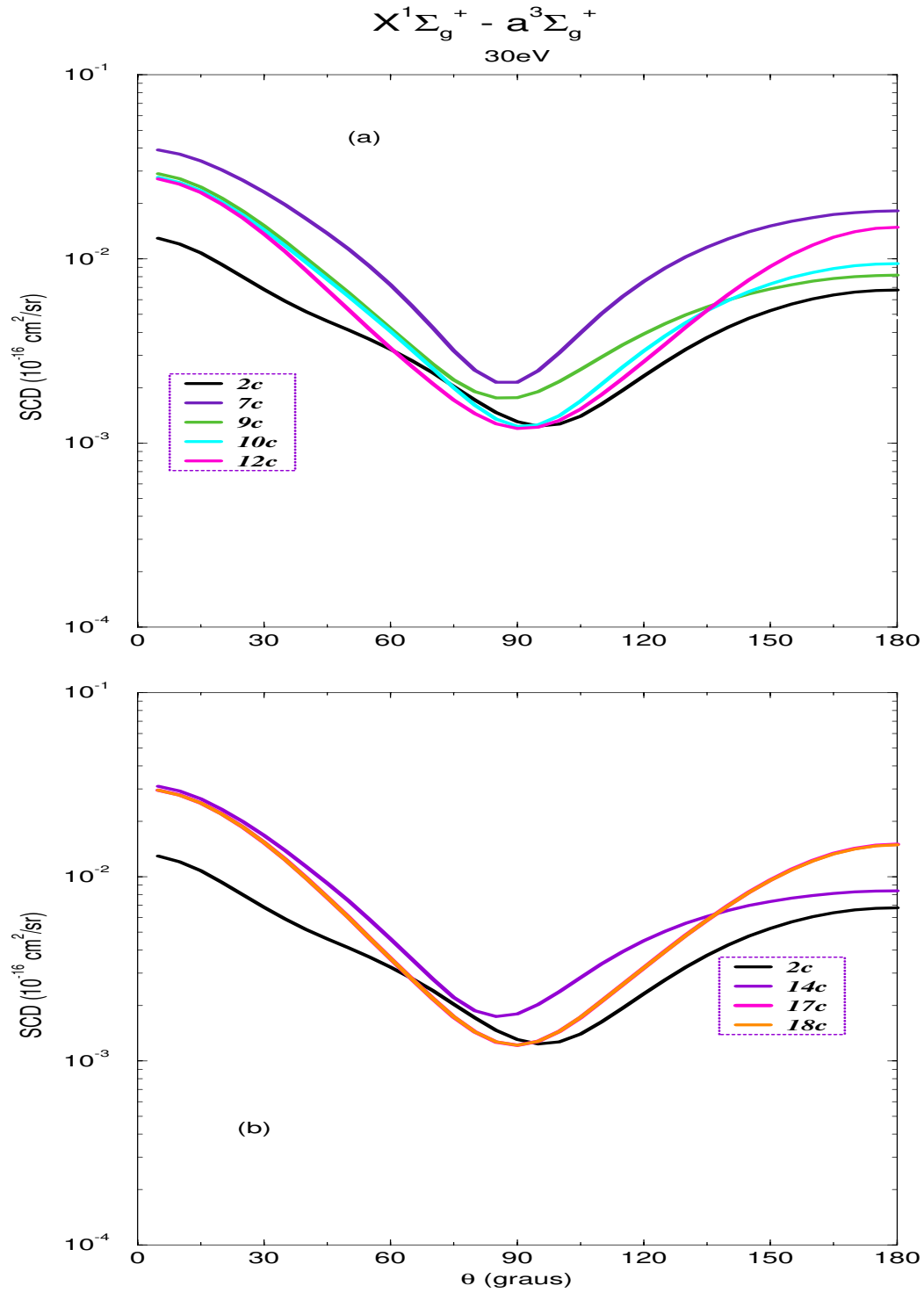


Figura 5.31: SCD inelástica calculada através do UDWM, para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ de H_2 por impacto de elétrons a 30 eV; (a) acoplamento de 2 a 12 canais *tripletos*, (b) acoplamento de 2 a 18 canais *singletos + tripletos*.

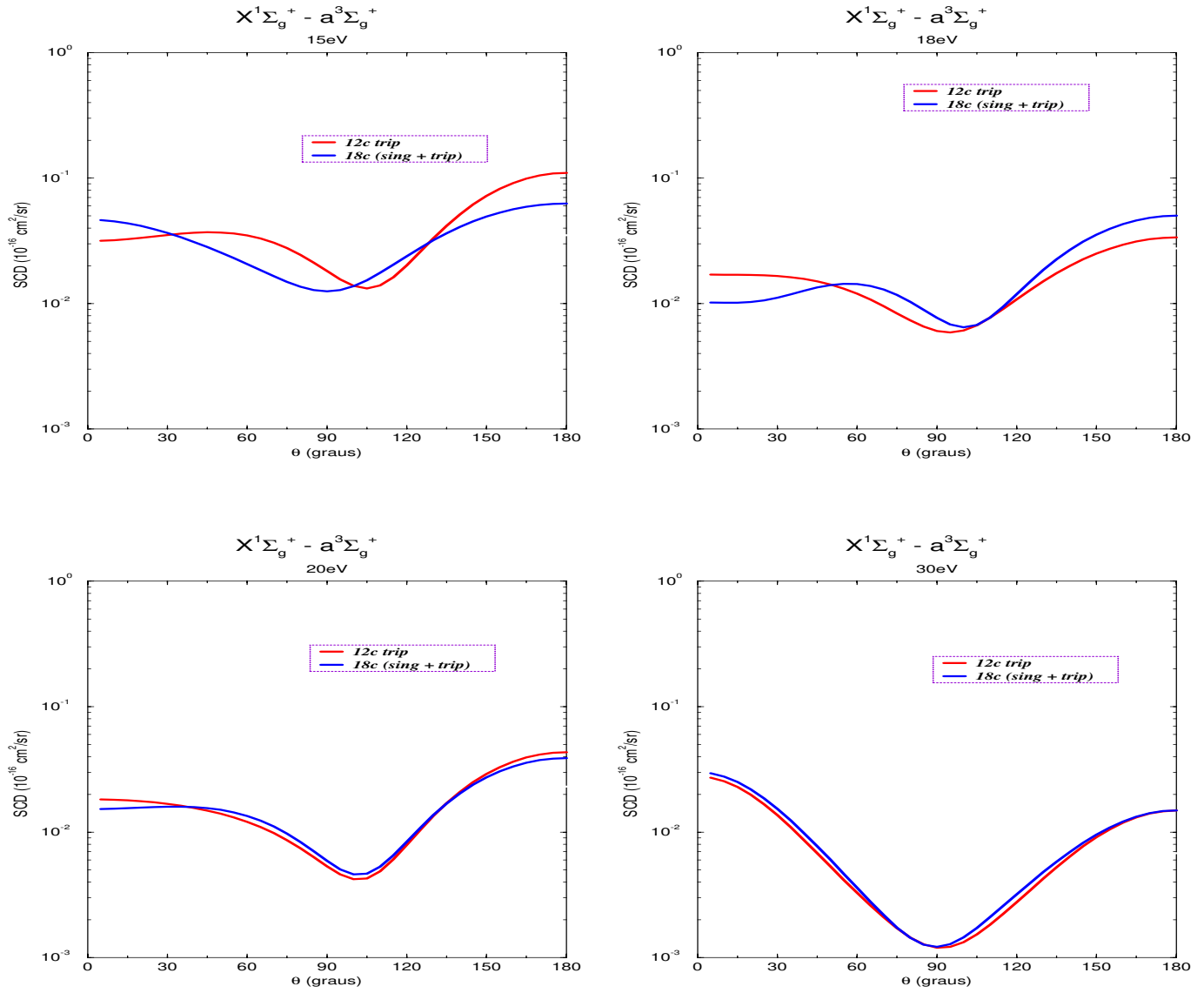


Figura 5.32: SCD inelástica calculada através do UDWM, para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ de H_2 por impacto de elétrons a 15, 18, 20 e 30 eV.

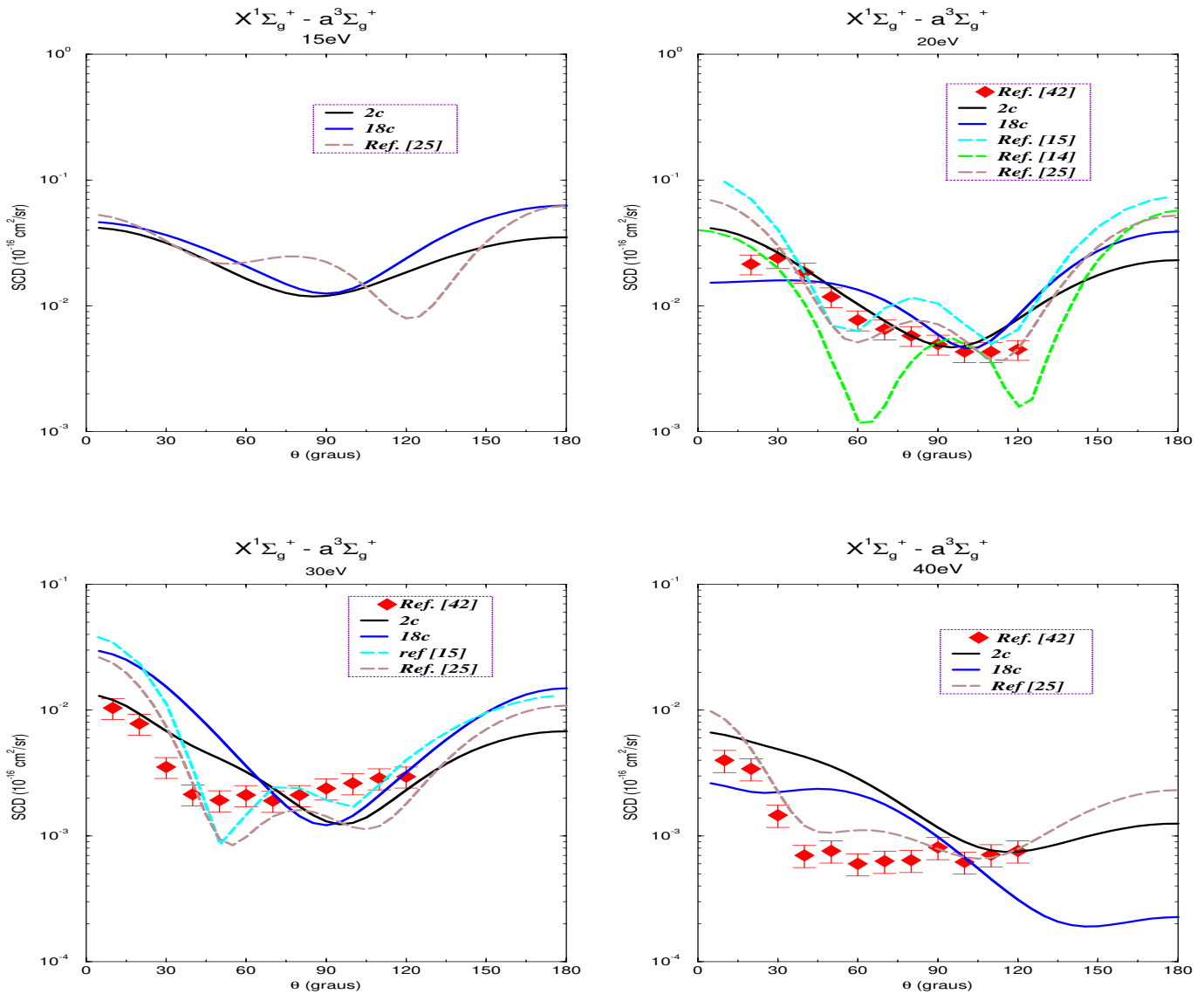


Figura 5.33: SCD inelástica calculada através do UDWM para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ de H_2 por impacto de elétrons a 15, 20, 30 e 40 eV.

-
- ◆ [42] Khakoo M and Trajmar S (1986) *Phys. Rev. A* **34** 146.
 - [15] Parker S D, McCurdy C W, Rescigno T N and Lengsfeld III B H (1991) *Phys. Rev. A* **43** 3514.
 - [14] Branchett S E, Tennyson J and Morgan L A (1991) *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **24** 3479
 - [25] Machado A M, Fujimoto M M, Taveira A M A, Brescansin L M and Lee M-T (2001) *Phys. Rev. A* **63** 032707.

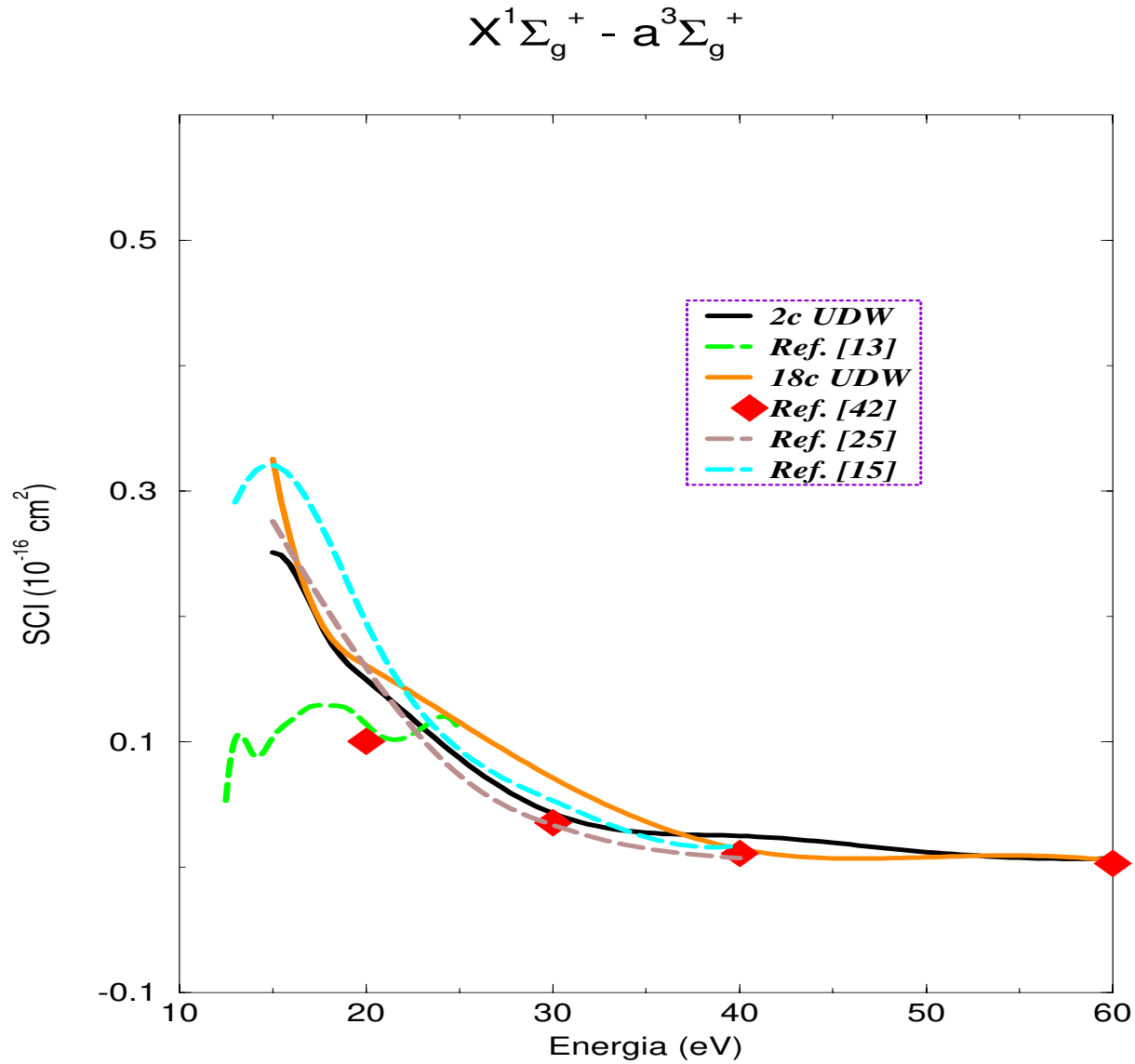


Figura 5.34: SCI para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ de H_2 por impacto de elétrons.

-
- [13] Branchett S E, Tennyson J and Morgan L A (1990) *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **23** 4625
- ◆ [42] Khakoo M and Trajmar S (1986) *Phys. Rev. A* **34** 146.
- [25] Machado A M, Fujimoto M M, Taveira A M A, Brescansin L M and Lee M-T (2001) *Phys. Rev. A* **63** 032707.
- [15] Parker S D, McCurdy C W, Rescigno T N and Lengsfeld III B H (1991) *Phys. Rev. A* **43** 3514.

5.7 Excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow c^3\Pi_u$

No estudo desta transição, os cálculos das seções de choque foram realizados considerando-se a inclusão dos mesmos canais de acoplamento utilizados na excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow b^3\Sigma_u$.

Na figuras (5.35) a (5.37) apresentamos o estudo do efeito da inclusão de vários canais de acoplamento nas seções de choque para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow c^3\Pi_u$ correspondente às energias do elétron incidente de 15 a 30 eV. Pode-se notar que para esta transição, a inclusão de 10 canais tripletos é suficiente para assegurar uma convergência razoável das SCD's. Contudo, para energias de 15 e 20 eV, notamos que a inclusão do estado $i^3\Pi_g$ leva a uma pequena alteração nas SCD's, evidenciando sua importância no acoplamento. A 15 eV a inclusão de canais *singletos* (totalizando até 18) modifica substancialmente os resultados, fato que não se observa para as demais energias. Para energias mais altas (20 e 30 eV) os resultados se aproximam tanto qualitativa quanto quantitativamente e já se observa uma convergência razoável, mesmo incluindo somente os doze canais tripletos. Ainda, observa-se que para todas as energias estudadas, a inclusão de até 18 canais *singletos + tripletos* assegura uma convergência muito boa nas SCD's.

Na figura (5.38) apresentamos a comparação das seções de choque calculadas a nível de 12 canais *tripleto*s com as calculadas a nível de 18 canais *singletos + tripleto*s para energias de 15, 18, 20 e 30 eV. A 15 eV as SCD's calculadas nos dois níveis diferem quantitativamente, indicando que existe um forte acoplamento entre canais singletos e tripletos para esta energia. A 18 eV, já se nota uma concordância quantitativa melhor entre as calculadas a 12 e a 18 canais. Esta concordância melhora muito à medida em que a energia do elétron incidente cresce, mostrando obviamente que o acoplamento entre canais singletos e tripletos torna-se menos importante. A 30 eV, as SCD's calculadas a 12 e a 18 canais são essencialmente idênticas. Isto quer dizer que para o cálculo de SCD's nesta energia ou para energias maiores bastaria a inclusão de apenas doze canais tripletos.

Na figura (5.39) apresentamos a comparação entre nossos resultados a 2 canais e os resultados convergidos a 18 canais. Dados teóricos e experimentais existentes na literatura, correspondentes às energias do elétron incidente com 15, 20, 30 e 40 eV, são também incluídos. Nossos resultados teóricos a nível de 2 e de 18 canais são discrepantes, exceto para a energia incidente de 40 eV. Também nesta energia é onde se nota uma razoável concordância qualitativa entre eles e os resultados experimentais de Khakoo e Trajmar [42]. Nas demais energias, a concordância,

tanto com os demais resultados teóricos quanto com a experiência, não é satisfatória.

Na figura (5.40) apresentamos as SCI's calculadas através do UDWM com acoplamento de 2 e 18 canais para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow c^3\Pi_u$ de H_2 por impacto de elétrons com energia incidente de 15 a 60 eV. Comparamos nossos resultados a outros disponíveis na literatura. Acima de 18 eV nota-se boa concordância, tanto qualitativa como quantitativa, entre nossos resultados a 2 canais e a 18 canais. Nossos resultados concordam bem com os resultados teóricos de Machado *et al* [25] e Parker *et al* [15] para energias acima de 25 eV e com os dados experimentais acima de 40 eV. Abaixo de 20 eV todos os cálculos teóricos superestimam as SCI's.

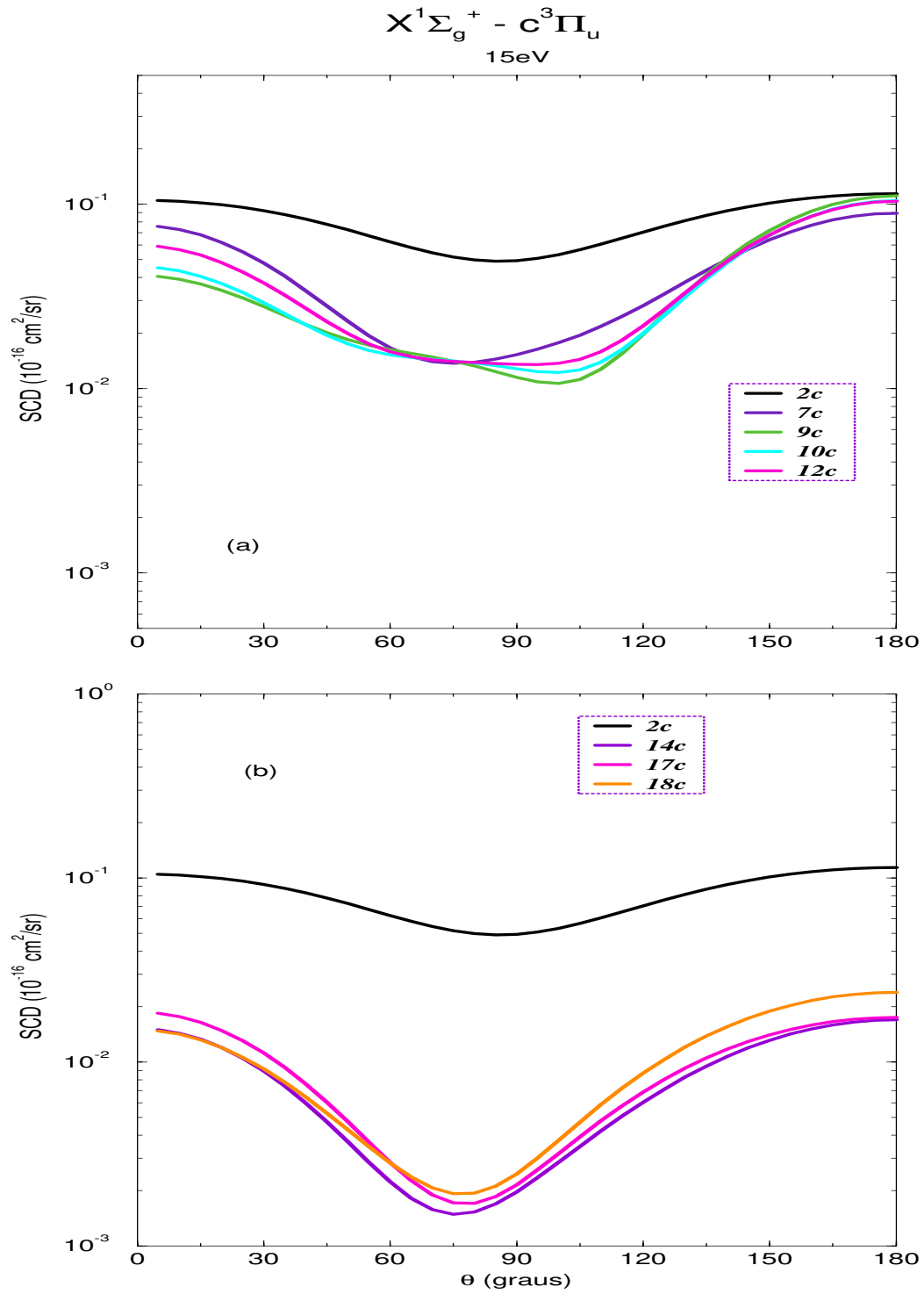


Figura 5.35: SCD inelástica calculada através do UDWM, para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow c^3\Pi_u$ de H_2 por impacto de elétrons a 15 eV; (a) acoplamento de 2 a 12 canais *tripletos*, (b) acoplamento de 2 a 18 canais *singletos + tripletos*.

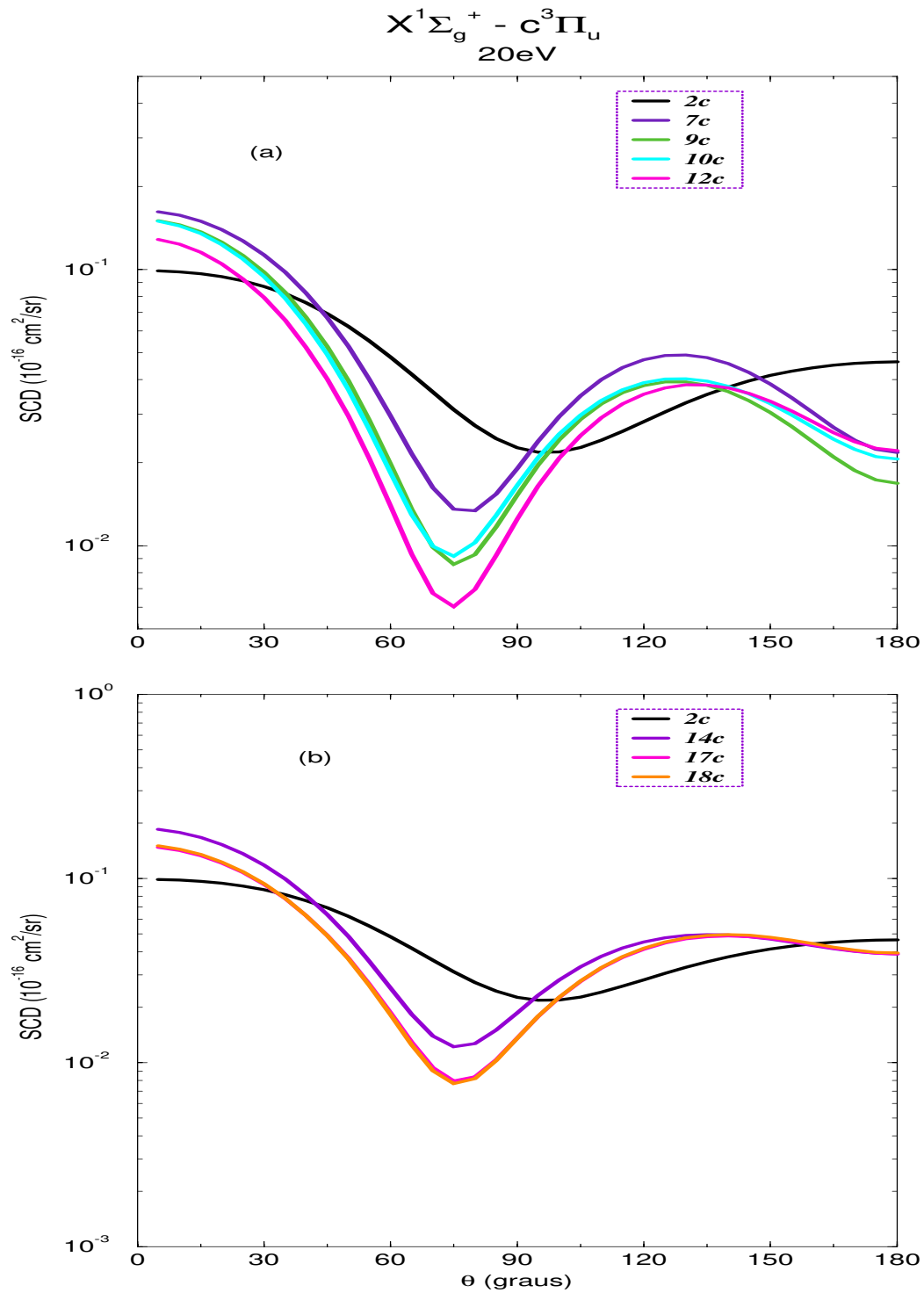


Figura 5.36: SCD inelástica calculada através do UDWM, para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow c^3\Pi_u$ de H_2 por impacto de elétrons a 20 eV; (a) acoplamento de 2 a 12 canais *tripletos*, (b) acoplamento de 2 a 18 canais *singletos + tripletos*.

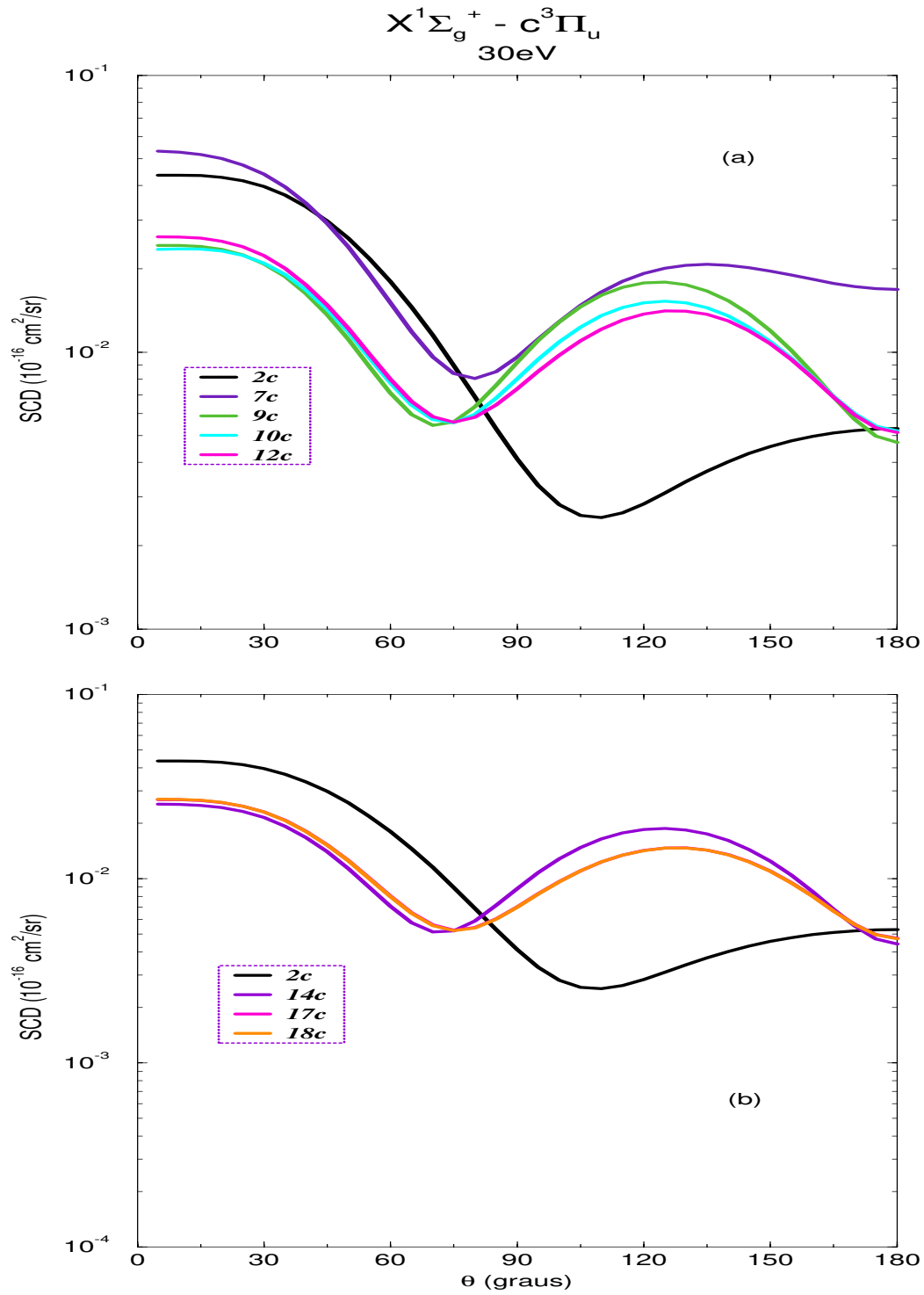


Figura 5.37: SCD inelástica calculada através do UDWM, para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow c^3\Pi_u$ de H_2 por impacto de elétrons a 30 eV; (a) acoplamento de 2 a 12 canais *tripletos*, (b) acoplamento de 2 a 18 canais *singletos + tripletos*.

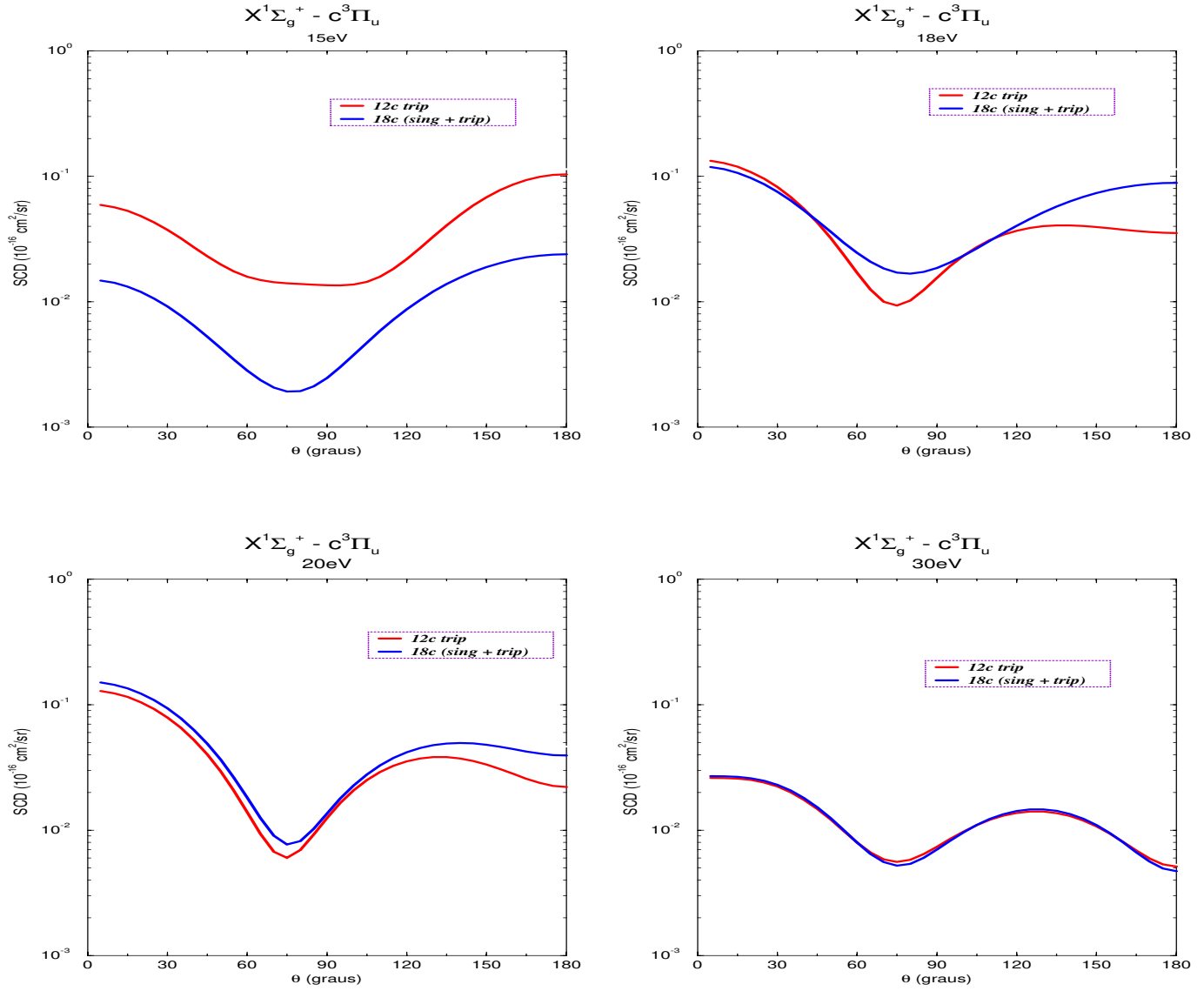


Figura 5.38: SCD inelástica calculada através do UDWM, para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow c^3\Pi_u$ de H_2 por impacto de elétrons a 15, 18, 20 e 30 eV.

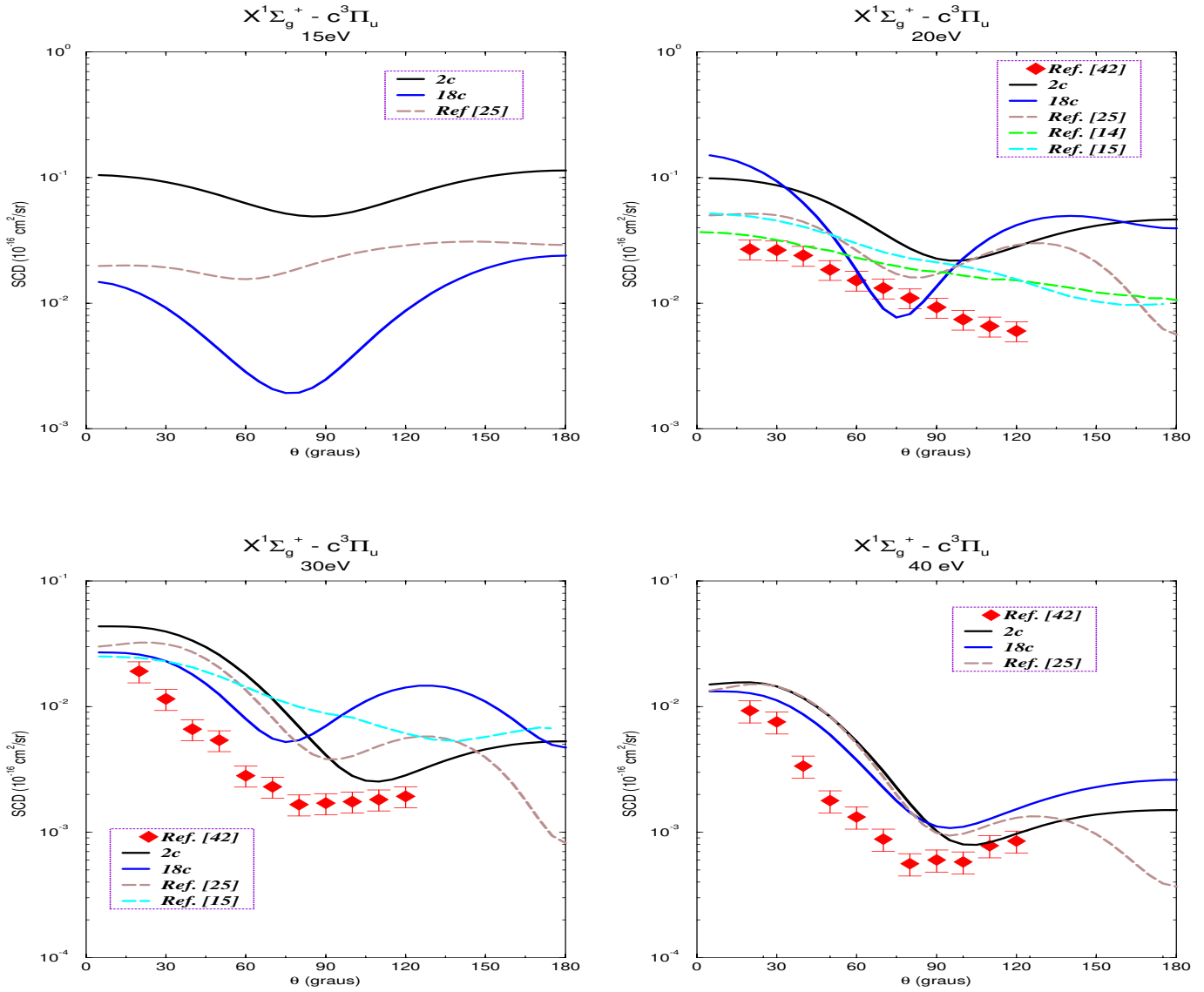


Figura 5.39: SCD calculada através do UDWM para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow c^3\Pi_u$ de H_2 por impacto de elétrons a 15, 20, 30 e 40 eV.

-
- ◆ [42] Khakoo M and Trajmar S (1986) *Phys. Rev. A* **34** 146
 - [25] Machado A M, Fujimoto M M, Taveira A M A, Brescansin L M and Lee M-T (2001) *Phys. Rev. A* **63** 032707.
 - [14] Branchett S E, Tennyson J and Morgan L A (1991) *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **24** 3479.
 - [15] Parker S D, McCurdy C W, Rescigno T N and Lengsfeld III B H (1991) *Phys. Rev. A* **43** 3514.

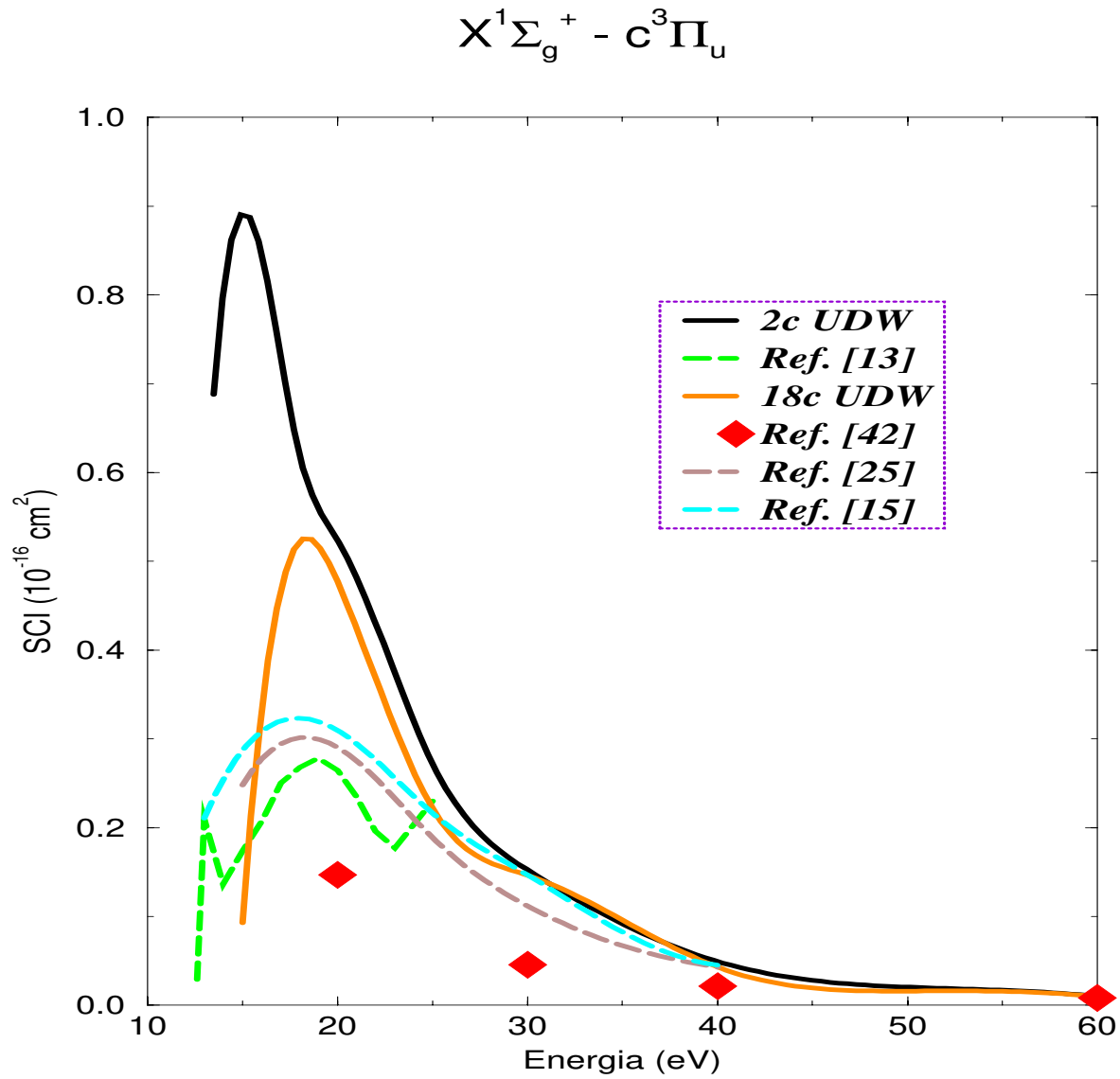


Figura 5.40: SCI para a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow c^3\Pi_u$ de H_2 por impacto de elétrons.

— [13] Branchett S E, Tennyson J and Morgan L A (1990) *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **23** 4625

◆ [42] Khakoo M and Trajmar S (1986) *Phys. Rev. A* **34** 146.

— [25] Machado A M, Fujimoto M M, Taveira A M A, Brescansin L M and Lee M-T (2001) *Phys. Rev. A* **63** 032707.

— [15] Parker S D, McCurdy C W, Rescigno T N and Lengsfeld III B H (1991) *Phys. Rev. A* **43** 3514.

Capítulo 6

Conclusão e Perspectivas

Utilizamos o método de Ondas Distorcidas Unitarizado para o estudo de excitação eletrônica da molécula de Hidrogênio, por impacto de elétrons.

As matrizes de reatância são calculadas a partir de ondas distorcidas, isto é, para cada transição isoladamente. O efeito de acoplamento é introduzido apenas no processo de unitarização através da matriz $\mathbf{K}$. Nosso estudo visa determinar o número de canais que devem ser incluídos no acoplamento para um estudo multicanal mais realístico.

Calculamos as seções de choque integral e diferencial para as excitações que levam aos estados $B^1\Sigma_u^+$, $E(F)^1\Sigma_g^+$, $C^1\Pi_u$, $b^3\Sigma_u^+$, $a^3\Sigma_g^+$ e $c^3\Pi_u$ a partir do estado fundamental, $X^1\Sigma_g^+$. Neste estudo foi considerada a inclusão desde 2 até 18 canais entre estados singletos e tripletos.

O acoplamento entre singletos e tripletos mostrou-se em geral bastante intenso para energias próximas do limiar de excitação da molécula. Observamos que, em alguns casos, é necessário o acoplamento de 18 canais *singletos + tripletos* para obter convergência entre as SCD's. Por outro lado, com o aumento da energia do elétron incidente, a convergência entre os resultados pode ser alcançada com apenas o acoplamento envolvendo estados de mesma multiplicidade. Para energia maiores que 30 eV basta o acoplamento de 12 canais *tripleto*s para as transições oticamente proibidas e apenas 7 canais *singletos* para as transições tipo singleto.

Em geral, nossos resultados de SCD's não estão em boa concordância com os resultados experimentais, principalmente para as energias próximas aos limiares de excitação. Por outro lado, a concordância entre nossas SCI's e as experimentais são bem mais satisfatórias. Vale salientar que os cálculos multicanais baseando-se em aproximações bem mais rigorosas também não conseguem reproduzir resultados satisfatórios para as SCD's e, em geral, apresentam discrepâncias entre si. Provavelmente esta discrepância se deva ao fato de que estes cálculos não incluem no acoplamento o número de canais suficiente para sugerem as convergências, ou seja, estabilidade nos resultados. Nossos cálculos de 18 canais garantiram esta estabilidade nos re-

sultados. Porém, a eventual discordância entre nossos resultados e os experimentais é devida aos tipos de aproximações utilizadas nos cálculos de matriz $\mathbf{K}$. Devido ao rápido aumento das capacidades computacionais nos últimos anos, acreditamos que um cálculo *ab-initio* para produzir seções de choque convergidas com o aumento do número de canais acoplados seja possível em futuro não muito distante. Nesse sentido, o presente estudo serve, sem dúvida, como um guia para a seleção do número e da natureza destes canais.

Capítulo 7

Apêndice

7.1 Expressões para o cálculo dos potenciais

- Determinante de Slater para os estados tripleto:

$$\Phi_{3n}(1, 2, 3) = \frac{1}{\sqrt{6}} \left\{ \begin{array}{l} \frac{2}{\sqrt{6}} \begin{bmatrix} 1\sigma_g(1) & \varphi_n(1) & \overline{F_n}(1) \\ 1\sigma_g(2) & \varphi_n(2) & \overline{F_n}(2) \\ 1\sigma_g(3) & \varphi_n(3) & \overline{F_n}(3) \end{bmatrix} \\ -\frac{1}{\sqrt{6}} \begin{bmatrix} 1\sigma_g(1) & \overline{\varphi_n}(1) & F_n(1) \\ 1\sigma_g(2) & \overline{\varphi_n}(2) & F_n(2) \\ 1\sigma_g(3) & \overline{\varphi_n}(3) & F_n(3) \end{bmatrix} \\ -\frac{1}{\sqrt{6}} \begin{bmatrix} 1\overline{\sigma_g}(1) & \varphi_n(1) & F_n(1) \\ 1\overline{\sigma_g}(2) & \varphi_n(2) & F_n(2) \\ 1\overline{\sigma_g}(3) & \varphi_n(3) & F_n(3) \end{bmatrix} \end{array} \right\}$$

Os números entre parênteses 1, 2 e 3 se referem aos 2 elétrons do alvo e ao do contínuo.

$1\sigma_g$: função do onda do elétron do alvo no estado fundamental.

φ_n : função do onda do elétron do alvo num estado excitado tripleto, com spin $s = +\frac{1}{2}$

$\overline{\varphi_n}$: função do onda do elétron do alvo num estado excitado tripleto, com spin $s = -\frac{1}{2}$

F_n : elétron no contínuo, com spin $s = +\frac{1}{2}$

$\overline{F_n}$: elétron no contínuo, com spin $s = -\frac{1}{2}$

• **Determinante de Slater para estados singletos:**

$$\Phi_{1m}(1, 2, 3) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{bmatrix} 1\sigma_g(1) & \overline{\varphi_m}(1) & F_m(1) \\ 1\sigma_g(2) & \overline{\varphi_m}(2) & F_m(2) \\ 1\sigma_g(3) & \overline{\varphi_m}(3) & F_m(3) \end{bmatrix} \\ -\frac{1}{\sqrt{6}} \begin{bmatrix} 1\overline{\sigma}_g(1) & \varphi_m(1) & F_m(1) \\ 1\overline{\sigma}_g(2) & \varphi_m(2) & F_m(2) \\ 1\overline{\sigma}_g(3) & \varphi_m(3) & F_m(3) \end{bmatrix} \end{array} \right\}$$

φ_m : função do onda do elétron do alvo num estado excitado singleto, com spin $s = +\frac{1}{2}$

$\overline{\varphi_m}$: função do onda do elétron do alvo num estado excitado singleto, com spin $s = -\frac{1}{2}$.

O passo agora é expandir os determinantes e observar a regra de seleção com respeito às funções de onda spinoriais.

Por exemplo: Supondo $s = -\frac{1}{2}$ e comparando-o com todos os elementos da expansão do determinante dos tripletos obtemos:

$$\langle \overline{\varphi_{1n}}(2) | \varphi_{3n}(2) \rangle = 0$$

$$\langle \overline{\varphi_{1n}}(2) | 1\sigma_g(2) \rangle = 0$$

$$\langle \overline{\varphi_{1n}}(2) | \overline{F_{3n}}(2) \rangle = 1$$

$$\langle \overline{\varphi_{1n}}(2) | \overline{\varphi_{3n}}(2) \rangle = 1$$

$$\langle \overline{\varphi_{1n}}(2) | F_{3n}(2) \rangle = 0$$

$$\langle \overline{\varphi_{1n}}(2) | 1\overline{\sigma}_g(2) \rangle = 1$$

A equação de Schroedinger do sistema completo, $e^- + alvo$ é: $(H - E)\Psi = 0$

Para deduzir os potenciais de interação projetamos o operador $\hat{O} = h_1 + h_2 + h_3 + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{23}} - E$ para os canais do estado tripleto e singleto respectivamente [47], com uma variação completamente arbitrária δ nas funções $\Phi_{3n}(1, 2, 3)$ relativas ao elétron do contínuo.

De modo que:

$$\left\langle \delta\Phi_{3n}(1, 2, 3) \left| \hat{O} \right| \Phi_{1m}(1, 2, 3) \right\rangle = 0$$

Desenvolvendo a expressão acima através de uma álgebra relativametine simples, mas bastante trabalhosa. Após algumas simplificações temos:

$$\begin{aligned}
V_{13} : \langle \delta \Phi_1 | H - E | \Phi_3 \rangle : \\
\frac{1}{2\sqrt{3}} \left\{ \begin{aligned} & \delta F_m(3) \left| \left[\begin{aligned} & \left\langle 1\sigma_g(1) \varphi_m(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| F_n(1) \varphi_n(2) \right\rangle + \left\langle 1\sigma_g(1) \varphi_m(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_n(1) F_n(2) \right\rangle \right. \\ & - \left\langle 1\sigma_g(1) 1\sigma_g(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_n(1) 1\sigma_g(2) \right\rangle \langle \varphi_m(2) | F_n(2) \rangle \\ & + \left(\begin{aligned} & \left\langle 1\sigma_g(1) \varphi_m(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_n(1) 1\sigma_g(2) \right\rangle \\ & - \left\langle 1\sigma_g(1) \varphi_m(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| 1\sigma_g(1) \varphi_n(2) \right\rangle \langle 1\sigma_g(1) | F_n(1) \rangle \\ & + \left\langle \varphi_m(2) \left| \frac{1}{r_{23}} \right| \varphi_n(2) \right\rangle \end{aligned} \right) \end{aligned} \right] \right| 1\sigma_g(3) \rangle \\ & - \left\langle \delta F_m(3) \left| \left[\begin{aligned} & \left(\varepsilon_n - \frac{k_m^2}{2} \right) \langle \varphi_m(2) | F_n(2) \rangle + \left\langle \varphi_m(2) \left| \frac{1}{r_{23}} \right| F_n(2) \right\rangle \\ & \left\langle \varphi_m(2) \left| \frac{1}{r_{23}} \right| 1\sigma_g(2) \right\rangle \\ & - \left\langle 1\sigma_g(1) \varphi_m(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| 1\sigma_g(1) 1\sigma_g(2) \right\rangle \end{aligned} \right] \right| \varphi_n(3) \rangle \end{aligned} \right\} \quad (7.1)
\end{aligned}$$

Apresentamos abaixo as expressões equivalentes às demais transições efetuadas nos cálculos.

$$\begin{aligned}
V_{00} : \langle \partial \Phi_0 | H - E | \Phi_0 \rangle : \\
\frac{1}{3} \left[\begin{aligned} & \left\langle \partial F_0(3) \left| 2J_{1\theta_g} - K_{1\theta_g} + h_3 - \frac{k_0^2}{2} \right| F_0(3) \right\rangle \\ & - \left\langle \partial F_0(3) \left| \left(\varepsilon_{1\sigma_g} - \frac{k_0^2}{2} \right) \langle 1\sigma_g(1) | F_0(1) \rangle \right| 1\sigma_g(3) \right\rangle \end{aligned} \right] \quad (7.2)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
V_{01} : \langle \partial \Phi_0 | H - E | \Phi_1 \rangle : \\
\frac{1}{3\sqrt{2}} \left\{ \begin{aligned} & \left\langle \partial F_0(3) \left| 2 \left\langle 1\sigma_g(2) \left| \frac{1}{r_{23}} \right| \varphi_m(2) \right\rangle \right| F_m(3) \right\rangle \\ & + \left\langle \partial F_0(3) \left| \left[\begin{aligned} & \left\langle 1\sigma_g(1) 1\sigma_g(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| 1\sigma_g(1) \varphi_m(2) \right\rangle \langle 1\sigma_g(1) | F_m(1) \rangle \right. \\ & - \left\langle 1\sigma_g(1) 1\sigma_g(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| F_m(1) \varphi_m(2) \right\rangle \end{aligned} \right] \right| 1\sigma_g(3) \rangle \\ & - \left\langle \partial F_0(3) \left| \left[\left(\varepsilon_{1\theta_g} - \frac{k_m^2}{2} \right) \langle 1\sigma_g(1) | F_m(1) \rangle + \left\langle 1\sigma_g(1) \left| \frac{1}{r_{13}} \right| F_m(1) \right\rangle \right] \right| \varphi_m(3) \rangle \end{aligned} \right\} \quad (7.3)
\end{aligned}$$

$$V_{03} : \langle \partial \Phi_0 | H - E | \Phi_3 \rangle :$$

$$\frac{1}{\sqrt{6}} \left\{ \left\langle \partial F_0(3) \right| \left[\begin{array}{c} \left\langle 1\sigma_g(1) 1\sigma_g(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_n(1) F_n(2) \right\rangle \\ - \left\langle 1\sigma_g(1) 1\sigma_g(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_n(1) 1\sigma_g(2) \right\rangle \langle 1\sigma_g(2) | F_n(2) \rangle \end{array} \right] \left| 1\sigma_g(3) \right\rangle \right. \\ \left. - \left\langle \partial F_0(3) \right| \left[\left(\epsilon_n + \frac{k_n^2}{2} \right) \langle 1\sigma_g(2) | F_n(2) \rangle + \langle 1\sigma_g(2) | \frac{1}{r_{23}} | F_n(2) \rangle \right] \left| \varphi_n(3) \right\rangle \right\} \quad (7.4)$$

$$V_{11} : \langle \partial \Phi_1 | H - E | \Phi_1 \rangle :$$

$$-\frac{1}{6} \left\langle \delta F_m(3) \right| \left[\begin{array}{c} \frac{1}{3} \left\langle \delta F_m(3) \right| \left[h_3 + J_{1\sigma_g} + J_{\varphi m} - \frac{k_m^2}{2} \right] \left| F_m(3) \right\rangle \\ \left(\epsilon_{1\sigma_g}^* - \frac{k_m^2}{2} \right) \langle 1\sigma_g(1) | F_m(1) \rangle + \left\langle 1\sigma_g(1) \left| \frac{1}{r_{23}} \right| F_m(1) \right\rangle \\ - \left\langle 1\sigma_g(1) 1\sigma_g(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_m(1) 1\sigma_g(2) \right\rangle \langle \varphi_m(2) | F_m(2) \rangle \end{array} \right] \left| 1\sigma_g(3) \right\rangle \\ -\frac{1}{6} \left\langle \delta F_m(3) \right| \left[\begin{array}{c} \left(\epsilon_m - \frac{k_m^2}{2} \right) \langle \varphi_m(2) | F_m(2) \rangle + \left\langle \varphi_m(2) \left| \frac{1}{r_{23}} \right| F_m(2) \right\rangle \\ - \left\langle 1\sigma_g(1) \varphi_m(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| 1\sigma_g(1) 1\sigma_g(2) \right\rangle \langle 1\sigma_g(1) | F_m(1) \rangle \end{array} \right] \left| \varphi_m(3) \right\rangle \quad (7.5)$$

$$V_{33I} : \langle \delta \Phi_3 | H - E | \Phi_{3I} \rangle :$$

$$+\frac{1}{6} \left\langle \delta F_n(3) \right| \left[\begin{array}{c} \frac{1}{3} \left\langle \delta F_n(3) \right| \left[\left\langle \varphi_n(2) \left| \frac{1}{r_{23}} \right| \varphi_q(2) \right\rangle \right] \left| F_q(3) \right\rangle \\ \left(\epsilon_q - \frac{k_q^2}{2} \right) \langle \varphi_n(2) | F_q(2) \rangle + \left\langle \varphi_n(2) \left| \frac{1}{r_{23}} \right| F_q(2) \right\rangle \\ + \left(\begin{array}{c} \left\langle 1\sigma_g(1) \varphi_n(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| 1\sigma_g(1) 1\sigma_g(2) \right\rangle \\ - \left\langle \varphi_n(2) \left| \frac{1}{r_{23}} \right| 1\sigma_g(2) \right\rangle \end{array} \right) \langle 1\sigma_g(1) | F_q(1) \rangle \end{array} \right] \left| \varphi_q(3) \right\rangle \\ +\frac{1}{6} \left\langle \delta F_n(3) \right| \left[\begin{array}{c} \left\langle 1\sigma_g(1) \varphi_n(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| F_q(1) \varphi_q(2) \right\rangle \\ - \left\langle 1\sigma_g(1) \varphi_n(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_q(1) F_q(2) \right\rangle \\ + \left\langle 1\sigma_g(1) 1\sigma_g(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_q(1) 1\sigma_g(2) \right\rangle \langle \varphi_n(2) | F_q(2) \rangle \\ + \left(\begin{array}{c} \left\langle 1\sigma_g(1) \varphi_n(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_q(1) 1\sigma_g(2) \right\rangle \\ - \left\langle 1\sigma_g(1) \varphi_n(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| 1\sigma_g(1) \varphi_q(2) \right\rangle \end{array} \right) \langle 1\sigma_g(1) | F_q(1) \rangle \\ + \left\langle \varphi_n(2) \left| \frac{1}{r_{23}} \right| \varphi_q(2) \right\rangle \end{array} \right] \left| 1\sigma_g(3) \right\rangle \quad (7.6)$$

$$V_{11'} : \langle \delta \Phi_1 | H - E | \Phi_{1'} \rangle :$$

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{6} \left\langle \delta F_m(3) \right| \left[\begin{aligned} & \frac{1}{3} \left\langle \delta F_m(3) \right| \left\langle \varphi_m(2) \left| \frac{1}{r_{23}} \right| \varphi_q(2) \right\rangle \left| F_q(3) \right\rangle \\ & \left\langle -1\sigma_g(1) \varphi_m(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| F_q(1) \varphi_q(2) \right\rangle \\ & \left\langle \varphi_m(2) \left| \frac{1}{r_{23}} \right| \varphi_q(2) \right\rangle \\ & + \left(\begin{aligned} & - \left\langle 1\sigma_g(1) \varphi_m(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| 1\sigma_g(1) \varphi_q(2) \right\rangle \langle 1\sigma_g(1) | F_q(1) \rangle \\ & - \left\langle 1\sigma_g(1) \varphi_m(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_q(1) 1\sigma_g(2) \right\rangle \\ & - \left\langle 1\sigma_g(1) 1\sigma_g(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_q(1) 1\sigma_g(2) \right\rangle \langle \varphi_m(2) | F_q(2) \rangle \\ & + \left\langle 1\sigma_g(1) \varphi_m(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_q(1) F_q(2) \right\rangle \end{aligned} \right) \end{aligned} \right] \left| 1\sigma_g(3) \right\rangle \\
& - \frac{1}{6} \left\langle \delta F_m(3) \right| \left[\begin{aligned} & \left(\varepsilon_q - \frac{k_m^2}{2} \right) \langle \varphi_m(2) | F_q(2) \rangle \\ & + \left\langle \varphi_m(2) \left| \frac{1}{r_{23}} \right| F_q(2) \right\rangle \\ & + \left(\begin{aligned} & \left\langle \varphi_m(2) \left| \frac{1}{r_{23}} \right| 1\sigma_g(2) \right\rangle \\ & - \left\langle 1\sigma_g(1) \varphi_m(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| 1\sigma_g(1) 1\sigma_g(2) \right\rangle \end{aligned} \right) \langle 1\sigma_g(1) | F_q(1) \rangle \end{aligned} \right] \left| \varphi_q(3) \right\rangle
\end{aligned} \tag{7.7}$$

$$V_{33} : \langle \delta \Phi_3 | H - E | \Phi_3 \rangle :$$

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{3} \left\langle \delta F_n(3) \right| \left[h_3 + J_{1\sigma_g} + J_{\varphi_n} - \frac{k_n^2}{2} \right] \left| F_n(3) \right\rangle \\
& + \frac{1}{6} \left\langle \delta F_n(3) \right| \left[\begin{aligned} & \left(\epsilon_{1\sigma_g}^* - \frac{k_n^2}{2} \right) \langle 1\sigma_g(1) | F_n(1) \rangle + \left\langle 1\sigma_g(1) \left| \frac{1}{r_{13}} \right| F_n(1) \right\rangle \\ & + \left\langle 1\sigma_g(1) 1\sigma_g(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| 1\sigma_g(1) \varphi_n(2) \right\rangle \langle \varphi_n(2) | F_n(2) \rangle \end{aligned} \right] \left| 1\sigma_g(3) \right\rangle \\
& + \frac{1}{6} \left\langle \delta F_n(3) \right| \left[\begin{aligned} & \left(\epsilon_n - \frac{k_n^2}{2} \right) \langle \varphi_n(2) | F_n(2) \rangle + \left\langle \varphi_n(2) \left| \frac{1}{r_{23}} \right| F_n(2) \right\rangle \\ & + \left\langle 1\sigma_g(1) \varphi_n(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| 1\sigma_g(1) 1\sigma_g(2) \right\rangle \langle 1\sigma_g(1) | F_n(1) \rangle \end{aligned} \right] \left| \varphi_n(3) \right\rangle
\end{aligned} \tag{7.8}$$

Bibliografia

- [1] Bartschat K and Madison D H (1987) *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **20** 5839.
- [2] Chung S, Lin C C and Lee E T P (1975) *Phys. Rev. A* **12** 1340.
- [3] Cartwright D C and Kuppermann A (1967) *Phys. Rev* **163** 86.
- [4] Hazi A U (1981) *Phys. Rev. A* **23** 2232.
- [5] Lee M T and Mckoy V (1983) *Phys. Rev. A* **28** 697.
- [6] Fliflet A W, Mckoy V (1980) *Phys. Rev. A* **21** 1863.
- [7] Cgung S and Lin C C (1978) *Phys. Rev A* **27** 1874.
- [8] Baluja K L, Noble C L and Tennyson J (1985) *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys* **18** L851-5
- [9] Schneider B I, Collins L A (1985) *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys* **18** L857.
- [10] Lima M A P, Gibson T L, Huo W M and McKoy V (1985) *J. Phys. Rev. B: At. MO. Opt. Phys* **18** 865.
- [11] Lima M A P, Gibson T L, Mckoy V and Huo W M (1985) *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys* **18** 4527.
- [12] Lima M A P, Gibson T L, McKoy V and Huo W M (1988) *Phys. Rev. A* **38** 4527.
- [13] Branchett S E, Tennyson J and Morgan L A (1990) *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys* **23** 4625.
- [14] Branchett S E, Tennyson J and Morgan L A (1991) *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **24** 3479.
- [15] Parker S D, McCurdy C W, Rescigno T N and Lengsfeld III B H (1991) *Phys. Rev. A* **43** 3514.

- [16] Lima M A P, Gibson T L, Huo W M, Mckoy V (1988) *Phys. Rev. A* **38** L865.
- [17] Gillan C J, Noble C J, Burke P G, (1990) *J. Phys. B: At. Mol. Opt Phys.* **23** L407.
- [18] Sun Q, Winstead C and McKoy (1992) *Phys. Rev.A* **46** 6987.
- [19] Lengsfeld III T N and Rescigno T N (1991) *Phys. Rev A* **44** 2913.
- [20] Rescigno T N, McCurdy C W and McKoy V (1976) *J. Phys. Rev. A* **13** 216.
- [21] Middleton A G, Brunger M J, Teubner P J O, Anderson M W B, Noble C J, Wost G, Blun K, Burke P G and Fullerton C (1994) *J.Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **27** 4057.
- [22] Horáček J and Sasakawa T (1983) *Phys. Rev. A* **28** 2151.
- [23] Fujimoto M M (1997) *Theochem J Mol Struc* 394 **2-3** 117 .
- [24] Machado A M, Taveira A M A, Brescansin L M and Lee M-T (2001) *J. Mol. Struc (THEO-CHEM)* **574** 133.
- [25] Machado A M, Fujimoto M M, Taveira A M A, Brescansin L M and Lee M-T (2001) *Phys. Rev. A* **63** 032707.
- [26] Andersen N, Gallagher J W and Hertel I V (1988) *Phys. Rev.* **65** 1.
- [27] Tao L M and Mckoy V (1982) *J. Phys. B* **15** 3971.
- [28] Lee M-T, Lucchese R R and Mckoy V (1982) *Phys. Rev. A* **26** 3240.
- [29] Mu-Tao and Mckoy V (1983) *Phys. Rev. A* **28** 697.
- [30] Lee M-T and Mckoy V (1983) *J. Phys. B* **16** 657.
- [31] Lee M-T, Brescansin L M and Lima M A P (1990a) *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **23** 3859.
- [32] Lee M-T, Machado L E, Brescansin L M and Meneses G D (1991) *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **24** 509.
- [33] Seaton M J (1961) *Proc. Phys. Soc.* **77** 174
- [34] Silva Jr O S and da Paixão F J (1994) *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **27** L265.

- [35] Znojil M (1984) *Phys. Rev. A* **30** 2080.
- [36] Makowski A J, Raczyński A, Staszewska G (1985) *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **19** 3367.
- [37] Meyer H D, Horáček J and Cederbaum L S (1991) *Phys. Rev. A* **43** 3587.
- [38] Makowski A J, Raczyński A, Staszewska G (1986b) *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **19** 3367.
- [39] Sharp T E (1971) *Atomic Data* **2** 119.
- [40] Srivastava K and S. Jensen, (1977) *J. Phys. B* **10** 3341
- [41] Shemansky D E, Ajello J M and Hall D T (1985) *Astrophys. J.* **296** 765
- [42] Khakoo M and Trajmar S (1986) *Phys. Rev. A* **34** 146
- [43] Khakoo M, McAdams R and Shyn T W (1987) *Phys. Rev. A* **35** 2832.
- [44] Nishimura H and Danjo A (1986) *J. Phys. Soc. Japan* **55** 3031.
- [45] Hall R I and Andric L (1984) *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **17** 3815.
- [46] Rescigno T N, and Schneider B I (1988) *J. Phys. B* **21** L691.
- [47] Bransden B H (1983) *Atomic collision theory* **2. ed** Massachussets: Benjamin/Cummings.