

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ESTUDO TEÓRICO DO ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS
PELOS RADICAIS LIVRES OH E NH

Norka Beatriz Huamán Lozano

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do título
de **MESTRE EM QUÍMICA**, área de
concentração: **FÍSICO-QUÍMICA**

Orientador: **Prof. Dr. Lee Mu - Tao**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

H874et

Huamán Lozano, Norka Beatriz.

Estudo teórico do espalhamento de elétrons pelos radicais livres OH e NH / Norka Beatriz Huamán Lozano. -- São Carlos : UFSCar, 2003.

63 p.

Dissertação (Mestrado). -- Universidade Federal de São Carlos, 2003.

1. Físico-química. 2. Radicais livres. 3. Espalhamento de elétrons. 4. Colisões elétron-molécula. I. Título.

CDD: 541.3 (20^a)

Dedicado a
meus pais.

Agradecimentos

- *Às agências financiadoras CNPq, FAPESP, CAPES e FINEP.*
- *Ao Professor Orientador Doutor Lee Mu - Tao.*
- *Ao Professor Antonio Moreira de Cerqueira Sobrinho por sua assistência no trabalho.*
- *À Professora Doutora Ione Iga do Laboratório de Espalhamento de Elétrons.*
- *Ao Professor Doutor Luis Eugênio Machado e ao Pós-Doutorando Antonio Sérgio dos Santos do Departamento de Física.*
- *A todas as pessoas que de uma ou de outra forma me ajudaram.*

Lista de Símbolos

SVIM	...	Schwinger variational iterative method (método variacional de Schwinger iterativo)
SL	sistema de referência de laboratório
SB	sistema de referência baricêntrico ou de centro de massa
GEL	gás de elétrons livres
ANF	aproximação de núcleos fixos
SCD	seção de choque diferencial
ROHF		Restrict Open-Shell Hartree-Fock (Hartree-Fock restrito aplicado a sistemas de camada aberta)
CL	comprimento de ligação
SCF	Self-Consistent Field (campo auto-consistente)
CI	Configuration Interaction (interação de configuração)
SCDE	seção de choque diferencial elástica
SCIE	seção de choque integral elástica
SCTM	seção de choque para transferência de momento
SCIP	seção de choque integral parcial
SCT	seção de choque total
SCTA	seção de choque total de absorção
SCTI	seção de choque total de ionização

Lista de Tabelas

1	Os Tipos de Espalhamento	5
2	Os Canais do Espalhamento Inelástico	5
3	Funções de Base do Átomo de Oxigênio	28
4	Funções de Base do Átomo de Hidrogênio	29
5	Dados para o Radical OH	29
6	Funções de Base do Átomo de Nitrogênio	44
7	Dados para o Radical NH	45

Lista de Figuras

1	Esquema do Espalhamento de Elétrons.	6
2	SCDE para o OH e a H ₂ O. Os resultados deste trabalho para 2 eV comparados com os de Varella et al. [49].	30
3	SCDE para o OH e a H ₂ O. Os resultados deste trabalho para 5 eV comparados com os de Danjo et al. [50].	31
4	SCDE para o OH e a H ₂ O. Os resultados deste trabalho para 10 eV comparados com os de Danjo et al. [50], Johnstone et al. [51], Machado et al. [52] e Shyn et al. [53].	31
5	SCDE para o OH e a H ₂ O. Os resultados deste trabalho para 15 eV comparados com os de Danjo et al. [50], Johnstone et al. [51] e Shyn et al. [53].	32
6	SCDE para o OH e a H ₂ O. Os resultados deste trabalho para 20 eV comparados com os de Danjo et al. [50], Johnstone et al. [51] e Shyn et al. [53].	32
7	SCDE para o OH e a H ₂ O. Os resultados deste trabalho para 30 eV comparados com os de Danjo et al. [50], Johnstone et al. [51] e Machado et al. [52].	33
8	SCDE para o OH e a H ₂ O. Os resultados deste trabalho para 50 eV comparados com os de Danjo et al. [50] e Johnstone et al. [51]. . .	33
9	SCDE para o OH e a H ₂ O. Os resultados deste trabalho para 80 eV comparados com os de Danjo et al. [50].	34
10	SCDE para o OH e a H ₂ O. Os resultados deste trabalho para 100 eV comparados com os de Danjo et al. [50] e Katase et al. [54]. . . .	34
11	SCDE para o OH e a H ₂ O. Os resultados deste trabalho para 150 eV comparados com os de Danjo et al. [50].	35
12	SCDE para o OH e a H ₂ O. Os resultados deste trabalho para 200 eV comparados com os de Danjo et al. [50] e Katase et al. [54]. . . .	35
13	SCDE para o OH e a H ₂ O. Os resultados deste trabalho para 300 eV comparados com os de Katase et al. [54].	36
14	SCDE para o OH e a H ₂ O. Os resultados deste trabalho para 500 eV comparados com os de Katase et al. [54].	36
15	SCIE para o processo colisional e ⁻ - OH. Comparados com os cálculos de Jain et al. [55], Lun et al. [56], Varella et al. [49] e medidas de Danjo et al. [50], Johnstone et al. [51], Katase et al. [54] e Shyn et al. [53].	38
16	SCTM para o processo colisional e ⁻ - OH. Comparados com os cálculos de Lun et al. [56], Varella et al. [49] e as medidas de Danjo et al. [50], Johnstone et al. [51], Katase et al. [54] e Shyn et al. [53].	38

17	SCIP para o acoplamento singlete	40
18	SCIP para o acoplamento tripleto	40
19	SCT para o espalhamento de elétrons por OH. O presente cálculo em comparação com os de Jain [55] para a água (teórico) e resultados experimentais para a água de Brüche [59], Saglam & Aktekin [57], Seng & Linder [59], Sokolov [59], Sueoka et al. [58] e Szmytkowski [59].	41
20	SCTA para o espalhamento de elétrons por OH. Presentes resultados, comparados com as SCTI experimentais de Tarnovsky et al. [12] para o mesmo alvo.	43
21	SCDE para o NH e a NH ₃ . Os resultados deste trabalho para 1 eV comparados com os de Rescigno et al. [63].	46
22	SCDE para o NH e a NH ₃ . Os resultados deste trabalho para 2 eV comparados com os de Alle et al. [64] e Rescigno et al. [63].	47
23	SCDE para o NH e a NH ₃ . Os resultados deste trabalho para 5 eV comparados com os de Alle et al. [64] e Rescigno et al. [63].	47
24	SCDE para o NH e a NH ₃ . Os resultados deste trabalho para 15 eV comparados com os de Alle et al. [64] e Rescigno et al. [63].	48
25	SCDE para o NH e a NH ₃ . Os resultados deste trabalho para 20 eV comparados com os de Alle et al. [64] e Rescigno et al. [63].	48
26	SCDE para o NH e a NH ₃ . Os resultados deste trabalho para 30 eV comparados com os de Alle et al. [64].	49
27	SCDE para as energias de 80,0, 100,0, 150,0 eV relativas ao elétron incidente no processo colisional e ⁻ - NH.	50
28	SCDE para as energias de 200,0, 300,0, 500,0 eV relativas ao elétron incidente no processo colisional e ⁻ - NH.	50
29	SCIE para o processo colisional e ⁻ - NH. Comparados com os cálculos de Jain [55] para a amônia e as medidas para a amônia de Alle et al. [64].	52
30	SCTM para o processo colisional e ⁻ - NH. Comparados com as medidas de Alle et al. [64] para a amônia.	52
31	SCIP para o acoplamento dubleto	53
32	SCIP para o acoplamento quarteto	53
33	SCT para o espalhamento de elétrons por NH. O presente cálculo em comparação com os calculados de Jain [55] e Rescigno [63] para a amônia e resultados experimentais para a amônia de Sueoka et al. [65].	54
34	SCTA para o espalhamento de elétrons por NH. Presentes resultados, comparados com as SCTI experimentais de Tarnovsky et al. [2] para o mesmo alvo.	55

RESUMO

ESTUDO TEÓRICO DO ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS PELOS RADICAIS LIVRES OH E NH

Os estudos das colisões elétron-radicais livres, espécies altamente reativas, tem crescido recentemente, em vista de sua importante participação em muitos processos astrofísicos, atmosféricos, biológicos e industriais. Neste trabalho, foram calculadas as seções de choque diferenciais, integrais e de transferência de momento para o espalhamento elástico de elétrons pelos radicais livres OH e NH. Também foram calculadas as seções de choque total (elástica + inelástica) para estas colisões. A principal motivação de nosso trabalho se deve à falta de dados tanto teóricos quanto experimentais para estas interações. A determinação experimental de tais dados é muito difícil devido à alta reatividade destes radicais. Este estudo visa preencher em parte a grande lacuna existente na literatura sobre o espalhamento de elétrons por espécies radicalares.

Neste trabalho, a faixa de energia em estudo incluiu as regiões de energia baixa e intermediária situada entre 0,5 a 500,0 eV. Um potencial ótico complexo foi utilizado para representar a dinâmica de interação elétron-radical. Para resolver as equações de espalhamento foi utilizado o método variacional de Schwinger iterativo combinado com aproximações de ondas distorcidas. As comparações foram feitas com os escassos dados teóricos e experimentais para estes radicais e também com as moléculas mais estáveis, formadas pelos mesmos elementos químicos (H_2O e NH_3). Essas comparações resultaram em informações interessantes sobre os efeitos predominantes nos espalhamentos por estes alvos.

ABSTRACT

THEORETICAL STUDY ABOUT THE SCATTERING OF ELECTRONS BY FREE RADICALS OH AND NH

Recently, interest on studies of electron scattering by highly-reactive free radicals has grown mostly because their participation on many important processes in several fields such astrophysics, biological and earth's atmospheric studies, as well as in industrial applications. In this work, we report a theoretical study on electron collisions on two radicals, OH and NH. More specifically, calculated elastic differential, integral and momentum-transfer cross sections as well as total (elastic + inelastic) and total absorption cross sections in a wide incident energy range are reported. The main motivation of the present work is to fill partially the existent lacuna in the literatura for electron-radical interactions, since both theoretical and experimental data for such interactions are rare. It is also known that the experimental determination of electron-radical scattering cross sections are very difficult due to the high reactivity of these species.

The present work covers incident energies in the (0.5-500.0)-eV range. A complex optical potential is used to describe the dynamics of electron-radical interaction whereas a combination of the Schwinger variational iterative method and the distorted-wave approximation is used to solve the Lippmann-Schwinger scattering equation. Our calculated results are compared with a few theoretical and experimental data for total ionization cross sections, available in the literature for these radicals. Comparison is also made with the results obtained from electron scattering by the molecules H₂O e NH₃, which are formed by the same chemical elements of the radicals. Several interesting points are observed in the comparison.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
2	O FENÔMENO DE ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS POR MOLÉCULAS	4
2.1	TIPOS DE COLISÕES	4
2.2	CANAIS	5
2.3	SEÇÕES DE CHOQUE	6
2.4	SISTEMAS DE REFERÊNCIA	7
2.5	PROCEDIMENTO TEÓRICO	8
2.5.1	O HAMILTONIANO DO SISTEMA ELÉTRON-ALVO . .	8
2.5.2	O DESACOPLAMENTO DA FUNÇÃO DE ONDA DO SISTEMA	10
2.5.3	O POTENCIAL DE INTERAÇÃO	12
2.5.4	CÁLCULO DA FUNÇÃO DE ONDA DO ALVO	16
2.5.5	CÁLCULO DA FUNÇÃO DE ONDA DO CONTÍNUO: O MÉTODO VARIACIONAL DE SCHWINGER	17
2.5.6	O MÉTODO VARIACIONAL ITERATIVO DE SCHWINGER (SVIM)	20
2.5.7	INCLUSÃO DO POTENCIAL DE ABSORÇÃO	22
2.5.8	OBTENÇÃO DA SEÇÃO DE CHOQUE DIFERENCIAL .	23
2.5.9	COMPLEMENTAÇÃO COM BORN	25
2.5.10	OS ACOPLAMENTOS DE SPINS	26
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	28
3.1	ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS PELO RADICAL HIDROXILA (OH)	28
3.1.1	CÁLCULO DA FUNÇÃO DE ONDA	28
3.1.2	SEÇÕES DE CHOQUE DIFERENCIAIS ELÁSTICAS . .	30
3.1.3	SEÇÕES DE CHOQUE INTEGRAIS E DE TRANSFERÊNCIA DE MOMENTO PARA COLISÕES ELÁSTICAS . . .	37
3.1.4	CÁLCULO DAS SEÇÕES DE CHOQUE TOTAIS	41
3.1.5	CÁLCULO DAS SEÇÕES DE CHOQUE TOTAIS DE ABSORÇÃO (SCTA)	42
3.2	ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS PELO RADICAL IMIDA (NH)	44
3.2.1	CÁLCULO DA FUNÇÃO DE ONDA	44
3.2.2	SEÇÕES de CHOQUE DIFERENCIAIS ELÁSTICAS . . .	45
3.2.3	SEÇÕES DE CHOQUE INTEGRAIS E DE TRANSFERÊNCIA DE MOMENTO PARA COLISÕES ELÁSTICAS . . .	51

3.2.4	CÁLCULOS DAS SEÇÕES DE CHOQUE TOTAIS (SCT) E SEÇÕES DE CHOQUE TOTAL DE ABSORÇÃO (SCTA)	54
4	CONCLUSÕES	56
5	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58

1 INTRODUÇÃO

O espalhamento elétron - átomo ou molécula tem sido objeto de intensa atividade de pesquisa tanto experimental quanto teórica. Essas interações desempenham papéis importantes em muitos processos industriais e naturais.

Por exemplo a compreensão de processos ionosféricos, a projeção e operação de lasers, processos de litografia com plasma, as descargas de gases, processos de fotoionização, geração de força magneto-hidrodinâmica (MHD), processos de alta temperatura e combustão, na indústria de semicondutores e outros exemplos de plasmas de não equilíbrio, etc. Todos estes processos necessitam da compreensão da dinâmica de colisão de elétrons com sistemas atômicos, moleculares e iônicos. Em particular, são requeridas as diversas seções de choque de espalhamento de elétrons [1][2] por estas espécies.

Por estas razões, medidas experimentais de seções de choque de colisões entre elétrons e átomos (ou moléculas), têm ganho cada vez mais espaço no mundo científico nos últimos anos. Entretanto, para certos tipos de colisões, sobretudo aquelas que envolvem moléculas em seus estados excitados ou radicais livres não estáveis, esses tipos de medida ou são ainda impraticáveis, ou produzem resultados insatisfatórios, com grande margem de erro experimental, mesmo com a incorporação de avanços tecnológicos às novas técnicas experimentais. Desta forma para suprir grande parte das necessidades de aplicações práticas e também científicas, os cálculos teóricos se tornam ferramenta indispensável para a produção de dados confiáveis.

Os radicais livres são espécies de muito interesse científico [3]-[9], contudo, com muita escassez de dados reportados na literatura, principalmente no que diz respeito a medidas de seções de choque. Alguns radicais muito importantes co-

mo oxigênio (O_2), óxido nítrico (NO) e outros, de natureza relativamente estável, a ponto de permitirem sua manipulação em experimentos de espalhamento, possuem uma quantidade de resultados tanto teóricos como experimentais bastante razoáveis e concordantes entre si [10][11]. Contudo, certos radicais, como OH e NH, cuja estocagem em quantidade suficiente para a realização de medidas e produção de feixes estáveis é difícil e algumas vezes impraticável, só são possíveis de serem estudados a partir de cálculos teóricos.

Embora haja escassez de resultados mais detalhados (como seções de choque diferenciais elásticas, integrais elásticas e de transferência de momento, bem como de seções de choque totais), recentemente têm sido publicadas medidas de seções de choque total de ionização (SCTI) para alguns radicais. No entanto, estas seções de choque só foram possíveis de serem medidas a partir de reagentes neutros e estáveis, após sofrerem um processo de fragmentação por ionização [2][12]. Embora os estudos experimentais das colisões elétron-radicais se limitem à determinação das SCTI, eles são de grande valia para fins de comparação com dados teóricos, e são utilizados neste trabalho.

O estudo teórico fundamenta-se na aplicação dos conhecimentos em dinâmica quântica de sistemas de muitas partículas, sendo o intuito deste estudo a resolução da equação de Schrödinger para o sistema colisional elétron-alvo. Vários métodos se destacam nesta empreitada, cada um utilizando suas aproximações, a fim de que se encontre, no final, a seção de choque correspondente, mais precisa possível. Dentre os métodos mais utilizados atualmente para o estudo das colisões, observam-se:

- Método Variacional de Kohn Complexo [13][14]
- Método Algébrico Linear [15][16]
- Método do Defeito Quântico Multicanal [17]

- Método das Equações Diferenciais Parciais [18]
- Método da Matriz-R [19]-[24]
- Método Variacional de Schwinger [25]-[27]
- Método Multicanal de Schwinger [28]

No presente trabalho, utiliza-se o Método Variacional de Schwinger Iterativo (o qual será denotado ao longo do texto como SVIM, seu acrônimo norte-americano), o qual é em palavras simples, uma forma iterativa de se resolver a equação de Schrödinger adotando-se o método variacional de Schwinger. Este método será mais bem detalhado adiante.

O estudo de colisões que produzem certos tipos de reações é extremamente antigo, iniciando dos modelos clássicos mais arcaicos até os sistemas quânticos mais elaborados, contemporâneos. Devido a toda essa "bagagem" científica, a análise do espalhamento se tornou um campo cada vez mais atuante no universo científico. Esse efeito foi radicalmente ampliado devido à implementação dos computadores na ajuda pela solução dos cálculos.

Neste trabalho, estudamos os espalhamentos de elétrons por dois radicais livres, instáveis em condições normais de temperatura e pressão, embora são presentes em processos químicos, tanto em aplicações tecnológicos quanto naturais. São eles, o hidroxila (OH) e o imida (NH). Esse estudo visou obter as diversas seções de choque elásticas (diferenciais e integrais), bem como a seção de choque total e também a seção de choque total de absorção (inelástica), para o espalhamento de elétrons com energias incidentes compreendidas na faixa de 0,5 a 500,0 eV. Para isso foi utilizado o SVIM, tendo em vista seus bons resultados quando aplicado a sistemas moleculares inclusive moléculas de "camada aberta" [29][30], que são semelhantes às espécies de interesse deste trabalho.

2 O FENÔMENO DE ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS POR MOLÉCULAS

A partir daqui serão descritos os procedimentos necessários à resolução, específica, do problema do espalhamento elétron-molécula, primeiramente introduzindo algumas definições de grande relevância.

Alguns itens conceituais têm grande importância em espalhamento de elétrons, tais como: os tipos de colisões, os conceitos de canais de interação, de seção de choque e sistemas de referência. Tais assuntos serão brevemente abordados, a fim de que se possa ter uma noção geral dos parâmetros fundamentais a esse estudo [31].

2.1 TIPOS DE COLISÕES

Pode-se dividir os tipos de colisões, basicamente, em três grupos: espalhamentos elásticos, inelásticos e reacionais (Tabela 1). No espalhamento elástico, o projétil (elétron do contínuo) e o alvo são simplesmente espalhados, sem haver qualquer mudança no grau de liberdade interno deste último, ou seja, apenas a magnitude e a orientação do momento das espécies podem ser modificadas. Já no espalhamento inelástico, a estrutura interna do alvo deve sofrer alterações nos seus estados quânticos durante o processo de colisão. Uma outra possibilidade seria o espalhamento reacional, onde deve ocorrer a formação de produtos com identidade química diferente dos reagentes. Este último tipo de espalhamento é simplesmente uma reação química, onde ocorre a "mistura" entre o elétron (projétil) e o alvo, que na sua busca por estabilidade forma(m) o(s) produto(s).

Tabela 1: Os Tipos de Espalhamento

Espalhamento	Estado Inicial \longrightarrow Estado Final
Elástico	$e^- + A \longrightarrow e^- + A$
Inelástico	$e^- + A \longrightarrow e^- + A^*$
Reacional [32]	$e^- + A \longrightarrow A^-$ $e^- + A \longrightarrow A^+ + 2e^-$ $e^- + A \longrightarrow [A^-]^* \longrightarrow B + C$

2.2 CANAIS

Um canal é definido como um possível modo de interação do sistema (elétron-alvo) durante a colisão e é caracterizado pelo número e natureza das espécies formadas após a mesma. Por exemplo, no processo inelástico:

Tabela 2: Os Canais do Espalhamento Inelástico

Estado Inicial \longrightarrow Estado Final	Canais
$e^- + A \longrightarrow e^- + A^*$	<p>Excitação vibracional $\nu \rightarrow \nu'$</p> <p>Excitação rotacional $jm_j \rightarrow j'm'_j$</p> <p>Diversas excitações eletrônicas</p>

Na Tabela 2 pode-se verificar a existência de diversos canais para um mesmo tipo de espalhamento; isto implica que, para que se possa estudar um sis-

tema elétron-molécula completamente, seria necessário o estudo conjunto de todos os canais envolvidos. Contudo, isso implicaria num esforço muito grande no estudo teórico. O que normalmente se faz é buscar aqueles canais mais significantes, estudando-se assim apenas uma parcela (estudo inclusivo), os quais predominam e em algumas condições, até podem representar o fenômeno global.

Ainda na definição de canais, denominam-se abertos, àqueles cuja colisão é permitida pelas leis de conservação conhecidas, especificamente, a conservação de energia; caso contrário são definidos como fechados.

2.3 SEÇÕES DE CHOQUE

A quantidade padrão em estudos de colisões é a seção de choque. Com ela, é possível exprimir a probabilidade de ocorrência de um determinado tipo de canal, processo, ou fenômeno. A fim de se definir fenomenologicamente a seção de choque, será útil o uso da figura 1, abaixo:

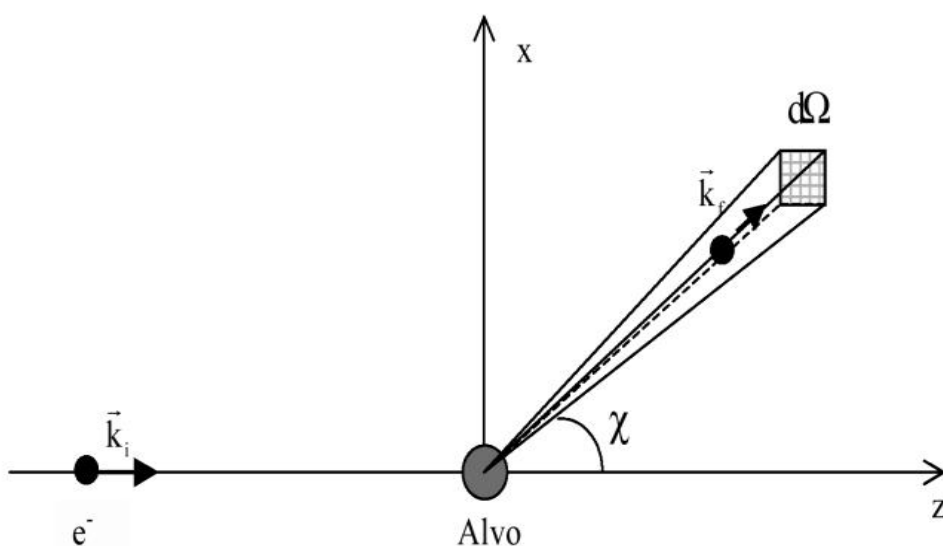


Figura 1: Esquema do Espalhamento de Elétrons.

Nesta figura representa-se a partícula incidente (elétron) com um momento \vec{k}_i inicial se dirigindo ao alvo e então sofre o espalhamento e é desviado para um ângulo $\theta_L = \chi$ (ângulo de espalhamento) com um momento \vec{k}_f final.

Baseado na Figura 1 pode-se definir, de acordo com Joachain (1975) [31]: "A seção de choque de um certo tipo de evento em uma dada colisão é a razão do número de eventos deste tipo por unidade de tempo e por unidade de espalhador, pelo fluxo relativo das partículas incidentes com respeito ao alvo".

$$\sigma_{el}(\theta_L, \phi_L) = \frac{dN}{n_B \cdot \Phi_A \cdot d\Omega_L} \quad (1)$$

Na equação (1), $\sigma_{el}(\theta_L, \phi_L)$ é a seção de choque diferencial elástica do espalhamento, Φ_A representa o fluxo de partículas incidentes relativas ao alvo, isto é, o número de partículas A cruzando, por unidade de tempo, uma área unitária perpendicular à direção do feixe incidente e em repouso com relação ao alvo e n_B o número de espalhadores dentro do volume do alvo efetivo interagindo com o feixe incidente. O contador das partículas se situa dentro de um ângulo sólido $d\Omega_L$ centrado numa direção definida por $\theta_L = \chi$ e ϕ_L (ângulo com o eixo x), representado na Figura 1 e dN é o número de eventos contados por unidade de tempo. O "L" subscrito indica em qual sistema de referência o fenômeno esta sendo estudado, que nesse caso é o sistema de laboratório.

2.4 SISTEMAS DE REFERÊNCIA

No estudo de espalhamento de elétrons por moléculas, normalmente são utilizados dois sistemas de referência, o sistema de laboratório (SL) e o sistema baricêntrico (SB) ou de centro de massa. A fim de se analisar um sistema dinâmico

envolvendo várias partículas, a adoção de um sistema de referência adequado é fundamental. Para fins de medidas de seções de choque o sistema mais adotado é o sistema de laboratório, assim denominado devido ao seu emprego em sistemas empíricos. Nesse sistema de referência, o alvo é considerado em repouso antes da colisão e a direção do feixe de elétrons é coincidente com o eixo z do sistema. Contudo para a análise teórica do problema de espalhamento o sistema baricêntrico, no qual o centro de massa do sistema elétron-alvo é considerado em repouso, é mais útil devido à possibilidade de se poder ignorar os três graus de liberdade associados ao movimento do centro de massa do sistema. Isto quer dizer que quando se procede os cálculos, o sistema utilizado é SB, contudo a fim de se poder comparar os resultados teóricos e experimentais, SB é convertido para SL por simples manipulação algébrica.

2.5 PROCEDIMENTO TEÓRICO

Como citado anteriormente, o problema de espalhamento teórico se resume em se resolver a equação de Schrödinger para o sistema elétron-alvo; para esse fim, uma série de aproximações toma parte, as quais serão descritas nesta seção.

Todas as passagens da resolução do problema são bem conhecidas no âmbito da mecânica quântica, contudo para uma visão mais completa desta dissertação, algumas passagens relevantes serão feitas no texto.

2.5.1 O HAMILTONIANO DO SISTEMA ELÉTRON-ALVO

O problema do espalhamento elétron-alvo se resume, praticamente, na resolução da seguinte equação de autovalores:

$$H_S \Psi_S = E_{Total} \Psi_S \quad (2)$$

onde H_S e E_{Total} são respectivamente o operador Hamiltoniano e a energia total do sistema projétil + alvo, e a Ψ_S é a função de onda do sistema. O operador hamiltoniano H_S em Eq. (2) pode ser representado por,

$$H_S = H_{N+1}(\vec{r}_{N+1}) + H_M(\vec{r}_i, \vec{R}_n) + V_{int}(\vec{r}_{N+1}, \vec{r}_i, \vec{R}_n), \quad (3)$$

sendo que em Eq. (3) observam-se três partes para esse mesmo hamiltoniano.

A primeira parte é relativa ao hamiltoniano do elétron de colisão, o qual será denotado como elétron do contínuo, fazendo menção assim de sua posição no espaço do sistema estudado, em unidades atômicas,

$$H_{N+1}(\vec{r}_{N+1}) = -\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}_{N+1}}^2. \quad (4)$$

A segunda parte de Eq. (3) corresponde ao operador relativo ao alvo, que nesse estudo são radicais livres. Este operador é dependente tanto das coordenadas dos seus elétrons (\vec{r}_i) quanto das coordenadas de seus núcleos (\vec{R}_n) e pode ser representado por,

$$H_M(\vec{r}_i, \vec{R}_n) = \left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{n,i}^{P,N} \frac{Z_n}{r_{ni}} + \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] + \left[-\frac{1}{2} \sum_{n=1}^P \left(\frac{1}{M_n} \right) \nabla_n^2 + \sum_{n>m}^P \frac{Z_n Z_m}{R_{nm}} \right] \quad (5)$$

Já em Eq. (5), dada também em unidades atômicas, considera-se uma molécula contendo N elétrons e P núcleos com carga Z_n e massa M_n , num sistema

não relativístico e sem campos externos, onde r_{ni} é a distância entre o núcleo n e o elétron i , R_{nm} é a distância internuclear entre n e m , r_{ij} é a distância entre os elétrons i e j , e tanto o núcleo quanto os elétrons são considerados como partículas em movimento, uma em relação à outra. Por ordem de fenômenos (lado direito de Eq. (5)) da esquerda para a direita são representadas, a energia cinética dos elétrons do alvo, a interação atrativa entre os elétrons do alvo e seus núcleos, a interação repulsiva entre os elétrons do alvo, a energia cinética dos núcleos e a interação repulsiva entre os mesmos.

A última parte de Eq. (3) representa o potencial de interação entre o elétron do contínuo e o alvo. É aqui que se encontra grande parte das aproximações utilizadas na resolução do problema, sendo nesse caso utilizados diferentes modelos, que representam respectivamente diferentes partes do potencial de interação.

$$V_{int}(\vec{r}_{N+1}, \vec{r}_i, \vec{R}_n) = - \sum_{n=1}^P \frac{Z_n}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{R}_n|} + \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_i|} \quad (6)$$

2.5.2 O DESACOPLAMENTO DA FUNÇÃO DE ONDA DO SISTEMA

Para solucionar o problema de espalhamento elétron-molécula é necessário ainda desacoplar a equação do sistema. Para isso utiliza-se a expansão em estados acoplados (close-coupling) que consiste em expandir Eq. (2) em termos de um conjunto completo de estados não perturbados do alvo isolado [33],

$$\Psi_S(\vec{r}_{N+1}, \vec{r}_i, \vec{R}_n) = \mathcal{A} \sum_{\omega} \psi_{\omega}(\vec{r}_{N+1}) \phi_{\omega}(\vec{r}_i, \vec{R}_n). \quad (7)$$

onde se considera que os acoplamentos de spin foram tomados de maneira correta, e \mathcal{A} é o operador de antissimetria usual. As funções de onda do elétron de es-

palhamento, $\psi_\omega(\vec{r}_{N+1})$, associado ao estado ligado ω do alvo, desenvolvem o mesmo papel dos orbitais moleculares do contínuo, exceto por eles dependerem do estado inicial do alvo especificado nas condições de contorno dadas por,

$$\Psi_S(\vec{r}_{N+1}, \vec{r}_i, \vec{R}_n) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \Psi^{INC}(\vec{r}_{N+1}, \vec{r}_i, \vec{R}_n) + \Psi^{ESP}(\vec{r}_{N+1}, \vec{r}_i, \vec{R}_n) \quad (8)$$

sendo,

$$\Psi^{INC}(\vec{r}_{N+1}, \vec{r}_i, \vec{R}_n) = e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}} \phi_0(\vec{r}_i, \vec{R}_n) \quad (9)$$

e

$$\Psi^{ESP}(\vec{r}_{N+1}, \vec{r}_i, \vec{R}_n) = \frac{1}{r} \sum_{\omega=0}^{\infty} e^{ik_\omega r} f_{\omega 0}(\hat{k}_\omega, \hat{k}_0) \phi_\omega(\vec{r}_i, \vec{R}_n). \quad (10)$$

A equação (9) mostra uma onda plana associada ao estado inicial da molécula, enquanto Eq. (10) descreve uma superposição de ondas espalhadas associadas com todos os possíveis estados ω da molécula. Em Eqs. (9) e (10) k_0 e k_ω são respectivamente os momentos inicial e final do elétron do espalhamento, cujas magnitudes são relacionadas sob a lei de conservação de energia, de acordo com,

$$k_\omega^2 = k_0^2 - 2(E_\omega - E_0), \quad (11)$$

sendo E_0 e E_ω as energias inicial e final da molécula. Substituindo Eq. (7) em Eq. (2) e após algumas operações algébricas, obtém-se um conjunto de equações acopladas,

$$(\nabla_{\vec{r}}^2 + k_\omega^2) \psi_\omega(\vec{r}) = 2 \mathcal{A} \sum_{\omega'} V_{\omega\omega'}(\vec{r}) \psi_{\omega'}(\vec{r}) \quad (12)$$

onde $V_{\omega\omega'}(\vec{r})$ é a matriz do potencial de interação, cujos elementos podem ser definidos, como

$$V_{\omega\omega'}(\vec{r}) = \langle \omega | V | \omega' \rangle = \langle \phi_\omega | V | \phi_{\omega'} \rangle \quad (13)$$

2.5.3 O POTENCIAL DE INTERAÇÃO

Em princípio a somatória que aparece em Eq. (12) deve incluir todos os estados ligados e contínuos do alvo isolado. Esta limitação torna esta equação, na prática, insolúvel. Algumas aproximações devem então ser introduzidas.

A aproximação utilizada nesse trabalho trata de utilizar um potencial ótico complexo para representar a dinâmica de interação. Como é sabido, durante um processo de colisão, além do espalhamento elástico, outros tipos de processos podem tomar parte, como por exemplo, alguns processos inelásticos como excitações vibracionais, rotacionais ou eletrônicas.

As excitações podem ser tanto virtuais como reais. As excitações virtuais (energeticamente inacessíveis) contribuem principalmente para o efeito de polarização, enquanto as reais além de polarização, também contribuem para a remoção de parte do fluxo de partículas espalhadas elasticamente para os canais inelásticos. Este fenômeno é conhecido como efeito de absorção. Deste modo, quando processos não-elásticos passam a ocorrer, se diz que uma parte das partículas foi absorvida do canal elástico para os outros não-elásticos.

Para representar esse fenômeno, pode-se então introduzir um potencial ótico complexo composto por uma parte real (V_R) e outra imaginária (V_I),

$$V_{int} = V_R(\vec{r}) + iV_I(\vec{r}) \quad (14)$$

No presente trabalho o potencial real é constituído por contribuições de três componentes, o estático, o de troca e o de correlação-polarização, na seguinte forma,

$$V_R(\vec{r}) = V_{est}(\vec{r}) + V_{tro}(\vec{r}) + V_{cp}(\vec{r}). \quad (15)$$

Já a parte imaginária é constituída por um potencial de absorção.

A primeira parte do potencial real, chamada de potencial estático (V_{est}), descreve exatamente as interações eletrostáticas médias entre os elétrons do alvo e o elétron do contínuo (repulsivas), bem como a atração entre esse e os núcleos, podendo ser escrito como:

$$V_{est}(\vec{r}_{N+1}) = - \sum_{n=1}^P \frac{Z_n}{r_{n,N+1}} + \left\langle \phi_0(1, 2, \dots, N) \left| \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_{i,N+1}} \right| \phi_0(1, 2, \dots, N) \right\rangle \quad (16)$$

A segunda parte do potencial, chamada de potencial de troca (V_{tro}), reflete a necessidade de se levar em conta a indistinguibilidade dos elétrons do sistema (elétron do contínuo e elétrons do alvo). Assim o potencial de troca exato do sistema fica,

$$V_{tro}(\vec{r}_{N+1}) \psi(\vec{r}_{N+1}) = \left[- \sum_k \int \phi_k^*(\vec{r}_i) \left(\frac{1}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_i|} \right) \psi(\vec{r}_i) d\vec{r}_i \right] \phi_k(\vec{r}_{N+1}) \quad (17)$$

onde k representa o índice de orbitais ocupados.

A última parte do potencial real leva em conta as distorções da nuvem eletrônica ocorridas pela interação entre o elétron do contínuo e o alvo sob curtas (correlação - $v_{co}(\vec{r})$) e longas (polarização - $v_p(\vec{r})$) distâncias. Este potencial é chamado de potencial de correlação-polarização (V_{cp}). Neste trabalho, utilizou-se um potencial Modelo Livre de Parâmetros Ajustáveis, introduzido por Padial e Norcross [34]. Este potencial é composto de duas partes, a de curto alcance, e a de

longo alcance, conhecidas respectivamente por potencial de correlação e potencial de polarização. A junção dos potenciais de correlação e polarização é determinada no primeiro ponto onde se cruzam. O V_{cp} pode ser expandido em ondas parciais como,

$$V_{cp}(\vec{r}) = \sum_{\lambda} v^{\lambda}(\vec{r}) P_{\lambda}(\cos\theta). \quad (18)$$

Para moléculas lineares, $\lambda = 0$ e 2 . Na região assintótica, o potencial de polarização é dado por,

$$v_p(\vec{r}) = v_p^0(\vec{r}) + v_p^2 P_2(\cos\theta) = -\frac{1}{2} \left(\frac{\alpha_0}{r^4} + \frac{\alpha_2}{r^4} P_2(\cos\theta) \right) \quad (19)$$

Por outro lado, o potencial de correlação é calculado através da expressão,

$$v_{co} = \frac{\partial}{\partial \rho} [\rho \epsilon_{co}(\vec{r})] \quad (20)$$

Sendo ρ e ϵ_{co} , respectivamente, a densidade de carga e a energia de correlação. Utilizando o Modelo Gás de Elétrons Livres (GEL), a energia de correlação entre o elétron de espalhamento e os do alvo é dada por [34],

$$\epsilon_{co}(\vec{r}) = 0,0311 \ln r_S - 0,048 + 0,009 r_S \ln r_S - 0,018 r_S, \quad (21)$$

para r_S pequeno, e

$$\epsilon_{co}(\vec{r}) = -0,438 r_S^{-1} + 1,325 r_S^{-2/3} - 1,47 r_S^{-2} - 0,4 r_S^{-5/2}, \quad (22)$$

para r_S grande, onde r_S é um parâmetro relacionado com a densidade de carga $\rho(\vec{r})$ pela seguinte expressão:

$$r_S = \left[\frac{3}{4 \pi \rho(\vec{r})} \right]^{1/3} \quad (23)$$

Os efeitos de polarização são importantes para descrever as interações de elétrons com alvos moleculares a baixas energias, bem como a ocorrência de ressonância de forma [33], o mesmo se deve dizer do potencial de correlação, visto que por natureza física, ambos são causadores de distorções na nuvem eletrônica, sendo a única diferença entre eles a posição de atuação no espaço do sistema (polarização-longa distância; correlação-curta distância).

A parte imaginária do potencial de interação do sistema, assim como o V_{cp} , também faz uso de um modelo. A partir do Modelo "Quasifree-scattering", Staszewska et al. [35] propuseram um potencial de absorção, o qual verificou-se ser muito efetivo para cálculos de seções de choque diferenciais elásticas, principalmente para energias e ângulos altos. Tal potencial, semi-empírico, pode ser escrito como:

$$V_{abs}(\vec{r}) = -\rho(\vec{r}) \left(\frac{T_L}{2} \right)^{1/2} \left(\frac{8 \pi}{5 k^2 k_F^3} \right)^{1/2} + H(\alpha + \beta - k_F^2) \times (A + B + C), \quad (24)$$

sendo,

$$T_L = k^2 - V_R \quad (25)$$

$$A = \frac{5 k_F^3}{(\alpha - k_F^2)} \quad (26)$$

$$B = - \frac{k_F^3 [5 (k^2 - \beta) + 2 k_F^2]}{(k^2 - \beta)^2} \quad (27)$$

$$C = 2 H (\alpha + \beta - k^2) \frac{(\alpha + \beta - k^2)^{5/2}}{(k^2 - \beta)^2} \quad (28)$$

De Eqs. (24) a (28), k^2 é a energia (em Rydbergs) do elétron incidente, \vec{k}_F o momento de Fermi e $\rho(\vec{r})$ a densidade eletrônica local do alvo. $H(x)$ é a função de Heaviside definida por $H(x) = 1$ para $x \geq 0$ e $H(x) = 0$ para $x < 0$. De acordo com o mesmo trabalho de Staszewska et al. [35],

$$\alpha(\vec{r}, E) = k_F^2 + 2(2\Delta - I) - V_R, \quad (29)$$

e

$$\beta(\vec{r}, E) = k_F^2 + 2(I - \Delta) - V_R \quad (30)$$

sendo Δ a energia de excitação média, I o potencial de ionização e V_R o potencial estático associado ao de troca e correlação-polarização.

2.5.4 CÁLCULO DA FUNÇÃO DE ONDA DO ALVO

A função de onda para a molécula pode então ser descrita como,

$$H_m \phi = E_m \phi \quad (31)$$

onde H_m é o hamiltoniano da molécula dado em Eq. (5) e E_m é a energia total da molécula.

Para resolver esta equação foi utilizada a Aproximação de Born-Oppenheimer, que permite a separação das variáveis eletrônicas e nucleares, podendo-se assim resolver a parte eletrônica com os núcleos fixos, obtendo-se funções de onda e energias dependentes apenas parametricamente das coordenadas nucleares. Deste

modo o núcleo se move em função de uma energia potencial adiabática correspondente ao estado eletrônico estacionário. A função de onda pode então ser escrita como um produto das partes eletrônica e nuclear,

$$\phi = \varphi_e^{NF}(\vec{r}_i; \vec{R}_n) \cdot \varphi_n(\vec{R}_n) \quad (32)$$

A partir daqui utiliza-se o bem conhecido Método de Hartree-Fock para se obter $\varphi_e^{NF}(\vec{r}_i; \vec{R}_n)$. Particularmente, foi utilizado nesse estudo o Método Hartree-Fock Restrito, aplicado a sistemas de "Camada Aberta" (ROHF) [36][37].

2.5.5 CÁLCULO DA FUNÇÃO DE ONDA DO CONTÍNUO: O MÉTODO VARIACIONAL DE SCHWINGER

Para analisar esta resolução deve-se retomar Eq. (12) que trata de um conjunto de equações de um elétron (elétron do contínuo). Neste trabalho, a equação (12) é substituída pela seguinte equação,

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 + V_{int}(\vec{r}) - \frac{1}{2} k^2 \right] \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = 0 \quad (33)$$

onde o potencial de interação V_{int} é dado pela equação (15).

Também $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ é imposta ser ortogonal aos orbitais moleculares ocupados.

A equação (33), pode ser reescrita em sua forma integral, dando origem à Equação de Lippmann-Schwinger,

$$\psi_{\vec{k}}^{(+)}(\vec{r}) = \Phi_{\vec{k}}(\vec{r}) + G_0^{(+)} V \psi_{\vec{k}}^{(+)}(\vec{r}), \quad (34)$$

onde $\Phi_{\vec{k}}(\vec{r})$ é a função de onda da partícula livre. Aqui usadas as condições de contorno da onda plana incidente e de onda esférica espalhada, as quais foram incorporadas na função de Green $G_0^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}')$. A função de Green pode ser expressa em

termos das autofunções moleculares e esta função para uma partícula livre é dada por:

$$G_0^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (35)$$

Devido a esta inclusão não é necessário que a função tentativa para o método variacional esteja plenamente correta, quanto à aplicação das condições de contorno. Como a equação de Lippmann-Schwinger é invariante quanto a operação de inversão no tempo, pode-se escrever uma função $\psi_{\vec{k}}^{(-)}(\vec{r})$, que satisfaça a equação,

$$\psi_{\vec{k}}^{(-)}(\vec{r}) = \Phi_{\vec{k}}(\vec{r}) + G_0^{(-)} V \psi_{\vec{k}}^{(-)}(\vec{r}) \quad (36)$$

Assim, a matriz de transição, referente ao processo de espalhamento pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} T_{\vec{k}\vec{k}_i} &= \left\langle \Phi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) \mid V \mid \psi_{\vec{k}}^{(+)}(\vec{r}) \right\rangle = \left\langle \psi_{\vec{k}_i}^{(-)}(\vec{r}) \mid V \mid \Phi_{\vec{k}}(\vec{r}) \right\rangle \\ &= \left\langle \psi_{\vec{k}_i}^{(-)}(\vec{r}) \mid V - V G_0^{(+)} V \mid \psi_{\vec{k}}^{(+)}(\vec{r}) \right\rangle \end{aligned} \quad (37)$$

ou pode-se escrever Eq. (37) como,

$$\begin{aligned} T_{\vec{k}\vec{k}_i} &= \left\langle \Phi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) \mid V \mid \psi_{\vec{k}}^{(+)}(\vec{r}) \right\rangle + \left\langle \psi_{\vec{k}_i}^{(-)}(\vec{r}) \mid V \mid \Phi_{\vec{k}}(\vec{r}) \right\rangle \\ &\quad - \left\langle \psi_{\vec{k}_i}^{(-)}(\vec{r}) \mid V - V G_0^{(+)} V \mid \psi_{\vec{k}}^{(+)}(\vec{r}) \right\rangle \end{aligned} \quad (38)$$

que é exata se as funções de onda $\psi_{\vec{k}}^{(+)}(\vec{r})$ e $\psi_{\vec{k}}^{(-)}(\vec{r})$ fossem soluções exatas de Eqs. (34) e (36). Quando $\psi_{\vec{k}}^{(+)}(\vec{r})$ representa soluções aproximadas, esta equação, que é considerada como a forma linear do princípio variacional de Schwinger, resulta numa matriz T que é estacionária com respeito às variações de primeira ordem em $\psi_{\vec{k}}^{(+)}(\vec{r})$ e $\psi_{\vec{k}}^{(-)}(\vec{r})$.

Na maioria dos cálculos para o espalhamento de elétrons por moléculas é comum expandir $\psi_{\vec{k}}^{(+)}(\vec{r})$ e $\psi_{\vec{k}_i}^{(-)}(\vec{r})$ em termos de um conjunto de funções tentativas (g) do elétron do contínuo,

$$\psi_{\vec{k}}^{(+)}(\vec{r}) = \sum_r b_r(\vec{k}) g_r \quad (39)$$

e

$$\psi_{\vec{k}_i}^{(-)}(\vec{r}) = \sum_s c_s(\vec{k}_i) g_s \quad (40)$$

Sendo assim, com o auxílio de Eqs. (39) e (40), temos que Eq. (38) fica,

$$\begin{aligned} T_{\vec{k}\vec{k}_i} = & \sum_r b_r \langle \Phi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) | V | g_r \rangle + \sum_s c_s \langle g_s | V | \Phi_{\vec{k}}(\vec{r}) \rangle \\ & - \sum_r \sum_s b_r c_s \langle g_s | V - V G_0^{(+)} V | g_r \rangle \end{aligned} \quad (41)$$

A exigência de que $T_{\vec{k}\vec{k}_i}$ seja estacionária em relação às variações de primeira ordem na expansão dos coeficientes b_r e c_s é alcançada por,

$$\frac{\partial T_{\vec{k}\vec{k}_i}}{\partial b_r} = 0 \quad (42)$$

e

$$\frac{\partial T_{\vec{k}\vec{k}_i}}{\partial c_s} = 0 \quad (43)$$

e essas relações garantem que,

$$b_r = \sum_s D_{rs} \langle g_s | V | \Phi_{\vec{k}} \rangle \quad (44)$$

e

$$c_s = \sum_r \left\langle \Phi_{\vec{k}_i} | V | g_r \right\rangle D_{rs} \quad (45)$$

com

$$D_{rs} = \left\langle g_r | V - V G_0^{(+)} V | g_s \right\rangle \quad (46)$$

O resultado variacional estável para $T_{\vec{k}\vec{k}_i}$ fica,

$$T_{\vec{k}\vec{k}_i} = \sum_{rs} \left\langle \Phi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) | V | g_r \right\rangle D_{rs}^{-1} \left\langle g_s | V | \Phi_{\vec{k}}(\vec{r}) \right\rangle \quad (47)$$

Eq. (47) é conhecida como a forma fracionada do Método Variacional de Schwinger. Esta equação tem a vantagem de ser independente da normalização de $\psi_{\vec{k}}^{(+)}(\vec{r})$ e $\psi_{\vec{k}_i}^{(-)}(\vec{r})$.

Pelas condições de contorno já estarem embutidas dentro da função de Green, e pela expressão variacional estável alcançada em Eq. (47), a escolha de uma seleção de bases para aplicações se torna bem flexível. Como o potencial sempre acompanha a função de onda, as bases tentativas para a função precisam abranger somente a região onde o potencial é importante [38].

2.5.6 O MÉTODO VARIACIONAL ITERATIVO DE SCHWINGER (SVIM)

A fim de se aproveitar a simetria do alvo, a função de onda do espalhamento pode ser expandida em ondas parciais por:

$$\Psi_{\vec{k}}^{(\pm)}(\vec{r}) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{k} \sum_{p\mu lh} i^l \Psi_{k, lh}^{(\pm)p\mu}(\vec{r}) X_{lh}^{p\mu}(\hat{r}) \quad (48)$$

onde $\Psi_{k, lh}^{(\pm)p\mu}(\vec{r})$ é agora a função tentativa para o método iterativo, $X_{lh}^{p\mu}(\hat{r})$ representam os harmônicos esféricos generalizados, relacionados aos harmônicos esféricos usuais $Y_{lm}(\hat{r})$ por:

$$X_{lh}^{p\mu}(\hat{r}) = \sum_m b_{lhm}^{p\mu} Y_{lm}(\hat{r}) \quad (49)$$

sendo que p é uma representação irredutível do grupo pontual molecular, μ é um componente desta representação e h destaca-se entre bases diferentes da mesma representação irredutível correspondendo ao mesmo valor de l .

Os coeficientes $b_{lhm}^{p\mu}$ satisfazem as importantes condições de ortogonalidade e são listadas para os grupos C_{2V} e O_h por Burke et al. [39]. Para o caso específico de moléculas lineares (grupo de simetria $C_{\infty V}$) os coeficientes $b_{lhm}^{p\mu}$ possuem valor fixo e igual a 1, sendo que $h = m$.

A função de onda inicial do espalhamento poderá ser expandida num conjunto R_0 de funções de base L^2 , $\alpha_i(\vec{r}) = \langle r | \alpha_i \rangle$:

$$\Psi_{k,lh}^{(\pm)p\mu}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N a_{i,lh}^{(\pm)p\mu}(k) \alpha_i(\vec{r}) \quad (50)$$

Usando Eqs. (47) e (50), os elementos variacionais da matriz T podem ser obtidos por,

$$T_{k,lh;l'h'}^{(\pm)p\mu} = \sum_{i,j=1}^N \left\langle \Phi_{k,l'h'}^{p\mu} \mid U \mid \alpha_i \right\rangle \left[D^{(\pm)-1} \right]_{ij} \left\langle \alpha_j \mid U \mid \Phi_{k,lh}^{p\mu} \right\rangle \quad (51)$$

sendo,

$$D_{ij}^{(\pm)} = \left\langle \alpha_i \mid U - U G_0^{(\pm)} U \mid \alpha_j \right\rangle \quad (52)$$

e a correspondente solução aproximada para o espalhamento com as condições de contorno de ondas espalhadas se torna:

$$\Psi_{k,lh}^{(+)\mu(S_0)}(\vec{r}) = \Phi_{k,lh}^{p\mu}(\vec{r}) + \sum_{i,j=1}^N \left\langle \vec{r} \left| G_0^{(+)} U \right| \alpha_i \right\rangle \left[D^{(+)-1} \right]_{ij} \left\langle \alpha_i \left| U \right| \Phi_{k,lh}^{p\mu} \right\rangle \quad (53)$$

As soluções de espalhamento convergidas de Eq. (2) podem ser obtidas via um procedimento iterativo. O método consiste no aumento do conjunto de bases $R_1 = R_0 \cup S_0$, sendo,

$$S_0 = \left\{ \Psi_{k,l_1 h_1}^{(+)\mu(S_0)}(\vec{r}), \Psi_{k,l_2 h_2}^{(+)\mu(S_0)}(\vec{r}), \dots, \Psi_{k,l_c h_c}^{(+)\mu(S_0)}(\vec{r}) \right\}$$

onde l_c é o valor máximo de l no qual a expansão da solução do espalhamento é interrompida. Um novo conjunto de soluções pode então ser obtido a partir de

$$\begin{aligned} \Psi_{k,lh}^{(+)\mu(S_1)}(\vec{r}) &= \Phi_{k,lh}^{p\mu}(\vec{r}) + \sum_{i,j=1}^M \left\langle \vec{r} \left| G^{(+)} U \right| \eta_i^{(R_1)} \right\rangle \left[D^{(+)-1} \right]_{ij} \\ &\quad \times \left\langle \eta_j^{(R_1)} \left| U \right| \Phi_{k,lh}^{p\mu} \right\rangle \end{aligned} \quad (54)$$

Sendo que $\eta_i^{(R_1)}(\vec{r})$ é alguma função no conjunto R_1 , e M é o número de funções de R_1 . Este procedimento iterativo continua até que a convergência de $\Psi_{k,lh}^{(+)\mu(S_n)}(\vec{r})$ seja alcançada. Esta função de onda convergida corresponde à solução exata da equação de Lippmann-Schwinger truncada com o potencial U .

2.5.7 INCLUSÃO DO POTENCIAL DE ABSORÇÃO

A equação de Lippmann-Schwinger, para o espalhamento elástico e^- - alvo é resolvida com o SVIM considerando apenas a parte real do potencial ótico. Para se completar a matriz-T com a parte correspondente aos efeitos não-elásticos, é necessário utilizar o potencial de absorção descrito anteriormente Eqs. (24 - 30).

Assim a parte de absorção da matriz-T é calculada via a aproximação de ondas distorcidas [40]-[43] como:

$$T_{abs} = i \left\langle \Psi_{\vec{k}}^{(-)} \mid V_{abs} \mid \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \right\rangle \quad (55)$$

2.5.8 OBTENÇÃO DA SEÇÃO DE CHOQUE DIFERENCIAL

Para a obtenção das seções de choque de espalhamento de elétrons por moléculas em fase gasosa, o tratamento teórico geralmente empregado é a aproximação dos núcleos fixos nos cálculos das médias rotacionais. Entretanto, para espalhamento de elétrons por alvos que possuem momentos dipolares, a expansão de ondas parciais da função de onda do contínuo converge muito lentamente e mais agravante ainda, a interação de elétrons com um dipolo fixo no espaço leva à divergência das SCD sob o ângulo zero de espalhamento. Conseqüentemente, as seções de choque integrais e totais divergem para quaisquer energias do elétron incidente.

Contudo, os problemas de divergências podem ser controlados quando o grau de liberdade rotacional do alvo é incluído nos cálculos, pois fisicamente o potencial de interação entre o elétron e um dipolo rotativo é mais fraco. Por outro lado, o problema da lenta convergência da expansão em ondas parciais pode ser contornado por um tratamento conhecido como "complementação de Born", o qual é empregado neste trabalho.

Com o sistema de rotação de núcleos adiabáticos, a SCD para a excitação a partir de um nível rotacional j_0 a um nível j é dado por:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(j \leftarrow j_0) = \frac{k_j}{k_0} \frac{1}{(2j_0 + 1)} \sum_{m_j m_{j_0}} |\langle jm_j | f | j_0 m_{j_0} \rangle|^2 \quad (56)$$

Sendo (j_0, m_{j_0}) e (j, m_j) os números quânticos rotacionais dos estados rotacionais inicial e final, respectivamente, f a parte eletrônica da amplitude de espalhamento em SL e k_0 e k_j as magnitudes do momento linear do elétron incidente e espalhado respectivamente. Usando a aproximação do rotor rígido, a função de onda para um dado $|jm_j\rangle$ é,

$$|jm_j\rangle = \sqrt{\frac{(2j+1)}{8\pi^2}} D_{m_j 0}^j(\hat{R}) \quad (57)$$

sendo $D_{m_j 0}^j(\hat{R})$ os elementos de matriz rotacional finitos.

A expansão em ondas parciais da amplitude de espalhamento de excitação rotacional é dada por[43],

$$\begin{aligned} \langle jm_j | f | j_0 m_{j_0} \rangle &= 4\pi \sqrt{(2j+1)(2j_0+1)} \\ &\times \sum_{l'l'm} (-1)^{(m+m_{j_0}+1)} i^{(l-l')} T_{l'l'm} Y_{l'm_j-m_{j_0}} \\ &\times \sum_L (2L+1)^{-1} (l0l'm_j-m_{j_0} | l'l'Lm_j-m_{j_0}) \\ &\times (l-m'l'm|l'l'L0) (j-m_j j_0 m_{j_0} | j j_0 L m_{j_0} - m_j) \\ &\times (j_0 j_0 0 | j j_0 L 0) \end{aligned} \quad (58)$$

sendo $T_{l'l'm}$ os elementos da matriz-T do espalhamento, dados por,

$$T_{k,lh,l'h'}^{p\mu(S_n)} = \sum_{l''h''} \left[\left(1 - i K^{(S_n)} \right)^{-1} \right]_{k,lh;l''h''}^{p\mu} K_{k,l''h'',l'h'}^{p\mu(S_n)} \quad (59)$$

(K a matriz de reatância), Y_{lm} os harmônicos esféricos usuais e $(l_1 m_1 l_2 m_2 | l_1 l_2 l_3 m_3)$ os coeficientes de Clebsch-Gordan.

Assim a SCD rotacionalmente não-resolvida para o espalhamento elástico de elétrons por moléculas é calculada através da somatória de todas as SCD rotacionalmente resolvidas,

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_{j=0} \frac{d\sigma}{d\Omega}(j \leftarrow j_0) \quad (60)$$

2.5.9 COMPLEMENTAÇÃO COM BORN

A fórmula para complementação de Born é utilizada para representar os componentes de ondas parciais mais elevados nas amplitudes de espalhamento. Ela pode ser escrita de acordo com Eq. (58) como:

$$\begin{aligned} \langle j m_j | f | j_0 m_{j_0} \rangle &= 4 \pi \sqrt{(2j+1)(2j_0+1)} \\ &\times \sum_{ll'm} (-1)^{(m+m_{j_0}+1)} i^{(l-l')} (T_{ll'm} - T_{ll'm}^{Born}) Y_{l'm_j-m_{j_0}} \\ &\times \sum_L (2L+1)^{-1} (l 0 l' m_j - m_{j_0} | ll' L m_j - m_{j_0}) (l - m l' m | ll' L 0) \\ &\times (j - m_j j_0 m_{j_0} | j j_0 L m_{j_0} - m_j) (j_0 j_0 0 | j j_0 L 0) \end{aligned}$$

$$+ \langle jm_j | f^{Born} | j_0 m_{j_0} \rangle \quad (61)$$

onde $T_{ll'm}^{Born}$ são os elementos da matriz-T expandidos em ondas parciais. Eles são calculados usando-se a primeira aproximação de Born. Para um dipolo rotacional, esses elementos são dados por,

$$T_{ll'm}^{Born} = -\frac{D}{L} \sqrt{\frac{(L+m)(L-m)}{(2L+1)(2L-1)}} \quad (62)$$

sendo, $L = l'$ quando $l' = l + 1$ e $L = l$ quando $l' = l - 1$. Juntamente a isto, para $j_0 = 0$, a amplitude de espalhamento de elétron de Born no SL completa, para um dipolo rotacional com momento de dipolo D é dada por,

$$f^{Born} = -\frac{2D}{q} \sqrt{\frac{4\pi}{3}} i \sum_m D_{m0}^l(\hat{R}') Y_{lm}(\hat{q}') \quad (63)$$

onde $\vec{q} = \vec{k}'_0 - \vec{k}'_f$ é o momento transferido durante a colisão, \hat{R}' e \hat{q}' são dados no SL. Nesse estudo, as seções de choque são somadas rotacionalmente, de acordo com as Eqs. (56) e (60). Estados rotacionais suficientes são incluídos para assegurar que a convergência alcance 0,2%.

2.5.10 OS ACOPLAMENTOS DE SPINS

Outro fato importante é que, como os radicais estudados são todos de "camada" aberta com:

- um orbital tipo Π semi-preenchido, deve-se considerar duas possibilidades de acoplamentos de spin entre o elétron do contínuo e o elétron desemparelhado do alvo: o

singlete e o tripleto. Sendo assim, a média estatística para a SCD do espalhamento é escrita como:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{4} \left[3 \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)^1 + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)^0 \right] \quad (64)$$

sendo $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)^1$ e $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)^0$ as SCD multipletto-específicas para os respectivos acoplamentos totais de spin (e^- - Radical), $S = 1$ (tripleto) e $S = 0$ (singlete).

- ou dois orbitais do tipo Π semi-preenchidos, com duas possibilidades de acoplamentos de spin entre o elétron do contínuo e os elétrons desemparelhados do alvo: o dubleto e o quarteto. A média estatística para a SCD é:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{6} \left[4 \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)^{3/2} + 2 \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)^{1/2} \right] \quad (65)$$

sendo $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)^{3/2}$ e $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)^{1/2}$ as SCD multipletto-específicas para os respectivos acoplamentos totais de spin (e^- - Radical), $S = 3/2$ (quarteto) e $S = 1/2$ (dubleto).

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS PELO RADICAL HIDROXILA (OH)

3.1.1 CÁLCULO DA FUNÇÃO DE ONDA

Para o cálculo da função de onda do OH utilizou-se o pacote computacional GAMESS [44].

As funções de base gaussianas, utilizadas para o cálculo da função de onda do radical hidroxila são descritas nas Tabelas 3 e 4.

Tabela 3: Funções de Base do Átomo de Oxigênio

Tipo	Base	Expoente	Contração
s	7816,540000 1175,820000 273,188000 81,169600	0,006436 0,048924 0,233819 0,784798	4/1
s	27,183600 3,413600	0,803381 0,316720	2/1
s	9,532200	1,000000	1
s	0,939800	1,000000	1
s	0,284600	1,000000	1
s	0,113840	1,000000	1
s	0,050000	1,000000	1
s	0,200000	1,000000	1
s	0,005000	1,000000	1
p	35,183200 7,904000 2,305100	0,040023 0,253849 0,806842	3/1
p	0,717100	1,000000	1
p	0,213700	1,000000	1
p	0,085480	1,000000	1
p	0,040000	1,000000	1
d	1,700000	1,000000	1
d	0,850000	1,000000	1
d	0,340000	1,000000	1

Tabela 4: Funções de Base do Átomo de Hidrogênio

Tipo	Base	Expoente	Contração
s	33,644400	1,000000	1
s	5,057960	1,000000	1
s	1,146800	1,000000	1
s	0,321140	1,000000	1
s	0,101300	1,000000	1
p	1,000000	1,000000	1
p	0,500000	1,000000	1
p	0,100000	1,000000	1

Propriedades deste radical, tais como, polarizabilidade e dipolo permanente, foram calculadas utilizando-se o método Hartree-Fock restrito de camadas abertas (ROHF). Estes valores junto com outras informações a respeito deste radical são mostrados na Tabela 5. Para os cálculos destas propriedades, foi utilizado o comprimento de ligação (CL) experimental [8]. Todos estes dados estão alocados na tabela a seguir, em unidades atômicas:

Tabela 5: Dados para o Radical OH

Radical	Comprimento de Ligação CL	Constante Rotacional B_j	Energia Total	Polarizabilidades (Campo 0,001)		Momento de Dipolo
				α_{xx}	α_{zz}	
OH	1,83	$8,63755 \times 10^{-5}$	-75,25114	5,94249	7,88475	0,69434

Os resultados para a energia total [45] e o momento de dipolo [46] obtidos pelo método do campo auto-consistente (SCF) são de -75,420 u.a. e 0,70030 u.a., respectivamente. As mesmas grandezas obtidas pelo método de interação de configuração (CI) [47], são respectivamente de -75,642 u.a. e 0,64247 u.a. calculados [47] com CL = 1,8342 u.a. enquanto os valores experimentais para a energia

total [45] e o momento de dipolo [48] são respectivamente $-75,780$ u.a e $0,65624$ u.a.. Note que os nossos resultados listados na Tabela 5 concordam razoavelmente bem com os dados teóricos e experimentais da literatura.

3.1.2 SEÇÕES DE CHOQUE DIFERENCIAIS ELÁSTICAS

Nas figuras 2-14 são mostrados as SCDE para o espalhamento de elétrons pelo radical OH na faixa de 2,0 a 500,0 eV. Como não existem resultados medidos experimentalmente nem dados teóricos calculados utilizando outros métodos, comparamos nossos resultados com as SCDE teóricas e experimentais do espalhamento de elétrons com a molécula de H_2O .

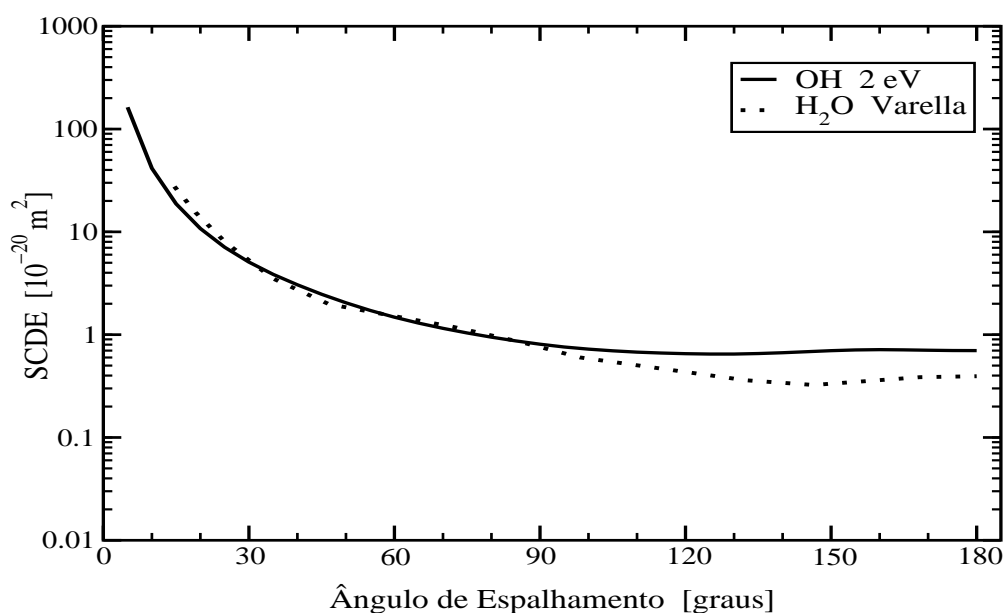


Figura 2: SCDE para o OH e a H_2O . Os resultados deste trabalho para 2 eV comparados com os de Varella et al. [49].

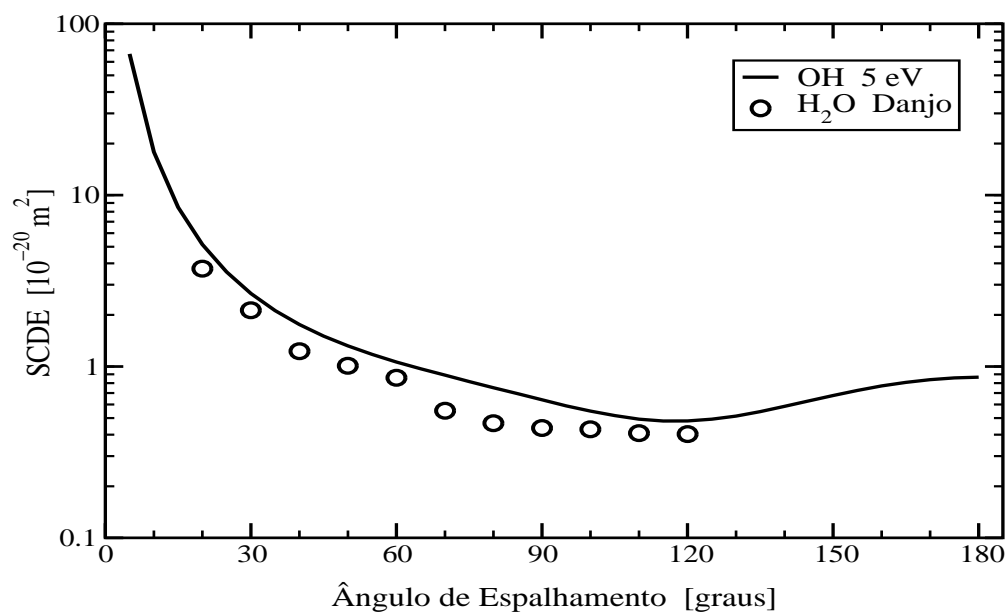


Figura 3: SCDE para o OH e a H₂O. Os resultados deste trabalho para 5 eV comparados com os de Danjo et al. [50].

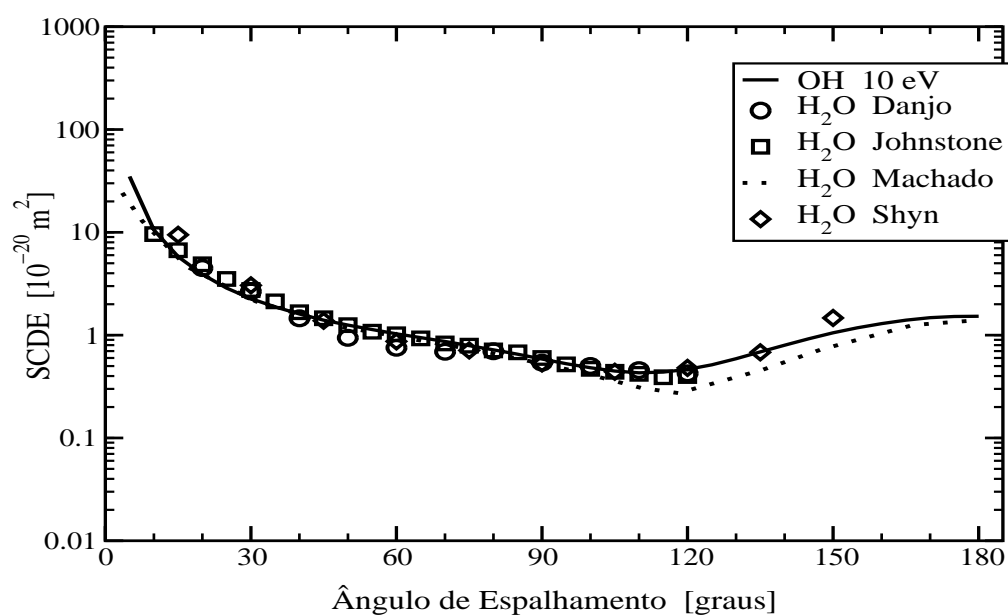


Figura 4: SCDE para o OH e a H₂O. Os resultados deste trabalho para 10 eV comparados com os de Danjo et al. [50], Johnstone et al. [51], Machado et al. [52] e Shyn et al. [53].

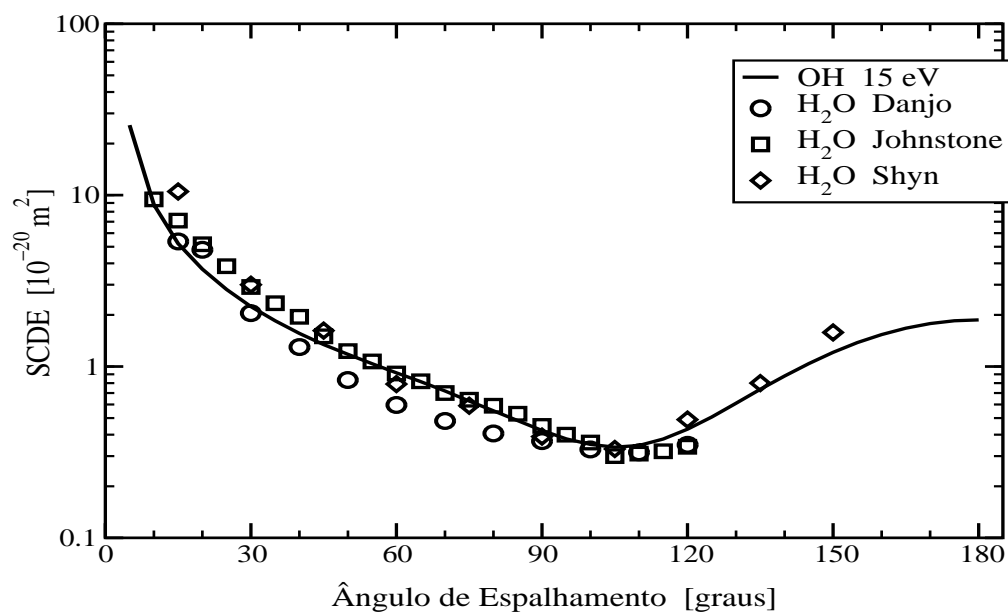


Figura 5: SCDE para o OH e a H₂O. Os resultados deste trabalho para 15 eV comparados com os de Danjo et al. [50], Johnstone et al. [51] e Shyn et al. [53].

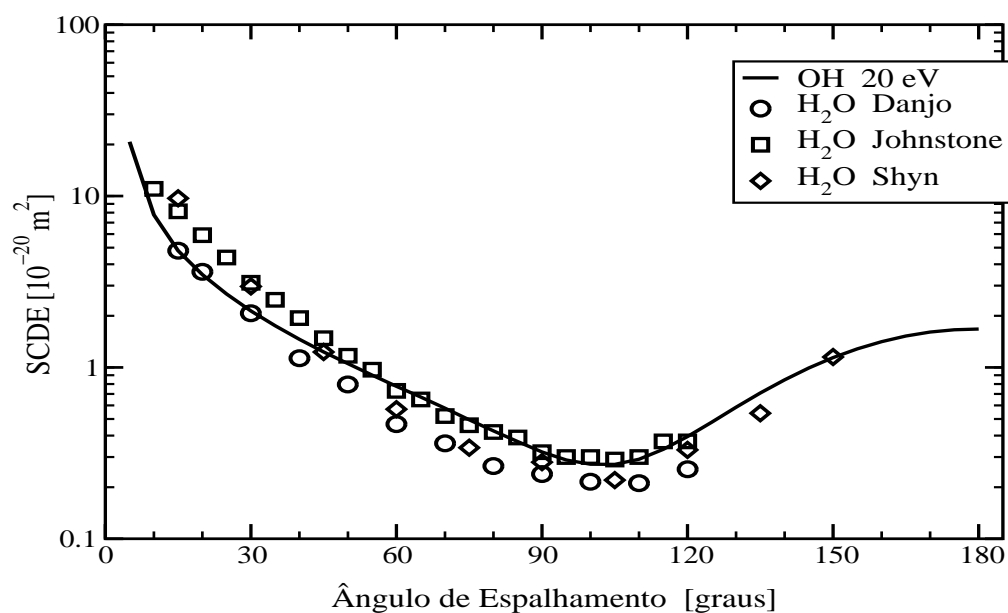


Figura 6: SCDE para o OH e a H₂O. Os resultados deste trabalho para 20 eV comparados com os de Danjo et al. [50], Johnstone et al. [51] e Shyn et al. [53].

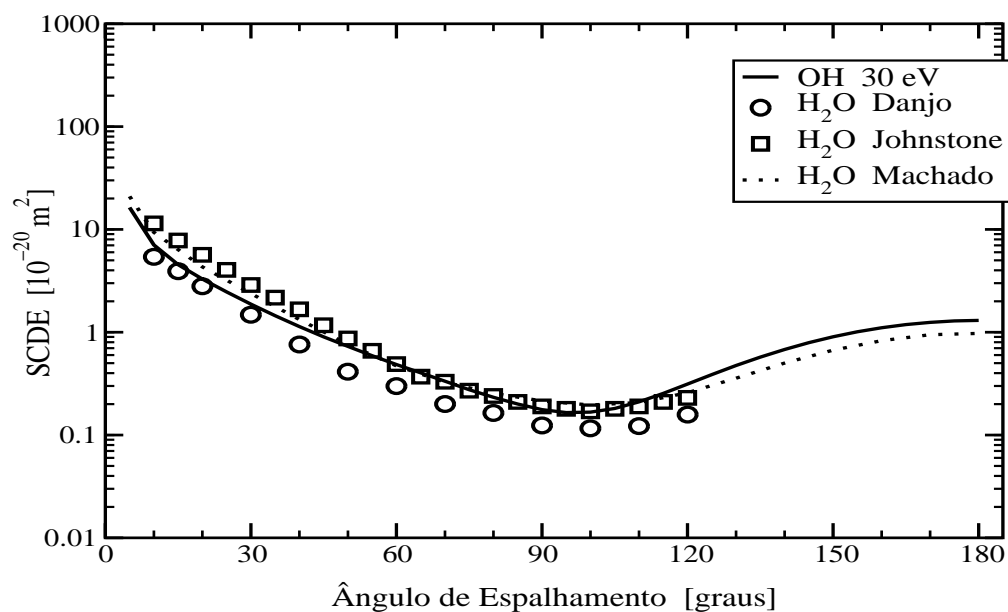


Figura 7: SCDE para o OH e a H₂O. Os resultados deste trabalho para 30 eV comparados com os de Danjo et al. [50], Johnstone et al. [51] e Machado et al. [52].

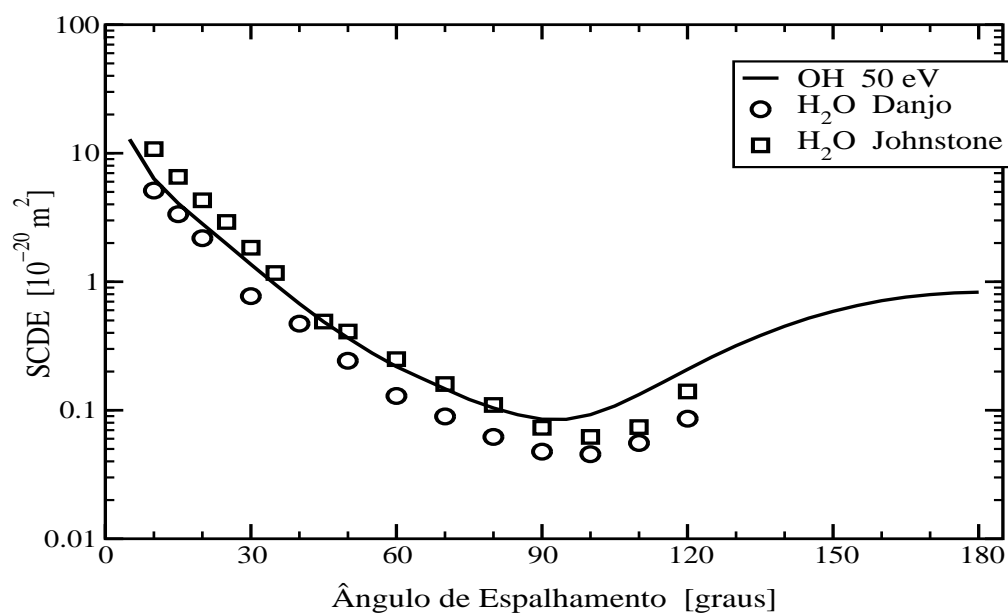


Figura 8: SCDE para o OH e a H₂O. Os resultados deste trabalho para 50 eV comparados com os de Danjo et al. [50] e Johnstone et al. [51].

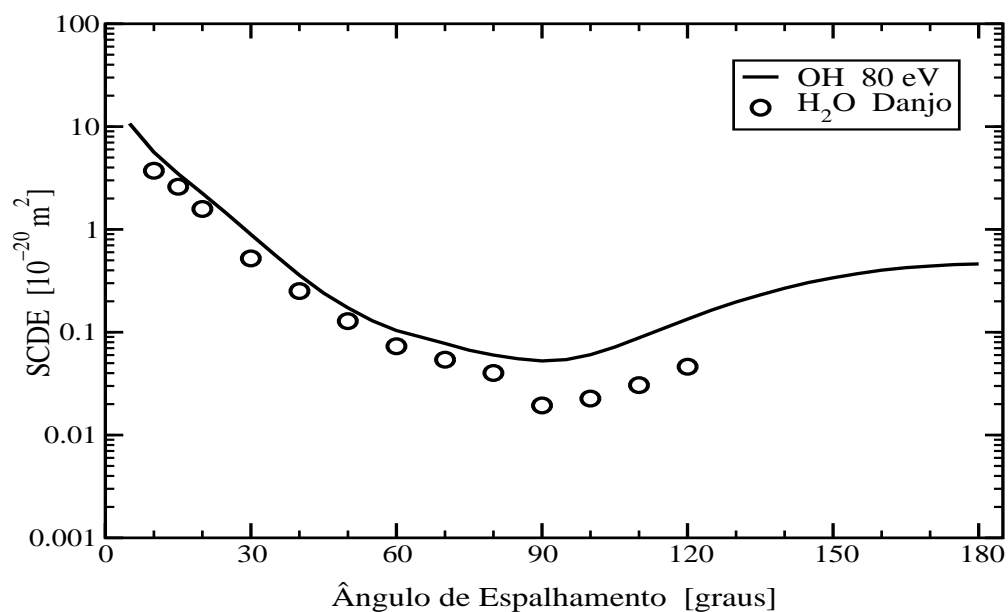


Figura 9: SCDE para o OH e a H₂O. Os resultados deste trabalho para 80 eV comparados com os de Danjo et al. [50].

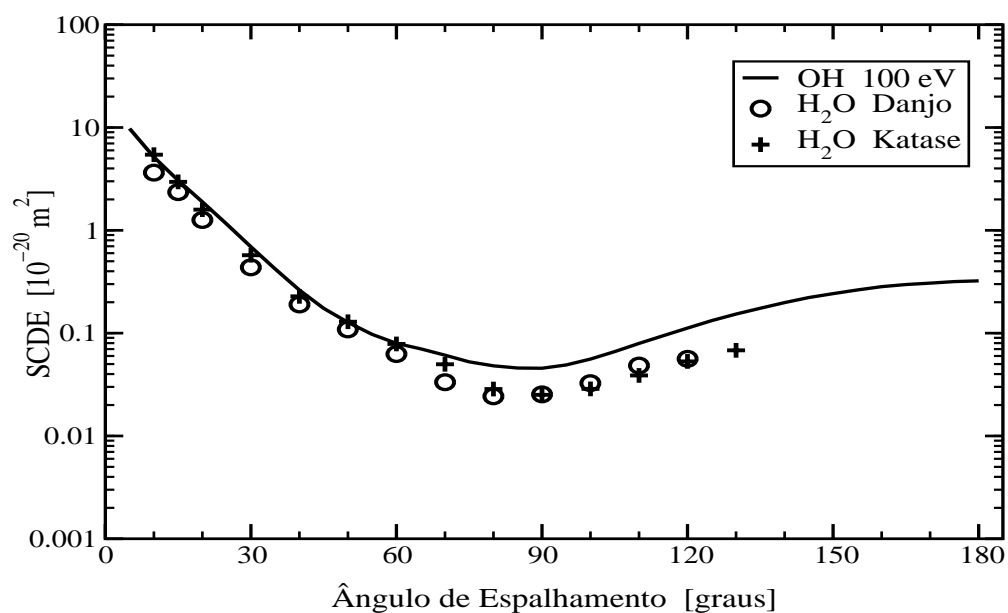


Figura 10: SCDE para o OH e a H₂O. Os resultados deste trabalho para 100 eV comparados com os de Danjo et al. [50] e Katase et al. [54].

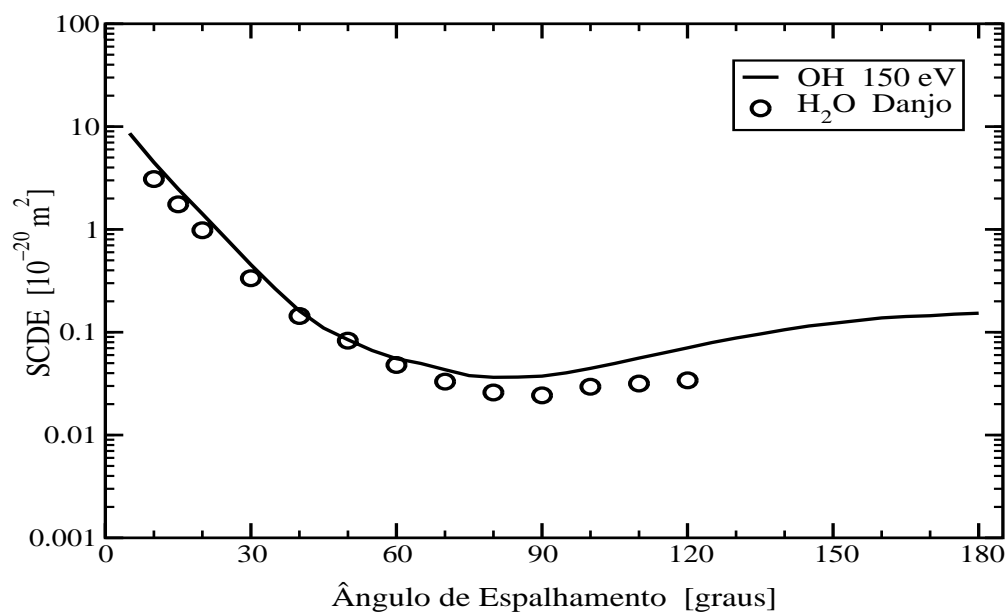


Figura 11: SCDE para o OH e a H₂O. Os resultados deste trabalho para 150 eV comparados com os de Danjo et al. [50].

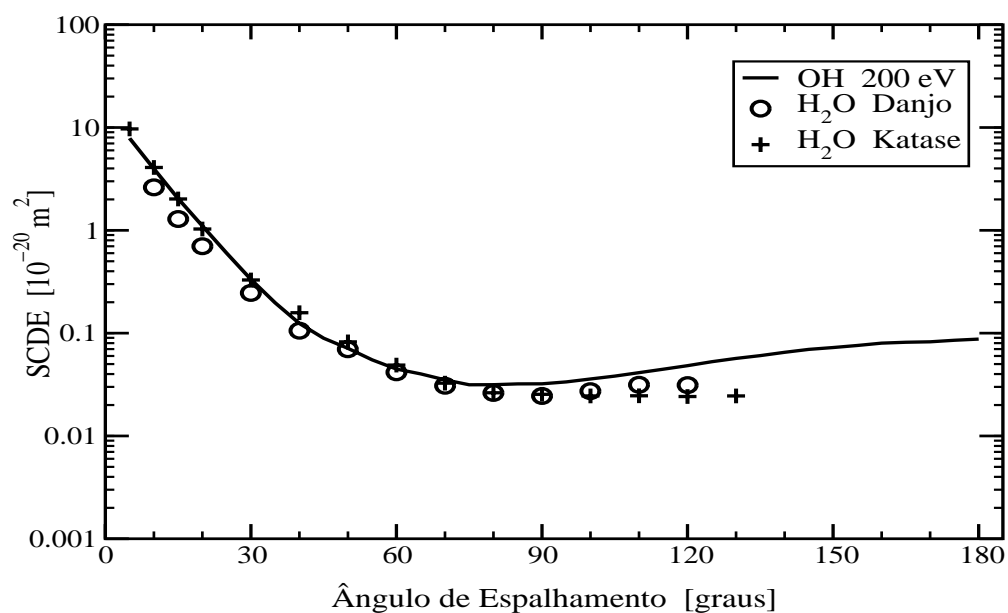


Figura 12: SCDE para o OH e a H₂O. Os resultados deste trabalho para 200 eV comparados com os de Danjo et al. [50] e Katase et al. [54].

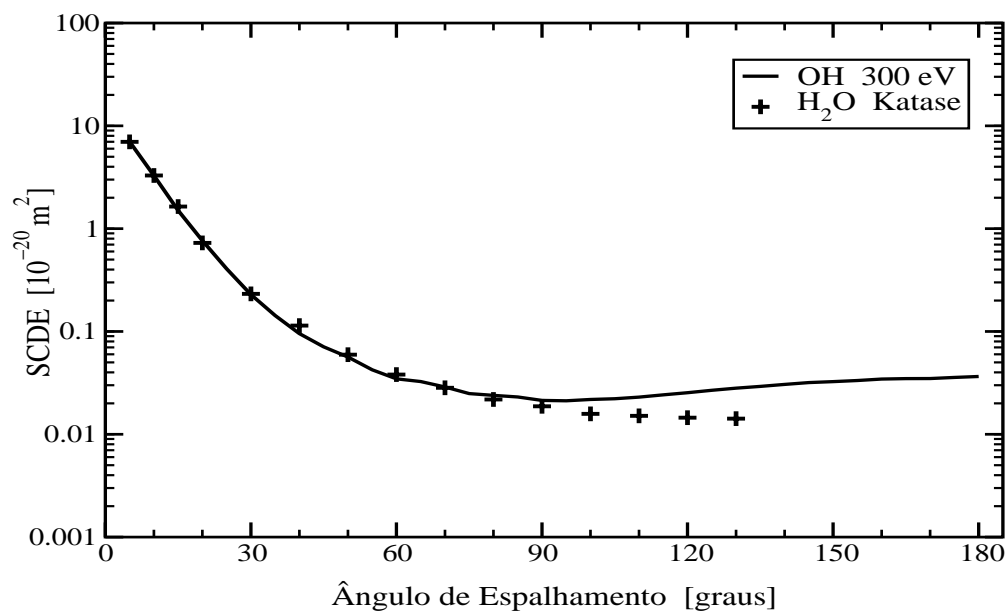


Figura 13: SCDE para o OH e a H₂O. Os resultados deste trabalho para 300 eV comparados com os de Katase et al. [54].

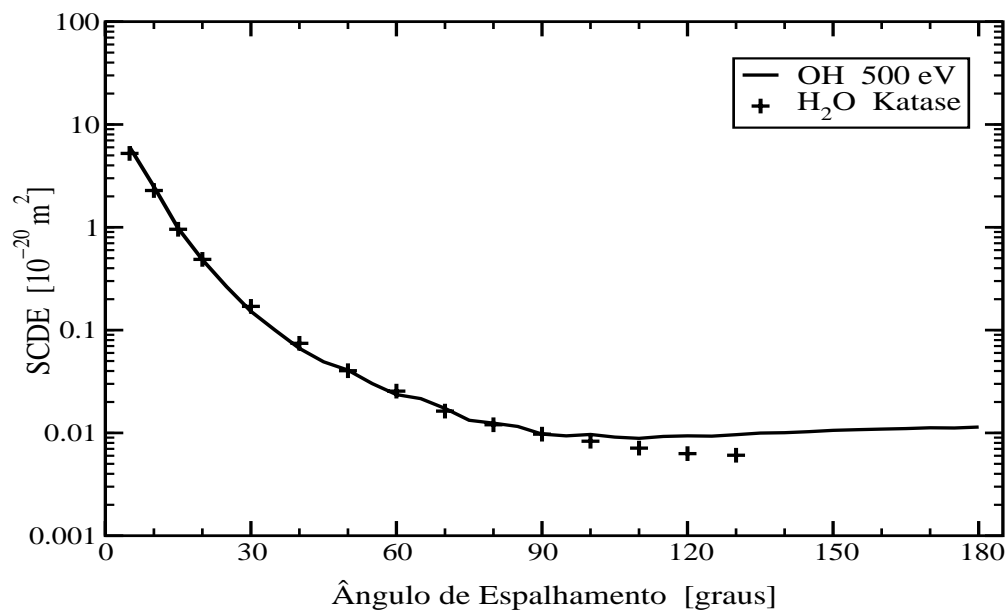


Figura 14: SCDE para o OH e a H₂O. Os resultados deste trabalho para 500 eV comparados com os de Katase et al. [54].

Essa comparação mostrou que as SCDE para estes dois alvos apresentam semelhanças marcantes tanto qualitativamente quanto quantitativamente. Mesmo à energia incidente de 2,0 eV, a discrepância entre as SCDE para estes alvos são pequenas. Estas semelhanças parecem indicar que tanto para OH quanto para H₂O, o espalhamento de elétron pelo átomo de oxigênio é dominante.

3.1.3 SEÇÕES DE CHOQUE INTEGRAIS E DE TRANSFERÊNCIA DE MOMENTO PARA COLISÕES ELÁSTICAS

A partir das seções de choque diferenciais elásticas pode-se obter as seções de choque integrais elásticas (SCIE) e as seções de choque integrais de transferência de momento (SCTM) do espalhamento de elétrons através das seguintes expressões:

$$SCIE = 2\pi \int_0^\pi \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) \sin\theta d\theta \quad (66)$$

e

$$SCTM = 2\pi \int_0^\pi \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) (1 - \cos\theta) \sin\theta d\theta \quad (67)$$

Tais resultados são exibidos nas figuras 15 e 16. De novo, os resultados teóricos e experimentais do espalhamento de elétrons por moléculas de água são utilizados para comparação com nossos resultados.

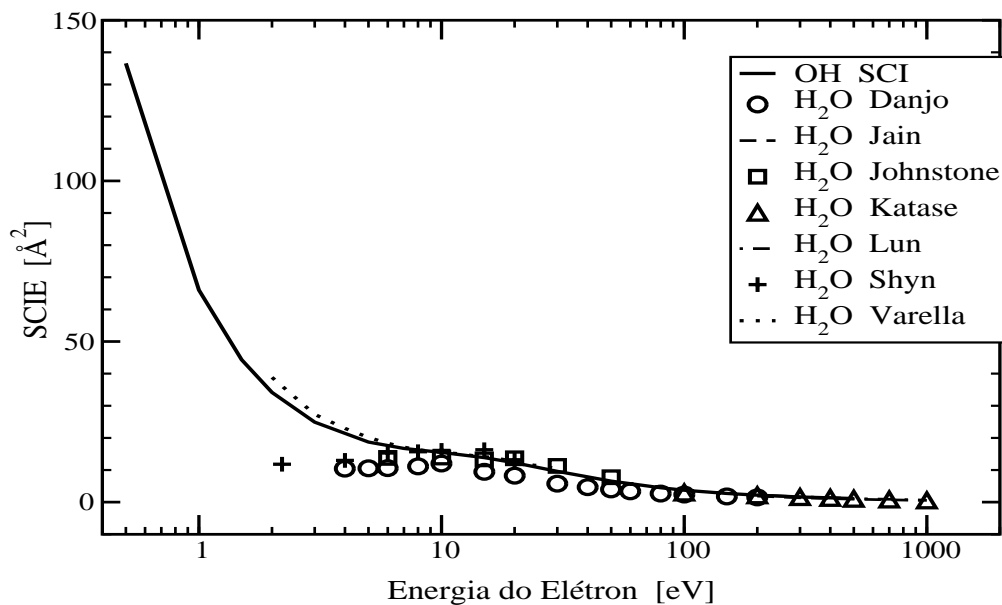


Figura 15: SCIE para o processo colisional e^- - OH. Comparados com os cálculos de Jain et al. [55], Lun et al. [56], Varella et al. [49] e medidas de Danjo et al. [50], Johnstone et al. [51], Katase et al. [54] e Shyn et al. [53].

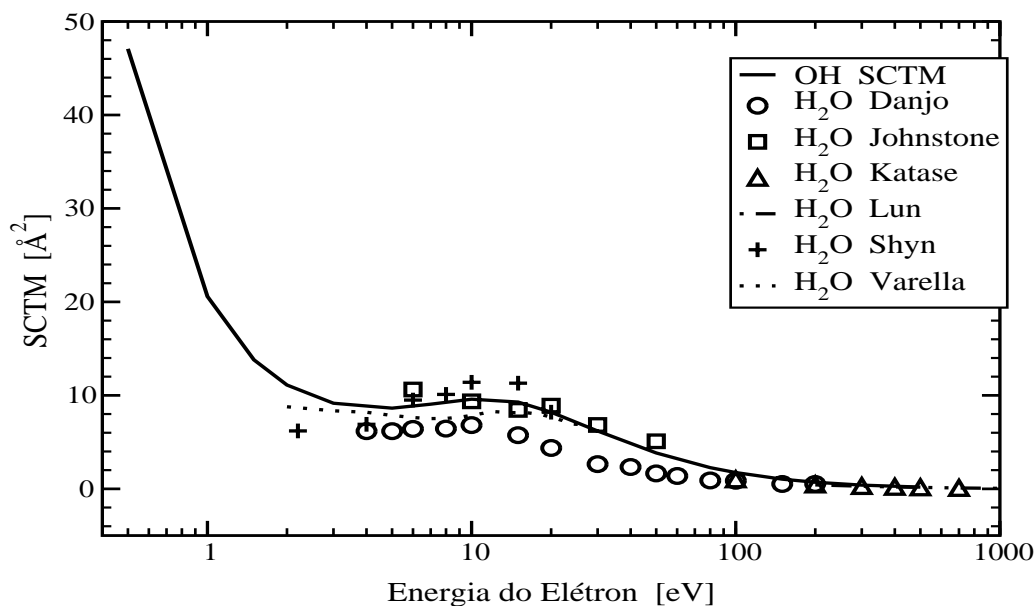


Figura 16: SCTM para o processo colisional e^- - OH. Comparados com os cálculos de Lun et al. [56], Varella et al. [49] e as medidas de Danjo et al. [50], Johnstone et al. [51], Katase et al. [54] e Shyn et al. [53].

As SCIE para o caso do alvo OH (Figura 15) mostra uma saliência larga ao redor de 15,0 eV, característica de uma fraca ressonância de forma (captura momentânea do elétron de espalhamento pelo alvo). O mesmo ocorre para a curva de SCTM (Figura 16), a qual permite uma melhor visualização. É interessante observar que as mesmas saliências são também observadas em SCIE e SCTM da água nas mesmas faixas de energias, mostrando que a ocorrência das ressonâncias nos espalhamentos de elétrons por OH e por H₂O são devidas à mesma origem, provavelmente devido a presença do átomo de oxigênio.

Também existe uma boa concordância quantitativa entre as SCIE e SCTM calculadas para o OH e para a H₂O, mesmo nas energias baixas. A comparação com os dados experimentais das seções de choques da H₂O mostrou boa concordância a partir de 8,0 eV. Para as energias menores, uma certa discrepância é observada.

A fim de entender melhor a origem física da ocorrência de ressonância vista nas SCIE e SCTM, mostramos nas Figuras 17 e 18 os dados respectivos de seções de choque integrais parciais (SCIP) para as primeiras simetrias de espalhamento. Nota-se que a ressonância em torno de 15,0 eV é principalmente devida a contribuições dos canais $k\sigma$ e $k\pi$ tanto para o acoplamento singleto, quanto tripleto, sendo o canal $k\pi$ de maior contribuição para o acoplamento singleto e o canal $k\sigma$ o de maior contribuição para o acoplamento tripleto. Este fato é interessante, mostrando como os diferentes acoplamentos de spin podem afetar as ressonâncias.

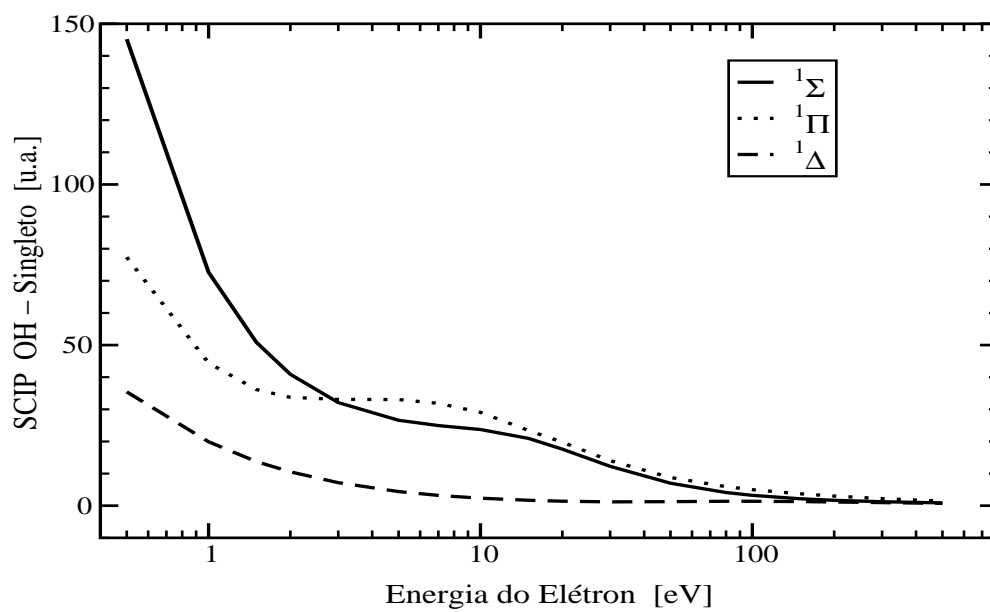


Figura 17: SCIP para o acoplamento singlete

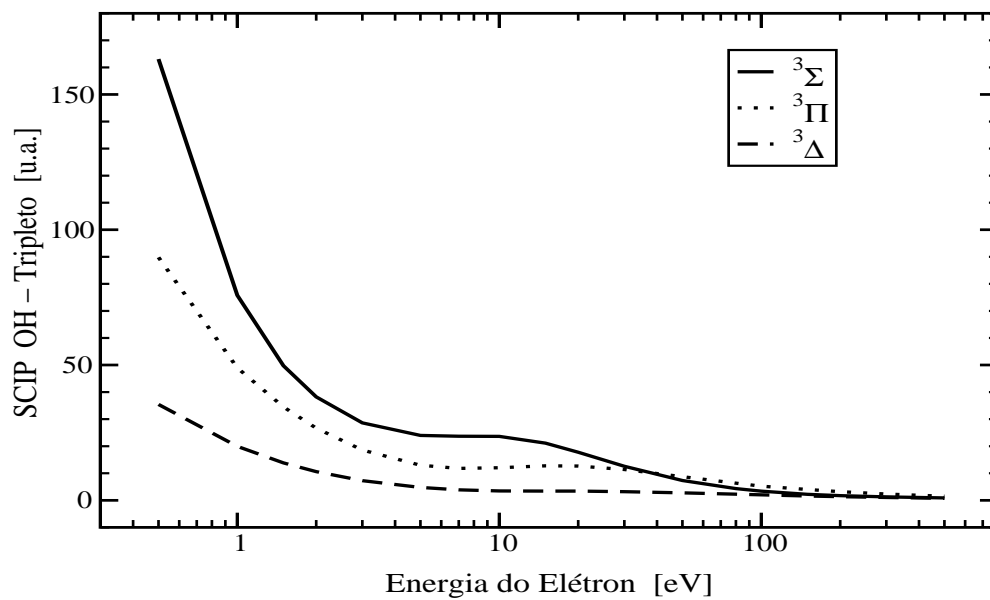


Figura 18: SCIP para o acoplamento tripleto

3.1.4 CÁLCULO DAS SEÇÕES DE CHOQUE TOTAIS

Nesta seção os resultados para as seções de choque totais, isto é, a soma de todos os processos elásticos e não-elásticos envolvidos no processo de colisão, são mostrados. Pelo método aplicado neste trabalho, as SCT são calculadas diretamente, utilizando o Teorema Ótico:

$$SCT = \frac{4\pi}{k} \text{Im} f_{el}(0) \quad (68)$$

onde $f_{el}(0)$ é a amplitude de espalhamento elástica a $\theta = 0$. Na figura abaixo:

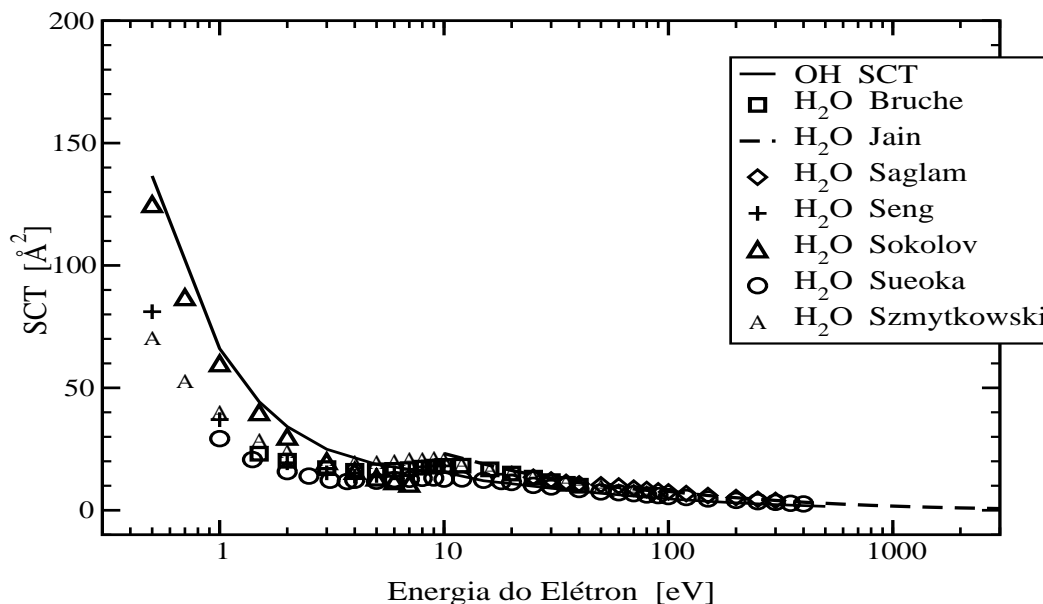


Figura 19: SCT para o espalhamento de elétrons por OH. O presente cálculo em comparação com os de Jain [55] para a água (teórico) e resultados experimentais para a água de Brüche [59], Saglam & Aktekin [57], Seng & Linder [59], Sokolov [59], Sueoka et al. [58] e Szmytkowski [59].

Os dados de SCT para o OH, já incluiu os fenômenos não elásticos, graças ao potencial de absorção introduzido a partir de 15,0 eV revelam de novo boa concordância com os resultados teóricos de Jain [55] e também com os resultados experimentais [57]-[59], todos obtidos para a água.

3.1.5 CÁLCULO DAS SEÇÕES DE CHOQUE TOTAIS DE ABSORÇÃO (SCTA)

A seção de choque total de absorção (SCTA) é simplesmente a parcela da seção de choque total atribuída aos fenômenos não-elásticos. Esta seção de choque em particular, leva em conta principalmente os efeitos de ionização (predominantes) e de excitação. O fato de que o processo de ionização responsabiliza-se pela maior parte dos espalhamentos inelásticos nos permite a comparação de nossos resultados de SCTA diretamente com os dados teóricos e experimentais da seção de choque total de ionização (SCTI), disponíveis na literatura para este radical [12], [60]-[62].

Na Figura 20, comparam-se os resultados obtidos para SCTA com os dados de SCTI experimentais de Tarnovsky et al. [12] mostrando uma boa concordância qualitativa.

A concordância quantitativa é também razoável, embora é fácil perceber que os resultados deste trabalho subestimam os valores de seções de choque para toda a faixa de energia.

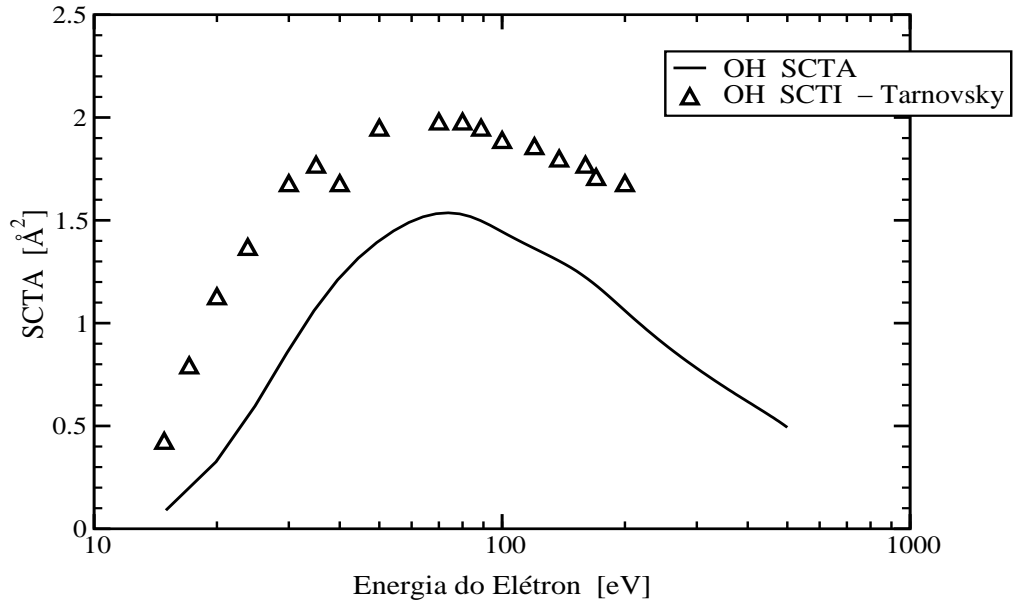


Figura 20: SCTA para o espalhamento de elétrons por OH. Presentes resultados, comparados com as SCTI experimentais de Tarnovsky et al. [12] para o mesmo alvo.

3.2 ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS PELO RADICAL IMIDA (NH)

3.2.1 CÁLCULO DA FUNÇÃO DE ONDA

O cálculo da função de onda para o radical NH foi realizado da mesma forma como para o OH. As funções de base para o átomo de nitrogênio são listadas na tabela 6, enquanto as funções de base para o hidrogênio foram as mesmas utilizadas anteriormente para este elemento no radical hidroxila.

Tabela 6: Funções de Base do Átomo de Nitrogênio

Tipo	Base	Expoente	Contração
s	5909,000000	0,001190	7/1
	887,500000	0,009099	
	204,700000	0,044145	
	59,840000	0,150464	
	20,000000	0,356741	
	7,193000	-0,446533	
	2,686000	0,145603	
s	7,193000	0,160405	2/1
	0,700000	1,058215	
s	0,213300	1,000000	1
s	0,090000	1,000000	1
s	0,045000	1,000000	1
s	0,003000	1,000000	1
s	26,790000	0,018254	4/1
	5,956000	0,116461	
	1,707000	0,390178	
	0,531400	0,637102	
p	0,165400	1,000000	1
p	0,025000	1,000000	1
p	0,012000	1,000000	1
p	0,006000	1,000000	1
d	1,700000	1,000000	1
d	0,800000	1,000000	1
d	0,350000	1,000000	1

Os resultados obtidos para as propriedades deste radical, tais como, energia total, polarizabilidade e momento de dipolo permanente, etc., calculados utilizando-se o método ROHF estão mostrados na Tabela 7. Estas propriedades foram obtidas com o comprimento de ligação experimental [8]. Todos estes dados estão alocados na tabela a seguir, em unidades atômicas:

Tabela 7: Dados para o Radical NH

Radical	Comprimento de Ligação CL	Constante Rotacional B_j	Energia Total	Polarizabilidades (Campo 0,001)		Momento de Dipolo
				α_{xx}	α_{zz}	
NH	1,96	$7,59324 \times 10^{-5}$	-54,97125	7,80169	11,33962	0,64109

Os resultados para a energia total [45] e o momento de dipolo [46] obtidos pelo método do campo auto-consistente (SCF) são de -54,978 u.a. e 0,64011 u.a., respectivamente. Os valores correspondentes obtidos usando o método de interação de configuração (CI) [47], são de -55,162 u.a. e 0,62437 u.a. respectivamente, calculados [47] com CL = 1,9614 u.a.. Os valores experimentais para a energia total [45] e o momento de dipolo [48] são respectivamente -55,252 u.a. e 0,54686 u.a., os quais concordam razoavelmente bem com os nossos resultados mostrados na Tabela 7.

3.2.2 SEÇÕES de CHOQUE DIFERENCIAIS ELÁSTICAS

As SCDE do espalhamento de elétrons por NH, na faixa de energia de 1,0 - 30,0 eV são mostrados nas Figuras 21-26. Como no caso do radical hidroxila, também não existem resultados de SCDE medidos experimentalmente nem dados teóricos calculados utilizando outros métodos na literatura para este alvo. Desta

forma, comparamos nossos resultados com as SCDE teóricas e experimentais para o espalhamento de elétrons com a molécula NH_3 . Note-se que nas energias incidentes $E_0 < 5,0$ eV, as SCDE de espalhamento de elétrons por NH e NH_3 apresentam boa concordância qualitativa. Entretanto, pode-se perceber que as SCDE do e^- - NH são maiores que as do e^- - NH_3 , em particular, para ângulos maiores de espalhamento. Entretanto, a partir de 5,0 eV nota-se uma semelhança marcante entre as SCDE para estes dois alvos, indicando claramente que o espalhamento de elétrons pelo átomo de nitrogênio é dominante para elétrons relativamente rápidos.

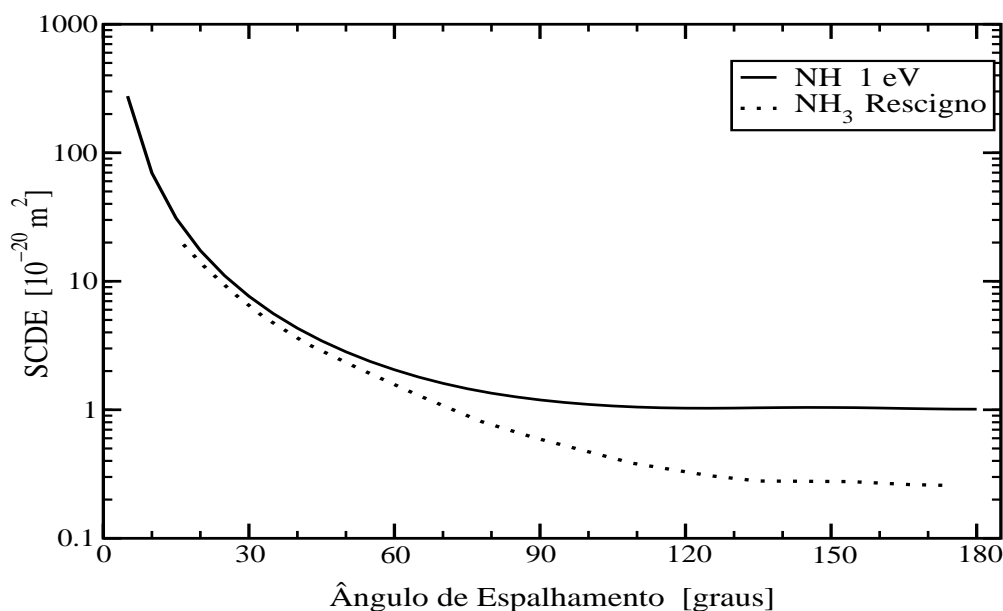


Figura 21: SCDE para o NH e a NH_3 . Os resultados deste trabalho para 1 eV comparados com os de Rescigno et al. [63].

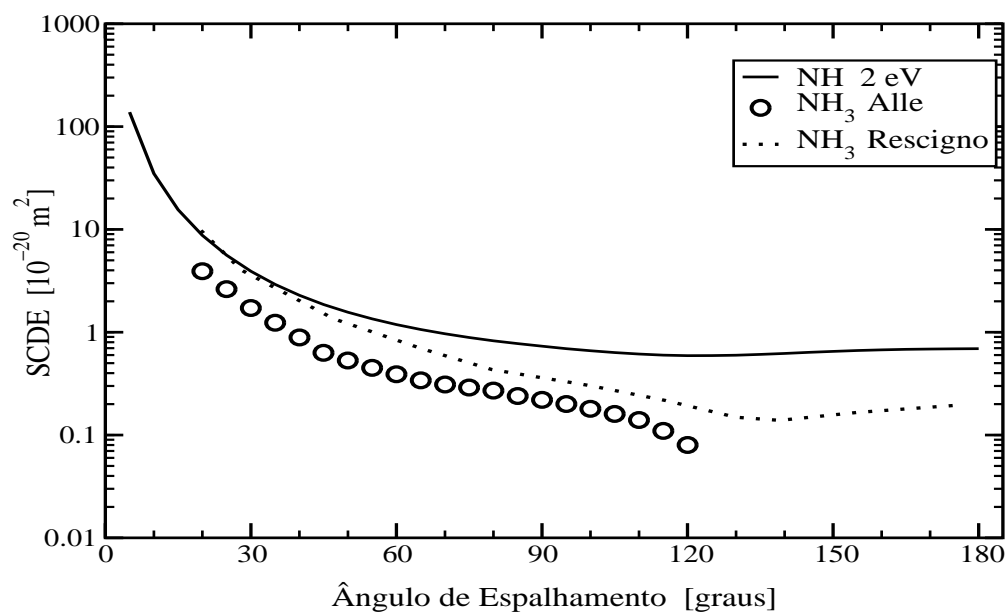


Figura 22: SCDE para o NH e a NH_3 . Os resultados deste trabalho para 2 eV comparados com os de Alle et al. [64] e Rescigno et al. [63].

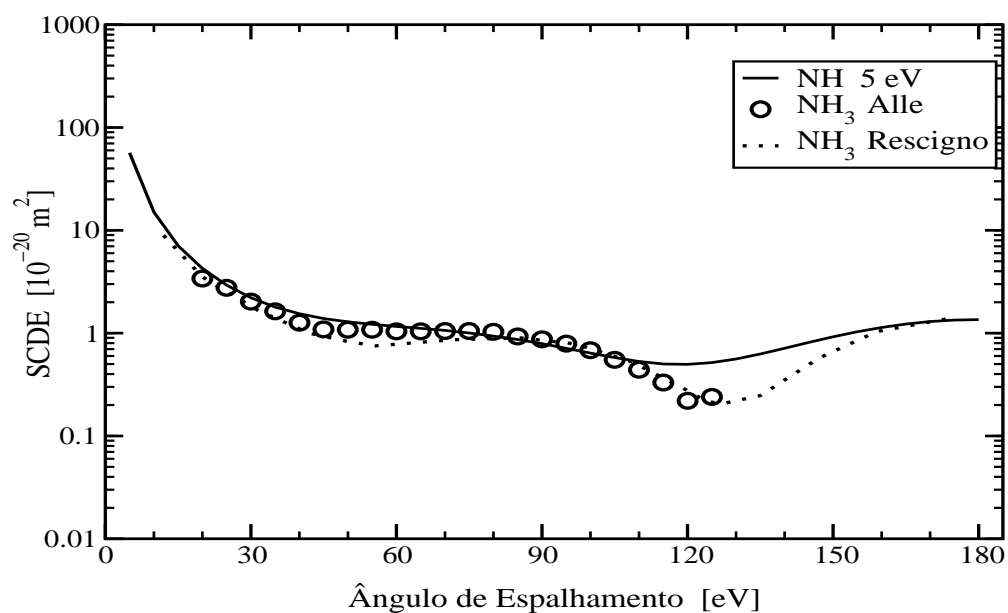


Figura 23: SCDE para o NH e a NH_3 . Os resultados deste trabalho para 5 eV comparados com os de Alle et al. [64] e Rescigno et al. [63].

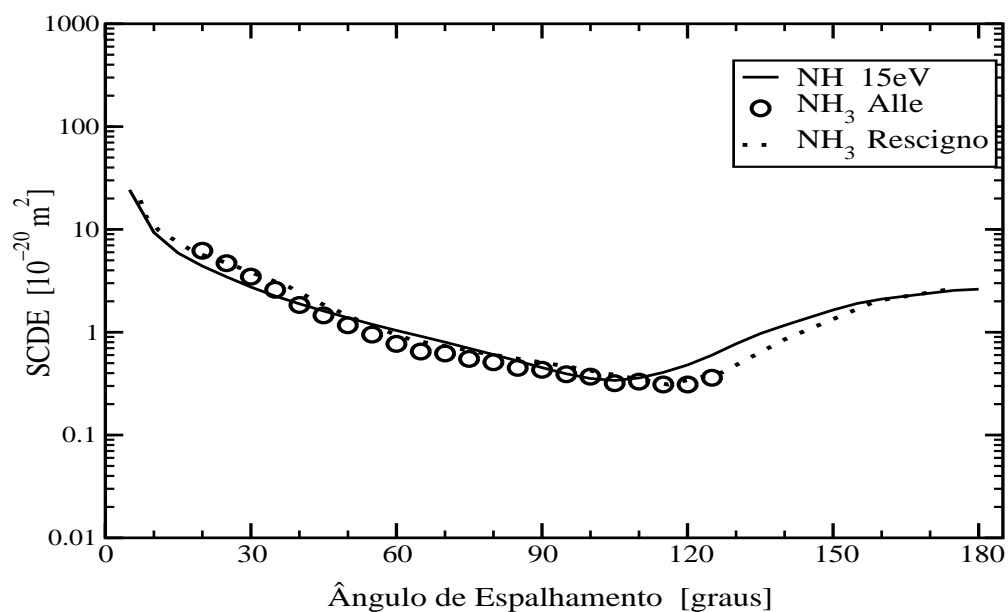


Figura 24: SCDE para o NH e a NH₃. Os resultados deste trabalho para 15 eV comparados com os de Alle et al. [64] e Rescigno et al. [63].

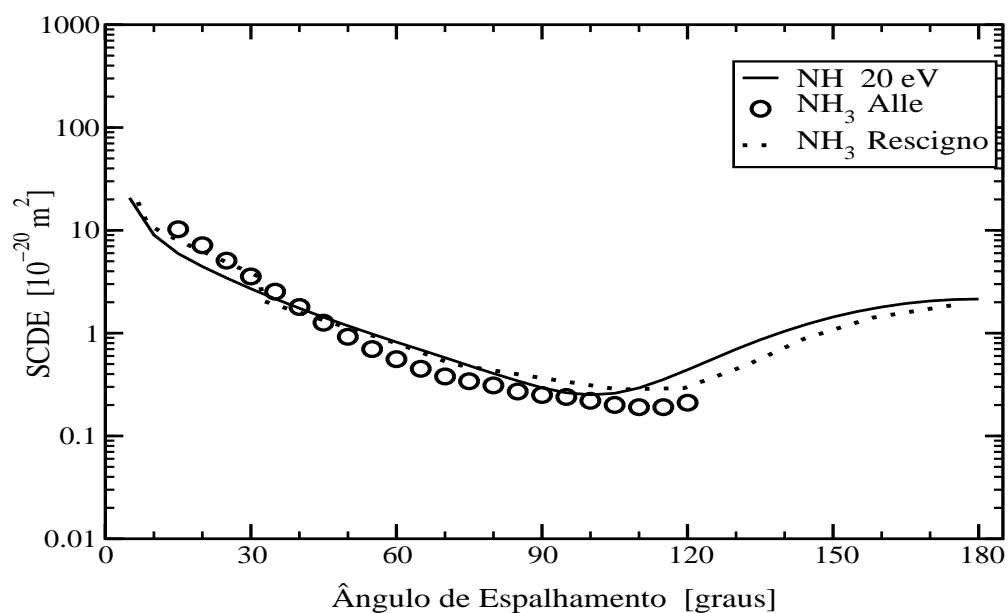


Figura 25: SCDE para o NH e a NH₃. Os resultados deste trabalho para 20 eV comparados com os de Alle et al. [64] e Rescigno et al. [63].

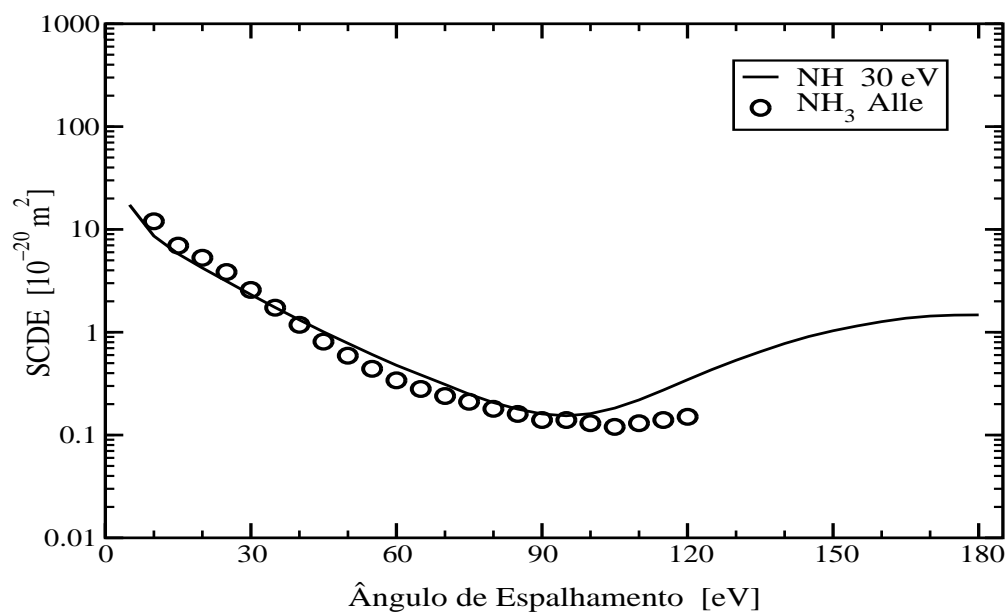


Figura 26: SCDE para o NH e a NH₃. Os resultados deste trabalho para 30 eV comparados com os de Alle et al. [64].

Para energias mais altas, nem as SCDE teóricas e/ou experimental para o espalhamento e^- - NH₃ são disponíveis na literatura. Entretanto para efeito de completeza, mostramos nas Figuras 27 e 28 as nossas SCDE para o espalhamento e^- - NH na faixa de energia entre 80,0 - 500,0 eV. Note que as SCDE diminuem com o aumento da energia incidente.

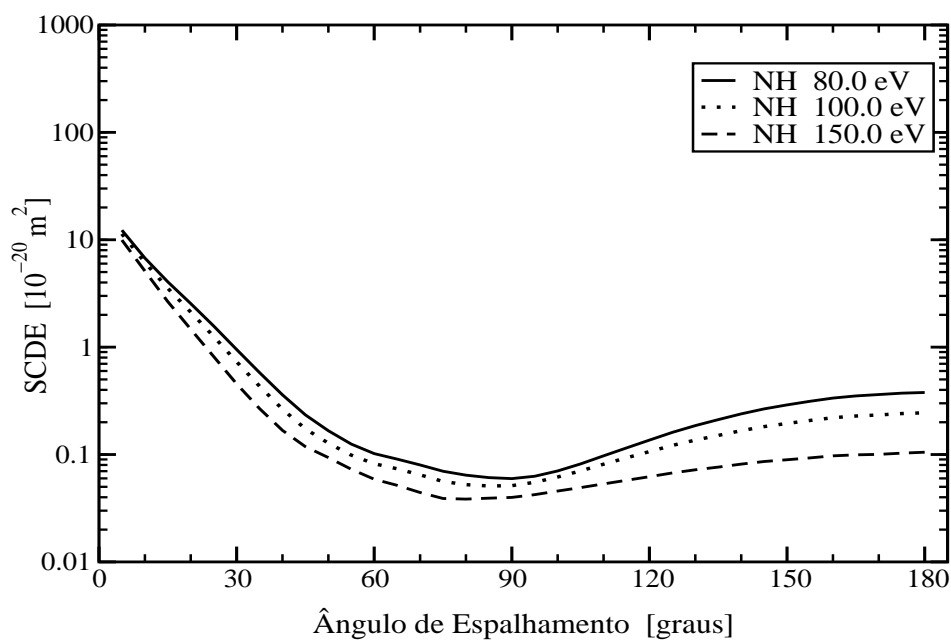


Figura 27: SCDE para as energias de 80,0, 100,0, 150,0 eV relativas ao elétron incidente no processo colisional e^- - NH.

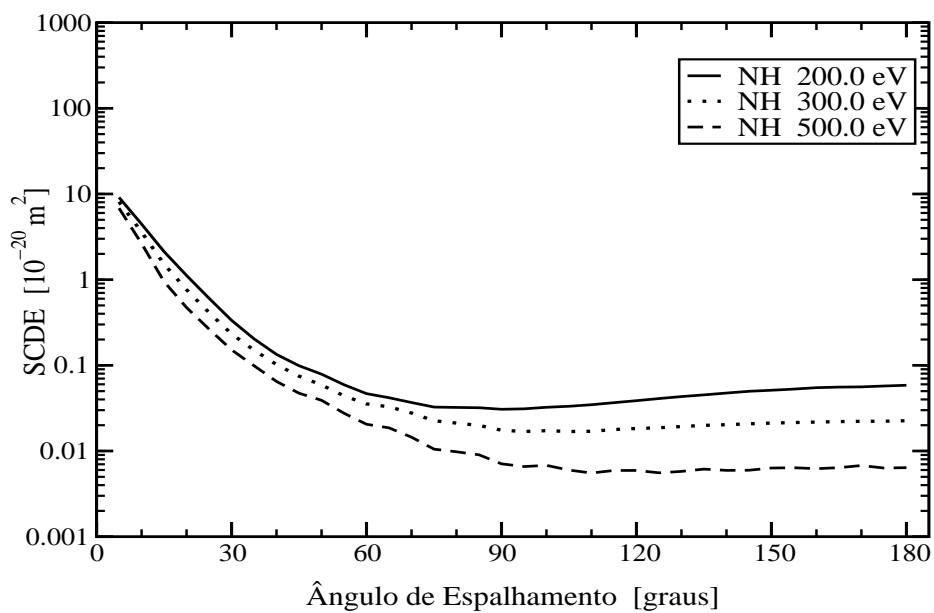


Figura 28: SCDE para as energias de 200,0, 300,0, 500,0 eV relativas ao elétron incidente no processo colisional e^- - NH.

3.2.3 SEÇÕES DE CHOQUE INTEGRAIS E DE TRANSFÊRENCIA DE MOMENTO PARA COLISÕES ELÁSTICAS

Os dados de SCIE e SCTM para o espalhamento de elétrons por NH são mostrados nas figuras a seguir e comparadas com os resultados experimentais de Alle et al. [64] medidos para a amônia. Primeiramente, note-se que há um grande aumento de seções de choque à medida que a energia incidente vai para zero. Este aumento das seções de choque se deve principalmente ao efeito de dipolo permanente pronunciados do radical NH. Sabe-se que o efeito de dipolo é muito importante para o espalhamento de elétrons de baixa energia. Além disso, é visto um máximo largo centrado em torno de 10,0 eV nas SCIE e SCTM do espalhamento de elétrons por NH. Este máximo é também visto nas SCIE e SCTM da amônia, situada aproximadamente na mesma faixa de energia (Figuras 29, 30). Para entender melhor a origem física deste máximo, mostramos nas Figuras 31 e 32 os dados respectivos de seções de choque integrais parciais (SCIP) para as primeiras simetrias de espalhamento. Nota-se que a ressonância em torno de 10,0 eV é principalmente devido à contribuições dos canais $k\sigma$ tanto para o acoplamento dubleto e quarteto. Existe ainda a ocorrência de uma ressonância no canal $k\pi$, embora muito fraca, em torno da energia incidente de 20 eV.

A boa concordância com os dados experimentais da amônia, a partir da energia incidente de 5,0 eV, assim como a ocorrência de ressonância nas mesmas regiões para estes dois alvos, demonstra de novo o efeito dominante do poder de espalhamento do átomo mais pesado. No entanto, para as energias menores, nossos resultados teóricos do radical imida são muito maiores. Isto é provavelmente devido ao momento de dipolo do NH obtido no nosso cálculo (0,64109 u.a.), é maior que o valor experimental da amônia (0,57834 u.a.).

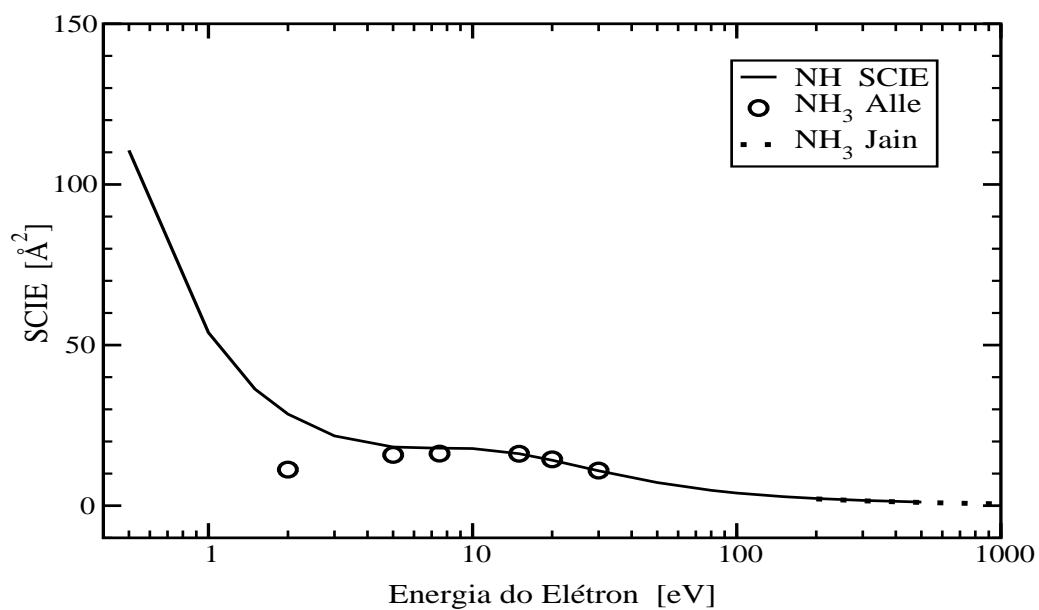


Figura 29: SCIE para o processo colisional e^- - NH. Comparados com os cálculos de Jain [55] para a amônia e as medidas para a amônia de Alle et al. [64].

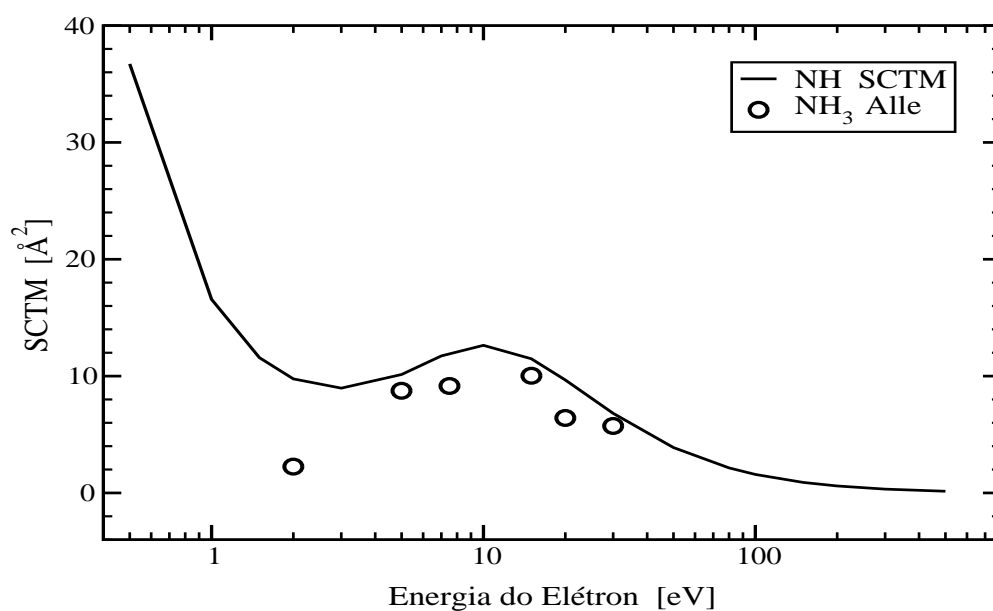


Figura 30: SCTM para o processo colisional e^- - NH. Comparados com as medidas de Alle et al. [64] para a amônia.

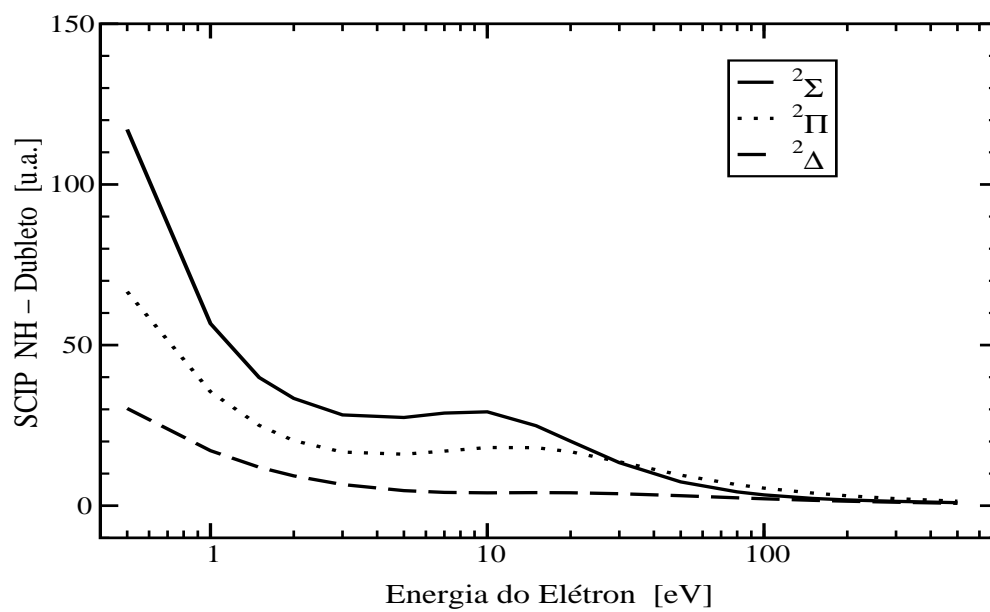


Figura 31: SCIP para o acoplamento dubleto

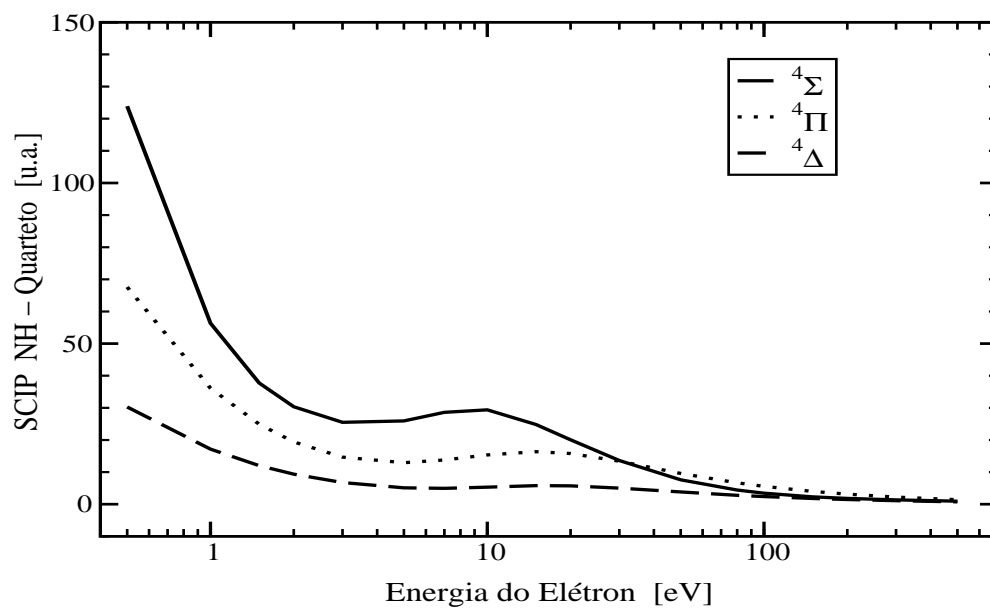


Figura 32: SCIP para o acoplamento quarteto

3.2.4 CÁLCULOS DAS SEÇÕES DE CHOQUE TOTAIS (SCT) E SEÇÕES DE CHOQUE TOTAL DE ABSORÇÃO (SCTA)

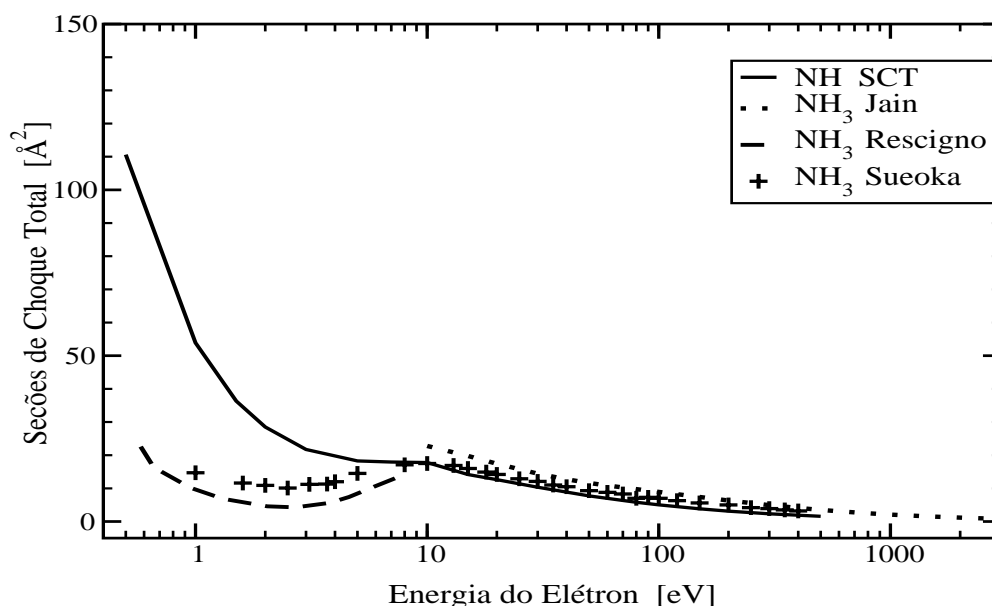


Figura 33: SCT para o espalhamento de elétrons por NH. O presente cálculo em comparação com os calculados de Jain [55] e Rescigno [63] para a amônia e resultados experimentais para a amônia de Sueoka et al. [65].

Na Figura 33 apresentamos os resultados calculados de SCT para o imida na faixa de energia de 0,5 - 500,0 eV, em comparação com alguns resultados teóricos [55], [63] e experimentais [65] para o espalhamento do elétron pela molécula de amônia. Nossas SCT apresentam o mesmo comportamento que as SCIE, mesmo com o acréscimo dos efeitos não-elásticos acima de 15,0 eV, representados pelas curvas de absorção da Figura 34. Em geral, a concordância de nossas SCT e os dados correspondentes da amônia (NH_3) é muito boa para energias incidentes acima de 10 eV. Nas energias menores as SCT do radical NH são sistematicamente mais altas.

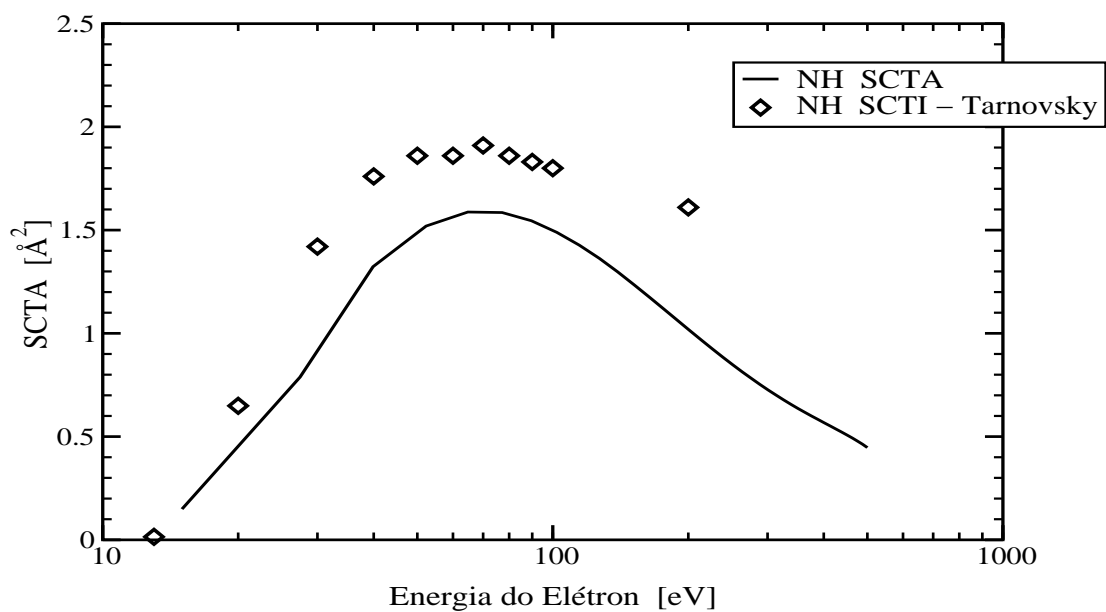


Figura 34: SCTA para o espalhamento de elétrons por NH. Presentes resultados, comparados com as SCTI experimentais de Tarnovsky et al. [2] para o mesmo alvo.

Na figura 34, comparamos as SCTA calculadas para o radical NH com os dados experimentais de SCTI do radical imida por impacto de elétrons, medidas por Tarnovsky et al. [2]. Note que há uma boa concordância qualitativa entre os resultados calculados e medidos. A concordância quantitativa é também razoável.

4 CONCLUSÕES

Foi mostrado aqui, um estudo teórico para o espalhamento de elétrons por dois radicais livres, OH e NH nas faixas de energias baixas e intermediárias.

Por falta de resultados teóricos e experimentais da maioria de seções de choque para estes radicais na literatura, as comparações de SCDE, SCIE, SCTM e SCT foram feitas com os dados correspondentes obtidos para o espalhamento de elétrons pelas moléculas estáveis H_2O e NH_3 , respectivamente. Por outro lado os nossos resultados de SCTA são comparados com as SCTI experimentais destes radicais. Em geral, para as energias incidentes acima de 5,0 eV, as nossas SCDE, SCIE, SCTM e SCT do radical OH concordam bem com as da H_2O assim como os do NH com as da NH_3 , demonstrando que tanto para os radicais quanto para as moléculas, o espalhamento de elétrons pelo átomo mais pesado (O ou N) domina a dinâmica de interação. Entretanto nas energias menores, os diferentes valores de seções de choque obtidos pelos radicais em comparação com os das correspondentes moléculas revelam as peculiaridades de cada alvo. Em particular, nota-se uma grande influência do momento de dipolo dos alvos no processo de espalhamento de elétrons nas baixas energias.

Para os dois radicais, as SCIE e SCTM revelam a existência de ressonâncias de forma nas imediações das energias de 10,0 e 15,0 eV, respectivamente para o NH e o OH. A origem física destas ressonâncias foi revelada com base nas análises de SCIP para as espécies.

Quanto aos fenômenos exclusivamente não-elásticos, é possível concluir, a partir dos dados de SCTA que, os presentes resultados concordam bem qualitativamente com os resultados experimentais de SCTI existentes na literatura para estes radicais (OH e NH).

Os estudos realizados neste trabalho preencheram de certa forma, a falta de dados sobre seções de choque de interação elétron - radical livre na literatura, principalmente nas faixas de energias baixas e intermediárias. Esperamos que nossos resultados possam ser de alguma forma úteis para as diversas áreas de aplicações práticas, assim como estimular mais estudos teóricos e experimentais sobre a interação de elétrons com radicais livres.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Referências

- [1] MASON, N.J.; GINGELL, J.M.; JONES, N.C. & KAMINSKI, L. "Experimental studies on electron scattering from atoms and molecules: the state of the art". *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **357**: 1175, 1999.
- [2] TARNOVSKY, V.; DEUTSCH, H. & BECKER, K. "Cross - sections for the electron impact ionization of ND_x ($x=1-3$)". *Int. J. Mass. Spectrom.*, **167/168**: 69, 1997.
- [3] CHEN, X. & MORGAN, L.A. "Low-energy electron scattering from the $X^2\pi$ state of the OH molecule". *J. Phys. B*, **30**: 3709, 1997.
- [4] LEE, M.-T.; IGA, I.; BRESCANSIN, L.M.; MACHADO, L.E. & MACHADO, F.B.C. "Theoretical study on electron-free-radical scattering: An Application to CF". *Phys. Rev. A*, **66**: 012720, 2002.
- [5] IGA, I.; LEE, M.-T.; HOMEN, M.G.P.; MACHADO, L.E. & BRESCANSIN, L.M. "Elastic cross sections for $e^- - \text{CH}_4$ collisions at intermediate energies". *Phys. Rev. A*, **61**: 022708-1, 2000.
- [6] LEE, M.-T. & IGA, I. "Elastic and total cross sections for electron scattering by nitrogen molecule in the intermediate energy range". *J. Phys. B*, **32**: 453, 1999.
- [7] WERNER, H.J.; ROSMUS, P. & REINSCH, E.A. "Molecular properties from MCSCF-SCEP wave functions. Accurate dipole moment functions of OH, OH^- , and OH^+ ". *J. Chem. Phys.* **79**(2): 905, 1983.
- [8] JOSHIPURA, K.N. & VINODKUMAR, M. "Electron scattering cross sections with HF, OH, NH and CH molecules". *Phys. Lett. A*, **224**: 361, 1997.
- [9] JOSHIPURA, K.N.; VINODKUMAR, M. & PATEL, U.M. "Electron impact total cross sections of CH_x , NH_x and OH radicals vis-à-vis their parent molecules". *J. Phys. B*, **34**: 509, 2001.
- [10] MACHADO, L.E.; RIBEIRO, E.M.S.; LEE, M.-T.; FUJIMOTO, M.M. & BRESCANSIN, L.M. "Cross sections and polarization fractions for elastic $e^- - \text{O}_2$ collision". *Phys. Rev. A*, **60**(2): 1199, 1999.

- [11] FUJIMOTO, M.M. & LEE, M.-T. "Elastic and absorption cross section for electron-nitric oxide collisions". J. Phys. B, **33**(21): 4759, 2000.
- [12] TARNOVSKY, V.; DEUTSCH, H. & BECKER, K. "Electron impact ionization of the hydroxyl radical". J. Chem. Phys., **109**: 932, 1998.
- [13] KIEVSKY, A.; BRUNE, C.R. & VIVIANI, M. "Total cross section for p - d breakup below 30 MeV". Phys. Lett. B, **480**(3-4): 250, 2000.
- [14] RESCIGNO, T.N.; BYRUM, D.A.; ISAACS, W.A. & MCCURDY, C.W. "Theoretical studies of low-energy electron-CO₂ scattering: Total, elastic, and differential cross sections". Phys. Rev. A, **60**(3): 2186, 1999.
- [15] GREER, R. & THOMPSON, D. "The scattering of low energy electrons by H₂O and H₂S". J. Phys. B, **27**(15): 3533, 1994.
- [16] LYNCH, D.L. & SCHNEIDER, B.I. "Generalization of the linear algebraic method to three dimensions". Phys. Rev. A, **43**(1): 172, 1991.
- [17] TAKAGI, H.; KOSUGI, N. & LEDOURNEUF, M. "Dissociative recombination of CH⁺". J. Phys. B, **24**(3): 711, 1991.
- [18] WEATHERFORD, C.A.; ONDA, K. & TEMKIN, A. "Inclusion of exact exchange in the noniterative partial-differential-equation method of electron-molecule scattering: Application to e⁻ - N₂". Phys. Rev. A, **31**(6): 3620, 1985.
- [19] BALUJA, K.L.; MASON, N.J.; MORGAN, L.A. & TENNYSON, J. "Electron collisions with ClO using the R-matrix method". J. Phys. B, **33**: L677, 2000.
- [20] BALUJA, K.L.; MASON, N.J.; MORGAN, L.A. & TENNYSON, J. "Electron collisions with OClO using the R-matrix method". J. Phys. B, **34** (20): 4041, 2001.
- [21] ZATSARINNY, O. & TAYAL, S.S. "Low-energy electron collisions with atomic sulfur: R-matrix calculation with non-orthogonal orbitals". J. Phys. B, **34**(17): 3383, 2001.
- [22] BALUJA, K.L. & MSEZANE, A.Z. "Electron collisions with methylidyne (CH) radical using the R-matrix method". J. Phys. B, **34**: 3157, 2001.
- [23] BALUJA, K.L.; MASON, N.J.; MORGAN, L.A. & TENNYSON, J. "Electron collisions with Cl₂O using the R-matrix method". J. Phys. B, **34**(14): 2807, 2001.

- [24] SZMYTKOWSKI, R. "Variational R-matrix method for many-electron systems: Unified relativistic theory". *Phys. Rev. A*, **6306**(6) : 2704, 2001.
- [25] LUCCHESE, R.R.; RASEEV, G. & Mc KOY, V. "Studies of differential and total photoionization cross sections of molecular nitrogen". *Phys. Rev. A*, **25**: 2572, 1982.
- [26] GIANTURCO, F.A. & LUCCHESE, R.R. "Cross-sections and asymmetry parameters in gas-phase photoionization of C-60". *Phys. Rev. A*, **6403**(3): 2706, 2001.
- [27] LIN, P. & LUCCHESE, R.R. "Studies of angular distributions and cross sections for photodetachment from the oxygen molecular anion". *J. Chem. Phys.*, **114**(21): 9350, 2001.
- [28] WINSTEAD, P.G.; HIPES, P.G.; LIMA, M.A.P. & Mc Koy, V. "Studies of electron collisions with polyatomic molecules using distributed - memory parallel computers". *J. Chem. Phys.* **94**: 5455, 1991.
- [29] RIBEIRO, E.M.S. *Espalhamento de elétrons de baixas energias por moléculas de oxigênio*.
São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Física - UFSCAR, 1995. Dissertação de Mestrado, 78 p.
- [30] FUJIMOTO, M.M. *Espalhamento de elétrons por um sistema de camada aberta: Uma aplicação do Método Variacional de Schwinger Completado com Born para e^- - NO*.
São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCAR, 1993. Dissertação de Mestrado, 92 p.
- [31] JOACHAIN, C.J. *Quantum Collision Theory*. New York, North-Holland Publishing Company, 1979. Vol. 1, p. 3-11.
- [32] CHUTJIAN, A.; GARSCADDEN, A. & WADEHRA, J.M. "Electron attachment to molecules at low electron energies". *Phys. Rep.*, **264**(6): 393, 1996.
- [33] LANE, N.F. "The theory of electron-molecule collision". *Rev. Mod. Phys.*, **52**(1): 29, 1980. p. 29 e 30.
- [34] PADIAL, N.T. & NORCROSS, D.W. "Parameter-free model of the correlation-polarization potential for electron-molecule collision". *Phys. Rev. A*, **29**(4): 1742, 1984.

- [35] STASZEWSKA, G.; SCHWENKE, D.W. & TRUHLAR, D.G. "Investigation of the shape of the imaginary part of the optical-model potential for electron scattering by rare gases". *Phys. Rev. A*, **29**(6): 3078, 1984.
- [36] CHRISTOFFERSEN, R.E. *Basic Principles and Techniques of Molecular Quantum Mechanics*. New York, Springer Verlag, 1989. p. 562.
- [37] ATKINS, P. & FRIEDMAN, R. *Molecular Quantum Mechanics*. 3a ed. Oxford University Press, 1997. p. 448-479.
- [38] HUO, W.M. & GIANTURCO, F.A. "Computational Methods for Electron-Molecule Collisions". New York, Plenum Press, 1995. p. 330.
- [39] BURKE, P.G.; CHANDRA, N. & GIANTURCO, F.A. "Electron-molecule interactions. 4. Scattering by polyatomic molecules". *J. Phys. B*, **5**(12): 2212, 1972.
- [40] LEE, M.-T.; MICHELIN, S.E.; MACHADO, L.E. & BRESCANSIN, L.M. "Distorted-wave cross section for electronic excitation of H₂O by electron impact". *J. Phys. B*, **26**(7): L203, 1993.
- [41] FLIFLET, A.W. & Mc KOY, V. "Distorted-wave-approximation cross sections for excitation of the $b\ 3\Sigma_u^+$ e $B\ 1\Sigma_u^+$ states of H₂ by low-energy-electron impact". *Phys. Rev. A*, **21**(6): 1863, 1980.
- [42] LEE, M.-T.; IGA, I.; MACHADO, L.E. & BRESCANSIN, L.M. "Model absorption potential for electron-molecule scattering in the intermediate-energy range". *Phys. Rev. A*, **6206**(6): 2710, 2000.
- [43] LEE, M.-T.; LIMA, M.F.; SOBRINHO, A.M.C. & IGA, I. "A theoretical study on electron-methylidyne collisions in the low and intermediate energy range". *J. Phys. B*, **35**: 2437, 2002.
- [44] SCHMIDT, M.W.; BALDRIDGE, K.K.; BOATZ, J.A.; ELBERT, S.T.; GORDON, M.S.; JENSEN, J.H.; KOSEKI, S.; MATSUNAGA, N.; NGUYEN, K.A.; SU, S.J.; WINDUS, T.L.; DUPUIS, M. & MONTGOMERY, J.A. "General atomic and molecular electronic structure system". *J. Comput. Chem.*, **14**(11): 1347, 1993.
- [45] CADE, P.E. & HUO, W.M. "Electronic structure of diatomic molecules. 6. A Hartree-Fock wavefunctions and energy quantities for ground states of first-row hydrides AH". *J. Chem. Phys.*, **47**: 614, 1967.

- [46] CADE, P.E. & HUO, W.M. "Electric dipole moment for first- and second-row diatomic hydride molecules, AH". *J. Chem. Phys.*, **45**: 1063, 1966.
- [47] BENDER, C.F. & DAVIDSON, E.R. "Studies in configuration interaction: The first-row diatomic hydrides". *Phys. Rev.*, **183**(1): 23, 1969.
- [48] LIDE, D.R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Editor-in-Chief Edition 1992-1993
- [49] VARELLA, M.T. DO N.; BETTEGA, M.H.F.; LIMA, M.A.P. & FERREIRA, L.G. "Low-energy electron scattering by H₂O, H₂S, H₂Se, and H₂Te". *J. Chem. Phys.*, **111**(14): 6396, 1999.
- [50] DANJO, A. & NISHIMURA, H.F. "Elastic scattering of electrons from H₂O molecule". *Phys. Soc. Jpn.*, **54**(4): 1224, 1985.
- [51] JOHNSTONE, W.M. & NEWELL, W.R. "Absolute vibrationally elastic cross sections for electrons scattered from water molecules between 6 eV and 50 eV". *J. Phys. B*, **24**: 3633, 1991.
- [52] MACHADO, L.E.; LEE, M.-T.; BRESCANSIN, L.M.; LIMA, M.A.P. & Mc KOY, V. "Elastic electron scattering by water molecules". *J. Phys. B*, **28**: 467, 1995.
- [53] SHYN, T.W. & CHO, Y. "Vibrationally elastic scattering cross section of water vapor by electron impact". *Phys. Rev. A*, **36**(11): 5138, 1987.
- [54] KATASE, A.; ISHIBASHI, K.; MATSUMOTO, Y.; SAKAE, T.; MELZONO, S.; MURAKAMI, E.; WATANABE, K. & MAKI, H. "Elastic scattering of electrons by water molecules over the range 100-1000 eV". *J. Phys. B*, **19**: 2715, 1986.
- [55] JAIN, A. "Theoretical study of the total (elastic + inelastic) cross sections for electron-H₂O(NH₃) scattering at 10-3000 eV". *J. Phys. B*, **21**: 905, 1988.
- [56] LUN, A.; CHEN, X.J.; ALLEN, L.J. & AMOS, K. "Inversion of electron-water elastic-scattering data". *Phys. Rev. A*, **49**(5): 3788, 1994.
- [57] SAGLAM, Z. & AKTEKIN, N. "Absolute total cross section for electron scattering on water in the energy range 25-300 eV". *J. Phys. B*, **23**: 1529, 1990.
- [58] SUEOKA, O.; MORI, S. & KATAYAMA, Y. "Total cross sections for electrons and positrons colliding with H₂O molecules". *J. Phys. B*, **19**: L373, 1986.

- [59] SZMYTKOWSKI, C. "Absolute total cross section for electron-water vapour scattering". *Chem. Phys. Lett.*, **136**(3,4): 363, 1987.
- [60] HWANG, W.; KIM, Y.-K. & RUDD, M.E. "New model for electron-impact ionization cross section of molecules". *J. Chem. Phys.*, **104**(8): 2956, 1996.
- [61] STRAUB, H.C.; LINDSAY, B.G.; SMITH, K.A. & STEBBINGS, R.F. "Absolute partial cross section for electron-impact ionization of H₂O and D₂O from threshold to 1000 eV". *J. Chem. Phys.*, **108**(1): 109, 1998.
- [62] TIAN, C. & VIDAL, C.R. "Electron impact ionization of N₂ and O₂: Contributions from different dissociation channel of multiply ionized molecules". *J. Phys. B*, **31**(24): 5369, 1998.
- [63] RESCIGNO, T.N.; LENGFIELD, B.H.; McCURDY, C.W. & PARKER, S.D. "Ab initio description of polarization in low-energy collisions with polar molecules: Application to electron-NH₃ scattering". *Phys. Rev. A*, **45**: 7809, 1992.
- [64] ALLE, D.T.; GULLEY, R.J.; BUCKMAN, S.J. & BRUNGER, M.J. "Elastic scattering of low-energy electrons from ammonia". *J. Phys. B*, **25**: 1533, 1992.
- [65] SUEOKA, O.; MORI, S. & KATAYAMA, Y. "Total cross sections for positron and electron collision with NH₃ and H₂O molecules". *J. Phys. B*, **20**: 3237, 1987.