ESPALHAMENTO ELÁSTICO DE ELÉTRONS DE BAIXA ENERGIA POR H_2S

Pedro Fernandes Tavares

Orientador : Luiz Marco Brescansin

Tese apresentada ao Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos à obtenção do título de mestre em Ciências.
Setembro de 1988.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À REDAÇÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA PELO ALUNO PEDRO FERNANDES TAVARES E APROVADA PELA COMISSÃO JULGADORA.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Brescansin 24/02/89.

Dedico este trabalho a meus pais.

Agradecimentos

Agradeço sinceramente ao Prof. Luiz Marco Brescansin pela orientação segura e constante e pelo agradável convívio.

Agradeço aos Profs. Marco A. P. Lima e Luiz Eugênio Machado por muitas discussões frutíferas e conversas que colaboraram para manter meu entusiasmo duarante a realização deste trabalho.

Agradeço ao Prof. Fernando Jorge da Paixão Filho por suas críticas e sugestões a este trabalho.

Agradeço ao Prof. Cylon E. T. Gonçalves da Silva , à Liu e à Lúcia pelo apoio na reta final.

Agradecimentos à FAPESP e ao CNPq pelo financiamento deste trabalho.

Resumo

Aplicamos o método variacional de Schwinger iterativo ao cálculo de seções de choque para o espalhamento eletrônica e vibracionalmente elástico e rotacionalmente não resolvido de elétrons por moléculas de H_2S. Comparamos nossos resultados com cálculos anteriores e dados experimentais.

Abstract

We used the Schwinger iterative variational method to calculate cross sections for electronically and vibrationally elastic and rotationally unresolved scattering of electrons by H_2S molecules. We compare our results with previous calculations and experimental data.

Índice

1) Introdução.

2) Teoria.

2.1) Fenomenologia de Colisões.

2.2) Dinâmica de Colisões.

2.3) Aproximações.

2.3.1) Aproximação Born-Oppenheimer.

2.3.2) Aproximação Estático-Troca.

2.4) A equacão de Lippmann-Schwinger.

2.5) O Princípio Variacional de Schwinger.

2.6) O Método de Schwinger Iterativo.

2.6.1) Aproximações separáveis.

2.6.2) Aplicação do Princípio Variacional de Schwinger.

2.6.3) Descrição do Método.

2.7) Cálculo do Estado Ligado.

3) Resultados.

3.1) Estado Ligado.

3.2) Seções de Choque.

1) Introdução

O estudo dos processos de colisão elétron-molécula tem sido alvo de crescente interesse tanto do ponto de vista teórico quanto experimental. Aplicações importantes das seções de choque de espalhamento para estes fenômenos incluem a modelagem de lasers a gás, atmosferas planetárias, sistemas de plasmas, etc.. No laser de CO_2 por exemplo, processos de excitação dos estados rotacionais e vibracionais da molécula de CO_2 por impacto eletrônico desempenham papel fundamental na otimização do sistema. Seções de choque para estes processos são portanto essenciais para a modelagem por computador. Como estes dados são de difícil obtenção experimental, modelos teóricos desempenham um papel particularmente relevante.

Ao contrário do que ocorre nos processos de colisão atômica, os progressos teóricos e experimentais no estudo de espalhamento por moléculas têm sido limitados. Do ponto de vista teórico, isto se deve fundamentalmente à quebra da simetria esférica nos alvos moleculares. Por isso, até agora, a maioria dos cálculos "ab-initio" para colisões elétron-molécula tem se concentrado em moléculas lineares, para as quais técnicas de expansão em um único centro mostraram-se particularmente convenientes para explorar a simetria cilíndrica destes sistemas.

Recentemente, dois métodos importantes foram introduzidos para o cálculo de espalhamento de elétrons de baixa energia por moléculas não lineares : a formulação de Schwinger para muitos

canais [1,2] e a extensão iterativa do princípio variacional de Schwinger. O método de Schwinger multi-canal já foi aplicado ao estudo de colisões e-CH_4 [3] e e-H_2O [4] e a extensão do princípio variacional de Schwinger já foi utilizada para a fotoionização do H_2O [5] e CH_4[6].

Neste trabalho, aplicamos o método variacional de Schwinger iterativo ao estudo de colisões de elétrons de baixa energia por moléculas de H_2S que pertence ao mesmo grupo de simetria da água. Foram calculadas seções de choque (com núcleos fixos)para espalhamento eletrônica e vibracionalmente elástico e rotacionalmente não resolvido na aproximação estático-troca na faixa 1-12 eV.

Nas seções 2.1 e 2.2, fazemos uma revisão sucinta dos processos de espalhamento em geral e do formalismo de estados estacionários usado na descrição dinâmica destes fenômenos, apresentando os resultados da teoria de espalhamento que são relevantes para o processo que desejamos estudar.

Na seção 2.3 explicitamos as aproximações empregadas na redução do problema original de muitos corpos a um espalhamento potencial. Dentro do escopo do espalhamento potencial, introduzimos a equação integral de espalhamento (Lippmann-Schwinger), a matriz T e o princípio variacional de Schwinger nas seções 2.4 e 2.5.

O método iterativo propriamente dito é descrito na seção 2.6, onde deduzimos também as condições de convergência.

O cálculo da função de onda Ψ_0 do estado fundamental na aproximação Hartree-Fock-Roothan é discutido na seção 2.7, onde

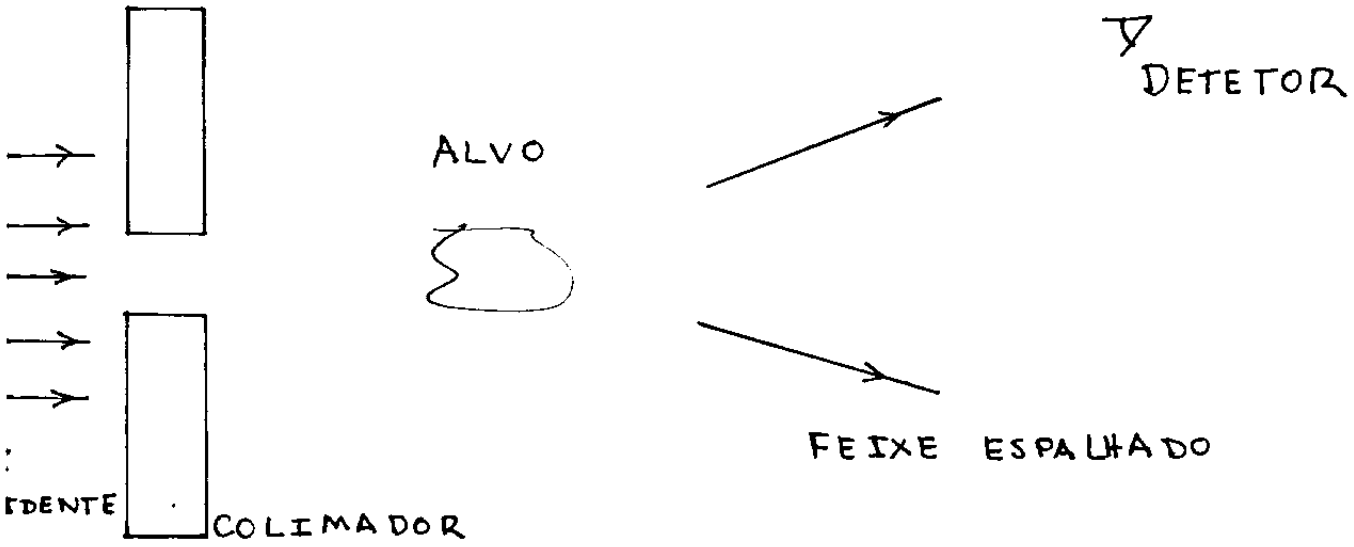
apresentamos também detalhes do grupo de simetria C_{2v} ao qual pertence a molécula de H_2S.

Finalmente, na seção 3.0 mostramos os resultados obtidos e comparamos estes resultados com dados teóricos e experimentais disponíveis na literatura.

2) Teoria

2.1) Fenomenologia de Colisões

A teoria geral de espalhamento é dedicada à descrição dos fenômenos de colisão a partir dos postulados da Mecânica Quântica. Um experimento típico que a teoria pretende explicar é esquematizado abaixo :



Nesta montagem, um feixe de partículas colimadas quase monoenergético incide sobre um alvo, interage com ele sendo espalhado e é posteriormente coletado por um detetor. Admitimos que a distância entre as partículas espalhadoras[1] que compõe o alvo é muito grande em comparação com o comprimento de onda de de

[1] As "partículas" a que nos referimos aqui podem ser conjuntos ligados de partículas elementares como átomos ou moléculas.

Broglie das particulas incidentes de forma a podermos desprezar efeitos de coerência entre as ondas provenientes de vários centros espalhadores. Além disso, supomos que o alvo é suficientemente delgado para desprezarmos efeitos de espalhamento múltiplo, cada particula incidente sendo espalhada apenas uma vez. Admitimos ainda que o feixe incidente tem intensidade suficientemente baixa para podermos desprezar interações entre as particulas que o constituem e suficientemente alta para assegurar uma "boa estatistica", i.e., para que as probabilidades de transição calculadas com o formalismo da Mecânica Quântica possam ser associadas às medidas do número de particulas detetadas em várias direções. Com a introdução destas hipóteses simplificadoras, reduzimos o problema ao espalhamento de uma partícula incidente A por uma partícula alvo B. Ainda assim, uma série de fenômenos pode ocorrer :

1. Espalhamento elástico : as particulas são espalhadas sem alteração em sua estrutura interna. Representamos este processo esquematicamente por : $A + B \longrightarrow A + B$.

2. Espalhamento inelástico : as particulas sofrem alterações em seus estados quânticos internos durante a colisão. Denotando por A' e B' seus novos estados, temos : $A + B \longrightarrow A' + B'$. Um exemplo de espalhamento inelástico é a excitação de uma molécula ou átomo por impacto eletrônico.

3. Reações : o sistema composto (A+B) se divide em partículas diferentes (C+D) ou em n >2 partículas. Temos :

$$A + B \longrightarrow C + D \text{ , ou } A + B \longrightarrow C_1 + C_2 + \ldots + C_n \text{ .}$$

Colisões deste tipo são chamadas colisões de rearranjamento quando

os produtos finais são compostos pelas mesmas partículas elementares rearranjadas, por exemplo :

$$e^+ + H \longrightarrow p + (e^+e^-) \ .$$

Os resultados de experimentos de colisão são usualmente expressos em termos de seções de choque. Por definição, a seção de choque de um evento em uma colisão é a razão do número de eventos observados por unidade de tempo por centro espalhador para o fluxo de partículas incidentes relativo ao alvo [7]. Como exemplo desta definição, consideramos o caso de seção de choque total. Nas condições experimentais descritas acima, temos um feixe de partículas A incidindo sobre as partículas alvo B. Sendo N_A o número de partículas que incidem sobre o alvo por unidade de tempo, v_A a velocidade das partículas A com relação ao alvo e N_A o número de partículas incidentes por unidade de volume, temos que o fluxo incidente é :

$$\phi_A = N_A v_A = \frac{N_A}{S} \qquad (1)$$

onde S é a área da secão reta do feixe. Se N_{tot} é o número de partículas A que interagem com o alvo por unidade de tempo, temos:

$$N_{tot} \alpha \ \phi_A \ n_B \qquad (2)$$

onde n_B é o número de centros espalhadores. A constante de proporcionalidade é, de acordo com nossa definição, a seção de choque total para este processo :

$$\sigma_{tot} = \frac{N_{tot}}{\phi_A \ n_B} \qquad (3)$$

Observe que a definição de seção de choque total envolve apenas o fluxo incidente relativo ao alvo e consideramos partículas espalhadas em todas as direções e que, por isso, não a

reportamos a nenhum sistema de eixos particular. Quando tratamos de seções de choque diferenciais, estamos interessados na direção de emissão das partículas espalhadas e devemos então especificar um sistema de eixos em relação ao qual medimos estas seções de choque. Dois sistemas particulares são de grande importância : o sistema do centro de massa e o sistema do laboratório. Por sistema do laboratório, entendemos um sistema de referência no qual o alvo se encontra em repouso antes da colisão. Então, se dN_e é o número de partículas espalhadas elasticamente em um ângulo sólido $d\Omega_L$ centrado na direção (θ_L, ϕ_L) no sistema do laboratório, temos :

$$dN_e = \phi_A n_B \sigma_{el}(\theta_L, \phi_L) d\Omega_L \qquad (4)$$

onde $\sigma_{el}(\theta_L, \phi_L)$ é a seção de choque diferencial para espalhamento elástico no sistema de referência do laboratório.

Como ϕ_A é o fluxo incidente relativo ao alvo, podemos obter fácilmente a seção de choque diferencial no sistema do centro de massa :

$$dN_{el} = \phi_A n_B \sigma_{el}(\theta, \phi) d\Omega \qquad (5)$$

Comparando (4) e (5), vemos que :

$$\sigma_{el}(\theta, \phi)\ d\Omega = \sigma_{el}(\theta_L, \phi_L)\ d\Omega_L \qquad (6)$$

A seção de choque total será :

$$\sigma_{el}^{tot} = \int \sigma_{el}(\theta, \phi)\ d\Omega = \int \sigma_{el}(\theta_L, \phi_L)\ d\Omega_L \qquad (7)$$

e vemos que σ_{el}^{tot} é independente do sistema de coordenadas como já havíamos dito. Note que, para colisões elétron-molécula, a grande disparidade de massas do alvo e da partícula incidente torna irrelevante a distinção entre os sistemas do centro de massa e do

laboratório e podemos considerar que a molécula (ou, mais precisamente, seu centro de massa) permanece imóvel durante a colisão.

Finalmente, consideramos a seção de choque de transferência de momento. Para colisões elásticas , a variação do componente do momento linear do elétron espalhado na direção de incidência é dada por :

$$\Delta K_z = K_{iz} - K_{fz} = K_0(1 - \cos\theta) \qquad (8)$$

onde tomamos a direção de incidência ao longo do eixo z , K_i e K_f são respectivamente os momentos inicial e final do elétron espalhado e θ o ângulo de espalhamento. A seção de choque de transferência de momento é então :

$$\sigma_m = \int (1 - \cos\theta)\sigma_{el}(\theta,\phi)\mathrm{sen}(\theta)d\theta d\phi \qquad (9)$$

Note que σ_m, assim como σ_{tot},fornece apenas informação parcial da distribuição angular dos elétrons espalhados. Entretanto, enquanto σ_m representa uma promediação da seção de choque diferencial (que contém a informação completa) onde todas as direções têm pesos iguais, σ_m atribui peso maior ao espalhamento em ângulos grandes.

2.2) Dinâmica de Colisões

Partimos agora para a análise dos aspectos dinâmicos dos processos de colisão. Tal análise é assunto da teoria geral de espalhamento. Não exporemos aqui esta teoria (veja por exemplo [7-10]), citando apenas os resultados relevantes para o fenômeno que desejamos estudar (colisão elétron-molécula).

A Teoria Geral de Espalhamento Quântico pode ser construída de duas maneiras [8]. A primeira, chamada Teoria de Espalhamento Independente do Tempo, baseia-se na procura de auto-funções do hamiltoniano total que possuam determinadas condições de contorno no infinito, relacionando seções de choque com a forma assintótica destas funções de espalhamento. A formalização deste método, com a introdução de operadores de Green, operadores de Moller, etc. é conhecida como Teoria de Espalhamento Estacionário. A fundamentação direta deste método é bastante complicada devido a problemas de convergência que surgem quando tentamos descrever a colisão por meio de uma função de energia fixa. O segundo método (fisicamente mais satisfatório) consiste no estudo da evolução temporal de um pacote de ondas, representando a partícula incidente, sob a ação da interação com o alvo.

Na teoria independente do tempo aplicada a colisões elétron-molécula em que não há rearranjamento, procuramos estados estacionários do hamiltoniano total :

$$H = -\frac{1}{2}\nabla_r^2 + V_{em}(\vec{r}, x) + H_m(x) \qquad (1)$$

onde usamos unidades atômicas ($e = m_e = 1$, $h = 2\pi$), $\vec{r}$ representa as coordenadas orbitais do elétron incidente e x representa as coordenadas orbitais e de spin dos elétrons e núcleos moleculares. O primeiro termo deste hamiltoniano refere-se à energia cinética do elétron incidente, o segundo é a energia de interação deste elétron com os elétrons e núcleos da molécula e $H_m(x)$ é o hamiltoniano da molécula isolada.

Os estados de espalhamento são descritos por auto-funções de H, finitas para todos os valores das coordenadas e que satisfazem à condição de contorno assintótica :

$$\Psi(\vec{r},x) \underset{r \longrightarrow \infty}{\longrightarrow} C \left[\Psi^{inc}(\vec{r},x) + \Psi^{scat}(\vec{r},x) \right] \qquad (2)$$

onde C é uma constante e Ψ^{inc} é um estado inicial particular :

$$\Psi^{inc}(\vec{r},x) = e^{i\vec{k}_o \cdot \vec{r}} \; \Psi_o(x) \qquad (3)$$

que representa um elétron de energia $K_o^2/2$ incidente sobre uma molécula no estado Ψ_o. Observe que Ψ^{inc} é uma auto-função do hamiltoniano livre

$$H_o = H - V_{em}(\vec{r},x) = -\frac{1}{2}\nabla_r^2 + H_m(x) \qquad (4)$$

i.e.,

$$H_o \; \Psi^{inc}(\vec{r},x) = \left[\frac{1}{2} K_o^2 + E_o \right] \Psi^{inc}(\vec{r},x) \qquad (5)$$

onde E_o é a energia da molécula isolada :

$$H_m(x)\ \Psi_o(x) = E_o \Psi_o(x) \qquad (6)$$

Ψ^{scat} é uma superposição de ondas esféricas divergentes asssociadas a todos os estados moleculares acessíveis (i.e., energeticamente possíveis) .

$$\Psi^{scat}(\vec{r},x) = \frac{1}{r} \sum_n \exp(iK_n r)\ f_{no}(\vec{K}_n, \vec{K}_o)\ \psi_n(x) \qquad (7)$$

onde $\vec{K}_n$ e $\vec{K}_o$ são os momentos inicial e final do elétron espalhado cujas magnitudes se relacionam pela conservação de energia :

$$K_n^2 = K_o^2 - 2(E_n - E_o) \qquad (8)$$

sendo E_n e E_o as energias final e inicial da molécula. O subíndice n representa todos os números quânticos necessários para especificar um auto-estado da molécula isolada. A amplitude de espalhamento $f_{no}(\vec{K}_n,\vec{K}_o)$ descreve uma colisão quântica na qual um elétron de momento $\vec{K}_o$ incide sobre uma molécula no estado Ψ_o , é espalhado com momento $\vec{K}_n$ e deixa a molécula no estado Ψ_n . A seção de choque diferencial para este evento é dada por :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{K_n}{K_o} \left| f(\vec{K}_n, \vec{K}_o) \right|^2 \qquad (9)$$

As seções de choque total e de transferência de momento podem então ser expressas em termos da amplitude de espalhamento f :

$$\sigma^{tot} = \frac{K_n}{K_o} \int d\hat{K}_n \left| f(\vec{K}_n, \vec{K}_o) \right|^2 \qquad (10)$$

$$\sigma^{m} = \frac{K_n}{K_o} \int d\hat{K}_n \, (1 - \cos\theta_n) \, | f (\vec{K}_n , \vec{K}_o) |^2 \qquad (11)$$

onde a integração é feita sobre os ângulos (θ_n , ϕ_n) definidos pela direção de espalhamento $\hat{K}_n$.

2.3) Aproximações

A equação de Schrödinger para o hamiltoniano do sistema elétron-molécula (2.2-1) envolve as coordenadas dos elétrons e núcleos moleculares e do elétron incidente. As complicações inerentes a este problema de muitos corpos tornam inevitável o uso de métodos aproximados de solução. Faremos duas aproximações (núcleos fixos e estático-troca) que nos permitirão reduzir o problema ao espalhamento de um elétron por um potencial efetivo.

2.3.1) Aproximação Born-Oppenheimer

Na teoria da estrutura molecular, estados estacionários ligados aproximados do Hamiltoniano molecular podem ser obtidos na forma de um produto de uma auto-função do hamiltoniano eletrônico (para geometria molecular fixa) por uma função das variáveis nucleares que descreve os movimentos rotacional e vibracional da molécula. Este procedimento, conhecido como aproximação Born-Oppenheimer ou aproximação adiabática, pode ser extendido para o cálculo de estados do contínuo. Entretanto, as condições de validade desta aproximação expressam-se de forma diferente nos dois casos. Antecipando a necessidade (veja seção 2.3.2) de obter aproximações para os estados ligados (em particular para o estado fundamental) da molécula isolada, consideraremos primeiramente a aproximação Born-Oppenheimer no contexto do cálculo de estados discretos para, em seguida, extendermos o

formalismo ao cálculo de estados do contínuo.

O Hamiltoniano total (na aproximação não-relativística) para uma molécula isolada é :

$$H(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) = T_e(\vec{r}_i) + T_n(\vec{R}_\alpha) + V_{en}(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) + V_{ee}(\vec{r}_i) + V_{nn}(\vec{R}_\alpha) \qquad (1)$$

onde os $\vec{r}_i$ e $\vec{R}_\alpha$ são respectivamente as coordenadas orbitais dos elétrons e núcleos e

$$T_e(\vec{r}_i) = -1/2 \sum_i \nabla_i^2 \quad = \text{energia cinética dos elétrons} \qquad (2\text{-a})$$

$$T_n(\vec{R}_\alpha) = -1/(2M_\alpha) \sum \nabla_{\alpha\alpha}^2 \quad = \text{energia cinética dos núcleos} \qquad (2\text{-b})$$

$$V_{en}(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) = \sum_{i\alpha} \frac{-Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} = \text{energia potencial de interação}$$

elétrons-núcleos. (2-c)

$$V_{ee}(\vec{r}_i) = \sum_{ij}{}' \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad = \text{energia potencial de interação}$$

elétrons-elétrons (exculindo auto-interações). (2-d)

$$V_{nn}(\vec{R}_\alpha) = \sum_{\alpha\beta}{}' \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad = \text{energia potencial de interação}$$

núcleos-núcleos (excluindo auto-interações). (2-e)

Usamos unidades atômicas e M_α e Z_α são respectivamente as massas e cargas nucleares.

A base conceitual da aproximação Born-Oppenheimer reside na visualização da molécula como constituída de elétrons pequenos e leves, que se movem rápidamente ao redor de núcleos grandes e pesados movendo-se lentamente. Assim, durante o tempo que um núcleo demora para efetuar uma órbita fechada, os elétrons perfazem suas órbitas muitas vezes. Esta descrição clássica nos sugere que a dinâmica do movimento eletrônico é determinada em cada instante pelas posições instantâneas dos núcleos e não por suas velocidades, i.e., esperamos que, do ponto de vista dos elétrons, os núcleos possam ser considerados imóveis. Por outro lado, do ponto de vista dos núcleos, os elétrons movendo-se rapidamente parecem uma nuvem de carga negativa que se extende por toda a região internuclear. O efeito líqüido do movimento eletrônico será então alterar o potencial no qual os núcleos se movem.

Quanticamente, podemos estabelecer um algoritmo para obter estados estacionários do hamiltoniano (1) baseado nas noções intuitivas desenvolvidas no parágrafo anterior. Este algoritmo é constituído por três passos :

Passo 1 : Considerando os núcleos imóveis, resolvemos a equação de Schrödinger para o hamiltoniano eletrônico

$$H^{\circ}(\vec{r}_i) = T_e(\vec{r}_i) + V_{ee}(\vec{r}_i) + V_{en}(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \qquad (3)$$

onde $H^{\circ}(\vec{r}_i)$ é um operador definido no espaço das funções das

coordenadas eletrônicas apenas e os $\vec{R}_\alpha$ são considerados como parâmetros. Note que este é um hamiltoniano distinto do hamiltoniano total H e definido em um espaço diferente. As auto-funções de H° obedecem :

$$H^\circ(\vec{r}_i;\vec{R}_\alpha)\ \Psi^\circ_\varepsilon(\vec{r}_i;\vec{R}_\alpha) = E^\circ_\varepsilon(\vec{R}_\alpha)\ \Psi^\circ_\varepsilon(\vec{r}_i;\vec{R}_\alpha) \qquad (4)$$

O subíndice ε indica o conjunto de números quânticos necessários para determinar unicamente um auto-estado de H°. Se temos as auto-funções e auto-energias para vários valores das coordenadas nucleares, podemos traçar as curvas de potencial $E^\circ_\varepsilon(\vec{R}_\alpha)$ para vários estados eletrônicos ε.

Passo 2 : Selecionando um estado eletrônico ε, definimos um hamiltoniano nuclear por

$$H^n(\vec{R}_\alpha) = T_n(\vec{R}_\alpha) + V_{nn}(\vec{R}_\alpha) + E^\circ_\varepsilon(\vec{R}_\alpha) \qquad (5)$$

Resolvemos a equação de Schrödinger para este hamiltoniano no espaço das funções das coordenadas nucleares :

$$H^n(\vec{R}_\alpha)\ \Psi^n_{\varepsilon\nu}(\vec{R}_\alpha) = E_{\varepsilon\nu}\ \Psi^n_{\varepsilon\nu}(\vec{R}_\alpha) \qquad (6)$$

onde a energia $E_{\varepsilon\nu}$ é uma constante e ν designa os números quânticos necessários para especificar unicamente uma solução de (6).

Passo 3 : Escrevemos uma solução aproximada da equação de Schrödinger para o hamiltoniano total na forma :

$$\Psi_{\varepsilon\nu}(\vec{r}_i,\vec{R}_\alpha) = \Psi^e_\varepsilon(\vec{r}_i;\vec{R}_\alpha)\ \Psi^n_{\varepsilon\nu}(\vec{R}_\alpha) \qquad (7)$$

à qual corresponde a energia $E_{\varepsilon\nu}$ do passo 2.

O algoritmo descrito acima é consistente com nossa intuição clássica da dinâmica molecular, mas uma justificativa rigorosa deve ser dada em termos puramente quânticos. Desta forma, poderemos obter também critérios de validade desta aproximação. Partimos da equação de Schrödinger :

$$(\ T_e + T_n + V_{ee} + V_{en} + V_{nn}\ )\ \Psi_E = E\ \Psi_E \qquad (8)$$

Desejamos saber em que condições existem soluções de (8) dadas por

$$\Psi_E = \Psi^e\Psi^n \qquad (9)$$

onde $\Psi^e = \Psi^e(r_i;R_\alpha)$ obedece à equação de Schrödinger eletrônica

$$(T_e + V_{ee} + V_{en}\ )\ \Psi^e = E^e\ \Psi^e \qquad (10)$$

e $\Psi^n = \Psi^n(\vec{R}_\alpha)$é uma função somente das coordenadas nucleares. Substituindo (9) em (8) e usando (10), temos :

$$(\ T_n + E^e + V_{nn}\ )\ \Psi^e\Psi^n = E\ \Psi^e\Psi^n \qquad (11)$$

Definindo o comutador

$$[T_n, \Psi^e] = T_n \Psi^e - \Psi^e T_n \qquad (12)$$

reescrevemos (11) :

$$\Psi^e (T_n + E^e + V_{nn}) \Psi^n + [T_n, \Psi^e] \Psi^n = E \, \Psi^e \Psi^n \qquad (13)$$

Se pudermos desprezar o termo $[T_n, \Psi^e]\Psi^n$, a equação para Ψ^n fica :

$$(T_n + E^e + V_{nn}) \Psi^n = E \, \Psi^n \qquad (14)$$

que é precisamente a equação de Scrödinger nuclear do passo 2 do algoritmo de Born-Oppenheimer. Em seu trabalho original, Born e Oppenheimer [11] mostraram que $[T_n, \Psi^e]\Psi^n$ pode realmente ser desprezado em muitos casos. Uma idéia mais precisa da validade da aproximação pode ser obtida expandindo-se a função de onda $\Psi_{\varepsilon\nu}(\vec{r}_i ; \vec{R}_\alpha)$ em uma série cujo primeiro termo é a expressão adiabática.

$$\Psi_{\varepsilon\nu} = \Psi^e_\varepsilon \Psi^n_{\varepsilon\nu} + \Psi^{(1)}_{\varepsilon\nu} + \Psi^{(2)}_{\varepsilon\nu} + \ldots \qquad (15)$$

e analogamente para as auto-energias :

$$E_{\varepsilon\nu} = E^{BO}_{\varepsilon\nu} + E^{(1)}_{\varepsilon\nu} + E^{(2)}_{\varepsilon\nu} + \ldots \qquad (16)$$

Substituindo estas expansões na equação de Schrödinger (8), obtemos em primeira ordem [12]

$$[T_n, \Psi^e_\varepsilon]\Psi^n_{\varepsilon\nu} + H \, \Psi^{(1)}_{\varepsilon\nu} = E^{BO}_{\varepsilon\nu} \, \Psi^{(1)}_{\varepsilon\nu} + E^{(1)}_{\varepsilon\nu} \Psi^e_{\varepsilon\nu} \Psi^n_{\varepsilon\nu} \qquad (17)$$

Usando a completeza das funções eletrônicas e nucleares Born-Oppenheimer, expandimos a correção $\Psi^{(1)}_{\varepsilon\nu}$:

$$\Psi^{(1)}_{\varepsilon\nu} = \sum_{\varepsilon'\nu'} a^{(1)}_{\varepsilon'\nu'}\ \Psi^{e}_{\varepsilon'\nu'}\Psi^{n}_{\varepsilon'\nu'} \qquad (18)$$

Levando esta expansão em (17) e projetando em $\Psi^{e*}_{\varepsilon''\nu''}\Psi^{n*}_{\varepsilon''\nu''}$, encontramos

$$E^{(1)}_{\varepsilon\nu} = \int \Psi^{e*}_{\varepsilon\nu}\Psi^{n*}_{\varepsilon\nu}\ [T_n,\Psi^{e}_{\varepsilon}]\Psi^{n}_{\varepsilon\nu}\ d\tau_e d\tau_n \qquad (19)$$

$$a^{(1)}_{\varepsilon''\nu''} = \frac{\int \Psi^{e*}_{\varepsilon\nu}\Psi^{n*}_{\varepsilon}\ [T_n,\Psi^{e}_{\varepsilon}]\Psi^{n}_{\varepsilon\nu}\ d\tau_e d\tau_n}{E^{BO}_{\varepsilon\nu} - E^{BO}_{\varepsilon''\nu''}} \qquad (20)$$

onde $d\tau_e$ e $d\tau_n$ são elementos de volume no espaço das variáveis eletrônicas e nucleares, respectivamente.

Observamos que os coeficientes de expansão $a^{(1)}_{\varepsilon\nu}$ da correção em primeira ordem para a função de onda serão pequenos quando $[T_n,\Psi^{e}_{\varepsilon}]\Psi^{n}_{\varepsilon\nu}$ for pequeno (como demonstrado por Born-Oppenheimer) e não houver degenerescência ou quase degenerescência nos estados eletrônicos ($E^{BO}_{\varepsilon\nu} \cong E^{BO}_{\varepsilon''\nu''}$). Neste caso, será válido aproximarmos $\Psi_{\varepsilon\nu}$ pelo primeiro termo da expansão (15), i.e., pela aproximação Born-Oppenheimer.

Quando calculamos estados do contínuo, um procedimento análogo ao descrito acima pode ser usado para desacoplar os movimentos eletrônico e nuclear. O método adiabático aplicado a

problemas de espalhamento foi introduzido originariamente por Chase [13] no contexto da física nuclear. Seguiremos aqui a dedução de Shugard et al [14] que permite o tratamento de estados do contínuo e estados ligados com um mesmo formalismo. Reescrevemos o hamiltoniano do sistema elétron-molécula na forma

$$H^{(N+1)}(\vec{r},\vec{r}_i,\vec{R}_\alpha) = T_n + H^{(N)}(\vec{r},\vec{r}_i;\vec{R}_\alpha) \qquad (20)$$

onde T_n contém os termos de energia cinética nuclear e H_{el} inclui as energias cinéticas dos elétrons (N ligados + elétron incidente) e energias de interação elétrons-núcleos, elétrons-elétrons e núcleos-núcleos, i.e.

$$H_{el}^{(N+1)} = H_{el}^{(N)}(\vec{r}_i,\vec{R}_\alpha) - 1/2\ \nabla_r^2 + V_{em}(\vec{r},\vec{r}_i,\vec{R}_\alpha) \qquad (21)$$

onde $H_{el}^{(N)}$ é o hamiltoniano eletrônico da molécula isolada (incluindo repulsão núcleos-núcleos). Denotamos como anteriormente, as coordenadas dos elétrons ligados e núcleos respectivamente por $\vec{r}_i$ e $\vec{R}_\alpha$ enquanto $\vec{r}$ se refere às coordenadas do elétron incidente. A função de onda de espalhamento obedece a

$$H\Psi^{(+)}_{E\Omega\gamma} = E\ \Psi^{(+)}_{E\Omega\gamma} \qquad (23)$$

onde Ω indica a direção do elétron espalhado e γ denota o estado inicial (eletrônico, vibracional e rotacional) da molécula. $\Psi^{(+)}_{E\Omega\gamma}$ tem o comportamento assintótico dado por (2.2-2) que reescrevemos com uma notação ligeiramente diferente :

$$\Psi^{(+)}_{E\Omega\gamma} \xrightarrow[r \longrightarrow \infty]{} k_\gamma^{1/2} (2\pi)^{-3/2} \sum_\beta \left[\delta_{\gamma\beta} \exp(i\vec{k}_\gamma . \vec{r}) - (2\pi)^2 (k_\gamma k_\beta)^{-1/2} T_{\beta\gamma}(\Omega, \Omega') \right.$$

$$\left. \times \frac{\exp(ik_\beta r)}{r} \right] \Phi_\beta(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \qquad (24)$$

O somatório em β percorre os canais abertos (energeticamente acessíveis) e os Φ_β são auto-funções do alvo, i.e.

$$H^{(N)}(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha)\ \Phi_\beta(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) = w_\beta\ \Phi_\beta(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \qquad (25)$$

Ω e Ω' especificam as direções dos elétrons incidente e espalhado, respectivamente.

Cosideramos as funções de espalhamento eletrônicas definidas pela equação

$$H_{el}^{(N+1)}(\vec{r}, \vec{r}_i, \vec{R}_\alpha)\ \psi(\vec{r}, \vec{r}_i; \vec{R}_\alpha) = \varepsilon(\vec{R}_\alpha)\ \psi(\vec{r}, \vec{r}_i; \vec{R}_\alpha) \qquad (26)$$

onde consideramos as coordenadas nucleares como parâmetros e indicamos explicitamente a dependência de ε com a geometria molecular. As soluções discretas de (26) (ψ_ν, $\nu = 1, 2, \ldots \nu_o$) representam possíveis estados ligados do íon negativo elétron + molécula. As soluções do contínuo descrevem o espalhamento de um elétron por uma molécula com núcleos fixos. Representamos os estados eletrônicos ligados do alvo também na aproximação Born-Oppenheimer, i.e.

$$H_{el}^{(N)} \phi_n(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) = \epsilon_n(\vec{R}_\alpha)\ \phi_n(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \qquad (27)$$

As funções de espalhamento eletrônicas têm o comportamento assintótico

$$\psi^{(+)}_{\varepsilon\omega n} \longrightarrow k_n^{1/2}(2\pi)^{-3/2}\sum_{n'}\Big[\delta_{nn'}\exp(i\vec{k}_n.\vec{r}) - (2\pi)^2(k_n k_{n'})^{-1/2}$$

$$\times\, t_{n',n}(\omega,\omega';\vec{R}_\alpha)\,\frac{\exp(k_{n'}r)}{r}\Big]\,\phi_{n'}(\vec{r}_i;\vec{R}_\alpha) \qquad (28)$$

onde o somatório em n' percorre os estados eletrônicos energeticamente acessíveis, ω indica a direção do elétron incidente e ω' a do elétron espalhado e temos, por conservação de energia:

$$\varepsilon(\vec{R}_\alpha) = \epsilon_n(\vec{R}_\alpha) + \frac{1}{2}k_n^2 \qquad (29)$$

Tomamos k_n independemte de $\vec{R}_\alpha$ para o estado inicial n_i. Para um outro estado qualquer, tanto k_n quanto ϵ_n dependem parametricamente da geometria molecular e temos :

$$\frac{1}{2}k_{n'}^2 = \frac{1}{2}k_n^2 + \epsilon_n(\vec{R}_\alpha) - \epsilon_{n'}(\vec{R}_\alpha) \qquad (30)$$

As funções $\psi^{+}_{\varepsilon\omega n}$ formam, para cada valor de $\vec{R}_\alpha$, um conjunto completo ortogonal com normalização dada por

$$\int \psi^{(+)*}_{\varepsilon\omega n}(\vec{r},\vec{r}_i;\vec{R}_\alpha)\;\psi^{(+)}_{\varepsilon'\omega' n'}(\vec{r},\vec{r}_i;\vec{R}_\alpha)\,d\vec{r}\,d\vec{r}_i = \delta(\varepsilon-\varepsilon')\delta(\omega-\omega')\delta_{nn'} \qquad (31)$$

Usando a completeza das funções ψ_ν (estados eletrônicos

ligados do íon) e $\psi^{+}_{\varepsilon\omega n}$ nas variáveis eletrônicas, expandimos a função de onda completa na forma

$$\Psi^{(+)}_{E\Omega\gamma}(\vec{r},\vec{r}_i,\vec{R}_\alpha) = \sum_{\nu=1}^{\nu_0} \chi^{E\Omega\gamma}_{\nu}(\vec{R}_\alpha)\ \psi_\nu(\vec{r},\vec{r}_i;\vec{R}_\alpha) \ +$$

$$\sum_n \int k_n dk_n \int d\omega\ \chi^{E\Omega\gamma}_{\varepsilon\omega n}(\vec{R}_\alpha)\ \psi^{+}_{\varepsilon\omega n}(\vec{r},\vec{r}_i;\vec{R}_\alpha) \qquad (32)$$

A expressão acima é a generalização de (18) para estados do contínuo. O primeiro termo cobre possíveis estados ligados do sistema elétron-molécula e o segundo envolve as funções de espalhamento com núcleos fixos. Levando a expansão (32) na equação de Schrödinger completa (23), multiplicando por $\psi^{+*}_{\varepsilon'\omega'n'}(\vec{r},\vec{r}_i,\vec{R}_\alpha)$ e integrando nas variáveis eletrônicas, encontramos as equações acopladas para as funções nucleares $\chi^{E\Omega\gamma}_{\varepsilon\omega n}(\vec{R}_\alpha)$.

$$\left[T_n + \varepsilon'(\vec{R}_\alpha) - E \right] \chi^{E\Omega\gamma}_{\varepsilon\omega n}(\vec{R}_\alpha) = \sum_n \int k_n dk_n \int d\omega\ U_{\varepsilon'\omega'n',\varepsilon\omega n}(\vec{R}_\alpha)$$

$$\times\ \chi^{E\Omega\gamma}_{\varepsilon\omega n}(\vec{R}_\alpha) \qquad (33)$$

onde

$$U_{\varepsilon'\omega'n',\varepsilon\omega n}(\vec{R}_\alpha) = \int d\vec{r}_i d\vec{r} \Big\{ \psi^{+*}_{\varepsilon'\omega'n'}(\vec{r},\vec{r}_i,\vec{R}_\alpha)\ T_n\ \psi^{+}_{\varepsilon\omega n}(\vec{r},\vec{r}_i;\vec{R}_\alpha) \ -$$

$$\sum_{\alpha} \frac{1}{2M_{\alpha}} \psi^{+*}_{\varepsilon'\omega'n'}(\vec{r},\vec{r}_i,\vec{R}_{\alpha}) \vec{\nabla}_{\alpha} \psi^{+}_{\varepsilon\omega n}(\vec{r},\vec{r}_i;\vec{R}_{\alpha}) \cdot \vec{\nabla}_{\alpha} \Big\} \qquad (34)$$

O operador U representa o acoplamento do movimento eletrônico aos movimentos rotacional e vibracional da molécula. A aproximação adiabática consiste em desprezar este acoplamento. Note que, análogamente ao caso dos estados ligados (veja (13) e (14)), esta suposição será válida se as funções de espalhamento eletrônicas variarem lentamente com a geometria nuclear.

As funções nucleares adiabáticas são portanto solução das equações não acopladas

$$\left\{ T_n + \epsilon_n(\vec{R}_{\alpha}) + \frac{1}{2} k_n^2 - E \right\} \chi^{E\Omega\gamma}_{\varepsilon\omega n}(\vec{R}_{\alpha}) = 0 \qquad (35)$$

Supondo que também para os estados ligados do alvo o acoplamento dos movimentos eletrônico e nuclear é desprezível, representamos estes estados por

$$\Phi(\vec{r}_i,\vec{R}_{\alpha}) = \phi_n(\vec{r}_i,\vec{R}_{\alpha}) F_{nvJ}(\vec{R}_{\alpha}) \qquad (36)$$

onde os ϕ_n são funções eletrônicas com núcleos fixos e os índices v e J indicam níveis vibracionais e rotacionais. As funções nucleares são soluções da equação

$$\left\{ T_n + \epsilon_n(\vec{R}_{\alpha}) - \bar{w}_{nvJ} \right\} F_{nvJ}(\vec{R}_{\alpha}) = 0 \qquad (37)$$

onde denotamos por $\bar{w}_{nvJ}$ a aproximação adiabática para a energia molecular exata w_{α} (veja (25)). De (37) e (35), vemos que

$$\chi^{E\Omega\gamma}_{\varepsilon\omega n}(\vec{R}_\alpha) = \sum_{vJ} C^{E\Omega\gamma}_{\omega n v J}\, \delta\left(\frac{1}{2}k_n^2 - E + \bar{w}_{nvJ}\right) F_{nvJ}(\vec{R}_\alpha) \qquad (38)$$

Os coeficientes $C^{E\Omega\gamma}_{\omega n v J}$ serão determinados pelas condições de contorno sobre Ψ^+. Substituindo (38) em (32) e integrando em dk_n, temos (para o caso em que $\nu_o = 0$, i.e., não há estados ligados do íon) :

$$\Psi^{(+)}_{E\Omega\gamma}(\vec{r},\vec{r}_i,\vec{R}_\alpha) = \sum_n \int d\omega \sum_{vJ}^{v_o J_o} C^{E\Omega\gamma}_{\omega n v J}\, F_{nvJ}(\vec{R}_\alpha)\, \psi^+_{\varepsilon\omega n}(\vec{r},\vec{r}_i;\vec{R}_\alpha) \qquad (39)$$

onde $\varepsilon(\vec{R}_\alpha) = \epsilon_n(\vec{R}_\alpha) + \frac{1}{2}k_n^2$ e os limites superiores de v e J garantem que o somatório cobre apenas os canais abertos. As constantes C são avaliadas comparando-se as partes entrantes de Ψ^+ e ψ^+ nas equações (24) e (39). Denotando o estado inicial por n_i, v_i, J_i , temos de (24) que :

$$\Psi^{(+)}_{E\Omega\gamma} \longrightarrow k_i^{-1/2}(2\pi)^{-3/2}\exp(i\vec{k}_i.\vec{r})\, \phi_{n_i}(\vec{r}_i,\vec{R}_\alpha)\, F_{n_i v_i J_i}(\vec{R}_\alpha)$$
$$r \longrightarrow \infty$$
$$+ \text{ termos "outgoing"} \qquad (40\text{-a})$$

$$\text{com } \frac{1}{2}k_i^2 = E - \bar{w}_{n_i v_i J_i} \qquad (40\text{-b})$$

Análogamente, da condição assintótica (20) e da expansão (39) temos :

$$\Psi^{(+)}_{E\Omega\gamma} \longrightarrow (2\pi)^{-3/2} \sum_{n} \int d\omega \sum_{vJ}^{v_o J} C^{E\Omega\gamma}_{\omega n v J}\, k_n^{-1/2} \exp(i\vec{k}_n \cdot \vec{r})\, \phi_n(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha)$$

$$r \longrightarrow \infty$$

$$\times F_{n_i v_i J_i}(\vec{R}_\alpha) \qquad (41)$$

Comparando (40-a) com (41) e usando a ortogonalidade das ondas planas, concluímos que

$$C^{E\Omega\gamma}_{\omega n v J} = \delta_{n n_i} \delta_{v v_i} \delta_{J J_i} \delta(\Omega - \omega) \qquad (42)$$

Assim, a função de onda de espalhamento completa na aproximação adiabática fica

$$\Psi^{n_i v_i J_i}_{E\Omega}(\vec{r}, \vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) = \psi^{+}_{\varepsilon\omega n}(\vec{r}, \vec{r}_i, \vec{R}_\alpha)\, F_{n_i v_i J_i}(\vec{R}_\alpha) \qquad (43)$$

e temos, por conservação de energia que

$$\varepsilon(\vec{R}_\alpha) = \epsilon_n(\vec{R}_\alpha) + E - \bar{w}_{n_i v_i J_i} = \epsilon_{n_i}(\vec{R}_\alpha) + \frac{1}{2} k_i^2 \qquad (44)$$

A forma da expressão de $\Psi_{E\Omega\gamma}$ indica que a aproximação adiabática é boa quando o tempo de colisão for muito menor do que os tempos de rotação e vibração moleculares. Com efeito, a parte eletrônica de $\Psi_{E\Omega\gamma}$ é simplesmente a função de espalhamento $\psi^{+}_{\varepsilon\omega n}$ que descreve o espalhamento por uma molécula com núcleos fixos equanto a parte nuclear é idêntica à função nuclear não-perturbada. Assim, se o elétron passa pouco tempo nas vizinhanças da molécula, ele não contribui significativamente para o potencial no qual os núcleos se movem e a parte nuclear da

função de onda permanece inalterada. Este argumento está também de acordo com a imagem clássica da colisão em que um elétron suficientemente rápido deixa a região de interação com a molécula (alcance do potencial molecular) antes que ela tenha tempo de vibrar ou rodar. Em termos quantitativos, podemos mencionar que os tempos de rotação e vibração para moléculas são tipicamente da ordem de 10^{-12} e 10^{-14}s ,respectivamente. Considerando uma energia incidente de $\approx$ 1 eV e um alcance de alguns raios de Bohr, encontramos um tempo típico de colisão de $\approx 10^{-16}$ s. Esperamos então que a aproximação adiabática seja válida na região de energias que desejamos estudar (1-10 eV) exceto nas proximidades de ressonâncias onde a captura temporária da partícula incidente aumenta consideravelmente o tempo de interação.

Uma vez obtida a expressão (43) para a função de onda completa, podemos calcular as amplitudes de transição que descrevem processos de excitação eletrônica, vibracional e rotacional. Para isso, comparamos os termos "outgoing" nas funções de espalhamento exata e aproximada na região assintótica. Admitindo uma aproximação Born-Oppenheimer para os estados do alvo na expressão (24) da função exata, temos

$$\Psi^{(+)}_{E\Omega\gamma} \longrightarrow (2\pi)^{2} r^{-1} \sum_{n_f v_f J} (k_f k_i)^{-1} T_{n_f v_f J_f, n_i v_i J_i}(\Omega', \Omega) \exp(i k_f r)$$

$$\times \phi_{n_f}(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha)\, F_{n_f v_f J_f}(\vec{R}_\alpha) \quad + \text{termos "incoming"} \qquad (45)$$

onde os números quânticos $n_i v_i J_i$ identificam o estado inicial do

alvo e temos :

$$E = \frac{1}{2}k_f^2 + \bar{w}_{n_f v_f J_f} \qquad (46)$$

Substituindo a forma assintótica das funções de espalhamento com núcleos fixos (29) em (43) temos

$$\Psi^{(+)}_{E\Omega\gamma} \longrightarrow (2\pi)^2 r^{-1} \sum_{n_f} (k_{n_f} k_{n_i})^{-1} t_{n_f n_i}(\Omega'\Omega;\vec{R}_\alpha) \exp(ik_{n_f} r)$$

$$\times \phi_{n_f}(\vec{r}_i,\vec{R}_\alpha)\, F_{n_i v_i J_i}(\vec{R}_\alpha) + \text{termos "incoming"} \qquad (47)$$

Lembrando que $k_{n_i} = k_i$ e usando a ortogonalidade das funções nucleares temos, de (46) e (47)

$$T_{n_f v_f J_f, n_i v_i J_i}(\Omega'\Omega) = \int d\vec{R}_\alpha\, F^*_{n_f v_f J_f}(\vec{R}_\alpha) t_{n_f n_i}(\Omega'\Omega;\vec{R}_\alpha) F_{n_i v_i J_i}(\vec{R}_\alpha)$$

$$\times \exp(ik_{n_f} - k_f) r \frac{k_{n_f}}{k_f} \qquad (48)$$

Na expressão acima, observamos duas dificuldades. Para colisões eletronicamente inelásticas ($n_f \neq n_i$) o momento final de núcleos fixos é função das coordenadas nucleares (veja eq. 30) a não ser que as curvas de potencial dos estados eletrônicos inicial e final sejam paralelas. Além disso, mesmo que tenhamos apenas excitações vibracionais e rotacionais, k_{n_f} difere de k_f porque não inclui as energias de rotação e vibração moleculares. Explicitamente, temos, para colisões eletronicamente elásticas

$$\frac{1}{2} k_f^2 = E - \bar{w}_{n_i v_f J_f} \qquad (49)$$

$$\frac{1}{2} k_{n_f}^2 = \frac{1}{2} k_{n_i}^2 = \frac{1}{2} k_i^2 = E - \bar{w}_{n_i v_i J_i} \qquad (50)$$

$$\frac{1}{2} \left(k_{n_f}^2 - k_f^2 \right) = \bar{w}_{n_i v_i J_i} - \bar{w}_{n_i v_f J_f} \qquad (51)$$

Assim, para que a amplitude de espalhamento não dependa de r (de forma que a função de onda de espalhamento aproximada tenha comportamento assintótico adequado) devemos ter $k_{n_f} \approx k_f$, ou seja, o momento final do elétron espalhado deve ser muito maior do que a separação entre os níveis rotacionais e vibracionais do alvo. Esta condição é válida se o elétron deixa a região de interação em um tempo pequeno comparado com os períodos de rotação e vibração moleculares e recuperamos de forma rigorosa a condição de validade da aproximação adiabática deduzida anteriormente por meio de argumentos semi-clássicos. Note que, nas vizinhanças do limiar de excitação eletrônica, k_f é pequeno e não podemos utilizar a aproximação adiabática.

A amplitude de transição adiabática (48), longe dos limiares de excitação eletrônica podem então ser reescritas na forma

$$T_{n_f v_f J_f, n_i v_i J_i}(\Omega' \Omega) = \int d\vec{R}_\alpha \; F^*_{n_f v_f J_f}(\vec{R}_\alpha) t_{n_f n_i}(\Omega' \Omega; \vec{R}_\alpha) F_{n_i v_i J_i}(\vec{R}_\alpha)$$

(52)

Verificamos que o problema do espalhamento de um elétron por uma molécula fica reduzido, na aproximação Born-Oppenheimer ao cálculo das amplitudes de transição com núcleos fixos para várias geometrias moleculares (e orientações), seguido de uma simples quadratura no espaço das variáveis nucleares. Para colisões elásticas eletrônica e vibracionalmente, (52) se reduz a

$$T^{o}_{J_o J_o}(\Omega'\Omega) = \int d\vec{R}_\alpha \, F^{*}_{n_o v_o J_o}(\vec{R}_\alpha) t_o(\Omega'\Omega;\vec{R}_\alpha) F_{n_o v_o J_o}(\vec{R}_\alpha) \qquad (53)$$

Se escrevemos as funções nucleares como um produto de funções rotacionais e vibracionais e considerando que a parte vibracional só é apreciável nas proximidades da geometria experimental (pequenas amplitudes de vibração), podemos reescrever (53) como um produto escalar no espaço das variáveis angulares que definem a orientação da molécula, i.e., como uma integração sobre os ângulos de Euler que especificam a direção de um sistema de coordenadas cujos eixos estão fixos em um eixo de simetria da molécula ("Body-Frame").

$$T^{o}_{J_o J_o}(\Omega'\Omega) = \langle \chi_{J_o}(\hat{\beta}) \mid t_o(\Omega'\Omega;R^{o}_\alpha,\hat{\beta}) \mid \chi_{J_o}(\hat{\beta}) \rangle \qquad (55)$$

onde R^{o}_α representa as distâncias nucleares de equilíbrio, $\hat{\beta}$ denota os ângulos de Euler e $\chi_{J_o}(\hat{\beta})$ são funções rotacionais. Se não resolvemos o estado final rotacionalmente, devemos somar as seções de choque sobre estes estados. Assim, a seção de choque diferencial para espalhamento eletrônica e vibracionalmente

elástico e rotacionalmente não resolvida é

$$\sigma(\Omega,\Omega') = (2\pi)^4 \frac{1}{k_i^2} \sum \left| T^0_{J_0 J_0}, (\Omega'\Omega) \right|^2 \qquad (55)$$

Usando a completeza dos estados rotacionais

$$\sum |\chi_{J_0}\rangle\langle\chi_{J_0}| = 1 \qquad (56)$$

obtemos

$$\sigma(\Omega,\Omega') = (2\pi)^4 \frac{1}{k_i^2} \langle \chi_{J_0}(\hat{\beta}) | \; |t_0(\Omega'\Omega; R^0_\alpha, \hat{\beta})|^2 \; | \chi_{J_0}(\hat{\beta}) \rangle \qquad (57)$$

ou

$$\sigma(\Omega,\Omega') = \langle \chi_{J_0}(\hat{\beta}) | \; \sigma^{FN}(\Omega,\Omega', R^0_\alpha, \hat{\beta}) \; | \chi_{J_0}(\hat{\beta}) \rangle \qquad (58)$$

onde σ^{FN} é a seção de choque diferencial com núcleos fixos na posição de equilíbrio com a molécula orientada segundo os ângulos de Euler $\hat{\beta}$. Sendo χ_{J_0} o estado rotacional fundamental (esfericamente simétrico), a expressão acima se reduz a uma promediação da seção de choque sobre as orientações moleculares. Note que toda a análise desta seção foi feita no sistema de referência do laboratório ("Lab-Frame") enquanto que as amplitudes de núcleos fixos são mais convenientemente calculadas no "Body-Frame". Assim, antes de efetuarmos a promediacão (58) é necessário fazer uma rotação que transforma as amplitudes "Body-Frame" em amplitudes "Lab-Frame".

2.3.2) Aproximação Estático-Troca

A aproximação de núcleos fixos introduzida na seção anterior permite-nos reduzir a equação de Schrödinger para o hamiltoniano total a uma equação eletrônica de auto-valores para o hamiltoniano

$$H^{e} = -\frac{1}{2}\nabla_r^2 + V_{em}(\vec{r},x) + H_m^{e}(x) \qquad (1)$$

onde $H_m^{e}(x)$ só inclui as contribuições das energias eletrônicas e as coordenadas nucleares são tomadas como parâmetros. Para encontrarmos as auto-funções de H^{e}, utilizamos a aproximação estático-troca que consiste em supor uma função de espalhamento na forma :

$$\Psi(\vec{r},x,\sigma) = A\left\{ u(\vec{r})\ \chi(\sigma)\ \Psi_o(x) \right\} \qquad (2)$$

onde $\vec{r}$ e σ são respectivamente as coordenadas orbitais e de spin do elétron incidente e x representa todas as coordenadas dos elétrons ligados. Ψ_o é um estado ligado da molécula isolada e A é o operador anti-simetrizador para N + 1 partículas sendo N o número de elétrons moleculares.

Nesta aproximação, consideramos apenas as interações direta e de troca com um estado molecular congelado. Não levamos em conta efeitos de polarização da molécula alvo pelo elétron incidente e não incluímos a possibilidade de excitação molecular. Estamos

tratando apenas de colisões eletronicamente elásticas.

Substituindo a expressão (2) na equação de Schrödinger eletrônica

$$H^{e} \Psi = E \Psi \qquad (3)$$

obtemos uma equação para o orbital do contínuo na forma :

$$\left\{ - \frac{1}{2} \nabla_r^2 + V_{st} \right\} u = \varepsilon u \qquad (4)$$

onde V_{st} é o potencial estático-troca. Para obtermos V_{st}, consideramos que Ψ_0 é uma auto-função do hamiltoniano molecular eletrônico calculada na aproximação Hartree-Fock-Roothan para o estado fundamental que supomos ser uma camada fechada. Ψ_0 é então um singleto pertencente à representação irredutível A1 (totalmente simétrica) do grupo de simetria da molécula [15]. Sendo x_1 , x_2 ,...., x_N as coordenadas (orbitais e spin) dos N elétrons moleculares, temos :

$$\Psi(x_1 , x_2 ,...., x_N , x) = A^{N+1} \left[\Psi_0(x_1 , x_2 ,...., x_N) \, u'(x) \right] \qquad (5)$$

onde u' é o spin-orbital do elétron no contínuo, i.e., $u'(x) = u(\vec{r}) \, \chi(\sigma)$ sendo $\chi(\sigma)$ uma função de spin (α ou β) e Ψ_0 é dada por :

$$\Psi_0(x_1,...,x_N) = (N!)^{1/2} A^N \Phi_0(x_1,...,x_N) \qquad (6)$$

com

$$\Phi_o = \phi_1\alpha(x_1)\ \phi_1\beta(x_2)\ \ldots\ \phi_{N/2}\alpha(x_{N-1})\ \phi_{N/2}\beta(x_N) \qquad (7)$$

sendo ϕ_1, ϕ_2 , ... , $\phi_{N/2}$ os orbitais moleculares (duplamente ocupados, pois consideramos camadas fechadas) e A^N o anti-simetrizador para N elétrons. Lembramos que os orbitais moleculares podem sempre ser escolhidos ortonormais [15], i.e. :

$$\int \phi_i^*(\vec{r})\ \phi_j(\vec{r})\ d\vec{r} \quad = \quad \delta_{ij} \qquad (8)$$

e que neste caso, Ψ_o dada acima é normalizada, i.e, $\int \Psi_o^*\ \Psi_o\ d\tau = 1$.

É interessante observar que que a função Ψ definida em (2) é auto-vetor do momento angular spin total do sistema de N + 1 elétrons que pode ser escrito :

$$\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2 \qquad (9)$$

onde $\vec{S}_1$ é a soma dos spins dos N elétrons ligados e $\vec{S}_2$ é o spin do elétron no contínuo. Usando a identidade (veja por exemplo [16] pág. 1004)

$$S^2 = S_1^2 + S_2^2 + 1/2(\ S_{1+}S_{2-} + S_{1-}S_{2+}) + S_{1z}S_{2z} \qquad (10)$$

e lembrando que Ψ_o é um singleto, i. e. , $S_1^2\ \Psi_o = 0$ e $S_{1z}\Psi_o = 0$, e que $S_{2\pm}u'(x) = \pm \frac{1}{2}\ u'(x)$, temos :

$$S^2(\ \Psi_o u'\ ) \quad = \quad \Psi_o u' \qquad (11)$$

$$S_z(\Psi_o u') = \pm \frac{1}{2} \Psi_o u' \qquad (12)$$

Concluímos que $(\Psi_o u')$ é auto-função de S^2 e S_z. Como o momento angular spin total é um operador físico (i.e., simétrico sob troca de elétrons), ele comuta com as permutações de N + 1 elétrons e com o operador anti-simetrizador. Logo $\Psi = A^{N+1}(\Psi_o u')$ é também auto vetor de S^2 e S_z.

Voltando ao problema de determinar V_{st} , reescrevemos Ψ na forma :

$$\Psi(x_1, x_2, \ldots, x_N, x) = A^{N'} \left\{ \left[(N !)^{1/2} A^N \Phi_o \right] u' \right\} \qquad (13)$$

onde $N' = N + 1$ e $A^{N'} = (N' !)^{-1} \sum_\alpha \varepsilon_\alpha P_\alpha$ (14)

e o somatório em α percorre as N'! permutações de N' elétrons e $\varepsilon_\alpha = \pm 1$, conforme a paridade da permutação. Dividimos este somatório em dois :

$$A^{N'} = (N' !)^{-1} \left\{ \sum_\gamma \varepsilon_\gamma P_\gamma + \sum_\delta \varepsilon_\delta P_\delta \right\} \qquad (15)$$

onde o somatório em γ cobre as N! permutações de N' elétrons que mantêm o N+1-ésimo elétron fixo e o somatório em δ cobre as N x N! permutações restantes, que involvem o N+1-ésimo elétron. Temos então :

$$A^{N'} = (N'!)^{-1} \left\{ N!\ A^N + \sum_\delta \varepsilon_\delta P_\delta \right\} \qquad (16)$$

$$\Psi(x_1,\ldots,x_N,x) = (N'!)^{-1} \left\{ N!\ A^N \left[[(N!)^{1/2} A^N \Phi_0] u' \right] + \right.$$

$$\left. \sum_\delta \varepsilon_\delta P_\delta \left[(N!)^{1/2} A^N \Phi_0 \right] u' + \right\} =$$

$$= (N'!)^{-1} N!\ \left[(N!)^{1/2} A^{N^2} \Phi_0 \right] u' + (N'!)^{-1} \sum_\delta \varepsilon_\delta P_\delta \left[(N!)^{1/2} A^N \Phi_0 \right] u' \qquad (17)$$

Como A^N é um projetor, i.e., $A^{N^2} = A^N$, temos $(N!)^{1/2} A^{N^2} \Phi_0 = \Phi_0$. Assim, o primeiro termo na soma acima é $\frac{N!}{N'!}\ \Phi_0 u'$.

No segundo termo, podemos escrever as permutações P_δ que envolvem o N+1-ésimo elétron na forma $P_\delta = T_\xi P_\eta$ onde P_η é uma permutação dos N elétrons ligados e T_ξ uma transposição entre o N+1-ésimo elétron e um dos elétrons da molécula. Observe que $\varepsilon_\eta = -\varepsilon_\delta$ pois uma transposição é uma permutação de paridade ímpar. Temos então

$$\sum_\delta \varepsilon_\delta P_\delta = - \sum_{\eta\xi} \varepsilon_\eta T_\xi P_\eta \qquad (18)$$

onde η cobre todas as permutações dos N elétrons da molécula e ξ as transposições do N+1-ésimo elétron com os N elétrons ligados. Assim, o segundo termo de (17) fica

$$(N'!)^{-1}\sum_{\xi} T_{\xi} \sum_{\eta} -\varepsilon_{\eta} P_{\eta} \left[\left[(N!)^{1/2} A^{N} \Phi_{o} \right] u' \right] =$$

$$= (N'!)^{-1}\sum_{\xi} T_{\xi} \left\{ u' \left[-\left(\sum_{\eta} \varepsilon_{\eta} P_{\eta} \right) (N!)^{1/2} A^{N} \Phi_{o} \right] \right\} =$$

$$= \frac{N!}{N'!} \sum_{\xi} T_{\xi} (\Phi_{o} u') \qquad (19)$$

onde usamos novamente o fato de A^N ser um projetor para fazer $\sum_{\eta} \varepsilon_{\eta} P_{\eta} A^{N} = A^{N^2} = A^{N}$.

Finalmente, podemos reescrever a função de onda total na forma

$$\Psi = \frac{N!}{N'!} \left\{ \Psi_{o} u' - \sum_{\xi} T_{\xi} (\Phi_{o} u') \right\} \qquad (20)$$

O hamiltoniano eletrônico (1) para uma molécula triatômica contendo N elétrons ligados e um no contínuo pode ser reescrito na forma

$$H = H^{o} + H^{1} + W \qquad (20)$$

onde

$$H^{o} = \sum_{i=1}^{N} \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_{i}^{2} - \frac{Z_{o}}{r_{i}} - \frac{Z_{1}}{|\vec{r}_{i} - \vec{A}_{1}|} - \frac{Z_{2}}{|\vec{r}_{i} - \vec{A}_{2}|} \right\} +$$

$$\sum_{i \neq j}^{N} \frac{1}{r_{ij}} \qquad (21\text{-a})$$

$$H^1 = -\frac{1}{2}\nabla_r^2 - \frac{Z_0}{r} - \frac{Z_1}{|\vec{r} - \vec{A}_1|} - \frac{Z_2}{|\vec{r} - \vec{A}_2|} \qquad (21\text{-b})$$

$$\text{e} \quad W = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} \qquad (21\text{-c})$$

Os núcleos se encontram em (0,0,0), (A_{1x}, A_{1y}, A_{1z}) e (A_{2x}, A_{2y}, A_{2z}) e têm cargas Z_0, Z_1 e Z_2 ; as coordenadas não indiciadas correspondem ao elétrom no continuo. H^0 é o hamiltoniano eletrônico da molécula isolada, H^1 contém os termos de energia cinética do elétron incidente e a interação deste elétron com os núcleos. W é a interação do elétron no continuo com os elétrons ligados. Levando a função de onda de espalhamento estático-troca na equação de Schrödinger para o hamiltoniano (20), temos

$$H\Psi = E\,\Psi \qquad (22\text{-a})$$

$$(H^0 + H^1 + W)\left\{\Psi_0 u' - \sum_{\xi} T_{\xi}(\Psi_0 u')\right\} = E\left\{\Psi_0 u' - \sum_{\xi} T_{\xi}(\Psi_0 u')\right\} \qquad (22\text{-b})$$

Multiplicando ambos os membros por Ψ_0^* e integrando nas coordenadas dos N elétrons ligados, temos ($d\tau = dx_1 dx_2 \ldots dx_N$)

$$\left(\int d\tau\ \Psi_0^*\ H^0\ \Psi_0\right) u' + \left(\int d\tau\ \Psi_0^*\ \Psi_0\right) H^1 u' + \int d\tau\ \Psi_0^*\ W\ (\Psi_0 u') -$$

$$\sum_{\xi} \int d\tau\ \Psi_o^*\ H^o\ T_\xi(\Psi_o u') - \sum_{\xi} \int d\tau\ \Psi_o^*\ H^1\ T_\xi(\Psi_o u') -$$

$$\sum_{\xi} \int d\tau\ \Psi_o^*\ W\ T_\xi(\Psi_o u') = E \int d\tau\ \Psi_o^*\ \Psi_o u' - E \sum_{\xi} \int d\tau\ \Psi_o^*\ T_\xi(\Psi_o u') \qquad (23)$$

Como Ψ_o é normalizada, temos $\int d\tau\ \Psi_o^*\ \Psi_o = 1$. Chamando $\int d\tau\ \Psi_o^*\ H^o \Psi_o = \epsilon_o$, os três primeiros termos do primeiro membro ficam

$$\left(\int d\tau\ \Psi_o^*\ H^o \Psi_o \right) u' = \epsilon_o u' \qquad (24\text{-a})$$

$$\left(\int d\tau\ \Psi_o^*\ \Psi_o \right) H^1 u' = H^1 u' \qquad (24\text{-b})$$

$$\int d\tau\ \Psi_o^*\ W\ (\Psi_o u') = \sum_{i=1}^{N} d\tau\ \frac{\Psi_o^*\ \Psi_o}{|\ \vec{r} - \vec{r}_i\ |}\ u' \qquad (24\text{-c})$$

Usando (6) e a ortogonalidade dos spin-orbitais (8), podemos reescrever (24-c):

$$\int d\tau\ \Psi_o^*\ W\ (\Psi_o u') = 2\ J^{(\Psi_o)} u' \ , \qquad (24\text{-d})$$

onde definimos o operador de Coulomb

$$J^{(\Psi_o)}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^{N/2} \int d\vec{r}' \frac{|\phi_k(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \qquad (25)$$

Consideramos agora o termo $\sum_{\xi} \int d\tau \; \Psi_o^* \; H^o \; T_\xi(\Psi_o u') = I$

Assumindo que Ψ_o obedece a $H^o\Psi_o = \epsilon_o \; \Psi_o$ (isto é uma aproximação, pois Ψ_o não é uma auto-função exata de H^o), temos

$$I = \sum_{\xi} \int d\tau \; \epsilon_o \Psi_o^* \; T_\xi(\Psi_o u') \qquad (26)$$

Para calcularmos este termo, é conveniente reescrevermos Ψ_o (6) na forma

$$\Psi_o(x_1, x_2, \ldots, x_N) = (N!)^{-1/2} \sum_{\alpha} \epsilon_\alpha \; P_\alpha \; \Phi_o(x_1, x_2, \ldots, x_N) \qquad (27)$$

onde Φ_o (veja eq. (7)) é

$$\Phi_o(x_1, \ldots x_N) = u_1(x_1) \; u_2(x_2) \ldots u_N(x_N) \qquad (28)$$

Os u_i são produtos de orbitais moleculares por funções de spin e o somatório em (27) percorre todas as permutações de N elétrons. Temos, então

$$I = \sum_{\xi} \frac{\epsilon_0}{N!} \sum_{\gamma\delta} \varepsilon_\gamma \varepsilon_\delta \int dx_1 dx_2 \ldots dx_N \; u^*_{\gamma 1}(x_1) \; u^*_{\gamma 2}(x_2) \; \ldots$$

$$u^*_{\gamma\xi}(x_\xi) \ldots u^*_{\gamma N}(x_N) \; u^*_{\delta 1}(x_1) \; u_{\delta 2}(x_2) \ldots u^*_{\delta\xi}(x) \ldots u^*_{\delta N}(x_N) \; u'(x_\xi), \qquad (29)$$

onde fizemos os operadores de permutação atuarem sobre os índices das funções ao invés das variáveis dos elétrons [15]. Como os spin-orbitais ligados são ortogonais, temos

$$I = \sum_{\xi} \frac{\epsilon_0}{N!} \sum_{\gamma} \int dx_\xi \; u^*_{\gamma\xi}(x_\xi) \; u'(x_\xi) \; u_{\gamma\xi}(x) \qquad (30)$$

Nesta soma, γ percorre as N! permutações de N elétrons. A integral no somatório será igual para todas as permutações que alteram o objeto ξ da mesma forma. Temos então N grupos de (N-1)! permutações e podemos escrever

$$I = \sum_{\xi} \frac{\epsilon_0}{N!} (N-1)! \sum_{k=1}^{N} \int dx_\xi \; u^*_k(x_\xi) \; u'(x_\xi) \; u_k(x) \qquad (31)$$

A soma em spin-orbitais pode ser reescrita como uma soma em orbitais moleculares onde somente os spin-orbitais ligados com mesmo spin que o spin-orbital no contínuo sobrevivem.

$$I = \sum_{\xi} \frac{\epsilon_o}{N} \sum_{k=1}^{N/2} \int d\vec{r}' \; \phi_k^*(\vec{r}') \; u(\vec{r}') \; \phi_k(\vec{r}) \quad \chi(\sigma) \qquad (32)$$

Fazendo a soma em ξ, encontramos

$$\sum_{\xi} \int d\tau \; \Psi_o^* \; H^o \; T_\xi(\Psi_o u') = \epsilon_o \sum_{k=1}^{N/2} \int d\vec{r}' \; \phi_k^*(\vec{r}') \; u(\vec{r}') \; \phi_k(\vec{r}) \quad \chi(\sigma) \qquad (33)$$

Prosseguindo, consideramos o termo

$$\sum_{\xi} \int d\tau \; \Psi_o^* \; H^1 \; T_\xi(\Psi_o u') =$$

$$= \sum_{\xi} \frac{1}{N!} \sum_{\gamma} \int dx_\xi \; u_{\gamma\xi}^*(x_\xi) \; H^1 \; u'(x_\xi) \; u_{\gamma\xi}(x)$$

$$= \sum_{\xi} \frac{1}{N} \; H^1 \sum_{k=1}^{N} \int dx_\xi \; u_k^*(x_\xi) \; u'(x_\xi) \; u_k(x)$$

$$= H^1 \sum_{k=1}^{N/2} \int d\vec{r}' \; \phi_k^*(\vec{r}') \; u(\vec{r}') \; \phi_k(\vec{r}) \quad \chi(\sigma) \qquad (34)$$

Calculamos agora o termo

$$\sum_{\xi} \int d\tau \; \Psi_o^* \; W \; T_\xi(\Psi_o u') = \sum_{\xi i} \int d\tau \; \Psi_o^* \; W_i \; T_\xi(\Psi_o u') \qquad (35)$$

onde $W_i = \dfrac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_i|}$ (36)

Tomamos cada termo do somatório acima separadamente.

$$\int d\tau\ \Psi_o^*\ W_i\ T_\xi(\Psi_o u') = \frac{1}{N!} \sum_{\gamma\delta} \varepsilon_\gamma \varepsilon_\delta \int dx_1 dx_2 \ldots dx_N u^*_{\gamma_1}(x_1) u^*_{\gamma_2}(x_2) \ldots$$

$$u^*_{\gamma\xi}(x_\xi) \ldots u_{\gamma_i}(x_i) \ldots u^*_{\gamma_N}(x_N)\ W_i\ u_{\delta_1}(x_1) \ldots u_{\delta\xi}(x) \ldots u_{\delta_i}(x_i) \ldots$$

$$u_{\delta_N}(x_N)\ u'(x_\xi) \qquad (37)$$

Para $i \neq \xi$, temos

$$\int d\tau\ \Psi_o^*\ W_i\ T_\xi(\Psi_o u') = \frac{1}{N!} \sum_{\gamma} \left\{ \int dx_i dx_\xi\ u^*_{\gamma\xi}(x_\xi) u'(x_\xi) W_i u^*_{\gamma_i}(x_i) \right.$$

$$\left. u_{\gamma_i}(x_i)\ u_{\gamma\xi}(x) - \int dx_i dx_\xi\ u^*_{\gamma\xi}(x_\xi) u'(x_\xi) W_i u^*_{\gamma_i}(x_i) u_{\gamma\xi}(x_i)\ u_{\gamma_i}(x) \right\}$$

$$= \frac{(N-2)!}{N!} \sum_{k \neq l = i}^{N} \left\{ \int dx_i dx_\xi\ u^*_k(x_i) u^*_l(x_\xi) W_i u'(x_\xi) u_k(x_i) u_l(x) \right.$$

$$\left. \int dx_i dx_\xi\ u^*_k(x_i) u^*_l(x_\xi) W_i u'(x_\xi) u_l(x_i) u_k(x) \right\} \qquad (38)$$

Para $i = \xi$, temos

$$\int d\tau\ \Psi_o^*\ W_i\ T_\xi(\Psi_o u') = \frac{1}{N!} \sum_{\gamma} \int dx_i\ u^*_{\gamma_i}(x_i) W_i u'(x_i) u_{\gamma_i}(x) =$$

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

$$= \frac{1}{N} \sum_{k=1}^{N} \int dx_i \; u_k^*(x_i) W_i u'(x_i) u_k(x) \qquad (39)$$

De (35), (36), (38) e (39) temos

$$\sum_{\xi} \int d\tau \; \Psi_o^* \; W \; T_\xi(\Psi_o u') = \left\{ \sum_{k \neq l=1}^{N/2} 2 \int dr' dr'' \phi_k^*(\vec{r}') \phi_l^*(\vec{r}'') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right.$$

$$\phi_k(\vec{r}') \phi_l(\vec{r}) u(\vec{r}'') - \int dr' dr'' \phi_k^*(\vec{r}') \phi_l^*(\vec{r}'') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \phi_l(\vec{r}') \phi_k(\vec{r}) u(\vec{r}'')$$

$$\left. + \sum_{k=1}^{N/2} \int d\vec{r}' \phi_k^*(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} u(\vec{r}') \; \phi_k(\vec{r}) \right\} \chi(\sigma) \qquad (40)$$

Finalmente, calculamos o termo

$$\sum_{\xi} \int d\tau \; \Psi_o^* \; T_\xi(\Psi_o u') = \sum_{\xi} \frac{1}{N!} \sum_{\gamma} \int dx_\xi \; u_{\gamma\xi}^*(x_\xi) u'(x_\xi) \; u_{\gamma\xi}(x)$$

$$= \sum_{\xi} \frac{1}{N!} \sum_{k=1}^{N/2} \int d\vec{r}' \phi_k^*(\vec{r}') \; u(\vec{r}') \; \phi_k(\vec{r}) \; \chi(\sigma) \qquad (41)$$

Levando (41), (40), (34), (33), (25), (24-b) e (24-a) na equação de Schrödinger projetada (23), temos

$$\left[-1/2\nabla_r^2 + 2J^{(\Psi_o)} + V_{nuc} \right] u(\vec{r}) = (E-\epsilon_o)u(\vec{r}) \quad +$$

$$\left[H^1 - (E-\epsilon_o) \right] \sum_{k=1}^{N/2} \int d\vec{r}'\, \phi_k^*(\vec{r}')\, u(\vec{r}')\, \phi_k(\vec{r}) \quad +$$

$$\sum_{k=1}^{N/2} \int d\vec{r}'\, \phi_k^*(\vec{r}')\, \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|}\, u(\vec{r}')\, \phi_k(\vec{r}) \quad +$$

$$\sum_{k\neq l=1}^{N/2} 2\int d\vec{r}''\, \phi_l^*(\vec{r}'')u(\vec{r}'') \int d\vec{r}'\, \frac{|\phi_k(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|}\, \phi_l(\vec{r}) -$$

$$\sum_{k\neq l=1}^{N/2} \int d\vec{r}''\, \phi_l^*(\vec{r}'')u(\vec{r}'') \int d\vec{r}'\, \frac{\phi_k(\vec{r}')\phi_l(\vec{r}')\phi_k(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \qquad (42)$$

onde $V_{nuc} = -\frac{Z_o}{r} - \frac{Z_1}{|\vec{r} - \vec{A}_1|} - \frac{Z_2}{|\vec{r} - \vec{A}_2|}$. (43)

Observe que não escrevemos mais a função de spin $\chi(\sigma)$ pois a equação não envolve o spin do elétron no contínuo. Lembrando que sempre podemos fazer os orbitais em um determinante de Slater ortogonais, vemos que (42) se reduz a

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_r^2 + 2J^{(\Psi_o)} - K^{(\Psi_o)} + V_{nuc} \right] u(\vec{r}) = \frac{1}{2} K_o^2\, u(\vec{r}) \qquad (44)$$

onde $\frac{1}{2} K_o^2 = E - \epsilon_o$ e definimos o operador de troca

$$K^{(\Psi_o)} u(\vec{r}) = \sum_{k=1}^{N/2} \int d\vec{r}' \, \phi_k^*(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} u(\vec{r}') \, \phi_k(\vec{r}) \qquad (45)$$

O potencial estático-troca é então :

$$V_{st} = 2J^{(\Psi_o)} - K^{(\Psi_o)} + V_{nuc}$$

onde $J^{(\Psi_o)}$, $K^{(\Psi_o)}$ e V_{nuc} são dados respectivamente por (25), (45) e (43).

2.4) A equação de Lippmann-Schwinger

As aproximações Born-Oppenheimer e estático-troca nos permitem descrever o processo de colisão elétron-molécula através de uma equação de Schrödinger para o orbital no contínuo que contém um potencial efetivo V_{st} representando as interações direta e de troca do elétron incidente com os elétrons e núcleos moleculares. A função de onda que descreve o elétron espalhado tem comportamento assintótico

$$\Psi^{+}_{\vec{k}o}(\vec{r}) \xrightarrow[r\longrightarrow\infty]{} C\left[\exp(ik_o z) + f(\theta,\phi)\frac{e^{ik_o r}}{r}\right] \qquad (1)$$

A equação de Schrödinger (2.3.2-43) e a condição de contorno (1) são equivalentes à equação integral de espalhamento ou equação de Lippmann-Schwinger [7] :

$$|\Psi^{+}_{\vec{k}o}\rangle = |\phi_{\vec{k}o}\rangle + G^{+}_{o}\,V\,|\Psi^{+}_{\vec{k}o}\rangle \qquad (2)$$

onde trocamos $u(\vec{r})$ por $|\Psi^{+}_{\vec{k}o}\rangle$ para expicitar a dependência em energia da função de espalhamento e usamos o símbolo (+) para indicar que esta é uma solução da equação de Schrödinger para condição de contorno de ondas esféricas divergentes. $|\phi_{\vec{k}o}\rangle$ é uma onda plana covenientemente normalizada e G^{+}_{o} é o operador de Green livre para condição de contorno de ondas esféricas divergentes.

$$\langle\vec{r}|\phi_{\vec{k}o}\rangle = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\exp(ik_o z) \qquad (3\text{-a})$$

$$\langle \vec{r} | G_o^+ | \vec{r}' \rangle = -(4\pi)^{-1} \frac{\exp(ik_o|\vec{r} - \vec{r}'|)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \qquad (3\text{-}b)$$

$$V(\vec{r}) = 2V_{st}(\vec{r}) \qquad (3\text{-}c)$$

A amplitude de espalhamento fica

$$f(\vec{k}_o, \vec{k}_f) = -2\pi^2 \langle \phi_{kf} | V | \Psi^+_{\vec{k}o} \rangle \qquad (4)$$

O elemento de matriz T é definido por

$$T_{fo} = \langle \phi_{kf} | V | \Psi^+_{\vec{k}o} \rangle \qquad (5)$$

Assim, $f = -2\pi^2 T_{fo}$ e a seção de choque diferencial fica

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = 4\pi^4 | T_{fo} |^2 \qquad (6)$$

Os elementos de matriz T_{fo} podem ser considerados como a representação do operador de transição T na base das ondas planas. Com efeito, o operador de transição é definido por

$$T = V + VG^+V \qquad (7)$$

onde G^+ é o operador de Green total dado pela equação

$$G^+ = G_o^+ + G_o^+ V G^+ \qquad (8)$$

G^+nos permite obter a função de onda diretamente das funções de onda plana:

$$|\Psi^+_{\vec{k}o}\rangle = |\phi_{\vec{k}o}\rangle + G^+ V |\phi_{\vec{k}o}\rangle \qquad (9)$$

Então, os elementos de matriz do operador transição entre ondas planas são

$$T_{fo} = \langle \phi_{\vec{k}f} | \; T \; | \phi_{\vec{k}o} \rangle = \langle \phi_{\vec{k}f} | \; (\; V + VG^{+}V \;) \; | \phi_{\vec{k}o} \rangle \qquad (10)$$

$$T_{fo} = \langle \phi_{\vec{k}f} | \; V \; | \Psi^{+}_{\vec{k}o} \rangle \qquad (11)$$

e recuperamos a expressão (5) para a matriz T.

Para referência futura, definimos também a função de onda de espalhamento para condição de contorno de onda esférica convergente através da equação de Lippmann-Schwinger

$$| \Psi^{-}_{\vec{k}o} \rangle = | \phi_{\vec{k}o} \rangle + \; G^{-}_{o} \; V \; | \Psi^{-}_{\vec{k}o} \rangle \qquad (12)$$

onde

$$\langle \vec{r} | G^{-}_{o} | \vec{r}' \rangle = -(4\pi)^{-1} \; \frac{\exp(-ik_{o}|\vec{r} - \vec{r}'|)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \qquad (13)$$

Apesar de não satisfazer à condição de contorno (1), a função $| \Psi^{-}_{\vec{k}o} \rangle$ nos fornece uma expressão alternativa para a amplitude de espalhamento [7] :

$$f(\vec{k}_{o}, \vec{k}_{f}) = -2\pi^{2} \langle \Psi^{-}_{kf} | \; V \; | \phi_{\vec{k}o} \rangle \qquad (14)$$

2.5) O princípio Variacional de Schwinger

Uma expressão variacional para a amplitude de espalhamento pode ser obtida a partir das expressões (2.4-4) e (2.4-14). Com

efeito, da equação de Lippmann-Schwinger (2.4-2) podemos escrever

$$|\phi_{\vec{k}o}\rangle = |\Psi^{+}_{\vec{k}o}\rangle - G^{+}_{o}\, V\, |\Psi^{+}_{\vec{k}o}\rangle \qquad (1)$$

De (1) e (2.4-14), obtemos uma nova expressão para a amplitude de espalhamento

$$f = -2\pi^{2} \left[\langle \Psi^{-}_{kf}|\, V\, |\Psi^{+}_{\vec{k}o}\rangle - \langle \Psi^{-}_{kf}|\, V\, G^{+}_{o}\, V\, |\Psi^{+}_{\vec{k}o}\rangle \right] \qquad (2)$$

Podemos agora escrever uma expressão variacional para f :

$$[f] = -2\pi^{2} \left[\langle \phi_{kf}|\, V\, |\Psi^{+}_{\vec{k}o}\rangle + \langle \Psi^{-}_{kf}|\, V\, |\phi_{\vec{k}o}\rangle - \langle \Psi^{-}_{kf}|\, (V - V\, G^{+}_{o}\, V)\, |\Psi^{+}_{\vec{k}o}\rangle \right] \qquad (3)$$

Quando $\Psi^{+}_{\vec{k}o}$ e Ψ^{-}_{kf} são as funções de espalhamento exatas, (2.4-4), (2.4-14) e (2) garantem que (3) fornece o valor exato de f. Fazendo pequenas variações no bra $\langle \Psi^{-}_{kf}|$, obtemos

$$\delta[f] = -2\pi^{2} \left[\langle \delta\Psi^{-}_{kf}|\, V\, |\phi_{\vec{k}o}\rangle - \langle \delta\Psi^{-}_{kf}|\, (V - V\, G^{+}_{o}\, V)\, |\Psi^{+}_{\vec{k}o}\rangle \right] \qquad (4)$$

Assim, se $\Psi^{+}_{\vec{k}o}$ satisfaz à equação de Lippmann-Schwinger (1), temos

$$\delta[f] = 0 \qquad (5)$$

Argumento análogo é válido para variações do ket $|\Psi^{+}_{\vec{k}o}\rangle$ em torno do valor exato. A expressão (3) é chamada forma bilinear do princípio variacional de Schwinger. Uma forma variacional

alternativa pode ser encontrada tomando-se funções tentativas na forma

$$|\Psi^{+}_{\vec{k}o}\rangle = A\,|\Psi^{+}_{\vec{k}o}\rangle \qquad (6)$$

$$\langle\Psi^{-}_{\vec{k}f}| = B\,\langle\Psi^{-}_{\vec{k}f}| \qquad (7)$$

onde A e B são considerados como parâmetros variacionais. Impondo a condição

$$\frac{\partial[f]}{\partial A} = \frac{\partial[f]}{\partial B} = 0 \qquad (8)$$

obtemos

$$[f] = -2\pi^2 \frac{\langle\Psi^{-}_{\vec{k}f}|\,V\,|\phi_{\vec{k}o}\rangle\langle\phi_{\vec{k}f}|\,V\,|\Psi_{\vec{k}o}\rangle}{\langle\Psi_{\vec{k}f}|\,(\,V - VG^{+}_{o}V\,)\,|\Psi^{+}_{\vec{k}o}\rangle} \qquad (9)$$

Alguns pontos importantes sobre o princípio variacional de Schwinger merecem ser destacados. Notamos que as condições de contorno já estão incorporadas e que (ao contrário do que acontece com outros princípios variacionais [7]) não é preciso escolher funções tentativas com comportamento assintótico especial. Observe que as funções de espalhamento só comparecem na expressão variacional de f por meio de elementos de matriz do potencial. Isto significa que só precisamos conhecê-las na região em que V não é desprezível. Notamos finalmente, que , ao contrário do que acontece com o método variacional de Ritz para estados ligados, o princípio variacional de Schwinger não é um princípio de mínimo.

2.6) O Método Iterativo

As aproximações introduzidas nas seções anteriores nos permitiram reduzir o problema do espalhamento de um elétron por uma molécula ao espalhamento de um elétron por um potencial efetivo que inclui efeitos de troca. Devemos então resolver a equação de Lippmann-Schwinger para a matriz T ou, alternativamente, a equação de Lippmann-Schwinger para a função de espalhamento (2.4-2). A equação para a matriz T pode ser obtida da definição (2.3-7) do operador de transição e da equacão (2.3-8) para o operador de Green total.

$$T = V + V\, G_o^+\, T \qquad (1)$$

O método iterativo consiste na introdução, no princípio variacional de Schwinger, de funções de espalhamento tentativas na forma de combinações lineares de funções L^2 . Veremos que isto nos fornece uma expressão exata para a matriz T com a qual podemos calcular funcões de espalhamento aproximadas.. As funções de espalhamento assim obtidas são então incluídas no conjunto de expansão para uma nova iteração. O processo é repetido até observar-se a convergência. Antes de analisarmos o processo iterativo propriamente dito, consideramos na seção seguinte um procedimento alternativo para a obtenção da matriz T baseado na introdução de aproximações separáveis para o potencial estático-troca.

2.6.1) Aproximações Separáveis [17]

Consideramos uma aproximação separável para o potencial na forma :

$$V^{s} = |v\rangle\ M\ \langle v| \qquad (1)$$

Obtemos primeiramente a função de onda de espalhamento $|\phi_E^+\rangle$ e a matriz T para este potencial aproximado. A equação de Lippmann-Schwinger para a função de onda fica :

$$|\phi_E^+\rangle = |K_E\rangle + M\ G_o^+(E)\,|v\rangle\ \langle v|\phi_E^+\rangle \qquad (2)$$

Projetando a equação acima em $\langle v|$ e rearranjando termos, obtemos

$$\langle v|\phi_E^+\rangle = \frac{\langle v|K_E\rangle}{1 - M\ \langle v|\tilde{G}_o(E)\,|v\rangle} \qquad (3)$$

Levando (3) em (2), temos uma expressão fechada para a função de espalhamento

$$|\phi_E^+\rangle = |K_E\rangle + \frac{M\ G_o^+(E)\,|v\rangle\langle v|K_E\rangle}{1 - M\ \langle v|\tilde{G}_o(E)\,|v\rangle} \qquad (4)$$

Podemos encontrar também uma expressão fechada para a matriz T. Com efeito, levando a aproximação separável (1) na equação de Lipppmann-Schwinger para o operador de transição, temos :

$$T^{s} = V^{s} + V\ G_o^+\ T^{s} \qquad (5)$$

$$T^{s} = M\ |v\rangle\ \left[\ \langle v| + \langle v|G_o^+(E)\ T^{s}\ \right] \qquad (6)$$

ou, chamando $\langle v| + \langle v|G_o^+(E)\ T^a = \langle X|$,

$$T^a = M|v\rangle\langle X| \qquad (7)$$

Inserindo esta expressão em (6), encontramos $\langle X|$:

$$\langle X| = \frac{\langle v|}{M - \langle v|G_o^+(E)|v\rangle} \qquad (8)$$

e temos a expressão desejada para T^a :

$$T^a = \frac{|v\rangle\ \langle v|}{M - \langle v|G_o^+(E)|v\rangle} \qquad (9)$$

Consideramos agora o problema de obter uma aproximação separável da forma (1) de tal maneira que a função de espalhamento $|\phi_E^+\rangle$ correspondente a este potencial seja idêntica à função de espalhamento $|\Psi_E^+\rangle$ do potencial exato em uma dada energia incidente. A equação de Lippmann-Schwinger para $|\Psi_E^+\rangle$ é :

$$|\Psi_E^+\rangle = |K_E\rangle + G_o^+(E)\ V\ |\Psi_E^+\rangle \qquad (10)$$

e queremos $|\Psi_E^+\rangle = |\phi_E^+\rangle$. Comparando (10) com (4), concluímos que

$$G_o^+(E)\ V\ |\Psi_E^+\rangle = \frac{M\ G_o^+(E)|v\rangle\langle v|K_E\rangle}{1 - M\ \langle v|G_o^+(E)|v\rangle} \qquad (11)$$

A condição acima pode ser satisfeita fazendo-se :

$$\frac{M\ \langle v|K_E\rangle}{1 - M\ \langle v|G_o^+(E)|v\rangle} = 1 \qquad (12\text{-a})$$

e

$$|v\rangle = V\ |\Psi_E^+\rangle \qquad (12\text{-}b)$$

ou,

$$M^{-1} = \langle\Psi_E^+|V|K_E\rangle + \langle\Psi_E^+|\ V\ G_O^+(E)\ V\ |\Psi_E^+\rangle \qquad (13)$$

Lembrando da equação de Lippmann-Schwinger para $|\Psi_E^+\rangle$, reescrevemos (13) na forma

$$M = \left[\langle\Psi_E^+|\ V\ |\Psi_E^+\rangle\right]^{-1} \qquad (14)$$

Logo, o potencial separável que reproduz a função de espalhamento para energia E é

$$V^S = V\ |\Psi_E^+\rangle\ \left[\langle\Psi_E^+|\ V\ |\Psi_E^+\rangle\right]^{-1} \langle\Psi_E^+|\ V \qquad (15)$$

Este método pode ser generalizado para várias energias incidentes. Definimos um potencial separável na forma :

$$V^S = \sum_{i\,j} V\ |\Psi_i\rangle\langle\Psi_i|\ M\ |\Psi_j\rangle\langle\Psi_j|\ V \qquad (16)$$

onde os $|\Psi_i\rangle$ formam um conjunto base arbitrário e a matriz M_{ij} é definida pela relação

$$\delta_{ik} = \sum_j \langle\Psi_i|M|\Psi_j\rangle\langle\Psi_j|V|\Psi_k\rangle = \sum_j \langle\Psi_i|V|\Psi_j\rangle\langle\Psi_j|M|\Psi_k\rangle \qquad (17)$$

i.e., o operador M (definido no subespaço gerado pelos $|\Psi_i\rangle$ é a inversa da restrição de V a este subespaço. Obtemos como

anteriormente a expressão da função de onda de espalhamento para este potencial separável. A equação de Lippmann-Schwinger para $|\phi_E^+\rangle$ fica :

$$|\phi_E^+\rangle = |K_E\rangle + \sum_{i\,j} G_o^+(E)\, V|\Psi_i\rangle\langle\Psi_i|\, M\, |\Psi_j\rangle\langle\Psi_j|V|\phi_E^+\rangle \qquad (18)$$

ou, chamando $|u_i\rangle = V|\Psi_i\rangle$, (19)

$$|\phi_E^+\rangle = |K_E\rangle + G_o^+(E) \sum_{i\,j} |u_i\rangle\, \tilde{M}_{i\,j}\langle u_j|\phi_E^+\rangle \qquad (20)$$

Projetando (20) em $\langle u_k|$ e definindo as matrizes :

$\tilde{A} \equiv (\tilde{A})_{ij} = \langle u_i|G_o^+(E)|u_j\rangle$ (matriz NxN onde N é o número de funções base) (21-a)

$\tilde{M} \equiv (\tilde{M})_{ij} = \langle\Psi_i|M|\Psi_j\rangle$ (dimensão NxN) (21-b)

$\tilde{X} \equiv (\tilde{X})_k = \langle u_k|\phi_E^+\rangle$ (dimensão Nx1) (21-c)

$\tilde{B} \equiv (\tilde{B})_k = \langle u_k|K_E\rangle$ (dimensão Nx1) (21-d)

podemos reescrever (20) na forma :

$$\tilde{X} = \tilde{B} + \tilde{A}\,\tilde{M}\,\tilde{X} \qquad (22)$$

ou, sendo $\tilde{C}$ tal que $\tilde{C}(\tilde{I} - \tilde{A}\,\tilde{M}) = \tilde{I}$, (23)

$$\tilde{X} = \tilde{C}\,\tilde{B} \qquad (24)$$

onde $\tilde{I}$ é a matriz identidade NxN.

Além disso, $\tilde{M}\,\tilde{C} = \tilde{M}\left(\tilde{I} - \tilde{A}\,\tilde{M}\right)^{-1} = \left[\left(\tilde{I} - \tilde{A}\,\tilde{M}\right)\tilde{M}^{-1}\right]^{-1} =$

$\left[\tilde{M}^{-1} - \tilde{A} \right]^{-1}$. Mas, por definição, $\tilde{M}^{-1} = \tilde{V}$, onde $\tilde{V}$ é a matriz da restrição do operador V ao subespaço gerado pelos $|\Psi_i\rangle$. Logo

$$\tilde{M}\,\tilde{C} = \left[\tilde{V} - \tilde{A} \right]^{-1} = \tilde{\Gamma} \qquad (25)$$

e a matriz $\tilde{\Gamma}$ é tal que :

$$\sum_{i\,j} \tilde{\Gamma}_{ij} \langle\Psi_j| \left(V - VG_0^+(E)V \right) |\Psi_k\rangle = \sum_{i\,j} \langle\Psi_i| \left(V - VG_0^+(E)V \right) |\Psi_j\rangle \tilde{\Gamma}_{jk} =$$

$$= \delta_{ik} \qquad (26)$$

Reescrevendo (18) em notação matricial e inserindo a expressão (24) para $\tilde{X}$, obtemos

$$|\phi_E^+\rangle = |K_E\rangle + \sum_{i\,j} G_0^+(E)\, V\, |\Psi_i\rangle\, \tilde{M}_{ij} \sum_k \tilde{C}_{jk}\, \tilde{B}_{jk} =$$

$$= |K_E\rangle + G_0^+(E) \sum_{i\,k} V|\Psi_i\rangle \sum_j \tilde{M}_{ij}\tilde{C}_{jk} \langle\Psi_k|\, V\, |K_E\rangle \qquad (27)$$

onde usamos a definição da matriz $\tilde{B}$. Ora, o somatório em j é simplesmente $(\tilde{M}\,\tilde{C})_{ik}$, ou, de acordo com (25), $\tilde{\Gamma}_{ik}$. Logo,

$$|\phi_E^+\rangle = |K_E\rangle + G_0^+(E) \sum_{i\,j} V|\Psi_i\rangle\, \tilde{\Gamma}_{ij} \langle\Psi_j|\, V\, |K_E\rangle \qquad (28)$$

e temos novamente uma expressão fechada para $|\phi_E^+\rangle$.

A matriz T^e pode ser obtida reescrevendo-se (18) na forma

$$|\phi^+_E\rangle = |K_E\rangle + G^+_o V^s |\phi^+_E\rangle = |K_E\rangle + G^+_o T^s |K_E\rangle \quad ^1 \qquad (29)$$

Comparando esta expressão com (28), vemos que

$$T^s = \sum_{i\,j} V\ |\Psi_i\rangle \tilde{\Gamma}_{ij} \langle\Psi_j|\ V \qquad (30)$$

Mostraremos agora que, se as funções $|\Psi_i\rangle$ usadas na separação do potencial são as funções de espalhamento do potencial exato $|\Psi^+_k\rangle$, as funções $|\phi^+_E\rangle$ correspondentes ao potencial aproximado são idênticas a $|\Psi^+_k\rangle$ para todas as energias usadas na separação. Com efeito, a função de onda aproximada para energia E_n é

$$|\phi^+_n\rangle = |K_n\rangle + G^+_o(E_n) \sum_{i\,j} V\ |\Psi_i\rangle\ \tilde{\Gamma}_{ij} \langle\Psi_j|\ V\ |K_n\rangle \qquad (31)$$

Além disso,

$$|\Psi_n\rangle + |K_n\rangle + G^+_o(E_n)\ V\ |\Psi_n\rangle \qquad (32)$$

$$V|K_n\rangle = \left[\ V - V\ G^+_o(E_n)\ V\ \right]\ |\Psi_n\rangle \qquad (33)$$

e o somatório em (31) fica

1

A igualdade $V^s|\phi^+_E\rangle = T^s|K_E\rangle$ decorre das expressões (2.4-10) e (2.4-11) e da completeza das ondas planas.

$$\sum_{i\,j} V\,|\Psi_i\rangle\,\tilde{\Gamma}_{ij}\langle\Psi_j|\,\left[\,V - V\,G_0^{+}(E_n)\,V\,\right]\,|\Psi_n\rangle \qquad (34)$$

Da relação (26), o somatório em j se reduz a δ_{ik}. Logo,

$$|\phi_n^{+}\rangle = |K_n\rangle + G_0^{+}(E_n)\,V\,|\Psi_n\rangle \qquad (35)$$

Comparando (35) com (33), concluímos que $|\phi_n^{+}\rangle = |\Psi_n\rangle$, i.e., o potencial separável (16), onde os $|\Psi_i\rangle$ são as funções de espalhamento exatas, reproduz estas funções. Além disso, temos

$$V^{s}|\Psi_n\rangle = \sum_{i\,j} V|\Psi_i\rangle\langle\Psi_i|\,M\,|\Psi_j\rangle\langle\Psi_j|V\,|\Psi_n\rangle$$

$$= \sum_{i} V\,|\Psi_i\rangle\,\delta_{in} = V\,|\,\Psi_n\rangle \qquad (34)$$

e análogamente, $\langle\Psi_n|\,V^{s} = \langle\Psi_n|\,V \qquad (35)$

Logo, sendo $|p\rangle$ e $|k_n\rangle$ ondas planas de momentos p e k_n,

$$\langle p|\,T^{s}\,|k_n\rangle = \langle p|\,V^{s}\,|\Psi_n\rangle = \langle p|\,V\,|\,\Psi_n\rangle = \langle p|\,T\,|k_n\rangle \qquad (36)$$

i.e., os elementos "on-shell" e "half-off-shell" da matriz T para o potencial exato e para a aproximação separável são idênticos. É interessante comparar a aproximação (16) para V com a aproximação truncada ([17], [18]). Para isso, consideramos estas aproximações como expansões de operadores em uma base. Assim, se p é um projetor em um subespaço do espaço de Hilbert e q seu projetor complementar, temos :

$$p = \sum_{u} |u\rangle\langle u| \qquad (37\text{-a})$$

$$q = 1 - p \qquad (37\text{-b})$$

A aproximação truncada para um operador genérico é

$$A_{T(p)} = \sum_{uv} |v\rangle\langle v| \; A \; |u\rangle\langle u| = p \; A \; p \qquad (38)$$

i.e., $A_{T(p)}$ é a restrição de A ao subespaço de p. Os elementos de matriz de $A_{T(p)}$ são idênticos aos de A neste subespaço e nulos fora dele. Reescrevemos

$$A_{T(p)} = pAp \; (pAp)^{-1} \; pAp \qquad (39)$$

onde $(pAp)^{-1}$ é definido por $(pAp)^{-1}(pAp) = (pAp)(pAp)^{-1} = p$, i.e., $(pAp)^{-1}$ é uma inversa no subespaço de p. A aproximação separável (16) pode ser reescrita na forma

$$A_{X(p)} = A \; p \; (pAp)^{-1} p \; A \qquad (40)$$

Tanto $A_{X(p)}$ quanto $A_{T(p)}$ satisfazem à propriedade

$$p \; A_{x(p)} \; p = pAp(pAp)^{-1}pAp = p \; A \; p \qquad (41\text{-a})$$

$$pA_{T(p)}p = pp \; A \; pp = p \; A \; p \qquad (41\text{-b})$$

i.e., são ambos idênticos a A no subespaço associado a p. Entretanto, $A_{x(p)}$ tem a propriedade adicional

$$p \; A_{x(p)} \; q = pAp(pAp)^{-1}pAq = p \; A \; q \qquad (42\text{-a})$$

$$q \; A_{x(p)} \; p = qAp(pAp)^{-1}pAp = q \; A \; p \qquad (42\text{-b})$$

enquanto que $p\, A_{T(p)}\, q = q\, A_{T(p)}\, p = 0$ (43)

Assim, $p\, A_{x(p)} = pA$ e $A_{x(p)}\, p = Ap$ (44)

Verificamos que não só os elementos de matriz de $A_{x(p)}$ no subespaço de p são idênticos aos de A (como ocorre com a aproximação truncada), mas também os elementos de matriz de $A_{x(p)}$ entre um estado deste subespaço e um fora dele. Esperamos então que $A_{x(p)}$ seja uma aproximação melhor para o operador A do que a aproximação truncada.

2.6.2) Aplicação do Princípio Variacional de Schwinger

Verificamos, na seção anterior, que o uso da aproximação separável (2.6.1-16) leva a uma expressão fechada para a matriz T :

$$T^{e} = \sum_{i\,j} V\,|\Psi_i\rangle\,\tilde{\Gamma}_{ij}\,\langle\Psi_i|\,V \qquad (1)$$

onde a matriz $\tilde{\Gamma}$ obedece :

$$\sum_{j} \tilde{\Gamma}_{ij}\,\langle\Psi_j|\,V - VG_o^{+}V\,|\Psi_k\rangle = \sum_{j} \langle\Psi_i|\,V - VG_o^{+}V\,|\Psi_j\rangle\,\tilde{\Gamma}_{jk} = \delta_{ik} \qquad (2)$$

A expressão (1), que é o ponto de partida para o método iterativo, pode, como já mencionamos, ser obtida do princípio variacional de Schwinger para a matriz T :

$$\langle k'|T|k\rangle = \langle k'|V|\Psi^{+}\rangle + \langle\Psi^{-}|V|k\rangle - \langle\Psi^{-}|(\,V - VG_o^{+}V\,)|\Psi^{+}\rangle \qquad (3)$$

A expressão acima é fácilmente deduzida do princípio variacional de Schwinger (2.5-3) para a amplitude de espalhamento e das equações (2.4-4) e (2.4-5) que a relacionam com os elementos de matriz T. Usamos as funções tentativas

$$|\Psi^{+}\rangle = \sum_{n=1}^{N} a_n(k)\,|\alpha_n\rangle \qquad (4\text{-}a)$$

$$\langle \Psi^{-} | = \sum_{n=1}^{N} b_n(k') \langle \alpha_n | \qquad (4\text{-b})$$

onde a_n e b_n são parâmetros variacionais e $|\alpha_n\rangle$ é um conjunto base arbitrário. Levando (4) em (3) e impondo a condição variacional $\delta[T_{kk'}] = 0$, encontramos as equações que determinam os coeficientes a_n e b_n:

$$\frac{\partial \langle k' | T | k \rangle}{\partial a_i} = \frac{\partial \langle k' | T | k \rangle}{\partial b_i} = 0 \qquad (5)$$

$$\langle k' | V | \alpha_i \rangle - \sum_{n'} b_{n'}(k') \langle \alpha_{n'} | \left(V - V G_o^{+} V \right) | \alpha_i \rangle = 0 \qquad (6\text{-a})$$

$$\langle \alpha_i | V | k \rangle - \sum_{n} a_n(k) \langle \alpha_i | \left(V - V G_o^{+} V \right) | \alpha_n \rangle = 0 \qquad (6\text{-b})$$

Definindo as matrizes :

$$\tilde{U} \equiv (\tilde{U})_i = \langle k' | V | \alpha_i \rangle \quad \text{(dimensão 1xN)} \qquad (7\text{-a})$$

$$\tilde{A} \equiv (\tilde{A})_i = a_i(k) \quad \text{(dimensão Nx1)} \qquad (7\text{-b})$$

$$\tilde{B} \equiv (\tilde{B})_i = b_i(k') \quad \text{(dimensão 1xN)} \qquad (7\text{-c})$$

$$\tilde{C} \equiv (\tilde{C})_{ij} = \langle \alpha_i | V - V G_o^{+} V | \alpha_j \rangle \quad \text{(dimensão NxN)} \qquad (7\text{-d})$$

$$\tilde{U}' \equiv (\tilde{U}')_i = \langle \alpha_i | V | k \rangle \quad \text{(dimensão Nx1)} \qquad (7\text{-e})$$

podemos reescrever as equações (6) em forma matricial. A primeira fica

$$\tilde{U} - \tilde{B}\,\tilde{C} = 0 \Rightarrow \tilde{B} = \tilde{U}\,\tilde{C}^{-1} \qquad (8)$$

De (7-d) e (2.6.1-26), temos $\tilde{C}^{-1} = \tilde{\Gamma}$. Logo,

$$\tilde{B} = \tilde{U}\,\tilde{\Gamma} \qquad (9)$$

Analogamente, para (6-b), temos

$$\tilde{U}' - \tilde{C}\,\tilde{A} = 0 \Rightarrow \tilde{A} = \tilde{\Gamma}\,\tilde{U}' \qquad (10)$$

De (9) e (10), segue-se que :

$$a_i(k) = \sum_j \tilde{\Gamma}_{ij}\,\tilde{U}'_j = \sum_j \tilde{\Gamma}_{ij}\,\langle \alpha_j | V | k \rangle \qquad (11\text{-a})$$

$$b_i(k') = \sum_j \tilde{U}_j\,\tilde{\Gamma}_{ji} = \sum \langle k' | V | \alpha_j \rangle\,\tilde{\Gamma}_{ji} \qquad (11\text{-b})$$

Levando (11) em (3), encontramos T^s:

$$\langle k' | T^s | k \rangle = \sum_n \left\{ \sum_j \tilde{\Gamma}_{nj}\,\langle \alpha_j | V | k \rangle \langle k' | V | \alpha_n \rangle + \right.$$

$$\left. \sum_j \tilde{\Gamma}_{jn}\,\langle k' | V | \alpha_j \rangle \langle \alpha_n | V | k \rangle \right\} +$$

$$\sum_{nn'} \left[\sum_{ij} \left[\tilde{\Gamma}_{jn'} \langle k' | V | \alpha_j \rangle \tilde{\Gamma}_{ni} \langle \alpha_i | V | k \rangle \right] \langle \alpha_{n'} | V - V G_o^+ V | \alpha_n \rangle \right] \qquad (12)$$

Trocando índices mudos, obtemos :

$$\langle k'|T^{\bullet}|k\rangle = \sum_{ij} \tilde{\Gamma}_{ij} \langle a_j|V|k\rangle\langle k'|V|a_i\rangle + \sum_{ij} \tilde{\Gamma}_{ij} \langle k'|V|a_i\rangle\langle a_j|V|k\rangle$$

$$+ \sum_{ij} \langle k'|V|a_j\rangle\langle a_i|V|k\rangle \sum_{nn'} \tilde{\Gamma}_{jn'}\tilde{\Gamma}_{ni}\langle a_{n'}|V-VG_o^{+}V|a_n\rangle \qquad (13)$$

Usando (2.6-26), o somatório em n e n' pode ser reescrito na forma

$$\sum_{nn'} \tilde{\Gamma}_{jn'}\tilde{\Gamma}_{ni}\,\tilde{C}_{n'n} = \sum_{n'} \tilde{\Gamma}_{jn'} \sum_{n} \tilde{C}_{n'n}\,\tilde{\Gamma}_{ni} = \sum_{n'} \tilde{\Gamma}_{jn'}\,\delta_{n'i} \qquad (14)$$

O somatório em i e j fica então :

$$\sum_{ij} \langle k'|V|a_j\rangle\langle a_i|V|k\rangle\,\tilde{\Gamma}_{ji}$$

e temos

$$\langle k'|T^{\bullet}|k\rangle = \sum_{ij} 2\,\tilde{\Gamma}_{ij}\langle k'|V|a_i\rangle\langle a_j|V|k\rangle - \sum_{ij} \langle k'|V|a_j\rangle\langle a_i|V|k\rangle\,\tilde{\Gamma}_{ji} \qquad (15)$$

donde concluímos que

$$T^{\bullet} = \sum_{i,j} V|\alpha_i\rangle \, \tilde{\Gamma}_{ij} \, \langle\alpha_j| \quad ^{1} \quad , \qquad (16)$$

recobrando a expressão (2.6.1-30) obtida anteriormente com o uso de uma aproximação separável para o potencial.

As deduções de (16) dadas nesta seção e na seção anterior nos fornecem pontos de vista complementares da aproximação obtida. Por um lado, sabemos estar usando uma forma variacional para a amplitude de espalhamento e esperamos que ela seja pouco sensível a variações nas funções tentativas, i.e., na base de espalhamento, em torno das funções exatas. É também óbvio do princípio variacional de Schwinger que o uso das funções de espalhamento exatas na expansão (2.6.1-15) recobra as funções exatas, como já havíamos demonstrado usando aproximações separáveis. Entretanto, rigorosamente falando, o princípio variacional só nos fornece a matriz T "on-shell", enquanto que, usando aproximações separáveis , mostramos que não só os elementos "on-shell", mas também os elementos "half-off-shell" do operador de transição exatos são

1

Na verdade, isto é uma aproximação, pois o princípio variacional só nos fornece a matriz T "on-shell" , i.e., os elementos de matriz do operador de transição entre ondas planas com vetores de propagação com mesmo módulo, não sendo portanto lícito considerar os kets $|k\rangle$ e $|k'\rangle$ como um conjunto çompleto.

recobrados quando as funções base de expansão do potencial são as funões exatas. Assim, é razoável supor que funções base que apresentem comportamento assintótico de espalhamento possam levar a uma aproximação melhor do que funções L_2. Este fato forneceu a motivação para o método iterativo descrito na próxima seção [19].

2.6.3) Descrição do Método Iterativo

No método de Schwinger iterativo, partimos da expressão (2.6.2-16) para o operador de transição e da expressão correspondente (2.6.1-29) para a função de espalhamento.

$$T^{E} = \sum_{i\,j} V\,|\alpha_i\rangle\,\tilde{\Gamma}_{ij}\,\langle\alpha_j|\,V \qquad (1)$$

$$|\Psi_k^{+}\rangle = |\phi_k\rangle + G_o^{+}\,T^{E}\,|\phi_k\rangle \qquad (2)$$

onde as funções de expansão $|\alpha_i\rangle$ são gaussianas cartesianas :

$$\langle\vec{r}\,|\alpha_i\rangle = N_{lmn}\,(x - A_x)^{l}\,(y - A_y)^{m}\,(z - A_z)^{n}\,\exp\left\{-\alpha\,|\vec{r} - \vec{A}|^{2}\right\} \qquad (3)$$

A parte angular (em $\hat{k}$) das equações (1) e (2) poderia, em princípio, ser tratada com a introdução de expansões em harmônicos esféricos $Y_{lm}(\hat{r})$ e $Y_{lm}(\hat{k})$. Entretanto, devido à não esfericidade do potencial de interação estático-troca, é conveniente usar funções de simetria adaptada [20] que se transformam de acordo com linhas de representações irredutíveis do grupo de simetria da molécula. Como os grupos de simetria moleculares são subgrupos do grupo de rotações O_3, para o qual os harmônicos esféricos de ordem l são base de uma representação irredutível de dimensão 2l+1, eles são também base de representações (em geral redutíveis) do grupo $\mathcal{G}$ de simetria da molécula. Dessa forma, as funções de simetria

adaptada que formam bases de representações irredutíveis de $\mathfrak{F}$ são combinações lineares de harmônicos esféricos de mesmo momento angular, i.e. :

$$\chi^{p\mu}_{lh}(\Omega) = \sum b^{p\mu}_{lhm} \; Y_{lm}(\Omega) \qquad (4)$$

onde p designa a representação irredutível, μ distingue uma linha desta representação (se temos representações com dimensão maior do que um) e h distingue as diferentes bases da mesma representação correspondentes a um mesmo valor de l. As funções $\chi^{p\mu}_{lh}(\Omega)$ formam um conjunto completo nas variáveis angulares (θ,ϕ) sendo então possível expandir uma função qualquer $F(\Omega)$ na forma :

$$F(\Omega) = \sum_{lhp\mu} a^{p\mu}_{lh} \; \chi^{p\mu}_{lh}(\Omega) \qquad (5)$$

onde $$a^{p\mu}_{lh} = \int \chi^{p\mu\,*}_{lh}(\Omega) \; F(\Omega) \; d\Omega \qquad (6)$$

Além disso, das relações de ortogonalidade dos harmônicos esféricos e com uma normalização conveniente para os $\chi^{p\mu}_{lh}(\Omega)$, podemos mostrar que :

$$\int \chi^{p\mu\,*}_{lh}(\Omega) \; \chi^{p',\mu'}_{l',h'}(\Omega) = \delta_{pp'} \; \delta_{\mu\mu'} \; \delta_{ll'} \; \delta_{hh'} \qquad (7)$$

Os coeficientes $b^{p\mu}_{lhm}$, para l fixo, efetuam uma transformação de base de uma base ortonormal para outra base também ortonormal (a das funções de simetria adaptada).

Portanto, se consideramos os índices p, μ e h em conjunto (que designamos por n), estes coeficientes formam uma matriz unitária, i.e. :

$$\sum_{n} (b)^{+}_{nn'} (b)_{nn'} = \delta_{nn'} \qquad (8)$$

ou, explicitando os índices p, μ e h :

$$\sum_{p\mu h} b^{p\mu *}_{lhm} b^{p\mu}_{lhm'} = \delta_{nn'} \qquad (9)$$

Com (4) e (9), podemos obter o teorema de adição para as funções de simetria adaptada :

$$\sum_{p\mu h} \chi^{p\mu *}_{lh}(\Omega) \chi^{p\mu}_{lh}(\Omega') = \sum_{p\mu h} \sum_{mm'} b^{p\mu *}_{lhm'} Y^{*}_{l'm'}(\Omega') b^{p\mu}_{lhm} Y_{lm}(\Omega) \qquad (10)$$

$$\sum_{p\mu h} \chi^{p\mu *}_{lh}(\Omega) \chi^{p\mu}_{lh}(\Omega') = \sum_{m} Y^{*}_{lm}(\Omega') Y_{lm}(\Omega) \qquad (11)$$

A função de onda plana $\phi_k(\vec{r})$ pode ser expandida em harmônicos esféricos [7] :

$$\phi_k(\vec{r}) = (2\pi)^{-3/2} \exp\left(i \vec{k}.\vec{r} \right) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \sum_{lm} i^l Y^{*}_{lm}(\hat{k}) j_l(kr) Y_{lm}(\hat{r}) \qquad (12)$$

onde os $j_l(kr)$ são funcões esféricas de Bessel. Usando (11), reexpressamos $\phi_k(\vec{r})$ em termos das funções de simetria adaptada :

$$\phi_k(\vec{r}) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \sum_{l p\mu h} i^l j_l(kr) \chi^{p\mu *}_{lh}(\hat{k}) \chi^{p\mu}_{lh}(\hat{r}) \qquad (13)$$

ou, definindo $\phi^{p\mu}_{klh}(\vec{r}) = j_l(kr)\ \chi^{p\mu}_{lh}(\hat{r})$ (14)

$$\phi_k(\vec{r}) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \sum_{lp\mu h} i^l\ \chi^{p\mu\ *}_{lh}(\hat{k})\ \phi^{p\mu}_{klh}(\vec{r}) \qquad (15)$$

onde as funções $\phi^{p\mu}_{klh}(\vec{r})$ se transformam de acordo com a μ-ésima linha da p-ésima representação irredutível do grupo de simetria da molécula.

A função de onda de espalhamento $\Psi^{+}_{k}(\vec{r})$ pode ser escrita em termos da função de onda plana através do operador de Green para o hamiltoniano total H (veja (2.4-9)):

$$\Psi^{+}_{k}(\vec{r}) = \left[\ 1 + G^{+}V\ \right] \phi_k(\vec{r}) \qquad (16)$$

Usando a expansão (15), encontramos :

$$\Psi^{+}_{k}(\vec{r}) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \sum_{lp\mu h} i^l\ \chi^{p\mu\ *}_{lh}(\hat{k})\ \left[\ 1 + G^{+}V\ \right] \phi^{p\mu}_{klh}(\vec{r}) \qquad (17)$$

ou, definindo $\Psi^{p\mu}_{klh}(\vec{r}) = \left[\ 1 + G^{+}V\ \right] \phi^{p\mu}_{klh}(\vec{r})$ (18)

$$\Psi^{+}_{k}(\vec{r}) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \sum_{lp\mu h} i^l\ \chi^{p\mu\ *}_{lh}(\hat{k})\ \Psi^{p\mu}_{klh}(\vec{r}) \qquad (19)$$

Podemos também deduzir uma equação de Lippmann-Schwinger para $\Psi^{p\mu}_{klh}(\vec{r})$ a partir da equação análoga para a função de espalhamento total $\Psi^{+}_{k}(\vec{r})$:

$$\sum_{lp\mu h} i^l\ \chi^{p\mu\ *}_{lh}(\hat{k})\ \Psi^{p\mu}_{klh}(\vec{r}) = \sum_{lp\mu h} i^l\ \phi^{p\mu}_{klh}(\vec{r})\ \chi^{p\mu}_{lh}(\hat{k}) +$$

$$+ G_o^+ V \sum_{l p \mu h} i^l \chi_{lh}^{p\mu *}(\hat{k}) \Psi_{klh}^{p\mu}(\vec{r}) \qquad (20)$$

Rearranjando termos e igualando coeficientes de $\chi_{lh}^{p\mu *}(\hat{k})$ (que formam um conjunto completo nos ângulos $\hat{k}$), temos :

$$\Psi_{klh}^{p\mu}(\vec{r}) = \phi_{klh}^{p\mu}(\vec{r}) + G_o^+ V \Psi_{klh}^{p\mu}(\vec{r}) \qquad (21\text{-a})$$

ou, alternativamente :

$$\Psi_{klh}^{p\mu}(\vec{r}) = \phi_{klh}^{p\mu}(\vec{r}) + G_o^+ T \phi_{klh}^{p\mu}(\vec{r}) \qquad (21\text{-b})$$

Para analisarmos as propriedades de transformação das funções $\Psi_{klh}^{p\mu}(\vec{r})$, consideramos a ação dos operadores de simetria O_R do grupo de simetria $\mathcal{G}$ da molécula. Como o potencial estático-troca e o operador de Green para o hamiltoniano total comutam com os operadores de simetria, temos que :

$$O_R \Psi_{klh}^{p\mu}(\vec{r}) = O_R (1 + G^+ V) \phi_{klh}^{p\mu}(\vec{r}) = (1 + G^+ V) O_R \phi_{klh}^{p\mu}(\vec{r}) \qquad (22)$$

Lembrando que $\phi_{klh}^{p\mu}(\vec{r})$ pertence à μ-ésima linha da p-ésima representação irredutível e introduzindo as matrizes $\mathcal{D}_{\mu'\mu}^{(p)}(R)$ que representam o operador de simetria O_R, temos :

$$O_R \Psi_{klh}^{p\mu}(\vec{r}) = (1 + G^+ V) \sum_{\mu'} \mathcal{D}_{\mu'\mu}^{(p)}(R) \phi_{klh}^{p\mu'}(\vec{r}) =$$

$$= \sum_{\mu'} \mathcal{D}^{(p)}_{\mu'\mu}(R) \left(1 + G^{+}V \right) \phi^{p\mu'}_{klh}(\vec{r}) = \sum_{\mu'} \mathcal{D}^{(p)}_{\mu'\mu}(R)\, \Psi^{p\mu}_{klh}(\vec{r}) \qquad (23)$$

Concluímos que a função $\Psi^{p\mu}_{klh}(\vec{r})$ se transforma como a μ-ésima linha da p-ésima representação irredutível de $\mathcal{G}$. Logo, podemos expandi-la nas funções de simetria adaptada com estas mesmas propriedades de transformação :

$$\Psi^{p\mu}_{klh}(\vec{r}) = \sum_{l'h'} \Psi^{p\mu}_{klhk'l'h'}(r)\, \chi_{l'h'}(\hat{r}) \qquad (24)$$

Até aqui, trabalhamos com a função de espalhamento exata $\Psi^{p\mu}_{klh}(\vec{r})$. Introduzindo a aproximação (1) para o operador de transição em (21-b), temos :

$$|\Psi^{p\mu\,so}_{klh}\rangle = |\phi^{p\mu}_{klh}\rangle + \sum_{ij} G^{+}_{o} V |\alpha_i\rangle \tilde{\Gamma}_{ij} \langle\alpha_j| V |\phi^{p\mu}_{klh}\rangle \qquad (25)$$

O cálculo dos elementos de matriz $\langle\vec{r}\,| G^{+}_{o} V |\alpha_i\rangle$, $\tilde{\Gamma}_{ij}$ e $\langle\alpha_j| V |\phi^{p\mu}_{klh}\rangle$ pode ser reduzido a integrais radiais com a introdução de funções de simetria adaptada nos ângulos $\hat{r}$. A equação (25) nos fornece então uma expressão fechada para as funções de espalhamento $\Psi^{p\mu\,so}_{klh}$ correspondentes à aproximação T^{so} para a matriz T. Continuamos o procedimento iterativo, adicionando ao conjunto base de expansão $R = \{|\alpha_i\rangle\}$ o conjunto $S_o = \{\Psi^{p\mu\,so}_{klh}, \Psi^{p\mu\,so}_{kl_2h}, \ldots, \Psi^{p\mu\,so}_{kl_ph}\}$ das funções de espalhamento obtidas na primeira iteração. O novo conjunto base $S_1 = R \cup S_o$ é então utilizado no

cálculo de uma nova aproximação $\overset{*}{T}^{1}$ para a matriz T e novas funções de espalhamento $\Psi^{p\mu}_{klh}$ são calculadas com (25). O processo é repetido até observarmos convergência.

A n-ésima iteração fornece :

$$\overset{*}{T}^{n} = \sum_{\gamma_i, \gamma_j \in R \cup S_{n-1}} V|\gamma_i\rangle \, \tilde{\Gamma}_{ij} \, \langle\gamma_j| \, V \qquad (26)$$

$$S_n = \left\{ \Psi^{p\mu\,*\,n}_{kl_1h}, \Psi^{p\mu\,*\,n}_{kl_2h}, \ldots, \Psi^{p\mu\,*\,n}_{kl_ph} \right\} \qquad (27)$$

$$\Psi^{p\mu\,*\,n}_{klh}(\vec{r}) = \phi^{p\mu}_{klh}(\vec{r}) + \langle\vec{r}| \, G_o^{+} \, \overset{*}{T}^{n} \, |\phi^{p\mu}_{klh}\rangle \qquad (28)$$

Podemos mostrar que, se as funções de espalhamento convergem, no sentido de que são satisfeitas as relações :

(I) $\Psi^{p\mu\,*\,n+1}_{klh}(\vec{r}) = \Psi^{p\mu\,*\,n}_{klh}(\vec{r})$

(II) $\langle \Psi^{p\mu\,*\,n}_{kl_jh} | \, (V - VG_o^{+}V) \, | \Psi^{p\mu\,*\,n}_{kl_ih} \rangle = \langle \Psi^{p\mu\,*\,n}_{kl_jh} | \, V \, | \phi^{p\mu}_{kl_ih} \rangle$

(III) $\langle \alpha_j | \, (V - VG_o^{+}V) \, | \Psi^{p\mu\,*\,n}_{kl_ih} \rangle = \langle \alpha_j | \, V \, | \phi^{p\mu}_{kl_ih} \rangle$

para $1 \leq i \leq p$ e $\alpha_j \in R$, então $\Psi^{p\mu\,*\,n}_{klh}(\vec{r})$ é a solução exata da equação de Lippmann-Schwinger para o potencial estático-troca. Com efeito,

$$\Psi^{p\mu\,*\,n+1}_{klh}(\vec{r}) = \phi^{p\mu}_{klh}(\vec{r}) + \langle\vec{r}| \sum_{\gamma_i, \gamma_j \in S_{n+1}} G_o^{+}V|\gamma_i\rangle \, \tilde{\Gamma}_{ij} \, \langle\gamma_j| \, V \, |\phi^{p\mu}_{klh}\rangle$$

$\langle \gamma_j |\ V\ | \phi^{P\mu}_{klh} \rangle$ é da forma :

$$\langle \Psi^{P\mu^{*}n}_{kl_j h} \mid V \mid \phi^{P\mu}_{klh} \rangle = \langle \Psi^{P\mu^{*}n}_{kl_j h} \mid (V - VG^{+}_{o}V) \mid \Psi^{P\mu^{*}n}_{klh} \rangle$$

(condição de convergência (II))

ou

$$\langle \alpha_j |\ V\ | \phi^{P\mu}_{klh} \rangle = \langle \alpha_j \mid (V - VG^{+}_{o}V) \mid \Psi^{P\mu^{*}n}_{klh} \rangle$$

(condição de convergência (III))

Concluímos que

$$\langle \gamma_j |\ V\ | \phi^{P\mu}_{klh} \rangle = \langle \gamma_j | (V - VG^{+}_{o}V) \mid \Psi^{P\mu^{*}n}_{klh} \rangle \qquad (30)$$

O somatório em (29) fica então :

$$\sum_{\gamma_i , \gamma_j \in S_{n+}} \langle \vec{r} |\ G^{+}_{o}\ V | \gamma_i \rangle\ \tilde{\Gamma}_{ij}\ \langle \gamma_j | (V - VG^{+}_{o}V) \mid \Psi^{P\mu^{s}n}_{klh} \rangle$$

Da definição de $\tilde{\Gamma}_{ij}$ e lembrando que $\Psi^{P\mu^{s}n}_{klh} \in S_n$, temos que :

$$\Psi^{P\mu^{s}n+1}_{klh}(\vec{r}) = \phi^{P\mu}_{klh}(\vec{r}) + \langle \vec{r} |\ G^{+}_{o}\ V \mid \Psi^{P\mu^{s}n}_{klh} \rangle \qquad (31)$$

Da condição de convergência (I) vemos que $\Psi^{P\mu^{*}n+1}_{klh}(\vec{r})$ obedece à equação de Lippmann-Schwinger para o potencial exato (estático-troca).

Reciprocamente, é trivial verificar que, se $\Psi^{P\mu^{s}n+1}_{klh}(\vec{r}) = \Psi^{P\mu^{s}n}_{klh}(\vec{r})$ é solução exata, as condições (I), (II) e (III) são satisfeitas.

2.7) Cálculo do Estado Fundamental

Para calcular o potencial efetivo de espalhamento (estático-troca), é necessário obter uma aproximação para a função de onda do estado fundamental da molécula isolada. Na aproximação de núcleos fixos (veja seção 2.3.1), devemos resolver uma equação de auto-valores para o hamiltoniano eletrônico (2.3.1-3) onde as coordenadas nucleares são consideradas parâmetros. Os valores destes parâmetros serão extraídos da geometria molecular experimental. Reescrevemos o hamiltoniano (2.3.1-3) na forma :

$$H_{el} = H_1 + H_2 \qquad (1)$$

onde

$$H_1 = -\frac{1}{2}\sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha\beta}{}' \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} - \sum_{\alpha i} \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \qquad (2\text{-a})$$

$$H_2 = \sum_{i\,j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \qquad (2\text{-b})$$

e os auto-estados são soluções de

$$H_{el}\,\Psi_n = E_n\,\Psi_n \qquad (3)$$

A dificuldade de obter soluções exatas para a equação acima é devida essencialmente à presença do termo H_2 de repulsão inter-eletrônica que impede a separação das coordenadas dos elétrons. Entretanto, podemos fazer, de forma aproximada, esta separação se incluirmos no potencial visto por cada elétron um

termo que descreve de maneira promediada a interação dele com todos os outros elétrons. Esta idéia é a base da aproximação Hartree-Fock. Escrevemos uma função de onda na forma de um produto de spin-orbitais que são funções das coordenadas de um único elétron:

$$\Psi_n = u_1(1)\ u_2(2)\ldots u_N(N) \qquad (4)$$

A função de onda acima, entretanto, não leva em consideração efeitos do princípio de exclusão de Pauli. Sabemos que as funções de onda que descrevem um sistema de N elétrons devem ser anti-simétricas sob permutação de elétrons. Podemos obter uma função de onda com esta propriedade aplicando o operador anti-simetrizador à função (4). A ação deste operador pode ser escrita na forma de um determinante de Slater :

$$\Psi_n = \begin{vmatrix} u_1(1) & u_2(1) & \ldots\ldots & u_N(1) \\ u_1(2) & u_2(2) & \ldots\ldots & u_N(2) \\ \vdots & & & \vdots \\ u_1(N) & u_2(N) & \ldots\ldots & u_N(N) \end{vmatrix} \qquad (5)$$

Para uma molécula com estado fundamental de camada fechada, a função de onda pode ser escrita com apenas um determinante de Slater. Se o sistema tiver camadas abertas, devemos tomar combinações lineares de vários determinantes da forma (5).

As melhores funções de onda na forma (5) podem ser

encontradas através do método variacional [21]. Primeiramente, calculamos o valor médio do hamiltoniano (1) no estado Ψ_n :

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \Psi_n | H | \Psi_n \rangle}{\langle \Psi_n | \Psi_n \rangle} \qquad (6)$$

Levando (5) em (6), encontramos [22]:

$$\langle H \rangle = \sum_i H_i + \sum_{j>i} \sum_{i=1}^{N} \left[J_{ij} - K_{ij} \right] \qquad (7)$$

onde

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

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

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

sendo τ e τ' variáveis orbitais e de spin.

Fazemos agora pequenas variações δu_i nos spin-orbitais moleculares e exigimos que $\langle H \rangle$ seja estacionário frente a estas variações, i.e., $\delta \langle H \rangle = 0$. É conveniente também fazer os

spin-orbitais ortonormais [1]. Chegamos então às equações Hartree-Fock para os orbitais moleculares [23,24].

$$F_i \, u_i(\tau) = \varepsilon_i \, u_i(\tau) \qquad (9\text{-a})$$

onde a ação dos operadores de Fock F_i é dada por :

$$F_i \, u_i(\tau) = \left(-\frac{\nabla^2}{2} + \sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{|\vec{r} - \vec{R}_\alpha|} \right) u_i(\tau) +$$

$$+ \sum_{j \neq i} \int d\tau' \; u_j^*(\tau') \, |\vec{r} - \vec{r}'|^{-1} \left(1 - \mathcal{P}_{ij} \right) u_j(\tau') \, u_i(\tau) \qquad (9\text{-b})$$

onde $\mathcal{P}_{ij}$ é o operador que permuta os os índices i e j.

As equações integro-diferenciais acopladas (9-a) podem ser transformadas em um sistema de equações algébricas para os coeficientes de expansão c_{ni} dos spin-orbitais u_i em uma base no espaço de funções das coordenadas de um elétron (equações Hartree-Fock-Roothan). Uma expansão exata deveria incluir infinitas funções base mas, na prática, usamos um conjunto finito de funções convenientemente escolhidas. Normalmente, tomamos funções centradas nos vários átomos da molécula (orbitais moleculares). O método é conhecido como "Orbitais moleculares

[1] Isto não acarreta particularização pois é sempre possível efetuar uma ortonormalização dos spin-orbitais sem alterar a função Ψ_n [13].

como combinações lineares de orbitais atômicos" (LCAO-MO). As equações Hartree-Fock-Roothan devem ser resolvidas iterativamente (processo auto-consistente) porque os coeficientes das incógnitas do sistema dependem do valor destas. Encontrados os valores convergidos, temos a melhor aproximação para a função de onda que pode ser escrita como um determinante de Slater de spin-orbitais expandidos na base escolhida.

Freqüentemente, escolhemos com funções base os orbitais atômicos de tipo Slater (STO) dados por :

$$STO(\vec{r}) = \frac{\left[2\zeta/a_o\right]^{n+l+1/2}}{\left[(2n)!\right]^{1/2}} r^{n-1} \exp\left[-\zeta r/a_o\right] Y_{lm}(\Omega) \qquad (10)$$

onde n, l e m são inteiros (como no átomo de hidrogênio) e ζ varia continuamente ($\zeta>0$). Os STO's formam um conjunto completo de expansão para estados ligados e têm comportamento hidrogenóide na origem (forma de pico). Entretanto, em cálculos moleculares nos quais precisamos calcular integrais envolvendo STO's centrados em vários átomos, o esforço computacional se torna muito grande. É interessante então utilizar orbitais gaussianos (GTO's) onde as exponenciais em (10) são substituídas por gaussianas $\exp(-r/\alpha)^2$ [25]. Ainda que necessitemos de um número maior de GTO's para descrever bem a função de onda na origem (já que os GTO's não têm comportamento hidrogenóide para $r \longrightarrow 0$), as integrais de três ou quatro centros são muito simplificadas pelo fato do produto de

duas gaussianas centradas em pontos diferentes poder ser expresso como uma terceira gaussiana em outro centro[26].

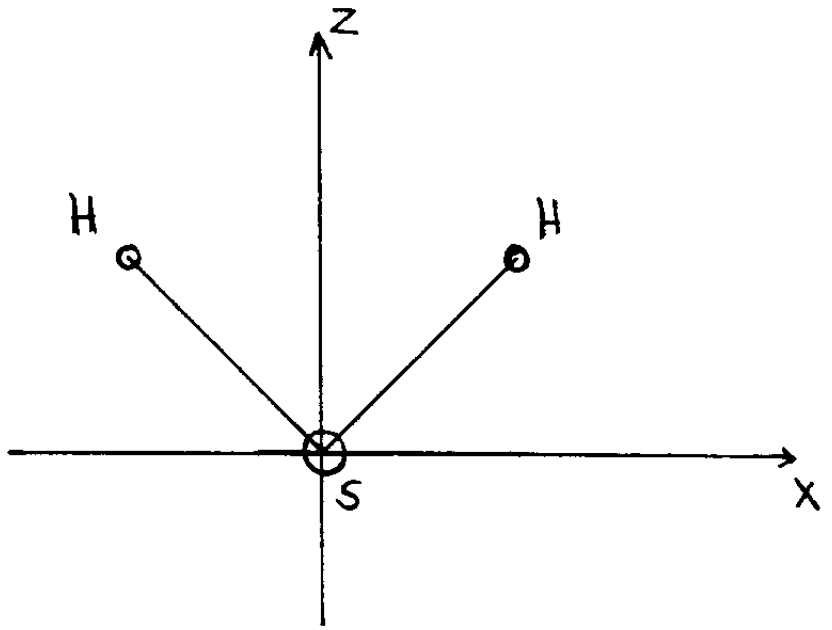
É comum também usarmos os CGTO's (orbitais gaussianos contraídos) que são combinações lineares de GTO's com coeficientes fixos. Ainda que o número de integrais a serem calculadas seja o mesmo que no caso dos GTO's, a ordem do sistema de equações Hartree-Fock-Roothan é diminuída.

As equações Hartree-Fock-Roothan podem ser bastante simplificadas com o uso das propriedades de simetria da molécula. Em particular, é possível mostrar [15] que é sempre lícito escolher orbitais moleculares que se trasformem de acordo com linhas de representações irredutíveis (RI)do grupo de simetria da molécula. É portanto conveniente utilizarmos funções base que pertençam a linhas de RI's de forma que que os MO's de uma dada simetria sejam expandidos apenas naquelas funções base com as mesmas propriedades de transformação. Regras de seleção podem então ser usadas para dividir a equação matricial Hartree-Fock-Roothan em vários blocos, um para cada simetria.

3) Resultados

3.1) Estado Ligado

A função de onda eletrônica de núcleos fixos para o estado fundamental foi calculada na aproximação Hartree-Fock-Roothan com o código ALCHEMY . Na figura abaixo, apresentamos a geometria da molécula de H_2S e estabelecemos o sistema de coordenadas fixo na molécula ("Body-Frame").



A distância S-H e o ângulo de ligação utilizados foram 1.334 Å e 92.2°, respectivamente, ambos valores experimentais [27]. A molécula de H_2S pertence ao grupo de simetria C_2V que possui quatro elementos : reflexão no plano da molécula (σ_{xz}), rotação de 180° em torno do eixo de simetria principal (C_{2z}), reflexão no plano yz (σ_{yz}) e o elemento identidade (E). É trivial obter a tabela de multiplicação dada abaixo.

Tabela 1

	E	C_{2z}	σ_{yz}	σ_{xz}
E	E	C_{2z}	σ_{yz}	σ_{xz}
C_{2z}	C_{2z}	E	σ_{xz}	σ_{yz}
σ_{yz}	σ_{yz}	σ_{xz}	E	C_{2z}
σ_{xz}	σ_{xz}	σ_{yz}	C_{2z}	E

É óbvio da tabela de multiplicação que este é um grupo abeliano (comutativo) e, portanto, cada elemento constitui uma classe separadamente. Além disso, como o número de classes é igual ao número de representações irredutíveis, concluímos que temos quatro representações irredutíveis unidimensionais [28]. Assim, as matrizes destas representações se reduzem a números que são mostrados na tabela de caracteres abaixo, onde A1, A2, B1 e B2 denotam as R.I.'s.

Tabela 2

	E	C_{2z}	σ_{yz}	σ_{xz}
A1	1	1	1	1
A2	1	1	-1	-1
B1	1	-1	1	-1
B2	1	-1	-1	1

Utilizando orbitais moleculares com as propriedades de transformação das RI's da tabela acima, podemos escrever a

configuração eletrônica do estado fundamental do H_2S :

$$(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2(4a_1)^2(1b_2)^2(5a_1)^2(2b_1)^2$$

Observe que todos os orbitais são duplamente ocupados (camada fechada).

Em nosso cálculo, as funções base utilizadas foram gaussianas cartesianas não contraídas da forma :

$$N_{lnm}\,(x - A_x)^l\,(y - A_y)^m\,(z - A_z)^n \exp\left(-\alpha|\vec{x} - \vec{A}|^2\right)$$

onde o vetor $\vec{A}$ localiza o centro da gaussiana e N_{lmn} é uma constante de normalização. As gaussianas centradas no átomo de enxofre já pertencem a RI's do grupo C_2V, enquanto que , para as gaussianas centradas nos hidrogênios , é necessário tomar combinações lineares (somas ou subtrações) de duas gaussianas cada uma centrada em um dos hidrogênios. Na tabela abaixo, mostramos as funções base correspondentes a cada RI.

Tabela 3

A1

Centro	l	m	n
S	2	0	0
S	0	2	0
S	0	0	2
S	0	0	0
S	0	0	1

H	0	0	0	(+)
H	1	0	0	(-)
H	0	0	1	(+)

A2

Centro	l	m	n	
S	1	1	0	
H	0	1	0	(-)

B2

Centro	l	m	n	
S	1	0	1	
S	1	0	0	
H	1	0	0	(+)
H	0	0	0	(-)
H	0	0	1	(-)

Os sinais (+) e (-) nas funções centradas nos hidrogênios se referem às combinações lineares mencionadas acima.

Para as gaussianas centradas no enxofre, usamos os expoentes α da base $10S6P$[1], otimizada por Roos e Siegbahn [29] através de

[1] Utilizamos aqui a notação espectroscópica usual, sendo o momento angular de um orbital gaussiano dado por L = l + m + n.

cálculos atômicos acrescida de uma função D cujo expoente foi otimizado para fornecer um bom valor para o momento de dipolo do H_2S. Os expoentes das funções centradas nos hidrogênios foram os da base 5S de Huzinaga [30]. Estes valores são mostrados na tabela 4.

Tabela 4

Funções Centradas no Enxofre			Funções Centradas nos H
S	P	D	S
25503.6	129.088	0.18	33.6444
3812.82	29.6305		5.05796
860.556	8.84715		1.14680
242.940	2.85576		0.321144
97.0448	0.626108		0.101309
27.5705	0.175233		
6.49476			
2.41078			
0.469815			
0.173396			

Finalmente, na tabela 5 mostramos os resultados obtidos para a energia do estado fundamental e para o momento de dipolo do H_2S, juntamente com os valores experimentais [31,32]

Tabela 5

	Energia (Hartree)	Momento de Dipolo (Debye)
Experimental:	-400.80	0.98
Calculado :	-398.41	1.026

Comforme já mencionamos (ver seção 2.6.3), o método iterativo de solução das equações de espalhamento envolve a expansão das várias funções envolvidas (função de espalhamento, funções base, potencial estático, função de onda do estado ligado) em funções das variáveis angulares que exploram a simetria da molécula (funções de simetria adaptada) $\chi_{lh}^{p\mu}(\hat{r})$. Para moléculas do grupo C_{2v}, l percorre todos os inteiros começando em 0 (representaçãa irredutível A1), 1 (representações B1 e B2) e 2 (representação A2). Os valores de h devem ser pares para as representações A1 e A2 e ímpares para B1 e B2. Além disso, temos $h \geq 0$ para A1, $h > 0$ para A2 e $h \leq l$ para todas as representações. Em nossas expansões, mantivemos todos os valores permitidos de h para um dado l e restringimos este a $l \leq 9$. Isto nos forneceu integrais de normalização para os orbitais ligados melhores que 0.999.

3.2) Seções de Choque

As funções de base iniciais para expansão das funções de espalhamento foram gaussianas cartesianas, como no caso do estado ligado. Os expoentes foram escolhidos com base na experiência anterior no caso da água [4]. Na tabela 5, mostramos os expoentes das gaussianas utilizadas. Verificamos que esta escolha influencia criticamente a convergência do método iterativo. Funções base convenientemente escolhidas são, no entanto, capazes de proporcionar convergência extremamente rápida (2 ou três iterações). Como observado por Brescansin et al [4], a convergência do método iterativo não implica a convergência da série em ondas parciais.

Nas figuras 1-5, mostramos nossos resultados para seções de choque diferenciais em várias energias incidentes (1,3,6,8 e 10 ev) como função do ângulo de espalhamento. Para comparação, mostramos também os resultados de Jain-Thompson [33] (curvas tracejadas) e dados experimentais de Rorh [34] (pontos). A comparação entre os vários resultados mostra um excelente acordo especialmente para energias altas e ângulos intermediários. Em ângulos pequenos ("forward scattering"), todos os resultados apresentam o crescimento característico do espalhamento por moléculas polares que causa a divergência na seção de choque integrada. Com efeito, a seção de choque inelástica para espalhamento de um elétron por um dipolo pontual em rotação (não fazemos aproximação adiabática) com uma transição do estado

rotacional j para j' pode ser escrita , em primeira aproximação de Born, como [35] :

$$\sigma(j,j+1) = \frac{8\pi}{3k_o^2}\left[\frac{Dem}{(h/2\pi)^2}\right]^2 \frac{j+1}{2j+1} \ln\frac{|k_o + k_{jj'}|}{|k_o - k_{jj'}|} \qquad (1)$$

$$\sigma(j,j-1) = \frac{8\pi}{3k_o^2}\left[\frac{Dem}{(h/2\pi)^2}\right]^2 \frac{j}{2j+1} \ln\frac{|k_o + k_{jj'}|}{|k_o - k_{jj'}|} \qquad (2)$$

onde D, e e m são respectivamente o momento de dipolo , a carga e massa do elétron e os níveis de energia do rotor rígido são dados por :

$$E_j = \frac{j(j+1)h^2}{8\pi^2 I} \qquad (3)$$

sendo I o momento de inércia do sistema dipolar. Os vetores de onda inicial e final do elétron espalhado são definidos por :

$$(h/2\pi)^2 k_o^2 = 2mE \qquad (4)$$

$$(h/2\pi)^2 k_{jj'}^2 = 2m\left[E - (E_{j'} - E_j)\right] \qquad (5)$$

De (1) e (2), concluímos que a seção de choque integral diverge quando fazemos o momento de inércia $I \longrightarrow \infty$, isto é, quando fazemos a aproximação de núcleos fixos (Born-Oppemheimer). Na verdade, este resultado não é uma característica da aproximação de Born usada para obter (1) e (2) e sim uma

propriedade do espalhamento por potenciais de longo alcance como o potencial de dipolo. Na aproximação de núcleos fixos, a série em ondas parciais converge muito lentamente levando a uma seção de choque diferencial infinita para ângulo de espalhamento $\theta = 0$, o que causa a divergência na seção de choque integrada.

Para energias baixas (1 e 3 ev), notamos a presença de oscilações nas nossas seções de choque diferencias, que não aparecem nos resultados de Jain-Thompson (JT) nem nos dados experimentais de Rohr. Estas oscilações, que já haviam sido observadas no cálculo da água [38], podem ser explicadas também pela natureza de longo alcance do potencial de dipolo. De fato, em energias baixas, apenas as componentes de l pequeno da amplitude de espalhamento serão afetadas pelo potencial de curto alcance (porque a barreira centrífuga impede a penetração de l's maiores). Assim, as amplitudes parciais serão dominadas pelo potencial de dipolo que varia com a mesma potência de r que o potencial centrífugo, sendo portanto sentido pelo elétron em qualquer distância. Oscilacões associadas à convergência lenta da série em ondas parciais podem persistir até valores elevados de l_{max} [1]. Estas oscilações podem ser evitadas trocando-se as amplitudes de espalhamento parciais para l grande pelos elementos correspondentes fornecidos pela primeira aproximação de Born. Este

[1] Jain e Thompson [36] dizem que só podemos esperar convergência completa com centenas de ondas parciais. .

foi o método utilizado por JT para obter resultados convergidos. Outras discrepâncias em baixas energias, especialmente em 3 ev, podem , talvez ser explicadas pelo fato de nosso cálculo não levar em consideração efeitos de polarização que foram incluídos por JT.

Na região de ângulos grandes ($\theta > 120^{o}$), onde não dispomos de dados experimentais, observamos para todas as energias um "backward scattering" menor do que o previsto por Jain-Thompson. Isto pode ser atribuído aos diferentes métodos de tratamento dos efeitos de troca usados neste trabalho e em JT. Como em nosso cálculo o potencial de troca é calculado de forma exata, enquanto que JT utilizaram um modelo de gás de elétrons ("free-electron gas Hara-type approximation") esperamos que nossos resultados sejam mais confiáveis nesta região angular em que potenciais de curto alcance (como o potencial de troca) são dominantes.

Nas figuras 6-10 mostramos seções de choque diferenciais a ângulos fixos em função da energia incidente. As curvas continuas foram traçadas a partir dos cinco pontos calculados (1,3,6,8 e 10 ev) por meio de um "spline" cúbico. Notamos boa concordância para todos os ângulos em altas energias, mas o reduzido número de pontos disponíveis na região 1-4ev não nos permite dizer se as discrepâncias obervadas nesta região, em especial para ângulos grandes, persistiriam se calculássemos pontos intermediários. Para ângulos pequenos, no entanto, as diferenças marcantes por volta de 3 ev podem ser explicadas pela não inclusão de efeitos de polarização, importantes para baixas energias (a molécula tem tempo de relaxar enquanto o elétron é espalhado) e ângulos

pequenos (o potencial de polarização é de longo alcance).

Finalmente, nas figuras 11 e 12, apresentamos o comportamento da seção de choque integral e da seção de choque de transferência de momento em função da energia incidente. Ainda que a seção de choque integral seja, estritamente falando, infinita na aproximação de núcleos fixos, o fato de utilizarmos expansões em ondas parciais que são truncadas nos permite obter valores para σ^{tot}. Observamos boa concordância na forma das curvas mas, novamente a falta de dados não nos permite fazer uma comparação mais detalhada. Em particular, não podemos afirmar que as estruturas ressonantes observadas por volta de 2.0 ev por JT não apareceriam com a inclusão de pontos intermediários (e possivelmente de efeitos de polarização).

Tabela 5

Simetria A1 :[2] Número de funções base = 42

Centro :	S	H
	2000.0	200.0
	200.0	20.0
	20.0	2.0
	2.0	0.2
	0.5	
	0.05	

Simetria A2 : Número de funções base = 8

Centro :	S	H
	200.0	1.2
	20.0	0.4
	7.2	
	2.4	
	0.8	
	0.27	

[2] As gaussianas (ou combinações de gaussianas) que pertencem a cada uma das representações irredutíveis estão listadas na tabela 3

Simetria B1 : Número de funções base = 12

Centro :	S	H
	200.0	2.0
	20.0	0.2
	2.0	
	0.5	
	0.2	

Simetria B2 : Número de funções base = 16

Centro :	S	H
	200.0	2.0
	20.0	0.2
	2.0	
	0.5	
	0.1	

Referências

[1] K. Takatsuka e V. McKoy, Phys. Rev. A 24, 2473 (1981)

[2] K. Takatsuka e V. McKoy, Phys. Rev. A 30, 1734 (1984)

[3] M.A.P. Lima, T.L. Gibson, W. Huo e V. McKoy, Phys. Rev. A 32, 2696 (1985)

[4] L.M. Brescansin, M.A.P. Lima, T.L. Gibson e V. McKoy, W.M. Huo, J. Chem. Phys., 85, 1854 (1986)

[5] L.E. Machado, M. Braunstein, M.A.P. Lima, V. McKoy - a ser publicado.

[6] M. Braunstein, V. McKoy, L.E. Machado, L.M. Brescansin e M.A.P. Lima - aceito para publicação no J. Chem Phys. 1988

[7] C.J. Joachain (1975), Quantum Collision Theory (North Holland Publishing Co.)

[8] J.M. Jauch, W.U. Amrein, B. Kalyan (1977), Scattering Theory in Quantum Mechanics : Physical Principles and Mathematical Methods (Reading, Massachusets)

[9] M.L. Goldberger, K.M. Watson (1964) Collision Theory (Wiley, New York)

[10] J.E.G. Farina (1973), Quantum Theory of Scattering Processes : General Principles and Advanced Topics (Pergamon Press)

[11] M. Born e J.R. Oppenheimer, Ann. Physik 84, 457 (1927)

[12] M.A. Morrison, T.E. Estle, N.F. Lane (1976), Quantum States of Atoms, Molecules and Solids (Prentice, INC, Englewood, New Jersey)

[13] D. M. Chase, Phys. Rev. 104, 838 (1956)

[14] M. Shugard e A.U. Hazi, Phys. Rev. A 12, 1895 (1975)

[15] C.C.J. Roothan, Rev. Mod. Phys. 23, 69 (1951)

[16] C.C. Tannoudji, B. Diu e F. Laloë (1977) Quantum Mechanics (John Wiley & Sons)

[17] D.J. Ernst, C.M. Shakin e R.M. Thaler, Phys. Rev C 8, 46 (1973)

[18] D.K. Watson e V. McKoy, Phys. Rev. A, 20, 1474 (1979)

[19] R.R. Lucchese, D.K. Watson, V. McKoy, Phys. Rev. A, 22 , 421 (1980)

[20] P.G. Burke, N. Chandra, F.A. Gianturco, J. Phys. B, 5, 2212 (1972)

[21] A. Messiah (1968), Quantum Mechanics (Wiley, New York)

[22] S. M. Blinder, A.J.Phys. 33, 431 (1965)

[23] J.C. Slater, Phys. Rev. 35, 210 (1930)

[24] V. Fock, Z. Physik 61, 126 (1930)

[25] S.F. Boys, Proc. Roy. Soc. (London) A200, 542 (1950)

[26] I. Shavitt e M. Karplus, J. Chem. Phys. 36, 550 (1962)

[27] L.E. Sutton, (1958) Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions (London: The Chemical Society).

[28] M. Hammermesh, (1964) Group Theory (Addison Wesley, Reading, Mass.)

[29] B. Roos e P. Siegbahn, Theor. Chem. Acta (Berl.) 17, 209 (1970)

[30] S. Huzinaga, J. Chem. Phys. 42, 1293 (1963)

[31] R. Moccia, J. Chem. Phys. 40, 2186 (1964)

[32] A.L. McClellan, (1963) Tables of Experimental Dipole Moments (San Francisco : Freeman)

[33] A Jain e D.G. Thompson, J. Phys. B 17, 443 (1983)

[34] K. Rohr, J. Phys. B 11, 4109 (1978)

[35] W.R. Garret, Mol. Phys. 24, 465 (1972)

[36] A. Jain, D.G. Thompson, J. Phys. B 16, 3077 (1983)

FIGURAS

Nota : Nas figuras 1-10 as curvas contínuas correspondem aos nossos resultados, as tracejadas aos resultados de Jain-Thompson [33] e os pontos aos dados experimentais de Rohr [34].

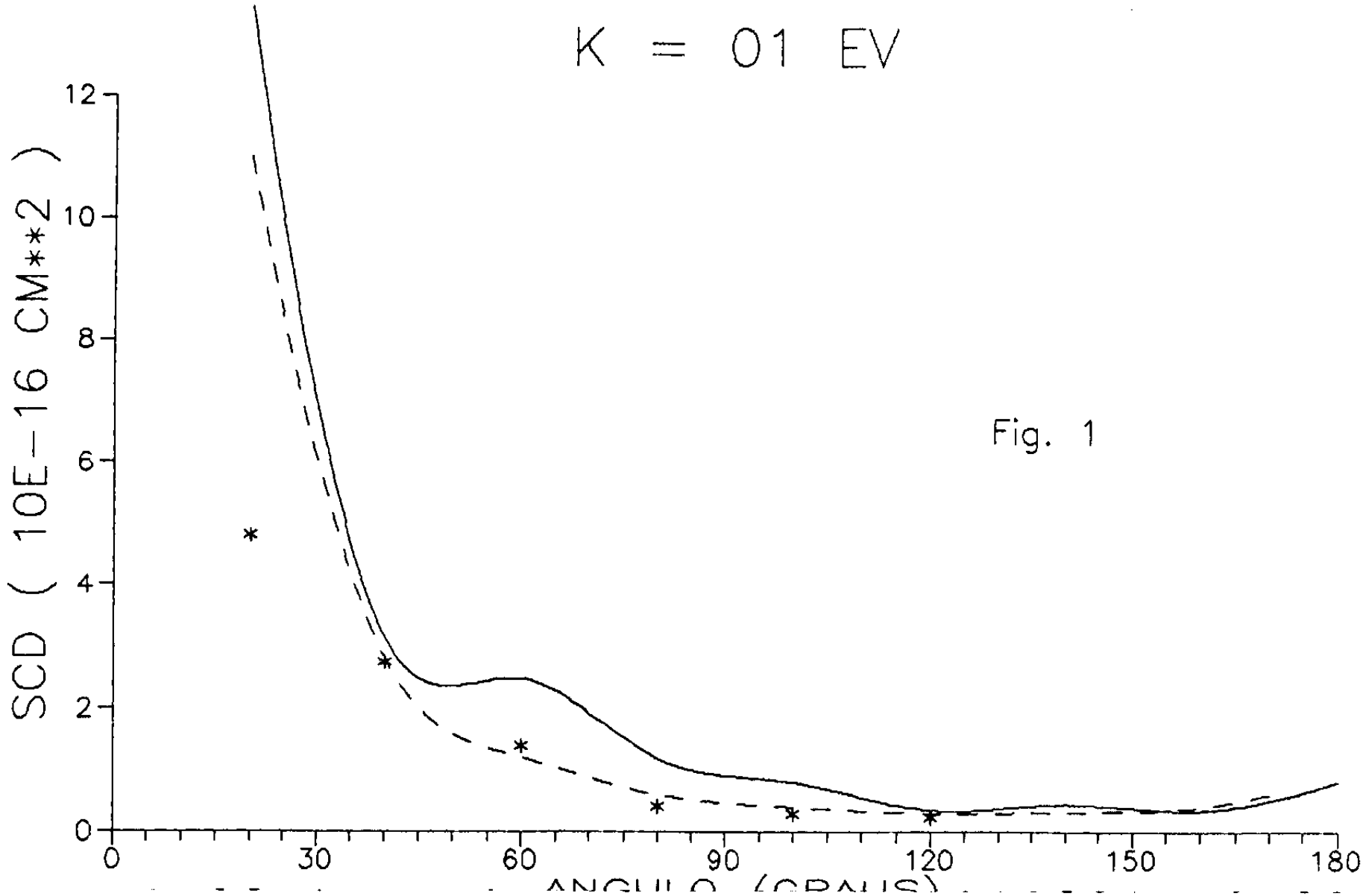


Fig. 1

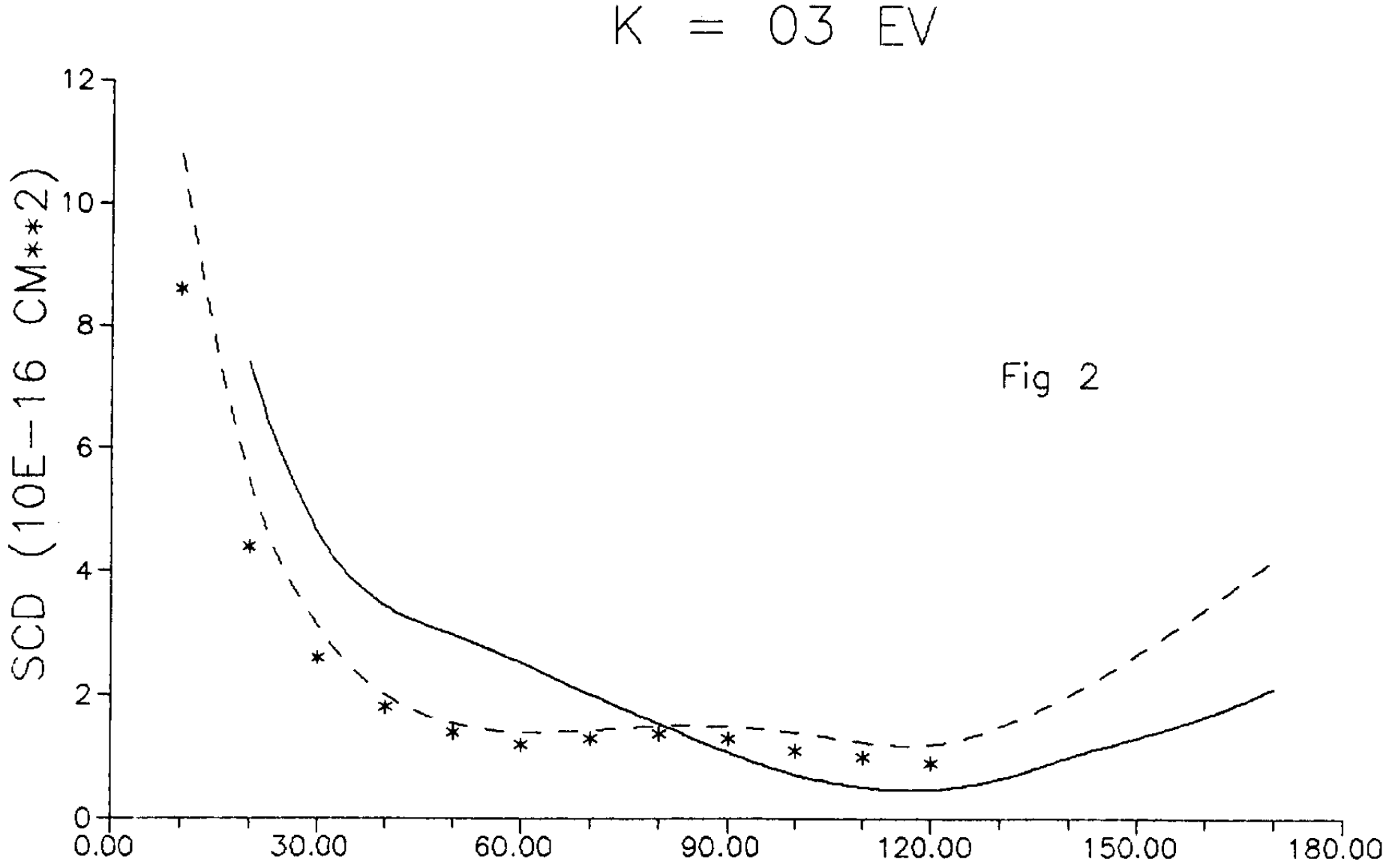

K = 03 EV
SCD (10E-16 CM**2)
12
10
8
6
4
2
0
0.00
30.00
60.00
90.00
120.00
150.00
180.00

Fig 2

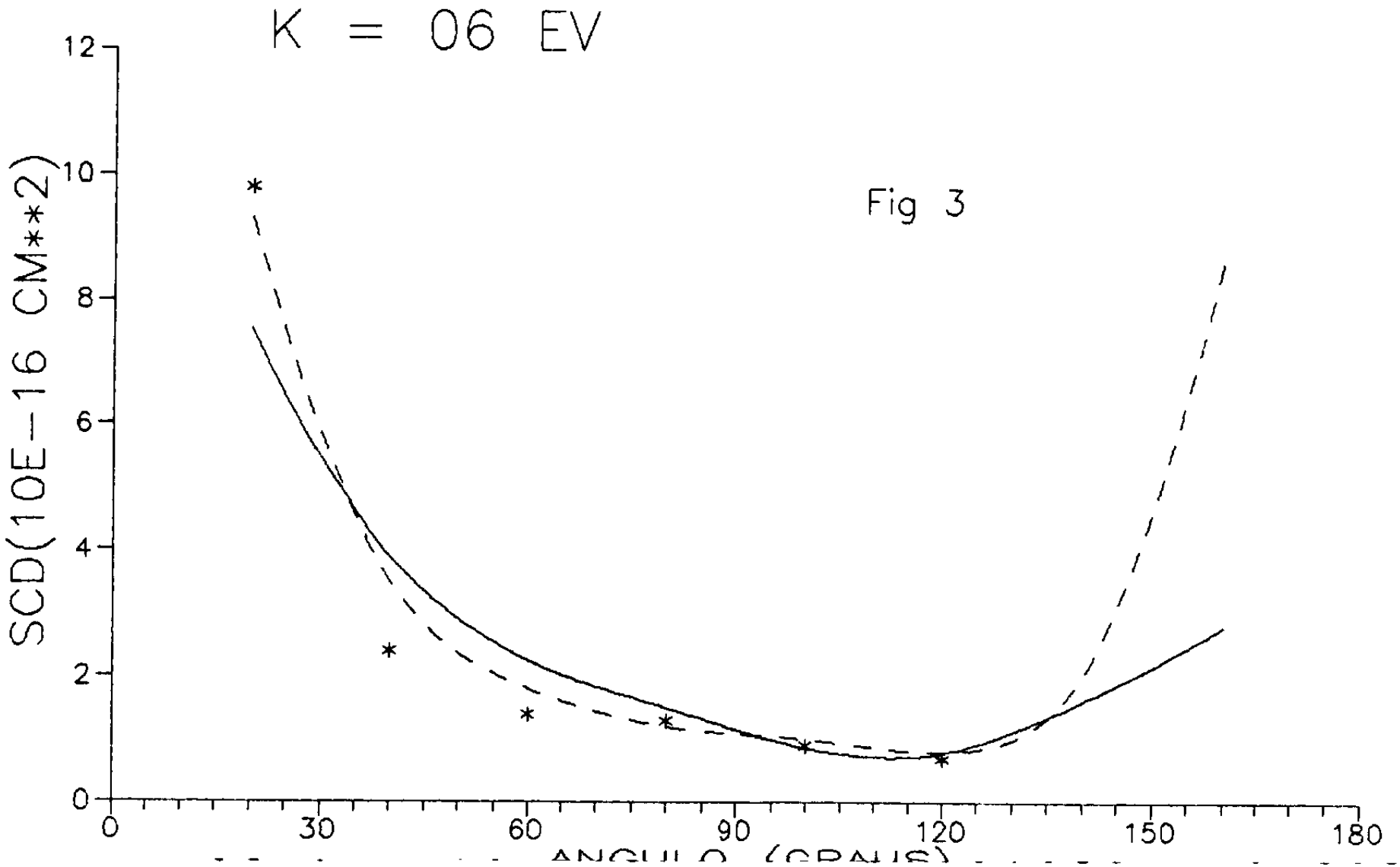


Fig 3

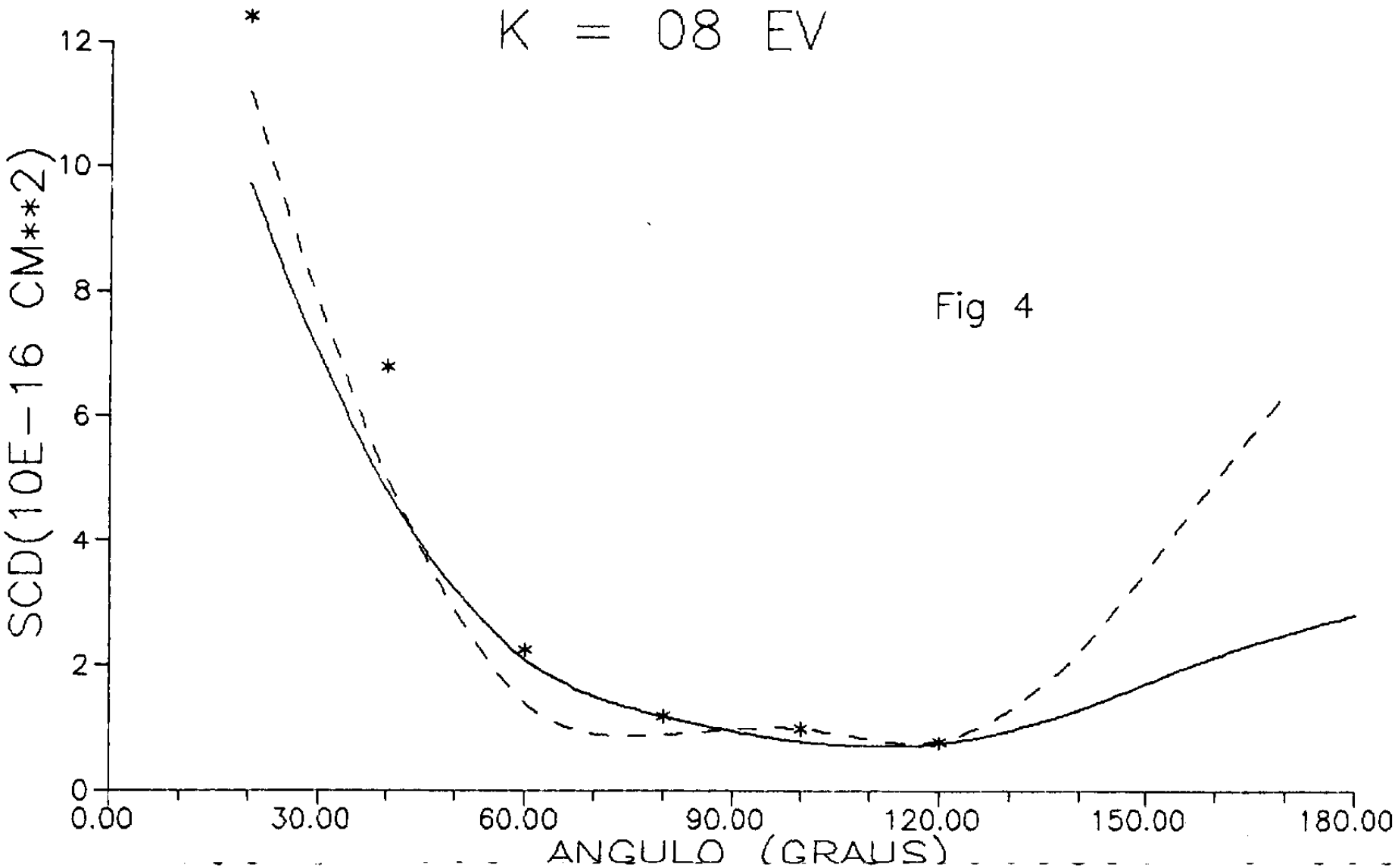

K = 08 EV
SCD(10E-16 CM**2)
12
10
8
6
4
2
0
0.00
30.00
60.00
90.00
120.00
150.00
180.00
ANGULO (GRAUS)

Fig 4

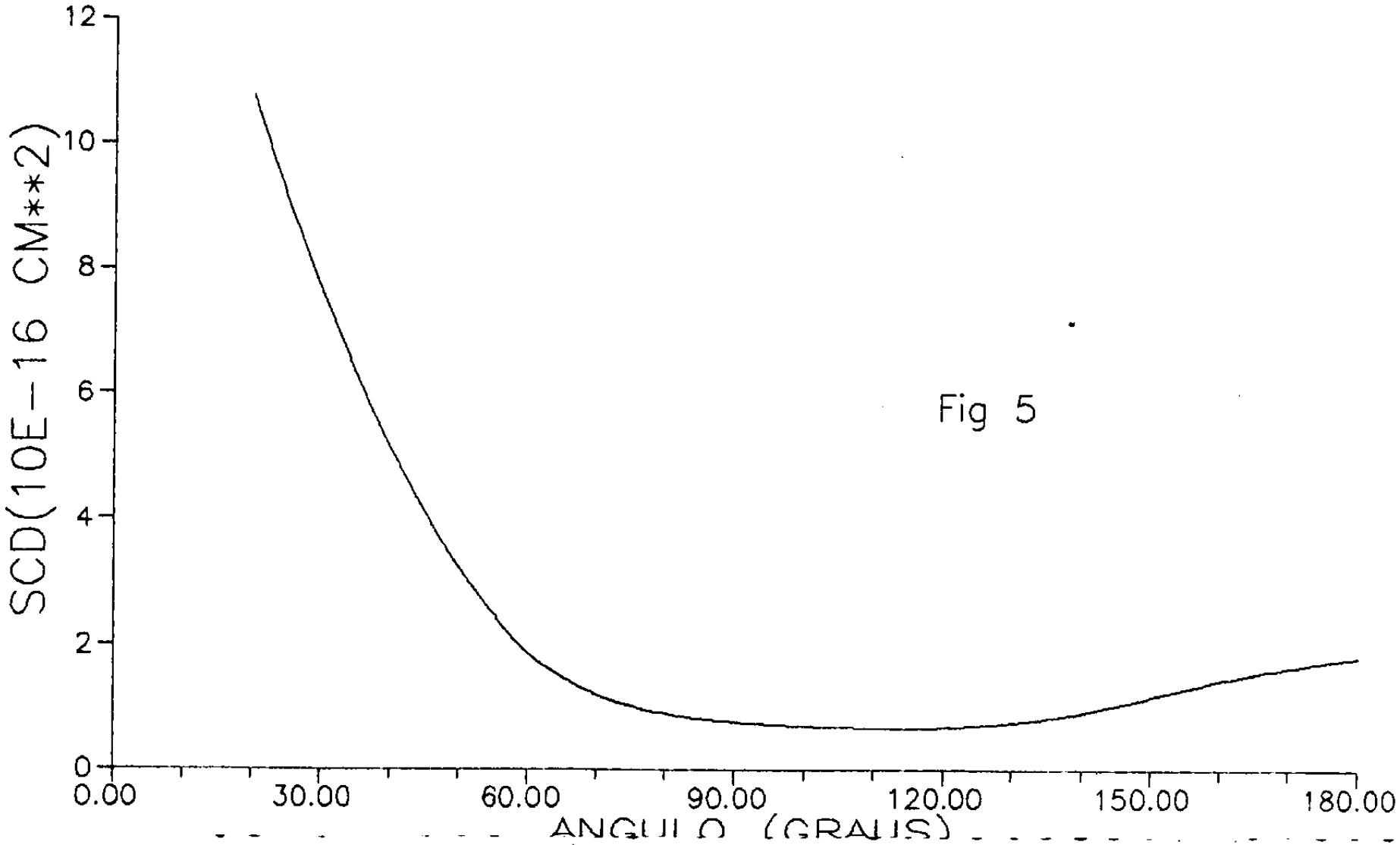

K = 10 EV
SCD(10E-16 CM**2)
12
10
8
6
4
2
0
0.00
30.00
60.00
90.00
120.00
150.00
180.00
ANGULO (GRAUS)

Fig 5

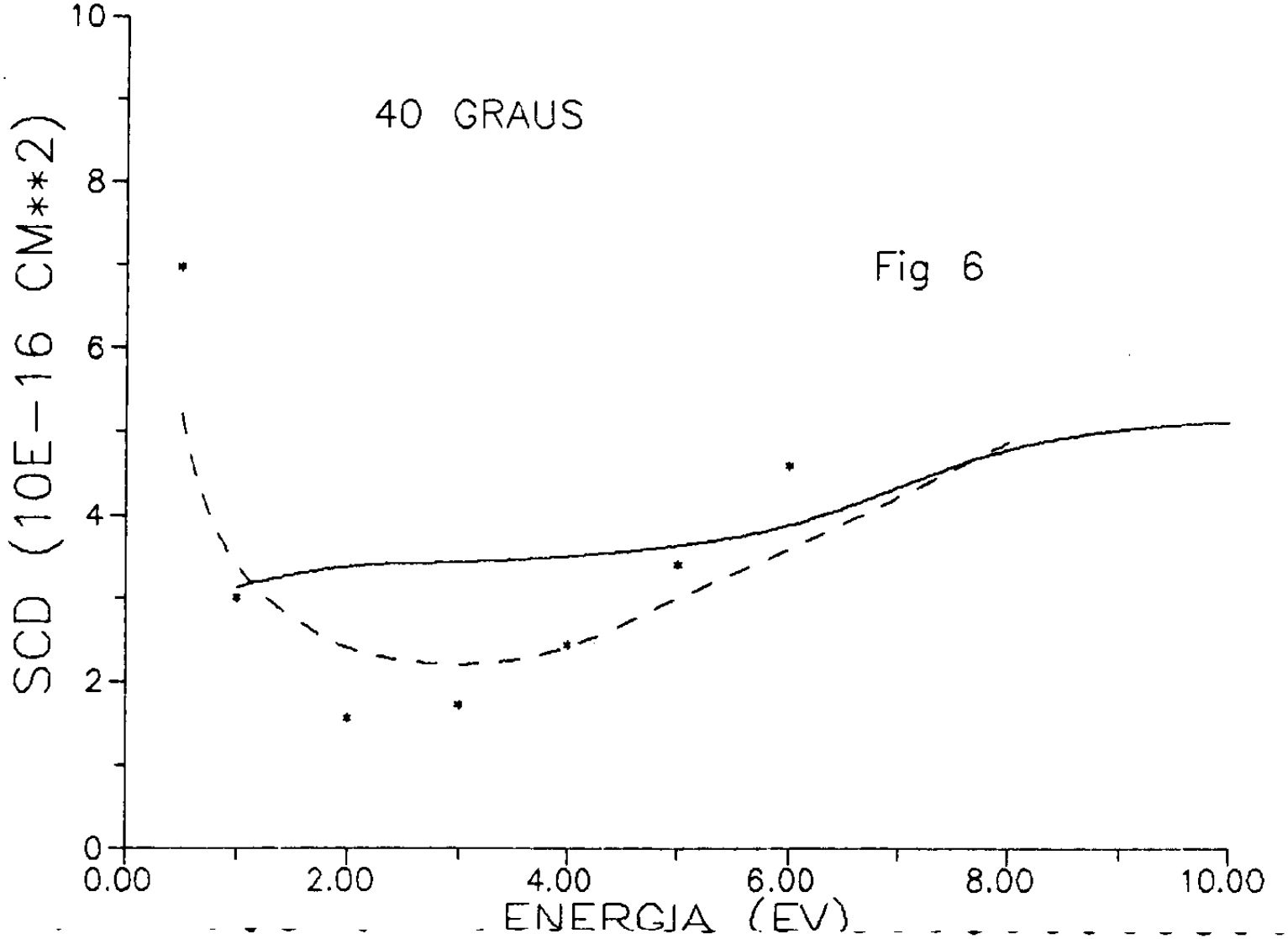

40 GRAUS
SCD (10E-16 CM**2)
ENERGIA (EV)
0
2
4
6
8
10
0.00
2.00
4.00
6.00
8.00
10.00

Fig 6

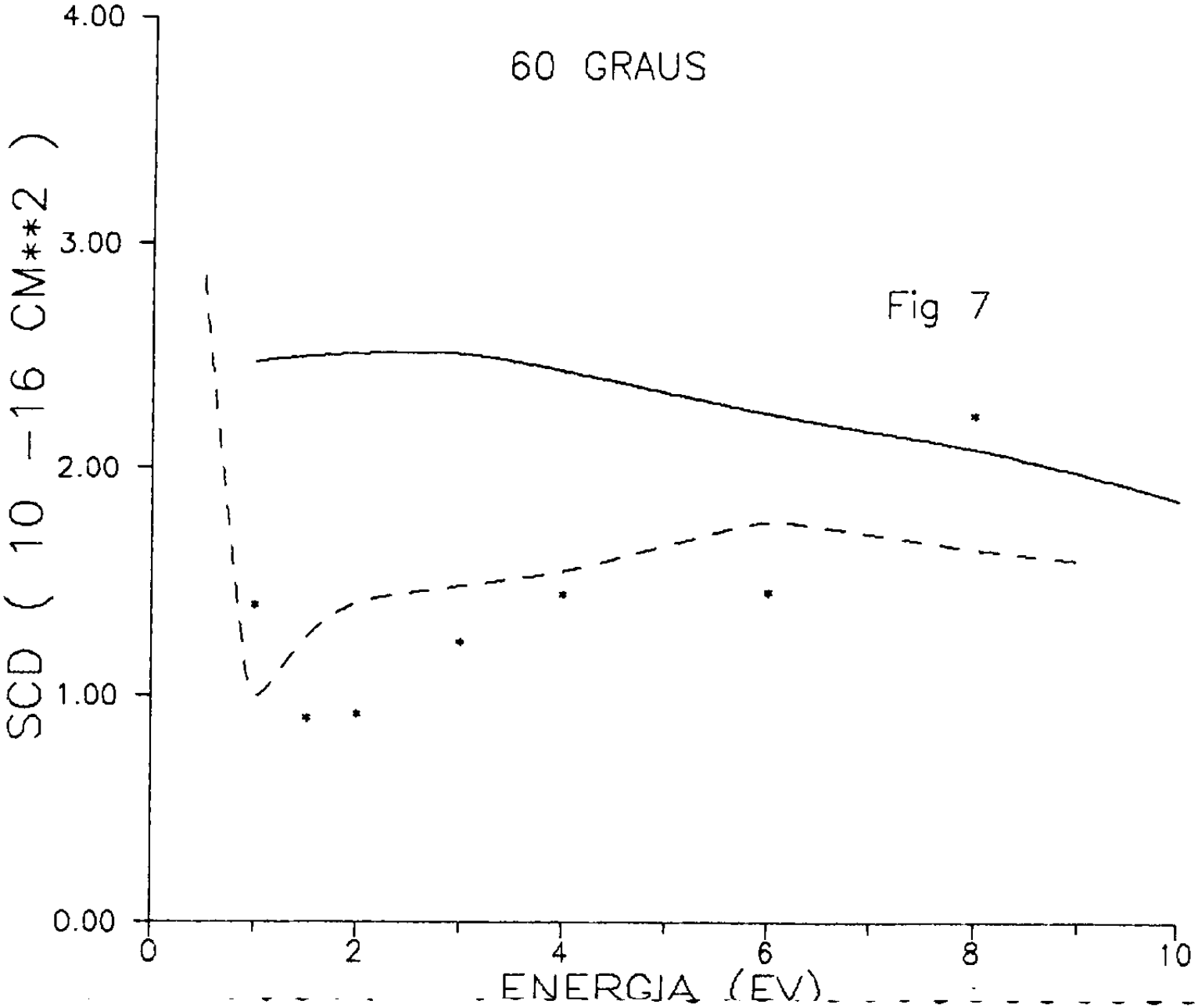


Fig 7

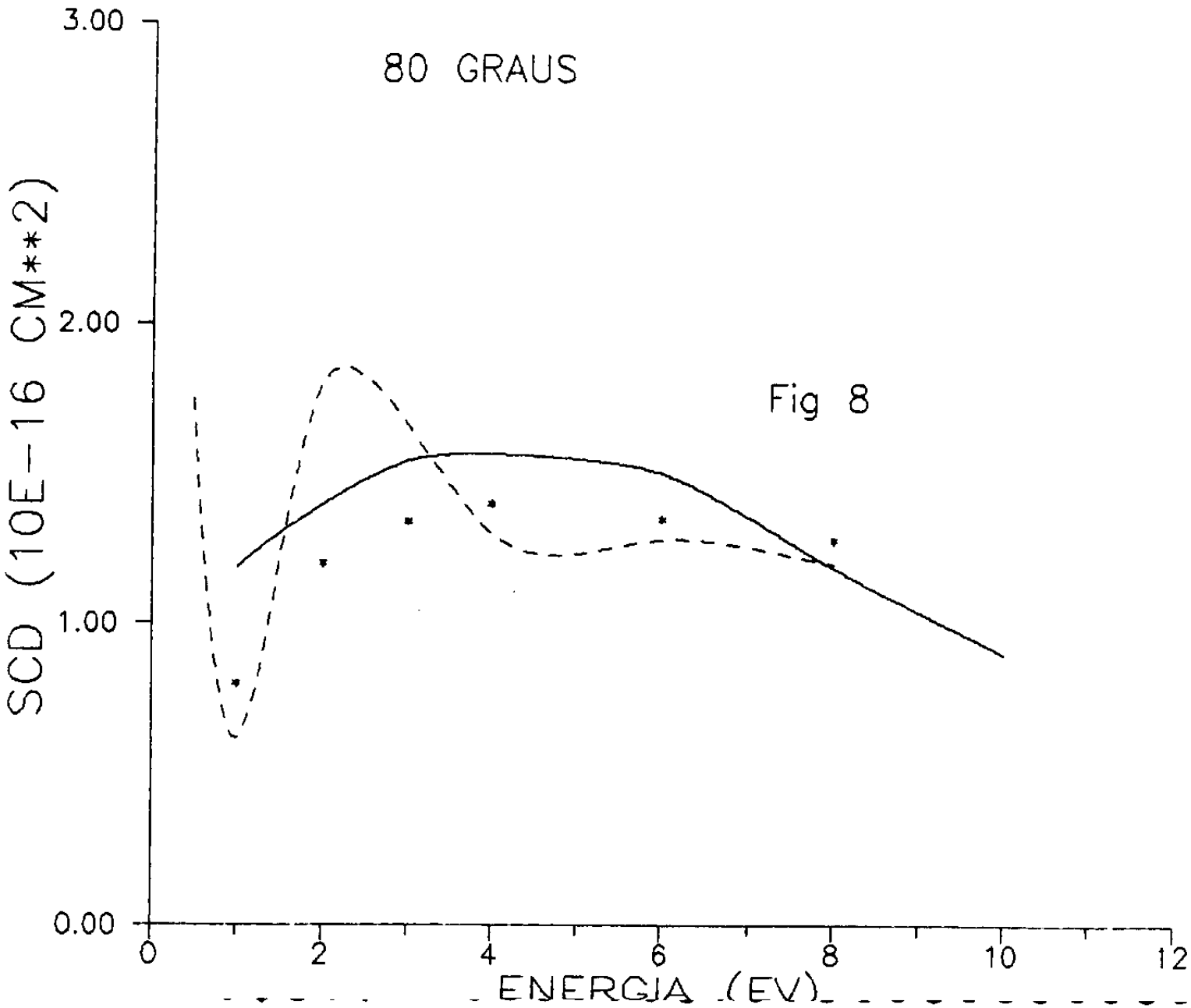


Fig 8

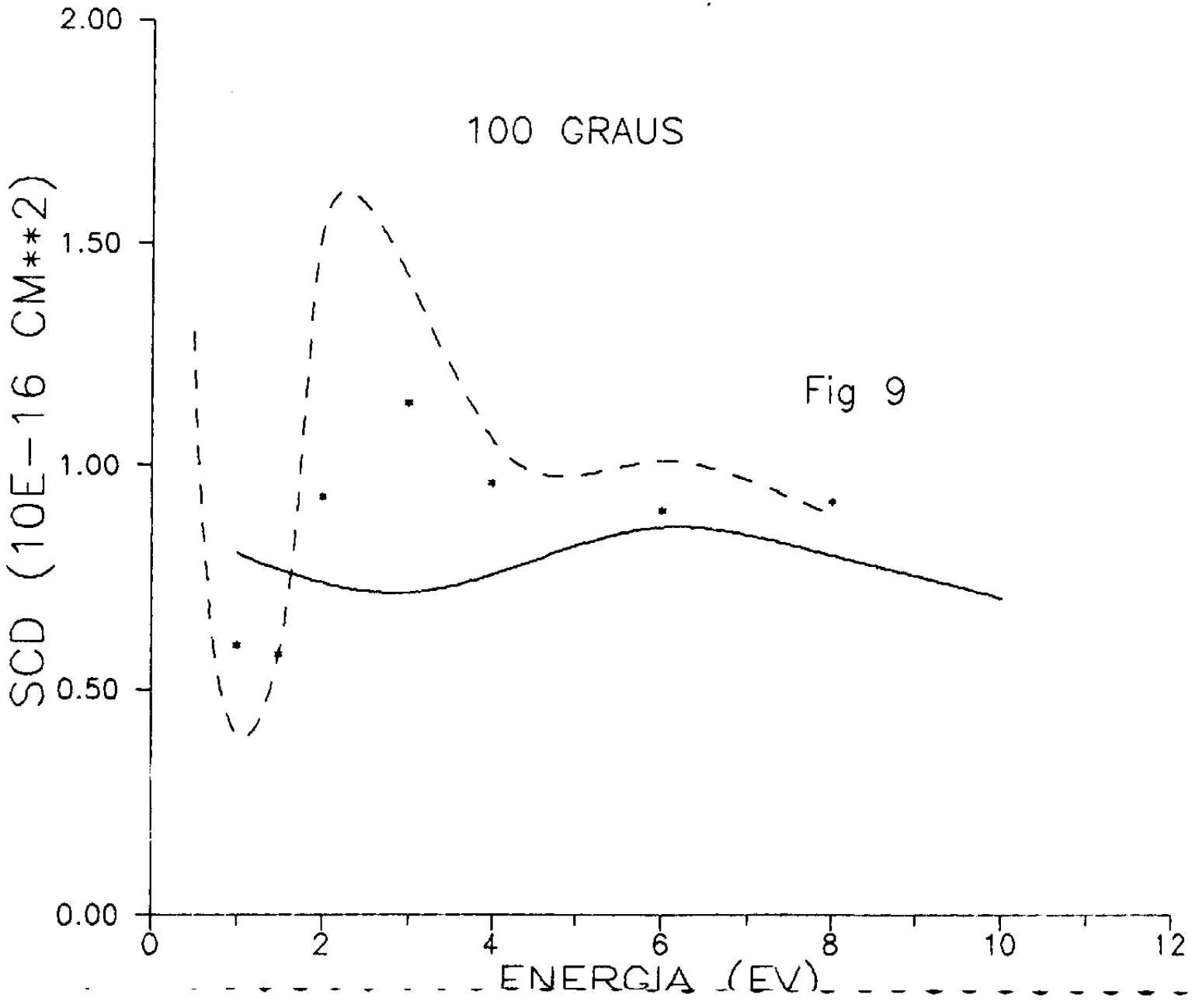

100 GRAUS
SCD (10E-16 CM**2)
2.00
1.50
1.00
0.50
0.00
0
2
4
6
8
10
12
ENERGIA (EV)

Fig 9

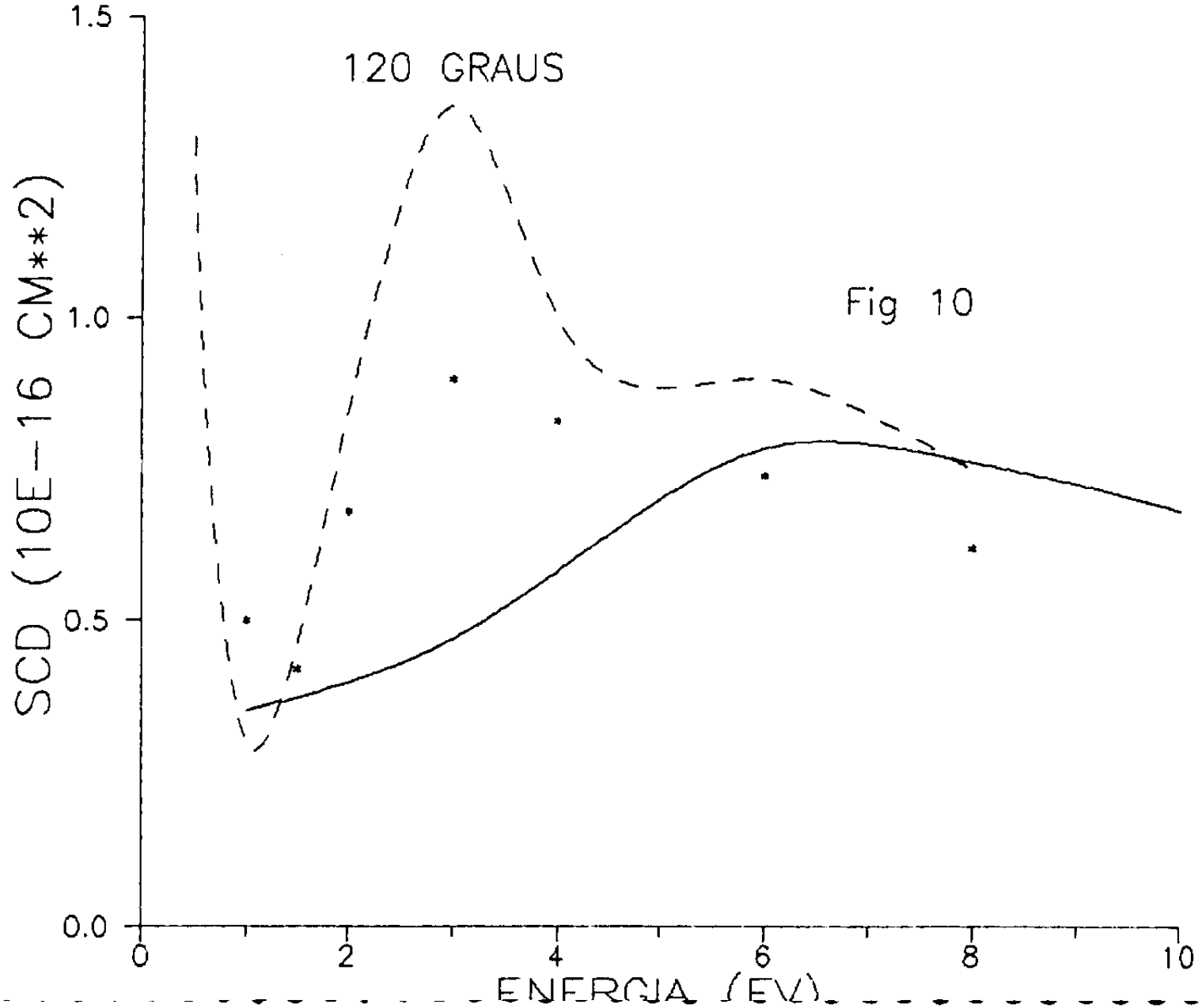


Fig 10

Fig 11

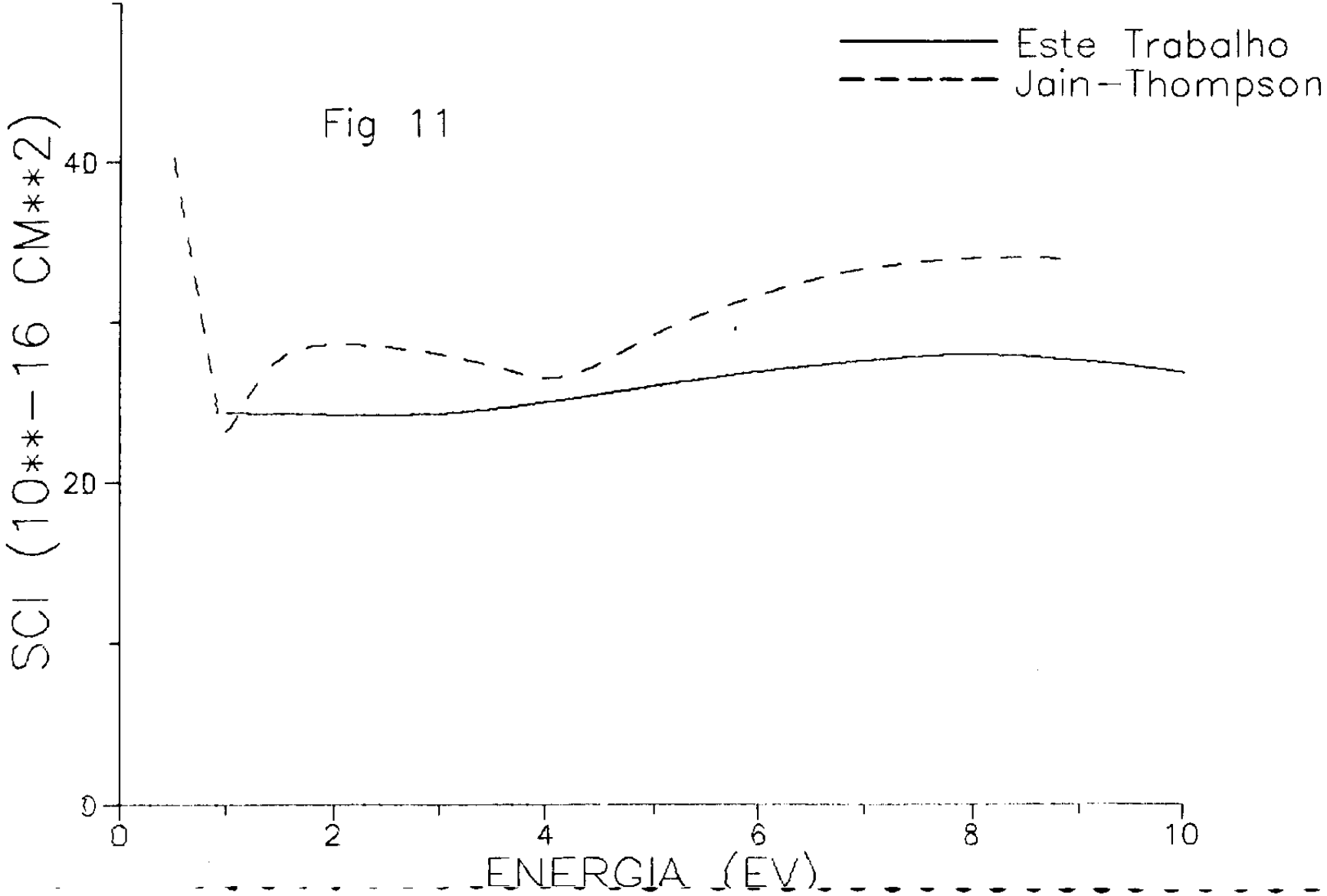
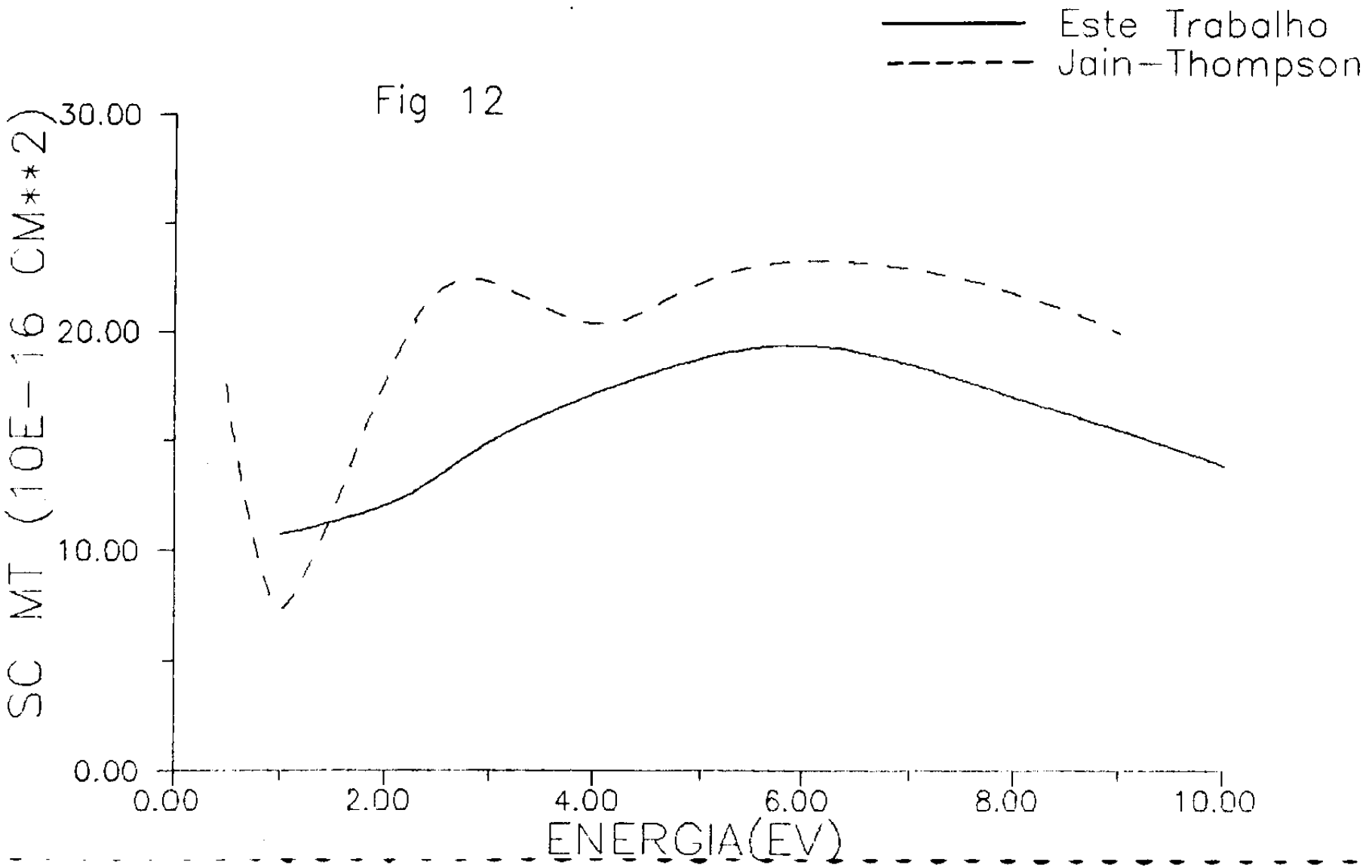

Este Trabalho
Jain-Thompson
SCI (10**-16 CM**2)
40
20
0
0
2
4
6
8
10
ENERGIA (EV)

Fig 12


Este Trabalho
Jain-Thompson
SC MT (10E-16 CM**2)
30.00
20.00
10.00
0.00
0.00
2.00
4.00
6.00
8.00
10.00
ENERGIA(EV)