

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Física "Gleb Wataghin"

**Ressonância de Forma em  
Espalhamento de Elétrons  
por Molécula de Nitrogênio**

*David Lima Azevedo*

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin"  
da Universidade Estadual de Campinas como parte dos  
requisitos para obtenção do grau de Mestre em Física.

**Campinas - SP - Brasil**

Novembro de 1997



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO IFGW- UNICAMP

**A25r**

**Azevedo, David Lima**

**Ressonância de forma em espalhamento de elétrons por moléculas de nitrogênio / David Lima Azevedo. – Campinas, SP: [s.n.], 1997.**

**Orientador: Marco Aurélio Pinheiro Lima.**

**Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".**

**1. Espalhamento de elétrons por molécula. 2. \* Ressonância de forma. I. Lima, Marco Aurelio Pinheiro. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Física "Gleb Wataghin"

**Ressonância de Forma em  
Espalhamento de Elétrons  
por Molécula de Nitrogênio**

*David Lima Azevedo*

Orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Pinheiro Lima

Co-orientador: Prof. Dr. Luiz Guimarães Ferreira

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin"  
da Universidade Estadual de Campinas como parte dos  
requisitos para obtenção do grau de Mestre em Física.

Campinas - SP - Brasil

Novembro de 1997

*Este exemplar corresponde à edição final da tese  
de mestrado defendida pelo aluno DAVID LIMA Azevedo  
e aprovada pela comissão julgadora. 21/11/97*

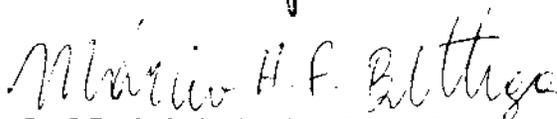
**PARECER DE APROVAÇÃO**  
**DEFESA DE TESE DE MESTRADO DE**  
**DAVID LIMA AZEVEDO**

DATA : 10 / 11 / 97

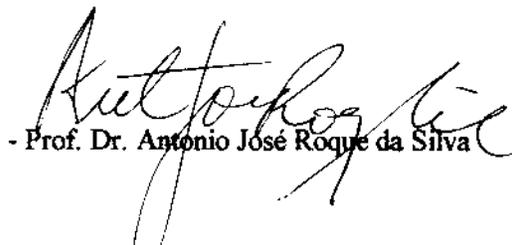
BANCA EXAMINADORA:



- Prof. Dr. Marco Aurélio Pinheiro Lima (Orientador do Candidato)



- Prof. Dr. Márcio Henrique Franco Bettega



- Prof. Dr. Antonio José Roque da Silva

Aos meus pais Antonio Gentil Azevedo e Hilnáh de  
Lima Azevedo (*in memoria*), à minha esposa Deusina,  
e à minhas filhas Déborah, Sarah e Raquel.

“A verdade é um oceano ilimitado; o homem só dele conhece as conchinhas que vêm ter à praia.”

Sir Isaac Newton

# Agradecimentos

---

- Ao Meu Deus e *Creatore*
- Ao Prof. Marco Aurélio Pinheiro Lima pela orientação neste trabalho, ensinamentos, otimismo e incentivo.
- Ao Prof. Luiz Guimarães Ferreira pelos ensinamentos, paciência, bom humor e pelo encorajamento no decorrer este trabalho
- Ao Prof. Brescasin pela amizade e bom humor
- Ao Prof. Rogério Custódio do Instituto de Química da Unicamp pela preciosa colaboração
- Aos meus pais, Antônio Gentil Azevedo e Hilnáh de Lima Azevedo pelo incentivo e pela compreensão
- A minha esposa, Deusina Barbosa Azevedo, pela paciência, amor e encorajamento
- Aos colegas do grupo de física atômica e molecular Alexandra, Roberto Belisário, Oliveira, Euclimar, Cláudio, Bettega e Varella e Cláudia, pela amizade

- Ao pessoal do CENAPAD que deixava meus jobs pesados rodar na *work area* da ATHOS por mais de 15 dias
- A Dina da biblioteca do IFGW pelo apoio quando precisei
- A Universidade Federal do Maranhão e a CAPES pelo apoio financeiro
- Aos colegas de departamento Antônio José Silva Oliveira e José Ribamar Pereira pela amizade e incentivo
- Aos colegas do departamento que, embora estejam na UFMA, estão apoiando meu empenho na pós-graduação
- Ao meu amigo Marcus Vinicius Mesquita de Sousa pela ajuda na diagramação da tese

# Sumário

---

<b>1</b>	<b>Princípio Variacional de Schwinger</b>	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>O Método Multicanal de Schwinger (SMC)</b>	<b>19</b>
2.1	Aproximação Estático-troca . . . . .	24
2.2	Aproximação incluindo Polarização . . . . .	25
2.3	Descrição do Alvo . . . . .	26
<b>3</b>	<b>Ressonância de Forma</b>	<b>28</b>
3.1	Potencial Caixa . . . . .	29
3.2	Alguns tipos de Ressonância . . . . .	35
3.3	Características de uma Ressonância de Forma . . . . .	38
<b>4</b>	<b>Estrutura Eletrônica</b>	<b>48</b>
<b>5</b>	<b>Cálculos de Espalhamento</b>	<b>55</b>
<b>6</b>	<b>Conclusão</b>	<b>71</b>
<b>A</b>	<b>Pseudopotenciais de Norma Conservada</b>	<b>76</b>
<b>B</b>	<b>Pseudopotenciais e funções de base</b>	<b>81</b>
B.1	Utilização de pseudopotenciais . . . . .	81

	8.
B.2 Funções de bases . . . . .	82
<b>C Simetrias da Molécula de Nitrogênio</b>	<b>84</b>
C.1 Grupos $D_{\infty h}$ e $D_{2h}$ . . . . .	84

# Abstract

---

Norm Conserving pseudopotentials of Bachlet, Hamann and Schlüter (1982) have been introduced in electron-molecule collision computer code by Bettega, Ferreira and Lima (1993). Transferability of pseudopotentials cannot be proven in general, it must be shown case by case. In this thesis we test the use of pseudopotential in a situation where the process presents a shape resonant. We specifically study the sensibility of the position and width of the  $^2\Pi_g$  shape resonance in  $e - N_2$  scattering using the Schwinger Multichannel Method (SMC) with and without pseudopotential.

Pseudopotencial de Norma Conservada de Bachelet, Hamann, e Schlüter (1982) foi introduzido em programa de colisão de elétron-molécula por Bettega, Ferreira e Lima (1993). Transferibilidade de pseudopotenciais não pode ser provada em geral, deve ser mostrada caso a caso. Nesta tese nós testamos o uso de pseudopotencial numa situação onde o processo apresenta uma forma ressonante. Nós especificamente estudamos a sensibilidade quanto a posição e largura da ressonância de forma  $^2\Pi_g$  em espalhamento  $e - N_2$  utilizando o Método Multicanal de Schwinger (SMC) com e sem pseudopotencial.

Neste últimos anos, a Física de colisões, envolvendo elétrons de baixa energia e moléculas, passou a ser objeto de grande interesse, devido a necessidade de de modelar ambientes de descarga, para tratamento de superfícies, ( processos "etching", cobertura com filmes, nitretação, etc ... ). A descrição dos processos fundamentais que ocorrem nos plasmas, necessária para a modelagem numérica destes plasmas, está diretamente ligada ao conhecimento de seções de choque provenientes de colisão de elétrons de baixa energia, com as moléculas neutras existente no gás [1]. Isto tem motivado a obtenção de uma grande variedade de seções de choque para diversos tipos de moléculas [2].

Nitrogênio molecular, tem sido um sistema fértil para investigação de espalhamento de baixa energia. Este sistema, marca a transição entre um sistema simples, com poucos elétrons, e sistemas mais complexos, e assim se torna um protótipo para estudos teóricos e experimentais. Seções de choque de baixa energia de espalhamento e- $N_2$ , são importantes para dispositivos de descarga em gás, modelamento de cinética de laser e de atmosfera planetária, e outras aplicações [3]. Neste regime de energia [0 eV a 40 eV], apenas os elétrons de valência precisam de um tratamento por teoria de muitos corpos. Os elétrons do caroço contribuem só com uma parcela para o poten-

cial. A maneira mais apropriada, de se eliminar estes elétrons, que demandam muito tempo de cálculo, é introduzir os pseudopotenciais.

Pseudopotenciais, foram obtidos pela primeira vez por Phillips e Kleinman [4]. Com o aparecimento dos pseudopotenciais de norma conservada, introduzidos por Hamann, Schlüter e Chiang [5], os problemas com a construção de Phillips e Kleinman foram solucionados, resultando em pseudopotenciais independentes da energia e suaves nas regiões próximas à origem. As funções de onda de valência são idênticas às funções de todos os elétrons a partir de um raio de corte  $r_c$ . Estes pseudopotenciais foram obtidos a partir de cálculos atômicos *ab-initio* realizados na Local Density Approximation (LDA). Bachelet, Hamann, e Schlüter [6] aperfeiçoaram os pseudopotenciais de Hamann, Schlüter e Chiang incluindo efeitos relativísticos e ajustando os pseudopotenciais obtidos numericamente com funções analíticas (Gaussianas e função erro), permitindo que os elementos de matriz dos PP nestas bases sejam calculados diretamente de forma fechada. A introdução de pseudopotencial BHS em cálculo de espalhamento com SMC foi realizada por Bettega, Ferreira e Lima [34], diversas moléculas já foram estudadas utilizando esta metodologia:  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiBr}_4$ ,  $\text{SiL}_4$  [35],  $\text{SnH}_4$  e  $\text{PbH}_4$ [36], inclusive considerando excitações eletrônicas em  $\text{H}_2$  [37]. Uma discussão mais detalhada sobre pseudopotencial de norma conservada encontra-se no apêndice A.

O objetivo deste trabalho é testar a sensibilidade do pseudopotencial BHS quanto a posição e largura da ressonância de forma, que aparece na simetria  $\Pi_g$  da molécula de Nitrogênio, utilizando o método Multicanal de Schwinger. No capítulo 1 falamos do

Princípio Variacional de Schwinger, no capítulo 2 discorremos a respeito do Método Multicanal de Schwinger, no capítulo 3 discutimos a respeito da Ressonância de Forma em Espalhamento elástico, no capítulo 4 apresentamos os cálculos de estrutura eletrônica e, no capítulo 5 apresentamos os resultados do espalhamento elástico elétron- $N_2$  na aproximação estático-troca, e incluindo efeito de polarização. As conclusões a respeito dos resultados estão no capítulo 6.

## Princípio Variacional de Schwinger

A Hamiltoniana do sistema de colisão de  $N + 1$  partículas, em nosso caso molécula+elétron incidente, é dada pela forma (em unidades atômicas):

$$H = (H_N + T_{N+1}) + V = H_0 + V \quad (1.1)$$

Onde  $H_N$  e  $T_{N+1}$  e  $V$  são definidos como:

$$H_N = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_\alpha|} \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (1.2)$$

$$T_{N+1} = -\frac{\nabla_{N+1}^2}{2} \quad (1.3)$$

$$V = \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{N+1}|} - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_{N+1} - \mathbf{r}_\alpha|} \quad (1.4)$$

$H_N$  é a Hamiltoniana do alvo eletrônico em nosso caso  $N_2$ .

$T_{N+1}$  é o operador de energia cinética referente ao elétron incidente.

$V$  é o potencial de interação entre elétron incidente e o Alvo molecular.

$H_0$  é o operador Hamiltoniano do sistema sem interação.

Para introduzir o Princípio Variacional de Schwinger (PVS), partiremos da equação de Lippmann-Schwinger:

$$\psi_{\mathbf{k}_i}^{(\mp)} = S_{\mathbf{k}_i} + G_0^{(\mp)} V \psi_{\mathbf{k}_i}^{(\mp)}, \quad (1.5)$$

onde  $S_{\mathbf{k}_m} = \Phi_{\mathbf{k}_m} \exp(i\mathbf{k}_m \cdot \mathbf{r}_{N+1})$  é um autoestado de  $H_0$ . Na notação de Dirac a equação (1.5) fica:

$$|\psi_{\mathbf{k}_i}^{(\mp)}\rangle = |S_{\mathbf{k}_i}\rangle + G_0^{(\mp)} V |\psi_{\mathbf{k}_i}^{(\mp)}\rangle \quad (1.6)$$

Multiplicando a equação (1.6) para  $\psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}$  por  $V$  e reagrupando os termos, temos:

$$A^{(+)} |\psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}\rangle = V |S_{\mathbf{k}_i}\rangle \quad (1.7)$$

onde:

$$A^{(+)} = V - V G_0^{(+)} V. \quad (1.8)$$

Agora multiplicando a equação (1.7) por  $\langle \psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)} |$ , temos

$$\langle \psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)} | V - V G_0^{(+)} V | \psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)} \rangle = \langle \psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)} | V | S_{\mathbf{k}_i} \rangle, \quad (1.9)$$

Com o auxílio de (1.9) e da definição de amplitude de espalhamento dada pela forma:

$$f_{\mathbf{k}_f \mathbf{k}_i} = -\frac{1}{2\pi} \langle S_{\mathbf{k}_f} | V | \psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)} \rangle, \quad (1.10)$$

obtemos a forma *Bilinear do Princípio Variacional de Schwinger*:

$$f_{\mathbf{k}_f \mathbf{k}_i} = -\frac{1}{2\pi} \left[ \langle S_{\mathbf{k}_f} | V | \psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)} \rangle + \langle \psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)} | V | S_{\mathbf{k}_i} \rangle - \langle \psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)} \rangle \right]. \quad (1.11)$$

É importante notar que a expressão (1.11) é de fato uma representação correta da amplitude de espalhamento, isto é, esta expressão dá a amplitude de espalhamento exata quando utilizadas as funções de onda  $|\psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}\rangle$  e  $\langle \psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)}|$  exatas.

A estabilidade variacional de  $f_{\mathbf{k}_f \mathbf{k}_i}$  nos leva a:

$$A^{(+)\dagger} \psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)} = V S_{\mathbf{k}_f} \quad (1.12)$$

e

$$A^{(+)} \psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)} = V S_{\mathbf{k}_i}. \quad (1.13)$$

Para que a equação (1.6) seja equivalente às equações (1.12) e (1.13) devemos ter:

$$A^{(+)\dagger} = A^{(-)}. \quad (1.14)$$

Portanto, quando a condição (1.14) é respeitada, temos que o funcional dado pela equação (1.11) define um método variacional.

Vamos agora utilizar o Princípio Variacional de Schwinger, supondo que a função de onda possa ser expandida em um conjunto de base de funções tentativas, da seguinte forma:

$$|\psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}\rangle = \sum_n a_n^{(+)}(\mathbf{k}_i) |\psi_n\rangle \quad (1.15)$$

$$\langle\psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)}| = \sum_n a_m^{(-)}(\mathbf{k}_f) \langle\psi_m| \quad (1.16)$$

onde  $a_n^{(+)}(\mathbf{k}_i)$  e  $a_m^{(-)}(\mathbf{k}_f)$  são parâmetros variacionais. Inserindo as equações (1.15) e (1.16) no princípio variacional (1.11), e fazendo variações com respeito a  $a_n^{(+)}(\mathbf{k}_i)$  e  $a_m^{(-)}(\mathbf{k}_f)$ , isto é

$$\frac{\partial[f_{\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i}]}{\partial a_n^{(+)}(\mathbf{k}_i)} = \frac{\partial[f_{\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i}]}{\partial a_m^{(-)}(\mathbf{k}_f)} = 0 \quad (1.17)$$

obtemos o resultado do princípio variacional de Schwinger em uma forma matricial:

$$[f_{\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i}] = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle S_{\mathbf{k}_f} | V | \psi_m \rangle (d^{-1})_{mn} \langle \psi_n | V | S_{\mathbf{k}_i} \rangle, \quad (1.18)$$

onde  $d_{mn} = \langle \psi_m | A^{(+)} | \psi_n \rangle$

Analisando a expressão acima, podemos observar que esta independe da normalização da função de onda tentativa. Além do mais, todos elementos de matriz são multiplicados por  $V$ . Isto significa que as funções de onda tentativas só precisam ser bem descritas na região onde o potencial  $V$  é apreciável. Como consequência, o conjunto de base  $\psi_m$  pode ser descrito em termos de funções de quadrado integrável ( $L^2$ ). Isto se torna uma vantagem na aplicação do princípio variacional de Schwinger, no caso de espalhamento de elétrons por moléculas de geometria arbitrária.

# O Método Multicanal de Schwinger (SMC)

O método multicanal de Schwinger, foi desenvolvido para o estudo de espalhamento de elétrons de baixa energia por moléculas de geometria arbitrária [7, 8]. Em anos recentes, o SMC tem sido utilizado para calcular seção de choque de espalhamento de moléculas diatômicas [12, 13, 37], e poliatômicas [14-18, 35, 36]

Dentre outras vantagens que o método possui, podemos citar algumas:

- O método SMC é *ab-initio*, portanto, não utiliza nenhuma parametrização, com a finalidade de reproduzir dados experimentais.
- O termo de exchange(troca) é calculado diretamente, nenhuma aproximação local é utilizada.
- O método permite o estudo de excitações eletrônicas do alvo por impacto de elétrons [9], e a inclusão de efeitos de polarização do alvo [10], resultante da distorção da nuvem eletrônica, devido a presença do elétron incidente. Os efeitos de polarização são introduzidos através de excitações virtuais do alvo, onde os canais eletronicamente fechados, são inclusos na expansão da função de onda de espalhamento. Este efeito tem papel importante na região de baixa energia, onde

a nuvem eletrônica sente muito a presença do elétron incidente. Posições de ressonâncias são modificadas com a inclusão de polarização, como será mostrado no capítulo 5.

- As condições de contorno apropriadas estão embutidas na função de Green, e portanto, a função de onda tentativa não precisa satisfazer a nenhuma condição de contorno, podendo ser expandida em uma base de funções de quadrado integrável ( $L^2$ ). Esta expansão tem conseqüências práticas na aplicação do método para alvos moleculares de geometria arbitrária, uma vez que facilita o cálculo de integrais [11].

Como apresentaremos a seguir, o SMC é uma extensão do Princípio Variacional de Schwinger, que leva em conta os efeitos multicanais (acoplamento entre canais abertos).

Novamente partimos da equação de Lippmann-Schwinger na sua versão multicanal:

$$\Psi_{\Gamma}^{(+)} = S_{k_{\Gamma}} + G_0^{(+)} V \Psi_{\Gamma}^{(+)} \quad (2.1)$$

sendo que  $G_0^{(+)}$  é a função de Green para a partícula livre com as condições de contorno apropriadas, e  $\Gamma$  é o índice dos canais.

A função  $\Psi_{\Gamma}^{(+)}$  deve também satisfazer a equação de Schrödinger:

$$\hat{H} \Psi_{\Gamma}^{(+)} = 0 \quad (2.2)$$

onde

$$\hat{H} = E - H \quad (2.3)$$

$H$  é a Hamiltoniana do sistema de  $N + 1$  partículas, e

$$H_N \Phi_\Gamma = E_\Gamma \Phi_\Gamma \quad (2.4)$$

onde  $\Phi_\Gamma$  é um autoestado do alvo.

Para que o lado direito da equação (2.1) seja antissimétrico, uma vez que  $\Psi_\Gamma^{(+)}$  o é, deveríamos incluir os estados do contínuo do alvo na função de Green [19]. Para evitarmos isto, definimos o operador Projeção sobre o espaço de canais abertos  $P$  do alvo.

$$P = \sum_l^{\text{abertos}} |\Phi_l(1, 2, \dots, N)\rangle \langle \Phi_l(1, 2, \dots, N)|. \quad (2.5)$$

e projetamos a equação (2.1) neste espaço

$$P\Psi_\Gamma^{(+)} = S_{\mathbf{k}\Gamma} + G_P^{(+)} V\Psi_\Gamma^{(+)} \quad (2.6)$$

onde

$$P S_{\mathbf{k}\Gamma} = S_{\mathbf{k}\Gamma} \quad (2.7)$$

e

$$G_P^{(+)} = PG_0^{(+)} \quad (2.8)$$

Com a finalidade de recuperar os canais fechados, escrevemos  $\Psi_\Gamma^{(+)}$  como

$$\Psi_\Gamma^{(+)} = aP\Psi_\Gamma^{(+)} + (1 - aP)\Psi_\Gamma^{(+)} \quad (2.9)$$

onde  $a$  é uma constante a ser determinada. Impondo agora que  $\Psi_\Gamma^{(+)}$  satisfaça a equação de Schrödinger,

$$\hat{H}[aP\Psi_\Gamma^{(+)} + (1 - aP)\Psi_\Gamma^{(+)}] = 0 \quad (2.10)$$

usando a relação

$$[H_0, P] = 0 \quad (2.11)$$

e após um pouco de álgebra chegamos a

$$A^{(+)}\Psi_\Gamma^{(+)} = VS_{k\Gamma} \quad (2.12)$$

com

$$A^{(+)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(+)}V + \frac{1}{a}[\hat{H} - \frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H})]. \quad (2.13)$$

e de modo análogo

$$A^{(-)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_p^{(-)}V + \frac{1}{a}[\hat{H} - \frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H})]. \quad (2.14)$$

A estabilidade variacional leva a equação de Lippmann-Schwinger somente se a condição em (1.14) for satisfeita. Esta condição é satisfeita para qualquer elemento de matriz de  $A^{(+)}$  envolvendo apenas funções do espaço  $L^2$  (isto se justifica devido a presença do operador  $T_{N+1}$ ) para qualquer valor do parâmetro  $a$ . Mas, a condição não vale quando o elemento de matriz envolve duas funções do contínuo. Desta forma escolhemos  $a = N + 1$  a fim de que estes elementos de matriz  $\frac{1}{a}[\hat{H} - \frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H})]$  sejam identicamente nulos.

Finalmente podemos escrever uma expressão variacional, para amplitude de espalhamento em sua forma multicanal, análoga à Eq. (1.18)

$$[f_{\mathbf{k}_r', \mathbf{k}_r}] = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle S_{\mathbf{k}_r'} | V | \chi_m \rangle (d^{-1})_{mn} \langle \chi_n | V | S_{\mathbf{k}_r} \rangle, \quad (2.15)$$

com

$$d_{mn} = \langle \chi_m | A^{(+)} | \chi_n \rangle \quad (2.16)$$

e

$$A^{(+)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_p^{(+)}V + \frac{1}{N+1}[\hat{H} - \frac{N+1}{2}(\hat{H}P + P\hat{H})] \quad (2.17)$$

O operador  $A^{(+)}$  tem esta forma complicada, para que as condições de contorno sejam embutidas na função de Green Projetada, de tal forma que não nos preocupamos com a escolha da função de onda tentativa para o espalhamento.

Como utilizamos funções gaussianas como funções de base, todos os termos da Eq. (2.17) são calculados analiticamente com exceção do termo  $VG_p^{(+)}V$  que é calculado mediante uma quadratura numérica.

Neste trabalho realizamos cálculos utilizando duas aproximações, que abordaremos a seguir.

## 2.1 Aproximação Estático-troca

Na forma como o SMC está implementado hoje, as funções de base para expansão da função de onda de  $(N + 1)$  partículas, possuem a seguinte forma:

$$|\chi_m\rangle = \hat{A}|\Phi_0\rangle|\phi_s\rangle \quad (2.18)$$

onde  $\hat{A}$  é o operador de anti-simetrização,  $\Phi_0$  é o estado fundamental do alvo na descrição Hartree-Fock, dentro de um método autoconsistente (“self-consistent-field”-SCF) e  $\phi_s$  é um orbital gerado por funções gaussianas para  $|\chi_m\rangle$  e ortogonal aos orbitais do alvo. Nesta aproximação o alvo permanece no estado fundamental durante todo o processo de colisão, o elétron incidente por conseguinte permanece com a mesma energia antes, e após o processo de colisão. O alvo nesta aproximação permanece estático. O termo de troca é incluso, significando que como estamos trabalhando com

partículas idênticas (elétrons), de certa forma é equivalente “trocar” um elétron do alvo pelo elétron incidente e o sistema permanecer inalterado. Isto se dá através do cálculo de integrais que possuem forma semelhante ao termo de exchange que aparece no método Hartree-Fock. No caso específico da molécula de Nitrogênio, que possui 14 elétrons, o determinante de Slater gerado nesta configuração tem dimensão de 15x15. Quando consideramos pseudopotencial *BHS* o determinante de Slater gerado por esta configuração tem dimensão de 11x11. Detalhes sobre isto são apresentados no capítulo 4.

## 2.2 Aproximação incluindo Polarização

As funções de base para expansão da função de onda de  $(N + 1)$  partículas, possuem a seguinte forma:

$$|\chi_m\rangle = \hat{A}|\Phi_0\rangle|\phi_s\rangle \oplus \hat{A}|\Phi_{b-p}\rangle|\phi_s\rangle \quad (2.19)$$

O primeiro termo do lado direito desta expansão se refere ao termo da aproximação estático-troca. Nesta notação o ket  $|\Phi_{b-p}\rangle$  significa que estamos fazendo buracos no alvo, ou aniquilando elétrons de orbitais ocupados, e criando partículas em orbitais desocupados (fazendo excitações simples no alvo), e o ket  $|\phi_s\rangle$  se refere a funções de espalhamento, que agora são acrescentadas ao determinante de Slater de tal forma que o spin total se conserve. A inclusão de  $|\Phi_{b-p}\rangle$  na expressão de função de onda de espalhamento, permite uma descrição da distorção da nuvem eletrônica na

presença do elétron incidente; este efeito é importante sobretudo na região de baixa energia. Associamos estas configurações no método multicanal de Schwinger aos canais energeticamente fechados, implicando que após a colisão a molécula deve retornar necessariamente ao estado fundamental. Os determinantes de Slater gerados a partir desta configuração possuem dimensão de  $15 \times 15$  com todos elétrons, e  $11 \times 11$  quando utilizamos pseudopotencial.

## 2.3 Descrição do Alvo

No método SMC na forma como está implementado atualmente, a descrição do alvo é Hartree-Fock. Não daremos aqui uma apresentação detalhada desta metodologia, a qual, pode ser encontrada em vários livros textos [20]. Podemos resumir em poucas palavras o método Hartree-Fock SCF como segue: trabalha-se com um modelo de partículas independentes, onde a função de onda, é o produto anti-simetrizado das funções de onda de uma partícula. Miniza-se a energia total do sistema, utilizando como base, um determinante construído de orbitais moleculares ocupados, correspondente a configuração do estado fundamental da molécula. Cada orbital molecular é expresso como uma combinação linear de orbitais atômicos, e os coeficientes de mistura são as icógnitas a serem variadas com a finalidade de minimizar a energia do sistema. Este procedimento é chamado de método "self-consistent-field linear-combination-of atomic orbitals molecular orbital" (campo auto-consistente, onde os orbitais moleculares são combinações lineares de orbitais atômicos).

No caso do espalhamento elástico, onde precisamos descrever apenas o estado fundamental do alvo molecular, os orbitais desocupados são utilizados na construção de configurações, tomadas como base para expansão da função de onda de espalhamento.

Quando estamos interessados no estudo de excitações eletrônicas do alvo, precisamos dos possíveis estados finais do alvo. Neste caso recorreremos ao IVO's [21] (Improved Virtual Orbitals), que são obtidos através da diagonalização do potencial de  $N - 1$  elétrons, onde são utilizados os mesmos orbitais ocupados utilizados para descrever o estado fundamental.

# Ressonância de Forma

Ressonância de forma é um dos fenômenos mais surpreendentes na área de espalhamento. Ressonâncias são observadas em física atômica, nuclear e de partículas. Em sua forma mais elementar leva a picos na seção de choque como função da energia.

Há muitas aproximações para o fenômeno, todas tendo em comum, uma variação aguda na seção de choque na energia ressonante, que está de alguma forma relacionada a existência de um estado quase ligado do sistema projétil-alvo com energia  $E_R$ . Quando o projétil é capturado temporariamente, esta é a causa do aparecimento de uma súbita variação da seção de choque num pequeno intervalo de energia [24].

Apresentaremos, a seguir, os pontos que consideramos de suma importância, para o entendimento do que seja uma ressonância de forma; fazendo uma analogia do que ocorre no espalhamento de uma partícula por potencial caixa, que é um dos sistemas mais elementares, e o espalhamento de elétrons por molécula de Nitrogênio. É claro que este tema é abordado em vários livros texto de colisões atômicas. [24-26].

### 3.1 Potencial Caixa

Vamos resolver o problema de espalhamento de uma partícula por um potencial tipo caixa. Antes de tudo, vamos fazer algumas considerações para efeito de simplificação do problema:

- Adotaremos o sistema de coordenadas esféricas.
- Consideraremos um potencial central e Real, ou seja, que dependa somente da magnitude de  $|\mathbf{r}|$ . Desta forma transformamos um problema 3D que depende das variáveis  $r, \theta, \phi$ ; num problema 1D que dependa somente da variável  $r$ .
- Consideremos ainda que a partícula a ser espalhada seja de massa  $m$ , e sem spin.

O Operador Hamiltoniano é:  $H = -\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \nabla_r^2 + V$ , que em coordenadas esféricas se escreve:  $H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{L^2}{\hbar^2 r^2} \right] + V(r)$

A partir destas considerações montamos a equação de Schrödinger para qualquer função radial, que toma a forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R_l(k, r) + V(r)R_l(k, r) = ER_l(k, r) \quad (3.1)$$

fazendo agora algumas substituições, e transformando a equação convenientemente, obtemos:

$$[d^2/dr^2 + k^2 - l(l+1)/r^2 - U(r)]y_l(k, r) = 0 \quad (3.2)$$

onde  $U(r) = \frac{2mV(r)}{\hbar^2}$  é o potencial reduzido, e  $y_l(k, r) = rR_l(k, r)$ .

A solução para partícula livre da equação de Schrödinger nestas condições possui a forma:

$$y_l(k, r) = kr[C_l(k)j_l(kr)] \quad (3.3)$$

onde  $j_l(kr)$  são funções de Bessel esféricas, as funções de Bessel  $j_l$  são regulares na origem. Na forma assintótica, quando  $r \rightarrow \infty$ , obtemos uma expressão da forma:

$$y_l(k, r) \rightarrow A_l(k) \sin\left[kr - \frac{1}{2}l\pi\right]. \quad (3.4)$$

A onda associada a uma partícula livre é uma senóide; agora se resolvemos a equação de Schrödinger para um potencial diferente de zero ( $V(r) \neq 0$ ), mas de curto alcance, na condição assintótica, quando  $r \rightarrow \infty$ , obtemos com um pouco de álgebra uma solução da forma:

$$y_l(k, r) \rightarrow A_l(k) \sin\left[kr - \frac{1}{2}l\pi + \delta_l(k)\right] \quad (3.5)$$

A quantidade  $\delta_l(k)$  é chamado desvio de fase, e tem um papel importante na descrição da interação entre partícula e alvo espalhador. Observamos que a forma assintótica da função de espalhamento carrega a informação de onda livre mais um desvio de fase. A forma na qual as soluções foram apresentadas tem a vantagem de nos permitir fazer uma análise das ondas parciais das fases, como veremos adiante.

A próxima etapa, na solução do problema de espalhamento, é determinar a amplitude de espalhamento  $f(k, \theta, \phi)$ , a seção de choque diferencial e, por último a seção de choque integral. Podemos obter a amplitude de espalhamento a partir da condição assintótica da função de espalhamento:

$$\Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}(k, \mathbf{r}) \rightarrow A(k) \left[ \exp(i \mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}) + f(k, \theta, \phi) \cdot \frac{\exp(i k r)}{r} \right] \quad (3.6)$$

comumente chamada: “onda plana + onda esférica”; basicamente expandimos a onda plana em ondas esféricas, e com um pouco de álgebra obtemos:

$$f(k, \theta) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l + 1) \exp\{i \delta_l(k)\} \sin \delta_l(k) P_l(\cos \theta) \quad (3.7)$$

onde  $P_l(\cos \theta)$  são os polinômios de Legendre. A seção de choque diferencial é então obtida como:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(k, \theta) = |f(k, \theta)|^2 \quad (3.8)$$

A seção de choque total é então obtida como:

$$\sigma_{tot}(k) = 2\pi \int_0^{\pi} \frac{d\sigma}{d\Omega}(k, \theta) \sin(\theta) d\theta \quad (3.9)$$

a partir deste ponto chegamos facilmente na expressão para seção de choque total:

$$\sigma_{tot} = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l. \quad (3.10)$$

Podemos notar, que os desvios de fase, nos permite determinar não somente a amplitude de espalhamento (3.7), como também a seção de choque total (3.10).

É fácil observar um fenômeno muito conhecido em colisões de elétrons de baixa energia, chamado efeito **Ramsauer-Townsend**. Ocorre quando o potencial é fortemente atrativo o suficiente para que o desvio de fase seja  $\delta_0 = \pi$  para uma onda  $s$  ( $l = 0$ ), a seção de choque  $\sigma_{tot}$  é zero. Neste caso comparando as equações (3.4) e (3.5) observamos que nestas condições a onda espalhada entra em fase com a onda livre, e desta forma a partícula se comporta como se estivesse livre. Este efeito foi observado experimentalmente em espalhamento de elétrons por gases raros como argônio, kriptônio e xenônio. Foi observado pela primeira vez em 1923 [26].

Já temos os elementos necessários para resolver o problema do potencial caixa, onde o potencial é dado por:

$$V = \begin{cases} V_0 & \text{constante para } r < a, \\ 0 & \text{para qualquer outra parte.} \end{cases} \quad (3.11)$$

Se  $V_0 > 0$ , trata-se de potencial repulsivo; se  $V_0 < 0$ , caso atrativo, onde  $a$  é o alcance do potencial ou largura da caixa. Na Fig. (3.1) mostramos o potencial efetivo

para o potencial caixa que assume a forma:

$$U_{eff} = U(r) + \frac{l(l+1)}{r^2}. \quad (3.12)$$

Nesta expressão, notamos a importância da barreira de momento angular no aprisionamento temporário da partícula incidente, como vemos a barreira de momento angular é repulsiva, e vai ficando mais alta e larga a medida que  $l$  aumenta. Podemos então deduzir que, quanto maior  $l$ , mais difícil é para a partícula sentir o potencial espalhador. Na região de baixa energia, poucas ondas parciais contribuem significativamente para a seção de choque total, pois, quando aumentamos  $l$ , a barreira fica tão larga e alta que a partícula não chega a sentir o potencial. Desta forma, a função de onda parcial não sofre quase desvio, e como sabemos a seção de choque dada pela Eq.(3.10) vai a zero. Para uma onda  $s$  ( $l = 0$ ) a partícula vê uma caixa. Quando  $l > 0$ , o potencial efetivo se modifica. Ainda na Fig. (3.1) vemos duas situações interessantes:

- se a partícula estiver com energia  $E_1$ , ela sente o potencial efetivo e é espalhada;
- se a partícula estiver com energia  $E_2$ , ela primeiro sente o potencial repulsivo da barreira, conseguindo tunelar em alguns casos a barreira e sentir o potencial espalhador, e após algum tempo, consegue escapar de lá pelo mesmo efeito. Notamos que, neste caso, não há um estado genuinamente ligado, pois  $E_2 > 0$ ; seria um estado ligado se a barreira fosse infinitamente alta, para não deixar a partícula escapar, o que não ocorre aqui. Mas, ao mesmo tempo dentro da caixa  $E_2 < U_{eff}$ ,

isto se torna um estado quase-ligado, virtual ou metaestável de longo tempo de vida  $\tau$  [25]. Basicamente é isto que ocorre quando espalhamos elétrons de baixa energia pela molécula de Nitrogênio, o elétron é temporariamente capturado pela molécula num estado virtual, e depois de decorrido um certo tempo  $\tau$ , ele consegue escapar da molécula. A este estado virtual, chamamos de ressonância de forma ou de potencial. Existe outros tipos de ressonâncias em espalhamento, como a de Feshbach [25], que não serão discutidas aqui.

Fora da caixa temos a solução da onda livre, que já resolvemos anteriormente. O que precisamos fazer é resolver a equação de Schrödinger na região do espalhamento. Para isto, integramos a equação de Schrödinger de 0 a  $a$  e igualamos a solução exterior e interior e suas derivadas logarítmicas em  $a$ . Assim, teremos uma solução contínua em  $r$  para a função de espalhamento. Podemos obter a solução interior e exterior, que assumem a forma respectivamente:

$$R_l(k, r) = C_l j_l(kr), \quad (3.13)$$

$$R_l(k, r) = j_l(kr) - \tan \delta_l n_l(kr). \quad (3.14)$$

Onde  $n_l(kr)$  são funções esféricas de Neumann. Denotando a derivada logarítmica como:

$$\gamma_l(k) = [R_l^{-1}(dR_l/dr)]_{r=a} \quad (3.15)$$

obtemos para os desvios de fase a relação:

$$\tan \delta_l = \frac{kj'_l(ka) - \gamma_l(k)j_l(ka)}{kn'_l(ka) - \gamma_l(k)n_l(kr)} \quad (3.16)$$

que pode ser também utilizada para um potencial que não seja do tipo caixa, mas que tenha um alcance finito “ $d$ ”, de tal forma que possamos desprez -lo a partir deste ponto.

Na Fig. (3.2) apresentamos a solu o do problema do espalhamento por potencial caixa para uma onda  $s$  ( $l = 0$ ), onde comparamos a solu o de onda livre com a solu o para potencial caixa tanto no caso atrativo como no caso repulsivo. Sem perda de generalidade, quando o potencial   atrativo ( $V_0 < 0$ ) dizemos que a fun o de onda de espalhamento se adianta em rela o a fun o de onda livre ( $\delta_l > 0$ ), caso o potencial seja repulsivo ( $V_0 > 0$ ) a fun o de onda se atrasa em rela o a onda livre ( $\delta_l < 0$ ). Mais uma vez este fato vem confirmar o efeito *Ramsauer-Townsend* j  mencionado, onde no caso atrativo a fase sofre um desvio de  $\pi$ , e com isto a se o de choque total vai a zero.

### 3.2 Alguns tipos de Resson ncia

De acordo com a Fig. (3.3), apresentamos alguns tipos de resson ncias. Assim como os desvios de fase quanto as se es de choque correspondentes. Com isto podemos fazer algumas observa es a respeito:

a) Representa uma ressonância de forma, do mesmo tipo que aparece na simetria  $\Pi_g$  da molécula de Nitrogênio, também chamada de ressonância pura de Breit-Wigner. A fase  $\delta$  começa em zero, ou seja ainda não havia espalhamento, quando  $\delta$  passa por  $\pi/2$  a seção de choque atinge seu máximo, depois atinge o zero novamente quando  $\delta$  passa por  $\pi$ .

c) a fase  $\delta$  começa em  $\pi/2$  o espalhamento já havia começado, chamado espalhamento de background que é devido a outras ondas parciais ou ao espalhamento de “esfera rígida”. A seção de choque começa no máximo, vai a zero quando  $\delta$  passa por  $\pi$ , e depois volta ao máximo quando  $\delta$  passa por  $3\pi/2$ . Esta ressonância é um mínimo quando  $\delta$  passa por  $\pi$ .

b) e d) são casos intermediários, já havia espalhamento de background para as fases correspondentes.

A forma Lorentziana da ressonância de forma que aparece na simetria  $\Pi_g$  da molécula de Nitrogênio pode ser obtida da seguinte maneira: partindo-se da condição assintótica de espalhamento Eq. (3.6) na notação de Dirac:

$$\langle \mathbf{x} | \Psi^{(+)} \rangle \rightarrow \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \left[ \exp(ikz) + f(\theta) \frac{\exp(ikr)}{r} \right] \quad (3.17)$$

devido a simetria do problema expandindo-se a onda plana em ondas esféricas, e rearranjando os termos obtemos:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \langle \mathbf{x} | \Psi^{(+)} \rangle = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \sum_l (2l+1) \frac{P_l}{2ik} \left[ [1 + 2ikf_l(k)] \frac{\exp(ikr)}{r} - \frac{\exp -i(kr - l\pi)}{r} \right] \quad (3.18)$$

A física do espalhamento fica clara desta forma. Podemos imaginar que na ausência do espalhador, a onda plana é como a soma de onda esférica incidente  $\exp -i(kr - l\pi)/r$ , e onda esférica emergente  $\exp(ikr)/r$  para cada  $l$ . A presença do espalhador muda apenas o coeficiente da onda emergente como segue:

$$1 \rightarrow 1 + 2ikf_l(k), \quad (3.19)$$

a onda incidente fica completamente inalterada. Supondo  $S_l(k) = 1 + 2ikf_l(k)$ , que chamamos matriz de espalhamento, já podemos pela conservação da probabilidade inferir que a matriz  $S$  é unitária, ou seja:  $|S_l(k)| = 1$ . Esta relação é conhecida como *relação de unitariedade* para  $l$ -ésima onda parcial. Fazendo

$$S_l(k) = \exp(2i\delta_l(k)), \quad (3.20)$$

e após alguns cálculos chegamos a:

$$f_l = \frac{1}{k \cot \delta_l(k) - ik}. \quad (3.21)$$

Supondo que  $\cot(\delta_l(k))$  varia suavemente na vizinhança da ressonância, isto é  $E \simeq E_r$  ( $\delta_l \simeq \pi/2$ ) podemos expandir  $\cot(\delta_l)$  como segue:

$$\cot(\delta_l) = \cot(\delta_l)|_{E=E_r} - c(E - E_r) + 0[(E - E_r)^2] \quad (3.22)$$

como sabemos a função  $\cot$  é uma função ímpar, de qualquer forma o primeiro termo é nulo. A Eq. (3.21) assume a forma:

$$f_l(k) = \frac{1}{k [-c(E - E_r) - i]} \quad (3.23)$$

e definindo  $c = 2/\Gamma$ , reempregando nas equações (3.23) e utilizando as equações (3.8), (3.9) e (3.10) obtemos finalmente:

$$\sigma_l = \frac{4\pi}{k^2} \frac{(2l + 1)(\Gamma/2)^2}{(E - E_r)^2 + \Gamma^2/4} \quad (3.24)$$

que é conhecida como ressonância pura ou de Breit-Wigner [25]. Como se pode notar possui a forma Lorentziana, e a largura  $\Gamma$  está a meia-altura da seção de choque máxima, [cf. Fig. (3.4)].

### 3.3 Características de uma Ressonância de Forma

As características de uma ressonância de forma são basicamente duas:

- Posição e também chamada  $E_R$  (Energia de Ressonância).

- Largura  $\Gamma$  da ressonância está associada ao tempo de aprisionamento do elétron incidente na molécula.

É possível estimar grosseiramente o tempo de aprisionamento por pelo menos duas maneiras:

- a) Relação de incerteza de Heisenberg, observando que  $\Gamma = \Delta E$ ,  $\Delta t = \tau$  é o tempo de aprisionamento da partícula pelo alvo, temos então:  $\Delta E \Delta t \simeq \hbar$  e conseqüentemente:

$$\tau \simeq \frac{\hbar}{\Gamma} \quad (3.25)$$

- b) Resolvendo o problema de espalhamento de baixa energia por potencial caixa profundo. Especificamente, fazendo-se as seguintes considerações:

$$k a \ll 1, \quad (3.26)$$

$$\kappa a \gg k a, \quad (3.27)$$

$$\kappa a > l(l + 1), \quad (3.28)$$

onde  $\kappa = \sqrt{k^2 + U_0}$ , ( $\kappa$  se refere a energia cinética da partícula dentro da caixa) entendemos que a Eq. (3.27) significa que o potencial é fortemente atrativo e por isso a partícula dentro do poço sofre um aumento considerável em sua energia cinética. Utilizando a expressão (3.16), com as condições acima citadas,

mais a expansão em série das funções de Bessel esféricas e um pouco de álgebra chegamos a expressão para os desvios de fase:

$$\tan \delta_l \simeq \frac{(ka)^{2l+1}}{D_l} \frac{1 - a\gamma_l(k)}{l+1 + a\gamma_l(k)} \quad (3.29)$$

onde

$$D_l = (2l+1)!!(2l-1)!!, l > 0 \quad (3.30)$$

$$D_0 = 1 \quad (3.31)$$

Desprezando o desvio de fase devido ao espalhamento de background de "esfera rígida", para as proximidades de  $k^2 = k_r^2$  (vizinhança da ressonância) obtemos:

$$\tan \delta_l \simeq \frac{\Gamma(E)}{2(E_r - E)} \quad (3.32)$$

onde

$$\Gamma(E) = (ka)^{2l+1} \left( \frac{2\hbar}{ma^2} \right) \quad (3.33)$$

Agora vamos considerar que o pacote de onda espalhado esteja centrado a uma distância  $r$ :

$$r \simeq vt - \left[ \frac{d\phi}{dk} \right]_{k=k_i} \quad (3.34)$$

onde  $\phi$  é a fase da amplitude de espalhamento ' $f$ '. Devido a condição de *causalidade de Wigner* que diz que, a onda emergente não pode se adiantar mais da onda incidente, que a dimensão linear do alvo  $a$ , isto é fácil de deduzir da expressão acima, que pode ser escrito na forma

$$\frac{d\phi}{dk} \geq -a \quad (3.35)$$

Em particular, se a  $l$ -ésima onda parcial domina a amplitude de espalhamento na vizinhança da ressonância  $E_R$ , devemos ter o desvio de fase parcial tal que:

$$\frac{d\delta_l(k)}{dk} \geq -a. \quad (3.36)$$

O maior avanço no tempo possível que podemos ter pode ser estimado grosseiramente como:

$$\Delta t_{\max} \simeq a/v \quad (3.37)$$

A partir da Eq. (3.32), obtemos facilmente os desvios de fase:

$$\delta_l(k) = \arctan \left[ \frac{\Gamma}{2(E_R - E)} \right] \quad (3.38)$$

Com auxílio da Eq. (3.34) obtemos:

$$\Delta t = v^{-1} \frac{d\delta_l}{dk} = \hbar \frac{d\delta_l}{dE}. \quad (3.39)$$

Uma vez que

$$\frac{d\delta_l}{dE} = \frac{\Gamma/2}{(E - E_R)^2 + \Gamma^2/4}, \quad (3.40)$$

obtemos finalmente a expressão para o tempo de aprisionamento da partícula pelo alvo espalhador:

$$\Delta t = \hbar \frac{\frac{1}{2}\Gamma}{(E - E_R)^2 + (\frac{1}{2}\Gamma)^2}, \quad (3.41)$$

que alcança seu valor máximo em  $E = E_R$ , o que concorda com o princípio da incerteza de Heisenberg apresentado no item a).

De acordo com comentários desta seção, ressonâncias estão associadas com estados metaestáveis de tempo de vida  $\tau \approx \hbar/\Gamma$  que induz um longo tempo de retardamento no espalhamento (conforme estimamos). Isto naturalmente leva a variações súbitas da seção de choque num pequeno intervalo de energia. Desta forma, a solução

do problema do potencial caixa provê uma ilustração do que ocorre no fenômeno de ressonância.

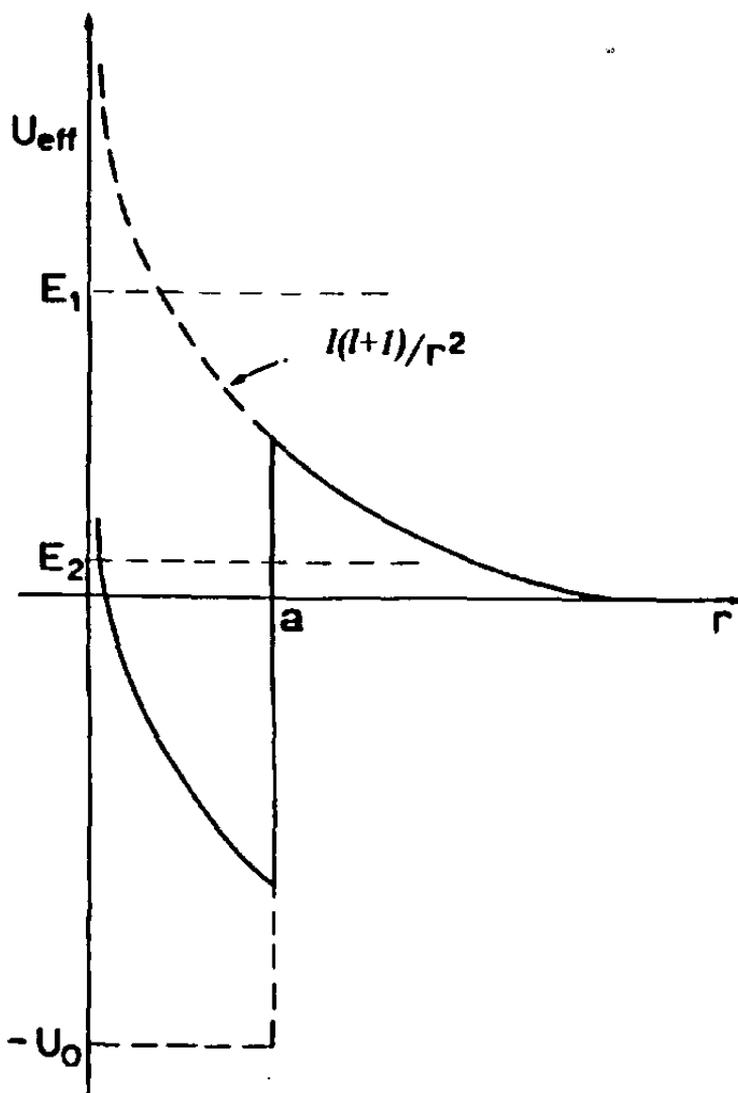


Figura 3.1: Potencial efetivo e importância da barreira angular no aprisionamento temporário da partícula.

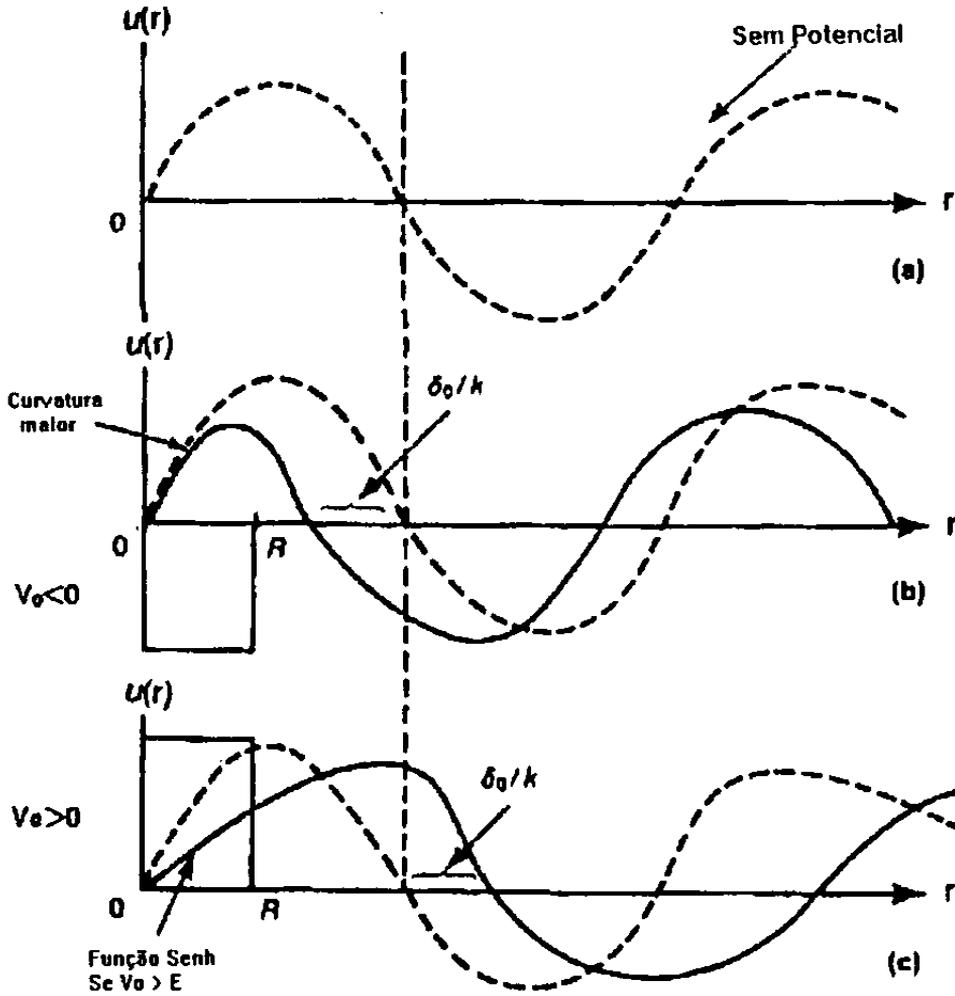


Figura 3.2: Soluções para espalhamento por potencial tipo caixa para onda  $s$  ( $l=0$ ), comparando-se a onda livre com a onda distorcida devido a presença do potencial atrativo ou repulsivo.

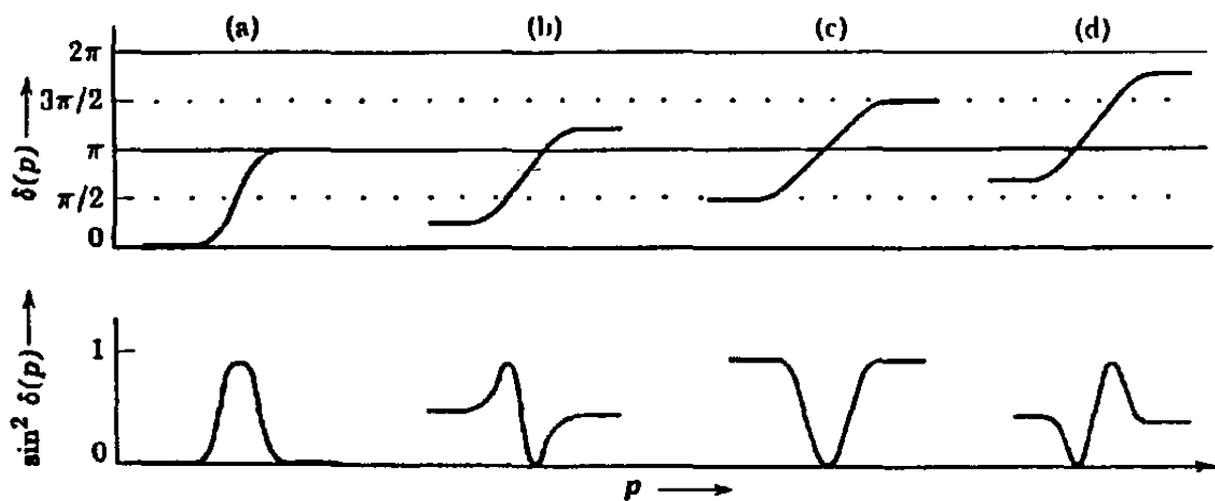


Figura 3.3: Vários tipos de ressonância de Forma em espalhamento com seus respectivos desvios de fase.

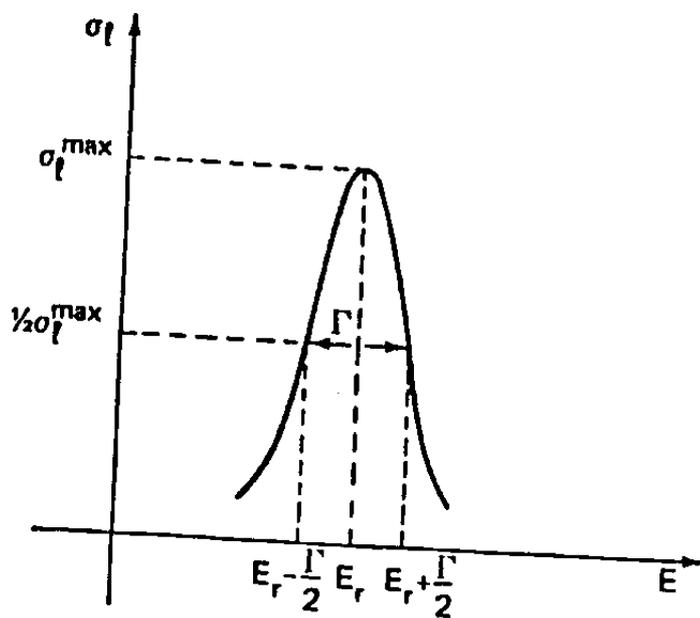


Figura 3.4: Forma Lorentziana da ressonância pura ou de Breit-Wigner, a largura encontra-se a meia altura da seção de choque máxima.

## Estrutura Eletrônica

Neste capítulo apresentaremos as bases utilizadas no cálculo do espalhamento elástico de elétrons por  $N_2$ , e discorreremos um pouco a respeito sobre as diferenças entre as mesmas.

A molécula de  $N_2$  pertence ao grupo pontual  $D_{\infty h}$ , possui 14 elétrons e apresenta a seguinte configuração no estado fundamental:

$$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(\pi_{ux}, \pi_{uy})^4 \quad (4.1)$$

Com a introdução do pseudopotencial BHS os elétrons do caroço são removidos, ficando a molécula com apenas 10 elétrons, que são os de valência:

$$(PP)(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(\pi_{ux}, \pi_{uy})^4. \quad (4.2)$$

Realizamos cálculos de espalhamento na aproximação estático-troca com três bases diferentes, todas obtidas através de método variacional para o pseudopotencial BHS, uma discussão sobre a técnica de obtenção destas bases encontra-se no apêndice B. A finalidade de trabalharmos com bases diferentes, foi verificar como a posição e

largura da ressonância (estrutura) se modificavam quando mudávamos as funções de base. Dentre as 3 bases escolhemos uma delas para efetuar o cálculo que inclui efeitos de polarização, cálculo este que demanda muito tempo computacional; como já afirmamos anteriormente as funções de base são Gaussianas Cartesianas, que foram as seguintes:

**base<sub>1</sub>:** [6S6P2D] + centro extra [1S1P] no centro da molécula de Nitrogênio

**base<sub>2</sub>:** [4S5P3D]

**base<sub>3</sub>:** [5S5P2D] + centro extra [1S1P] no centro da molécula de Nitrogênio

Os expoentes das Gaussianas para a base<sub>1</sub>, base<sub>2</sub> e base<sub>3</sub> encontram-se na tabela (4.1). As energias orbitais e eletrônicas para estas bases encontram-se na tabela (4.2). Apresentamos ainda, um diagrama de energia do estado fundamental na figura (4.1). A distância entre os átomos de Nitrogênio utilizada é de 2.068 u.a, as energias orbitais, e eletrônicas são dadas em Hartree. Todas as Gaussianas utilizadas no cálculo de estrutura eletrônica com pseudopotencial são descontráidas. Há ainda uma quarta base, base<sub>4</sub>, que considera todos elétrons (AE), ela consiste na valência da base<sub>2</sub> utilizada para pseudopotencial, onde o caroço que é descritos pelo pseudopotencial em cada átomo de Nitrogênio é substituído por 7 funções do tipo “s” contraída em uma só, extraída da [22]. A base<sub>4</sub>: [5S5P3D] encontra-se na tabela (4.1) e suas energias orbitais e eletrônicas nas tabelas (4.2). Esta base foi utilizada para comparação com o cálculo de espalhamento com pseudopotencial na base<sub>2</sub> na aproximação que inclui efeitos de polarização. Não houve uma metodologia sistemática na escolha destas

bases, pois, neste ponto, estávamos aprendendo como a escolha da base influenciava nos resultados de espalhamento.

Faremos uma breve discussão sobre as diferenças entre as bases com pseudopotencial, considerando cada tipo de função:

- A base<sub>1</sub> possui 6s, a base<sub>2</sub> possui 4s, e a base<sub>3</sub> 5s. Sabemos que a base base<sub>1</sub> e base<sub>3</sub> possuem os expoentes das funções “s” iguais com exceção que a base<sub>1</sub> apresenta uma função “s” a mais que a base<sub>3</sub>, e mais difusa. Quando observamos as energias orbitais de simetria  $\sigma_g$  e  $\sigma_u$  referentes à estas bases, verificamos que elas apresentam energias orbitais bem próximas.
- A base<sub>1</sub> possui 6p, a base<sub>2</sub> possui 5p, e a base<sub>3</sub> 5p. Notamos que esta é a grande semelhança entre estas bases. Os expoentes destas funções são iguais para as três bases, com uma única diferença na base<sub>1</sub> que possui uma função “p” a mais, e mais difusa. Não podemos deixar de notar os centros adicionais “s” e “p” na base<sub>1</sub> e base<sub>2</sub>, que são utilizadas para espalhamento. Quando observamos as energias orbitais de  $\pi_u$ , verificamos que elas estão bem próximas uma das outras.
- A base<sub>1</sub> possui 2d, a base<sub>2</sub> possui 3d, e a base<sub>3</sub> 2d. Notamos que todas são diferentes, estas funções algumas vezes são chamadas de funções de polarização. Estas funções “d” são colocadas com a finalidade de aumentar o espaço de configurações para espalhamento.

Quando realizados cálculos de espalhamento elástico na aproximação estático-troca, todas as bases apresentaram excelente acordo, como será apresentado no capítulo 5. A escolha da base<sub>2</sub> para efetuar o cálculo que inclui efeito de polarização se deu devido:

- a energia eletrônica da molécula ser mais baixa para esta base;
- a base<sub>2</sub> possuir 74 funções de base, enquanto que a base<sub>1</sub> possui 76 funções. Se escolhêssemos a base<sub>1</sub> isto aumentaria aproximadamente  $\simeq 11\%$  nas integrais de 4 gaussianas, e 8% nas integrais de 3 gaussianas e uma onda plana em relação ao cálculo com a base<sub>2</sub>.
- a estas duas bases apresentarem excelente concordância nas seções de choque na aproximação estático-troca, que é a aproximação que contribui em 1<sup>a</sup> ordem na descrição do sistema de  $(N + 1)$  partículas.
- As base<sub>1</sub> e base<sub>2</sub> concordarem muito bem para seção de choque diferencial na aproximação estático-troca, para energia de  $E=10$  eV.

Apresentamos na tabela (4.2), ainda para comparação com nossos resultados de estrutura eletrônica obtidos com pseudopotencial, cálculo considerando todos elétrons Hartree-Fock SCF.

Expoentes das gaussianas para base<sub>1</sub>:

tipo s	9.498598	4.540970	1.086376	0.469858	0.175311	0.043827
tipo p	7.795695	2.387556	0.846434	0.307125	0.105919	0.026479
tipo d	0.469604	0.105923				
centro 1s	0.085000					
centro 1p	0.085000					

Expoentes das gaussianas para base<sub>2</sub>:

tipo s	7.4962860	5.5624060	0.7258660	0.2278370	
tipo p	7.795695	2.387556	0.846434	0.307125	0.105919
tipo d	0.941374	0.245400	0.077519		

Expoentes das gaussianas para base<sub>3</sub>:

tipo s	9.498598	4.540970	1.086376	0.469858	0.175311
tipo p	7.795695	2.387556	0.846434	0.307125	0.105919
tipo d	0.245400	0.077519			
centro 1s	0.085000				
centro 1p	0.085000				

Expoentes e coeficientes das gaussianas para base<sub>4</sub>:

7s contraída em 1s					
expoente			coeficiente		
5909.440			0.001190		
887.4510			0.009099		
204.7490			0.044145		
59.83760			0.150464		
19.99810			0.356741		
7.192740			0.446533		
2.685980			0.145603		
tipo s	7.4962860	5.5624060	0.7258660	0.2278370	
tipo p	7.795695	2.387556	0.846434	0.307125	0.105919
tipo d	0.941374	0.245400	0.077519		

Tabela 4.1: Expoentes e coeficientes para as bases: base<sub>1</sub>=[6s6p2d] + [1s1p](PP-BHS), base<sub>2</sub>=[4s5p3d](PP-BHS), base<sub>3</sub>=[5s5p2d] + [1s1p](PP-BHS), base<sub>4</sub>=[5s5p3d](AE)

base<sub>1</sub>(6s6p2d + 1s1p) inclui pseudo BHS:

$2\sigma_g, 3\sigma_g$	-1.498054	-0.636494
$\pi_{ux}$		-0.621831
$\pi_{uy}$		-0.621831
$2\sigma_u$		-0.776301
$E(ELEC)$		-31.6275596

base<sub>2</sub>(4s5p3d) inclui pseudo BHS:

$2\sigma_g, 3\sigma_g$	-1.483286	-0.637492
$\pi_{ux}$		-0.618005
$\pi_{uy}$		-0.618005
$2\sigma_u$		-0.777610
$E(ELEC)$		-31.6524787

base<sub>3</sub>(5s5p2d + 1s1p) inclui pseudo BHS:

$2\sigma_g, 3\sigma_g$	-1.520304	-0.636237
$\pi_{ux}$		-0.621831
$\pi_{uy}$		-0.621831
$2\sigma_u$		-0.776301
$E(ELEC)$		-31.6275596

base<sub>4</sub>(5s5p3d) (AE presente):

$2\sigma_g, 3\sigma_g$	-1.480077	-0.632857
$\pi_{ux}$		-0.614251
$\pi_{uy}$		-0.614251
$2\sigma_u$		-0.776301

Hartree-Fock SCF (AE):

$2\sigma_g, 3\sigma_g$	-1.47360	-0.63495
$\pi_{ux}$		-0.61544
$\pi_{uy}$		-0.61544
$2\sigma_u$		-0.77796

Extraída de P.E. Cade, K. D. Sales, and A.C. Wahl, J. Chem.Phys. 41, 1973 (1966)

$2\sigma_g, 3\sigma_g$	-1.4758	-0.6310
$\pi_{ux}$		-0.6130
$\pi_{uy}$		-0.6130
$2\sigma_u$		-0.7747

Extraída de Michael A. Morrison and Barry I. Schneider, Phys. Rev. 16, 1003 (1977)

Tabela 4.2: Energias orbitais e Eletrônicas da Molécula N<sub>2</sub> no estado fundamental com as bases: base<sub>1</sub>=[6s6p2d] + [1s1p](PP-BHS), base<sub>2</sub>=[4s5p3d](PP-BHS), base<sub>3</sub>=[5s5p2d] + [1s1p](PP-BHS), base<sub>4</sub>=[5s5p3d](AE presente), e por último cálculo com todos elétrons Hartree-Fock SCF

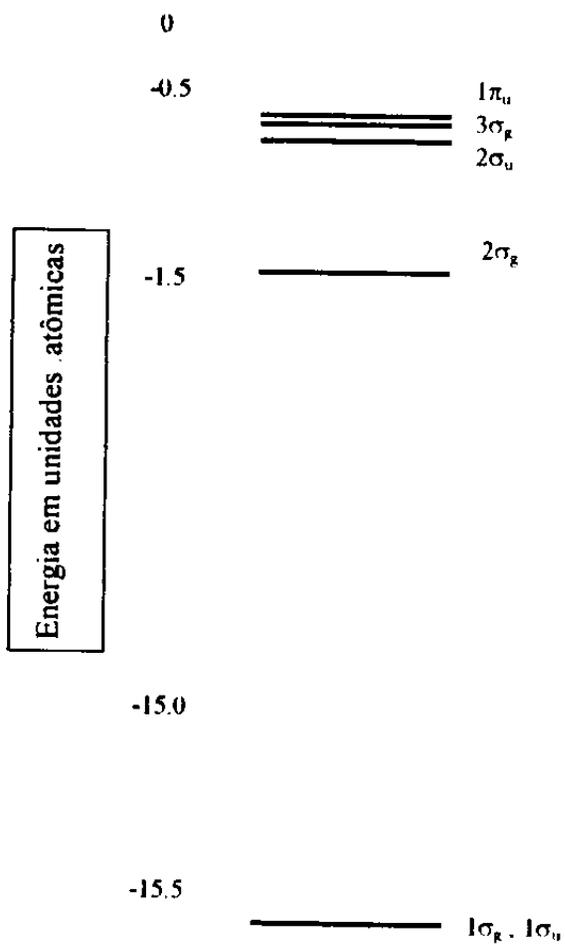


Figura 4.1: Diagrama de energia do estado fundamental da molécula  $N_2$

## Cálculos de Espalhamento

Neste capítulo discutimos a sensibilidade do pseudopotencial BHS, quanto a posição e largura da ressonância de forma, que aparece na simetria  $\Pi_g$  da molécula de Nitrogênio. Estes resultados, na primeira seção, serão apresentados na aproximação estático-troca, para as três bases, na segunda parte incluindo efeitos de polarização, numa terceira seção será apresentada uma comparação de resultados com pseudopotenciais BHS e todos elétrons (AE). Uma discussão sucinta, sobre estas simetrias, encontra-se no apêndice (C). Observamos que a medida que descrevemos melhor o sistema de  $(N + 1)$  a ressonância se desloca para esquerda. Podemos justificar este fato da seguinte forma:

- a molécula permanece no estado fundamental durante a colisão
- quando inserimos correlação no sistema de  $(N + 1)$  através de excitações virtuais do alvo, vamos abaixando a energia do sistema. Como sabemos, a ressonância está associada a um estado quase-ligado, que em nosso caso é a formação do ânion temporário  $N_2^-$ ; à medida que vamos aumentando a correlação no sistema de colisão, vamos abaixando a energia do sistema e, por outro lado, o estado fundamental fica congelado. Desta forma é possível estimar aproximadamente

a posição da ressonância simplesmente calculando a diferença de energia, do primeiro estado ligado do ânion  $N_2^-$ , e o estado fundamental da molécula neutra. Esta diferença vai diminuindo à medida que correlacionamos o ânion temporário  $N_2^-$ , e naturalmente a ressonância vai se deslocando para esquerda.

Realizamos vários cálculos modificando o espaço de configurações. Na Fig. 5.1 apresentamos os resultados obtidos da seção de choque na aproximação estático-troca para a simetria  $\Pi_g$  da molécula de Nitrogênio, para as três bases:  $base_1$ ,  $base_2$ ,  $base_3$  utilizando pseudopotencial, e comparamos com duas referências que fizeram cálculos com todos elétrons. Como podemos notar há um bom acordo nas seções de choque apresentadas. A  $base_1$ , e  $base_2$  apresentam resultados praticamente equivalentes. Isto nos levou a utilizar a  $base_2$  (74 funções) ao invés da  $base_1$  (76 funções). Nesta aproximação, a posição da ressonância ficou em torno de 4 eV para a  $base_1$ ,  $base_2$  e  $base_3$ .

Nas figuras Fig. 5.2 apresentamos as seções de choque parciais para as três bases:  $base_1$ ,  $base_2$  e  $base_3$  na aproximação estático-troca.

Na figura Fig. 5.3 apresentamos resultados de seção de choque diferencial na energia de 10eV para as três bases:  $base_1$ ,  $base_2$  e  $base_3$  na aproximação estático-troca e comparamos este resultado com dados experimentais. Notamos um excelente acordo entre os cálculos para estas bases, e um bom acordo com dados experimentais sobretudo entre 60 e 120 graus. Para ângulos pequenos (menores que 60 graus) há uma certa discrepância, o que é esperado na aproximação estática, pois, o efeito de pola-

rização tem papel essencial na descrição do espalhamento para ângulos pequenos na região de baixa energia.

Na Fig. 5.4 temos o resultado do cálculo incluindo polarização, com a configuração: que considera exclusivamente, um buraco no orbital  $\sigma_u$  e todas as partículas da base<sub>2</sub>. E, exclusivamente, buracos nos orbitais  $\pi_{ux}$ ,  $\pi_{uy}$  e todas as partículas também. Os orbitais de energia mais rasa, são os  $\pi_{ux}$ ,  $\pi_{uy}$  [cf. tabela (4.2) e figura (4.1)], que devem ser logicamente os elétrons mais fáceis de serem deslocados de seus orbitais, enquanto que o  $\sigma_u$  possui energia maior, e por isso, mais difícil de serem movidos os elétrons deste orbital. A escolha adequada da configuração, se reflete na descrição do sistema de  $(N + 1)$  partículas, e conseqüentemente na seção de choque. Com base neste argumento, podemos concluir que idealizar transições simples, que vão dos orbitais  $\pi_{ux}$  e  $\pi_{uy}$ , para quaisquer outros orbitais virtuais, é mais provável, e por isso, o sistema de  $(N + 1)$  partículas se torna mais bem descrito. Conseqüentemente, a posição da ressonância se desloca para esquerda e se estreita cada vez mais. A posição da ressonância, quando o buraco foi feito no orbital  $\sigma_u$  é 3.1 eV, e a largura, foi estimada em 0.88eV, enquanto que, na configuração com buracos em  $\pi_{ux}$ ,  $\pi_{uy}$  a posição ficou em 2.17 eV e a largura foi estimada em 0.38eV. Para melhor análise colocamos também resultados obtidos para cálculo considerando todos elétrons.

Na Fig. 5.5 temos o resultado mais interessante, que consiste basicamente, na seção de choque da simetria  $\Pi_g$  da molécula de Nitrogênio, mas, com a configuração considerando buracos exclusivamente, nos orbitais  $\sigma_g$ ,  $\pi_{ux}$ ,  $\pi_{uy}$  e todas as partículas da base<sub>2</sub>. A posição da ressonância, se desloca para 1.6 eV tanto com pseudopotencial,

como para todos elétrons no cálculo presente, e sua largura foi estimada em 0.23eV para o cálculo com pseudopotencial, e 0.16eV para o cálculo com todos elétrons, esta posição e largura está de acordo com cálculo apresentado por [23]. Este cálculo, utilizou um total de 2696 (Dois mil, seiscentos e noventa seis ) determinantes de Slater, para descrever o íon  $N_2^-$ . A posição da ressonância que obtivemos, está à esquerda, de dados experimentais  $\approx 2.39$  eV [3]. Para o cálculo presente, realizado com todos elétrons, procedeu-se basicamente, da seguinte forma: manteve-se a mesma base de valência da base<sub>2</sub>, e o caroço da molécula, que era descrito por pseudopotencial, foi trocado por funções do tipo S, em cada átomo de Nitrogênio, isto para manter aproximadamente, a mesma quantidade de funções de base. Embora haja alguma diferença, nas energias orbitais, nesta nova base para todos elétrons, a posição e a largura da ressonância concordaram muito bem, nas duas aproximações: com pseudopotencial e todos elétrons.

Apresentamos, a seguir, alguns resultados obtidos utilizando IVO (orbitais otimizados) na escolha das partículas para incluir efeito de polarização. Neste ponto, estávamos aprendendo como selecionar orbitais por simetria, e por energia para montar as configurações da função de onda. Procedemos da seguinte maneira: calculamos IVO's considerando um buraco em  $\pi_{ux}$  e congelamos o estado fundamental. Estes orbitais, como já foi comentado anteriormente, foram obtidos no campo de  $N - 1$  elétrons e por isso são melhores para descrever as excitações da molécula de  $N_2$ .

Na Fig. 5.6 apresentamos o resultado do cálculo tomando os três primeiros IVO's como partículas, em ordem crescente de energia e depois, tomando os três IVO's se-

guintes, em ordem crescente de energia. Com base nestes resultados, notamos que as transições eletrônicas de mais baixa energia contribuem mais para a descrição do sistema de  $(N + 1)$  partículas, pois, a posição da ressonância, no caso das três primeiras, ficou em 2.7 eV, e para as três seguintes em 3.3 eV. Notamos que estes resultados concordam muito bem, com que esperávamos, por teoria de perturbação.

Nas Figs 5.7 e 5.8 estudamos as transições eletrônicas por simetria, ainda pensando em teoria de perturbação, e também em transições permitidas por dipólo e transições proibidas por dipólo.

Procedemos da seguinte maneira: tomamos os IVO's que foram calculados anteriormente e fizemos buracos, e partículas da seguinte forma:

Buracos	Partículas
simetria g →	simetria g
simetria g →	simetria u
simetria u →	simetria g
simetria u →	simetria u

Mais uma vez, os orbitais foram escolhidos por ordem crescente de energia. A Fig. 5.7 apresenta a seguinte configuração: 2 buracos e 4 partículas para cada uma das transições por simetrias. A Fig. 5.8 apresenta 2 buracos e 8 partículas, para cada uma das transições por simetria. Com base nestes resultados não encontramos evidência de que na molécula de Nitrogênio, as transições permitidas por dipólo contribuem mais significativamente para a descrição do espalhamento do que as proibidas por dipolo, mas de qualquer forma, estes resultados, mais uma vez, concordam com teoria de

perturbação estacionária: quanto menor a variação da energia nas transições, estas contribuem mais significativamente, para decrescer o sistema de  $(N + 1)$  partículas. Podemos tornar isto claro, de duas maneiras.

A primeira, é fazendo uso da expressão do potencial óptico na aproximação adiabática [29]:

$$V_{(ad)}^2 = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0|V|n \rangle \langle n|V|0 \rangle}{w_0 - w_n} \quad (5.1)$$

onde  $w_0$  e  $w_n$  são estados do alvo. Notamos que, se o denominador for pequeno (a diferença de energia entre estados do alvo) haverá uma contribuição maior para o potencial, e conseqüentemente estas transições contribuem mais para descrever o espalhamento. Isto realmente foi verificado no caso do  $N_2$ ; notemos que as transições de elétrons, da simetria  $u$ , que são os mais rasos em energia, para qualquer outra simetria  $u$  ou  $g$ , apresentam resultados melhores em ambos casos, tanto para 2 buracos e 4 partículas quanto 2 buracos e 8 partículas. Notamos ainda que o cálculo que considera 2 buracos e 8 partículas, com transições da simetria  $u$  para simetria  $g$ , apresenta a posição da ressonância mais a esquerda que qualquer outra [2.7 eV], sugerindo que esta configuração descreve melhor o espalhamento. Nestas figuras (5.7 e 5.8), ao lado de cada transição, se encontra a posição da ressonância em eV.

A segunda é levando em conta que se houvesse influência da transição permitida ou proibida por dipolo, o numerador desta expressão é que seria grande, no caso da transição permitida por dipolo, ou pequeno, numa transição proibida por dipolo, dan-

do uma contribuição maior ou menor para o potencial, e daí para o espalhamento. Isto não foi verificado, pois basta notar que há caso em que transições da simetria  $g \rightarrow g$  apresentam a posição da ressonância mais à esquerda do que  $g \rightarrow u$ , a posição da ressonância, para uma transição proibida por dipolo ( $g \rightarrow g$ ) está à esquerda de uma permitida por dipolo ( $g \rightarrow u$ ). Logicamente, não podemos falar em termos absolutos de transições permitidas ou proibidas por dipolo em espalhamento, neste caso, pelo simples fato que quando consideramos que o produto antissimetrizado das funções, buraco, partícula, função de espalhamento dêem simetria global  ${}^2\Pi_g$ , as transições chamadas permitidas ou proibidas tem efeito equivalente. Vamos exemplificar, para tornar isto mais claro:

- Transição permitida por dipolo - buraco em "u", partícula em "g", função de espalhamento em "u".
- Transição proibida por dipolo - buraco em "u", partícula em "u", função de espalhamento em "g".

Quando fazemos o produto antissimetrizado destas funções, que são as funções de base, para o sistema de  $(N + 1)$  partículas, desaparece a noção de transição permitida ou proibida por dipolo. É possível também que as transições permitidas por dipolo produzam um potencial de longo alcance, e como  ${}^2\Pi_g$  é uma ressonância que está associada a um potencial de curto alcance, a formação de um estado ligado. Desta forma, transições permitidas por dipolo não influenciam no presente cálculo. Com base nestes resultados, entendemos como melhor descrever o espalhamento, escolhendo

de maneira mais eficiente, as excitações virtuais do alvo (IVO's), para descrição do espalhamento, levando em conta essencialmente as transições de menor energia. Esta metodologia permite-nos não só reduzir o tempo computacional, como, em alguns casos tornar possível a realização do cálculo, visto que, para sistemas mais complexos, não é possível fazê-lo, sem esta redução.

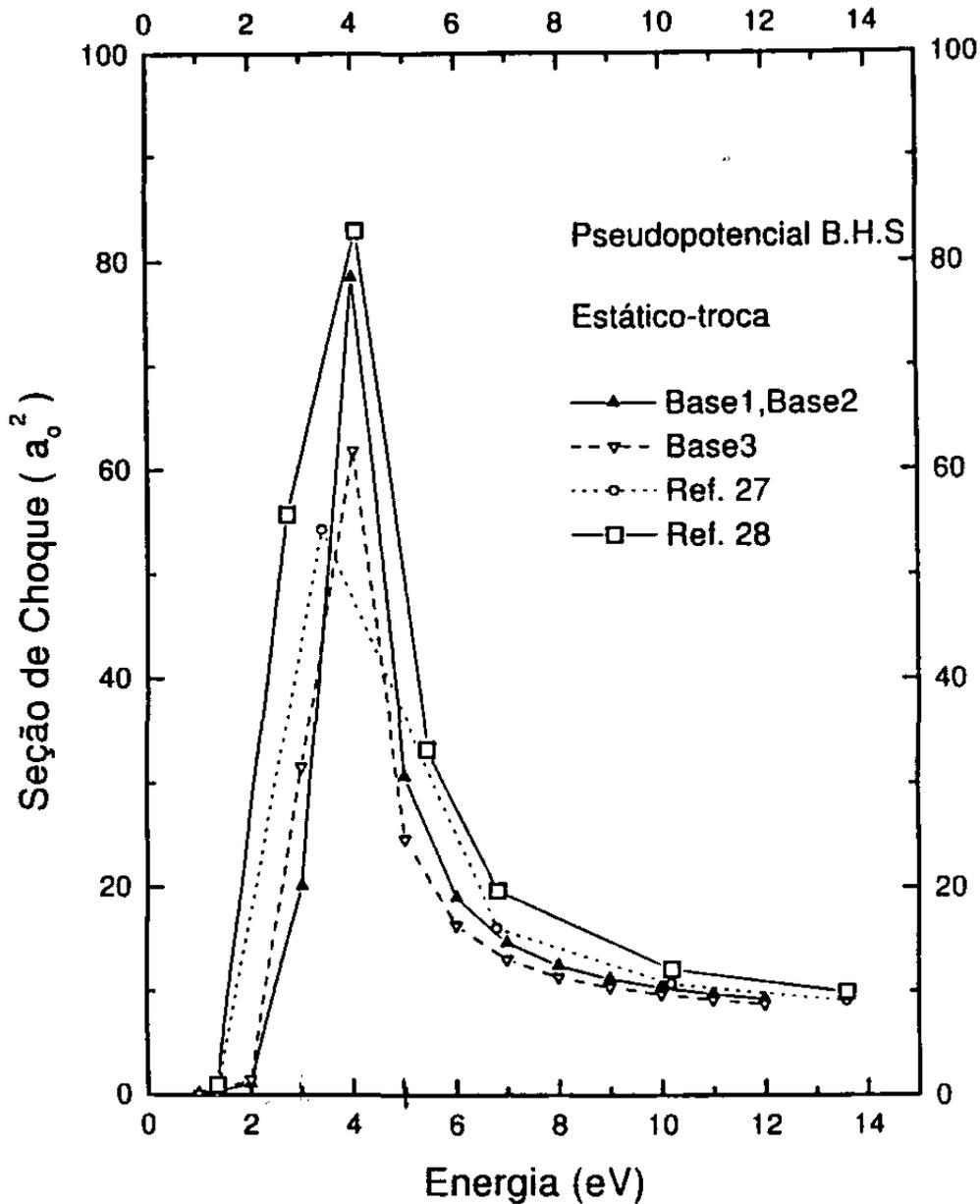
Espalhamento Elástico e-N<sub>2</sub> - Simetria  $\Pi_g$ 

Figura 5.1: Resultados da seção de choque na aproximação estático-troca para a simetria  $\Pi_g$  da molécula de Nitrogênio utilizando três bases diferentes com pseudopotencial BHS, comparando estes resultados com outras referências que não utilizam em seus cálculos pseudopotencial. [cf. Ref. [27] utiliza Potencial óptico linear], [cf. Ref. [28] utiliza Estático-troca iterativo].

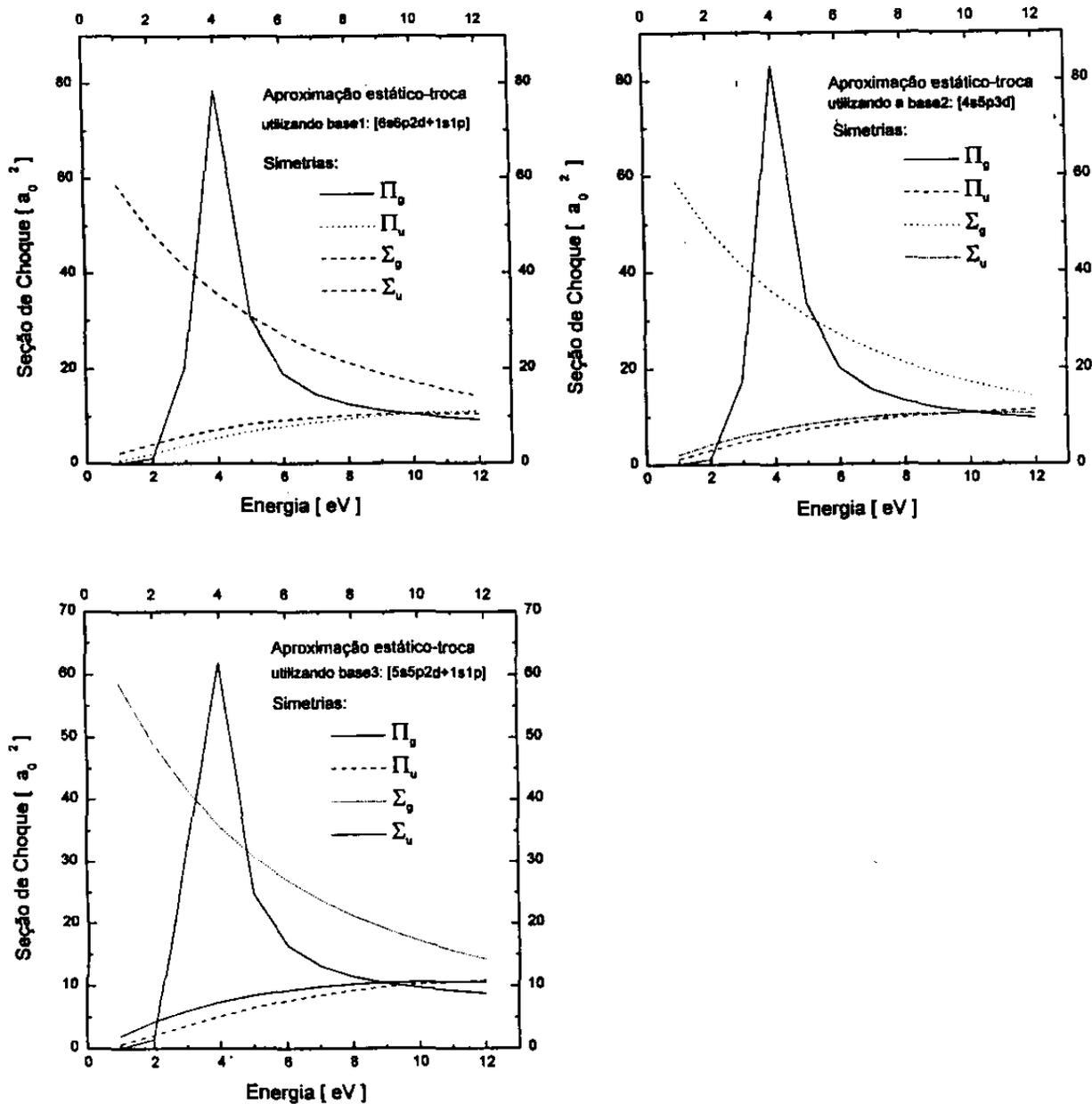


Figura 5.2: Seções de choque por simetria na aproximação estático-troca para as base<sub>1</sub>, base<sub>2</sub> e base<sub>3</sub> que utilizam pseudopotencial.

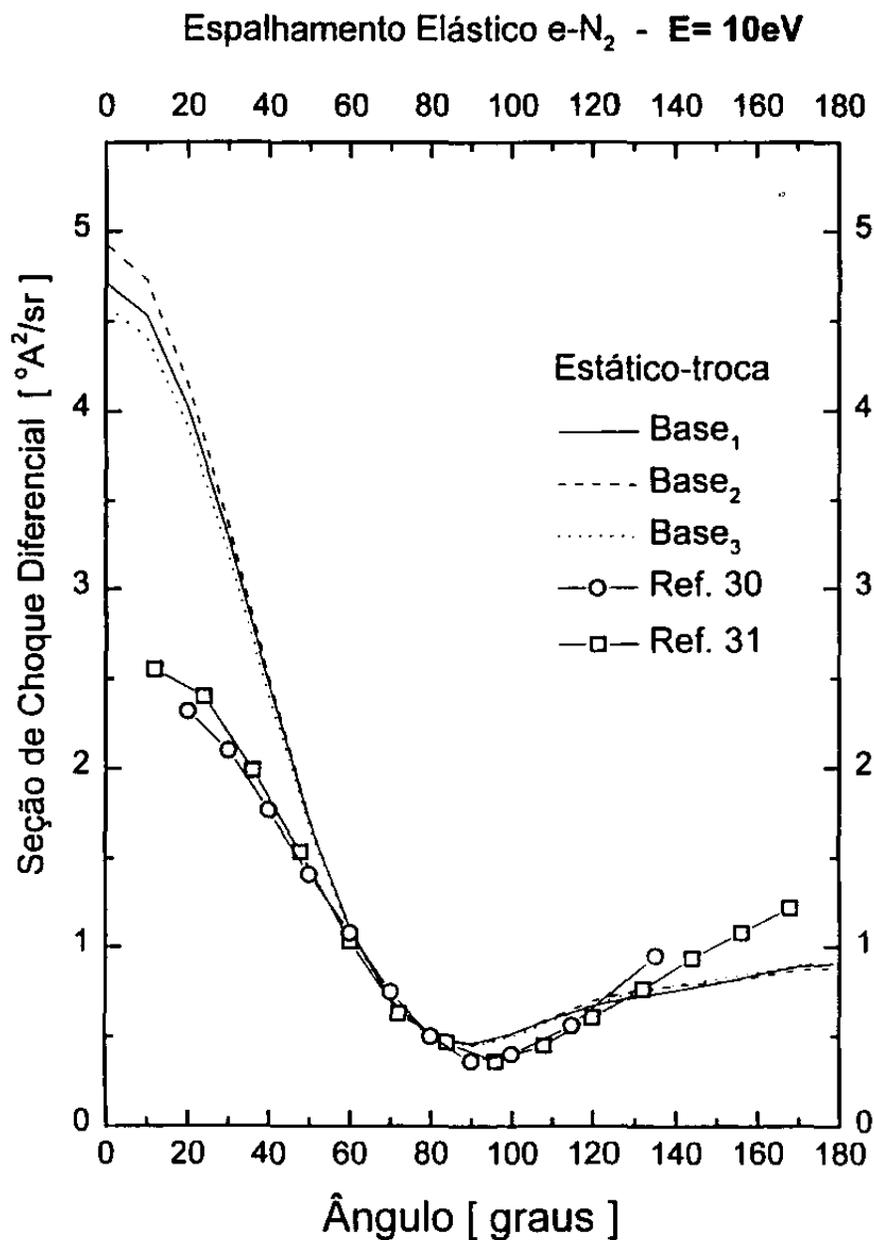


Figura 5.3: Seções de choque diferencial para energia de 10eV na aproximação estático-troca para as três bases, comparado a resultados experimentais [cf. Ref. [30], e Ref. [31]].

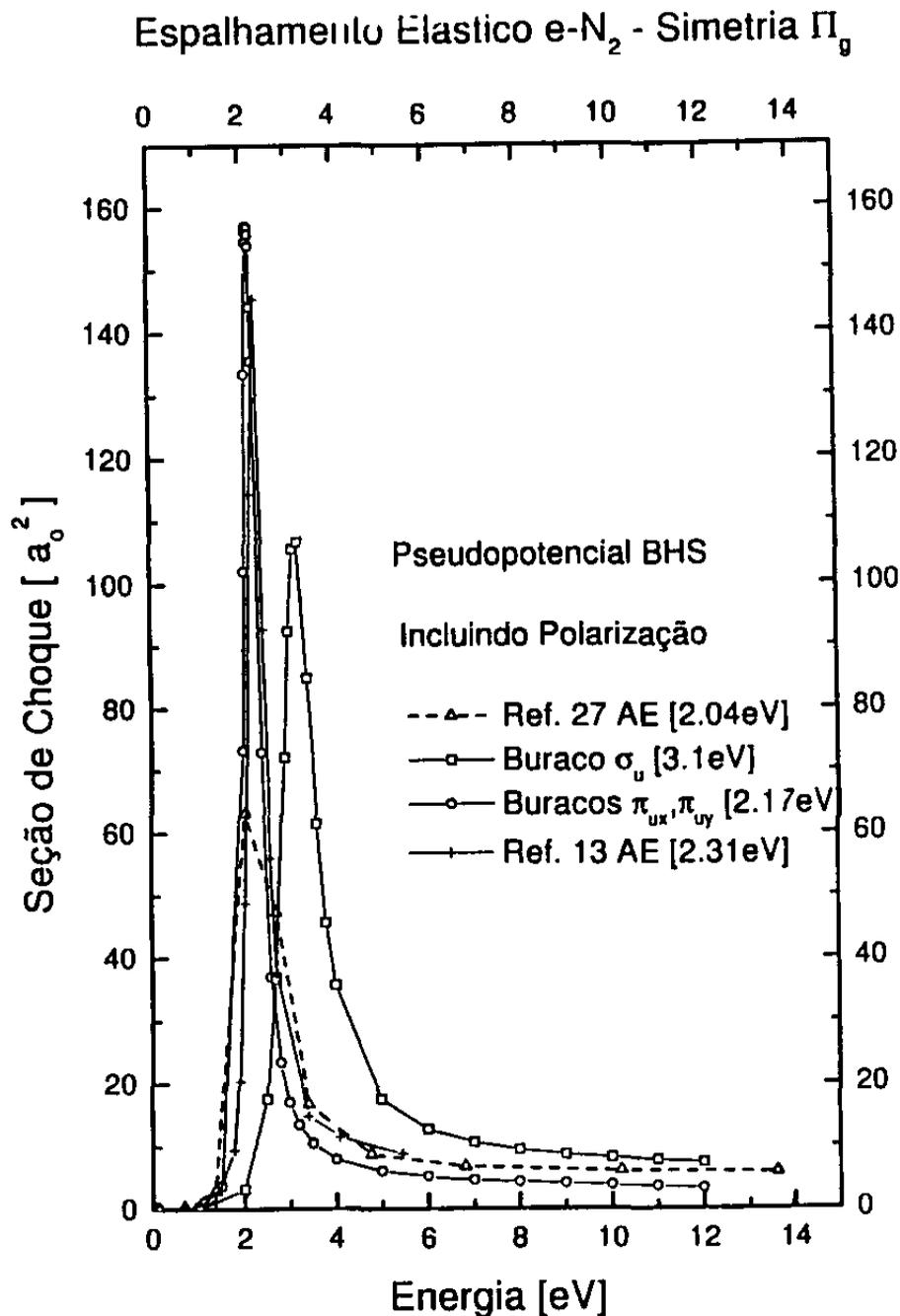


Figura 5.4: Resultados da seção de choque incluindo polarização para a simetria  $\Pi_g$  da molécula de Nitrogênio, considerando diversas configurações utilizando pseudopotencial BHS, comparado-os a outros cálculos com todos elétrons. [cf. Ref. [27] utiliza Potencial Modelo de Polarização], [cf. Ref. [13] utiliza Schwinger Multicanal].

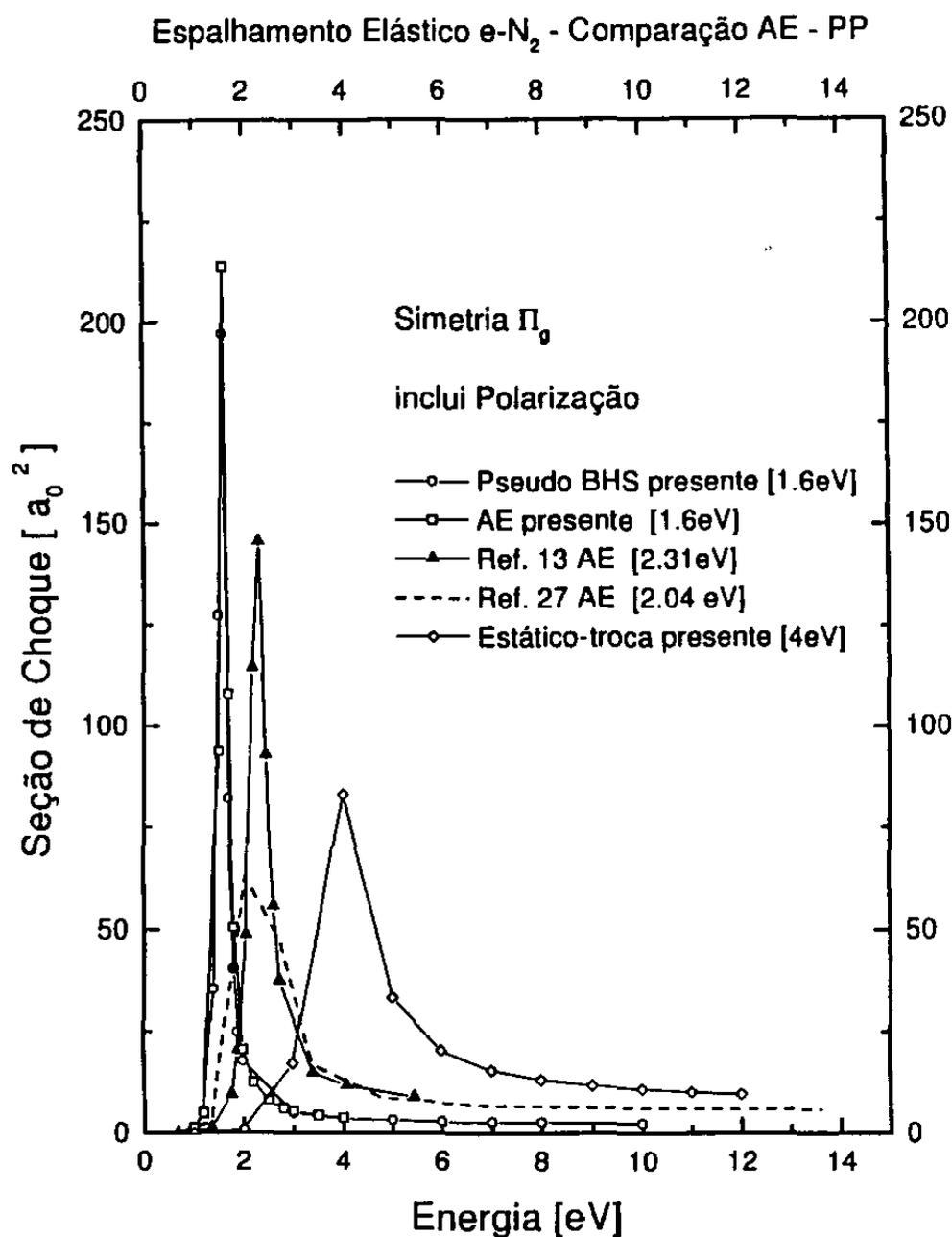


Figura 5.5: Resultados da seção de choque, na aproximação estático-troca e incluindo polarização com pseudopotencial (na configuração que leva em conta 3 buracos e todas partículas da base<sub>2</sub> perfazendo 2696 determinantes de Slater) para a simetria  $\Pi_g$  da molécula de Nitrogênio comparado a cálculos com todos elétrons. [cf. Ref. [27] utiliza Potencial Modelo de Polarização], [cf. Ref. [13] utiliza Schwinger Multicanal]

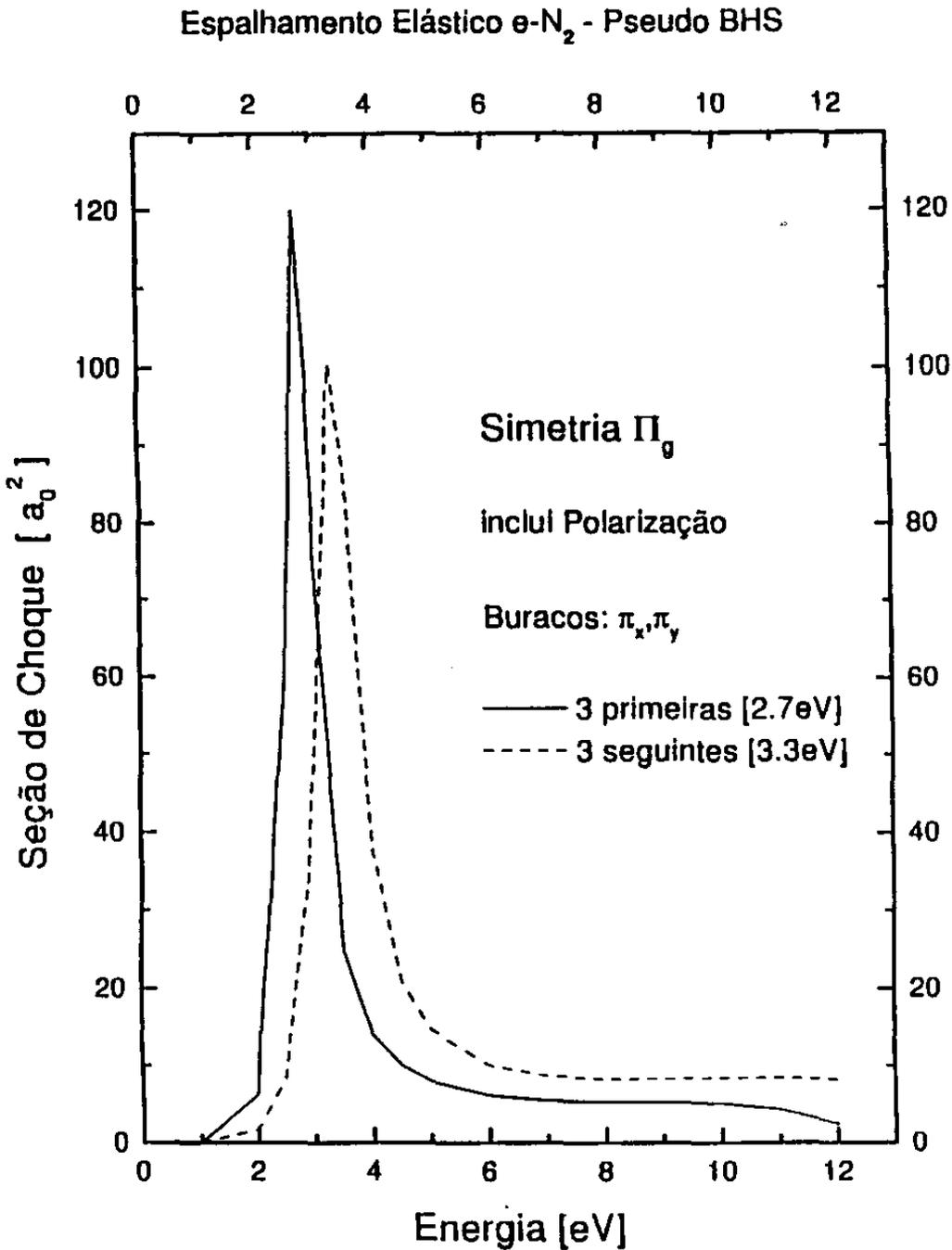


Figura 5.6: Comparação dos resultados da seção de choque, na aproximação incluindo polarização, para a simetria  $\Pi_g$  da molécula de Nitrogênio, considerando as três primeiras transições de menor energia, e as três transições seguintes.

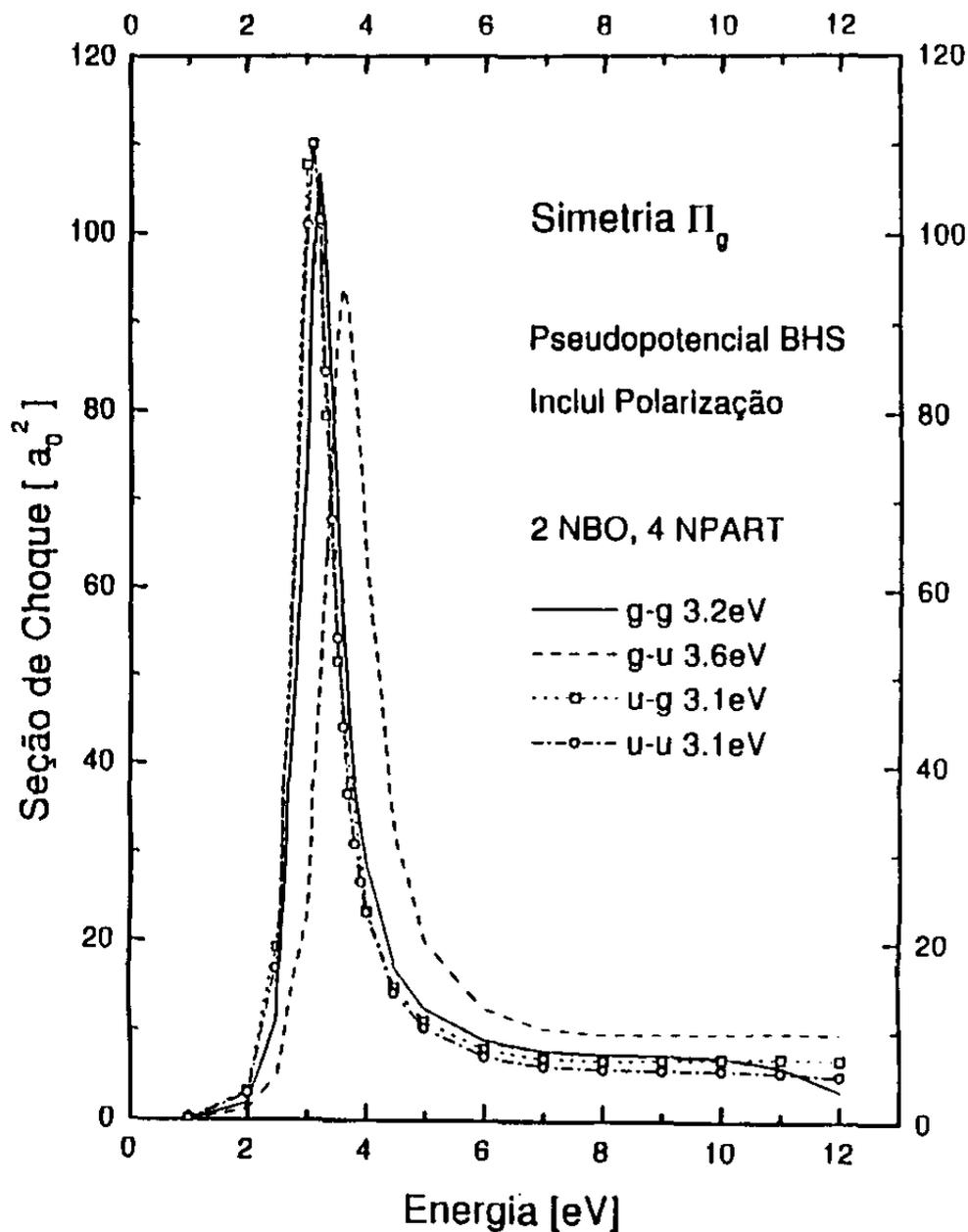
Espalhamento Elástico e-N<sub>2</sub> - Transições por Simetria

Figura 5.7: Resultados de seção de choque, para a simetria  $\Pi_g$  da molécula de Nitrogênio, considerando transições por simetria incluindo polarização, considerando dois buracos e quatro partículas.

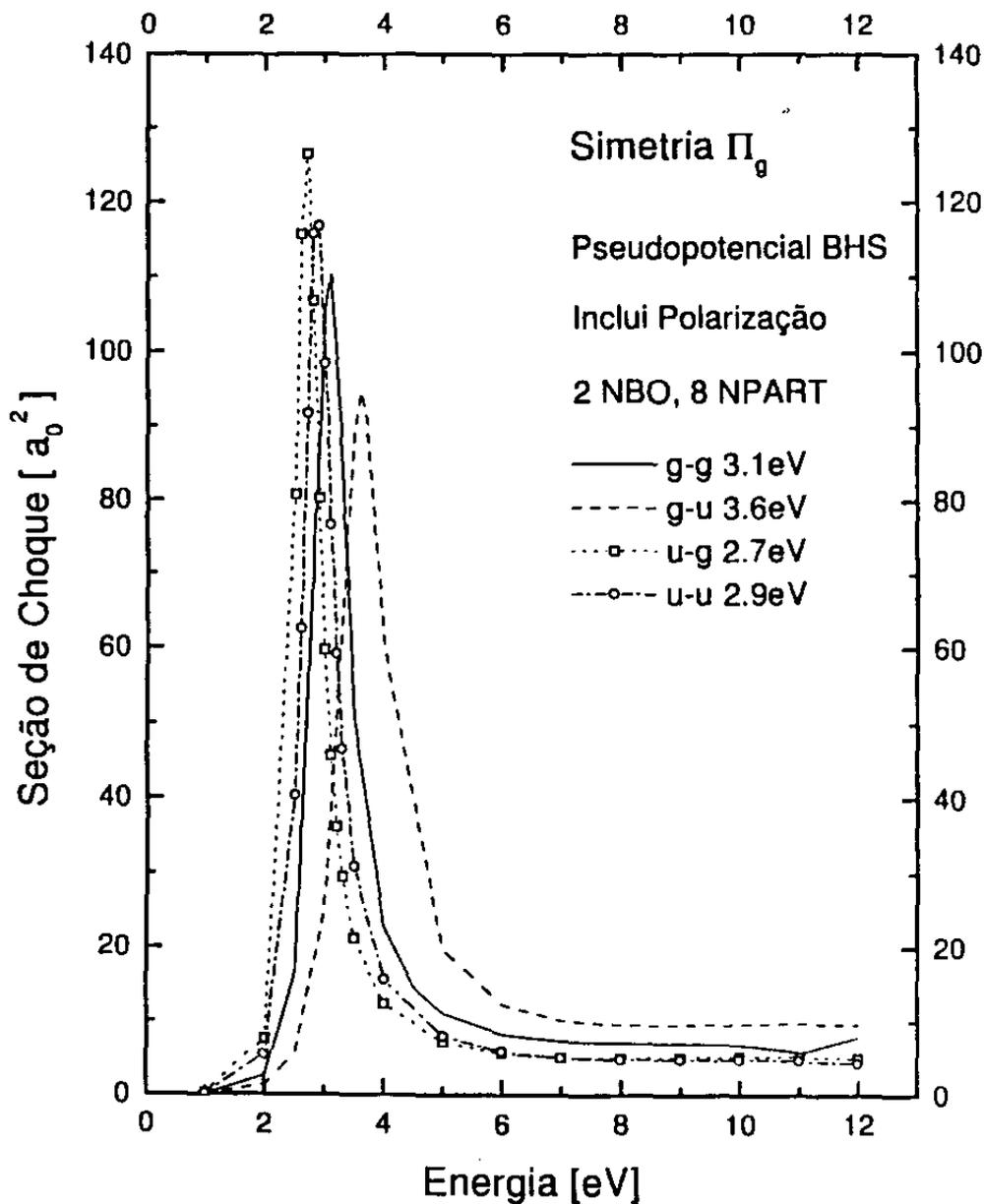
Espalhamento Elastico e-N<sub>2</sub> - Transições por Simetria

Figura 5.8: Resultados de seção de choque, para a simetria  $\Pi_g$  da molécula de Nitrogênio, considerando transições por simetria incluindo polarização, considerando dois buracos e oito partículas.

### Conclusão

Experimentalmente a posição da ressonância tem sido apontada como sendo  $\approx 2.39$  eV [3]. Em nossos resultados encontramos a posição da ressonância em 1.6 eV que embora não concorde com os resultados experimentais, aprendemos que, quando há um desbalanceamento na descrição do sistema de  $N$  partículas (molécula) em relação ao sistema de  $(N + 1)$  partículas (molécula+elétron incidente) aparece o efeito de *overcorrelation* (supercorrelação), e algumas vezes chamado *overpolarize* [32]. Este efeito é uma superdescrição do íon-negativo em relação à descrição utilizada para a molécula neutra, como consequência há um superestimação da posição, e largura da ressonância de forma: ela fica mais a esquerda do que era esperado experimentalmente, e mais estreita consequentemente. A molécula de  $N_2$  neste trabalho é descrita pelo método Hartree-Fock, que como sabemos não possui nenhuma correlação; por outro lado, nosso íon  $N_2^-$  possui correlação devido a inclusão de excitações virtuais do sistema de  $(N + 1)$  partículas, que naturalmente resulta num cálculo CI. Este é o motivo do presente cálculo apresentar desacordo com o dado experimental. A solução para o problema do desbalanceamento seria incluir correlação tanto no alvo quanto no íon-negativo de forma balanceada [23]. A supercorrelação tem um papel importantíssimo no estabe-

lecimento da posição da ressonância pela simples razão de que o aparecimento da ressonância está diretamente ligado a formação do estado virtual, ou aprisionamento do elétron incidente na molécula de Nitrogênio, e conseqüentemente a formação do íon temporário  $N_2^-$ . Se continuássemos correlacionando o sistema de colisão de  $(N + 1)$  partículas só pioraria o resultado, pois, a energia do sistema de colisão abaixaria mais, enquanto que o estado fundamental fica fixo. Como a diferença entre a energia do estado fundamental e a energia mais baixa do sistema de  $(N + 1)$  partículas nos dá aproximadamente a posição da ressonância, esta diferença continuaria a diminuir, e posicionar a ressonância mais à esquerda. [cf. Fig (6.1)] (Isto equivale a colocar o referencial de energia no estado fundamental, e o primeiro estado ligado no ânion  $N_2^-$  neste referencial nos dá aproximadamente a posição da ressonância). Do ponto de vista físico poderíamos discorrer da seguinte forma: o elétron do contínuo é aprisionado temporariamente pela molécula formando este estado virtual ou quase-ligado, que naturalmente se torna uma solução aceitável da equação de Schrödinger para este sistema de colisão. Entre outros fatores que podem desencadear este aprisionamento, destacamos a importância da barreira de momento angular como principal causa. Para verificarmos que estávamos certos na compreensão deste fenômeno, procedemos como segue: Tomamos a base<sub>4</sub> com todos elétrons, construímos as funções de  $(N + 1)$  partículas nas duas aproximações: estático-troca, e incluindo polarização. Diagonalizamos a Hamiltoniana de  $(N + 1)$  partículas nestas bases. Obtivemos para aproximação estático-troca a diferença de energia do estado fundamental e do estado de mais baixa energia para o ânion  $N_2^- \approx 3.6eV$  o que concorda bem com nossos cálculos de

espalhamento com as três bases que utilizam pseudopotencial *BHS*, onde para estas bases obtivemos a posição estimada em torno de 4 eV para cada uma delas, pois, na aproximação estático-troca realizamos o cálculo de 1 a 12 eV em intervalo de 1 eV. Este resultado era esperado, pois como afirmamos esta estimativa era aproximada. Já para aproximação incluindo polarização na mesma base (*base<sub>4</sub>*), obtivemos desta mesma forma a posição da ressonância em 1.8 eV, que comparado ao nosso resultado de espalhamento nesta mesma base apresenta um excelente acordo, pois, obtivemos nesta aproximação 1.6eV. Podemos ter uma idéia da importância da correlação em nossos cálculos, tomando conhecimento que a energia de correlação do  $N_2$  no estado fundamental é da ordem de 8 eV [33]. Isto significa que se correlacionássemos o alvo e mantivéssemos a correlação apresentada neste trabalho para o estado  $N_2^-$ , isto faria com que a posição da ressonância se deslocasse quase 7 eV para direita, que seria bem pior.

Uma outra razão para explicar o problema da posição da ressonância estar mais à esquerda no cálculo presente que inclui efeito de polarização, do que o obtido experimentalmente fosse devido ao uso do pseudopotencial; fato este que não foi verificado, pois, utilizamos a mesma base de valência que foi usado com o pseudopotencial, e substituímos o pseudopotencial por uma função tipo “s” em cada átomo de Nitrogênio. O resultado do cálculo presente com todos elétrons (AE) utilizando o mesmo tanto de correlação (excitações virtuais) que a utilizada para o cálculo com pseudopotencial (PP) concordam plenamente, posicionando a ressonância em 1.6 eV. Além disto, a outra maneira de estimar a posição da ressonância, através da diagonalização da Hamiltonia-

na de  $(N + 1)$  partículas, concorda plenamente com o cálculo presente. Fundamentados em toda discussão acima, concluímos que o pseudopotencial BHS é sensível suficiente para perceber qualquer mudança na posição e largura de uma ressonância de forma, como esta que acabamos de estudar. Verificamos mais uma vez a transferibilidade de pseudopotencial BHS para cálculos de espalhamento elástico quando incluímos efeito de polarização.

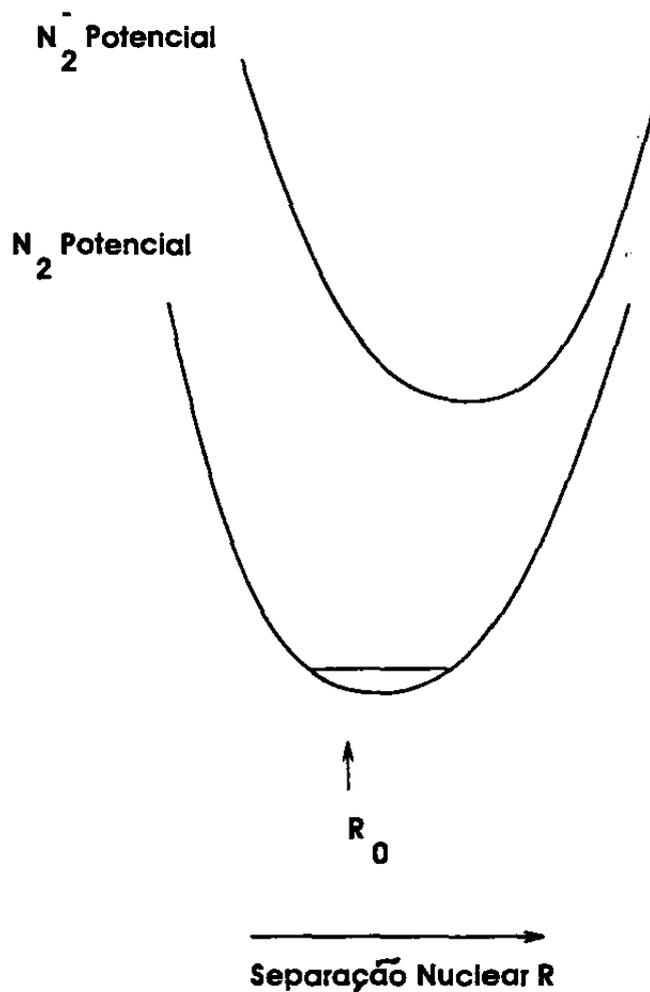


Figura 6.1: Comparação das curvas do potencial da molécula  $N_2$  no estado fundamental e do ânion  $N_2^-$

# Pseudopotenciais de Norma Conservada

Os pseudopotenciais foram originalmente introduzidos para simplificar os cálculos de estrutura eletrônica, eliminando a necessidade de se descrever os estados de caroço. Recente desenvolvimento tem possibilitado o método de pseudopotencial reproduzir resultados de cálculos com todos elétrons para estrutura de átomos, moléculas, e sólidos. Em especial, os pseudopotenciais que conservam a norma possuem propriedades interessantes que permitem sua utilização em problemas mais complexos, como no espalhamento de elétrons por moléculas. Neste caso, a descrição do alvo molecular é bastante simplificada, tornando possível o estudo de colisões entre elétrons e moléculas maiores e mais complexas.

Os pseudopotenciais “Norm-Conserving” foram desenvolvidos por D. R. Hamann, M. Schlüter e C. Chiang [5] com as seguintes propriedades:

- A pseudo energia do orbital de valência concorda com o real para uma dada configuração atômica escolhida.
- A pseudo função de onda concorda com a real a partir de um certo “raio de caroço”  $r_c$ .

- A integral de 0 a  $r$  da pseudo densidade de carga e a da densidade de carga real concordam para  $r > r_c$ .

Como consequência desta última propriedade temos que a derivada logarítmica da pseudo função de onda e a da função de onda real e as suas primeiras derivadas com relação à energia concordam para  $r > r_c$ .

Esta última propriedade do pseudopotencial de norma conservada têm consequências direta para o espalhamento:

- 1) Porque sendo a pseudodensidade de carga e da carga real idênticas para  $r > r_c$ , significa que o elétron de baixa energia que se aproxima da molécula nestas circunstâncias percebe pelo Teorema de Gauss o mesmo Potencial Eletrostático com pseudopotencial que o real; desta forma, os desvios de fase, serão os mesmos nas duas situações, com ou sem pseudopotencial, e conseqüentemente o resultado do espalhamento deverá ser o mesmo.
- 2) Isto é o mesmo que dizer que a derivada logarítmica da pseudo função de onda e a da função de onda real e as suas primeiras derivadas com relação à energia concordam para  $r > r_c$ , baseado nos comentários apresentados no capítulo 3, os desvios de fase nestas circunstâncias serão os mesmos, e conseqüentemente o resultado de espalhamento com ou sem pseudopotencial de norma conservada deverá ser o mesmo. De qualquer forma, a transferibilidade do pseudopotencial não pode ser demonstrada, mas, deve ser verificada caso a caso.

O procedimento para a obtenção destes pseudopotenciais parte da solução da equação radial de Schrödinger para um átomo, no estado fundamental, considerando todos os elétrons. O cálculo é feito de modo autoconsistente utilizando a aproximação da densidade local LDA. Partimos, então, da equação:

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + V(r) + \frac{l(l+1)}{2r^2} \right] u_l(r) = \epsilon_l u_l(r) \quad (\text{A.1})$$

onde a função normalizada  $u_l(r)$  é definida como  $r$  vezes a função de onda de valência.

Escolhemos uma função analítica de corte dada por:

$$f_l \left( \frac{r}{r_{cl}} \right) = \exp \left[ - \left( \frac{r}{r_{cl}} \right)^\lambda \right] \quad (\text{A.2})$$

Para cada  $l$  escolhemos um raio de corte  $r_{cl}$ , tipicamente 0.5 a 1.0 vezes o raio do pico mais externo de  $u_l(r)$ .

Assim, o potencial original  $V(r)$  é modificado e toma a forma:

$$V_{1l}(r) = \left[ 1 - f_l \left( \frac{r}{r_{cl}} \right) \right] V(r) + c_l f_l \left( \frac{r}{r_{cl}} \right) \quad (\text{A.3})$$

Vemos, então, que o potencial  $V_{1l}(r)$  converge para  $V(r)$  quando  $r > r_{cl}$ .

Substituindo  $V_{1l}(r)$  na equação radial de Schrödinger ficamos com:

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + V_{1l}(r) + \frac{l(l+1)}{2r^2} \right] \omega_{1l}(r) = \epsilon_l \omega_{1l}(r) \quad (\text{A.4})$$

Entre as soluções da equação acima a função  $\omega_{1l}(r)$  é uma solução sem nós. A constante  $c_l$  é então ajustada para que  $\omega_{1l}$  nos forneça uma energia  $\epsilon_{1l}$  igual à energia orbital real  $\epsilon_l$ .

Desta maneira, temos que a propriedade (a) do pseudopotencial fica satisfeita.

Comparando as equações (A.1) e (A.4), vemos que  $\omega_{1l}(r)$  e  $u_l(r)$  satisfazem à mesma equação para  $r > r_{cl}$ , com as mesmas condições de contorno. Portanto, nessa região, as duas funções diferem apenas por uma constante multiplicativa:

$$\gamma_l \omega_{1l}(r) \rightarrow u_l(r), \text{ para } r > r_{cl}$$

Isso significa que a pseudo função  $\omega_{1l}(r)$  ainda não satisfaz a propriedade (b).

Vamos então definir uma nova função  $g_l(x)$  dada por:

$$g_l\left(\frac{r}{r_{cl}}\right) = \left(\frac{r}{r_{cl}}\right)^{l+1} \exp\left[-\left(\frac{r}{r_{cl}}\right)^\lambda\right] \quad (\text{A.4})$$

A pseudo função de onda  $\omega_{1l}(r)$  pode agora ser modificada e toma a forma:

$$\omega_{2l}(r) = \gamma_l \left[ \omega_{1l}(r) + \delta_l g_l\left(\frac{r}{r_{cl}}\right) \right] \quad (\text{A.5})$$

A constante  $\delta_l$  é a menor solução da equação que garante a normalização de  $\omega_{2l}(r)$ :

$$\gamma_l^2 \int_0^\infty \left[ \omega_{1l}(r) + \delta_l g_l\left(\frac{r}{r_{cl}}\right) \right]^2 dr = 1 \quad (\text{A.6})$$

O pseudopotencial  $V_{2l}(r)$  que produz a pseudo função de onda sem nós  $w_{2l}(r)$  com autovalor  $\epsilon_l$  pode ser obtido através da inversão da equação radial de Schrödinger:

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + V_{2l}(r) + \frac{l(l+1)}{2r^2} \right] w_{2l}(r) = \epsilon_l w_{2l}(r) \quad (\text{A.7})$$

que fornece

$$V_{2l}(r) = V_{1l}(r) + \frac{\gamma_l \delta_l r^{l+1} f_l \left( \frac{r}{r_{cl}} \right)}{2w_{2l}(r)} \times \left[ \frac{\lambda^2}{r^2} \left( \frac{r}{r_{cl}} \right)^{2\lambda} - \frac{2\lambda l + \lambda(\lambda+1)}{r^2} \left( \frac{r}{r_{cl}} \right)^\lambda + 2\epsilon_{2l} - 2V_{1l}(r) \right] \quad (\text{A.8})$$

O pseudopotencial “desblindado” é obtido através de

$$V_l^{ion}(r) = V_{2l}(r) - \frac{4\pi}{r} \int_0^r \rho(r') r'^2 dr' - 4\pi \int_r^\infty \rho(r') r' dr' - \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{A.9})$$

onde

$$\rho(r) = \sum_l \tilde{\omega}_l \left[ \frac{w_{2l}(r)}{r} \right]^2. \quad (\text{A.10})$$

Posteriormente Bachelet, Hamann e Schlüter incluíram correções relativísticas [6].

## Pseudopotenciais e funções de base

### B.1 Utilização de pseudopotenciais

Pseudopotenciais tem a principal finalidade de reduzir esforço computacional. No método multicanal de Schwinger a principal dificuldade é calcular as integrais de dois elétrons:

$$\langle \alpha\beta | V | \gamma \mathbf{k} \rangle = \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \alpha(\mathbf{r}_1) \beta(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \gamma(\mathbf{r}_2) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_2}, \quad (\text{B.1})$$

que envolvem três funções gaussianas cartesianas e uma onda plana. Essas integrais devem ser calculadas para todas as combinações possíveis de  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  e para várias direções e magnitudes de  $\mathbf{k}$ . Com o emprego de pseudopotencial as integrais que envolvem os elétrons de caroço são substituídas por integrais de um elétron, e o pseudopotencial:

$$\langle \alpha | V^{PP} | \mathbf{k} \rangle = \int d\mathbf{r} \alpha(\mathbf{r}) V^{PP} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (\text{B.2})$$

Isto já reduz bastante o tempo de cálculo conforme já afirmado anteriormente. Mas, além disto, como o pseudopotencial descreve o caroço do átomo, a nossa preocupação se resume apenas em descrever os elétrons de valência por funções de base tipo gaussiana, desta forma há ainda mais uma redução no esforço computacional. Fica claro esta redução no cálculo de espalhamento, quando sabemos que se tivermos  $N$  funções de base, o número de integrais de dois elétrons cresce proporcionalmente a  $N^3$  e o número de integrais de um elétron é diretamente proporcional a  $N$ . Um fato que vem reforçar o emprego de pseudopotencial com o SMC, é que pseudopotenciais de norma-conservada como o BHS são suaves e produzem pseudofunções de onda sem nós [cf. Apêndice A] de modo que podemos usar uma base com poucas gaussianas para descrever o alvo de forma apropriada. Evitar a descrição de nós é importante, uma vez que eles exigem uma combinação de várias funções de base. Essa característica essencial do método multicanal de Schwinger com pseudopotenciais pode reduzir drasticamente o esforço computacional do problema.

## B.2 Funções de bases

Para obtenção das funções de base, a técnica desenvolvida pelo grupo é baseada em um cálculo LDA (Local Density Aproximation) para o átomo utilizando o pseudopotencial [6]. Como resultado, temos as autofunções  $u(r)$  para o átomo descritas em uma rede de pontos. Em seguida, é feito um ajuste destas autofunções com gaussianas

cartesianas:

$$\tilde{u}(r) = \sum_i D_i r^l \exp(-\gamma_i r^2). \quad (\text{B.3})$$

Os coeficientes da soma acima e os expoentes das Gaussianas são encontrados através de um método variacional, só os expoentes obtidos desta forma são aproveitados para o SMC. Todos os resultados obtidos neste trabalho foram realizados com gaussianas geradas desta maneira.

## Simetrias da Molécula de Nitrogênio

Utilizamos um programa que coloca a molécula no grupo  $D_{2h}$ , como utilizamos funções do tipo  $s, p$  e  $d$ , centradas em cada átomo de Nitrogênio, estes colocados ao longo do eixo  $z$ , obtivemos então 8 representações irredutíveis. Para obtermos, as componentes de  $\hat{L}_z$ , que possuem valor  $m = \pm 1$ , é necessário correlacionar, os grupos  $D_{\infty h}$  e  $D_{2h}$ , e separar especificamente, a contribuição parcial para  $m = \pm 1$ .

### C.1 Grupos $D_{\infty h}$ e $D_{2h}$

A molécula  $N_2$  na verdade, pertence ao grupo pontual  $D_{\infty h}$ , mas, como trabalhamos com um programa que resolve a molécula em  $D_{2h}$ , apresentamos a tabela de correlação entre os grupos  $D_{2h}$  e  $D_{\infty h}$ . O estado fundamental de  $N_2$  no grupo  $D_{\infty h}$  é representado por:

$${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow (1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(\pi_{ux}, \pi_{uy})^4 \quad (C.1)$$

o equivalente no grupo  $D_{2h}$  :

$${}^1A_g \rightarrow 1a_g^2 1b_{1u}^2 2a_g^2 2b_{1u}^2 3a_g^2 1b_{3u}^2 1b_{2u}^2 \quad (\text{C.2})$$

Quando fizemos o cálculo para molécula de  $N_2$ , separamos a simetria  $\Pi_g$ , pois, nesta simetria aparece a ressonância de forma. Na verdade, não está sendo apresentado, todas as representações do grupo  $D_{\infty h}$  que é infinito, apresentamos somente, aquelas que em nosso cálculo, contribuíram significativamente, para a seção de choque, pois, quanto maior  $l$ , mais alta e mais larga a barreira de momento angular, e desta forma, os desvios de fase, e seção de choque contribuirão muito pouco ou quase zero para o espalhamento.

Exemplificamos a seguir, o que significa incluir configurações na função de onda de espalhamento, que contribuem para simetria global  $\Pi_g$ . Primeiro, escolhemos uma das componentes de  $\Pi_g$  no grupo  $D_{2h}$ , que no caso, pode ser  $B_{2g}$  ou  $B_{3g}$ . Escolhemos  $B_{2g}$  e fizemos o produto buraco, partícula, função de onda de espalhamento, para obtermos a simetria global  $B_{2g}$ , como já dissemos. Os índices,  $n$  e  $n'$  indicam  $n$ -ésimo, e  $n'$ -ésimo primo orbital daquela dada simetria. Resolvendo o problema de espalhamento, utilizando estas funções (que dão simetria global  $B_{2g}$ ) como funções de base, para expansão da função de onda de  $(N+1)$  partículas. Utilizamos um programa, que extrai as contribuições de seção de choque para  $m = \pm 1$ . Este resultado basta multiplicar por 2, pois, é o mesmo que fazer o cálculo para simetria  $B_{3g}$ , e somar a parcial das

simetrias  $B_{2g} + B_{3g}$  para  $m = \pm 1$ . Desta forma tenho a seção de choque para a simetria  $\Pi_g$  da molécula de Nitrogênio.

Tabela de Correlação	
$D_{\infty h}$	$D_{2h}$
$\Sigma_g^+$	$A_g$
$\Sigma_u^+$	$B_{1u}$
$\Sigma_g^-$	$B_{1g}$
$\Sigma_u^-$	$A_u$
$\Pi_g$	$B_{2g} + B_{3g}$
$\Pi_u$	$B_{2u} + B_{3u}$
$\Delta_g$	$A_g + B_{1g}$
$\Delta_u$	$A_u + B_{1u}$

Tabela C.1: Correlação entre os Grupos  $D_{\infty h}$  e  $D_{2h}$

buraco	partícula	função de espalhamento	simetria global
$1b_{2u}$	$nb_{1u}$	$n'b_{1g}$	${}^2B_{2g}$
$1b_{2u}$	$nb_{2g}$	$n'b_{2u}$	
$1b_{3u}$	$nb_{1u}$	$n'a_g$	
$1b_{3u}$	$nb_{2g}$	$n'b_{3u}$	
$3a_g$	$nb_{1u}$	$n'b_{3u}$	
$3a_g$	$nb_{2u}$	$n'a_{1u}$	

Tabela C.2: Exemplo de produto de funções: buraco, partícula, função de espalhamento que possuem simetria global  ${}^2B_{2g}$

- [1] A. Garscadden, Z. Phys. D **24**, 97 (1992).
- [2] X.H.Wan, J.H. Moore, J.A. Tossel, J. Chem. Phys. **91**, 7340 (1989).
- [3] Weiguo Sun, Michael A. Morrinson, Willian A. Isaacs, Wayne K. Trail, Dean T. Alle, R.J. Gulley, Michael J. Brennan, and Stephen J. Buckman, Phys. Rev. A **52**, 1229 (1995).
- [4] J. C. Phillips e L.Kleinman, Phys. Rev. B **116**, 287 (1959).
- [5] D. R. Hamann, M. Schluter e C. Chiang, Phys. Rev. Lett. **43**, 1494 (1979).
- [6] G. B. Bachelet, D. R. Hamann e M. Schlüter, Phys. Rev. B **26**,4199 (1982).
- [7] K. Takatsuka, and V. McKoy, Phys. Rev. A **24**, 2473 (1981); *ibid.* **30**, 1734 (1984).
- [8] M. A. P. Lima, and V. McKoy, Phys. Rev. A **38**, 501 (1988).
- [9] Q.Sun, C. Winstead, V. Mckoy, J. S. E. Germano e M. A. P. Lima, Phys. Rev. A **46**, 2462 (1992).
- [10] M. A. P. Lima, K. Watari e V. Mckoy, Phys. Rev. A **39**, 4312 (1989).
- [11] M. A. P. Lima, L. M. Brescansin, A. J. R. da Silva, C. Winstead, and V. McKoy, Phys. Rev. A **41**, 327 (1990).
- [12] T. L. Gibson, M. A. P. Lima, K. Takatsuka, and V. Mckoy, Phys. Rev. A **30**, 3005 (1984).
- [13] W. M. Huo, T. L. Gibson, M. A. P. Lima and V. Mckoy, Phys. Rev. A **36**, 1632 (1987); *ibid.* **36**, 1642 (1987).

- [14] M. A. P. Lima, T. L. Gibson, W. M. Huo, and V. Mckoy, *Phys. Rev. A* **32**.
- [15] M. A. P. Lima, K. Watari, and V. Mckoy, *Phys. Rev. A* **39**, 4312 (1989).
- [16] L. M. Brescadin, M. A. P. Lima, T. L. Gibson, V. Mckoy, and W. M. Huo, *J. Chem. Phys.* **85**, 1854 (1986).
- [17] H. P. Pritchard, M. A. P. Lima, and V. Mckoy, *Phys. Rev. A* **39**, 3303 (1988).
- [18] W. M. Huo, *Phys. Rev. A* **38**, 3303 (1988).
- [19] S. Geltman, *Topics in Atomic Collision Theory*, Academic Press, pg. 99.
- [20] A. Szabo e N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, McGraw-Hill Publishing Company, Primeira Edição Revisada, 1989.
- [21] W. J. Hunt e W. A. Goddard III, *Chem. Phys. Lett.* **3**, 414 (1969).
- [22] Poirier Raymond, Kari Roy, Cszimadia, I. G., *Handbook of Gaussians basis sets*, Elsevier Science Publisher B.V., p. 265, table 7.87.1.
- [23] Barry I. Schneider and Lee A. Collins, *Phys. Rev. A* **30** 95 (1984).
- [24] Taylor, John R., *Scattering Theory*, John Wiley & Sons, Inc., 1972.
- [25] Jochain, Charles J., *Quantum collision theory*, North-Holland Physics Publishing, 1987.
- [26] Sakurai, J. J. (Jun John), *Quantum Mechanics*, Addison-Wesley Publishing Company, 1985.
- [27] Michael A. Morrison and Bidhan C. Saha, Thomas L. Gibson, *Phys. Rev. A* **36**, 3682 (1987).
- [28] L. A. Collins and W. D. Robb, M. A. Morrison, *Phys. Rev. A* **21**, 488 (1980).
- [29] Marvin H. Mittleman and Kenneth M. Watson, *Phys. Rev.* **113**, 198 (1959).

- [30] S. K. Srivastava, A. Chutjian, and S. Trajmar, *The Journal of Chemical Physics*, **64**, 1340 (1976).
- [31] T. W. Shyn and G. R. Carignan, *Phys. Rev.* **22**, 923 (1980).
- [32] B. H. Lengsfeld III and T.N. Rescigno, C. W. McCurdy, *Phys. Rev. A* **44**, 4296 (1991).
- [33] William I. Ferguson, *Tehoret. Chim. Acta.* **59**, 527-532 (1981).
- [34] M. H. F. Bettega, L. G. Ferreira, and M. A. P. Lima, *Phys. Rev. A* **47**, 1111 (1993).
- [35] A. P. P. Natalense, M. H. F. Bettega, L. G. Ferreira, and M. A. P. Lima, *Phys. Rev. A*, **52**, R1 (1995).
- [36] M. H. F. Bettega, A. P. P. Natalense, M. A. P. Lima, and L. G. Ferreira, *J. Chem. Phys*, **103**, 10566 (1995).
- [37] A. P. P. Natalense, C. S. Sartori, L. G. Ferreira, and M. A. P. Lima, *Phys. Rev. A*, **54**, 5435 (1996).