

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À REDAÇÃO FINAL DA  
TESE DEFENDIDA PELO ALUNO EDUARDO MIRANDA E APRO-  
VADA PELA COMISSÃO JULGADORA.

03/01/89

Juandim

## FOTOIONIZAÇÃO DO H<sub>2</sub>S

EDUARDO MIRANDA

ORIENTADOR: LUIZ MARCO BRESCANSIN

Trabalho apresentado no Instituto  
de Física "Gleb Wataghin" da  
Universidade Estadual de Campinas  
para a obtenção do título de  
Mestre.

AGOSTO DE 1988

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Luiz Marco Brescansin, pela orientação e estímulo nesse trabalho e pela agradável convivência no dia-a-dia,

Aos Profs. Marco Aurélio Pinheiro Lima, Luiz Eugênio Machado e Fernando da Paixão Filho, pela ajuda constante e pela simpatia e delicadeza,

A Maria Emilia, por seu amor, apoio e bom humor,

Aos meus pais, por terem me dado condições afetivas e materiais de chegar até aqui e por nunca me terem faltado,

Ao pessoal de Belo Horizonte pela presença amiga em Campinas,

Aos habitantes do "BNH" - Hélio, Ricardo, Barone, Cris, Flávio, César - e aos outros colegas da UNICAMP - Márcio, Szpigel,... - por tornarem leve o cotidiano,

Ao David, pela amizade especial,

Ao Ademir e à Wilma, por tudo de bom que já compartilhamos,

Ao CNPq, FAPESP e UNICAMP, pelo apoio financeiro,

os meus agradecimentos.

## RESUMO

Apresentamos os resultados da aplicação do método iterativo de Schwinger na aproximação estático-troca para a fotoionização do  $H_2S$ , a partir do orbital mais externo não-ligante  $2b_1$ . Nossos resultados mostram um mínimo de Cooper no parâmetro de assimetria  $\beta$  a 33 eV (comprimento) e a 36 eV (velocidade), como esperado para moléculas que contenham enxofre e atribuem-no ao canal  $2b_1 \rightarrow ka_1$ . Comparamos esses resultados com outros resultados teóricos e experimentais existentes na literatura. Os cálculos foram feitos na região desde o limiar até 50 eV.

## ABSTRACT

We present the results of the application of the Schwinger iterative method in the static-exchange approximation to the photoionization of  $H_2S$ , from the outermost non-bonding  $2b_1$  orbital. Our results show a Cooper minimum in the asymmetry parameter  $\beta$  at 33 eV (length) and at 36 eV (velocity), as expected for sulphur-containing molecules and assign it to the  $2b_1 \rightarrow ka_1$  channel. We compare these results with other theoretical and experimental results from the literature. The calculations range from the threshold to 50 eV.

## ÍNDICE

Introdução.....	1
I - 1 : Estudo Geral do Problema de Fotoionização.....	4
I - 2 : O Problema de Espalhamento Associado à Foto- ionização.....	17
I - 3 : Aproximação no Cálculo da Função de Onda Li- gada : Hartree-Fock.....	25
I - 4A : Aproximação de Núcleos Fixos ( Born-Oppen- heimer.....	32
I - 4B : Redução do Problema de Muitos Corpos - Potencial Estático-Troca.....	34
I - 4C : Método Iterativo de Schwinger.....	39
I - 5 : Uso das Propriedades de Simetria da Molécula.....	50
II : Descrição do Sistema ( $\text{H}_2\text{S}$ ).....	57
III - 1 : Cálculo do Estado Ligado.....	61
III - 2 : Cálculo dos Parâmetros de Fotoionização.....	63
IV : Discussão dos Resultados.....	76
V : Conclusão.....	78
Apêndice: Dedução da Fórmula de SCD de Fotoionização.....	79
VI : Bibliografia.....	89

## INTRODUÇÃO

Os estudos de espectroscopia molecular de fotoelétrons começaram a ganhar maior interesse com os trabalhos de Turner e colaboradores (Turner, *et al.*, 1970) no começo da década de 60. A principal motivação desses trabalhos era caracterizar a molécula segundo um esquema de níveis de energia baseados em orbitais moleculares. Tais estudos, embora importantes para a determinação da estrutura molecular e da dinâmica da fotoionização, eram limitados pelo uso de fontes tradicionais de luz, incapazes de varrer uma gama contínua de energias fotônicas. Com o advento das fontes de luz síncrotron, feixes de fótons de energia e intensidades ajustáveis tornaram-se disponíveis e forneceram os meios necessários - juntamente com espectrômetros eletrônicos de alta resolução em energia e em ângulo - para o estudo altamente detalhado da dinâmica eletrônica de átomos e moléculas tanto para estados ligados quanto para a região do contínuo, através dos processos de fotoionização. Esses experimentos logo criaram uma crescente demanda por estudos teóricos de fotoionização molecular e atômica.

Entre os fenômenos que tipicamente afetam o espectro de fotoelétrons podemos citar, como mais importantes, as ressonâncias de forma e os mínimos de Cooper. As ressonâncias de forma correspondem ao aprisionamento temporário do elétron na barreira de potencial criada pela molécula, que se traduz num aumento da seção de choque integral de fotoionização na região espectral correspondente. Embora barreiras semelhantes sejam conhecidas em sistemas atômicos, os potenciais moleculares não-esféricos podem levar a ressonâncias de forma em valores altos do momento angular. Muito do atual interesse em fotoionização molecular se concentra

nessas ressonâncias. Os mínimos de Cooper correspondem à troca de sinal dos elementos de matriz de transição que descrevem o processo para determinados canais de fotoionização (Cooper, J. W., 1962). O anulamento desses elementos de matriz causa uma grande diminuição na seção de choque integral de fotoionização na região de energia correspondente, nos casos em que esses canais são responsáveis pela maior parte do processo. Também na distribuição angular dos fotoelétrons, esse anulamento tem enorme influência.

O cálculo dos parâmetros que descrevem a fotoionização molecular requer a consideração tanto do estado ligado inicial quanto do estado final ionizado com um fotoelétron no contínuo. A aproximação de Born-Oppenheimer é geralmente válida em ambos os casos. O cálculo do estado ligado inicial é feito através dos métodos usuais de química quântica (Hartree-Fock ou CI). O estado final é de cálculo mais difícil e tem-se focalizado muito interesse nessa área recentemente. As dificuldades desses cálculos surgem principalmente devido à não-esfericidade dos potenciais moleculares e à necessidade de se incluírem efeitos de troca nesses potenciais. As técnicas padrões da química quântica não podem ser transferidas imediatamente para problemas do contínuo. Por exemplo, o uso de expansões em funções de base de quadrado integrável é, a princípio, incompatível com as funções do contínuo, que não são normalizáveis. Além disso, o método variacional de Rayleigh-Ritz não é aplicável a funções de espalhamento e teremos de recorrer a outros princípios variacionais como o de Kohn (Kohn, 1948) ou o de Schwinger (Schwinger, 1947). Entretanto, a aproximação de partículas independentes ainda é viável para o problema de espalhamento. Essa aproximação não é capaz, no entanto, de descrever processos como a formação de estados intermediários auto-ionizantes, responsáveis

por outro tipo de ressonâncias.

Nosso objetivo nesse trabalho é estudar a fotoionização do orbital mais externo da molécula de  $H_2S$ , através do método iterativo de Schwinger na aproximação estático-troca (potencial Hartree-Fock) (Lucchese, R. R. e McKoy, V., 1981). A importância desse estudo advém do fato de que cálculos *ab initio* em moléculas não-lineares são bastante difíceis tanto devido à alta não-esfericidade do sistema quanto à presença do potencial dipolar permanente de longo alcance. Além disso, é grande o interesse no estudo de moléculas que contenham enxofre, pois a fotoionização a partir de orbitais cujo caráter atômico é do tipo 3p apresenta com frequência um mínimo de Cooper.

Nosso trabalho se dividirá em quatro partes. Na primeira parte faremos a exposição do modelo teórico adotado. Apresentaremos o problema da fotoionização na seção I-1 e o problema associado de espalhamento por ion na seção I-2. A seção I-3 se concentrará no cálculo do estado ligado e a seção I-4 no cálculo da função de onda do contínuo. Na seção I-5 faremos algumas considerações de simetria do problema a ser resolvido. Na parte II descreveremos o sistema estudado. A parte III será dedicada à apresentação dos resultados obtidos tanto para o estado ligado (III-1) quanto para o estado de espalhamento e parâmetros de fotoionização (III-2). Finalmente, discutiremos esses resultados na parte IV.



## I - 1: ESTUDO GERAL DO PROBLEMA DE FOTOIONIZAÇÃO

O processo de fotoionização consiste na incidência de radiação eletromagnética sobre algum alvo atômico ou molecular com energia suficiente para ionizá-lo. A radiação pode ser polarizada ou não. Uma medida de interesse do processo é a seção de choque diferencial (SCD) dos fotoelétrons, que é definida como sendo o número de fotoelétrons que atingem, por unidade de tempo, um detetor postado a uma certa distância do alvo espalhador (longe o suficiente para estar fora do alcance do potencial iônico) que subtende um ângulo sólido infinitesimal  $d\Omega$ , dividido pelo fluxo de fótons incidente. Na definição acima, supomos que os processos de fotoionização da amostra não estão correlacionados, isto é, a ionização de um átomo ou molécula por um fóton não interfere com o mesmo processo que possa ocorrer com outro átomo ou molécula vizinho, excluindo desta maneira fenômenos como a difração. Dessa forma, as medições de vários fotoelétrons correspondem a um *ensemble* estatístico de processos independentes igualmente preparados. Logo, na análise da dinâmica quântica em questão, podemos deter no estudo da interação individual da radiação eletromagnética com o átomo ou molécula.

Para deduzirmos a fórmula da SCD de fotoionização, faremos um tratamento semiclássico onde a radiação eletromagnética é tratada classicamente, mas o comportamento das partículas que compõem o sistema (núcleos e elétrons) é tratado quanticamente. Assim, o Hamiltoniano do sistema (que, de agora em diante, será suposto ser uma molécula) será o Hamiltoniano não relativístico usual, onde fazemos a substituição (Cohen-Tannoudji, 1977a):

$$\vec{p} \rightarrow \vec{p} - q \vec{A}(\vec{r}, t)$$

(I-1-1)

$\vec{p}$  : momento da partícula canonicamente conjugado a  $\vec{r}$ ,

$\vec{r}$  : posição da partícula,

$q$  : carga da partícula,

$\vec{A}(\vec{r}, t)$  : potencial vetorial do campo eletromagnético no ponto  $\vec{r}$  e no tempo  $t$ ,

e somamos o termo  $qU(\vec{r}, t)$ , onde  $U(\vec{r}, t)$  é o potencial escalar do campo eletromagnético no ponto  $\vec{r}$  e no tempo  $t$ . Como esse Hamiltoniano é dependente do tempo, ele induzirá transições nos níveis de energia da molécula.

Consideremos, então, uma onda eletromagnética plana, monocromática e polarizada na direção  $\hat{z}$ , com vetor de onda  $\vec{K} = K\hat{y}$  e frequência angular  $\omega$ . Essa onda pode ser descrita pelos potenciais:

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \hat{z} [ A e^{i(Ky-\omega t)} + A^* e^{-i(Ky-\omega t)} ] \quad (I-1-2a)$$

$$U(\vec{r}, t) = 0 \quad (I-1-2b)$$

que nos fornecem um campo elétrico  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  e uma indução magnética  $\vec{B}(\vec{r}, t)$ :

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} - \nabla U = i\omega \hat{z} [ A e^{i(Ky-\omega t)} - A^* e^{-i(Ky-\omega t)} ] \quad (I-1-3a)$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \nabla \times \vec{A} = iK \hat{x} [ A e^{i(Ky-\omega t)} - A^* e^{-i(Ky-\omega t)} ] \quad (I-1-3b)$$

respectivamente.

Se usarmos  $i\omega A = E/2$  e  $B = E/c = (K/\omega) E$ , onde  $c$  é a velocidade da luz no vácuo, obtemos:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = E \cos(Ky - \omega t) \hat{z} \quad (I-1-4a)$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = B \cos(Ky - \omega t) \hat{x} \quad (I-1-4b)$$

$E$  : amplitude do campo elétrico,

$B$  : amplitude da indução magnética,

com  $E$  e  $B \in \mathbb{R}$ . O vetor de Poynting médio no tempo, cujo módulo nos dá a intensidade média incidente  $\mathcal{I}$ , é:

$$\begin{aligned} \langle \vec{S} \rangle &= \epsilon_0 c^2 \langle \vec{E} \times \vec{B} \rangle = \epsilon_0 c^2 E B \hat{y} \langle \cos^2(Ky - \omega t) \rangle = \\ &= (\epsilon_0 c/2) E^2 \hat{y} = \mathcal{I} \hat{y} \end{aligned} \quad (I-1-5)$$

O Hamiltoniano total  $H$  será então:

$$\begin{aligned} H = & \sum_i (1/2m) [ \dot{\vec{r}}_i + e\vec{A}(\vec{r}_i, t) ]^2 + \sum_\alpha (1/2M_\alpha) [ \dot{\vec{R}}_\alpha - Z_\alpha e\vec{A}(\vec{R}_\alpha, t) ]^2 + \\ & + \sum_{\alpha\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|^2} + \sum_{ij} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|^2} - \sum_{\alpha i} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|^2} \end{aligned} \quad (I-1-6)$$

$\vec{r}_{i/j}$  : posição do  $i/j$ -ésimo elétron,

$\dot{\vec{r}}_{i/j}$  : momento canonicamente conjugado do  $i/j$ -ésimo elétron,

$m$  : massa do elétron,

$-e$  : carga do elétron,

$\vec{R}_{\alpha/\beta}$  : posição do  $\alpha/\beta$ -ésimo núcleo,

$\dot{\vec{R}}_{\alpha/\beta}$  : momento canonicamente conjugado do  $\alpha/\beta$ -ésimo núcleo,

$M_\alpha$  : massa do  $\alpha$ -ésimo núcleo,

$Z_{\alpha/\beta} e$  : carga do  $\alpha/\beta$ -ésimo núcleo,

$\sum_i$  : somatório sobre todos os elétrons,

$\sum_{\alpha}$ : somatório sobre todos os núcleos,

$\sum_{ij}$ : somatório sobre todos os pares possíveis de elétrons, sem auto-interações,

$\sum_{\alpha\beta}$ : somatório sobre todos os pares possíveis de núcleos, sem auto-interações,

$\sum_{\alpha i}$ : somatório sobre todos os pares possíveis de núcleos e elétrons.

Desenvolvendo (I-1-6), chegamos à seguinte expressão:

$$\begin{aligned}
 H = H_0 + (1/2m) \sum_i \left[ 2e \frac{\vec{p}_i \cdot \vec{A}(\vec{r}_i, t) + \vec{A}(\vec{r}_i, t) \cdot \vec{p}_i}{2} + e^2 A^2(\vec{r}_i, t) \right] + \\
 + \sum_{\alpha} (1/2M_{\alpha}) \left[ -2Z_{\alpha} e \frac{\vec{p}_{\alpha} \cdot \vec{A}(\vec{R}_{\alpha}, t) + \vec{A}(\vec{R}_{\alpha}, t) \cdot \vec{p}_{\alpha}}{2} + \right. \\
 \left. + Z_{\alpha}^2 e^2 A^2(\vec{R}_{\alpha}, t) \right] \quad \text{(I-1-7)}
 \end{aligned}$$

onde  $H_0$  é o Hamiltoniano molecular original:

$$\begin{aligned}
 H_0 = (1/2m) \sum_i p_i^2 + \sum_{\alpha} (p_{\alpha}^2 / 2M_{\alpha}) + \sum_{\alpha\beta} (Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2 / R_{\alpha\beta}) + \sum_{ij} e^2 / r_{ij} - \\
 - \sum_{\alpha i} Z_{\alpha} e^2 / r_{\alpha i} \quad \text{(I-1-8)}
 \end{aligned}$$

onde  $R_{\alpha\beta} = |\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|$ ,  $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$  e  $r_{\alpha i} = |\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}_i|$ .

Como, para uma onda plana no vácuo, o potencial vetorial  $\vec{A}$  tem a mesma direção que o campo elétrico  $\vec{E}$ , mas varia com a coordenada paralela à direção de propagação,  $\vec{p}$  comuta com  $\vec{A}(\vec{R}, t)$ , como pode ser visto com o auxílio da equação (I-1-2):

$$\begin{aligned} \vec{p}_\mu \cdot \vec{A}(\vec{R}_\mu, t) &= P_{z\mu} [ A e^{i(Ky_\mu - \omega t)} + A^* e^{-i(Ky_\mu - \omega t)} ] = \\ &= (E/\omega) P_{z\mu} \text{sen}(Ky_\mu - \omega t) = \vec{A}(\vec{R}_\mu, t) \cdot \vec{p}_\mu \end{aligned} \quad (I-1-9)$$

Portanto, (I-1-7) pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} H &= H_0 + (1/2m) \sum_i [ 2e \vec{p}_i \cdot \vec{A}(\vec{r}_i, t) + e^2 A^2(\vec{r}_i, t) ] + \\ &+ \sum_\alpha (1/2M_\alpha) [ -2Z_\alpha e \vec{p}_\alpha \cdot \vec{A}(\vec{R}_\alpha, t) + Z_\alpha^2 e^2 A^2(\vec{R}_\alpha, t) ] \end{aligned} \quad (I-1-10)$$

Estimemos agora a ordem de grandeza da razão  $\Xi$  entre os termos de ordem quadrática e de ordem linear em  $A$  no primeiro colchete de (I-1-10).

$$\text{Termo linear} = (e/m) \sum_i \vec{p}_i \cdot \vec{A}(\vec{r}_i, t) \approx (e/m) p |A|$$

$$\text{Termo quadrático} = (e^2/2m) \sum_i A^2(\vec{r}_i, t) \approx (e^2/m) |A|^2 \quad (I-1-11)$$

onde  $p$  é uma medida média do momento eletrônico.

$$\Xi = \frac{e |A|}{p} = \frac{e E}{2 \omega p} \approx \frac{e E a}{2 h \omega} \quad (I-1-12)$$

onde usamos a relação de de Broglie  $p = h/\lambda$  com  $\lambda = a$ , sendo  $a$  da ordem da dimensão das molécula ( $\approx 1 \text{ \AA}$ ). Por conseguinte, para um fóton típico de 10 eV e utilizando (I-1-5), obtemos, em unidades SI:

$$\Xi = 10^{-13} E = 10^{-13} \sqrt{\frac{2 \mathfrak{I}}{e_0 c}} \approx 10^{-12} \sqrt{\mathfrak{I}} \quad (I-1-13)$$

A estimativa (I-1-13), que também é válida

aproximadamente para o segundo colchete de (I-1-10), nos permite desprezar os termos de ordem quadrática para intensidades típicas ( $\approx 10^4$  W/m<sup>2</sup>). Ficamos finalmente com:

$$H \approx H_0 + e/m \sum_i \vec{p}_i \cdot \vec{A}(\vec{r}_i, t) - e \sum_{\alpha} \langle Z_{\alpha}/M_{\alpha} \rangle \vec{p}_{\alpha} \cdot \vec{A}(\vec{R}_{\alpha}, t) \quad (\text{I-1-14})$$

Estimemos, desta vez, a razão  $\Lambda$  entre o termo nuclear e o termo eletrônico em (I-1-14):

$$\Lambda \approx \frac{m P}{M p} \quad (\text{I-1-15})$$

onde  $P$  é uma medida média do momento nuclear e  $M$  é uma massa média dos núcleos. Se considerarmos o movimento nuclear como aproximadamente harmônico, tem-se que:

$$\frac{P^2}{2M} = \frac{1}{2} \left( n + \frac{1}{2} \right) h \nu_{\text{vib}} \quad (\text{I-1-16})$$

onde  $\nu_{\text{vib}}$  é uma frequência típica de vibração ( $\approx 10^{14}$  Hz). Consideremos também que:

$$\frac{P^2}{2m} \approx I_p \approx 10 \text{ eV} \quad (\text{I-1-17})$$

onde  $I_p$  é um potencial de ionização típico. Dessa forma, obtemos:

$$\frac{P^2}{p^2} \approx 10^{-1} \frac{M}{m} \quad (\text{I-1-18})$$

para  $n = 0$  em (I-1-16), que leva a:

$$\Lambda \approx 10^{-2}. \quad (\text{I-1-19})$$

Portanto, justifica-se a aproximação de desprezarmos o último termo em (I-1-14). Devemos observar que essa aproximação é bastante semelhante, na sua justificativa, à aproximação de núcleos fixos a ser discutida mais adiante.

A equação resultante, após as aproximações discutidas acima, é:

$$H = H_0 + \frac{e}{m} \sum_i \vec{p}_i \cdot \vec{A}(\vec{r}_i, t) = H_0 + W(t) \quad (\text{I-1-20})$$

onde trataremos  $W(t)$  como uma pequena perturbação dependente do tempo em relação a  $H_0$ .

Façamos agora a expansão das exponenciais em (I-1-2a) em uma série de potências em  $Ky$ :

$$\begin{aligned} \vec{A}(\vec{r}, t) = \hat{z} [ & (A e^{-i\omega t} + A^* e^{i\omega t}) + iKy(A e^{-i\omega t} - A^* e^{i\omega t}) - \\ & - (1/2) K^2 y^2 (A e^{-i\omega t} + A^* e^{i\omega t}) + \dots ] \end{aligned} \quad (\text{I-1-21})$$

Como  $A = E/2\omega i$ :

$$A e^{-i\omega t} + A^* e^{i\omega t} = E/2\omega i (e^{-i\omega t} - e^{i\omega t}) = - (E/\omega) \text{sen } \omega t \quad (\text{I-1-22})$$

$$A e^{-i\omega t} - A^* e^{i\omega t} = E/2\omega i (e^{-i\omega t} + e^{i\omega t}) = (E/\omega i) \text{cos } \omega t, \quad (\text{I-1-23})$$

donde concluímos que (I-1-21) torna-se:

$$\begin{aligned} \vec{A}(\vec{r}, t) = - (E/\omega) \hat{z} [ & \text{sen } \omega t - Ky \text{cos } \omega t - \\ & - (1/2) K^2 y^2 \text{sen } \omega t + \dots ] \end{aligned} \quad (\text{I-1-24})$$

Levando (I-1-24) em (I-1-20), temos:

$$H \approx H_0 - (eE/m\omega) \left[ p_x \sin \omega t - K p_x y \cos \omega t - \right. \\ \left. - (1/2) K^2 p_x y^2 \sin \omega t + \dots \right] \quad (I-1-25)$$

$$\text{onde } p_x = \sum_i p_{ix}, \quad p_x y = \sum_i p_{ix} y_i \quad \text{e} \quad p_x y^2 = \sum_i p_{ix} y_i^2.$$

Para calcularmos a probabilidade de transição por unidade de tempo para o sistema, considerado como estando inicialmente no estado ligado  $\Psi_i$  (autofunção do Hamiltoniano não-perturbado  $H_0$ ), usaremos a teoria de perturbação dependente do tempo em 1<sup>o</sup> ordem (regra de ouro de Fermi, Cohen-Tannoudji, 1977b). Como sabido, teríamos que calcular os elementos de matriz dos operadores  $p_x$ ,  $Kp_x y$ ,  $K^2 p_x y^2$  etc., entre o estado inicial  $\Psi_i$  e o estado final do contínuo correspondente ao íon residual e ao fotoelétron ejetado. Entretanto, devido à presença da função de onda ligada do estado inicial  $\Psi_i$ , a ordem de grandeza dos termos acima será  $p$ ,  $p(Ka)$ ,  $p(K^2 a^2)$ . A relação entre cada termo e o termo anterior é, em consequência, da ordem de  $Ka$ . Para radiação eletromagnética de comprimento de onda apropriado para a produção de fotoelétrons de baixa energia ( $\approx 10$  eV)  $K = 2\pi/\lambda \approx 10^7 \text{ m}^{-1}$ , dando  $Ka \approx 10^{-2}$ . Por conseguinte, podemos nos limitar ao primeiro termo da expansão do potencial perturbativo em (I-1-25). Essa é a chamada aproximação de dipolo:

$$H \approx H_0 + W_d(t) = H_0 - \frac{eE}{m\omega} p_x \sin \omega t = H_0 - D_x \sin \omega t \quad (I-1-26a)$$

$$D_x = (eE/m\omega) p_x \quad (I-1-26b)$$

Observamos, de passagem, que essa fórmula final contém a direção de polarização através da componente do operador momento  $\hat{p}$  e independe da direção de propagação.

Usando agora a regra de ouro de Fermi, achamos a



probabilidade de transição  $w$  por unidade de tempo e por unidade de ângulo sólido na direção do vetor de onda do fotoelétron  $\vec{k}$  para uma transição entre o estado ligado inicial  $\Psi_i$  e o estado do contínuo final  $\Psi_k$ :

$$w = \frac{\pi}{2\hbar} |\langle \Psi_k | D_z | \Psi_i \rangle|^2 \rho(E_f) \quad (I-1-27)$$

$E_i$  : energia do estado  $\Psi_i$ ,

$E_f$  : energia do estado  $\Psi_k$ , onde  $E_f = E_i + \hbar\omega$

$\rho(E)$  : densidade de estados finais por unidade de energia e ângulo sólido na direção de  $\vec{k}$ .

Na equação (I-1-27), supomos que a função de onda  $\Psi_k$  esteja normalizada de forma a que tenhamos:

$$\int \Psi_{k'}^* \Psi_k d\tau = \delta(\vec{k}' - \vec{k}), \quad (I-1-28)$$

onde a integração se estende sobre todas as variáveis eletrônicas.

Da própria definição de  $\rho(E)$  segue que:

$$d\vec{k} = \rho(E) dE d\Omega = k^2 dk d\Omega \quad \rightarrow \quad \rho(E) = k^2 \frac{dk}{dE} \quad (I-1-29)$$

Mas a energia final é:

$$E_f = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + E_{ion} \quad (I-1-30)$$

onde  $E_{ion}$  é a energia do ion positivo residual e o primeiro termo corresponde à energia do fotoelétron, quando fora do alcance do potencial iônico. Para  $\rho(E)$  achamos:

$$k = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{E - E_{\text{ion}}} \quad \rightarrow \quad \frac{dk}{dE} = \frac{\sqrt{2m}}{2\hbar} (E - E_{\text{ion}})^{-1/2} = m/(\hbar^2 k) \rightarrow$$

$$\rightarrow \rho(E) = mk/\hbar^2 \quad (\text{I-1-31})$$

Levando (I-1-26b) e (I-1-31) em (I-1-27) encontramos:

$$v = (\pi/2\hbar^3) (eE^2/m\omega^2) k |\langle \Psi_k | p_z | \Psi_i \rangle|^2 \quad (\text{I-1-32})$$

Para acharmos a SCD de fotoionização, basta dividirmos a expressão (I-1-32) pelo fluxo de fótons incidente  $\mathcal{Y}$ . Ele é dado pela intensidade incidente  $\mathcal{I}$  dividida pela energia  $\hbar\omega$  de cada fóton:

$$\mathcal{Y} = \frac{\epsilon_0 c E^2}{2\hbar\omega} \quad (\text{I-1-33})$$

Logo:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left[ \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2 m} \right] \frac{4\pi^2}{c} \frac{k}{\omega} |\langle \Psi_k | p_z | \Psi_i \rangle|^2 \quad (\text{I-1-34})$$

Se utilizarmos unidades atômicas, nas quais fazemos, por definição,:

$$\left. \begin{aligned} \hbar &= 1 \\ e &= 1 \\ m &= 1 \\ 4\pi\epsilon_0 &= 1 \end{aligned} \right\} \quad (\text{I-1-35})$$

a expressão (I-1-34) perde o termo entre colchetes.

Resta-nos agora discutir as condições de contorno a serem impostas à função de onda  $\Psi_f$ . A função  $\Psi_f$  deve corresponder à função de onda de espalhamento elástico do fotoelétron pelo ion

final, com condição de contorno no infinito de onda espalhada convergente ("incoming") mais uma onda plana com vetor de onda  $\vec{k}$ . Tais funções de onda têm o seguinte comportamento assintótico (Joachain, 1975a):

$$\Psi_k^{(\pm)}(\vec{R}_\alpha, \vec{r}_i) = \frac{\Phi(\vec{R}_\alpha, \vec{r}_i)}{(2\pi)^{3/2}} \left\{ e^{i[\vec{k} \cdot \vec{r}_f + \gamma \ln(kr_f - \vec{k} \cdot \vec{r}_f)]} + \right. \\ \left. | \vec{r}_f | \longrightarrow \infty \right. \\ \left. + f^{(\pm)}(\Omega_f) \frac{e^{\pm i(kr_f - \gamma \ln 2kr_f)}}{r_f} \right\} \quad (I-1-36)$$

$\vec{r}_f$  : posição do fotoelétron,

$\vec{r}_i$  : posição dos demais elétrons ligados ao íon final,

$\Phi$  : função de onda do íon residual,

$f^{(\pm)}(\Omega_f)$  : amplitude de espalhamento como função do ângulo sólido determinado por  $\vec{r}_f$ ,

$\pm$  : tipo de condição de contorno no infinito (+  $\rightarrow$  "outgoing",  
-  $\rightarrow$  "incoming")

$\gamma$  : constante dependente da energia do fotoelétron.

Conforme já dito acima, devemos utilizar em (I-1-34) apenas a função do tipo (-) de (I-1-36). A razão é que, para tempos grandes positivos, podemos formar um pacote de ondas pela superposição de funções do tipo  $\Psi_k^{(-)}$ , que aproxima uma onda plana na direção de  $\vec{k}$ , sem ondas esféricas espalhadas (Breit e Bethe, 1954). Esse pacote conterá ondas esféricas do tipo (+) para tempos grandes negativos, mas como o pacote final é formado apenas após a transição, ele não conterá nunca tais ondas esféricas. Dessa forma, é possível identificar a direção de  $\vec{k}$  em  $\Psi_k^{(-)}$  com a direção do fotoelétron colhido numa medida de SCD de fotoionização.

Para o Hamiltoniano molecular geral (I-1-8) é válida a seguinte expressão para o comutador de  $\vec{r}$  com  $H_0$ , que pode ser prontamente deduzida, utilizando-se as regras de comutação entre o operador posição e o momento canonicamente conjugado:

$$[\vec{r}, H_0] = \frac{i\hbar}{m} \vec{p} \quad \text{(I-1-37)}$$

onde  $\vec{r} = \sum_i \vec{r}_i$ ,  $\vec{p} = \sum_i \vec{p}_i$  e  $[A,B]$  é o comutador de A e B.

De (I-1-37) segue que:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_k^{(-)} | [\vec{r}, H_0] | \Psi_i \rangle &= (E_i - E_k) \langle \Psi_k^{(-)} | \vec{r} | \Psi_i \rangle = \\ &= \frac{i\hbar}{m} \langle \Psi_k^{(-)} | \vec{p} | \Psi_i \rangle \end{aligned} \quad \text{(I-1-38)}$$

e:

$$\langle \Psi_k^{(-)} | \vec{p} | \Psi_i \rangle = im\omega \langle \Psi_k^{(-)} | \vec{r} | \Psi_i \rangle \quad \text{(I-1-39)}$$

onde usamos que  $E_f - E_i = \hbar\omega$ .

Levando (I-1-39) em (I-1-34), obtemos:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left[ \frac{e^2 m}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} \right] \frac{4\pi^2}{c} k\omega |\langle \Psi_k^{(-)} | z | \Psi_i \rangle|^2 \quad \text{(I-1-40)}$$

e, novamente, em unidades atômicas some o termo entre colchetes.

As expressões (I-1-34) e (I-1-40) correspondem às SCD's nas formas velocidade e comprimento, respectivamente. Quando as funções  $\Psi_k^{(-)}$  e  $\Psi_i$  são exatas, ambas fornecem a mesma SCD. No entanto, quando as funções acima são aproximadas, as SCD's serão diferentes e cada uma será uma aproximação da SCD real.

Para calcularmos as seções de choque integrais (SCI) de fotoionização, devemos integrar as expressões (I-1-34) e (I-1-40) sobre todos os ângulos sólidos  $\Omega$ , encontrando assim as SCI's nas formas velocidade e comprimento, respectivamente.

Para obtermos expressões das SCD's e SCI's que possam ser comparadas com as medidas de laboratório para as moléculas na fase gasosa, devemos promediar as expressões obtidas sobre todas as orientações moleculares. Chegaremos, dessa forma, à seguinte expressão (Apêndice):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \alpha [ 1 + \beta P_2(\cos \theta) ] \quad (\text{I-1-41})$$

onde  $\theta$  é o ângulo entre a direção de polarização da luz e o vetor de onda  $\vec{k}$  do fotoelétron e  $\alpha$  e  $\beta$  são dois parâmetros a serem calculados. Podemos obter a SCI integrando (I-1-41):

$$\begin{aligned} \sigma &= 2\pi \int_0^\pi \alpha [ 1 + \beta P_2(\cos \theta) ] \sin \theta \, d\theta = 2\pi \int_{-1}^1 \alpha [ 1 + \beta P_2(x) ] \, dx = \\ &= 4\pi \alpha \longrightarrow \alpha = \frac{\sigma}{4\pi} \end{aligned} \quad (\text{I-1-42})$$

onde usamos a ortogonalidade entre  $P_2(x)$  e  $P_0(x) = 1$ .

Portanto,:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma}{4\pi} [ 1 + \beta P_2(\cos \theta) ] \quad (\text{I-1-43})$$

Assim, devemos calcular dois parâmetros para descrevermos completamente uma experiência de medida de SCD de fotoionização: a SCI  $\sigma$  e o assim chamado parâmetro de assimetria  $\beta$ .

## I - 2: O PROBLEMA DE ESPALHAMENTO ASSOCIADO À FOTOIONIZAÇÃO

Como explicado na seção I - 1, um dos problemas a ser resolvido para o cálculo da SCD de fotoionização é encontrar a função de onda final do contínuo que apresenta o comportamento correspondente a um fotoelétron espalhado e um íon residual positivo. Também apontamos a necessidade de se especificar o comportamento assintótico dessa função de onda ( $|\vec{r}_f| \rightarrow \infty$ , onde  $\vec{r}_f$  é a posição do elétron espalhado) como sendo o de onda esférica espalhada do tipo "incoming", eq. (I-1-36). Essa função de onda é autofunção do Hamiltoniano molecular  $H_0$  (I-1-8) e o problema em questão é um problema de muitos corpos, o que o torna muito difícil de ser resolvido. Uma maneira aproximada usual de resolvê-lo é reduzir o problema de muitos corpos a um problema correspondente de um corpo, que guarde semelhança com o problema original. Assim, procederemos de maneira que o problema de espalhamento inicial seja reduzido a uma processo de espalhamento potencial. Esse potencial será um potencial efetivo que descreverá a ação do elétron espalhado com um íon congelado em seu estado final. A discussão mais detalhada desse potencial, chamado estático-troca, será feita na seção I - 4 - B. Por enquanto, basta sabermos que precisamos achar a função de espalhamento de um elétron por um potencial espalhador  $V(\vec{r})$ , que será, de modo geral, não-esférico e não-local. Portanto, tentaremos resolver a seguinte equação (de agora em diante, a posição do fotoelétron será denotada por  $\vec{r}$ ):

$$\left[ -\frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] \psi_k^{(\pm)}(\vec{r}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \psi_k^{(\pm)}(\vec{r}) \quad (\text{I-2-1})$$

$\vec{r}$  = posição do fotoelétron,

$\vec{p}$  = momento canonicamente conjugado a  $\vec{r}$ ,

$m$  = massa do elétron,

$V(\vec{r})$  = potencial estático-troca espalhador referido acima,

$\vec{k}$  = vetor de onda do fotoelétron,

$\psi_k^{(\pm)}$  = autofunção de espalhamento com condições de contorno do tipo "incoming" (-) e "outgoing" (+).

$\psi_k^{(\pm)}$  terá o comportamento assintótico da função que multiplica a função de onda iônica da equação (I-1-36)  $\Phi(\vec{R}, \vec{r})$ , a saber:

$$\psi_k^{(\pm)}(\vec{r}) = (2\pi)^{-3/2} \left\{ e^{i[\vec{k} \cdot \vec{r} + \gamma \ln(kr - \vec{k} \cdot \vec{r})]} + \right. \\ \left. f^{(\pm)}(\Omega) \frac{e^{\pm i(kr - \gamma \ln 2kr)}}{r} \right\} \quad (I-2-2)$$

$|\vec{r}| \rightarrow \infty$

onde valem as mesmas definições de (I-1-35), exceto pelo fato de que as coordenadas do fotoelétron perderam o subíndice  $i$ .

Em unidades atômicas e substituindo  $\vec{p}$  por  $-i\hbar\nabla$ , (I-2-1) fica:

$$\left( \frac{\nabla^2}{2} + V(\vec{r}) - \frac{k^2}{2} \right) \psi_k^{(\pm)}(\vec{r}) = 0 \quad (I-2-3)$$

Como  $V(\vec{r})$  é o potencial de um íon, é conveniente explicitar o comportamento coulombiano de longo alcance na equação (I-2-3). Se, além disso, multiplicamos toda a equação por 2, obtemos:

$$\left[ -\nabla^2 + 2 \left( V(\vec{r}) + \frac{1}{r} \right) - \frac{2}{r} - k^2 \right] \psi_k^{(\pm)}(\vec{r}) = 0, \text{ ou}$$

$$\left[ -\nabla^2 + 2 V_{\bullet}(\vec{r}) - \frac{2}{r} - k^2 \right] \psi_k^{(\pm)}(\vec{r}) = 0 \quad (\text{I-2-4})$$

onde  $V_{\bullet}(\vec{r}) = V(\vec{r}) + \frac{1}{r}$  é o potencial de curto alcance. Chamaremos  $2 V_{\bullet}(\vec{r})$  de  $U_{\bullet}(\vec{r})$ .

A expressão (I-2-4) nos define um problema de espalhamento por dois potenciais  $U_{\bullet}(\vec{r})$  e  $-2/r$ . Vamos escrevê-la da seguinte maneira:

$$\left( H^0 + V^0 + V^1 \right) \psi_k^{(\pm)} = \left( H^1 + V^1 \right) \psi_k^{(\pm)} = E \psi_k^{(\pm)} \quad (\text{I-2-5})$$

com  $H^0 = -\nabla^2$ ;  $V^0 = -2/r$ ;  $V^1 = U_{\bullet}$ ;  $E = k^2$  e  $H^1 = H^0 + V^0$ . Para encontrarmos uma solução de (I-2-5) que satisfaça à condição de contorno (I-2-2) usaremos a equação integral de Lippmann-Schwinger (Joachain, 1975b), pois ela já incorpora a condição de contorno citada. No formalismo de operadores ela é<sup>1,2</sup>:

$$\psi_k^{(\pm)} = \varphi_k + G_0^{(\pm)} (V^0 + V^1) \psi_k^{(\pm)} \quad (\text{I-2-6})$$

<sup>1</sup>Na verdade, não podemos escrever a equação integral para esse problema dessa maneira, pois o potencial total não decai suficientemente rápido (mais rápido que  $1/r$ ) quando  $r \rightarrow \infty$ . Porém, o resultado final é válido mesmo quando  $V^0$  é coulombiano. Podemos imaginar que o potencial é truncado a partir de um  $R$  grande e fazemos o limite quando  $R \rightarrow \infty$ . Ver, por exemplo, (Messiah, 1968a).

<sup>2</sup>Não usaremos os sinais  $| \rangle$  ou  $\langle |$  para os kets e bras, para simplificar a notação, exceto quando necessário para evitar confusão.



onde  $\varphi_k = (2\pi)^{-3/2} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$  é autofunção de  $H^0$  e  $G_0^{(\pm)}$  é a função de Green do Hamiltoniano  $H^0$ , dada formalmente por:

$$G_0^{(\pm)} = \frac{1}{E - H^0 \pm i\epsilon} = \frac{1}{k^2 - H^0 \pm i\epsilon} \quad (I-2-7)$$

Utilizando agora a seguinte expressão, que é facilmente deduzida para quaisquer operadores A e B,:

$$\frac{1}{A} - \frac{1}{B} = \frac{1}{A} (B - A) \frac{1}{B} \quad (I-2-8)$$

podemos obter, fazendo  $A = E - H^1 \pm i\epsilon$  e  $B = E - H^0 \pm i\epsilon$ ,

$$\frac{1}{E - H^1 \pm i\epsilon} - \frac{1}{E - H^0 \pm i\epsilon} = \frac{1}{E - H^1 \pm i\epsilon} V^0 \frac{1}{E - H^0 \pm i\epsilon} \quad (I-2-9)$$

Se agora levarmos a equação acima em (I-2-6), encontraremos:

$$\psi_k^{(\pm)} = \varphi_k + G_1^{(\pm)} (V^0 + V^1) \psi_k^{(\pm)} - G_1^{(\pm)} V^0 G_0^{(\pm)} (V^0 + V^1) \psi_k^{(\pm)} \quad (I-2-10)$$

onde  $G_1^{(\pm)} = \frac{1}{E - H^1 \pm i\epsilon}$ . Mas da própria (I-2-6) temos que:

$$G_0^{(\pm)} (V^0 + V^1) \psi_k^{(\pm)} = \psi_k^{(\pm)} - \varphi_k \quad (I-2-11)$$

que, quando levada ao último termo de (I-2-10), fornece:

$$\psi_k^{(\pm)} = \varphi_k + G_1^{(\pm)} V^0 \varphi_k + G_1^{(\pm)} V^1 \psi_k^{(\pm)} \quad (I-2-12)$$

Como  $H^1 = H^0 + V^0$ , podemos definir  $\chi_k^{(\pm)}$  como sendo as soluções do

problema de espalhamento definido por  $H^1$ , de tal forma que:

$$\chi_k^{(\pm)} = \rho_k + G_0^{(\pm)} V^0 \chi_k^{(\pm)} = \rho_k + G_1^{(\pm)} V^0 \rho_k \quad (I-2-13)$$

Levando agora (I-2-13) em (I-2-12), chegamos finalmente a:

$$\psi_k^{(\pm)} = \chi_k^{(\pm)} + G_1^{(\pm)} V^1 \psi_k^{(\pm)} \quad (I-2-14)$$

Essa equação define uma  $\psi_k^{(\pm)}$  que tem o comportamento assintótico desejado (I-2-2). Além disso, pode-se deduzir diretamente de (I-2-14) que a amplitude de espalhamento  $f^{(\pm)}(\Omega)$  pode ser dada por:

$$f^{(\pm)}(\Omega) = -2\pi^2 \langle \chi_{\pm kr}^{(\mp)} | U_0 | \psi_k^{(\pm)} \rangle \quad (I-2-15)$$

Lembrando agora que o Hamiltoniano  $H^1$  define um problema de espalhamento por um potencial coulombiano, temos as funções  $\chi_k^{(\pm)}$  em forma fechada (Joachain, 1975c):

$$\chi_k^{(\pm)}(\hat{r}) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sum_{l,m} i^l e^{\pm i\sigma_l} \frac{F_l(\gamma, kr)}{kr} Y_{lm}^*(\hat{k}) Y_{lm}(\hat{r}) \quad (I-2-16)$$

onde  $\sigma_l = \arg [ \Gamma(l + 1 + i\gamma) ]$ ;  $\gamma = -\frac{1}{k}$ ;  $Y_{lm}(\Omega)$  são os harmônicos esféricos e  $F_l(\gamma, kr)$  é a função regular de Coulomb definida como:

$$F_l(\gamma, kr) = \frac{2^l e^{-\pi\gamma/2} |\Gamma(l+1+i\gamma)|}{(2l+1)!} e^{ikr} (kr)^{l+1} {}_1F_1(l+1+i\gamma, 2l+2; -2ikr) \quad (I-2-17)$$

onde  ${}_1F_1(a, b; z)$  é a função hipergeométrica confluyente.

Em (I-2-14), além das funções de espalhamento coulombianas, temos também a função de Green coulombiana  $G_1^{(\pm)}$  em forma fechada (Rodberg, 1967a):

$$G_1^{(\pm)}(\vec{r}, \vec{r}') = G^{c(\pm)}(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{krr'} \sum Y_{lm}(\hat{r}) Y_{lm}^*(\hat{r}') \times \\ F_l(\gamma, kr, r') [ G_l(\gamma, kr, r') \pm i F_l(\gamma, kr, r') ] \quad (I-2-18)$$

onde  $r, (r')$  é o maior (menor) entre  $r$  e  $r'$  e  $G_l(\gamma, kr)$  é a função irregular de Coulomb definida como:

$$G_l(\gamma, kr) = \frac{2^l e^{-\pi\gamma/2} |\Gamma(l+1+i\gamma)|}{(2l+1)!} e^{ikr} (kr)^{l+1} G(l+1+i\gamma, 2l+2; -2ikr) \quad (I-2-19)$$

onde  $G(a, b; z)$  é uma função hipergeométrica confluyente irregular na origem (Joachain, 1975d).

Expandindo nossa solução  $\psi_k^{(\pm)}$  em ondas parciais em  $\hat{k}$ :

$$\psi_k^{(\pm)}(\vec{r}) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sum_{l, m} i^l \psi_{klm}^{(\pm)}(\vec{r}) Y_{lm}^*(\hat{k}) \quad (I-2-20)$$

e levando, juntamente com (I-2-15), na equação (I-2-14) ficamos com:

$$\psi_{klm}^{(\pm)} = \chi_{klm}^{(\pm)} + G^{c(\pm)} U_{klm} \psi_{klm}^{(\pm)} \quad (I-2-21)$$

onde:

$$\chi_{klm}^{(\pm)}(\vec{r}) = e^{\pm i\sigma_l} \frac{F_l(\gamma, kr)}{kr} Y_{lm}(\hat{r}) \quad (I-2-22)$$

e onde usamos que  $G^{c(\pm)}$  e  $U_{\bullet}$  não dependem de  $\hat{k}$  (ou seja, dos ângulos esféricos que definem a direção de  $\hat{k}$ )<sup>3</sup> e o teorema de unicidade da expansão em harmônicos esféricos.

Nosso tratamento consistirá em determinar a matriz de espalhamento  $T$  para o potencial  $U_{\bullet}$  e com ela construir a função de onda  $\psi_k^{(\pm)}$ , com a qual acharemos a SCD de fotoionização. Com efeito, podemos definir a matriz  $T^{(\pm)}$  devido ao potencial de curto alcance  $U_{\bullet}$  "on the energy shell", como sendo:

$$U_{\bullet} \psi_{klm}^{(\pm)} = T^{(\pm)} \chi_{klm}^{(\pm)} \quad (I-2-23)$$

Multiplicando a equação (I-2-21) por  $U_{\bullet}$ , obtemos:

$$U_{\bullet} \psi_{klm}^{(\pm)} = U_{\bullet} \chi_{klm}^{(\pm)} + U_{\bullet} G^{c(\pm)} U_{\bullet} \psi_{klm}^{(\pm)} \quad (I-2-24)$$

Usando a equação (I-2-23) temos:

$$T^{(\pm)} \chi_{klm}^{(\pm)} = U_{\bullet} \chi_{klm}^{(\pm)} + U_{\bullet} G^{c(\pm)} T^{(\pm)} \chi_{klm}^{(\pm)} \quad (I-2-25)$$

que nos leva imediatamente à equação da matriz  $T^{(\pm)}$ :

$$T^{(\pm)} = U_{\bullet} + U_{\bullet} G^{c(\pm)} T^{(\pm)} \quad (I-2-26)$$

Dessa maneira:

$$\psi_{klm}^{(\pm)} = \chi_{klm}^{(\pm)} + G^{c(\pm)} T^{(\pm)} \chi_{klm}^{(\pm)} = [1 + G^{c(\pm)} T^{(\pm)}] \chi_{klm}^{(\pm)} \quad (I-2-27)$$

<sup>3</sup>Entretanto, veremos que  $U_{\bullet}$  depende de  $|\hat{k}|$ .

Assim, nosso método consiste em obter os elementos de matriz de  $T^{(\pm)}$ , usando um processo iterativo baseado no princípio variacional de Schwinger, a ser discutido mais adiante, e, a partir desses elementos, construir as funções de onda de espalhamento  $\psi_{klm}^{(-)}(\vec{r})$ .

# I - 3: APROXIMAÇÃO NO CÁLCULO DA FUNÇÃO DE ONDA LIGADA:

## HARTREE-FOCK

Para o cálculo da função de onda do estado ligado, necessária para o elemento de matriz do operador dipolo em (I-1-34) ou (I-1-40), devemos resolver a equação de Schrödinger independente do tempo para o Hamiltoniano  $H_0$  (eq. I-1-8) da molécula em questão:

$$H_0 \Psi_i = E_i \Psi_i \quad (I-3-1a)$$

$$H_0 = (1/2m) \sum_i p_i^2 + \sum_\alpha (P_\alpha^2 / 2M_\alpha) + \sum_{\alpha\beta} (Z_\alpha Z_\beta e^2 / R_{\alpha\beta}) + \sum_{ij} e^2 / r_{ij} - \sum_{\alpha i} Z_\alpha e^2 / r_{\alpha i} \quad (I-3-1b)$$

com as mesmas definições anteriores.

Essa equação não pode ser resolvida exatamente, por isso efetuamos aproximações. A primeira aproximação a ser feita é a aproximação de núcleos fixos (baseada no raciocínio de Born e Oppenheimer). Essa aproximação parte da suposição de que, tendo os núcleos massa da ordem de  $10^3$  vezes a massa do elétron, seu movimento será muito mais lento que o movimento dos elétrons. De fato, podemos expandir o Hamiltoniano molecular  $H_0$  em potências da razão  $\kappa = \left(\frac{m}{M}\right)^{1/4}$ , onde  $M$  é uma massa média dos núcleos, e obter equações nas várias ordens de  $\kappa$  (Born e Oppenheimer, 1927). A equação em ordem zero será exatamente a equação (I-3-1b) sem o termo em  $P_\alpha$ , ou seja, para núcleos fixos. Se levarmos a expansão da equação até a 4ª ordem, obteremos a função de onda total em ordem zero, que será um produto de três funções. Uma função de onda das coordenadas dos elétrons e dos núcleos, solução da

equação em ordem zero, onde as posições dos núcleos estão fixas em posições de equilíbrio, dadas pela equação em 1ª ordem, que nos dará os níveis eletrônicos. Uma função das coordenadas nucleares relativas, como, por exemplo, a distância internuclear numa molécula diatômica, solução da equação em 2ª ordem, que nos dará os modos vibracionais. E, finalmente, uma função das coordenadas nucleares que determinam a orientação da molécula no espaço, como as coordenadas do centro de massa nuclear e os ângulos de Euler, solução da equação em 4ª ordem, que nos dará os modos rotacionais. No nosso caso, consideraremos o Hamiltoniano mais simples em ordem zero (Hamiltoniano eletrônico), em que as posições dos núcleos funcionam como parâmetros (em unidades atômicas):

$$\begin{aligned}
 H_0 &\cong (1/2) \sum_i p_i^2 + \sum_{\alpha\beta} (Z_\alpha Z_\beta / R_{\alpha\beta}) + \sum_{ij} 1/r_{ij} - \sum_{\alpha i} Z_\alpha / r_{\alpha i} = \\
 &= H_1 + H_2
 \end{aligned}
 \tag{I-3-2}$$

onde:

$$H_1 = (1/2) \sum_i p_i^2 + \sum_{\alpha\beta} (Z_\alpha Z_\beta / R_{\alpha\beta}) - \sum_{\alpha i} Z_\alpha / r_{\alpha i}
 \tag{I-3-3a}$$

$$H_2 = \sum_{ij} 1/r_{ij}
 \tag{I-3-3b}$$

A condição que esses parâmetros devem satisfazer, dada pela equação em 1ª ordem, é que eles minimizem a energia em ordem zero. Poderíamos, para isso, fazer vários cálculos dessa energia para várias posições nucleares e minimizá-la numericamente. Na verdade, será mais conveniente utilizar os valores de equilíbrio experimentais.

Mesmo depois de feitas as aproximações acima, o problema

está longe de ser totalmente resolvido. O próximo passo consiste na suposição de que os elétrons se movem no potencial dos núcleos e no potencial médio criado pelos outros elétrons. Dessa maneira, podemos escrever a função de onda eletrônica não anti-simetrizada como o produto de funções de onda de elétrons independentes<sup>1</sup>:

$$\Psi_i = u_1(i) u_2(z) \dots u_n(n) \quad (I-3-4)$$

onde  $i, z, \dots, n$  representam as coordenadas espaciais e de spin do elétron  $i$ . As funções  $u_i$  são chamadas orbitais moleculares (mais rigorosamente, spin-orbitais moleculares). As funções de onda acima devem ser devidamente anti-simetrizadas para obedecerem ao princípio de simetrização. Isso é feito através da construção dos chamados determinantes de Slater (Slater, 1929):

$$\Psi_i = \begin{vmatrix} u_1(1)u_2(1)\dots\dots\dots u_n(1) \\ u_1(2)u_2(2)\dots\dots\dots u_n(2) \\ u_1(3)u_2(3)\dots\dots\dots u_n(3) \\ \vdots \\ u_1(n)u_2(n)\dots\dots\dots u_n(n) \end{vmatrix} \quad (I-3-5)$$

Se a molécula não tiver camadas abertas, a função de onda será apenas um determinante de Slater. Se o sistema apresentar camadas abertas, devemos tomar combinações lineares de vários determinantes como o de (I-3-5).

As melhores funções da forma (I-3-5) para representarem aproximadamente os auto-estados eletrônicos podem ser encontradas

---

<sup>1</sup>Aproximação de partículas independentes



através do método variacional (Messiah, 1968b). Primeiramente, devemos encontrar o valor médio do Hamiltoniano eletrônico nas autofunções da forma (I-3-5):

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \Psi_i | H | \Psi_i \rangle}{\langle \Psi_i | \Psi_i \rangle} \quad (\text{I-3-6})$$

Encontraremos a seguinte expressão (Slater, 1930)<sup>2</sup>:

$$\langle H \rangle = \sum_{i=1}^n H_i + \sum_{j>i} \sum_{i=1}^n [J_{ij} - K_{ij}] \quad (\text{I-3-7})$$

onde:

$$H_i = \int d\tau u_i^*(\tau) \left[ -\frac{\nabla^2}{2} + \sum_{\alpha} Z_{\alpha} |\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}|^{-1} \right] u_i(\tau) \quad (\text{I-3-8a})$$

$$J_{ij} = \iint d\tau d\tau' u_i^*(\tau) u_j^*(\tau') |\vec{r} - \vec{r}'|^{-1} u_i(\tau) u_j(\tau') \quad (\text{I-3-8b})$$

$$K_{ij} = \iint d\tau d\tau' u_i^*(\tau) u_j^*(\tau') |\vec{r} - \vec{r}'|^{-1} u_j(\tau) u_i(\tau') \quad (\text{I-3-8c})$$

$\tau$  e  $\tau'$ : variáveis espaciais e de spin.

Em seguida, fazemos pequenas variações  $\delta u_i$  nos orbitais moleculares e exigimos que a variação correspondente em  $\langle H \rangle$  seja nula ( $\langle H \rangle$  estacionário). É conveniente também exigir que os  $u_i$  permaneçam ortonormais. Para isso, usamos o método dos

<sup>2</sup>Como o termo  $\sum_{\alpha\beta} (Z_{\alpha} Z_{\beta} / R_{\alpha\beta})$  é uma constante não o escreveremos.

multiplicadores de Lagrange (Morse e Feshbach, 1953). Chegamos, finalmente, às seguintes equações para os orbitais moleculares, chamadas equações Hartree-Fock (Slater, 1930 e Fock, 1930):

$$F_i u_i(\tau) = \epsilon_i u_i(\tau) \quad (I-3-9)$$

$$F_i u_i(\tau) = \left[ -\frac{\nabla^2}{2} + \sum_{\alpha} Z_{\alpha} |\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}|^{-1} \right] u_i(\tau) + \sum_{j \neq i} \int d\tau' u_j^*(\tau') |\vec{r} - \vec{r}'|^{-1} (1 - \mathcal{P}_{ij}) u_j(\tau') u_i(\tau) \quad (I-3-10)$$

$\mathcal{P}_{ij}$  : operador que permuta os subíndices  $i$  e  $j$ .

A equação acima ainda deverá passar por um processo de aproximação ao se tomarem os  $u_i$  como combinações lineares de funções que formem uma base no espaço de uma partícula (Roothaan, 1951). Para um cálculo exato deveríamos usar um número infinito de funções de base. Na prática, restringimo-nos a um conjunto finito de funções centradas nos vários núcleos da molécula e, possivelmente, também em pontos estratégicos do espaço. Cada função centrada em um determinado ponto é chamada de orbital atômico. Por isso, o método acima é chamado de orbitais moleculares como combinações lineares de orbitais atômicos (LCAO MO). Tendo sido definido o conjunto base, a resolução das equações Hartree-Fock se reduz à solução iterativa (autoconsistente) de um sistema de equações lineares cujas variáveis são os coeficientes da expansão (equações de Hartree-Fock-Roothaan). O método é iterativo porque os coeficientes das incógnitas do sistema dependem do valor das incógnitas. Achados os coeficientes

convergidos<sup>9</sup> temos uma boa aproximação da função de onda Hartree-Fock do problema, ou seja, da melhor função de onda que pode ser escrita como produtos anti-simetrizados de orbitais moleculares. A aproximação será tanto melhor, quanto mais convenientemente escolhido for o conjunto de funções de base.

A escolha mais acurada, normalmente usada, são os orbitais atômicos de tipo Slater (STO). São eles, na forma normalizada (Levine, 1974):

$$STO(\vec{r}) = \frac{\left[ \frac{2\zeta/a_0}{(2n)!} \right]^{n+1/2}}{\left[ (2n)! \right]^{1/2}} r^{n-1} e^{-\zeta r/a_0} Y_{lm}(\Omega) \quad (I-3-11)$$

onde  $n, l, m$ , são inteiros como no átomo de Hidrogênio e  $\zeta$  pode assumir todos os valores positivos. As funções acima formam um conjunto completo para orbitais ligados. Os STO's têm o comportamento conveniente das funções hidrogenóides na origem, que é a forma de pico. No entanto, para cálculos moleculares maiores, STO's não são muito convenientes, pois as integrais que precisam ser avaliadas, principalmente as integrais de dois ou mais centros, tornam o trabalho computacional muito grande.

Uma saída é o uso dos GTO's (orbitais do tipo gaussiano) onde as exponenciais  $e^{-r/a}$  são substituídas por gaussianas  $e^{-(r/a)^2}$  (Boys, 1950). Embora os GTO's não tenham o comportamento ideal na origem, e, por isso, exijam o uso de um número muito maior de funções de base, as integrais de três ou quatro centros podem ser grandemente simplificadas, já que o produto de duas gaussianas centradas em dois pontos diferentes é igual a uma única

---

<sup>9</sup>As funções de base dependem frequentemente de um parâmetro e devemos também minimizar  $\langle H \rangle$  em relação a esse parâmetro.

gaussiana centrada num terceiro ponto (Shavitt, 1963). Assim, as integrais de três ou quatro centros podem ser reduzidas a integrais de dois centros.

Um outro procedimento largamente utilizado consiste no uso de determinadas combinações lineares de GTO's, cujos coeficientes são mantidos fixos. São os chamados orbitais gaussianos contraídos (CGTO's). Os CGTO's, embora não diminuam o número de integrais a serem calculadas, diminuem a ordem do sistema de equações a ser resolvido.

## I - 4 - A: APROXIMAÇÃO DE NÚCLEOS FIXOS (BORN-OPPENHEIMER)

Tal qual no cálculo do estado ligado da molécula, faremos no cálculo das funções de onda de espalhamento a aproximação de considerarmos os núcleos como fixos em suas posições de equilíbrio. A justificativa pode ser dada no âmbito da expansão em  $\epsilon = \left(\frac{m}{M}\right)^{1/4}$ , como discutido na seção I-3.

Além disso, é interessante considerar algumas ordens de grandeza envolvidas no processo para que fique clara a possibilidade de se fazer tal aproximação.

Para isso, consideremos os tempos característicos dos processos envolvidos:

$$\text{período de rotação molecular} \approx 10^{-12} \text{ s} \quad (\text{I-4A-1})$$

$$\text{período de vibração molecular} \approx 10^{-14} \text{ s} \quad (\text{I-4A-2})$$

e comparemo-los com o tempo que o elétron leva para cruzar alguns raios de Bohr com 1 eV, tomado como tempo típico de interação nos processos de espalhamento a baixa energia:

$$\text{tempo de viagem do elétron} \approx 10^{-16} \text{ s} \quad (\text{I-4A-3})$$

Assim, percebemos que para elétrons de energia não muito baixa e potenciais de alcance não muito longo, a molécula praticamente não vibra e não roda durante o processo de espalhamento, sendo razoável a aproximação de núcleos fixos. No nosso caso de espalhamento por íons, apesar do potencial de "alcance infinito" coulombiano, nossa hipótese ainda é válida porque só a interação de curto alcance é que pode ser afetada pelos movimentos vibracionais e rotacionais, mas enquanto o

elétron está sob sua influência a molécula quase não vibra nem roda, como exposto acima. A aproximação acima não é mais válida na região de ressonâncias muito estreitas pois, nesses casos, o elétron passa muito tempo na região do potencial espalhador e o seu tempo de viagem não é mais aquele usado acima. Outra situação em que a aproximação acima falha é nas regiões próximas aos limiares ("thresholds"), pois nesses casos a energia do elétron é muito pequena.

# I - 4 - B: REDUÇÃO DO PROBLEMA DE MUITOS CORPOS - - POTENCIAL ESTÁTICO-TROCA

Como discutido na seção I-2-B, o problema a ser resolvido é um problema de muitos corpos e, portanto, é bastante complicado. No entanto, faremos uma aproximação que reduzirá o problema a um problema de espalhamento potencial, ou seja, acharemos um potencial efetivo que descreva o mais próximo possível a interação do elétron espalhado com o íon molecular.

Lembremos, para isso, que o estado inicial da molécula, suposto como sendo o fundamental, é dado pela função de onda Hartree-Fock de camada fechada da molécula neutra, eq. (I-3-5):

$$\Psi_i = |u_1^\alpha u_1^\beta \dots u_n^\alpha u_n^\beta| \quad (I-4B-1)$$

onde as barras indicam um determinante de Slater. As funções  $u_i$  são soluções da equação de Hartree-Fock, eq. (I-3-9):

$$F_i u_i = \epsilon_i u_i \quad (I-4B-2)$$

com  $F_i$  dado por (I-3-10). Fazendo  $i = j$  na expressão de  $F_i$  apenas acrescenta-se um termo nulo e a expressão fica independente de  $i$ . Daqui por diante, usaremos apenas  $F$  para o operador de Fock.

Vamos supor agora que o elétron foi ejetado do orbital  $u_n$  para o orbital  $u_k$ . Como o operador dipolo não induz transições de spin total, o estado final terá o mesmo spin do estado inicial, que é suposto singlete (camada fechada). Logo, o estado final será escrito como sendo:

$$\Psi_k = (2)^{-1/2} \left[ |u_1\alpha u_1\beta \dots u_n\alpha u_k\beta| + |u_1\alpha u_1\beta \dots u_k\alpha u_n\beta| \right] \quad (I-4B-3)$$

assumindo que o orbital  $u_n$  é não-degenerado.

A equação para o orbital  $u_k$  pode ser achada de duas maneiras equivalentes. A primeira (Lucchese *et al.*, 1980) consiste em levar a expressão (I-4B-3) na equação de Schrödinger original, projetá-la em  $u_1 u_2 \dots u_n$  achando assim a equação procurada. A outra maneira (Kohn, 1948) (Lucchese e McKoy, 1982), que será adotada aqui, consiste em analisar a seguinte expressão:

$$\langle \delta\Psi_k | H - E | \Psi_k \rangle = 0 \quad (I-4B-4)$$

e exigirmos que ela seja válida para qualquer variação  $\delta\Psi_k$  da função de onda (I-4B-3):

$$\delta\Psi_k = (2)^{-1/2} \left[ |u_1\alpha u_1\beta \dots u_n\alpha \delta u_k\beta| + |u_1\alpha u_1\beta \dots \delta u_k\alpha u_n\beta| \right] \quad (I-4B-5)$$

O Hamiltoniano eletrônico H é dado por:

$$H = \sum_{i=1}^N f(i) + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (I-4B-6)$$

$$f(i) = \frac{p_i^2}{2} - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} \quad (I-4B-7)$$

como visto na seção I - 3 e I - 4.

O operador de Fock F pode ser escrito como sendo (Eq. I-3-10):



$$F = f + \sum_{i=1}^n (2J_i - K_i) \quad (\text{I-4B-8})$$

onde  $J_i$  e  $K_i$  são os operadores de Coulomb e de troca:

$$J_i = \int u_i^*(1) |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^{-1} u_i(1) d^3r_1 \quad (\text{I-4B-9})$$

$$K_i = \int u_i^*(1) |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^{-1} \mathcal{P}_{12} u_i(1) d^3r_1 \quad (\text{I-4B-10})$$

Se supusermos que  $u_k$  e  $\delta u_k$  não são necessariamente ortogonais e nem ortogonais aos orbitais ocupados  $u_i$ , a equação (I-4B-4) pode ser expandida e obtemos:

$$\begin{aligned} &\langle P\delta u_k | \tilde{H} - \epsilon + J_n + K_n | P u_k \rangle + 2 \langle \delta u_k | u_n \rangle \langle u_n | \tilde{H} - \epsilon + J_n | u_n \rangle \langle u_n | u_k \rangle \\ &+ 2 \langle \delta u_k | u_n \rangle \langle u_n | \tilde{H} + J_n | P u_k \rangle + 2 \langle P\delta u_k | \tilde{H} + J_n | u_n \rangle \langle u_n | u_k \rangle = 0 \end{aligned} \quad (\text{I-4B-11})$$

onde:

$$\tilde{H} = f + \sum_{i=1}^{n-1} (2J_i - K_i) \quad (\text{I-4B-12})$$

$$P = 1 - \sum_{i=1}^n |u_i\rangle \langle u_i| \quad (\text{I-4B-13})$$

$\epsilon = E - E^{\text{core}}$  : energia do elétron do contínuo.

$E^{\text{core}} = E^{\text{HF}} - \epsilon_n$  : energia do caroço iônico como dado pelo teorema de Koopmans (Koopmans, 1933).

$E^{\text{HF}}$  : energia Hartree-Fock da molécula neutra.

Usando agora o fato de que  $u_n$  é autofunção de  $F$ ,

deduzimos que:

$$\begin{aligned}
 P u_n &= \left[ \tilde{H} + 2J_n - K_n \right] u_n = \epsilon_n u_n \rightarrow \\
 \rightarrow \left[ \tilde{H} + J_n \right] u_n &= \left[ K_n - J_n + \epsilon_n \right] u_n
 \end{aligned}
 \tag{I-4B-14}$$

Levando a expressão acima em (I-4B-11), esta se reduz a:

$$\langle \langle P \delta u_k \rangle | \tilde{H} - \epsilon + J_n + K_n | P u_k \rangle + 2 \langle \epsilon_n - \epsilon \rangle \langle \delta u_k | u_n \rangle \langle u_n | u_k \rangle = 0$$

(I-4B-15)

onde usamos que  $J_{nn} = K_{nn}$  e que:

$$\begin{aligned}
 \langle u_n | K_n | P u_k \rangle &= \int u_n^*(1) u_n^*(2) |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^{-1} [ P u_k(2) ] u_n(1) d^3 r_1 d^3 r_2 \\
 \langle u_n | J_n | P u_k \rangle &= \int u_n^*(1) u_n^*(2) |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^{-1} u_n(2) [ P u_k(1) ] d^3 r_1 d^3 r_2
 \end{aligned}$$

(I-4B-16)

que são iguais.

A expressão (I-4B-15) deve ser válida para todos os  $\delta u_k$  e, em particular, para  $\delta u_k = u_n$ . Segue que se  $\epsilon \neq \epsilon_n$  (que geralmente é o caso, pois  $\epsilon > 0$  e  $\epsilon_n < 0$ ), então  $\langle u_k | u_n \rangle = 0$ .

Assim, se resolvermos:

$$\langle \langle P \delta u_k' \rangle | \tilde{H} - \epsilon + J_n + K_n | P u_k' \rangle = 0$$

(I-4B-17)

para todos os  $\delta u_k'$ , então  $u_k = P u_k'$  é solução de (I-4B-15) e será a solução procurada. Uma equação de espalhamento potencial pode ser obtida da equação (I-4B-17). Para isso, basta passarmos os operadores  $P$  para dentro do produto escalar, usarmos as

propriedades de idempotência e Hermiticidade de P e desmembrarmos os operadores envolvidos, obtendo:

$$\left( \frac{p^2}{2} + v^{PK} - \epsilon \right) u_k = 0 \quad (I-4B-18a)$$

$$v^{PK} = v^{SE} - LQ - QL + QLQ \quad (I-4B-18b)$$

$$L = \frac{p^2}{2} - \epsilon + v^{SE} \quad (I-4B-18c)$$

$$Q = \sum_{i=1}^n |u_i\rangle\langle u_i| \quad (I-4B-18d)$$

$$v^{SE} = \sum_{i=1}^{n-1} \left( 2J_i - K_i \right) + J_n + K_n - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} \quad (I-4B-18e)$$

onde  $v^{SE}$  é o potencial estático-troca e  $v^{PK}$  é o potencial de Phillips-Kleinman correspondente (Phillips e Kleinman, 1959). É exatamente o potencial  $v^{PK}$  que usaremos nas equações de espalhamento potencial a serem resolvidas.

## I - 4 - C: MÉTODO ITERATIVO DE SCHWINGER

Na seção I-2 vimos que o problema de se determinar a função de onda de espalhamento, necessária para o cálculo da SCD de fotoionização, seria aproximado pela resolução de uma equação de espalhamento potencial. Esse potencial é um potencial efetivo cuja forma foi deduzida na seção I-4-B. Trata-se de um potencial não-esférico, não-local e que apresenta um comportamento coulombiano de longo alcance. Depois de explicitarmos a dependência coulombiana com o auxílio das fórmulas de dois potenciais e de separarmos a dependência com os ângulos de  $\hat{k}$ , chegamos à seguinte equação:

$$\psi_{klm}^{(\pm)} = \chi_{klm}^{(\pm)} + G^{(\pm)} U_{\bullet} \psi_{klm}^{(\pm)} \quad (\text{I-4C-1})$$

Associada a essa equação, vimos também a equação da matriz T:

$$T^{(\pm)} = U_{\bullet} + U_{\bullet} G^{(\pm)} T^{(\pm)} \quad (\text{I-4C-2})$$

Inicialmente, queremos resolver a equação da matriz  $T^{(\pm)}$  (I-4C-2). Para isso, tomaremos como passo inicial o método variacional de Schwinger (Schwinger, 1947). Para entendê-lo, consideremos os elementos de matriz de  $T^{(\pm)}$  relevantes para o nosso cálculo. Já vimos que pela definição (I-2-23):

$$T_{l'l'm'm}^{(\pm)} \equiv \langle \chi_{kl'm'}^{(\mp)} | T^{(\pm)} | \chi_{klm}^{(\pm)} \rangle = \langle \chi_{kl'm'}^{(\mp)} | U_{\bullet} | \psi_{klm}^{(\pm)} \rangle \quad (\text{I-4C-3})$$

Da expressão (I-4C-1) obtemos:

$$\chi_{kl'm'}^{(\bar{\pm})} = \psi_{kl'm'}^{(\bar{\pm})} - G^{c(\bar{\pm})} U_{\bullet} \psi_{kl'm'}^{(\bar{\pm})} \quad (I-4C-4)$$

que quando levada em (I-4C-3) nos fornece uma nova expressão para os elementos de matriz de  $T^{(\pm)}$ :

$$\begin{aligned} T_{l'lm'm}^{(\pm)} &= \langle \psi_{kl'm'}^{(\bar{\pm})} - G^{c(\bar{\pm})} U_{\bullet} \psi_{kl'm'}^{(\bar{\pm})} | U_{\bullet} | \psi_{klm}^{(\pm)} \rangle = \\ &= \langle \psi_{kl'm'}^{(\bar{\pm})} | U_{\bullet} - U_{\bullet} G^{c(\pm)} U_{\bullet} | \psi_{klm}^{(\pm)} \rangle \end{aligned} \quad (I-4C-5)$$

onde usamos que  $G^{c(\bar{\pm})\dagger} = G^{c(\pm)}$ . Uma terceira expressão para  $T_{l'lm'm}^{(\pm)}$  pode ser obtida da expressão (I-4C-5):

$$\begin{aligned} T_{l'lm'm}^{(\pm)} &= \langle \psi_{kl'm'}^{(\bar{\pm})} | U_{\bullet} | \psi_{klm}^{(\pm)} - G^{c(\pm)} U_{\bullet} \psi_{klm}^{(\pm)} \rangle = \\ &= \langle \psi_{kl'm'}^{(\bar{\pm})} | U_{\bullet} | \chi_{klm}^{(\pm)} \rangle \end{aligned} \quad (I-4C-6)$$

onde usamos novamente (I-4C-4).

Analisemos agora a seguinte expressão:

$$\begin{aligned} \left[ T_{l'lm'm}^{(\pm)} \right] &= \langle \chi_{kl'm'}^{(\bar{\pm})} | U_{\bullet} | \psi_{klm}^{(\pm)} \rangle + \langle \psi_{kl'm'}^{(\bar{\pm})} | U_{\bullet} | \chi_{klm}^{(\pm)} \rangle - \\ &= \langle \psi_{kl'm'}^{(\bar{\pm})} | U_{\bullet} - U_{\bullet} G^{c(\pm)} U_{\bullet} | \psi_{klm}^{(\pm)} \rangle \end{aligned} \quad (I-4C-7)$$

Primeiramente, segue imediatamente de (I-4C-3, 5 e 6)

que  $\left[ T_{l'lm'm}^{(\pm)} \right] = T_{l'lm'm}^{(\pm)}$  quando  $\psi_{klm}^{(\pm)}$  e  $\psi_{kl'm'}^{(\bar{\pm})}$  são soluções exatas do problema de espalhamento. Além disso, consideremos variações quaisquer  $\delta\psi_{klm}^{(\pm)}$  e  $\delta\psi_{kl'm'}^{(\bar{\pm})}$ , em torno dos valores exatos das funções de onda e analisemos a variação de  $\left[ T_{l'lm'm}^{(\pm)} \right]$ . Variando primeiro  $\psi_{kl'm'}^{(\bar{\pm})}$ , temos:

$$\begin{aligned}
\delta \left[ T_{l'lm'm}^{(\pm)} \right] &= \langle \delta \psi_{kl'm'}^{(\mp)} | U_0 | \chi_{klm}^{(\pm)} \rangle - \\
&= \langle \delta \psi_{kl'm'}^{(\mp)} | U_0 - U_0 G^{c(\pm)} U_0 | \psi_{klm}^{(\pm)} \rangle = \\
&= \langle \delta \psi_{kl'm'}^{(\mp)} | U_0 | \chi_{klm}^{(\pm)} - \psi_{klm}^{(\pm)} + G^{c(\pm)} U_0 \psi_{klm}^{(\pm)} \rangle = 0
\end{aligned}
\tag{I-4C-8}$$

onde usamos (I-4C-4). Analogamente, quando variamos  $\psi_{klm}^{(\pm)}$  também encontramos  $\delta \left[ T_{l'lm'm}^{(\pm)} \right] = 0$ . Ou seja,  $\left[ T_{l'lm'm}^{(\pm)} \right]$  é estacionária para variações em torno das soluções exatas e esse é o princípio variacional de Schwinger.

Se usarmos agora, como funções tentativa, combinações lineares de funções de base de um conjunto  $S_0$ , como é usual em cálculos moleculares, da forma:

$$|\psi_{klm}^{(\pm)}\rangle^t = \sum_{i \in S_0} c_{iklm}^{(\pm)} |i\rangle
\tag{I-4C-9}$$

obteremos a seguinte expressão variacional de  $\left[ T_{l'lm'm}^{(\pm)} \right]$ :

$$\begin{aligned}
\left[ T_{l'lm'm}^{(\pm)} \right] &= \sum_{i \in S_0} c_{iklm}^{(+)} \langle \chi_{kl'm'}^{(\mp)} | U_0 | i \rangle + \\
&+ \sum_{j \in S_0} c_{jkl'm'}^{(-)*} \langle j | U_0 | \chi_{klm}^{(\pm)} \rangle - \\
&- \sum_{i,j \in S_0} c_{iklm}^{(+)} c_{jkl'm'}^{(-)*} \langle j | U_0 - U_0 G^{c(\pm)} U_0 | i \rangle
\end{aligned}
\tag{I-4C-10}$$

Derivando a equação acima, primeiro em relação a  $c_{jkl'm'}^{(-)*}$  e depois em relação a  $c_{iklm}^{(+)}$  e igualando a zero, obtemos dois sistemas de equações lineares para  $c_{iklm}^{(+)}$  e  $c_{jkl'm'}^{(-)*}$ :

$$\frac{\partial \left[ T_{l'lm'm}^{(\pm)} \right]}{\partial a_{iklm}^{(+)}} = \langle \chi_{kl'm'}^{(\mp)} | U_{\bullet} | i \rangle -$$

$$- \sum_{j \in S_0} a_{jkl'm'}^{(-)*} \langle j | U_{\bullet} - U_{\bullet} g^{c(\pm)} U_{\bullet} | i \rangle = 0$$

(I-4C-11a)

$$\frac{\partial \left[ T_{l'lm'm}^{(\pm)} \right]}{\partial a_{jkl'm'}^{(-)*}} = \langle j | U_{\bullet} | \chi_{klm}^{(\pm)} \rangle -$$

$$- \sum_{i \in S_0} a_{iklm}^{(+)} \langle j | U_{\bullet} - U_{\bullet} g^{c(\pm)} U_{\bullet} | i \rangle = 0$$

(I-4C-11b)

cuja solução nos remete a uma simples inversão de matrizes:

$$a_{iklm}^{(+)} = \sum_{j \in S_0} \left[ D^{(\pm)} \right]_{ij}^{-1} \langle j | U_{\bullet} | \chi_{klm}^{(\pm)} \rangle$$

(I-4C-12a)

$$a_{jkl'm'}^{(-)*} = \sum_{i \in S_0} \langle \chi_{kl'm'}^{(\mp)} | U_{\bullet} | i \rangle \left[ D^{(\pm)} \right]_{ij}^{-1}$$

(I-4C-12b)

onde:

$$\left[ D^{(\pm)} \right]_{ij} = \langle i | U_{\bullet} - U_{\bullet} g^{c(\pm)} U_{\bullet} | j \rangle$$

(I-4C-13)

Levando de volta na expressão da matriz  $T_{l'lm'm}^{(\pm)}$   
(I-4C-10):

$$\begin{aligned}
\left[ T_{l'l'm'm}^{(\pm)} \right] &= \sum_{i,j \in S_0} \langle \chi_{kl'm'}^{(\mp)} | U_{\bullet} | i \rangle \left[ D^{(\pm)} \right]_{ij}^{-1} \langle j | U_{\bullet} | \chi_{klm}^{(\pm)} \rangle + \\
&+ \sum_{i,j \in S_0} \langle \chi_{kl'm'}^{(\mp)} | U_{\bullet} | i \rangle \left[ D^{(\pm)} \right]_{ij}^{-1} \langle j | U_{\bullet} | \chi_{klm}^{(\pm)} \rangle - \\
&- \sum_{i,j \in S_0} \sum_{\lambda, \mu \in S_0} \langle \chi_{kl'm'}^{(\mp)} | U_{\bullet} | \lambda \rangle \left[ D^{(\pm)} \right]_{\lambda j}^{-1} \\
&\langle j | U_{\bullet} - U_{\bullet} G^{(\pm)} U_{\bullet} | i \rangle \left[ D^{(\pm)} \right]_{i\mu}^{-1} \langle \mu | U_{\bullet} | \chi_{klm}^{(\pm)} \rangle
\end{aligned}
\tag{I-4C-14}$$

Os dois primeiros termos do membro direito da equação acima são iguais. O terceiro termo pode ser simplificado se lembrarmos da equação (I-4C-13):

$$\begin{aligned}
\left[ T_{l'l'm'm}^{(\pm)} \right] &= 2 \sum_{i,j \in S_0} \langle \chi_{kl'm'}^{(\mp)} | U_{\bullet} | i \rangle \left[ D^{(\pm)} \right]_{ij}^{-1} \langle j | U_{\bullet} | \chi_{klm}^{(\pm)} \rangle + \\
&- \sum_{i,j \in S_0} \sum_{\lambda, \mu \in S_0} \langle \chi_{kl'm'}^{(\mp)} | U_{\bullet} | \lambda \rangle \left[ D^{(\pm)} \right]_{\lambda j}^{-1} \\
&\left[ D^{(\pm)} \right]_{ji} \left[ D^{(\pm)} \right]_{i\mu}^{-1} \langle \mu | U_{\bullet} | \chi_{klm}^{(\pm)} \rangle = \\
&= \sum_{i,j \in S_0} \langle \chi_{kl'm'}^{(\mp)} | U_{\bullet} | i \rangle \left[ D^{(\pm)} \right]_{ij}^{-1} \langle j | U_{\bullet} | \chi_{klm}^{(\pm)} \rangle
\end{aligned}
\tag{I-4C-15}$$

A partir da matriz  $T^{(\pm)}$  acima podemos construir a função de onda de espalhamento com o auxílio de:

$$\psi_{klm}^{(\pm)} = \chi_{klm}^{(\pm)} + G^{(\pm)} T^{(\pm)} \chi_{klm}^{(\pm)}
\tag{I-4C-16}$$



ou:

$$\langle \vec{r} | \psi_{klm}^{(\pm)} \rangle = \langle \vec{r} | \chi_{klm}^{(\pm)} \rangle + \int d^3 r' \langle \vec{r} | G^{c(\pm)} | \vec{r}' \rangle \langle \vec{r}' | T^{(\pm)} | \chi_{klm}^{(\pm)} \rangle \rightarrow$$

$$\psi_{klm}^{(\pm)}(\vec{r}) = \chi_{klm}^{(\pm)}(\vec{r}) + \int d^3 r' G^{c(\pm)}(\vec{r}, \vec{r}') U_{\bullet}(\vec{r}') \sum_{i,j \in S_0} \langle \vec{r}' | i \rangle \left[ D^{(\pm)} \right]_{ij}^{-1} \langle j | U_{\bullet} | \chi_{klm}^{(\pm)} \rangle \quad (I-4C-17)$$

onde supomos que podemos escrever:

$$\langle \vec{r}' | T^{(\pm)} | \chi_{klm}^{(\pm)} \rangle = \sum_{i,j \in S_0} U_{\bullet}(\vec{r}') \langle \vec{r}' | i \rangle \left[ D^{(\pm)} \right]_{ij}^{-1} \langle j | U_{\bullet} | \chi_{klm}^{(\pm)} \rangle \quad (I-4C-18)$$

A expressão (I-4C-18) constitui, na verdade, uma aproximação, pois o princípio variacional de Schwinger é válido apenas "on-the-energy-shell" e o elemento de matriz de  $T^{(\pm)}$  acima envolve elementos "half-off-the-energy-shell". No entanto, essa aproximação é justificada com o seguinte raciocínio.

Pode-se mostrar (Adhikari e Sloan, 1975) que o princípio variacional de Schwinger aplicado a uma combinação linear de funções de base, como exposto acima, é equivalente ao uso de um potencial separável da forma:

$$U_{\text{sep}} = \sum_{i,j \in S_0} U_{\bullet} | i \rangle \left[ U_{\bullet} \right]_{ij}^{-1} \langle j | U_{\bullet} \quad (I-4C-19)$$

onde:

$$\left[ U_{\bullet} \right]_{ij} = \langle i | U_{\bullet} | j \rangle \quad (I-4C-20)$$

Levando (I-4C-19) na equação da matriz  $T^{(\pm)}$  (I-4C-2),

obtemos:

$$\begin{aligned} T_{\dots p}^{(\pm)} &= \sum_{i,j \in S_0} U_{\bullet} |i\rangle \left[ U_{\bullet} \right]_{ij}^{-1} \left[ \langle j | U_{\bullet} + \langle j | U_{\bullet} G^{c(\pm)} T_{\dots p}^{(\pm)} \right] = \\ &= \sum_{i,j \in S_0} U_{\bullet} |i\rangle \left[ U_{\bullet} \right]_{ij}^{-1} \langle X_j | \end{aligned} \quad \text{(I-4C-21)}$$

com:

$$\langle X_j | = \left[ \langle j | U_{\bullet} + \langle j | U_{\bullet} G^{c(\pm)} T_{\dots p}^{(\pm)} \right] \quad \text{(I-4C-22)}$$

Levando agora (I-4C-21) em (I-4C-22), obtemos:

$$\begin{aligned} \langle X_j | &= \langle j | U_{\bullet} + \langle j | U_{\bullet} G^{c(\pm)} \left[ \sum_{i,k \in S_0} U_{\bullet} |i\rangle \left[ U_{\bullet} \right]_{ik}^{-1} \langle X_k | \right] = \\ &= \langle j | U_{\bullet} + \sum_{i,k \in S_0} \left[ F^{(\pm)} \right]_{ji} \left[ U_{\bullet} \right]_{ik}^{-1} \langle X_k | \rightarrow \\ \rightarrow \langle X_j | - \sum_{i,k \in S_0} \left[ F^{(\pm)} \right]_{ji} \left[ U_{\bullet} \right]_{ik}^{-1} \langle X_k | &= \langle j | U_{\bullet} \end{aligned} \quad \text{(I-4C-23)}$$

onde:

$$\left[ F^{(\pm)} \right]_{ji} = \langle j | U_{\bullet} G^{c(\pm)} U_{\bullet} |i\rangle \quad \text{(I-4C-24)}$$

A equação (I-4C-23) pode ser mais facilmente visualizada como:

$$\left[ 1 - F^{(\pm)} U_{\bullet}^{-1} \right] X = Y \quad \text{(I-4C-25)}$$

Invertendo, encontramos imediatamente:

$$X = \left[ 1 - F^{(\pm)} U_{\bullet}^{-1} \right]^{-1} Y \quad (I-4C-26)$$

que levada de volta a (I-4C-21) nos fornece:

$$\begin{aligned} T_{\text{esp}}^{(\pm)} &= \sum_{i,j \in S_0} U_{\bullet} |i\rangle U_{\bullet}^{-1} \left[ 1 - F^{(\pm)} U_{\bullet}^{-1} \right]^{-1} \langle j | U_{\bullet} = \\ &= \sum_{i,j \in S_0} U_{\bullet} |i\rangle \left[ U_{\bullet} - F^{(\pm)} \right]^{-1} \langle j | U_{\bullet} = \\ &= \sum_{i,j \in S_0} U_{\bullet} |i\rangle \left[ D^{(\pm)} \right]_{ij}^{-1} \langle j | U_{\bullet} \end{aligned} \quad (I-4C-27)$$

que é exatamente a expressão de Schwinger  $\left[ T^{(\pm)} \right]$  (I-4C-15). Da expressão acima fica claro que podemos estender a fórmula de Schwinger para a região "off-shell".

O método pode ser ainda mais explorado devido a essa sua característica de nos dar, de maneira aproximada, toda a matriz  $T^{(\pm)}$ , "on-shell" e "off-shell", ou seja, de fornecer a função de onda em todo o espaço e não apenas na região assintótica.<sup>4</sup> Como mostrado por Ernst *et al.* (Ernst *et al.*, 1973), se usarmos as funções de onda exatas na expansão da função de espalhamento, obteremos a matriz  $T^{(\pm)}$  exata naquela energia. Isso é óbvio quando raciocinamos em termos do método variacional de Schwinger, que dá

---

<sup>4</sup>O cálculo da função de onda na região assintótica, que nos dá a SCD e a SCI de espalhamento, é equivalente ao cálculo da matriz  $T^{(\pm)}$  "on-shell", como é óbvio. Além disso, a determinação da função de onda na região do potencial é equivalente ao cálculo dos elementos de matriz de  $T^{(\pm)}$  "off-shell" (Rodberg, 1967b).

a matriz  $T^{(\pm)}$  exata para uma função de espalhamento exata. Ora, se usarmos, então, as funções de onda obtidas da equação (I-4C-17) como funções de base numa nova expansão, poderíamos obter uma nova matriz  $T^{(\pm)}$  melhorada e novas funções de onda, de forma a tornar o processo iterativo. As funções de onda assim obtidas têm, agora, as condições de contorno apropriadas a funções de espalhamento e devem descrever melhor o processo na região assintótica que as funções quadrado integráveis (Gaussianas cartesianas), que normalmente se utilizam no conjunto base inicial.

Com efeito, tomamos como novo conjunto base a união do conjunto inicial  $S_0$  com as funções  $\psi_{klm}^{(\pm)}$  da equação (I-4C-17):

$$S_1 = S_0 \cup \left\{ \psi_{klm}^{(\pm)} \right\} \quad (\text{I-4C-28})$$

e encontramos a nova matriz  $T_{l'lm'm}^{(\pm)1}$  dada por:

$$\left[ T_{l'lm'm}^{(\pm)1} \right] = \sum_{i,j \in S_1} \langle \chi_{kl'm'}^{(\mp)} | U_0 | i \rangle \left[ D^{(\pm)} \right]_{ij}^{-1} \langle j | U_0 | \chi_{klm}^{(\pm)} \rangle \quad (\text{I-4C-29})$$

onde agora  $\left[ D^{(\pm)} \right]_{ij}$  é calculada também entre  $\psi_{klm}^{(\pm)}$  e os outros elementos de  $S_1$ . Mantivemos as funções de base inicial porque, embora elas não apresentem as condições assintóticas de espalhamento, elas representam bem a função de espalhamento na região dos núcleos. Com a nova matriz  $\left[ T_{l'lm'm}^{(\pm)1} \right]$ , obtemos novas funções  $\psi_{klm}^{(\pm)1}$ :

$$\psi_{klm}^{(\pm)1} = \chi_{klm}^{(\pm)} + G^{(\pm)} T_{l'lm'm}^{(\pm)1} \chi_{klm}^{(\pm)} \quad (\text{I-4C-30})$$

e construímos um novo conjunto base:

$$S_z = S_0 \cup \left\{ \psi_{klm}^{(\pm)1} \right\} \quad (I-4C-31)$$

e assim por diante.

Um estudo da convergência do processo mostra que, se a função de onda converge segundo certos critérios a serem explicitados, ela é uma solução exata para o potencial aproximado usado (estático-troca).

Com efeito, suponhamos que:

$$i) \psi_{klm}^{(\pm)n+1}(\vec{r}) = \psi_{klm}^{(\pm)n}(\vec{r}) \quad (I-4C-32)$$

$$ii) \langle j | U_0 - U_0 G^{c(\pm)} U_0 | \psi_{klm}^{(\pm)n} \rangle = \langle j | U_0 | \chi_{klm}^{(\pm)} \rangle$$

$$| j \rangle \in S_{n+1} = S_0 \cup \left\{ \psi_{klm}^{(\pm)n} \right\} \quad (I-4C-33)$$

Então:

$$\psi_{klm}^{(\pm)n+1} = \chi_{klm}^{(\pm)} + \sum_{i, j \in S_{n+1}} G^{c(\pm)} U_0 | i \rangle \left[ D^{(\pm)} \right]_{ij}^{-1} \langle j | U_0 | \chi_{klm}^{(\pm)} \rangle =$$

$$= \chi_{klm}^{(\pm)} + \sum_{i, j \in S_{n+1}} G^{c(\pm)} U_0 | i \rangle \left[ D^{(\pm)} \right]_{ij}^{-1}$$

$$\langle j | U_0 - U_0 G^{c(\pm)} U_0 | \psi_{klm}^{(\pm)n} \rangle \quad (I-4C-34)$$

Lembrando a definição de  $\left[ D^{(\pm)} \right]_{ij}$  (I-4C-13) o

somatório em  $j$  dá:

$$\sum_{j \in S_{n+1}} \left[ \langle i | U_0 - U_0 G^{c(\pm)} U_0 | j \rangle \right]^{-1} \langle j | U_0 - U_0 G^{c(\pm)} U_0 | \psi_{klm}^{(\pm)n} \rangle =$$

$$= \delta \left[ i, \psi_{klm}^{(\pm)n} \right] \quad (I-4C-35)$$

Levando de volta em (I-4C-34), resulta que:

$$\psi_{klm}^{(\pm)n+1} = \chi_{klm}^{(\pm)} + G^{c(\pm)} U_0 \psi_{klm}^{(\pm)n} \quad (I-4C-36)$$

Usando, agora, a outra condição (I-4C-32), chegamos

finalmente a:

$$\psi_{klm}^{(\pm)n} = \chi_{klm}^{(\pm)} + G^{c(\pm)} U_0 \psi_{klm}^{(\pm)n} \quad (I-4C-36)$$

que é a equação de Lippmann-Schwinger para o potencial  $U_0$ .

## I - 5: USO DAS PROPRIEDADES DE SIMETRIA DA MOLÉCULA

Para o tratamento das partes angulares das equações de espalhamento deduzidas, faremos uso da simetria particular do sistema em estudo. Se o potencial estático-troca do sistema tivesse simetria esférica (caso de um átomo), seria conveniente fazer todas as expansões em harmônicos esféricos, pois eles formam um conjunto completo para funções das variáveis  $\theta$  e  $\phi$  e, além disso, se transformam segundo as representações irredutíveis (RI's)  $D^{(l)}$  do grupo  $O(3)$ . Como o potencial espalhador é não-esférico (caso molecular geral), a escolha de harmônicos esféricos não explora a simetria particular de cada sistema. No entanto, como os grupos de transformação que deixam invariante o potencial estático-troca de uma molécula (considerada, como vimos, com os núcleos fixos) são sempre sub-grupos do grupo  $O(3)$ , segue que as RI's de  $O(3)$  são também representações, de modo geral redutíveis, desses sub-grupos. Por conseguinte, podemos formar combinações lineares de harmônicos esféricos com o mesmo  $l$ , que sejam funções de base de RI's dos grupos de transformações de simetria moleculares. Se fizermos essas combinações lineares para cada  $l$  possível, teremos um conjunto de base completo para funções de  $\theta$  e  $\phi$  com as propriedades de transformação convenientes para cada sistema.

Assim, definamos as seguintes funções de simetria adaptada:

$$R_{lh}^{p\mu}(\Omega) \equiv \sum_m b_{lhm}^{p\mu} Y_{lm}(\Omega) \quad (I-5-1)$$

$p$  : representação irredutível de  $\mathfrak{S}$ ,

$\mu$  : linha da RI  $p$ ,

l : RI de O(3) que deu origem à RI  $p$  de  $\mathcal{Y}$ ,

h : distingue entre conjuntos de base diferentes com os mesmos  $p$ ,  $\mu$ , e  $l$  (isso ocorrerá quando a RI  $D^{(l)}$  de O(3) contiver uma dada RI  $p$  de  $\mathcal{Y}$  mais de uma vez),

convenientes para um grupo qualquer  $\mathcal{Y}$  subgrupo de O(3). Os coeficientes  $b_{lh}^{p\mu}$  dão a combinação linear correta.

Das propriedades de ortogonalidade dos harmônicos esféricos e das funções de base de uma RI e impondo a normalização das  $R_{lh}^{p\mu}(\Omega)$  como sendo um, obtemos:

$$\int R_{l'h'}^{p'\mu'}(\Omega) R_{lh}^{p\mu}(\Omega) d\Omega = \delta_{pp'} \delta_{\mu\mu'} \delta_{ll'} \delta_{hh'} \quad (I-5-2)$$

Além disso, vale também a relação de completeza:

$$F(\Omega) = \sum_{p\mu lh} a_{lh}^{p\mu} R_{lh}^{p\mu}(\Omega) \quad (I-5-3)$$

$$a_{lh}^{p\mu} = \int R_{lh}^{p\mu*}(\Omega) F(\Omega) d\Omega \quad (I-5-4)$$

Como os coeficientes  $b_{lh}^{p\mu}$  fazem uma transformação de uma base ortonormal  $Y_{lm}(\Omega)$  para uma outra base ortonormal  $R_{lh}^{p\mu}(\Omega)$ , para  $l$  fixo, eles formam uma matriz unitária, se considerarmos todos os índices  $p$ ,  $\mu$  e  $h$  conjuntamente. Assim:

$$\sum_k \left( b^\dagger \right)_{lk} b_{kj} = \delta_{lj} \rightarrow \sum_k b_{ki}^* b_{kj} = \delta_{ij} \quad (I-5-5)$$

ou, se retomarmos os índices  $p$ ,  $\mu$  e  $h$ :



$$\sum_{p\mu h} b_{lhm}^{p\mu *} b_{lhm'}^{p\mu} = \delta_{mm'} \quad (I-5-6)$$

Dessa maneira, teremos:

$$\begin{aligned} \sum_{p\mu h} R_{lh}^{p\mu *}(\Omega') R_{lh}^{p\mu}(\Omega) &= \sum_{p\mu h} \sum_{mm'} b_{lhm'}^{p\mu *} b_{lhm}^{p\mu} Y_{lm'}^*(\Omega') Y_{lm}(\Omega) = \\ &= \sum_m Y_{lm}^*(\Omega') Y_{lm}(\Omega) \end{aligned} \quad (I-5-7)$$

A expressão acima expressa o teorema de adição para as funções de simetria adaptada.

Ao invés de expandirmos nossas funções coulombianas em harmônicos esféricos, como na equação (I-2-16), usaremos a expressão (I-5-7) para expandi-las nas  $R_{lh}^{p\mu}(\Omega)$ :

$$\chi_k^{(\pm)}(\vec{r}) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \sum_{p\mu lh} i^l \chi_{klh}^{p\mu(\pm)}(\vec{r}) R_{lh}^{p\mu *}(\hat{k}) \quad (I-5-8)$$

$$\chi_{klh}^{p\mu(\pm)}(\vec{r}) = e^{\pm i\sigma_l} \frac{F_l(\gamma, kr)}{kr} R_{lh}^{p\mu}(\Omega) \quad (I-5-9)$$

Expandimos também as funções de espalhamento na mesma

base:

$$\psi_k^{(\pm)}(\vec{r}) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \sum_{p\mu lh} i^l \psi_{klh}^{p\mu(\pm)}(\vec{r}) R_{lh}^{p\mu *}(\hat{k}) \quad (I-5-10)$$

e ficamos com a expressão análoga à eq. (I-2-16):

$$\psi_{klh}^{p\mu(\pm)} = \chi_{klh}^{p\mu(\pm)} + G^{(\pm)} U_{klh} \psi_{klh}^{p\mu(\pm)} \quad (I-5-11)$$

Se considerarmos agora a expressão da equação de espalhamento que contém, ao invés da função de Green coulombiana  $G^{(\pm)}$ , a função de Green total  $G^{(\pm)}$  (Joachain, 1975e), dada formalmente por:

$$G^{(\pm)}(E) = \frac{1}{E - H_0 - U_{\bullet} \pm i\epsilon} \quad (I-5-12)$$

poderemos investigar as propriedades de simetria das funções de espalhamento  $\psi_{klh}^{p\mu(\pm)}(\vec{r})$ :

$$\psi_{klh}^{p\mu(\pm)} = \chi_{klh}^{p\mu(\pm)} + G^{(\pm)}U_{\bullet} \chi_{klh}^{p\mu(\pm)} = \left[ 1 + G^{(\pm)}U_{\bullet} \right] \chi_{klh}^{p\mu(\pm)} \quad (I-5-13)$$

Ora, de (I-5-9) vemos que as funções  $\chi_{klh}^{p\mu(\pm)}$  se transformam segundo a  $\mu$ -ésima linha da  $p$ -ésima RI de  $\mathcal{Y}$ . Mas, como  $U_{\bullet}$  e  $G^{(\pm)}$  comutam com todos os operadores  $O_F^1$ ,  $F \in \mathcal{Y}$ , pois  $\mathcal{Y}$  deixa o potencial estático-troca invariante, por definição, e  $G^{(\pm)}$  tem a forma dada por (I-5-12)<sup>2</sup>, então, segue que:

<sup>1</sup> $O_F$  é o operador no espaço de Hilbert de um elétron correspondente a  $F$  segundo Wigner:

$$O_F \psi(\vec{r}) = \psi(F^{-1} \vec{r})$$

<sup>2</sup> $G^{(\pm)}$  depende essencialmente de  $H_0$  e  $U_{\bullet}$ , e  $H_0$  é um escalar frente a rotações.

$$\begin{aligned}
O_F \psi_{klh}^{p\mu(\pm)} &= O_F \left[ 1 + G^{(\pm)} U_\bullet \right] \chi_{klh}^{p\mu(\pm)} = \left[ 1 + G^{(\pm)} U_\bullet \right] O_F \chi_{klh}^{p\mu(\pm)} = \\
&= \left[ 1 + G^{(\pm)} U_\bullet \right] \sum_m D_{m\mu}^{(p)}(F) \chi_{klh}^{pm(\pm)} = \\
&= \sum_m D_{m\mu}^{(p)}(F) \left[ 1 + G^{(\pm)} U_\bullet \right] \chi_{klh}^{pm(\pm)} = \\
&= \sum_m D_{m\mu}^{(p)}(F) \psi_{klh}^{pm(\pm)} \tag{I-5-14}
\end{aligned}$$

A expressão (I-5-14) nos diz que  $\psi_{klh}^{p\mu(\pm)}$  se transforma segundo a  $\mu$ -ésima linha da  $p$ -ésima RI de  $\mathfrak{g}$ .

Portanto,  $\psi_{klh}^{p\mu(\pm)}$  pode ser expandida apenas nas funções de simetria adaptada que têm essa propriedade de transformação:

$$\psi_{klh}^{p\mu(\pm)}(\vec{r}) = \frac{1}{kr} \sum_{l'h'} \psi_{klhl'h'}^{p\mu(\pm)}(r) R_{l'h'}^{p\mu}(\Omega) \tag{I-5-15}$$

Usando a matriz  $T^{(\pm)}$  deduzida na seção I-4-C, com:

$$G^{c(\pm)} = - \frac{1}{kr} \sum_{p\mu lh} F_l(\gamma, kr) H_l^{(\pm)}(\gamma, kr) R_{lh}^{p\mu*}(\Omega') R_{lh}^{p\mu}(\Omega) \tag{I-5-16a}$$

$$H_l^{(\pm)}(\gamma, kr) = G_l(\gamma, kr) \pm i F_l(\gamma, kr) \tag{I-5-16b}$$

onde usamos o teorema de adição (I-5-7), encontramos:

$$\begin{aligned}
\psi_{klh}^{p\mu(\pm)}(\vec{r}) &= \chi_{klh}^{p\mu(\pm)}(\vec{r}) + G^{c(\pm)} T^{(\pm)} \chi_{klh}^{p\mu(\pm)}(\vec{r}) = \\
&= \chi_{klh}^{p\mu(\pm)}(\vec{r}) + \sum_{i,j \in S_n} \langle \vec{r} | G^{c(\pm)} U_\bullet | i \rangle \left[ D^{(\pm)} \right]_{ij}^{-1} \langle j | U_\bullet | \chi_{klh}^{p\mu(\pm)} \rangle
\end{aligned} \tag{I-5-17}$$

Da equação acima, fica claro que devemos usar um conjunto base  $|i\rangle \in S_n$  que se transforme segundo a  $\mu$ -ésima linha

da p-ésima RI de  $\mathcal{G}$ , do contrário  $\langle j | U_{\bullet} | \chi_{klh}^{p\mu(\pm)} \rangle$  é zero pela regra de seleção. Além disso, podemos determinar as equações que nos dão as funções de espalhamento radiais definidas em (I-5-15), uma vez dada a matriz  $T^{(\pm)}$ :

$$\begin{aligned} \frac{1}{kr} \sum_{l'h'} \psi_{klhl'h'}^{p\mu(\pm)}(r) R_{l'h'}^{p\mu}(\Omega) &= e^{\pm i\sigma_l} \frac{F_l(\gamma, kr)}{kr} R_{lh}^{p\mu}(\Omega) - \\ &- \sum_{l', j \in S_n} \sum_{p'' \mu'' l'' h''} \frac{1}{kr} \int d^3 r' \frac{F_{l''}(\gamma, kr') H_{l''}^{(\pm)}(\gamma, kr')}{r'} R_{l'' h''}^{p'' \mu''*}(\Omega') \\ R_{l'' h''}^{p'' \mu''*}(\Omega') U_{\bullet}(\vec{r}') i(\vec{r}') \left[ D^{(\pm)} \right]_{ij}^{-1} \langle j | U_{\bullet} | \chi_{klh}^{p\mu(\pm)} \rangle \end{aligned} \quad (I-5-18)$$

Da integração em  $\vec{r}'$  e do fato de que  $U_{\bullet}(\vec{r}') i(\vec{r}')$  tem a mesma propriedade de simetria de  $i(\vec{r}')$  (pois  $U_{\bullet}(\vec{r}')$  é invariante sob  $\mathcal{G}$ ), segue que só sobrevivem  $p'' = p$  e  $\mu'' = \mu$ . Portanto, ao multiplicarmos por  $R_{l'h'}^{p\mu*}(\Omega)$  e integrarmos em  $d\Omega$ , obtemos:

$$\begin{aligned} \psi_{klhl'h'}^{p\mu(\pm)}(r) &= e^{\pm i\sigma_l} F_l(\gamma, kr) \delta_{ll'} \delta_{hh'} - \sum_{l', j \in S_n} \int d^3 r' R_{l'h'}^{p\mu*}(\Omega') \\ \frac{F_{l''}(\gamma, kr') H_{l''}^{(\pm)}(\gamma, kr')}{r'} U_{\bullet}(\vec{r}') i(\vec{r}') \left[ D^{(\pm)} \right]_{ij}^{-1} \langle j | U_{\bullet} | \chi_{klh}^{p\mu(\pm)} \rangle &= \\ &= e^{\pm i\sigma_l} F_l(\gamma, kr) \delta_{ll'} \delta_{hh'} - \sum_{l', j \in S_n} \left\langle \frac{F_{l''}(\gamma, kr') H_{l''}^{(\pm)}(\gamma, kr')}{r'} R_{l'h'}^{p\mu*}(\Omega') \right\rangle \\ |U_{\bullet} i \rangle \left[ D^{(\pm)} \right]_{ij}^{-1} \langle j | U_{\bullet} | \chi_{klh}^{p\mu(\pm)} \rangle \end{aligned} \quad (I-5-19)$$

O comportamento assintótico dessas funções é:

$$\psi_{klhl'h'}^{PM(\pm)}(r) \underset{r \rightarrow \infty}{=} e^{\pm i\sigma_l} F_l(\gamma, kr) \delta_{ll'} \delta_{hh'} - \sum_{l', j \in S_p} k e^{\mp i\sigma_{l'}} H_{l'}^{(\pm)}(\gamma, kr)$$

$$\frac{\langle e^{\mp i\sigma_{l'}} F_{l'}(\gamma, kr') \rangle}{kr'} R_{l'h'}^{PM}(\Omega') |U_0|1\rangle \left[ D^{(\pm)} \right]_{ij}^{-1} \langle j|U_0|\chi_{klh}^{PM(\pm)}\rangle =$$

$$= e^{\pm i\sigma_l} F_l(\gamma, kr) \delta_{ll'} \delta_{hh'} - k e^{\mp i\sigma_{l'}} H_{l'}^{(\pm)}(\gamma, kr) T_{l'lh'h}^{(\pm)}$$

(I-5-20)

onde:

$$T_{l'lh'h}^{(\pm)} = \langle \chi_{kl'h'}^{PM(\mp)} | T^{(\pm)} | \chi_{klh}^{PM(\pm)} \rangle$$

(I-5-21)

## II - DESCRIÇÃO DO SISTEMA (H<sub>2</sub>S)

O sistema que nos propusemos a estudar é a molécula de H<sub>2</sub>S. Ela apresenta uma configuração geométrica de equilíbrio semelhante à da água, pertencente ao grupo C<sub>2v</sub>. O ângulo H<sup>∧</sup>SH de equilíbrio foi determinado experimentalmente como sendo de 92,2° e a distância  $\overline{HS}$  como 1,334 Å = 2,521 a. u. (Sutton, 1958). Os átomos de H e S apresentam os números atômicos 1 e 16, respectivamente. A molécula tem, conseqüentemente, 18 elétrons. A energia total é de -400,80 a. u. (Moccia, 1964). O momento de dipolo é de 0,98 D = 0,3856 a. u. (McClellan, 1963).

O grupo C<sub>2v</sub> possui 4 elementos: E, C<sub>2</sub>, σ<sub>x</sub> e σ<sub>y</sub>, onde convencionamos que σ<sub>x</sub> é uma reflexão no plano y-z, σ<sub>y</sub> é uma reflexão no plano x-z e C<sub>2</sub> uma rotação de 180° em torno de z. Dessa maneira, a molécula estaria orientada como na fig. 1.

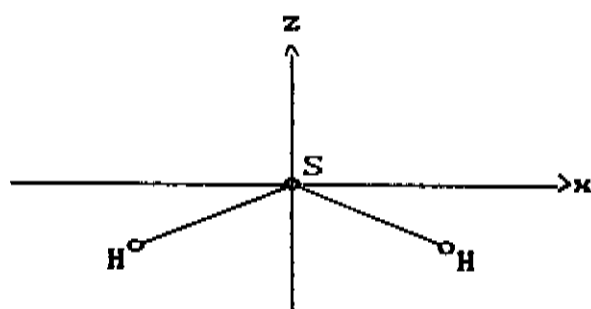


Fig. 1: Configuração de equilíbrio da molécula de H<sub>2</sub>S.

A tabela de multiplicação do grupo é:

	C <sub>2</sub>	σ <sub>x</sub>	σ <sub>y</sub>
C <sub>2</sub>	E	σ <sub>y</sub>	σ <sub>x</sub>
σ <sub>x</sub>	σ <sub>y</sub>	E	C <sub>2</sub>
σ <sub>y</sub>	σ <sub>x</sub>	C <sub>2</sub>	E

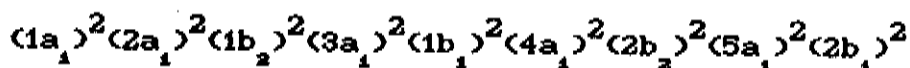
Tab. 1: Tabela de multiplicação do grupo C<sub>2v</sub>.

donde se vê que o grupo é abeliano. Portanto, cada elemento do grupo forma uma classe completa. Temos, pois, quatro representações irredutíveis unidimensionais. A tabela de caracteres é a seguinte:

	E	$C_2$	$\sigma_x$	$\sigma_y$
$A_1$	1	1	1	1
$A_2$	1	1	-1	-1
$B_1$	1	-1	1	-1
$B_2$	1	-1	-1	1

Tab. 2: Tabela de caracteres do grupo  $C_{2v}$ .

A configuração do estado fundamental da molécula é:



e a molécula é formada de camadas fechadas. Os potenciais de ionização dos níveis de valência são (Siegbahn, 1969):

$$2b_1 \longrightarrow 10,30 \text{ eV}$$

$$5a_1 \longrightarrow 13,20 \text{ eV}$$

$$2b_2 \longrightarrow 15,10 \text{ eV}$$

Estudaremos, nesse trabalho, a fotoionização do  $H_2S$  a partir da camada mais externa  $2b_1$ .

Classifiquemos agora as várias funções gaussianas cartesianas centradas nos H's e no S segundo suas propriedades de simetria. Isso é importante porque todas as funções de base que usaremos, tanto para o estado ligado quanto para o estado do contínuo, serão gaussianas cartesianas. Assim, considerando que as

funções terão a seguinte forma geral:

$$\xi_{lmn}^{\alpha}(\vec{r}) = N_{lmn} (x - A_x)^l (y - A_y)^m (z - A_z)^n e^{-\alpha r^2} \quad (\text{II-1})$$

onde:

$N_{lmn}$  : constante de normalização,

$\vec{A}$  : vetor posição do núcleo no qual é centrada a gaussiana,

$\alpha$  : expoente da gaussiana,

usaremos a seguinte notação para os vários valores possíveis de  $l$ ,

$m$  e  $n$  :

s: $l = m = n = 0$ ;	yy: $m = 2, l = n = 0$ ;
x: $l = 1, m = n = 0$ ;	zz: $n = 2, l = m = 0$ ;
y: $m = 1, l = n = 0$ ;	xy: $l = m = 1, n = 0$ ;
z: $n = 1, l = m = 0$ ;	xz: $l = n = 1, m = 0$ ;
xx: $l = 2, m = n = 0$ ;	yz: $m = n = 1, l = 0$ .

Dessa forma, é fácil classificar as várias gaussianas segundo as representações irredutíveis de  $C_{2v}$ :

S:  $a_1 \longrightarrow s, z, xx, yy, zz$   
 $a_2 \longrightarrow xy$   
 $b_1 \longrightarrow y, yz$   
 $b_2 \longrightarrow x, xz$

H:  $a_1 \longrightarrow 1s + 2s, 1z + 2z, 1x - 2x$   
 $a_2 \longrightarrow 1y - 2y$   
 $b_1 \longrightarrow 1y + 2y$



$$b_2 \longrightarrow 1s - 2s, 1x + 2x, 1z - 2z$$

onde, para as funções centradas nos hidrogênicos sempre tomamos combinações lineares de funções centradas num hidrogênio com funções centradas no outro.

Discutiremos, agora, as funções de simetria adaptada  $R_{lh}^{\rho\mu}(\Omega)$  definidas na seção I-5. A ação dos operadores de simetria de  $C_{2v}$  sobre os harmônicos esféricos centrados na origem é:

$$\begin{aligned} C_2 Y_{lm}(\theta, \phi) &= Y_{lm}(\theta, \phi + \pi) = (-)^m Y_{lm}(\theta, \phi) \\ \sigma_x Y_{lm}(\theta, \phi) &= Y_{lm}(\theta, \pi - \phi) = (-)^m Y_{lm}^*(\theta, \phi) = Y_{l,-m}(\theta, \phi) \\ \sigma_y Y_{lm}(\theta, \phi) &= Y_{lm}(\theta, -\phi) = Y_{lm}^*(\theta, \phi) = (-)^m Y_{l,-m}(\theta, \phi) \end{aligned} \quad (II-2)$$

Usando as propriedades acima é fácil encontrar as funções  $R_{lh}^{\rho\mu}(\Omega)^1$  para o grupo  $C_{2v}$ :

$$\begin{aligned} a_1 &\longrightarrow Y_{l0}(\Omega) \text{ para qualquer } l \\ &\quad (2)^{-1/2} \left[ Y_{lm}(\Omega) + Y_{l,-m}(\Omega) \right] \text{ para qualquer } l \text{ e } m \text{ par} \\ a_2 &\longrightarrow (2)^{-1/2} \left[ Y_{lm}(\Omega) - Y_{l,-m}(\Omega) \right] \text{ para } l \geq 2 \text{ e } m \text{ par} \geq 2 \\ b_1 &\longrightarrow (2)^{-1/2} \left[ Y_{lm}(\Omega) + Y_{l,-m}(\Omega) \right] \text{ para } l \geq 1 \text{ e } m \text{ ímpar} \geq 1 \\ b_2 &\longrightarrow (2)^{-1/2} \left[ Y_{lm}(\Omega) - Y_{l,-m}(\Omega) \right] \text{ para } l \geq 1 \text{ e } m \text{ ímpar} \geq 1 \end{aligned}$$

---

<sup>1</sup>O índice  $\mu$  é desnecessário pois já vimos que todas as representações irredutíveis são unidimensionais.

### III - 1: CÁLCULO DO ESTADO LIGADO

Para o cálculo do estado ligado, fizemos um cálculo Hartree-Fock, como explicado na seção I-3, usando, como conjunto base, funções cartesianas gaussianas centradas no enxofre e nos hidrogênios. Utilizamos um conjunto de 10 funções  $s$ , 6  $p$  ( $x$ ,  $y$  e  $z$ ) e 1  $d$  ( $xx$ ,  $xy$ ,  $yy$ ,  $xz$ ,  $yz$ ,  $zz$ ) no núcleo S e 5 funções  $s$  em cada núcleo de H. Os expoentes das 10  $s$  e 6  $p$  do enxofre foram de (Roos e Siegbahn, 1970). Os expoentes das funções centradas nos H's foram de (Huzinaga, 1965). O expoente da função  $d$  no enxofre foi otimizado de modo a reduzir o máximo possível o erro no valor do momento de dipolo, pois este é responsável pelo comportamento assintótico do potencial de curto alcance  $V_{\mu}$  e é desejável que se tenha uma boa descrição desse comportamento, pois ele é responsável pelo espalhamento a ângulos pequenos. Abaixo apresentamos os expoentes usados:

S (s)	S (p)	S (d)	H <sub>1</sub> (s)	H <sub>2</sub> (s)
25506,3	129,088	0,18000	33,6444	33,6444
3812,82	29,6305		5,05796	5,05796
860,556	8,84715		1,14680	1,14680
242,940	2,85576		0,321144	0,321144
97,0448	0,626108		0,101309	0,101309
27,5705	0,175233			
6,49476				
2,41078				
0,469815				
0,173396				

Tab. 3: Expoentes das gaussianas usadas como funções de base no cálculo do estado ligado.

Obtivemos com essa base os seguintes valores para a molécula:

Energia total = -398,405 a. u.

Momento de dipolo = 1,026 D  $\longrightarrow$  4,7 % de erro

Energia de ionização de  $2b_1$  = 0,380303 a. u. = 10,3487 eV

Energia de ionização de  $5a_1$  = 0,490754 a. u. = 13,3543 eV

Energia de ionização de  $2b_2$  = 0,579286 a. u. = 15,7636 eV

Outro dado importante é que uma análise populacional do tipo Mulliken dos orbitais nos indica que o orbital  $2b_1$ , de onde extrairemos o fotoelétron, é essencialmente de caráter atômico do tipo  $3p_y$  ( $\approx 99,8\%$ ).

### III - 2: CÁLCULO DOS PARÂMETROS DE FOTOIONIZAÇÃO

Nessa seção apresentaremos os resultados dos cálculos de fotoionização para a formação do íon  $H_2S^+ (2b_1)^{-1} X^2B_1$ . Todos os cálculos foram feitos com o truncamento em  $l_{max} = 9$  das várias expansões em ondas parciais. Essas são tais que todas as funções envolvidas (orbitais ocupados, funções de espalhamento, funções coulombianas,  $1/r_{12}$ , funções de Green) são expandidas em uma origem comum (tomada como a posição do núcleo de enxofre) como uma soma de harmônicos esféricos multiplicados por funções radiais. As integrais radiais são computadas usando a regra de Simpson numa rede de pontos estabelecida no início. As integrais angulares podem ser feitas analiticamente. Nossa rede de pontos possuía 293 pontos e se estendia até 59,3 u. a.

Além disso, usamos condições de contorno de onda estacionária e a matriz K de espalhamento ("Reaction Matrix"), ao invés das condições de contorno de onda esférica divergente e convergente e da matriz  $T^{(\pm)}$ . Isso nos permitiu trabalhar apenas com quantidades reais. Posteriormente, calculamos a matriz  $T^{(\pm)}$  e, a partir dela, as funções de espalhamento com condição de contorno apropriada ("incoming") para o cálculo de fotoionização.

Na fig. 2, apresentamos a SCI de fotoionização para formação do íon  $H_2S^+ (2b_1)^{-1} X^2B_1$  e comparamos com os dados experimentais de Brion et al. (Brion et al., 1986) obtidos através de espectroscopia de dipolo do tipo (e,e).

Na fig. 3, apresentamos o parâmetro de assimetria  $\beta$  do mesmo processo e os dados experimentais de Adam et al. (Adam et al., 1985), obtidos com luz síncrotron. Nas fig. 4 e 5 estão representadas as variações com a energia do fóton do parâmetro  $\beta$  para cada canal parcial de simetria do contínuo, nas formas

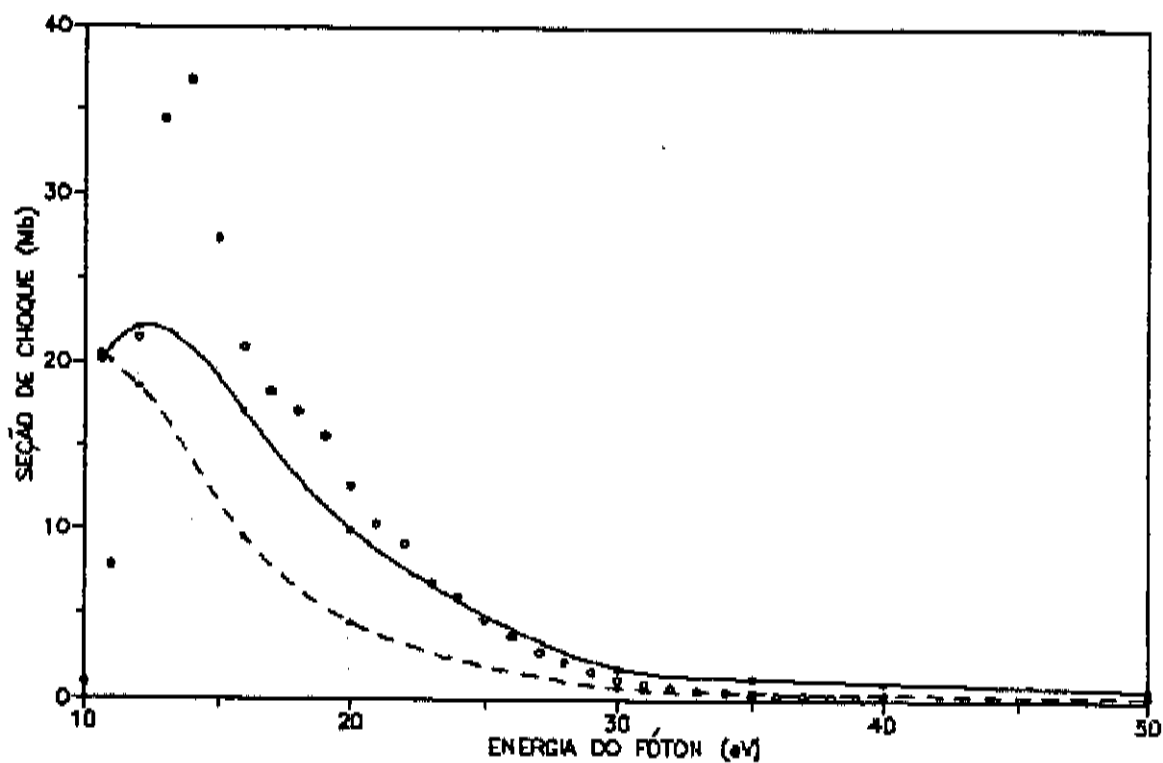


Fig. 2: Seção de choque integral de fotoionização do  $H_2S$  para a formação do ion  $H_2S^+ (2b_1)^{-1} X \ ^2B_1$ : — Schwinger iterativo (comprimento); ---- Schwinger iterativo (velocidade); o Dipolo (e,e) (Brion et al., 1986).

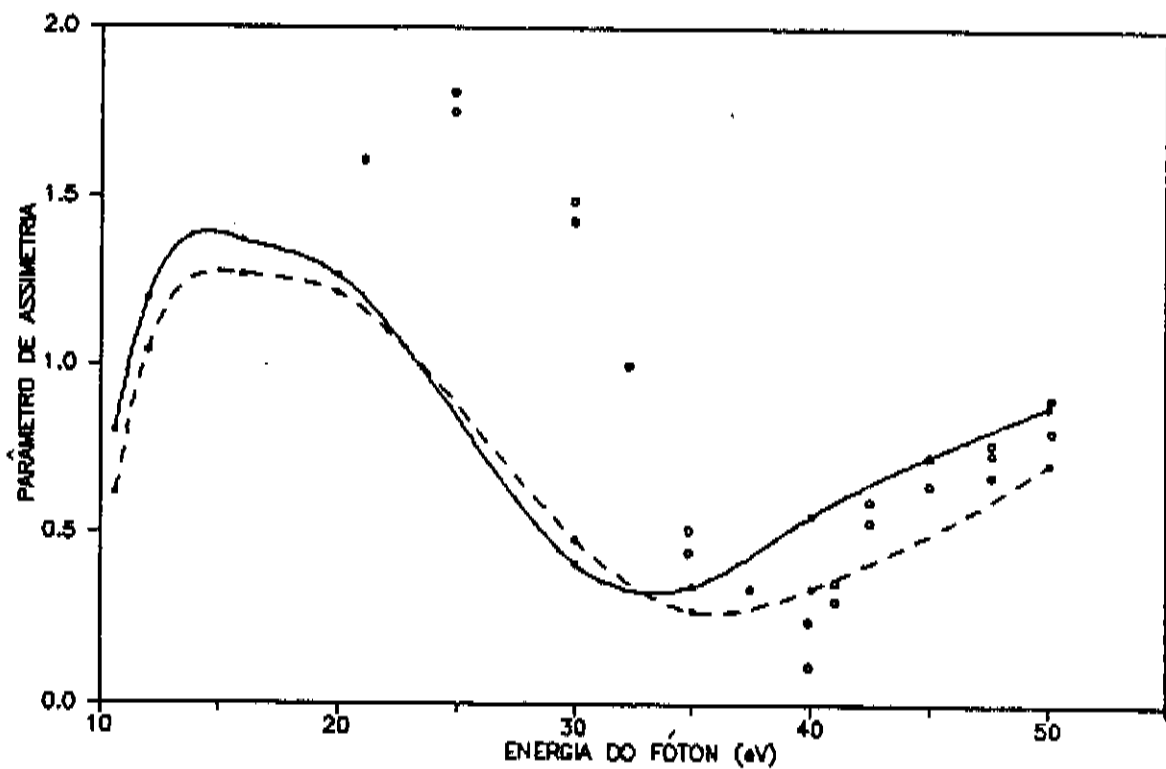


Fig. 3: Parâmetro de assimetria  $\beta$  da fotoionização do  $H_2S$  para a formação do íon  $H_2S^+ (2b_1)^{-1} X^2B_1$ : — Schwinger iterativo (comprimento); ---- Schwinger iterativo (velocidade); o Radiação síncrotron (Adam et al., 1985).

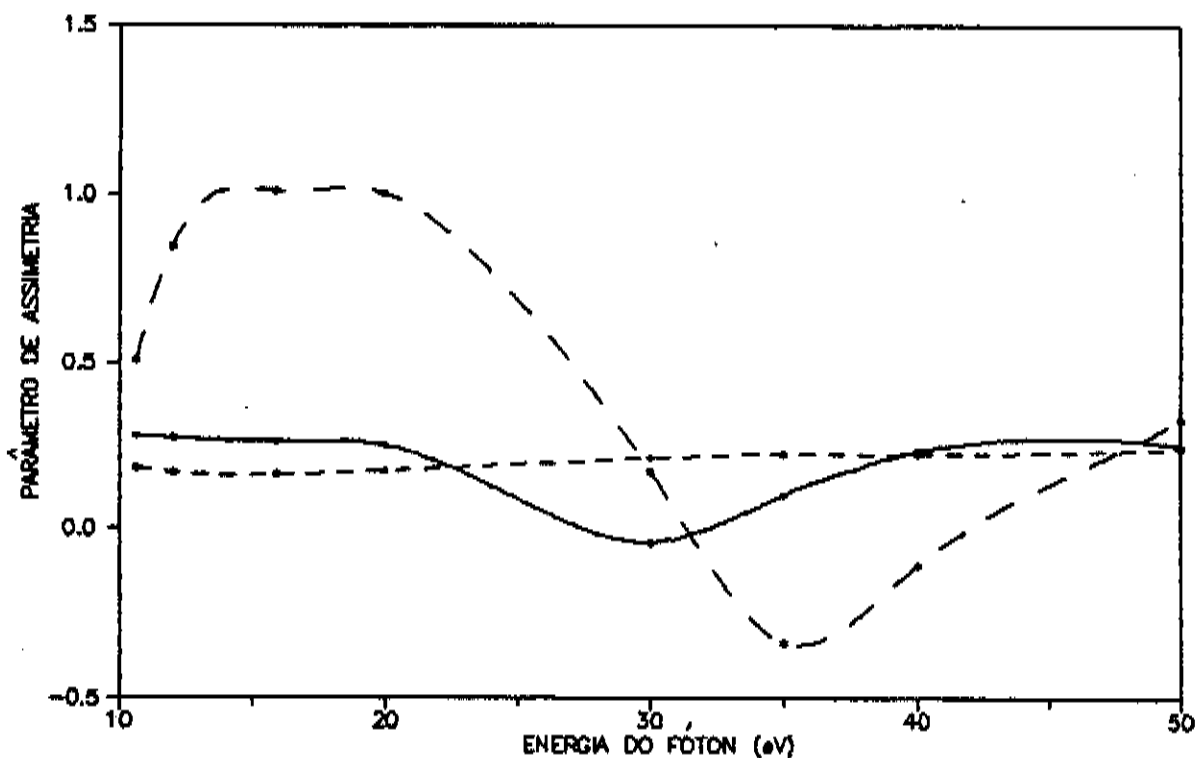


Fig. 4: Parâmetro de assimetria  $\beta$  da fotoionização do  $H_2S$  para a formação do íon  $H_2S^+$   $(2b_1)^{-1} X^2B_1$  segundo o método iterativo de Schwinger, na forma comprimento, para os canais parciais: —  $2b_1 \rightarrow ka_2$ ; ----  $2b_1 \rightarrow kb_1$ ; — —  $2b_1 \rightarrow ka_1$ .

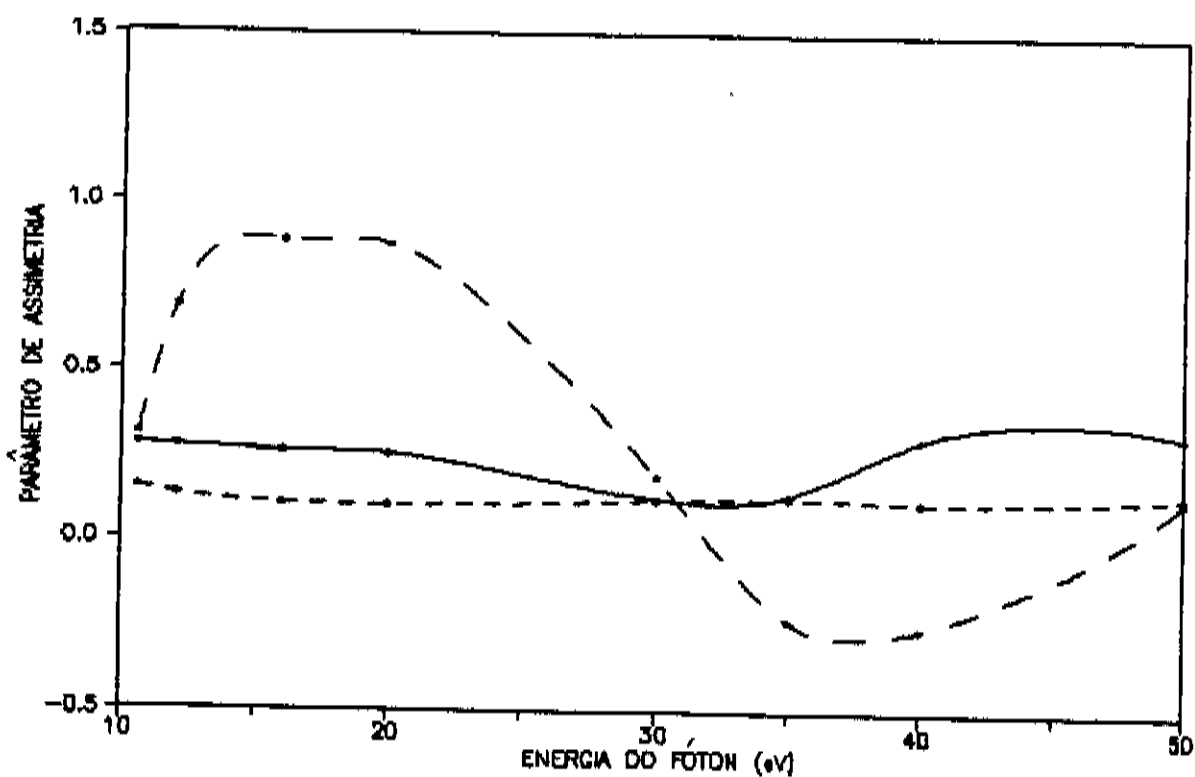


Fig. 5: Parâmetro de assimetria  $\beta$  da fotoionização do  $H_2S$  para a formação do íon  $H_2S^+ (2b_1)^{-1} X^2B_1$  segundo o método iterativo de Schwinger, na forma velocidade, para os canais parciais : —  $2b_1 \rightarrow ka_2$  ; ----  $2b_1 \rightarrow kb_1$  ; — —  $2b_1 \rightarrow ka_1$ .



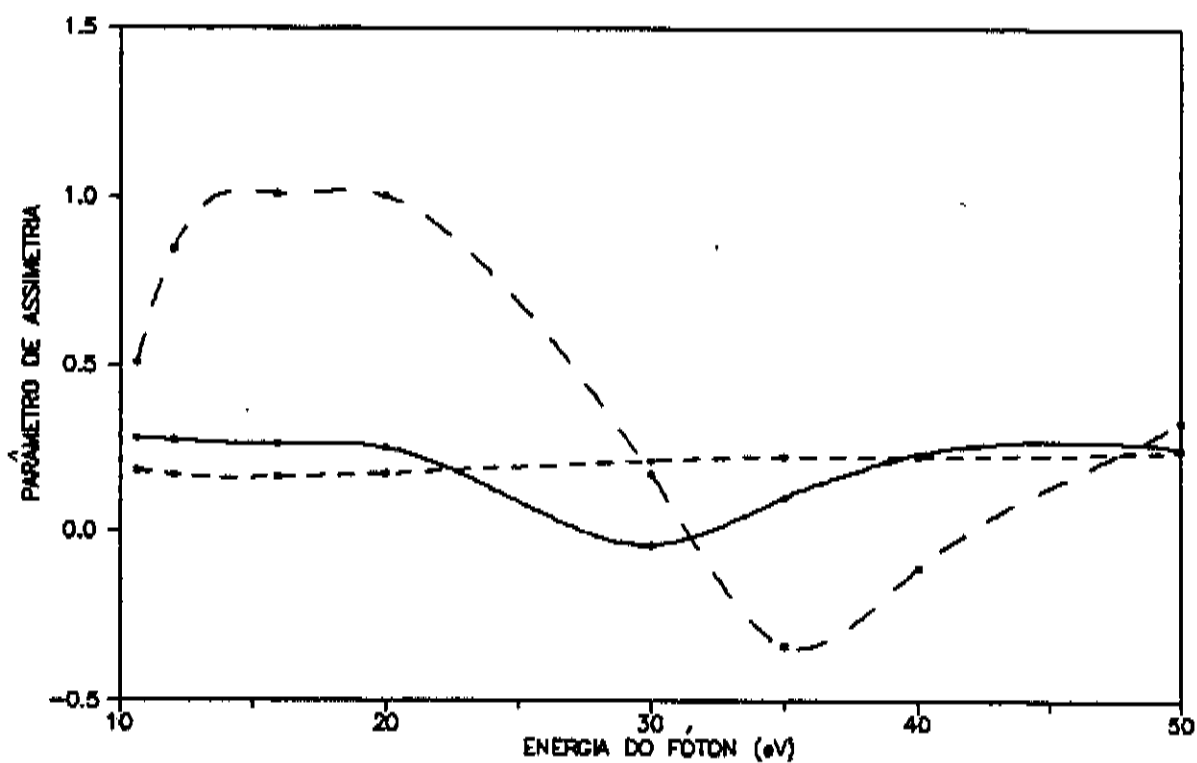


Fig. 4: Parâmetro de assimetria  $\beta$  da fotoionização do  $H_2S$  para a formação do íon  $H_2S^+$  ( $2b_1$ )<sup>-1</sup> X  $^2B_1$  segundo o método iterativo de Schwinger, na forma comprimento, para os canais parciais : —  $2b_1 \rightarrow ka_2$  ; ----  $2b_1 \rightarrow kb_1$  ; — —  $2b_1 \rightarrow ka_1$ .

comprimento e velocidade, respectivamente.

Nas figs. 6 a 8, apresentamos uma comparação da SCI de fotoionização com outros trabalhos teóricos. Na primeira, comparamos com Diercksen e Langhoff (Diercksen e Langhoff, 1987) que usaram o método STMT (Stieltjes-Tchebycheff Moment Theory) na aproximação estático-troca. Nas figs. 7 e 8, comparamos com Iwata e Nagakura (Iwata e Nagakura, 1974), que trabalharam apenas com o potencial coulombiano do íon e impuseram a ortogonalidade das funções de espalhamento em relação aos orbitais ligados, e também com Roche *et al.* (Roche *et al.*, 1980) que utilizaram o método  $X\alpha$ , respectivamente. Em cada uma, comparamos apenas com um de nossos resultados (comprimento ou velocidade) conforme a forma utilizada no trabalho considerado.

Nas figs. 9 e 10, comparamos as contribuições parciais para a SCI de fotoionização segundo as várias simetrias do estado do contínuo, com o trabalho de Diercksen e Langhoff (Diercksen e Langhoff, 1987).

Na fig. 11, são mostradas os parâmetros de assimetria  $\beta$  desse trabalho e do método  $X\alpha$  (Roche *et al.*, 1980).

Finalmente, na fig. 12 apresentamos as somas de autofases ("eigenphase sum") para os vários canais parciais.

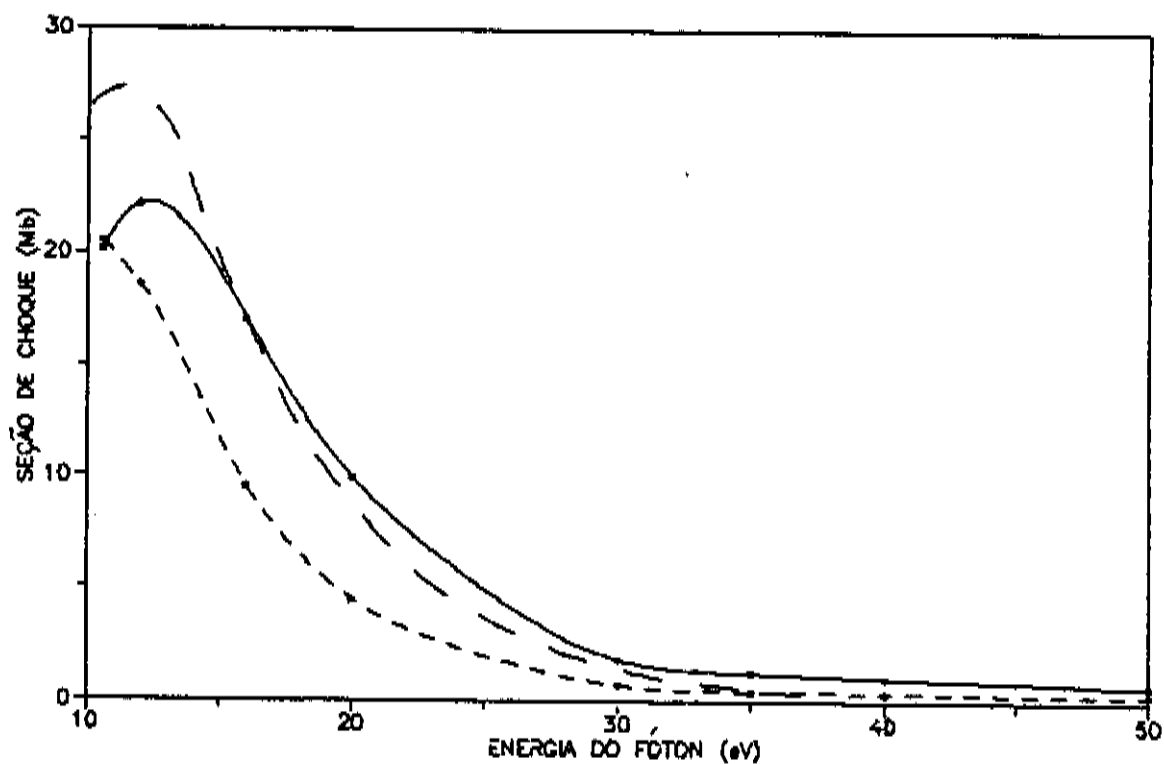


Fig. 6: Seção de choque integral de fotoionização do  $\text{H}_2\text{S}$  para a formação do ion  $\text{H}_2\text{S}^+ (2b_1)^{-1} X^2B_1$ : — Schwinger iterativo (comprimento); ---- Schwinger iterativo (velocidade); — — STMT (comprimento) (Diercksen e Langhoff, 1987).

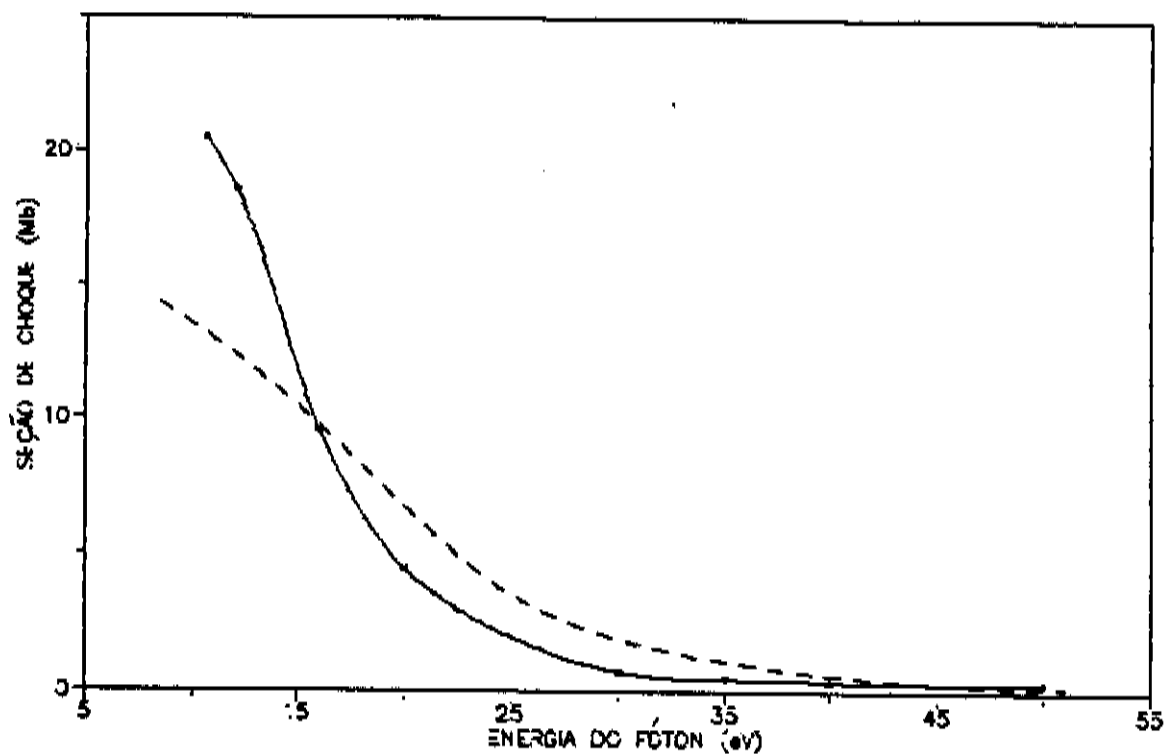


Fig. 7: Seção de choque integral de fotoionização do  $H_2S$  para a formação do íon  $H_2S^+$  ( $2b_1$ )<sup>-1</sup> X  $^2B_1$ : — Schwinger iterativo (velocidade); ---- Coulomb (Iwata e Nagakura, 1974).

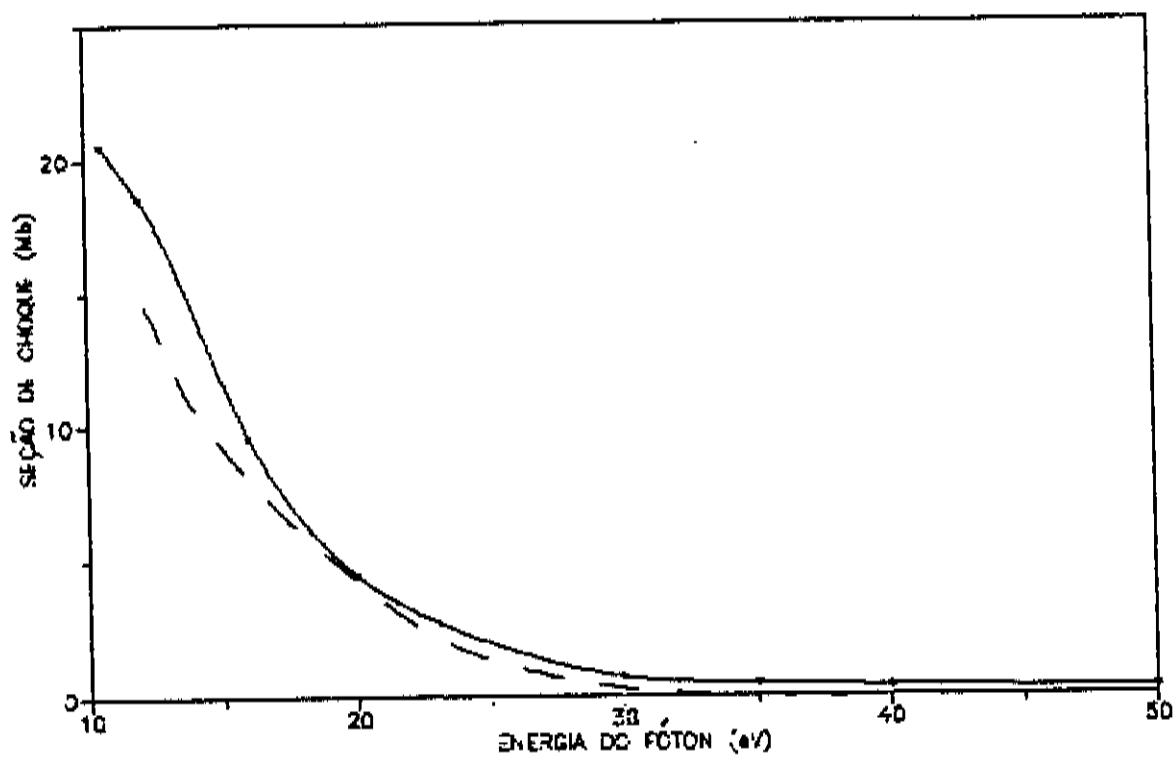


Fig. 8: Seção de choque integral de fotoionização do  $H_2S$  para a formação do íon  $H_2S^+$   $(2b_1)^{-1} X^2B_1$ ; — Schwinger iterativo (velocidade); - - Xα (Roche et al., 1980).

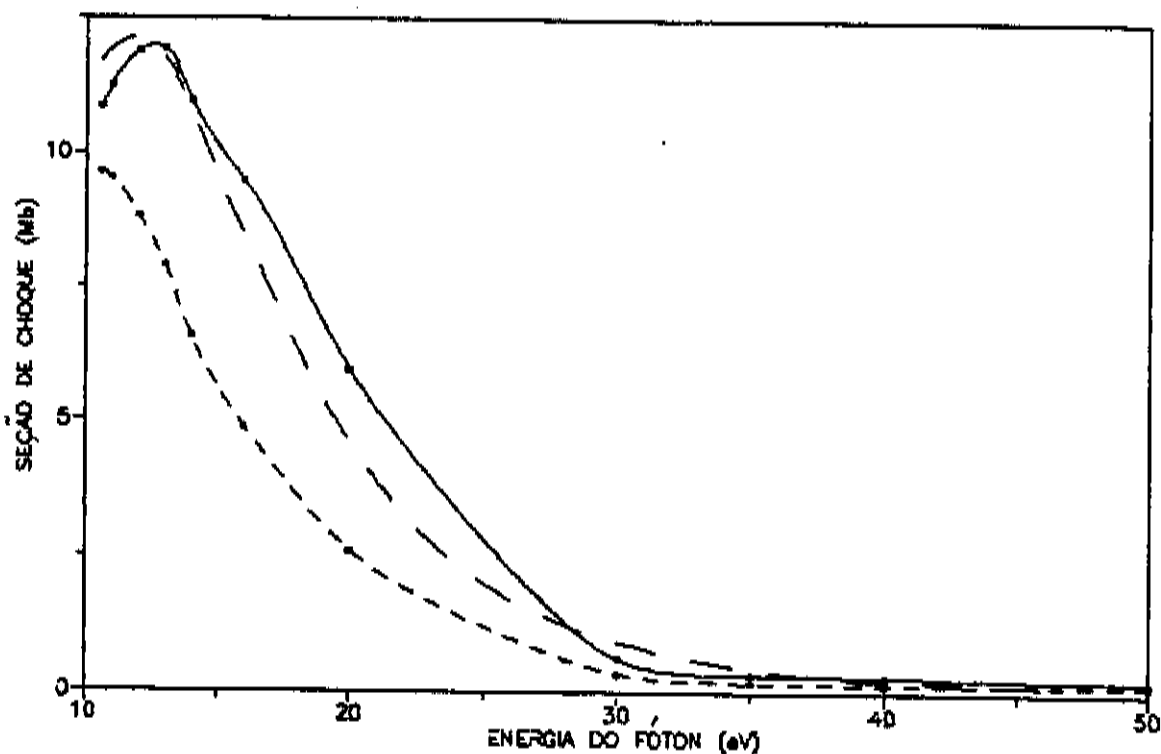


Fig. 9: Seção de choque integral de fotoionização do  $H_2S$  para a formação do ion  $H_2S^+ (2b_1)^{-1} X^2B_1$ , através do canal  $2b_1 \rightarrow ka_1$ : — Schwinger iterativo (comprimento); ---- Schwinger iterativo (velocidade); — — STMT (comprimento) (Diercksen e Langhoff, 1987).

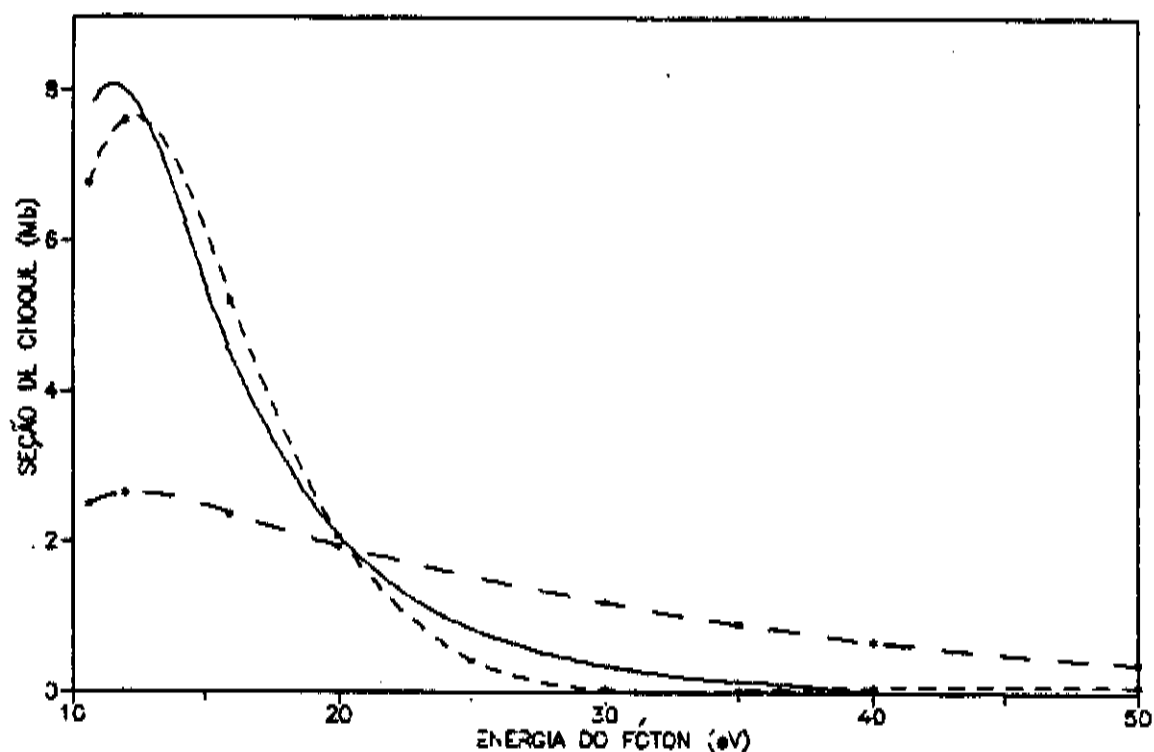


Fig. 10: Seção de choque integral de fotoionização do  $H_2S$  para a formação do ion  $H_2S^+$  ( $2b_1$ )<sup>-1</sup> X  $^2B_1$ , na forma comprimento : ---- Schwinger iterativo ( $2b_1 \rightarrow ka_2$ ); — — Schwinger iterativo ( $2b_1 \rightarrow kb_1$ ); — — STMT ( $2b_1 \rightarrow ka_2$  e  $2b_1 \rightarrow kb_1$ ) (Dierckson e Langhoff, 1987).

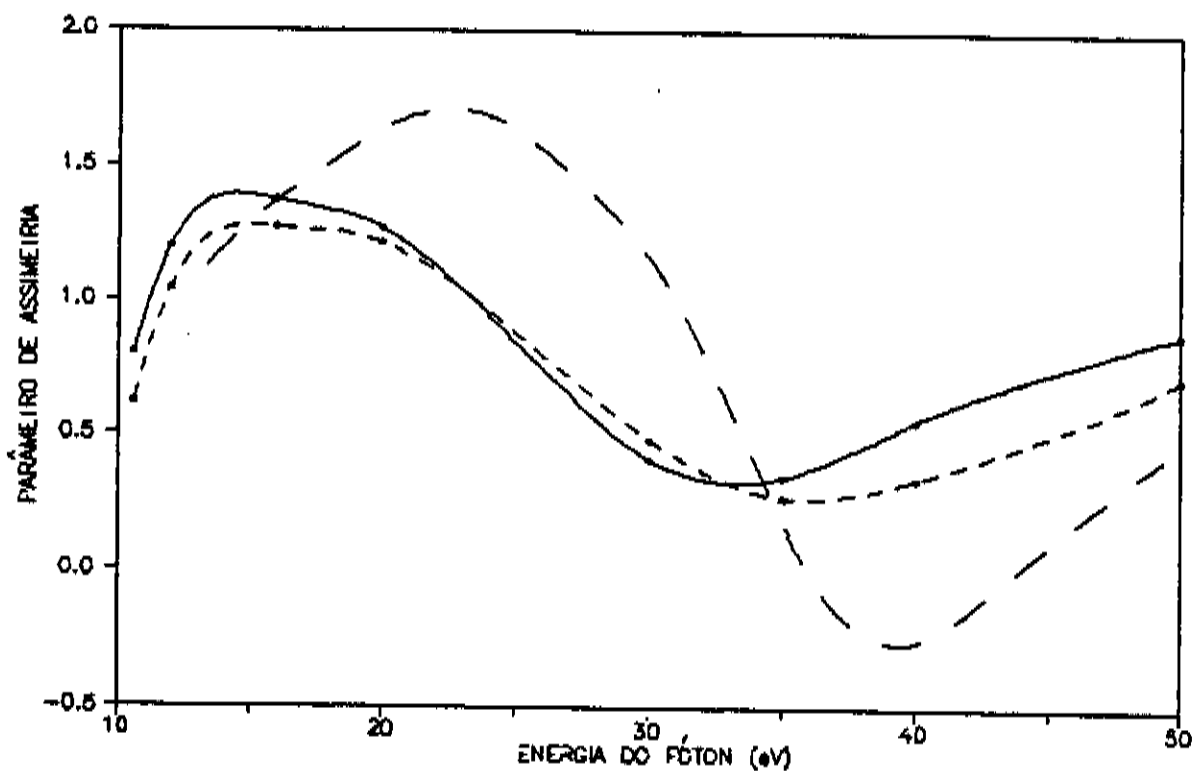


Fig. 11: Parâmetro de assimetria  $\beta$  da fotoionização do  $H_2S$  para a formação do íon  $H_2S^+ (2b_1)^{-1} X \ ^2B_1$ ; — Schwinger iterativo (comprimento); ---- Schwinger iterativo (velocidade); — — Xa (Roche et al., 1980).



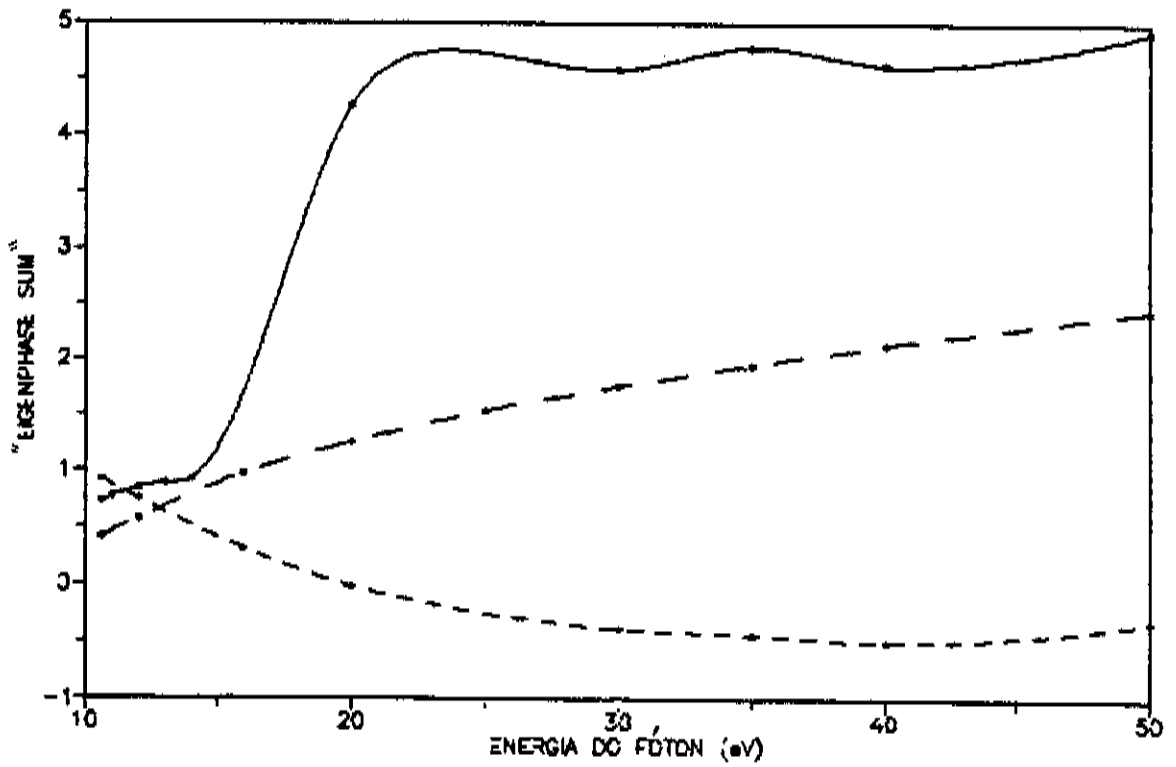


Fig. 12: Soma de autofases ("eigenphase sum") para o espalhamento de um elétron pelo íon  $H_2S^+$ , pelo método iterativo de Schwinger: —  $2b_1 \rightarrow ka_1$ ; ----  $2b_1 \rightarrow kb_1$ ; - -  $2b_1 \rightarrow ka_2$ .

#### IV: DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Na fig. 2, percebemos que há boa concordância do parâmetro  $\sigma$  com os dados experimentais exceto na região do limiar ("threshold"). Isso pode ser devido a algum estado autoionizante da molécula de  $H_2S$ , o que não é passível de descrição na aproximação estático-troca. O valor finito de  $\sigma$  no limiar obtido por nós, em discrepância com os dados experimentais, pode ser explicado pela não inclusão de fatores de Franck-Condon apropriados para a descrição dos estados vibracionais.

Na comparação dos parâmetros de assimetria (fig. 3), nosso cálculo apresenta uma boa concordância qualitativa, inclusive com a presença do mínimo de Cooper. Enquanto os valores experimentais mostram o mínimo de Cooper em aproximadamente 39 eV, nossos cálculos o localizam em 33 eV (comprimento) e 36 eV (velocidade). Nossos cálculos prevêem também uma queda de  $\beta$  na região do limiar, onde não há medidas experimentais. Nas figs. 4 e 5, podemos ver que o mínimo de Cooper é principalmente devido ao canal  $2b_1 \rightarrow ka_1$ , sendo sua localização dada por 36 eV (comprimento) e 38 eV (velocidade).

Comparando-se nossos cálculos de  $\sigma$  com os outros cálculos teóricos nas figs. 6 a 8, vemos que há concordância razoável, exceto no limiar. Com relação a isso é interessante examinar as figs. 9 e 10, onde fazemos a comparação simetria por simetria com os resultados do método STMT. Em seu trabalho, Diercksen e Langhoff afirmam que as contribuições  $2b_1 \rightarrow ka_2$  e  $2b_1 \rightarrow kb_1$  são iguais devido ao caráter atômico das transições ( $3p_y \rightarrow kd_{xy}$  e  $3p_y \rightarrow kd_{yz}$ ). Entretanto, embora haja boa concordância nas transições  $2b_1 \rightarrow ka_1$  e  $2b_1 \rightarrow ka_2$ , nossos resultados são bastante diferentes para o canal  $2b_1 \rightarrow kb_1$ , o

que explica a discrepância no limiar entre os dois trabalhos. Quanto a isso, Adam, et al. (Adam et al., 1985) já haviam apontado, baseado em seus resultados de radiação síncrotron, para a contribuição muito grande do canal  $2b_1 \rightarrow kb_1$  no formalismo de STMT, o que está em boa concordância com nossos resultados.

Os cálculos do método  $X\alpha$  apresentam melhor concordância com os dados experimentais para o parâmetro de assimetria  $\beta$ , como mostrado na fig. 11, mas Adam, et al. (Adam et al., 1985) já haviam apontado para a concordância fortuita entre o mínimo de Cooper do método  $X\alpha$  e seus dados experimentais, provavelmente devido a uma escolha casual de um bom valor do parâmetro de troca ("exchange").

Finalmente, apresentamos na fig. 12, as somas de autofases. Essas parecem indicar uma ressonância de forma no canal  $2b_1 \rightarrow ka_1$ . No entanto, como não foi observada nenhuma grande variação na SCI desse canal e considerando o fato de que o orbital de espalhamento  $ka_1$  é feito ortogonal a um grande número de orbitais ligados (5 orbitais), o que dificulta sua expansão em ondas parciais, atribuímos essa variação na soma de autofases a alguma instabilidade numérica.

## V: CONCLUSÃO

Nós apresentamos cálculos dos parâmetros  $\sigma$  e  $\beta$  da fotoionização do orbital mais externo da molécula de  $H_2S$ , para a formação do íon  $H_2S^+$   $(2b_1)^{-1} X^2B_1$ , utilizando o método iterativo de Schwinger na aproximação estático-troca, para fótons de energia entre o limiar (10,3 eV) e 50 eV. Nossos resultados apresentaram boa concordância com os dados experimentais disponíveis, exceto na região do limiar, onde a formação de estados intermediários auto-ionizantes, pode ser responsável pelas discrepâncias. Além disso, nosso modelo teórico foi capaz de reproduzir a estrutura do mínimo de Cooper a 33 eV (comprimento) e 36 eV (velocidade), enquanto os dados experimentais o localizam a 39 eV. O canal  $2b_1 \rightarrow ka_1$  foi identificado como sendo o principal responsável pelo mínimo de Cooper. Esses resultados confirmam a suposição de que o caráter não-ligante do orbital  $2b_1$  (essencialmente atômico do tipo  $3p_y$ ) faz com que a sua dinâmica de fotoionização seja semelhante à da fotoionização do enxofre atômico correspondente.

## APÊNDICE: DEDUÇÃO DA FÓRMULA DA SCD DE FOTOIONIZAÇÃO

Queremos promediar a SCD de fotoionização sobre todas as orientações moleculares:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{4\pi^2}{c} k\omega |\langle \Psi_i | \hat{n}_B \cdot \vec{r} | \Psi_k^{(-)} \rangle|^2 = \frac{4\pi^2}{c} k\omega |I|^2 \quad (A-1)$$

$\hat{n}_B$  : polarização da luz incidente medida no sistema da molécula,

$\vec{k}$  : vetor de onda do fotoelétron medido no sistema da molécula.

Vemos que a fórmula acima depende das grandezas medidas no sistema de referência rigidamente ligado à molécula ("Body-frame"). Então, o que temos a fazer é considerar todas as orientações possíveis desse sistema em relação ao sistema de laboratório ("Lab-frame"). Assim, definimos:

$\hat{n}_L$  : polarização da luz incidente medida no sistema de laboratório

$\Omega$  : ângulo sólido de orientação do vetor de onda do fotoelétron medido no sistema de laboratório.

Teremos:

$$\hat{n}_B \cdot \vec{r} = r \cos \gamma(\hat{n}_B, \hat{r}) = \frac{4\pi}{3} r \sum_{\mu} Y_{1\mu}^*(\hat{n}_B) Y_{1\mu}(\hat{r}) \quad (A-2)$$

$$\Psi_k^{(-)}(\vec{r}) = \sum_{lm} \Psi_{klm}^{(-)}(\vec{r}) Y_{lm}^*(\hat{k}) \quad (A-3)$$

$\gamma(\hat{n}_B, \hat{r})$ : ângulo entre  $\hat{n}_B$  e  $\hat{r}$ ,

onde usamos o teorema de adição de harmônicos esféricos.

Agora utilizaremos as funções  $D_{mm}^{(l)}(\hat{\beta})$  que formam a representação irredutível  $l$  de  $O(3)$ , com  $\hat{\beta}$  sendo os três ângulos de Euler que determinam a rotação de  $O(3)$  considerada, e  $m$  e  $m'$  sendo as linhas e colunas da matriz  $l \times l$  (Rose, 1957a). Essas funções fazem a transformação do "body-frame" para o "lab-frame", quando esse está orientado em relação ao primeiro segundo  $\hat{B}$  (Rose, 1957a):

$$Y_{1\mu}^*(\hat{n}_B) = \sum_{\nu} Y_{1\nu}^*(\hat{n}_L) D_{\nu\mu}^{(1)*}(\hat{\beta}) \quad (A-4)$$

$$Y_{lm}^*(\hat{k}) = \sum_n Y_{ln}^*(\Omega) D_{nm}^{(l)*}(\hat{\beta}) \quad (A-5)$$

Levando em (A-2) e (A-3), ficamos com:

$$\hat{n}_B \cdot \hat{r} = \frac{4\pi}{3} r \sum_{\mu\nu} Y_{1\nu}^*(\hat{n}_L) D_{\nu\mu}^{(1)*}(\hat{\beta}) Y_{1\mu}(\hat{r}) \quad (A-6)$$

$$\Psi_k^{(-)}(\hat{r}) = \sum_{lmn} \Psi_{klm}^{(-)}(\hat{r}) Y_{ln}^*(\Omega) D_{nm}^{(l)*}(\hat{\beta}) \quad (A-7)$$

Segue que:

$$I = \frac{4\pi}{3} \sum_{\mu\nu} \sum_{lmn} \langle \Psi_i | r Y_{1\mu}(\hat{r}) | \Psi_{klm}^{(-)} \rangle D_{\nu\mu}^{(1)*}(\hat{\beta}) D_{nm}^{(l)*}(\hat{\beta}) Y_{1\nu}^*(\hat{n}_L) Y_{ln}^*(\Omega) \quad (A-8)$$

$$|I|^2 = \left[ \frac{4\pi}{3} \right]^2 \sum_{\mu\nu} \sum_{\mu'\nu'} \sum_{lmn} \sum_{l'm'n'} \langle \Psi_{klm}^{(-)} | r Y_{1\mu}(\hat{r}) | \Psi_i \rangle \langle \Psi_i | r Y_{1\mu'}(\hat{r}) | \Psi_{k'l'm'}^{(-)} \rangle$$

$$D_{\nu\mu}^{(1)*}(\hat{\beta}) D_{\nu'\mu'}^{(1)*}(\hat{\beta}) D_{nm}^{(l)*}(\hat{\beta}) D_{n'm'}^{(l)*}(\hat{\beta}) Y_{1\nu}^*(\hat{n}_L) Y_{ln}^*(\Omega)$$

$$Y_{1\nu'}^*(\hat{n}_L) Y_{l'n'}^*(\Omega) \quad (A-9)$$

Para a integração sobre os ângulos de Euler, precisamos calcular (Rose, 1957b):

$$I_1 = \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^{\pi} d\beta \sin \beta \int_0^{2\pi} d\gamma \frac{1}{8\pi^2} D_{\nu\mu}^{(1)}(\beta) D_{\nu'\mu'}^{(1)*}(\beta) D_{nm}^{(1)}(\beta) D_{n'm'}^{(1)*}(\beta) \quad (A-10)$$

onde  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  são os ângulos de Euler.

Usando que (Rose, 1957c):

$$D_{nm}^{(l)*}(\beta) = (-1)^{n-m} D_{-n-m}^{(l)}(\beta) \quad (A-11)$$

obtemos:

$$I_1 = (-1)^{\nu'+n'-\mu'-m'} \int \frac{d\beta}{8\pi^2} D_{\nu\mu}^{(1)}(\beta) D_{-\nu'-\mu'}^{(1)}(\beta) D_{nm}^{(1)}(\beta) D_{-n'-m'}^{(1)}(\beta) \quad (A-12)$$

Além disso, (Rose, 1957d):

$$D_{mn}^{(l)} D_{m'n'}^{(l')} = \sum_j C(l,l',j|m,m') C(l,l',j|n,n') D_{m+m',n+n'}^{(j)} \quad (A-13)$$

onde os símbolos C são coeficientes de Clebsch-Gordan.

Logo:

$$D_{\nu\mu}^{(1)} D_{-\nu'-\mu'}^{(1)} = \sum_j C(1,1,j|\nu,-\nu') C(1,1,j|\mu,-\mu') D_{\nu-\nu',\mu-\mu'}^{(j)} \quad (A-14a)$$

$$D_{nm}^{(1)} D_{-n'-m'}^{(1)} = \sum_{j'} C(1,1',j'|n,-n') C(1,1',j'|m,-m') D_{n-n',m-m'}^{(j')} \quad (A-14b)$$

que, quando levadas em (A-12), fornecem:

$$I_1 = (-)^{\nu'+n'-\mu'-m} \sum_{jj'} C(1,1,j|\nu,-\nu') C(1,1,j|\mu,-\mu')$$

$$C(l,l',j'|n,-n') C(l,l',j'|m,-m') \int \frac{d\vec{\beta}}{8\pi^2} \mathcal{D}_{\nu-\nu', \mu-\mu'}^{(j)}(\vec{\beta})$$

$$\mathcal{D}_{n-n', m-m'}^{(j')}(\vec{\beta})$$

(A-15)

Ficamos agora com:

$$I_2 = \int \frac{d\vec{\beta}}{8\pi^2} \mathcal{D}_{\nu-\nu', \mu-\mu'}^{(j)}(\vec{\beta}) \mathcal{D}_{n-n', m-m'}^{(j')}(\vec{\beta}) =$$

$$= (-)^{\nu-\nu'-\mu+\mu'} \int \frac{d\vec{\beta}}{8\pi^2} \mathcal{D}_{\nu'-\nu, \mu'-\mu}^{(j)*}(\vec{\beta}) \mathcal{D}_{n-n', m-m'}^{(j')}(\vec{\beta}) =$$

$$= \frac{(-)^{\nu-\nu'-\mu+\mu'}}{2j+1} \delta(j, j') \delta(\nu'-\nu, n-n') \delta(\mu'-\mu, m-m') \quad (A-16)$$

onde usamos a ortogonalidade das funções  $\mathcal{D}_{nm}^{(l)}(\vec{\beta})$  (Rose, 1957e).

Voltando à expressão (A-15) de  $I_1$  e somando sobre  $j'$ , obtemos:

$$I_1 = (-)^{n'+\nu-m'-\mu} \sum_j \frac{1}{2j+1} C(1,1,j|\nu,-\nu') C(1,1,j|\mu,-\mu')$$

$$C(l,l',j|n,-n') C(l,l',j|m,-m') \delta(\nu'-\nu, n-n') \delta(\mu'-\mu, m-m') \quad (A-17)$$

Levando a expressão (A-17) em (A-9), encontramos:



$$|I|^2 = \left(\frac{4\pi}{3}\right)^2 \sum_{\substack{\mu\nu \\ \mu'\nu'}} \sum_{\substack{lmn \\ l'm'n'}} \sum_j T_{klml'm'\mu\mu'} \frac{(-)^{n'+\nu-m'-\mu}}{2j+1} G(l,1,j|\nu,-\nu')$$

$$G(l,1,j|\mu,-\mu') G(l,l',j|n,-n') G(l,l',j|m,-m') \delta(\nu'-\nu, n-n')$$

$$\delta(\mu'-\mu, m-m') Y_{1\nu}(\hat{n}_L) Y_{ln}(\Omega) Y_{1\nu'}^*(\hat{n}_L) Y_{l'n'}^*(\Omega) \quad (A-18a)$$

$$T_{klml'm'\mu\mu'} = \langle \Psi_{klm}^{(-)} | r Y_{1\mu}^*(\hat{r}) | \Psi_i \rangle \langle \Psi_i | r Y_{1\mu'}(\hat{r}) | \Psi_{kl'm'}^{(-)} \rangle \quad (A-18b)$$

Somando sobre  $\mu'$  e  $\nu'$  e aproveitando-nos das deltas de Kronecker a expressão se reduz a:

$$|I|^2 = \left(\frac{4\pi}{3}\right)^2 \sum_{\mu\nu} \sum_{\substack{lmn \\ l'm'n'}} \sum_j T'_{klml'm'\mu} \frac{(-)^{n'+\nu-m'-\mu}}{2j+1}$$

$$G(l,1,j|\nu, n'-n-\nu) G(l,1,j|\mu, m'-m-\mu) G(l,l',j|n,-n')$$

$$G(l,l',j|m,-m') Y_{1\nu}(\hat{n}_L) Y_{ln}(\Omega) Y_{1,\nu+n-n'}^*(\hat{n}_L) Y_{l'n'}^*(\Omega) \quad (A-19a)$$

$$T'_{klml'm'\mu} = \langle \Psi_{klm}^{(-)} | r Y_{1\mu}^*(\hat{r}) | \Psi_i \rangle \langle \Psi_i | r Y_{1,\mu+m-m'}(\hat{r}) | \Psi_{kl'm'}^{(-)} \rangle \quad (A-19b)$$

Podemos transformar agora os produtos de dois harmônicos esféricos em uma soma sobre termos contendo apenas um harmônico esférico, a saber:

$$Y_{lm}^* Y_{l'm'} = (-)^m Y_{l,-m} Y_{l',m'} = (-)^m \sum_{j'} \left[ \frac{(2l'+1)(2l+1)}{4\pi(2j'+1)} \right]^{1/2}$$

$$G(l',l,j'|m',-m) G(l',l,j'|0,0) Y_{j',m'-m} \quad (A-20)$$

$$\begin{aligned}
|I|^2 &= \left(\frac{4\pi}{3}\right)^2 \sum_{\mu\nu} \sum_{\substack{lmn \\ l'm'n'}} \sum_{jj'j''} T'_{klml'm'\mu} \frac{(-)^{n-n'-m'-\mu}}{2j+1} \\
&\left[\frac{(2l'+1)(2l+1)}{4\pi(2j'+1)}\right]^{1/2} \left[\frac{9}{4\pi(2j''+1)}\right]^{1/2} C(1,1,j|\nu,n'-n-\nu) \\
&C(1,1,j|\mu,m'-m-\mu) C(l,l',j|n,-n') C(l,l',j|m,-m') C(l,l',j'|n,-n') \\
&C(l,l',j'|0,0) C(1,1,j''|\nu,n'-n-\nu) C(1,1,j''|0,0) Y_{j',n-n'}(\Omega) \\
&Y_{j'',n-n'}(\hat{n}_L) \tag{A-21}
\end{aligned}$$

Ao somarmos sobre  $\nu$  e depois sobre  $j''$ , encontramos:

$$\begin{aligned}
|I|^2 &= \left(\frac{4\pi}{3}\right) \sum_{\mu} \sum_{\substack{lmn \\ l'm'n'}} \sum_{jj'} T'_{klml'm'\mu} \frac{(-)^{\mu+m'}}{2j+1} \left[\frac{(2l'+1)(2l+1)}{(2j+1)(2j'+1)}\right]^{1/2} \\
&C(1,1,j|\mu,m'-m-\mu) C(l,l',j|n,-n') C(l,l',j|m,-m') C(l,l',j'|n,-n') \\
&C(l,l',j'|0,0) C(1,1,j|0,0) Y_{j',n-n'}^*(\Omega) Y_{j,n-n'}(\hat{n}_L) \tag{A-22}
\end{aligned}$$

onde foi usado que (Sobelman, 1979a):

$$\sum_{\nu} C(1,1,j|\nu,n'-n-\nu) C(1,1,j''|\nu,n'-n-\nu) = \delta_{jj''} \tag{A-23}$$

Façamos agora  $n' = n + p$ :

$$|I|^2 = \left(\frac{4\pi}{3}\right) \sum_{\mu} \sum_{\substack{lmn \\ l'm'p}} \sum_{jj'} T'_{klml'm'\mu} \frac{(-)^{\mu+m'}}{2j+1} \left[ \frac{(2l'+1)(2l+1)}{(2j+1)(2j'+1)} \right]^{1/2}$$

$$C(1,1,j|\mu,m'-m-\mu) C(1,l',j|n,-n-p) C(1,l',j|m,-m')$$

$$C(1,l',j'|n,-n-p) C(1,l',j'|0,0) C(1,1,j|0,0) Y_{j',p}^*(\Omega) Y_{j,p}(\hat{n}_L)$$

(A-24)

e somemos sobre  $n$  e  $j'$ , usando novamente que (Sobelman, 1979a):

$$\sum_n C(1,l',j|n,-n-p) C(1,l',j'|n,-n-p) = \delta_{jj'} \quad (A-25)$$

$$|I|^2 = \left(\frac{4\pi}{3}\right) \sum_{\mu p} \sum_{\substack{lm \\ l'm'}} \sum_j T'_{klml'm'\mu} \frac{(-)^{\mu+m'}}{(2j+1)^2} [(2l'+1)(2l+1)]^{1/2}$$

$$C(1,1,j|\mu,m'-m-\mu) C(1,l',j|m,-m') C(1,l',j|0,0) C(1,1,j|0,0)$$

$$Y_{j,p}^*(\Omega) Y_{j,p}(\hat{n}_L)$$

(A-26)

A soma final é feita sobre  $p$ , usando o teorema de adição de harmônicos esféricos:

$$|I|^2 = \frac{1}{3} \sum_{\mu j} \sum_{\substack{lm \\ l'm'}} T'_{klml'm'\mu} \frac{(-)^{\mu+m'}}{(2j+1)} [(2l'+1)(2l+1)]^{1/2}$$

$$C(1,1,j|\mu,m'-m-\mu) C(1,l',j|m,-m') C(1,l',j|0,0) C(1,1,j|0,0)$$

$$P_j(\cos \theta)$$

(A-27)

onde  $\theta$  é o ângulo entre a direção  $\Omega$  e a direção  $\hat{n}_L$ . Das regras de seleção para o coeficiente de Clebsch-Gordan  $C(1,1,j|0,0)$ , obtemos

que  $j$  pode ser igual a zero ou dois, ou seja:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma}{4\pi} \left[ 1 + \beta P_2(\cos \theta) \right] \quad (\text{A-28})$$

conforme queríamos demonstrar. Deduz-se, da comparação entre (A-26) e (A-27) e usando (A-1), que:

$$\sigma = \frac{4\pi^2}{c} k\omega \frac{4\pi}{3} \sum_{\mu} \sum_{\substack{l m \\ l' m'}} T'_{klml'm'\mu} (-)^{\mu+m'} [(2l'+1)(2l+1)]^{1/2} \\ C(l,1,0|\mu,m'-m-\mu) C(l,1',0|m,-m') C(l,1',0|0,0) C(l,1,0|0,0) \quad (\text{A-29})$$

Usando que (Sobelman, 1979b):

$$C(j_1, j_2, 0 | m_1, m_2) = (-)^{j_1 - m_1} (2j_2 + 1)^{-1/2} \delta_{j_1 j_2} \delta_{m_1, -m_2} \quad (\text{A-30})$$

podemos simplificar (A-29):

$$\sigma = \frac{4\pi^2}{c} k\omega \frac{4\pi}{9} \sum_{\mu} \sum_{l m} |\langle \Psi_i | r Y_{1\mu}(\hat{r}) | \Psi_{klm}^{(-)} \rangle|^2 \quad (\text{A-31})$$

Definindo:

$$r_{\mu} = \begin{cases} \mp (x \pm iy) / 2^{1/2}, & \text{para } \mu = \pm 1 \text{ e} \\ z & \text{para } \mu = 0 \end{cases} \quad (\text{A-32})$$

obtemos:

$$\sigma = \frac{4\pi^2}{3c} k\omega \sum_{\mu l m} |\langle \Psi_i | r_\mu | \Psi_{klm}^{(-)} \rangle|^2 \quad (A-33)$$

na forma comprimento. É óbvio que:

$$\sigma = \frac{4\pi^2}{3c} \frac{k}{\omega} \sum_{\mu l m} |\langle \Psi_i | p_\mu | \Psi_{klm}^{(-)} \rangle|^2 \quad (A-34)$$

na forma velocidade, onde definimos  $p_\mu$  como  $r_\mu$ , substituindo  $x_i$  por  $\frac{\partial}{\partial x_i}$  ( $i = 1, 2, 3$ ).

Para  $\beta$  encontramos:

$$\beta = \frac{4\pi^2}{c} k\omega \frac{4\pi}{3\sigma} \sum_{\mu} \sum_{\substack{l m \\ l' m'}} T'_{klml'm'\mu} (-)^{\mu+m'} \frac{[(2l'+1)(2l+1)]^{1/2}}{5}$$

$$\langle C(1,1,2|\mu, m'-m-\mu) \rangle \langle C(1, l', 2|m, -m') \rangle \langle C(1, l', 2|0, 0) \rangle \langle C(1, 1, 2|0, 0) \rangle =$$

$$= \frac{3}{5} \frac{1}{\sum_{\mu l m} |\langle \Psi_i | r_\mu | \Psi_{klm}^{(-)} \rangle|^2} \sum_{\mu} \sum_{\substack{l m \\ l' m'}} (-)^{\mu+m'} [(2l'+1)(2l+1)]^{1/2}$$

$$\langle \Psi_{klm}^{(-)} | r_\mu^* | \Psi_i \rangle \langle \Psi_i | r_{\mu+m-m'} | \Psi_{kl'm'}^{(-)} \rangle \langle C(1, 1, 2|\mu, m'-m-\mu) \rangle \langle C(1, l', 2|m, -m') \rangle$$

$$\langle C(1, l', 2|0, 0) \rangle \langle C(1, 1, 2|0, 0) \rangle \quad (A-35)$$

na forma comprimento. Analogamente:

$$\beta = \frac{3}{5} \frac{1}{\sum_{\mu l m} |\langle \Psi_i | p_\mu | \Psi_{klm}^{(-)} \rangle|^2} \sum_{\mu} \sum_{\substack{l m \\ l' m'}} (-)^{\mu+m'} [(2l'+1)(2l+1)]^{1/2}$$

$$\langle \Psi_{klm}^{(-)} | p_\mu^* | \Psi_i \rangle \langle \Psi_i | p_{\mu+m-m'} | \Psi_{kl'm'}^{(-)} \rangle \langle C(1, 1, 2|\mu, m'-m-\mu) \rangle \langle C(1, l', 2|m, -m') \rangle$$

$$\langle C(1, l', 2|0, 0) \rangle \langle C(1, 1, 2|0, 0) \rangle \quad (A-36)$$

na forma velocidade.

## VI: BIBLIOGRAFIA

- Adam, M. Y., Morin, P., Cauletti, C. e Piancastelli, M. N., 1985, *J. Elec. Spec. Rel. Phen.* **36**, 377.
- Adhikari, S. K. e Sloan, I. H., 1975, *Phys. Rev. C* **11**, 1133.
- Born, M. e Oppenheimer, R., 1927, *Ann. der Phys.* **84**, 457.
- Boys, S. F., 1950, *Proc. Roy. Soc. A* **200**, 542.
- Breit, G. e Bethe, H. A., 1954, *Phys. Rev.* **93**, 888.
- Brion, C. E., Iida, Y. e Thomson, J. P., 1986, *Chem. Phys.* **101**, 449.
- Cohen-Tannoudji, C., Diu, B. e Laloë, F., 1977a, *Quantum Mechanics*, (John Wiley & Sons, New York) vol. II, pg. 1494.
- Cohen-Tannoudji, C., Diu, B. e Laloë, F., 1977b, *op. cit.*, vol. II, pg. 1301.
- Cooper, J. W., 1962, *Phys. Rev.* **128**, 681.
- Diercksen, G. H. F. e Langhoff, P. W., 1987, *Chem Phys.* **112**, 227.
- Ernst, D. J., Shakin, C. M. e Thaler, R. M., 1973, *Phys. Rev. C* **8**, 46.
- Fock, V., 1930, *Z. Physik* **61**, 126.
- Huzinaga, S., 1965, *J. Chem. Phys.* **42**, 1293.
- Iwata, S. e Nagakura, S., 1974, *Mol. Phys.* **27**, 425.
- Joachain, C. J., 1975a, *Quantum Collision Theory*, (North-Holland, Amsterdam) pg. 138.
- Joachain, C. J., 1975b, *op. cit.*, pg. 117.
- Joachain, C. J., 1975c, *op. cit.*, pg. 141.
- Joachain, C. J., 1975d, *op. cit.*, pg. 136.
- Joachain, C. J., 1975e, *op. cit.*, pg. 119.
- Kohn, W., 1948, *Phys. Rev.* **74**, 1763.
- Koopmans, T. A., 1933, *Physica* **1**, 104.
- Levine, I. N., 1974, *Quantum Chemistry*, (Allyn & Bacon, Boston)

- Lucchese, R. R. e McKoy, V., 1980, *Phys. Rev. A* 21, 112.
- Lucchese, R. R. e McKoy, V., 1981, *Phys. Rev. A* 24, 770.
- Lucchese, R. R., Raseev, G. e McKoy, V., 1982, *Phys. Rev. A* 25, 2572
- McClellan, A. L., 1963, *Tables of experimental Dipole Moments*, (Freeman, San Francisco).
- Messiah, A., 1968a, *Quantum Mechanics*, (John Wiley & Sons, New York) vol. II, pg. 830.
- Messiah, A., 1968b, *op. cit.*, vol. II, pg. 763.
- Moccia, R., 1964, *J. Chem. Phys.* 40, 2186.
- Morse, P. M. e Feshbach, H., 1953, *Methods of Theoretical Physics*, (McGraw-Hill, New York) Part I, pg. 278.
- Phillips, J. C. e Kleinman, L., 1959, *Phys. Rev.* 116, 287.
- Roche, M., Salahub, D. R. e Messmer, R. P., 1980, *J. Elec. Spec. Rel. Phen.* 19, 273.
- Rodberb, L. S. e Thaler, R. M., 1967a, *Introduction to the Quantum Theory of Scattering*, (Academic Press, New York) pg. 118.
- Rodberb, L. S. e Thaler, R. M., 1967b, *op. cit.*, pg. 159-162.
- Ross, B. e Siegbahn, P., 1970, *Theoret. chim. Acta (Berl.)* 17, 209.
- Roothaan, C. G. J., 1951, *Rev. Mod. Phys.* 23, 69.
- Rose, M. E., 1957a, *Elementary Theory of Angular Momentum*, (John Wiley & Sons, New York) pg. 52.
- Rose, M. E., 1957b, *op. cit.*, pg. 73.
- Rose, M. E., 1957c, *op. cit.*, pg. 54.
- Rose, M. E., 1957d, *op. cit.*, pg. 58.
- Rose, M. E., 1957e, *op. cit.*, pg. 75.
- Schwinger, J., 1947, *Phys. Rev.* 72, 742.
- Shavitt, I., 1963, in *Methods in Computational Physics*, (Academic



- Press, New York) vol. 2, pg. 1.
- Siegbahn, K. et al., 1969, *ESCA Applied to Free Molecules*,  
(North-Holland, Amsterdam).
- Slater, J. C., 1929, *Phys. Rev.* 34, 1293.
- Slater, J. C., 1930, *Phys. Rev.* 35, 210.
- Sobelman, I. I., 1979a, *Atomic Spectra and Radiative Transitions*,  
(Springer-Verlag, Berlin) pg. 62.
- Sobelman, I. I., 1979b, *op. cit.*, pg. 63.
- Sutton, L. E., 1958, *Tables of Interatomic Distances*, (The  
Chemical Society, London).
- Turner, D. W., Baker, A. D., Baker, C. e Brundle, C. R., 1970,  
*Molecular Photoelectron Spectroscopy: A Handbook of He 584 Å  
Spectra*, (Wiley-Interscience, New York).