

Niskoenergetyczne rozpraszanie elektronów na cząsteczkach

H_2 i N_2

SŁAWOMIR TELEGA

Pamięci maty Józefa Telegi, podoficera Polskiej Marynarki Wojennej, marynarza okrętów ORP Wilja, ORP Iskra i ORP Wicher, żołnierza LOWyb, obrońcy Kępy Oksywskiej w wojnie 1939 roku z hitlerowskim najeźdźcą, Patrioty, mojego Dziadka, pracę tę poświęcam.

Pierworodny Pierworodnego

Spis treści

1	Wstęp	7
2	Teoria	11
2.1	Wyprowadzenie równań wymiany statycznej z polaryzacją	11
2.2	Potencjał oddziaływania między elektronem a cząsteczką	15
2.2.1	Oddziaływanie statyczne	15
2.2.2	Oddziaływanie wymienne	19
2.2.3	Oddziaływanie korelacyjno-polaryzacyjne	22
2.3	Teoria zderzeń w układzie laboratoryjnym*	25
3	Schemat obliczeń	31
3.1	Schemat procesu obliczeniowego	31
3.2	Obliczenia struktury elektronowej cząsteczek (<i>Gaussian 98</i>)	33
3.3	Generacja potencjałów dla różnych odległości międzyjądrowych (<i>Volloc</i>)	35
3.4	Obliczenia funkcji oscylacyjnych cząsteczek i uśrednionych poten- cjałów (<i>PotGen</i>)	37
3.5	Obliczenia przekrojów czynnych w układzie laboratoryjnym (<i>CC</i>)	40
3.6	Pomocnicze programy narzędziowe	42
3.6.1	Programy <i>Pot</i> , <i>PC</i> i <i>Merge</i>	42
3.6.2	Program <i>Expand</i>	42
3.6.3	Program <i>Organize</i>	43
4	Obliczenia numeryczne	44
4.1	Obliczenia wykonane dla cząsteczki wodoru	44

4.1.1	Parametry numeryczne	44
4.1.2	Potencjał oddziaływania	47
4.1.3	Polaryzowalność	51
4.1.4	Dopasowywanie potencjału	52
4.2	Obliczenia wykonane dla cząsteczki azotu	56
4.2.1	Parametry numeryczne	56
4.2.2	Potencjał oddziaływania	59
4.2.3	Polaryzowalność	63
4.2.4	Dopasowywanie potencjału	65
5	Wyniki	68
5.1	Wyniki otrzymane dla cząsteczki wodoru	68
5.1.1	Oscylacyjnie sprężyste przekroje czynne	68
5.1.2	Oscylacyjnie niesprężyste przekroje czynne	73
5.2	Wyniki uzyskane dla cząsteczkowego azotu	80
5.2.1	Oscylacyjnie sprężyste przekroje czynne	80
5.2.2	Oscylacyjnie niesprężyste przekroje czynne	84
6	Podsumowanie	94
	Bibliografia	96
7	Dodatki	102
7.1	Dodatek A - Tabele Wyników - cząsteczkowy wodór	102
7.1.1	Wzbudzenia rotacyjne	102
7.1.2	Wzbudzenia oscylacyjne	104
7.2	Dodatek B - Tabele Wyników - cząsteczkowy azot	106
7.2.1	Wzbudzenia rotacyjne	106
7.3	Spis Publikacji	110

Rozdział 1

Wstęp

Od ponad 80 lat prowadzone są badania, zarówno eksperymentalne jak i teoretyczne, zależności energetycznych oraz kątowych przekrojów czynnych na rozpraszanie, sprężyste oraz niesprężyste, elektronów na cząsteczkach różnych typów. Te badania spowodowały gwałtowny rozwój zarówno technik eksperymentalnych, jak i metod matematycznych oraz przybliżonych opisów, umożliwiających uzyskiwanie coraz dokładniejszych wyników.

W przypadku zderzeń w zakresie wysokich energii otrzymane przekroje czynne pozwalają między innymi na badanie wewnętrznej struktury elektronowej cząsteczki oraz jej geometrii. Jednak to obszar niskich energii, poniżej progu jonizacji, jest, z teoretycznego punktu widzenia, znacznie bardziej pasjonujący. Wraz z obniżaniem energii zderzenia, czasy oddziaływania pomiędzy pociskiem a tarczą zaczynają być porównywalne z okresami rotacyjnymi cząsteczek, a co za tym idzie niemożliwe staje się zaniedbywanie rotacyjnego ruchu jąder i konieczne jest sprzężenie rotacyjnego momentu pędu cząsteczki z momentem pędu pocisku.

Cząsteczki będące przedmiotem badań w poniższej pracy zostały wybrane ze względu na ich znaczenie zarówno z punktu widzenia czysto poznawczego, jak i na szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach nauki i techniki. Cząsteczkowy wodór jest najprostszą neutralną cząsteczką, której chmura ładunku składa się z dwóch elektronów, co pozwala na sprawdzenie poprawności obliczeń i wyeliminowanie ewentualnych błędów numerycznych. Cząsteczkowy azot natomiast, zachowując cały czas względną prostotę układu dwuatomowego, jest układem wieloelektronowym (14 elek-

tronów), a co za tym idzie pozwala na przetestowanie zastosowanego podejścia w przypadku tarczy o bardziej skomplikowanej strukturze wewnętrznej.

Wśród zastosowań badań rozpraszania elektronów na cząsteczkach w innych dziedzinach nauki oraz w technice można wymienić między innymi badanie własności różnego typu ciał stałych poczynając od prostych kryształów, aż do cząsteczek absorbowanych na powierzchni metalu czy też różnego rodzaju badań atmosfery ziemskiej i przestrzeni międzygwiazdnej, które wymagają znajomości procesów rozpraszania elektronów na cząsteczkach i jonach molekularnych. Wśród zastosowań *stricte* technicznych wymienić można między innymi projektowanie, modelowanie i optymalizację procesów technologicznych związanych z przetwarzaniem plazmy, generatory magneto-hydro-dynamiczne, będące eksperymentalnymi jednostkami napędowymi w nowoczesnych łodziach podwodnych, pozwalającymi na rozpędzenie okrętu do prędkości maksymalnej w czasie niższym od trzech minut, czy też modelowanie sytuacji mających miejsce podczas wchodzenia wahadłowców z przestrzeni kosmicznej w atmosferę ziemską, które to warunki są trudne do odtworzenia w laboratorium, w związku z czym większość danych pochodzi z badań teoretycznych.

Gwałtowny wzrost mocy obliczeniowej i dostępu do silnych stacji roboczych w ostatnim dwudziestoleciu spowodował znaczący postęp w teoretycznych badaniach rozpraszania elektronów na cząsteczkach, pozwalając na osiągnięcie dokładności porównywalnej z osiąganą eksperymentalnie, a nawet niekiedy na przewidywanie nowych zjawisk sugerując tym samym nowe kierunki rozwoju technik doświadczalnych. Jednakże, mimo znaczącego postępu, w dalszym ciągu nie jest możliwym wykonanie obliczeń w pełni *ab initio* nawet dla najprostszych cząsteczek, jak rozpatrywane w poniższej pracy wodór i azot. Jednymi z pierwszych obliczeń teoretycznych dotyczących rozpraszania elektronów na cząsteczkach dwuatomowych były wyniki opublikowane przez Stiera [78] (cząsteczka N_2) w 1932 roku oraz przez Fiska [24] (cząsteczki H_2 , N_2 i O_2) w 1936 roku. W tych pracach zastosowano układ wydłużonych współrzędnych sferoidalnych, jednakże w takim przypadku konieczne było stosowanie specjalnej klasy potencjałów, które byłyby separowalne w takim układzie, a co więcej, uzyskane wyniki były zgodne z przewidywaniami eksperymentalnymi jedynie w sensie jakościowym, co spowodowało stopniowe zaniechanie tego

podejścia.

Celem mojej pracy było wykonanie obliczeń procesu rozpraszania elektronów na cząsteczkach wodoru i azotu, zarówno sprężystych, jak i rotacyjno oraz rotacyjno-oscylacyjnie niesprężystych w zakresie niskich energii (od 0 do 6 eV). Zastosowane podejście pozwoliło na uwzględnienie w równaniach rozproszeniowych oscylacji i rotacji jąder cząsteczki tarczy. Uwzględnione również zostało dynamiczne sprzężenie momentów pędu elektronu pocisku oraz cząsteczki tarczy poprzez potencjał oddziaływania. Wykonana praca miała przetestować zasadność stosowania modelu wymiany gazu elektronów swobodnych, w którym potencjał jonizacyjny cząsteczki jest parametrem i jednocześnie zweryfikować słuszność stosowania potencjału *dopasowanego* dla procesu sprężystego w obliczeniach dotyczących wzbudzeń oscylacyjnych.

Rozdział 2

Teoria

2.1 Wyprowadzenie równań wymiany statycznej z polaryzacją

W przybliżeniu nierelatywistycznym układ elektron-cząsteczka opisywany jest równaniem Schrödingera postaci ^{1 2}

$$\left(\hat{H}_m + \hat{T} + U\right) \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, \mathbf{x}) = E\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, \mathbf{x}), \quad (2.1)$$

gdzie \hat{H}_m jest hamiltonianem opisującym izolowaną tarczę, \hat{T} jest operatorem energii kinetycznej pocisku, U opisuje oddziaływanie pomiędzy tarczą i pociskiem, natomiast \mathbf{R} , \mathbf{r} , \mathbf{x} są odpowiednio współrzędnymi jąder cząsteczki, elektronów molekularnych i rozpraszającego elektronu.

Hamiltonian izolowanej cząsteczki można przedstawić jako sumę członu opisującego jądra i członu odpowiadającego za elektrony

$$\hat{H}_m = \hat{H}_m^n + \hat{H}_m^{el}. \quad (2.2)$$

Wówczas funkcja własna tarczy $\Phi_m(\mathbf{R}, \mathbf{r})$, będąca rozwiązaniem równania własnego

$$\hat{H}_m \Phi_m(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_m \Phi_m(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \quad (2.3)$$

może zostać przedstawiona, w przybliżeniu adiabatycznym, w formie iloczynu części elektronowej i jądrowej

$$\Phi_m(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \Phi_m^{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \Phi_m^n(\mathbf{R}), \quad (2.4)$$

¹W pracy będzie stosowany układ jednostek atomowych. W niektórych równaniach, dla prostoty, stosowana jest notacja braketowa

²Rozważania przedstawione w podrozdziale 2.1 są w dużej mierze oparte na pracy [4]

przy czym są one odpowiednio rozwiązaniami równania własnego dla hamiltonianu elektronowego

$$\hat{H}_m^{el} \Phi_m^{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_m^{el}(\mathbf{R}) \Phi_m^{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.5)$$

i jądrowego

$$\hat{H}_m^n \Phi_m^n(\mathbf{R}) = E_m^n \Phi_m^n(\mathbf{R}). \quad (2.6)$$

Jako że zaleo $E_m^{el}(\mathbf{R})$ jest parametryczna, dla wygody zapisu w dalszych rozważaniach oznaczana będzie jako E_m^{el} . Całkowita funkcja falowa opisująca układ elektron-cząsteczka (a zatem spełniająca równanie (2.1)) może zostać rozwinięta w szereg w bazie funkcji własnych tarczy $\Phi_m(\mathbf{R}, \mathbf{r})$

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, \mathbf{x}) = \hat{\mathcal{A}} \sum_m \Phi_m(\mathbf{R}, \mathbf{r}) F_m(\mathbf{x}), \quad (2.7)$$

gdzie $\hat{\mathcal{A}}$ jest operatorem antysymetryzującym, natomiast $F_m(\mathbf{x})$ jest funkcją falową opisującą rozpraszany elektron.

Obcięcie powyższego szeregu do pierwszego członu znane jest pod nazwą przybliżenia wymiany statycznej (ang. static exchange - SE) ponieważ nie uwzględnia efektów polaryzacyjnych. W obecnej pracy zastosowano zmodyfikowaną wersję przybliżenia SE, zwaną przybliżeniem wymiany statycznej z polaryzacją (ang. static exchange polarization - SEP). Polega ona na dodaniu do potencjału oddziaływania pomiędzy cząsteczką a pociskiem uzyskanego w ramach przybliżenia SE członu mającego rekompensować błąd wynikający z obcięcia szeregu (2.7) na pierwszym wyrazie.

Pierwszym krokiem do wyprowadzenia równań SE jest zrzutowanie równania (2.1) na elektronową funkcję własną stanu podstawowego cząsteczki $\Phi_0^{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$

$$\langle \Phi_0^{el}(1 \dots N; \mathbf{R}) | \hat{H}(1 \dots N + 1, \mathbf{R}) - E | \Psi(\mathbf{R}; 1 \dots N + 1) \rangle = 0, \quad (2.8)$$

gdzie $\hat{H} = \hat{H}_m + \hat{T} + U$, przy czym w powyższym zapisie $1 \dots N$ oznacza współrzędne elektronów molekularnych, $N + 1$ współrzędne rozpraszanego pocisku, natomiast całkowanie przebiega po współrzędnych $1 \dots N$. W dalszych rozważaniach, ze względu na uwzględnienie jedynie pierwszego członu w szeregu (2.7), indeks dolny występujący przy funkcjach Φ oraz F zostanie pominięty.

Funkcja Ψ w przybliżeniu SE dana jest wzorem

$$\Psi(\mathbf{R}; 1 \dots N + 1) = \hat{\mathcal{A}} \Phi(\mathbf{R}, 1 \dots N) F(N + 1)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N+1}} \sum_{i=1}^{N+1} (-1)^{i+1} \Phi(\mathbf{R}, i^{-1}) F(i), \quad (2.9)$$

gdzie zapis i^{-1} oznacza współrzędne wszystkich $N+1$ elektronów poza i -tym.

Ponieważ rozważane tarcze, H_2 oraz N_2 , są cząsteczkami zamkniętopowłokowymi, to w przybliżeniu Hartree-Focka ich elektronowe funkcje własne $\Phi^{el}(1 \dots N; \mathbf{R})$ mające formę pojedynczego wyznacznika postaci

$$\Phi^{el}(1 \dots N; \mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \varepsilon_{\alpha, \beta, \dots, \pi} v_{\alpha}(1) v_{\beta}(2) \dots v_{\pi}(N), \quad (2.10)$$

dobrze opisują stan podstawowy. W powyższym wzorze $v_{\alpha}(\mathbf{r})$ jest spinorbitalem postaci

$$v_{\alpha}(\mathbf{r}) = u_{\alpha}(\mathbf{r}) \chi_{\alpha}(\mathbf{r})$$

Tutaj symbol Levi-Civity jest zdefiniowany jako

$$\varepsilon_{\alpha, \beta, \dots, \pi} = \begin{cases} 1, & \text{gdy } \alpha, \beta, \dots, \pi \text{ jest parzystą permutacją } 1, 2, \dots, N \\ -1, & \text{gdy } \alpha, \beta, \dots, \pi \text{ jest nieparzystą permutacją } 1, 2, \dots, N \\ 0, & \text{w pozostałych przypadkach.} \end{cases} \quad (2.11)$$

Spełnione są następujące dwie tożsamości

$$\varepsilon_{\alpha, \beta, \dots, \pi} \varepsilon_{\alpha, \beta, \dots, \pi} = N! \quad (2.12)$$

oraz

$$\varepsilon_{\alpha, \beta, \dots, \pi} \varepsilon_{\alpha', \beta, \dots, \pi} f_{\alpha, \alpha'} = (N-1) \sum_{\alpha} f_{\alpha, \alpha}. \quad (2.13)$$

Korzystając z przybliżenia Borna-Oppenheimera, symetrii operatora \hat{H} ze względu na zamianę elektronów, oraz z faktu, iż potencjał oddziaływania U jest postaci

$$U = - \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{|\mathbf{x} - \mathbf{R}_j|} + \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{r}_i|}, \quad (2.14)$$

gdzie M i N to odpowiednio liczba jąder i elektronów, Z_j jest ładunkiem j -tego jądra, natomiast \mathbf{R}_j , \mathbf{r}_i i \mathbf{x} to kolejno współrzędne j -tego jądra, i -tego elektronu i rozpraszanego elektronu, równanie (2.8) może zostać zapisane w formie

$$(\hat{H}_m^n + \hat{T} - E + E^{el} + V_s) |\Phi^n(\mathbf{R}) F(N+1)\rangle = \hat{W} |\Phi^n(\mathbf{R}) F(N+1)\rangle. \quad (2.15)$$

Człon statyczny V_s zdefiniowany jest jako

$$V_s(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^N \int ds v_i^{\dagger}(\mathbf{s}) \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{s}|} v_i(\mathbf{s}) - \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{|\mathbf{x} - \mathbf{R}_j|}, \quad (2.16)$$

natomiast człon wymienny jako

$$\hat{W}F(\mathbf{x}) \cong \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{s} v_i^\dagger(\mathbf{s}) \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{s}|} F(\mathbf{s}) v_i(\mathbf{x}). \quad (2.17)$$

W tej pracy nielokalny człon wymienny \hat{W} został zastąpiony lokalnym, modelowym potencjałem wymiennym V_{ex} takim, że

$$\hat{W}F(\mathbf{x}) \cong V_{ex}(\mathbf{x})F(\mathbf{x}). \quad (2.18)$$

Ponadto, dodany został człon typu korelacyjno-polaryzacyjnego $V_{c-p}(\mathbf{x})$, mający niwelować błędy wynikłe z obcięcia szeregu (2.7) na pierwszym członie.

Zatem całkowity potencjał oddziaływania pomiędzy tarczą a pociskiem $V(\mathbf{x})$ jest postaci

$$V(\mathbf{x}) = V_s(\mathbf{x}) + V_{ex}(\mathbf{x}) + V_{c-p}(\mathbf{x}), \quad (2.19)$$

a równania SEP przyjmują postać

$$(\hat{H}_m^n + \hat{T} - E + E^{el} + V) |\Phi^n(\mathbf{R})F(N+1)\rangle = 0. \quad (2.20)$$

2.2 Potencjał oddziaływania między elektronem a cząsteczką

2.2.1 Oddziaływanie statyczne

Oddziaływanie statyczne pomiędzy rozpraszającym elektronem a tarczą molekularną, dane wzorem (2.16), można przepisać w postaci

$$V_s(\mathbf{x}) = \sum_{\alpha=1}^{N_A} N_B \int ds u_{\alpha}^*(\mathbf{s}) \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{s}|} u_{\alpha}(\mathbf{s}) - \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{|\mathbf{x} - \mathbf{R}_j|}, \quad (2.21)$$

gdzie u_{α} to przestrzenna funkcja elektronowa na powłoce α , N_A to ilość podpowłok w danej konfiguracji, natomiast N_B jest ilością elektronów w podpowłoce. Dla układów zamkniętopowłokowych, elektronowa funkcja własna cząsteczki, w przybliżeniu Hartree-Focka dana może być pojedynczym wyznacznikiem Slatera złożonym z orbitali jednoelektronowych. Orbitale te mogą zostać przedstawione jako kombinacja liniowa orbitali atomowych (ang. Linear Combination of Atomic Orbitals - LCAO)

$$u_{\alpha}(\mathbf{r}) = \sum_j C_{\alpha j} \phi_j(\mathbf{r}), \quad (2.22)$$

przy czym jako bazowych orbitali atomowych używa się funkcji Slatera centrowanych na jądrze A lub B postaci

$$\phi_j(\mathbf{r}) = N_j r_A^{n_j-1} \exp(-\delta_j r_A) Y_{l_j}^{m_j}(\hat{\mathbf{r}}_A), \quad (2.23)$$

lub kartezjańskich funkcji Gaussa postaci

$$\phi_j(\mathbf{r}) = N(a_j, b_j, c_j; \delta_j) x_A^a y_A^b z_A^c \exp(-\delta_j r_A^2). \quad (2.24)$$

Jakkolwiek możliwe jest wykonanie bezpośrednich obliczeń dla potencjału wielocentrowego, to jest to ze względu na wysoki koszt mało opłacalne. W związku z czym w obecnej pracy zastosowano metodę rozwinięcia względem jednego środka (ang. single centre expansion - SCE) [20], która polega na numerycznym rozwinięciu dwucentrowych funkcji falowych w szereg wokół jednego centrum. Dzięki temu, dwucentrowe zagadnienie zostaje zastąpione problemem analogicznym do rozpraszania elektronów na atomach.

Poniżej przedstawione zostanie obliczenie potencjału statycznego w metodzie SCE, przy czym użyte zostaną funkcje Slatera, wykorzystane w oryginalnej pracy

Faisala [20]. Wyprowadzenie dla funkcji Gaussa, używanych obecnie częściej ze względu na wygodniejsze całkowanie, jest analogiczne.

Pierwszym krokiem jest rozwinięcie funkcji bazowych postaci (2.23) wokół jednego centrum. Harris i Michels [31] zapostulowali, aby przedstawić je w postaci poniższego szeregu

$$\phi_j(\mathbf{r}) = N_j \delta_j^{-n_j+1} \sum_{s=m_j}^{\infty} V_{n_j l_j s}^{m_j}(\delta_j, r, R) P_s^{m_j}(\cos \vartheta) \exp(im_j \varphi). \quad (2.25)$$

Jednak wygodniej jest rozpocząć od nieco ogólniejszego szeregu,

$$\phi_j(\mathbf{r}) = N_j \delta_j^{-n_j+1} \sum_{s=m_j}^{\infty} \sum_{m'_j=-s}^s V_{n_j l_j s}^{m_j m'_j}(\delta_j, r, R) P_s^{m'_j}(\cos \vartheta) \exp(im'_j \varphi), \quad (2.26)$$

k który (jak zostanie wykazane w toku obliczeń) redukuje się do (2.25).

Porównując wyrażenia (2.23) i (2.26) można napisać

$$\begin{aligned} & r_{A/B}^{n_j-1} \exp(-\delta_j r_{A/B}) Y_{l_j}^{m_j}(\hat{\mathbf{r}}_{A/B}) \\ &= \delta_j^{-n_j+1} \sum_{s=m_j}^{\infty} \sum_{m'_j=-s}^s V_{n_j l_j s}^{m_j m'_j}(\delta_j, r, R) P_s^{m'_j}(\cos \vartheta) \exp(im'_j \varphi), \end{aligned} \quad (2.27)$$

gdzie $r_{A/B}$ oznacza r_A lub r_B .

Mnożąc obie strony przez

$$P_{l''}^{m''}(\cos \vartheta) \exp(-im'' \varphi)$$

i całkując po kątach otrzymujemy z lewej strony znaku równości

$$\begin{aligned} L &= Z_j \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi r_{A/B}^{n_j-1} \exp(-\delta_j r_{A/B}) P_{l_j}^{m_j}(\cos \vartheta_{A/B}) P_{l''}^{m''}(\cos \vartheta) \\ &\quad \times \exp(im_j \varphi) \exp(-im'' \varphi), \end{aligned} \quad (2.28)$$

gdzie

$$Z_j = \sqrt{\frac{2l_j + 1}{4\pi} \frac{(l_j - m_j)!}{(l_j + m_j)!}}$$

Korzystając z faktu, iż

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \exp[i(m - m')\varphi] = 2\pi \delta_{mm'} \quad (2.29)$$

można przepisać (2.28) w postaci

$$L = Z_j \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta r_{A/B}^{n_j-1} \exp(-\delta_j r_{A/B}) 2\pi \delta_{m_j m''} P_{l_j}^{m''}(\cos \vartheta_{A/B}) P_{l''}^{m''}(\cos \vartheta). \quad (2.30)$$

Z kolei z prawej strony otrzymuje się

$$P = \delta_j^{-n_j+1} \sum_{s=m_j}^{\infty} \sum_{m'_j=-s}^s \int_0^{\pi} d\vartheta \sin \vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi V_{n_j l_j s}^{m_j m'_j}(\delta_j, r, R) P_s^{m'_j}(\cos \vartheta) \exp(im'_j \varphi) \\ \times P_{l''}^{m''}(\cos \vartheta) \exp(-im'' \varphi). \quad (2.31)$$

Korzystając ze wzoru (2.29) oraz z ortogonalności stowarzyszonych funkcji Legendre'a

$$\int_{-1}^1 dt P_l^m(t) P_{l'}^m(t) = \delta_{ll'} \left(\frac{2}{2l+1} \right) \frac{(l+m)!}{(l-m)!}$$

prawa strona może zostać zapisana w postaci

$$P = \delta_j^{-n_j+1} 2\pi V_{n_j l_j l''}^{m_j m''} \left(\frac{2}{2l''+1} \right) \frac{(l''+m'')!}{(l''-m'')!}. \quad (2.32)$$

Przyrównując prawą i lewą stronę można otrzymać wyrażenie na współczynniki V

$$V_{n_j l_j l''}^{m_j m''} = Z_j \delta_j^{n_j-1} \left(\frac{2l''+1}{2} \right) \frac{(l''-m'')!}{(l''+m'')!} \int_0^{\pi} d\vartheta \sin \vartheta r_{A/B}^{n_j-1} \exp(-\delta_j r_{A/B}) \\ \times P_{l_j}^{m_j}(\cos \vartheta_{A/B}) P_{l''}^{m''}(\cos \vartheta) \delta_{m_j, m''}. \quad (2.33)$$

Zatem współczynnik ze wzoru (2.25) jest postaci

$$V_{n_j l_j s}^{m_j} = Z_j \delta_j^{n_j-1} \left(\frac{2s+1}{2} \right) \frac{(s-m_j)!}{(s+m_j)!} \int_0^{\pi} d\vartheta \sin \vartheta r_{A/B}^{n_j-1} \exp(-\delta_j r_{A/B}) \\ \times P_{l_j}^{m_j}(\cos \vartheta_{A/B}) P_s^{m_j}(\cos \vartheta). \quad (2.34)$$

Wprowadzając nową liczbę kwantową m_α , gdzie α oznacza powłokę, o wartościach odpowiednio

$$m_\alpha(\sigma) = 0, m_\alpha(\pi) = 1, m_\alpha(\delta) = 2, \dots \quad (2.35)$$

i wstawiając wzór (2.34) do wzoru (2.25) i (2.25) do (2.22) otrzymuje się orbitale molekularne w przybliżeniu SCE

$$u_\alpha(\mathbf{r}) = \sum_{s=m_\alpha}^{\infty} \frac{1}{r} U_s^\alpha(r) Y_s^{m_\alpha}(\vartheta, \varphi), \quad (2.36)$$

gdzie nowe 'funkcje radialne' U są postaci

$$U_s^\alpha(r) = r \sum_j C_{\alpha j} N_j \delta_j^{-n_j+1} V_{n_j l_j s}^{m_\alpha} \left(\frac{4\pi}{2s+1} \frac{(s+m_\alpha)!}{(s-m_\alpha)!} \right)^{1/2}. \quad (2.37)$$

Pierwszym krokiem do obliczenia potencjału statycznego jest obliczenie członu postaci

$$\left\langle u_\alpha(\mathbf{r}) \left| \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{r}|} \right| u_\alpha(\mathbf{r}) \right\rangle. \quad (2.38)$$

Oddziaływanie znajdujące się pod całką można rozwinąć w szereg

$$\frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{r}|} = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{r_{<}^{\lambda}}{r_{>}^{\lambda+1}} P_{\lambda}(\cos \vartheta_{r,x}), \quad (2.39)$$

gdzie

$$\frac{r_{<}^{\lambda}}{r_{>}^{\lambda+1}} = \begin{cases} \frac{r^{\lambda}}{x^{\lambda+1}}, & r < x, \\ \frac{x^{\lambda}}{r^{\lambda+1}}, & r > x. \end{cases} \quad (2.40)$$

Co więcej, wielomian Legendre'a pojawiający się w powyższym wzorze można wyrazić poprzez harmoniki sferyczne jako

$$P_{\lambda}(\cos \vartheta_{r,x}) = \frac{4\pi}{2\lambda + 1} \sum_{m_{\lambda}=-\lambda}^{\lambda} (Y_{\lambda}^{m_{\lambda}}(\hat{\mathbf{r}}))^* Y_{\lambda}^{m_{\lambda}}(\hat{\mathbf{x}}), \quad (2.41)$$

co pozwala napisać

$$\begin{aligned} \left\langle u_{\alpha}(\mathbf{r}) \left| \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{r}|} \right| u_{\alpha}(\mathbf{r}) \right\rangle &= \sum_{s=m_{\alpha}}^{\infty} \sum_{s'=m_{\alpha}}^{\infty} \sum_{\lambda=0}^{\infty} \left\langle U_s^{\alpha}(r) \left| \frac{r_{<}^{\lambda}}{r_{>}^{\lambda+1}} \right| U_{s'}^{\alpha}(r) \right\rangle \\ &\times \left\{ \sum_{m_{\lambda}=-\lambda}^{\lambda} \langle Y_s^{m_{\alpha}}(\hat{\mathbf{r}}) | (Y_{\lambda}^{m_{\lambda}}(\hat{\mathbf{r}}))^* | Y_{s'}^{m_{\alpha}}(\hat{\mathbf{r}}) \rangle \frac{4\pi}{2\lambda + 1} Y_{\lambda}^{m_{\lambda}}(\hat{\mathbf{x}}) \right\}. \end{aligned} \quad (2.42)$$

Korzystając ze wzoru na iloczyn skalarny trzech harmonik sferycznych

$$\begin{aligned} \langle Y_{L_3}^{M_3}(\hat{\mathbf{r}}) | Y_{L_2}^{M_2}(\hat{\mathbf{r}}) | Y_{L_1}^{M_1}(\hat{\mathbf{r}}) \rangle &= (-1)^{M_3} \left[\frac{(2L_1 + 1)(2L_2 + 1)(2L_3 + 1)}{4\pi} \right]^{1/2} \\ &\times \begin{pmatrix} L_1 & L_2 & L_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L_1 & L_2 & L_3 \\ M_1 & M_2 & -M_3 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.43)$$

oraz z reguły wyboru dla współczynnika $3j$, wyrażenie w klamrach można uprościć do postaci

$$(-1)^{m_{\alpha}} [(2s' + 1)(2s + 1)]^{1/2} \begin{pmatrix} s' & \lambda & s \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s' & \lambda & s \\ m_{\alpha} & 0 & -m_{\alpha} \end{pmatrix} P_{\lambda}(\cos \vartheta_x). \quad (2.44)$$

W drugim kroku rozwija się również człon jądrowy oddziaływania do postaci

$$\sum_{j=1}^2 \frac{-Z_j}{|\mathbf{x} - \mathbf{R}_j|} = - \sum_{\lambda=0}^{\infty} \left\{ Z_A \left(\frac{r_{<}^{\lambda}}{r_{>}^{\lambda+1}} \right)_A + (-1)^{\lambda} Z_B \left(\frac{r_{<}^{\lambda}}{r_{>}^{\lambda+1}} \right)_B \right\} P_{\lambda}(\cos \vartheta_x), \quad (2.45)$$

przy czym czynnik $(-1)^{\lambda}$ wynika z symetrii wybranego układu odniesienia i

$$\left(\frac{r_{<}^{\lambda}}{r_{>}^{\lambda+1}} \right)_{A/B} = \begin{cases} \frac{R_{A/B}^{\lambda}}{x^{\lambda+1}}, & R_{A/B} < x, \\ \frac{x^{\lambda}}{R_{A/B}^{\lambda+1}}, & R_{A/B} > x. \end{cases} \quad (2.46)$$

Zatem potencjał statyczny można zapisać jako rozwinięcie w szereg wielomianów Legendre'a

$$V_s(\mathbf{x}) = \sum_{\lambda=0}^{\infty} V_{\lambda}(x) P_{\lambda}(\cos \vartheta_x), \quad (2.47)$$

gdzie

$$\begin{aligned} V_{\lambda}(x) = & - \left\{ Z_A \left(\frac{r_{<}^{\lambda}}{r_{>}^{\lambda+1}} \right)_A + (-1)^{\lambda} Z_B \left(\frac{r_{<}^{\lambda}}{r_{>}^{\lambda+1}} \right)_B \right\} \\ & + \left[\sum_{\alpha=1}^{N_A} N_B \sum_{s=m_{\alpha}}^{\infty} \sum_{s'=m_{\alpha}}^{\infty} (-1)^{m_{\alpha}} [(2s'+1)(2s+1)]^{1/2} \right. \\ & \left. \times \begin{pmatrix} s' & \lambda & s \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s' & \lambda & s \\ m_{\alpha} & 0 & -m_{\alpha} \end{pmatrix} \left\langle U_s^{\alpha}(r) \left| \frac{r_{<}^{\lambda}}{r_{>}^{\lambda+1}} \right| U_{s'}^{\alpha}(r) \right\rangle \right], \end{aligned} \quad (2.48)$$

przy czym całkę radialną można rozpisać w formie

$$\begin{aligned} \left\langle U_s^{\alpha}(r) \left| \frac{r_{<}^{\lambda}}{r_{>}^{\lambda+1}} \right| U_{s'}^{\alpha}(r) \right\rangle = & \frac{1}{x^{\lambda+1}} \int_0^x dr U_s^{\alpha}(r) U_{s'}^{\alpha}(r) r^{\lambda} \\ & + x^{\lambda} \int_x^{\infty} dr U_s^{\alpha}(r) U_{s'}^{\alpha}(r) r^{-\lambda-1}. \end{aligned} \quad (2.49)$$

2.2.2 Oddziaływanie wymienne

Pierwsze sugestie dotyczące zastąpienia oddziaływania wymiennego uśrednionym potencjałem wymiennym opartym na modelu gazu elektronów swobodnych (ang. free electron gas - FEG) zostały podane przez Slatera [75, 76], który proponował uproszczenie w ten sposób równań Hartree-Focka dla stanów związanych. Metoda ta daje dobre wyniki i różne jej warianty są szeroko używane w obliczeniach dla atomów, cząsteczek i ciał stałych.

Na grunt fizyki zderzeń elektronowych model FEG został wprowadzony przez Harę [30], co wymagało pewnych zmian, gdyż w przypadku kolizji, moment pędu elektronu jest dobrze określony, a co za tym idzie użycie uśrednionego potencjału wymiennego nie jest niczym uzasadnione.

Pierwszym krokiem na drodze do wyprowadzenia modelu wymiany FEG jest potraktowanie związanych elektronów molekularnych jako zbioru nieoddziałujących ze sobą fermionów znajdujących się w danej objętości V . Wszystkie elektrony poruszają się w identycznym polu potencjału, nie oddziałując ze sobą, przy czym

funkcja falowa układu musi spełniać zakaz Pauliego. Zazwyczaj części przestrzenne orbitali elektronowych zastępuje się falami płaskimi

$$u_i(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}), \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (2.50)$$

gdzie \mathbf{k}_i jest wektorem falowym elektronu opisywanego i -tym orbitalem.

Funkcja falowa rozpraszanego elektronu obliczana jest w przybliżeniu Borna, przy założeniu, iż w przypadku wymiany można zaniedbać efekty zaburzania tejże funkcji.

$$F(\mathbf{x}) = c \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}), \quad (2.51)$$

gdzie \mathbf{k} jest wektorem falowym rozpraszanego elektronu, natomiast c jest stałą normalizacyjną.

Mnożąc i dzieląc wyrażenie opisujące potencjał wymienny (2.17) przez

$$F^*(\mathbf{x})F(\mathbf{x})$$

otrzymuje się

$$V_{ex}(\mathbf{x})F(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{s} \frac{F^*(\mathbf{x})u_i^*(\mathbf{s})u_i(\mathbf{x})F(\mathbf{s})}{F^*(\mathbf{x})F(\mathbf{x})} \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{s}|} F(\mathbf{x}), \quad (2.52)$$

przy czym dzięki obecności w wyrażeniu podcałkowym orbitali stanów związanych u_i całkowanie przebiega po skończonej objętości, tak jak w przypadku zagadnienia dla stanu związanego.

Wstawiając przybliżone wyrażenia na orbitale opisujące związane elektrony (2.50) oraz funkcję falową pocisku (2.51) do powyższego wzoru, można przepisać go w postaci

$$V_{ex}(\mathbf{x}) = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{s} \exp[-i(\mathbf{k} - \mathbf{k}_i) \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{s})] \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{s}|}. \quad (2.53)$$

Wykonując całkowanie i sumowanie dostaje się

$$V_{ex}(\mathbf{x}) = -\frac{2}{\pi} k_F G(\eta), \quad (2.54)$$

gdzie k_F jest wektorem falowym będącym promieniem kuli Fermiego w przestrzeni pędów,

$$k_F = (3\pi^2 \rho)^{1/3}, \quad (2.55)$$

przy czym

$$\rho = \frac{N}{V}, \quad (2.56)$$

natomiast

$$\eta = \frac{k}{k_F}. \quad (2.57)$$

Zazwyczaj, w celu uczynienia potencjału bardziej realistycznym gęstość ρ zastępuje się gęstością ładunku zależną od \mathbf{x} :

$$k_F(\mathbf{x}) = [3\pi^2\rho(\mathbf{x})]^{1/3}. \quad (2.58)$$

Funkcja $G(\eta)$ zdefiniowana jest jako

$$G(\eta) = \frac{1}{2} + \frac{1 - \eta^2}{4\eta} \ln \left| \frac{1 + \eta}{1 - \eta} \right|, \quad (2.59)$$

Dodatkowo, pęd k jest zastępowany *lokalnym* pędem κ [30]

$$\kappa^2(\mathbf{x}) = k^2 + 2I_f + k_F^2(\mathbf{x}), \quad (2.60)$$

gdzie I_f jest potencjałem jonizacyjnym tarczy, a zatem

$$\eta = \frac{\kappa(\mathbf{x})}{k_F(\mathbf{x})}. \quad (2.61)$$

Powyższe równania definiują model wymiany znany jako HFEGE (ang. Hara Free Electron Gas Exchange) [30]. Oczywiście istnieją różne wariacje tego modelu. Wymienić można tu przykładowo model AAFEGE (ang. asymptotically adjusted), zaproponowany przez Rileya i Truhlara [62], w którym postuluje się, iż aby dla $x \rightarrow \infty$ lokalny wektor falowy $\kappa(\mathbf{x})$ zbiegał do k konieczne jest wyzerowanie potencjału jonizacyjnego ($I_f = 0$). Innym z powszechnie używanych wariantów jest TFEGE (ang. tuned), zastosowany w mojej pracy, w którym to modelu potencjał jonizacyjny traktowany jest jako parametr. Proces dopasowywania wymiany polega zazwyczaj na przeprowadzeniu serii obliczeń dla procesu zderzenia całkowicie sprężystego przy różnych wartościach parametru, tak aby znaleźć wielkość najlepiej opisującą wyniki eksperymentalne. Ustalona w ten sposób wartość potencjału jonizacyjnego stosowana jest w obliczeniach dotyczących wzbudzeń rotacyjnych i rotacyjno-oscyłacyjnych.

2.2.3 Oddziaływanie korelacyjno-polaryzacyjne

Termin „oddziaływania korelacyjne” odnosi się do wszystkich efektów, które nie zostały ujęte w przybliżeniu SE, gdzie elektrony poruszają się w *uśrednionym* samo-uzgodnionym polu oraz spełniony jest zakaz Pauliego. Korelacja jest poprawką do owego *uśrednionego* oddziaływania, pozwalającą elektronowi oddziaływać z innymi w sposób nie tylko *uśredniony*, ale w dowolnym punkcie przestrzeni. Niestety, ogólna postać członu korelacyjno-polaryzacyjnego nie jest znana [56], wiadomo jedynie, jak powinien zachowywać się asymptotycznie.

W związku z tym, na przestrzeni lat pojawiło się wiele modeli starających się opisać efekty wynikające z oddziaływania pocisku z odkształconą chmurą ładunków molekularnych. Wymienić można tu chociażby metodę potencjału optycznego [10, 67, 68], czy też uwzględnianie w silnie sprzężonych równaniach zamkniętych kanałów elektronowych [12]. Oczywiście istnieją też podejścia bardziej modelowe, które choć mniej dokładne, pozwalają na przeprowadzenie obliczeń dla praktycznie dowolnych układów, przykładowo, metoda orbitali spolaryzowanych [84, 85], czy zastosowane w poniższej pracy podejście oparte na modelu gazu elektronów swobodnych [56, 59]. Istnieją wreszcie metody bardzo proste, w których uwzględniona jest jedynie asymptotyczna forma polaryzacji, natomiast rolę parametru pełni promień obcięcia [43].

Pierwsza wersja wykorzystanego w obecnej pracy modelu została zaproponowana przez O’Connella i Lane’a [56]. Zapostulowali oni, iż energia korelacyjna gazu elektronów swobodnych jest funkcją jedynie gęstości ładunku molekularnego $\rho(\mathbf{r})$,

$$2\epsilon_c(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0.0622\ln r_s - 0.096 + 0.018r_s\ln r_s - 0.02r_s, & r_s \leq 0.7 \\ -0.1231 - 0.03796\ln r_s, & 0.7 \leq r_s \leq 10.0 \\ -0.876r_s^{-1} + 2.65r_s^{-3/2} - 2.8r_s^{-2} - 0.8r_s^{-5/2}, & 10 \leq r_s, \end{cases} \quad (2.62)$$

gdzie

$$r_s = \left(\frac{3}{4}\pi\rho(\mathbf{r}) \right)^{1/3}, \quad (2.63)$$

a następnie zdefiniowali krótkozasięgowy potencjał korelacyjny

$$V_c^{SR}(\mathbf{r}) = 2\epsilon_c(\mathbf{r}). \quad (2.64)$$

Z kolei człon długozasięgowy jest postaci

$$V_p^{LR}(\mathbf{r}) = -\frac{\alpha_d}{2r^4}, \quad (2.65)$$

przy czym α_d jest polaryzowalnością dipolową cząsteczki.

Część krótkozasięgową łączona jest z długozasięgową w pierwszym punkcie przecięcia części krótko i długozasięgowej r_1 , tworząc w ten sposób pełen potencjał korelacyjno-polaryzacyjny

$$V_{cp}(\mathbf{r}) = \begin{cases} V_c^{SR}(\mathbf{r}), & r \leq r_1 \\ V_p^{LR}(\mathbf{r}), & r > r_1 \end{cases} \quad (2.66)$$

Wybór punktu zszywania potencjałów jest dowolny, w tym przypadku motywowany był przez autorów dobrą zgodnością z doświadczeniem.

Rok później Padial i Norcross [59] zaproponowali pewną modyfikację modelu O'Connella i Lane'a. Mianowicie skorzystali ze wzoru opisującego związek pomiędzy potencjałem korelacyjnym a energią korelacyjną gazu elektronów swobodnych przedstawionego przez Kohna i Shama [27, 39]

$$V_c(\mathbf{r}) = \frac{\partial}{\partial \rho} [\rho \epsilon_c(\mathbf{r})], \quad (2.67)$$

otrzymując potencjał korelacyjny postaci

$$V_c(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0.0311 \ln r_s - 0.0584 + 0.006 r_s \ln r_s - 0.015 r_s, & r_s \leq 0.7 \\ -0.07356 + 0.02224 \ln r_s, & 0.7 \leq r_s \leq 10.0 \\ -0.584 r_s^{-1} + 1.998 r_s^{-3/2} - 2.450 r_s^{-2} - 0.733 r_s^{-5/2}, & 10 \leq r_s, \end{cases} \quad (2.68)$$

gdzie r_s zdefiniowane jest wzorem (2.63).

Dla dużych odległości stosowany jest potencjał polaryzacyjny postaci

$$V_p(\mathbf{r}) = -\frac{\alpha(\hat{\mathbf{r}})}{2r^4}, \quad (2.69)$$

gdzie polaryzowalność α dla cząsteczki liniowej można wyrazić jako

$$\alpha(\hat{\mathbf{r}}) = \alpha(\theta) = \alpha_0 + \alpha_2 P_2(\cos \theta), \quad (2.70)$$

przy czym polaryzowalność *sferyczna* α_0 i *niesferyczna* α_2 mogą zostać wyrażone poprzez składowe tensora polaryzowalności $\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$ i α_{zz} jako

$$\alpha_0 = \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + 2\alpha_{zz}) \quad (2.71)$$

$$\alpha_2 = \frac{2}{3}(\alpha_{xx} - \alpha_{zz}). \quad (2.72)$$

W obecnej pracy skorzystano z powyższej wersji potencjału korelacyjno-polaryzacyjnego, przy czym człon krótko- i długozasięgowy zostały zszyte w drugim punkcie przecięcia, co motywowane było lepszą zgodnością z wynikami doświadczalnymi.

2.3 Teoria zderzeń w układzie laboratoryjnym*

Rozważmy laboratoryjny układ współrzędnych (LAB) [4], który pozostaje nieruchomy podczas procesu zderzenia, przy czym oś z układu jest zgodna z kierunkiem nadlatującego pocisku.

Równanie opisujące proces zderzeniowy jest postaci (2.20), czyli

$$(\hat{H}_m^n + \hat{T} - E + E^{el} + V) |\Phi^n(\mathbf{R})F(N+1)\rangle = 0. \quad (2.73)$$

Oznaczmy przez \mathbf{l} i m_l odpowiednio orbitalny moment pędu elektronu i jego rzut na wyróżniony kierunek, natomiast przez \mathbf{j} i m_j moment pędu rotującej cząsteczki i jego rzut na wyróżniony kierunek. Funkcjami własnymi operatorów \mathbf{l}^2 i \mathbf{j}^2 są odpowiednio harmoniki sferyczne $Y_l^{m_l}(\hat{\mathbf{x}})$ i $Y_j^{m_j}(\hat{\mathbf{R}})$.

Korzystając z przybliżenia Borna-Oppenheimera (ang. Born-Oppenheimer approximation - BOA) równanie własne operatora \hat{H}_m^n można zapisać w formie

$$(\hat{H}_m^n - \mathcal{E}_{j\nu}) \chi_{j\nu}(R) Y_j^{m_j}(\hat{\mathbf{R}}) = 0, \quad (2.74)$$

gdzie $\chi_{j\nu}(R)$ jest funkcją oscylacyjną, $Y_j^{m_j}(\hat{\mathbf{R}})$ jest funkcją rotacyjną, natomiast $\mathcal{E}_{j\nu}$ jest rotacyjno-oscyłacyjnym poziomem energetycznym.

W rozpatrywanym układzie ani orbitalny moment pędu elektronu \mathbf{l} , ani rotacyjny moment pędu cząsteczki \mathbf{j} nie są zachowane podczas procesu zderzenia, natomiast całkowity moment pędu układu

$$\mathbf{J} = \mathbf{l} + \mathbf{j} \quad (2.75)$$

jest zachowany. Sprzęgając funkcje własne operatorów \mathbf{l}^2 i \mathbf{j}^2 otrzymujemy funkcję własną operatora \mathbf{J}^2 , opisującą całkowitą zależność kątową elektronu i cząsteczki. Tę ostatnią można zapisać w postaci

$$\mathcal{Y}_{jl}^{JM}(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{R}}) = \sum_{m_l=-l}^l \sum_{m_j=-j}^j (jlm_j m_l | jlJM) Y_l^{m_l}(\hat{\mathbf{x}}) Y_j^{m_j}(\hat{\mathbf{R}}), \quad (2.76)$$

gdzie $(jlm_j m_l | jlJM)$ jest współczynnikiem Clebscha-Gordana.

Wówczas rozwiązanie równania (2.73) dla danych liczb kwantowych (J, M, j, l, ν)

*Rozdział oparty o pracę [4].

można zapisać w postaci szeregu

$$\Psi_{jl\nu}^{JM}(\mathbf{R}, \mathbf{x}) = \sum_{j'l'\nu'} \frac{1}{x} u_{j'l'\nu'}^{Jjl\nu}(x) \chi_{j'l'\nu'}(R) \mathcal{Y}_{j'l'}^{JM}(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{R}}). \quad (2.77)$$

Powyższe rozwinięcie jest dokładne, o ile uwzględnione zostaną wszystkie możliwe j , l , oraz ν .

Można wykazać, że

$$\hat{H}_m^n \Psi_{jl\nu}^{JM} = \sum_{j'l'\nu'} \mathcal{E}_{j'l'\nu'} \frac{1}{x} u_{j'l'\nu'}^{Jjl\nu}(x) \chi_{j'l'\nu'}(R) \mathcal{Y}_{j'l'}^{JM}(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{R}}), \quad (2.78)$$

oraz że

$$\hat{T} \Psi_{jl\nu}^{JM} = -\frac{1}{2\mu} \sum_{j'l'\nu'} \frac{1}{x} \left(\frac{d^2}{dx^2} - \frac{l'(l'+1)}{x^2} \right) u_{j'l'\nu'}^{Jjl\nu}(x) \chi_{j'l'\nu'}(R) \mathcal{Y}_{j'l'}^{JM}(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{R}}), \quad (2.79)$$

gdzie μ oznacza masę zredukowaną. Zatem równanie (2.73) można zapisać w formie

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2\mu} \sum_{j'l'\nu'} \frac{1}{x} \left(\frac{d^2}{dx^2} - \frac{l'(l'+1)}{x^2} + 2\mu(\mathcal{E} - \mathcal{E}_{j'l'\nu'}) \right) u_{j'l'\nu'}^{Jjl\nu}(x) \chi_{j'l'\nu'}(R) \mathcal{Y}_{j'l'}^{JM}(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{R}}) \\ + V \Psi_{jl\nu}^{JM}(\mathbf{R}, \mathbf{x}) = 0, \end{aligned} \quad (2.80)$$

gdzie

$$\mathcal{E} = E - E^{el}. \quad (2.81)$$

Wprowadzając oznaczenie

$$2\mu(\mathcal{E} - \mathcal{E}_{j'l'\nu'}) = k_{j'l'\nu'}^2 \quad (2.82)$$

i mnożąc skalarnie (2.80) przez $\chi_{j''l''\nu''}(R) \mathcal{Y}_{j''l''}^{JM}(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{R}})$ otrzymuje się

$$\left(\frac{d^2}{dx^2} - \frac{l'(l'+1)}{x^2} + k_{j'l'\nu'}^2 \right) u_{j'l'\nu'}^{Jjl\nu}(x) = 2\mu \sum_{j''l''\nu''} \langle j'l'\nu' J | V | j''l''\nu'' J \rangle u_{j''l''\nu''}^{Jjl\nu}(x), \quad (2.83)$$

gdzie

$$\langle j'l'\nu' J | V | j''l''\nu'' J \rangle = \int d\mathbf{R} \chi_{j'l'\nu'}^*(R) \mathcal{Y}_{j'l'}^{*JM}(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{R}}) V(\mathbf{R}, \mathbf{x}) \chi_{j''l''\nu''}(R) \mathcal{Y}_{j''l''}^{JM}(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{R}}). \quad (2.84)$$

Korzystając z faktu, iż dzięki symetrii układu potencjał oddziaływania może być rozwinięty w bazie wielomianów Legendre'a

$$V(\mathbf{R}, \mathbf{x}) = \sum_{\lambda=0}^{\infty} V_{\lambda}(x, R) P_{\lambda}(\cos \vartheta), \quad \cos \theta = \hat{\mathbf{x}} \cdot \hat{\mathbf{R}}, \quad \lambda = 0, 2, 4, \dots, \quad (2.85)$$

sprzęgający człon (2.84) można zapisać jako

$$\langle j'l'\nu'J|V|j''l''\nu''J\rangle = \sum_{\lambda=0}^{\infty} v_{\lambda}(j'\nu'; j''\nu''|x) f_{\lambda}(j'l'; j''l''; J), \quad (2.86)$$

gdzie

$$v_{\lambda}(j'\nu'; j''\nu''|x) = \int_0^{\infty} dR R^2 \chi_{j'\nu'}^*(R) V_{\lambda}(x, R) \chi_{j''\nu''}(R). \quad (2.87)$$

Natomiast współczynniki $f_{\lambda}(j'l'; j''l''; J)$ są zdefiniowane jako

$$f_{\lambda}(j'l'; j''l''; J) = \frac{(-1)^{j''-j'-J}}{2\lambda+1} [(2j'+1)(2j''+1)(2l'+1)(2l''+1)]^{\frac{1}{2}} \\ \times W(j'l'j''l''|J\lambda)(l'l''00|l'l''\lambda 0)(j'j''00|j'j''\lambda 0) \quad (2.88)$$

i są współczynnikami Percivala-Seaton, natomiast $W(j'l'j''l''|J\lambda)$ oznacza symbol Racah.

Równanie (2.83) może zostać zapisane w formie

$$\left(\frac{d^2}{dx^2} - \frac{l'(l'+1)}{x^2} + k_{j'\nu'}^2 \right) u_{j'l'\nu'}^{Jj\nu}(x) \\ - 2\mu \sum_{j''l''\nu''} \sum_{\lambda} v_{\lambda}(j'\nu'; j''\nu''|x) f_{\lambda}(j'l'; j''l''; J) u_{j''l''\nu''}^{Jj\nu}(x) = 0. \quad (2.89)$$

Rozwiązanie równań (2.89) z warunkami brzegowymi postaci

$$\begin{cases} u_{j'l'\nu'}^{Jj\nu}(0) & = & 0 \\ u_{j'l'\nu'}^{Jj\nu}(r) & \rightarrow_{r \rightarrow \infty} & k_{j'\nu'}^{-\frac{1}{2}} \left\{ \delta_{jj'} \delta_{ll'} \delta_{\nu\nu'} \exp \left[-i \left(k_{j\nu} r - l' \frac{\pi}{2} \right) \right] \right. \\ & & \left. - S_{j'l'\nu'; j'l\nu}^J \exp \left[+i \left(k_{j'\nu'} r - l' \frac{\pi}{2} \right) \right] \right\} \end{cases} \quad (2.90)$$

definiuje macierz rozpraszania $S_{j'l'\nu'; j'l\nu}^J$.

Oznaczając

$$T_{j'l'\nu'; j'l\nu}^J = \delta_{jj'} \delta_{ll'} \delta_{\nu\nu'} - S_{j'l'\nu'; j'l\nu}^J, \quad (2.91)$$

oraz biorąc pod uwagę (2.76) można wykazać, że amplituda rozproszenia dana jest wzorem

$$f(j'm'_j\nu' \leftarrow jm_j\nu|\hat{\mathbf{r}}) \\ = \sum_{J,M,l',m'_l} \sum_{l,m_j} i^{l+1-l'} (jlm_j 0|jlJM)(j'l'm'_j m'_l|j'l'JM) \sqrt{2l+1} \sqrt{\pi} (k_{j\nu} k_{j'\nu'})^{-\frac{1}{2}} T_{j'l'\nu'; j'l\nu}^J Y_l^{m'_l}(\hat{\mathbf{r}}). \quad (2.92)$$

Różniczkowy przekrój czynny zdefiniowany jest wzorem

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \Big|_{\nu jm_j \rightarrow \nu' j' m'_j} = \frac{k_{\nu' j'}}{k_{\nu j}} \left| f(j'm'_j\nu' \leftarrow jm_j\nu|\hat{\mathbf{r}}) \right|^2. \quad (2.93)$$

Ponieważ eksperymentalne rozróżnienie stanów rotacyjnych różniących się jedynie magnetyczną liczbą kwantową m_j jest trudne, teoretyczny różniczkowy przekrój czynny często bywa uśredniany po początkowych i sumowany po końcowych magnetycznych rotacyjnych liczbach kwantowych, dając w wyniku przekrój czynny na przejścia ($\nu j \rightarrow \nu' j'$)

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \Big|_{\nu j \rightarrow \nu' j'} = \frac{1}{2j+1} \frac{k_{\nu' j'}}{k_{\nu j}} \sum_{m_j=-j}^j \sum_{m_{j'}=-j'}^{j'} \left| f(j' m_{j'} \nu' \leftarrow j m_j \nu | \hat{\mathbf{r}}) \right|^2. \quad (2.94)$$

Wstawiając do wzoru (2.94) wzór (2.92) otrzymuje się

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} \Big|_{\nu j \rightarrow \nu' j'} &= \frac{1}{2j+1} \frac{k_{\nu' j'}}{k_{\nu j}} \sum_{m_j=-j}^j \sum_{m_{j'}=-j'}^{j'} \left| \sum_{J M l} \sum_{l' m'_l} i^{l+1-l'} (j l m_j 0 | j l J M) \right. \\ &\times \left. (j' l' m'_l m'_l | j' l' J M) \sqrt{2l+1} \sqrt{\pi} (k_{j\nu} k_{j'\nu'})^{-\frac{1}{2}} T_{j' l' \nu'; j l \nu}^J Y_{l'}^{m'_l}(\hat{\mathbf{r}}) \right|^2. \end{aligned} \quad (2.95)$$

Powyższy wzór można przepisać jako

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} \Big|_{\nu j \rightarrow \nu' j'} &= \frac{1}{2j+1} \frac{k_{\nu' j'}}{k_{\nu j}} \sum_{J_1 l_1 l'_1} \sum_{J_2 l_2 l'_2} i^{-l_1+l'_1+l_2-l'_2} \left(T_{j' l'_1 \nu'; j l_1 \nu}^{J_1} \right)^* \\ &\times T_{j' l'_2 \nu'; j l_2 \nu}^{J_2} \mathcal{K}(J_1 l'_1 l_1; J_2 l'_2 l_2; j j'; \theta), \end{aligned} \quad (2.96)$$

gdzie

$$\begin{aligned} \mathcal{K}(J_1 l'_1 l_1; J_2 l'_2 l_2; j j'; \theta) &= \pi k_{j\nu} k_{j'\nu'} \sqrt{(2l_1+1)(2l_2+1)} \\ &\times \sum_{m_j m'_j} \sum_{M_1 M_2} \sum_{m'_1 m'_2} \left(Y_{l'_1}^{m'_1}(\hat{\mathbf{r}}) \right)^* Y_{l'_2}^{m'_2}(\hat{\mathbf{r}}) (j l_1 m_j 0 | j l_1 J_1 M_1) \\ &\times (j l_2 m_j 0 | j l_2 J_2 M_2) (j' l'_1 m'_j m'_l | j' l'_1 J_1 M_1) (j' l'_2 m'_j m'_l | j' l'_2 J_2 M_2). \end{aligned} \quad (2.97)$$

Korzystając z faktu, iż

$$\begin{aligned} (Y_l^m(\hat{\mathbf{r}}))^* Y_{l'}^{m'}(\hat{\mathbf{r}}) &= (-1)^m \sum_{L=|l-l'|}^{l+l'} \sum_{M=-L}^L \sqrt{\frac{(2l+1)(2l'+1)}{4\pi(2L+1)}} \\ &\times (l l' 0 0 | l l' L 0) (l', -m, m' | l l' L M) Y_L^M(\hat{\mathbf{r}}), \end{aligned} \quad (2.98)$$

wzór (2.97) można przepisać w formie

$$\begin{aligned} \mathcal{K}(J_1 l'_1 l_1; J_2 l'_2 l_2; j j'; \theta) &= \pi k_{j\nu} k_{j'\nu'} \sqrt{(2l_1+1)(2l_2+1)} \\ &\times \sum_{m_j m'_j} \sum_{M_1 M_2} \sum_{m'_1 m'_2} \sum_{L M} (j l_1 m_j 0 | j l_1 J_1 M_1) (j l_2 m_j 0 | j l_2 J_2 M_2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \times \left(j'l'_1 m'_j m'_{l'_1} \middle| j'l'_1 J_1 M_1 \right) \left(j'l'_2 m'_j m'_{l'_2} \middle| j'l'_2 J_2 M_2 \right) (-1)^{m'_{l'_1}} \\ & \times \sqrt{\frac{(2l'_1 + 1)(2l'_2 + 1)}{4\pi(2L + 1)}} (l'_1 l'_2 00 \middle| l'_1 l'_2 L 0) \left(l'_1 l'_2, -m'_{l'_1}, m'_{l'_2} \middle| l'_1 l'_2 L M \right) Y_L^M(\hat{\mathbf{r}}). \end{aligned} \quad (2.99)$$

Korzystając ze wzoru [5]

$$\begin{aligned} & \sum_{\beta} (ab\alpha\beta \middle| abe\alpha + \beta) (ed\beta\gamma - \alpha - \beta \middle| edc\gamma) (bd\beta\gamma - \alpha - \beta \middle| bdf\gamma - \alpha) \\ & = (2e + 1)^{\frac{1}{2}} (2f + 1)^{\frac{1}{2}} (af\alpha\gamma - \alpha \middle| afc\gamma) W(abcd, ef), \end{aligned} \quad (2.100)$$

można wykonać wszystkie sumowania po magnetycznych liczbach kwantowych oprócz M , ale ze względu na fakt, że wynik jest proporcjonalny do $(l_1 l_2 00 \middle| l_1 l_2 L M)$ suma po M jest czysto formalna, gdyż powyższy symbol Clebscha-Gordana nie znika jedynie dla $M = 0$. Zatem różniczkowy przekrój czynny można zapisać w postaci

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\nu j \rightarrow \nu' j'} = \frac{1}{4k_{j\nu}^2} \sum_{L=0}^{L_{max}} B_L(\nu j \rightarrow \nu' j') P_L(\cos \theta), \quad (2.101)$$

gdzie

$$\begin{aligned} B_L(\nu j \rightarrow \nu' j') & = \frac{(-1)^{j-j'}}{2j+1} \sum_{J_1=0}^{\infty} \sum_{J_2=0}^{\infty} \sum_{l_1=|J_1-j|}^{J_1+j} \sum_{l_2=|J_2-j|}^{J_2+j} \sum_{l'_1=|J_1-j'|}^{J_1+j'} \sum_{l'_2=|J_2-j'|}^{J_2+j'} \\ & Z(l_1 J_1, l_2 J_2; j L) Z(l'_1 J_1, l'_2 J_2; j' L) \left(T_{j'l'_1\nu'; j l_1\nu}^{J_1} \right)^* T_{j'l'_2\nu'; j l_2\nu}^{J_2}, \end{aligned} \quad (2.102)$$

przy czym

$$\begin{aligned} Z(ab, cd; ef) & = (-1)^{(f-a+c)} [(2a+1)(2b+1)(2c+1)(2d+1)]^{\frac{1}{2}} \\ & \times (ac00 \middle| acf0) W(abcd; ef), \end{aligned} \quad (2.103)$$

oraz

$$Z(l_1 J_1 l_2 J_2; j L) = (-1)^L Z(l_2 J_2 l_1 J_1; j L). \quad (2.104)$$

Całkowy przekrój czynny zdefiniowany jest jako

$$\sigma(\nu j \rightarrow \nu' j') = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} d\theta \sin \theta \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\nu j \rightarrow \nu' j'}. \quad (2.105)$$

Korzystając z

$$P_0(\cos \theta) = 1, \quad (2.106)$$

oraz z ortogonalności wielomianów Legendre'a na odcinku $(-1, 1)$

$$\int_0^{\pi} d\theta \sin \theta P_l(\cos \theta) P_{l'}(\cos \theta) = \frac{2}{2l+1} \delta_{ll'}, \quad (2.107)$$

całkowy przekrój czynny można przepisać w formie

$$\sigma(\nu j \rightarrow \nu' j') = \frac{\pi}{k_{j\nu}^2} B_0(\nu j \rightarrow \nu' j'). \quad (2.108)$$

Biorąc pod uwagę fakt, że

$$Z(l_1 J_1 l_2 J_2; j 0) = \delta_{l_1 l_2} \delta_{J_1 J_2} (-1)^{J_1 - j} \sqrt{(2J_1 + 1)}, \quad (2.109)$$

wzór na całkowy przekrój czynny może zostać przepisany jako

$$\sigma(\nu j \rightarrow \nu' j') = \sum_{J=0}^{\infty} \sigma^J(\nu j \rightarrow \nu' j'), \quad (2.110)$$

gdzie

$$\sigma^J(\nu j \rightarrow \nu' j') = \frac{\pi}{k_{j\nu}^2 (2j + 1)} \sum_{l=|J-j|}^{J+j} \sum_{l'=|J-j'|}^{J+j'} (2J + 1) |T_{j'l\nu';j\nu}^J|^2. \quad (2.111)$$

Rozdział 3

Schemat obliczeń

3.1 Schemat procesu obliczeniowego

Obliczenia rotacyjno-oscylacyjnych wzbudzeń cząsteczek wodoru i azotu w zderzeniach z niskoenergetycznymi elektronami, których wyniki przedstawiono w tej pracy, zostały wykonane przy użyciu całej grupy programów, zarówno komercyjnych jak i powstałych w Grupie Teoretycznej Chemii Fizycznej na Uniwersytecie Rzymskim “La Sapienza”, kierowanej przez prof. F.A. Gianturco.

Pierwszym krokiem było obliczenie elektronowych funkcji własnych obydwu rozważanych cząsteczek dla różnych odległości międzyjądrowych oraz obliczenie składowych tensora polaryzowalności dla każdego z tych stanów, co zostało wykonane za pomocą programu *Gaussian 98*.

Następnie, korzystając z pakietu *Volloc*, wygenerowano potencjały; statyczny, wymienny i polaryzacyjny dla każdej z wybranych geometrii.

Kolejnym krokiem było obliczenie jądrowych oscylacyjnych funkcji własnych cząsteczek w ramach przybliżenia Borna-Oppenheimera oraz obliczenie elementów macierzowych potencjału oddziaływania pomiędzy funkcjami oscylacyjnymi, przy użyciu programu *PotGen*.

W końcu, wykorzystując program *CC*, wykonane zostały obliczenia dotyczące samego procesu wzbudzeń rotacyjno-oscylacyjnych rozważanych cząsteczek.

Szczegóły dotyczące użycia każdego z programów przedstawione są w kolejnych podrozdziałach. Obliczenia zostały wykonane na wektorowej stacji roboczej NEC SX-6, udostępnionej przez Centrum Obliczeniowe CASPUR w Rzymie.

3.2 Obliczenia struktury elektronowej cząsteczek (*Gaussian 98*)

Pierwszym krokiem na drodze do wykonania obliczeń stało się wygenerowanie elektronowych funkcji własnych cząsteczek. Biorąc pod uwagę, że zarówno wodór jak i azot w postaci cząsteczkowej są zamkniętopowłokowe, ich elektronowe stany własne mogą być przedstawione w przybliżeniu jako funkcja złożona z jednego wyznacznika Slatera. Poniżej przedstawiony został przykładowy skrypt użyty w obliczeniach dla cząsteczkowego azotu:

```
#P HF/D95* 6D 10F scf=tight pop=full Test GFInput
N2 ground state calculations
0 1
N
N 1 R1
R1=0.8
```

Pierwsza linia powyższego skryptu oznacza żądanie wykonania obliczeń z maksymalną ilością informacji w pliku wyjściowym (P), wykonanych w przybliżeniu Hartree-Focka (HF), korzystając z rozszerzonej bazy D95 (D95*), używając czystych (pure) funkcji 6d i 10f zamiast kartezyjskich (domyślne ustawienie dla bazy D95) (6D 10F), z bardziej rygorystycznym kryterium zbieżności funkcji falowej w stosunku do standardowych ustawień (scf=tight), z podaniem informacji o wszystkich orbitalach (pop=full), bez zapisywania danych w archiwum (Test), z danymi wyjściowymi dotyczącymi orbitali zapisanymi w formie tabelki, co jest wymagane przez program *Volloc* (GFInput).

W drugiej linii zawarty jest komentarz w celach informacyjnych.

Trzecia linia oznacza, że cząsteczka ma całkowity ładunek równy zeru (0) oraz, że $2S + 1 = 1$ (singlet), gdzie S jest całkowitym spinem układu (0).

Kolejne dwie linijki definiują geometrię cząsteczki. Najpierw zdefiniowany jest pierwszy atom azotu (N). Drugi z atomów azotu (N) połączony jest z pierwszym (1) i znajduje się w odległości $R1 \text{ \AA}$ od niego (R1).

Ostatnia linijka nadaje zmiennej R1 wielkość 0.8 \AA (R1=0.8).

Obliczenia tensora polaryzowalności zostały przeprowadzone w analogiczny sposób. Zmianie uległa jedynie baza D95*, która została zastąpiona przez rozszerzoną o funkcje dyfuzyjne (AUG) bazę cc-pVQZ oraz dodano w pierwszej linii słowo kluczowe Polar, żądające obliczenia polaryzowalności.

```
#P HF/AUG-cc-pVQZ Polar 6D 10F scf=tight Test GFInput
N2 Polarizability Tensor Calculations
0 1
N
N 1 R1
R1=0.8
```

Powyższe obliczenia zostały przeprowadzone dla szeregu odległości między atomami w cząsteczce. W przypadku wodoru rozważono czternaście odległości pomiędzy 0.2645 Å i 1.3758 Å, natomiast dla cząsteczkowego azotu dziesięć separacji międzyjądrowych pomiędzy 0.8 Å a 1.6 Å.

Czas obliczeń dla każdej z geometrii wynosił poniżej 5 minut.

3.3 Generacja potencjałów dla różnych odległości międzyjądrowych (*Volloc*)

Volloc jest pakietem programów pozwalającym na przeprowadzenie obliczeń *ab initio* dotyczących procesu rozpraszania elektronów i pozytonów na molekułach korzystając ze zlokalizowanej postaci potencjału wymiennego. Został on stworzony w Grupie Teoretycznej Chemii Fizycznej na Uniwersytecie Rzymskim “La Sapienza” pod kierownictwem prof. F. A. Gianturco. Pakiet współpracuje z programami z serii *Gaussian 9x*. Szczegóły działania oprogramowania zostały przedstawione w pracach [64, 65] .

W obecnych obliczeniach wykorzystano część możliwości oferowanych przez *Volloc* w celu uzyskania potencjału oddziaływania pomiędzy elektronem a cząsteczką. Na wyjściu z programu otrzymano pliki fort.54, fort.57, fort.59 i fort.64, zawierające odpowiednio opis siatki radialnej, potencjał statyczny, wymienny oraz polaryzacyjno-korelacyjny. Opis siatki radialnej jest postaci

```
0.001D0, 13, 2,
20, 12, 16, 16, 16, 44, 36, 12, 24, 20, 20, 40, 48, 120, 120,
1, 2, 4, 8, 16, 32, 32, 16, 8, 16, 32, 64, 128, 128, 128
```

W pierwszej linii podana jest kolejno długość podstawowego kroku na siatce radialnej (w Å) i zarazem punkt początkowy całkowania, ilość przedziałów wewnętrznych i ilość przedziałów zewnętrznych. Kolejne dwie linie zawierają odpowiednio ilość kroków wykonywanych w kolejnych przedziałach oraz mnożnik, przez który mnożona jest długość kroku podstawowego w danym przedziale, dając w ten sposób długość kroku radialnego w bieżącym przedziale.

Zatem, siatkę zdefiniowaną w powyższym listingu należy odczytać jako złożoną z 15 przedziałów, w pierwszym jest 20 kroków o długości 0.001 Å w przedziale od 0.001 Å do 0.021 Å, następnie 12 kroków o długości 0.002 Å od 0.021 Å do 0.045 Å i tak dalej.

Ponieważ *Volloc* jest kodem umożliwiającym obliczenia dla cząsteczek wieloatomowych, w plikach zawierających potencjał dla każdego λ jest $2\lambda + 1$ członów, z których tylko jeden, w przypadku homojądrowych molekuł dwuatomowych, jest

niezerowy. Co więcej, ponieważ nie są to końcowe pliki programu, a jedynie tymczasowe, w których przechowywane są dane wykorzystywane przez *Volloc* do obliczeń, są one zapisane w sposób blokowy, linia po linii wartości potencjału bez podziału na człony. W związku z tym konieczne było napisanie programu, który korzystając z pliku fort.54 generuje siatkę radialną, a następnie odczytuje obliczone człony potencjału odpowiadające kolejnym wielkościom λ z plików fort.57, fort.59 oraz fort.64, sumuje je i zapisuje w pliku o poniższym formacie

```
n_t  n_s
l_1
r_1   V_11(r_1)
r_2   V_11(r_2)
.
.
.
l_2
r_1   V_12(r_1)
r_2   V_12(r_2)
.
.
.
```

Tutaj n_t i n_s oznaczają odpowiednio ilość członów potencjału i ilość punktów radialnych dla danego potencjału, l_1, l_2, \dots to wartości λ kolejnych członów potencjału, które podane są w formie odległość radialna (r_1, r_2, \dots) i wartość potencjału ($V_{l1}(r_1), V_{l1}(r_2), \dots$). Jednocześnie dokonano zmiany jednostek, aby umożliwić współpracę z kodem *PotGen*. Promień oraz potencjał, dane w jednostkach atomowych zostały przeliczone odpowiednio na wartości w \AA i cm^{-1} .

Wykonałem obliczenia potencjałów dla geometrii, które zostały uwzględnione w poprzednim punkcie. Czas obliczeń dla jednej geometrii wyniósł około 30 minut, zarówno dla wodoru jak i dla azotu.

3.4 Obliczenia funkcji oscylacyjnych cząsteczek i uśrednionych potencjałów (*PotGen*)

Kolejnym krokiem było obliczenie oscylacyjnych funkcji własnych cząsteczek oraz, korzystając z tychże, elementów macierzowych potencjału oddziaływania pomiędzy uwzględnionymi stanami oscylacyjnymi. W tym celu zastosowany został program *PotGen*, opracowany w grupie prof. Gianturco i wykorzystywany w badaniu zderzeń atom - molekula.

Do rozpoczęcia obliczeń konieczna jest znajomość krzywej energii potencjalnej (ang. potential energy curve - PEC) dla izolowanej cząsteczki. Krzywa energii potencjalnej podawana jest w pliku fort.96. Następnie, korzystając z przybliżenia Borna-Oppenheimera (dodatek 1), obliczone zostają funkcje odpowiadające stanom oscylacyjnym cząsteczki.

W kolejnym kroku wczytywany jest potencjał oddziaływania elektron-cząsteczka, obliczony programem *Volloc*. Aby umożliwić współpracę z *PotGenem*, pisany z myślą o potencjałach rozpiętych na siatce radialno-kątowej, konieczne było zapisanie potencjału w pliku fort.99 o poniższym formacie:

```
n_s n_th
th_1
r_1 V_th_1(r_1)
r_2 V_th_1(r_2)
.
.
.
th_2
r_1 V_th_2(r_1)
r_2 V_th_2(r_2)
.
.
.
```

Tutaj n_s jest ilością punktów na siatce radialnej, a n_{th} na siatce kątowej.

Następnie, dla każdej z wybranych wartości kąta θ (th_1, th_2, \dots) podawane są współrzędne radialne i wartości potencjału oddziaływania. Taki format wymagał wysumowania szeregu (11.22) przy ustalonych wielkościach kąta θ . W ostatnim kroku następuje obliczenie elementów macierzowych potencjału oddziaływania pomiędzy stanami oscylacyjnymi oraz numeryczne rozwinięcie w bazie wielomianów Legendre'a. Plik wyjściowy fort.11 ma format analogiczny z plikiem fort.98 (rezultat działania programu *Volloc*) i wygląda następująco:

```
n_t  n_s m
n1   n1
l_1
r_1   V_11(r_1)
r_2   V_11(r_2)
.
.
.
l_2
r_1   V_12(r_1)
r_2   V_12(r_2)
.
.
.
n1   n2
l_1
r_1   V_11(r_1)
r_2   V_11(r_2)
.
.
.
l_2
r_1   V_12(r_1)
r_2   V_12(r_2)
```

•
•
•

Nowymi zmiennymi są m , będąca liczbą użytych poziomów oscylacyjnych cząsteczki, oraz indeksy n_1, n_2, \dots, n_m identyfikujące element macierzowy.

Obliczenia funkcji oscylacyjnych oraz potencjałów uśrednionych między funkcjami oscylacyjnymi trwały w przypadku wodoru około 10 minut (uwzględniono cztery stany oscylacyjne), a dla azotu około 45 minut (uwzględniono 16 stanów oscylacyjnych).

3.5 Obliczenia przekrojów czynnych w układzie laboratoryjnym (*CC*)

Program *CC* został opracowany z myślą o rozpraszaniu atomów na molekułach dwuatomowych, przy czym zarówno pocisk jak i tarcza są pozbawione struktury elektronowej. Obliczenia przedstawione w poniższej pracy przeprowadzone zostały korzystając z wersji 1.1.2, działającej na procesorach *alpha*, którą zmodyfikowałem tak, aby działała na wektorowych stacjach roboczych *NEC SX-6*, wprowadzając dodatkowo pewne zmiany w kodzie programu, który otrzymał tym samym oznaczenie 1.1.3.

Program *CC* rozwiązuje równanie Schrödingera dla układu oscylującej cząsteczki dwuatomowej i pocisku sformułowane w układzie laboratoryjnym, korzystając z algorytmu zmiennej fazy. Dzięki zastosowaniu powyższego algorytmu, który podczas całkowania równań przeprowadza redukcję zamkniętych dla danej odległości kanałów reakcji, możliwe jest ograniczenie w pewnym stopniu czasu obliczeń, a tym samym otrzymanie zbieżnych w sensie numerycznym przekrojów czynnych opisujących rozważany proces. Na wyjściu program podaje macierz rozpraszania (S-macierz) oraz obliczone z niej przekroje czynne.

W pierwszym kroku wczytywany jest input, regulujący sposób działania programu i ustawiający parametry układu. Wśród parametrów charakteryzujących układ możliwe jest ustawienie ilości poziomów oscylacyjnych, poziomów rotacyjnych w każdym folderze oscylacyjnym, oscylacyjno-rotacyjnego stanu początkowego cząsteczki, energii zderzenia, stałych rotacyjnych, poziomów oscylacyjnych czy masy układu. Program pozwala na dokładne sterowanie przebiegiem obliczeń, korzystając z parametrów sterujących jego pracą można ustawić ilość członów w rozwinięciu multipolowym potencjału, ilość punktów każdego z członów, początek i koniec obszaru całkowania po współrzędnej radialnej, wielkość kroku całkowania, sposób ekstrapolacji potencjału w pobliżu początku układu współrzędnych i w obszarze asymptotycznym, maksymalną uwzględnioną w obliczeniach wartość całkowitego momentu pędu oraz kryteria zbieżności propagatora.

Następnie sortowane są poziomy rotacyjno-oscylacyjne cząsteczki według energii, ponieważ przy uwzględnieniu dużej ilości poziomów oscylacyjnych, wyższe poziomy rotacyjne z danego folderu oscylacyjnego mogą mieć energię większą od niższych poziomów rotacyjnych należących do któregoś z wyżej leżących poziomów oscylacyjnych.

Kolejny krok polega na wczytaniu oraz ekstrapolacji i interpolacji potencjału w całym obszarze całkowania. W pobliżu początku układu współrzędnych korzysta się z ekstrapolacji funkcji postaci

$$\frac{a}{r} + br,$$

przy czym ta postać stosowana jest od pierwszego punktu na siatce radialnej propagatora do drugiego punktu na siatce radialnej obliczonego potencjału.

W obszarze, w którym dane są punkty obliczonego wcześniej potencjału, interpolowany jest on za pomocą spline'ów, od drugiego do przedostatniego punktu na siatce radialnej.

W obszarze asymptotycznym program ekstrapoluje potencjał od ostatniego punktu potencjału do końca obszaru całkowania korzystając z funkcji postaci

$$\frac{c}{r^n} + \frac{d}{r^m},$$

przy czym w pliku wejściowym możliwe jest ustawienie potęg mianownika tak, aby wymodelować odpowiednie zachowanie potencjału.

W punktach zszycia zapewniona jest zgodność funkcji przybliżających oraz ich pierwszych pochodnych, co zapewnia gładkość potencjału.

Następnie rozpoczyna się pętla po wartościach całkowitego momentu pędu. W każdym przebiegu ustalana jest ilość kanałów, przy czym rozróżniane są dwie symetrie, pierwsza dla $j + l$ nieparzystych, oraz druga dla $j + l$ parzystych. Dla każdej z symetrii wywoływana jest procedura całkująca, która zwraca na wyjściu macierz rozpraszania, z której następnie obliczane są przekroje czynne dla zachodzących przejść.

Po wykonaniu obliczeń dla zadanych wartości całkowitego momentu pędu otrzymane przekroje czynne są sumowane i zapisywane do pliku wyjściowego.

3.6 Pomocnicze programy narzędziowe

Ze względu na fakt, że w mojej pracy konieczne było wykorzystanie kilku różnych pakietów oprogramowania, musiałem opracować zestaw programów narzędziowych i skryptów automatyzujących proces obliczeń. W punkcie dotyczącym programu *Volloc* zostały przedstawione pobieżnie ich zadania, natomiast w obecnym punkcie opisane zostaną poszczególne programy narzędziowe.

3.6.1 Programy *Pot*, *PC* i *Merge*

Program *Pot* odczytuje informacje na temat siatki użytej przez *Volloc* z pliku fort.54, a następnie odczytuje kolejne człony w rozwinięciu multipolowym potencjału statycznego, wymiennego i polaryzacyjnego z plików odpowiednio fort.57, fort.59 i fort.64.

Program *PC* dokonuje konwersji w trzech plikach zawierających potencjał oddziaływania z jednostek atomowych, używanych przez *Volloc* do układu $\text{\AA}/\text{cm}^{-1}$, stosowanego przez program *CC*.

Program *Merge* łączy pliki zawierające potencjały statyczny, wymienny i polaryzacyjny, sumując je w jeden plik zawierający całkowity potencjał oddziaływania między cząsteczką a elektronem. Ponieważ człon wymienny zawiera mniej punktów niż polaryzacyjny i statyczny, sumowanie przebiega w dwóch krokach, do punktu w którym istnieje jeszcze niezerowy człon wymienny i powyżej tego punktu.

3.6.2 Program *Expand*

Program *Expand* sumuje człony w rozwinięciu całkowitego potencjału oddziaływania pomnożone przez wielomiany Legendre'a odpowiedniego rzędu, otrzymując w ten sposób całkowite oddziaływanie na dwuwymiarowej siatce, na której współrzędnymi są kąt θ pomiędzy osią cząsteczki a kierunkiem pocisku, oraz długość wektora wodzącego pocisku.

3.6.3 Program *Organize*

Program *Organize* łączy pliki z potencjałem rozwiniętym na siatce przez program *Expand*, obliczone dla różnych separacji międzyjądrowych w jeden plik wyjściowy zawierający kolejno dane dla wszystkich rozważanych geometrii, który następnie używany jest przez program *PotGen* w celu obliczenia sprzężeń oscylacyjnych potencjału oddziaływania.

Rozdział 4

Obliczenia numeryczne

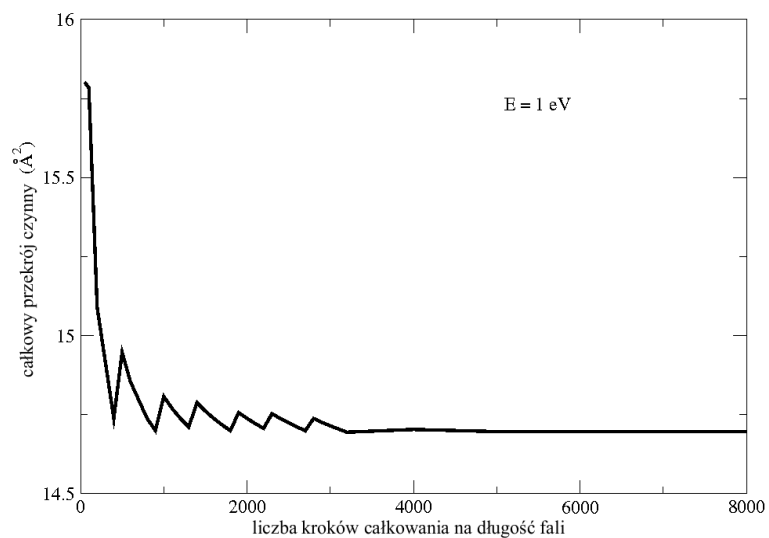
4.1 Obliczenia wykonane dla cząsteczki wodoru

4.1.1 Parametry numeryczne

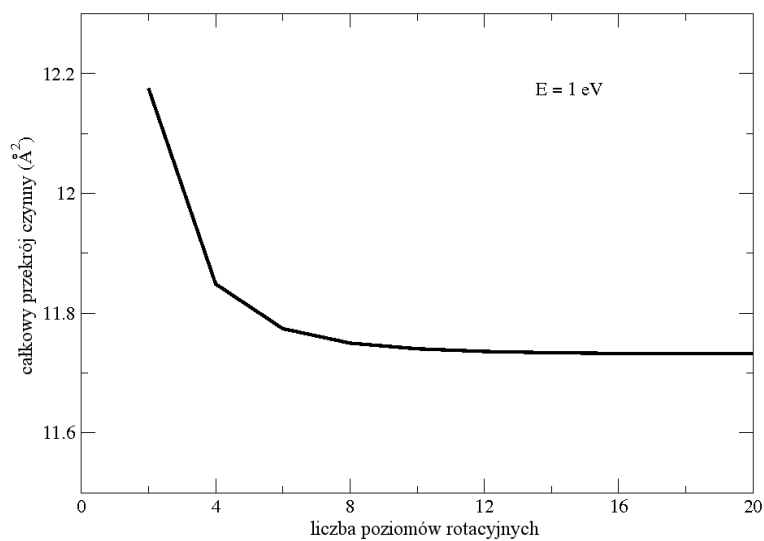
W przypadku cząsteczki wodoru, ze względu na jej nieskomplikowaną strukturę zewnętrzną, obliczenia są szybkie w porównaniu z bardziej skomplikowanymi związkami, jak na przykład rozpatrywany w dalszej części tej pracy cząsteczkowy azot.

Poniższe wykresy przedstawiają część testów zbieżności wykonanych dla cząsteczki wodoru. Zostały one przeprowadzone dla procesu całkowicie sprężystego (zarówno oscylacyjnie, jak i rotacyjnie), a zatem dla przekroju czynnego, dla którego osiągnięcie zbieżności numerycznej jest najtrudniejsze. Testy wykonane zostały dla energii zderzenia wynoszącej 1 eV oraz, poza ostatnim wykresem, z uwzględnieniem jedynie składowej całkowitego momentu pędu $J = 0$. Pierwszy z wykresów (4.1) przedstawia przekrój czynny wykreślony w funkcji liczby kroków całkowania na długość fali rozpraszającego elektronu. Obliczenia zostały wykonane z uwzględnieniem jednego stanu oscylacyjnego ($\nu_{max} = 0$), dwóch poziomów rotacyjnych ($j_{max} = 2$) i jednego członu w rozwinięciu multipolowym potencjału.

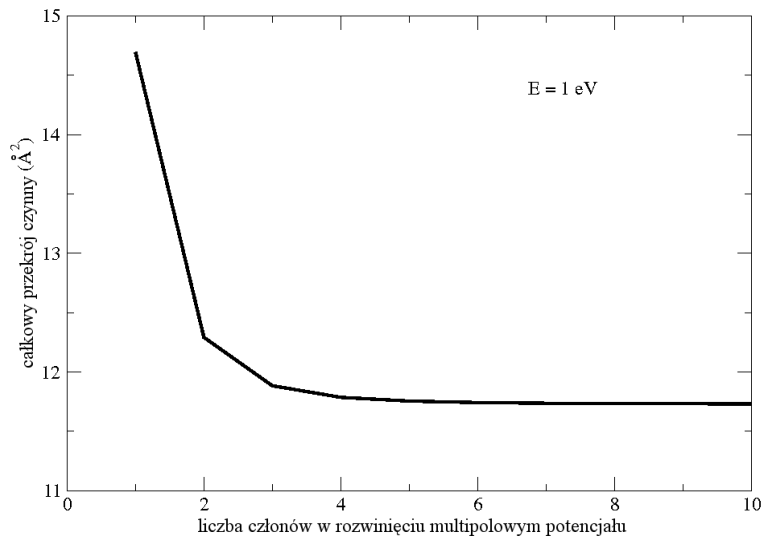
Kolejny wykres (4.2) przedstawia przekrój czynny wykreślony w funkcji liczby uwzględnionych poziomów rotacyjnych. Obliczenia zostały wykonane z uwzględnieniem jednego stanu oscylacyjnego ($\nu_{max} = 0$) i 10 członów w rozwinięciu multipolowym potencjału.



Rysunek 4.1: Całkowy sprężysty przekrój czynny w funkcji liczby kroków całkowania (H_2).



Rysunek 4.2: Całkowy sprężysty przekrój czynny w funkcji liczby uwzględnionych poziomów rotacyjnych tarczy (H_2).



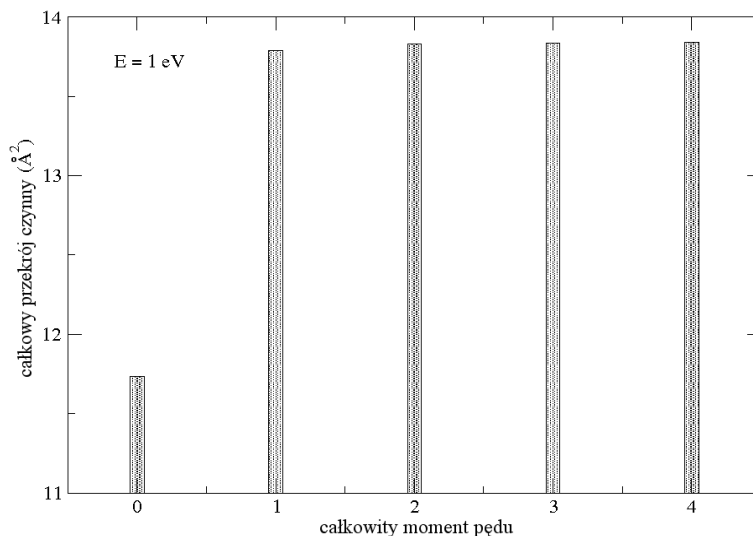
Rysunek 4.3: Całkowy sprężysty przekrój czynny w funkcji liczby uwzględnionych członów w rozwinięciu multipolowym potencjału (H_2).

Na wykresie (4.3) przedstawiony jest przekrój czynny w zależności od liczby uwzględnionych członów w rozwinięciu multipolowym potencjału oddziaływania. Obliczenia zostały wykonane z uwzględnieniem jednego stanu oscylacyjnego ($\nu_{max} = 0$) i poziomów rotacyjnych do $j_{max} = 18$.

Wykres (4.4) demonstruje zbieżność przekroju czynnego w funkcji liczby uwzględnionych wartości całkowitego momentu układu, poczynając od $J = 0$. Obliczenia zostały wykonane z uwzględnieniem jednego stanu oscylacyjnego ($\nu_{max} = 0$), 10 członów w rozwinięciu multipolowym potencjału i poziomów rotacyjnych do $j_{max} = 18$.

W trakcie obliczeń pełen układ silnie sprzężonych równań był całkowany od $r_{begin} = 10^{-5}$ Å do $r_{sw} = 16$ Å. Następnie, korzystając z propagatora zmiennej fazy, ilość równań ulegała redukcji w miarę propagacji na siatce radialnej, aż do końcowego punktu wynoszącego $r_{end} = 200$ Å.

W obliczeniach uwzględniono cztery wartości całkowitego momentu pędu ($J_{tot} = 4; J = 0, 1, 2, 3$), cztery poziomy oscylacyjne cząsteczki ($\nu = 0, 1, 2, 3$), a w każdym z folderów oscylacyjnych dziesięć poziomów rotacyjnych ($j = 0, 2, 4, \dots, 18$). Potencjał oddziaływania pomiędzy pociskiem a tarczą zawierał dziesięć członów w rozwinięciu multipolowym ($\lambda = 0, 2, 4, \dots, 18$).



Rysunek 4.4: Całkowy sprężysty przekrój czynny w funkcji liczby uwzględnionych wartości całkowitego momentu pędu układu (H_2).

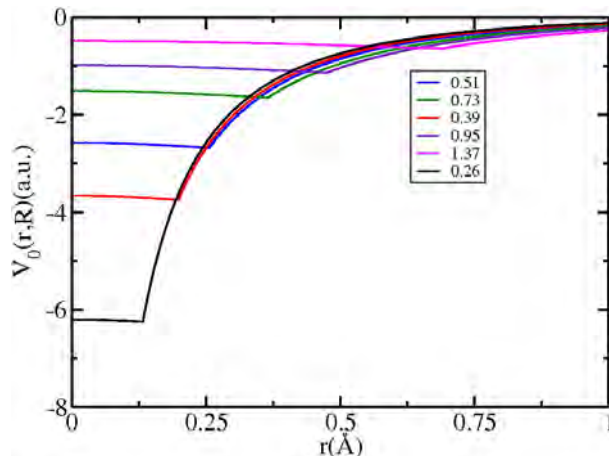
Niepewność uzyskanych przekrojów czynnych, przy powyższych parametrach, oceniana jest na poniżej jednego procenta. Tabela 4.1 podaje parametry numeryczne zastosowane w obliczeniach.

parametr	wartość
ν_{max}	3
j_{max}	18
λ_{max}	18
J_{tot}	3
r_{end}	200 Å
r_{sw}	16 Å
r_{begin}	0,00001 Å
n_{steps}	2000

Tablica 4.1: Parametry numeryczne użyte w obliczeniach wzbudzeń rotacyjno-oscyłacyjnych cząsteczki wodoru.

4.1.2 Potencjał oddziaływania

Potencjał oddziaływania pomiędzy elektronem a cząsteczką, w przypadku molekuł opisywanych grupą symetrii $D_{\infty h}$, może zostać rozwinięty w bazie wielomianów Le-



Rysunek 4.5: Pierwszy człon w rozwinięciu multipolowym potencjału (V_0) obliczony dla różnych separacji międzyjądrowych (H_2).

genre'a

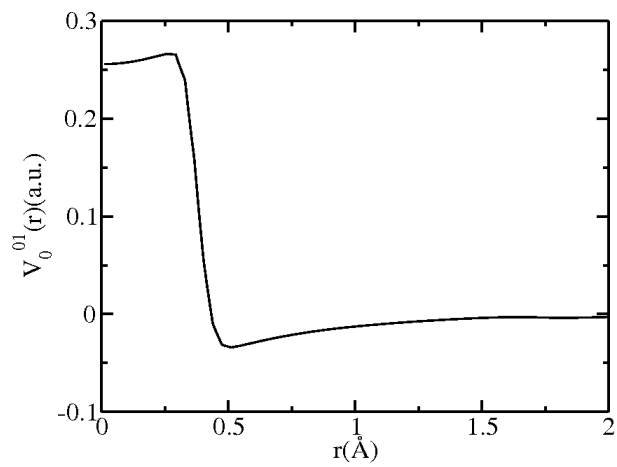
$$V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{\lambda=0}^{\infty} V_{\lambda}(r, R) P_{\lambda}(\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{R}}), \quad (4.1)$$

gdzie λ przyjmuje jedynie wartości parzyste. Na wykresie (4.5) przedstawiony jest pierwszy człon w rozwinięciu multipolowym potencjału ($\lambda = 0$) obliczony dla różnych separacji międzyjądrowych.

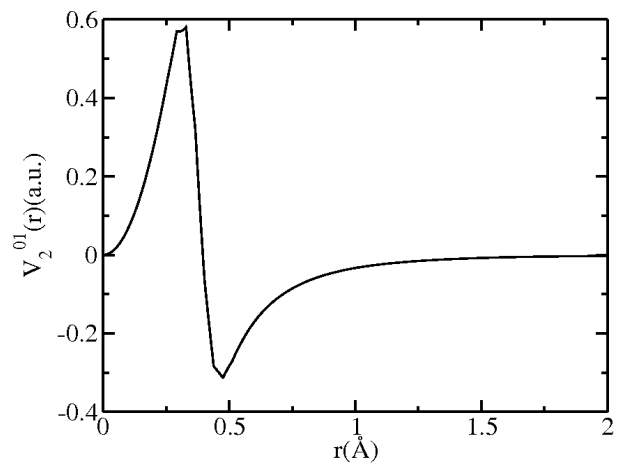
Na powyższym wykresie widać silne minima w obszarze jąder związane z przyciągającym oddziaływaniem elektrostatycznym elektron-jądra. Minima te przesuują się wraz ze zmianą położenia jąder (odległości między nimi). Co więcej, wraz z rozciąganiem wiązania daje się zauważyć spływanie minimów potencjału, a co za tym idzie osłabienie przyciągającego charakteru oddziaływania.

Na wykresach (4.6) i (4.7) zaprezentowane są odpowiednio pierwszy i drugi człon w rozwinięciu multipolowym potencjału uśrednione pomiędzy stanem podstawowym i pierwszym wzbudzonym stanem oscylacyjnym cząsteczki.

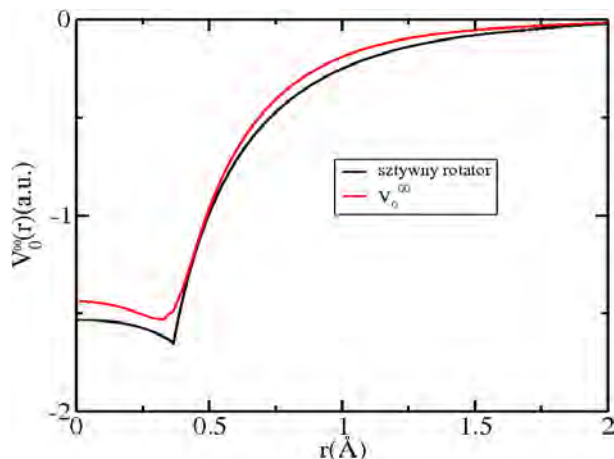
Jak widać oddziaływanie elektron - cząsteczka jest silnie zlokalizowane w pobliżu jąder. Gdy elektron znajdzie się dalej niż $2a_0$ od środka masy układu, siła sprzężenia oscylacyjnego maleje prawie o pięć rzędów wielkości.



Rysunek 4.6: Pierwszy człon w rozwinięciu multipolowym potencjału (V_0) uśredniony między funkcją podstawowego i pierwszego wzbudzonego stanu oscylacyjnego (H_2).



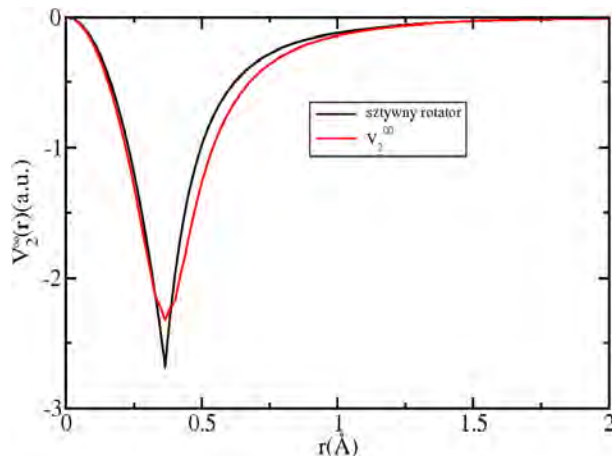
Rysunek 4.7: Drugi człon w rozwinięciu multipolowym potencjału (V_2) uśredniony między funkcją podstawowego i pierwszego wzbudzonego stanu oscylacyjnego.



Rysunek 4.8: Pierwszy człon w rozwinięciu multipolowym potencjału (V_0) uśredniony między funkcjami oscylacyjnymi stanu podstawowego (H_2).

Kolejna interesująca własność oddziaływania zobrazowana jest na wykresach (4.8) i (4.9). Przedstawiają one odpowiednio pierwszy i drugi człon w rozwinięciu multipolowym potencjału uśrednione pomiędzy podstawowymi oscylacyjnymi stanami własnymi cząsteczki (linia przerywana), porównane z odpowiednimi członami obliczonymi w przybliżeniu sztywnego rotatora dla równowagowej odległości międzyjądrowej (linia ciągła).

Jak widać uśrednienie zgadza się w obydwu przypadkach z wynikiem uzyskanym w przybliżeniu sztywnego rotatora. Uzyskany wynik jest potwierdzeniem zbieżności numerycznej obliczonych zarówno elektronowych, jak i oscylacyjnych funkcji falowych cząsteczki oraz sprzężeń oscylacyjnych potencjału.



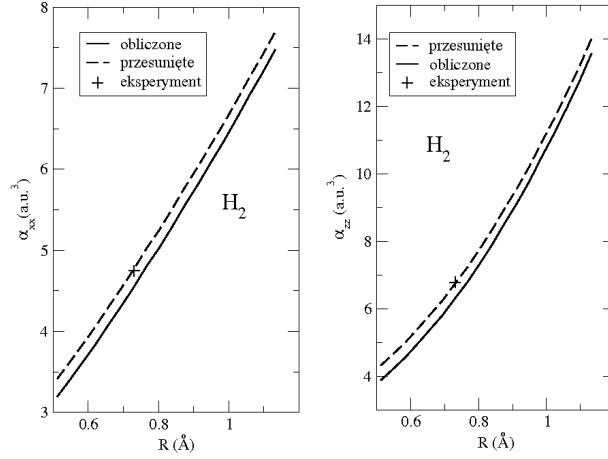
Rysunek 4.9: Drugi człon w rozwinięciu multipolowym potencjału V_2 uśredniony między funkcjami oscylacyjnymi stanu podstawowego (H_2).

4.1.3 Polaryzowalność

W celu obliczenia części asymptotycznej potencjału polaryzacyjnego konieczna jest znajomość tensora polaryzowalności cząsteczki dla różnych odległości pomiędzy jądrami. W ramach obecnej pracy wykonałem, przy pomocy programu *Gaussian 98*, obliczenia tensora polaryzowalności cząsteczki wodoru w funkcji odległości międzyjądrowej. Następnie porównałem uzyskane wyniki dla odległości równowagowej z dostępnymi danymi eksperymentalnymi i przesunąłem, równoległe do osi poziomej układu współrzędnych, krzywe tak, aby zgadzały się z wynikami pomiarów. To pozwoliło na uwzględnienie, przynajmniej w przybliżony sposób, tendencji zmian tensora polaryzowalności w funkcji odległości pomiędzy jądrami.

Na wykresie (4.10) przedstawione są uzyskane wyniki dla składowych α_{xx} oraz α_{zz} tensora polaryzowalności. Linia ciągła to wyniki uzyskane z obliczeń, linią przerywaną zaznaczone są *przesunięte* wyniki, natomiast *plusem* pomiary doświadczalne.

Tabela 4.2 prezentuje w formie numerycznej dane przedstawione na wykresie (4.10). Wartości eksperymentalne [23], zmierzone dla $R = 0,7308$ Å, to odpowiednio $\alpha_{xx} = 4,74815 a_0^3$ oraz $\alpha_{zz} = 6,7832 a_0^3$.



Rysunek 4.10: Składowe α_{xx} oraz α_{zz} tensora polaryzowalności dla cząsteczki wodoru w funkcji odległości pomiędzy jądrami (H_2).

4.1.4 Dopasowywanie potencjału

Jak zostało to opisane w rozdziale dotyczącym teorii, potencjał wymienny został zastąpiony lokalnym modelowym oddziaływaniem (FEGE) postaci

$$V_{ex}^{HFEGE}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = -\frac{2}{\pi} k_F(\mathbf{r}) \left[\frac{1}{2} + \left(\frac{1 - \eta^2}{4\eta} \right) \ln \left| \frac{1 + \eta}{1 - \eta} \right| \right], \quad (4.2)$$

gdzie

$$k_F(\mathbf{r}) = \left[3\pi^2 \rho(\mathbf{r}) \right]^{\frac{1}{3}}, \quad (4.3)$$

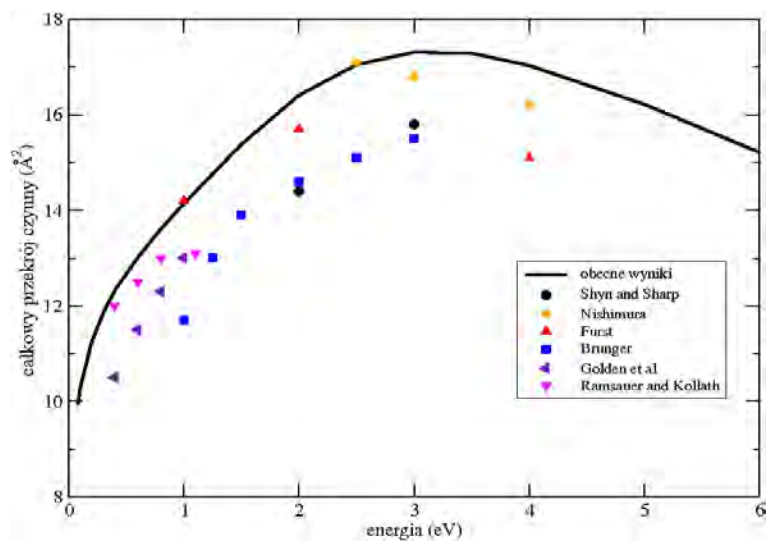
oraz

$$\eta(\mathbf{r}) = (k^2 + 2I_f + k_F^2)^{\frac{1}{2}} / k_F, \quad (4.4)$$

przy czym parametr I_f jest potencjałem jonizacyjnym cząsteczki. W przypadku cząsteczkowego wodoru, dla równowagowej separacji międzyjądrowej, wielkość zmierzona eksperymentalnie wynosi $I_f(\mathbf{R}_{eq}) = 0,56 a.u.$. Jednakże, ponieważ w obecnych obliczeniach potrzebna jest znajomość wartości potencjału jonizacyjnego dla wielu różnych odległości międzyjądrowych, które mają wpływ na oscylacyjnie niesprężyste procesy, I_f został potraktowany jako parametr, którego wielkość została ustalona w obliczeniach oscylacyjnie sprężystych (całkowicie sprężyste i rotacyjnie niesprężyste zderzenia), a następnie użyta w obliczeniach dotyczących wzbudzeń ro-wibracyjnych.

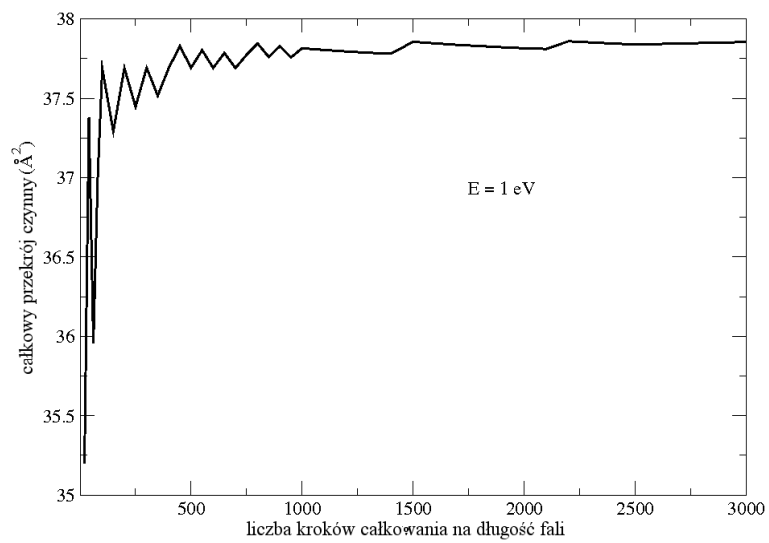
R(Å)	α_{xx} obliczone	α_{xx} przesunięte	α_{zz} obliczone	α_{zz} przesunięte
0,5116	3,19	3,40	3,87	4,30
0,5481	3,40	3,61	4,21	4,65
0,5845	3,62	3,83	4,56	5,00
0,6212	3,84	4,05	4,97	5,40
0,6577	4,08	4,29	5,39	5,82
0,6943	4,31	4,52	5,81	6,25
0,7307	4,55	4,77	6,31	6,75
0,7673	4,81	5,02	6,79	7,23
0,8039	5,04	5,25	7,34	7,78
0,8403	5,30	5,52	7,91	8,35
0,8769	5,57	5,79	8,54	8,97
0,9135	5,82	6,04	9,14	9,57
0,9499	6,09	6,30	9,79	10,22
0,9865	6,35	6,56	10,52	10,96
1,0231	6,63	6,84	11,21	11,65
1,0597	6,92	7,13	11,96	12,40
1,0962	7,19	7,40	12,73	13,17
1,1327	7,48	7,69	13,58	14,02

Tablica 4.2: Składowe $\alpha_{xx}(a_0^3)$ i $\alpha_{zz}(a_0^3)$ tensora polaryzowalności w funkcji odległości między jądrami.



Rysunek 4.11: Oscylacyjnie sprężysty przekrój czynny na rozpraszanie elektronów na cząsteczkach wodoru.

Na wykresie (4.11) zademonstrowany jest obliczony sprężysty całkowity przekrój czynny wysumowany po stanach rotacyjnych ($\nu = 0 \rightarrow \nu' = 0$) z wielkością $I_f = 0,24 a.u.$ (linia ciągła) dobraną tak, aby jak najlepiej reprodukuje wyniki eksperymentalne. Jak widać, w całym rozważanym zakresie energii przebieg otrzymanej krzywej zgadza się jakościowo z tendencją wskazywaną przez punkty pomiarowe (punkty Ramsauera i Kollatha [60] zostały zmierzona dla całkowitego przekroju czynnego). Również pozycja szerokiego maksimum wydaje się być zbliżona do uzyskanej w eksperymentach. Co do wielkości, to teoretyczny przekrój czynny jest nieco większy od punktów eksperymentalnych, przy czym maksymalne rozbieżności nie przekraczają dziesięciu procent. Uzyskana w ten sposób wielkość potencjału jonizacyjnego została wykorzystana w dalszych obliczeniach dotyczących cząsteczki wodoru.



Rysunek 4.12: Całkowy sprężysty przekrój czynny w funkcji liczby kroków całkowania (H_2).

4.2 Obliczenia wykonane dla cząsteczki azotu

4.2.1 Parametry numeryczne

W przypadku cząsteczki azotu, w celu uzyskania zbieżności w sensie numerycznym, konieczne było użycie znacznie wyższych wartości parametrów (ν_{max} , j_{max} , λ_{max}) niż w przypadku wodoru.

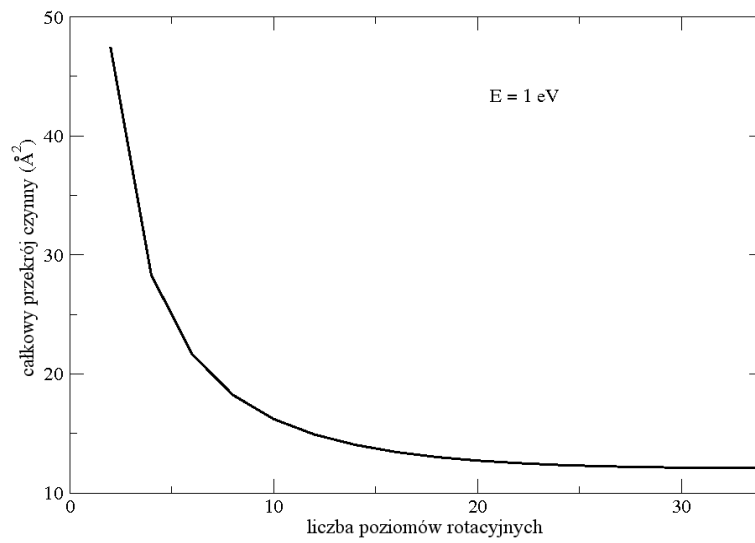
Na kolejnych wykresach przedstawiona jest część z wykonanych testów zbieżności numerycznej rozwiązań. Zostały one przeprowadzone dla procesu całkowicie sprężystego rozpraszania, dla całkowitego momentu pędu wynoszącego 0, poza ostatnim z wykresów, na którym wykreślona jest zależność przekroju czynnego od ilości uwzględnionych w obliczeniach wartości całkowitego momentu pędu. Testy zostały wykonane dla energii 1 eV.

Na wykresie 4.12 zaprezentowany jest całkowicie elastyczny (zarówno oscylacyjnie, jak i rotacyjnie) całkowity przekrój czynny w funkcji ilości kroków na długość fali. Obliczenia zostały wykonane przy uwzględnieniu jednego poziomu oscylacyjnego ($\nu_{max} = 0$), dwóch kanałów rotacyjnych ($j_{max} = 2$) oraz jednego członu w rozwinięciu multipolowym potencjału ($\lambda_{max} = 0$), dla całkowitego momentu pędu $J = 0$.

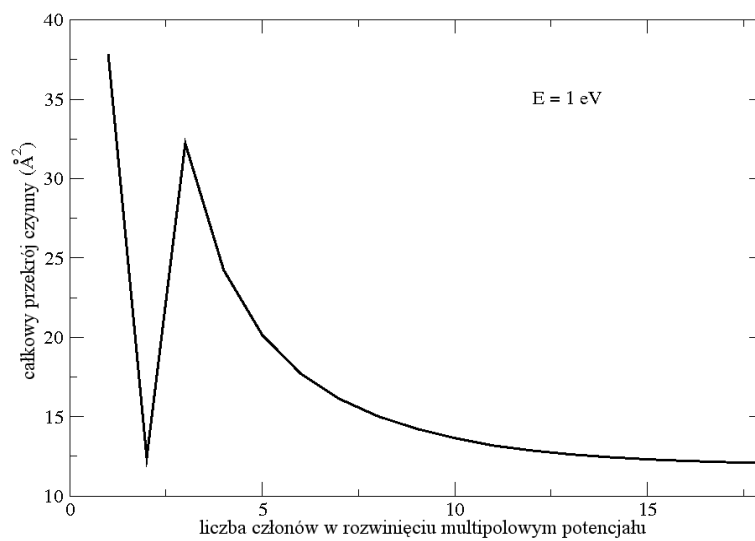
Drugi z wykresów 4.13 przedstawia zbieżność całkowicie sprężystego całkowitego przekroju czynnego w funkcji ilości uwzględnionych poziomów rotacyjnych. W obliczeniach uwzględniono 34 człony w rozwinięciu multipolowym potencjału ($\lambda_{max} = 34$), jeden poziom oscylacyjny ($\nu_{max} = 0$) oraz całkowity moment pędu $J = 0$.

Na kolejnym wykresie 4.14 przedstawiona jest zależność całkowicie sprężystego całkowitego przekroju czynnego od ilości uwzględnionych członów w rozwinięciu multipolowym potencjału. Obliczenia zostały wykonane przy uwzględnieniu jednego poziomu oscylacyjnego ($\nu_{max} = 0$), osiemnastu kanałów rotacyjnych ($j_{max} = 34$), dla całkowitego momentu pędu $J = 0$.

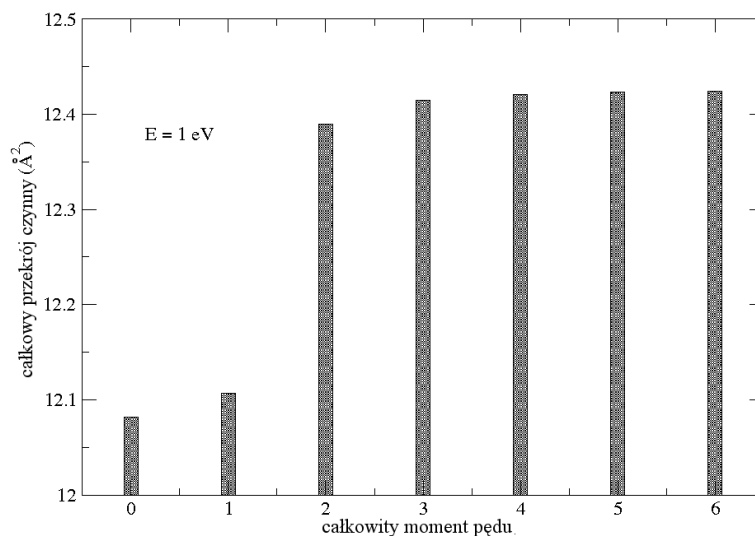
Na czwartym wykresie 4.15 przedstawiam zbieżność numeryczną całkowicie sprężystego całkowitego przekroju czynnego jako funkcję całkowitego momentu pędu. Wyniki zostały uzyskane uwzględniając 18 poziomów rotacyjnych ($j_{max} = 34$), 18 członów w rozwinięciu multipolowym potencjału ($\lambda_{max} = 34$) oraz jeden poziom



Rysunek 4.13: Całkowy sprężysty przekrój czynny w funkcji liczby uwzględnionych poziomów rotacyjnych tarczy (N_2).



Rysunek 4.14: Całkowy sprężysty przekrój czynny w funkcji liczby uwzględnionych członów w rozwinięciu multipolowym potencjału (N_2).



Rysunek 4.15: Całkowy sprężysty przekrój czynny w funkcji liczby uwzględnionych wartości całkowitego momentu pędu (N_2).

oscylacyjny ($\nu_{max} = 0$).

Pełen układ silnie sprzężonych równań całkowany był w zakresie od 10^{-5} Å, do 16 Å, a następnie układ równań był redukowany w miarę propagacji korzystając ze zmodyfikowanego propagatora zmiennej fazy, aż do ostatniego punktu na siatce radialnej, wynoszącego w obecnym przypadku 200 Å.

W obliczeniach uwzględniono cztery wartości całkowitego momentu pędu, od 0 do 3, 16 poziomów oscylacyjnych, od 0 do 15, a w każdym z nich 18 poziomów rotacyjnych ($j_{max} = 34$).

Potencjał oddziaływania zawierał 18 członów w rozwinięciu multipolowym.

Niepewność przekrojów czynnych, uzyskanych przy powyższych parametrach, oceniana jest na około jeden procent.

Tabela 4.3 podsumowuje parametry numeryczne użyte w trakcie obliczeń.

parametr	wartość
ν_{max}	15
j_{max}	34
λ_{max}	34
J_{tot}	3
r_{end}	200 Å
r_{sw}	16 Å
r_{begin}	0,00001 Å
n_{steps}	800

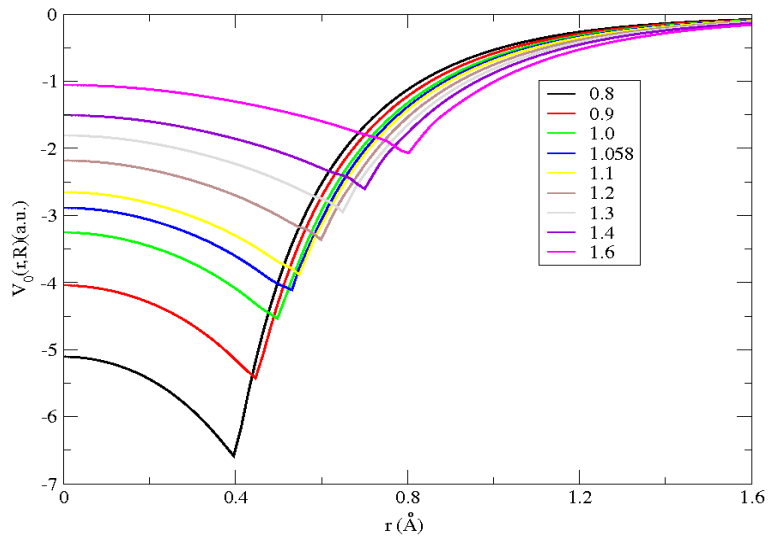
Tablica 4.3: Parametry numeryczne użyte w obliczeniach wzbudzeń rotacyjno-oscyłacyjnych cząsteczki azotu.

4.2.2 Potencjał oddziaływania

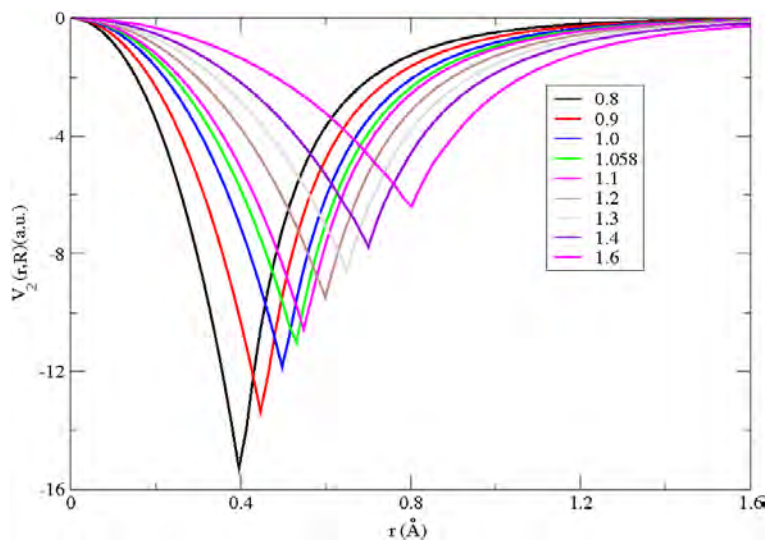
Cząsteczka azotu, podobnie jak w przypadku wodoru, opisywana jest grupą symetrii $D_{\infty h}$, a co za tym idzie potencjał oddziaływania może zostać rozwinięty w bazie wielomianów Legendre’a parzystego stopnia. Na następnych dwóch wykresach (4.16, 4.17) przedstawione są pierwszy i drugi człon w rozwinięciu multipolowym potencjału (odpowiednio $\lambda = 0$ oraz $\lambda = 2$) w funkcji odległości pocisku od tarczy dla różnych odległości pomiędzy jądrami cząsteczki.

Jak można zaobserwować, wraz ze wzrostem odległości międzyjądrowej przesuwa się minimum potencjału, a także maleje jego głębokość. Kolejne dwa wykresy (4.18, 4.19) prezentują uśrednienie odpowiednio pierwszego i drugiego członu w rozwinięciu multipolowym oddziaływania pomiędzy funkcją własną pierwszego (podstawowego) i drugiego stanu oscylacyjnego cząsteczki.

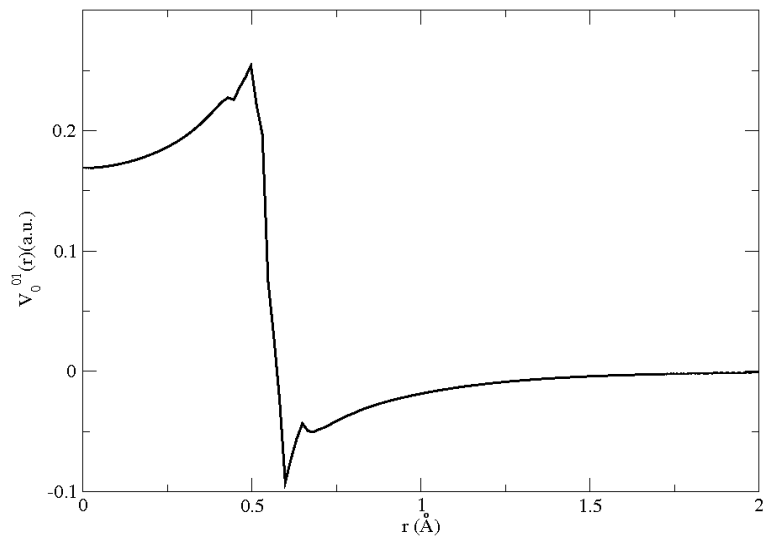
W tym przypadku, jakkolwiek zbliżone do krzywych uzyskanych w przypadku cząsteczki wodoru, uśrednione potencjały charakteryzują się gwałtowniejszym przebiegiem, zwłaszcza w obszarze pomiędzy 0,5 a 0,7 Å. Podobnie jak w przypadku wodoru, również tutaj oddziaływanie jest silnie zlokalizowane i zanika bardzo szybko wraz ze wzrostem odległości pomiędzy cząsteczką a pociskiem.



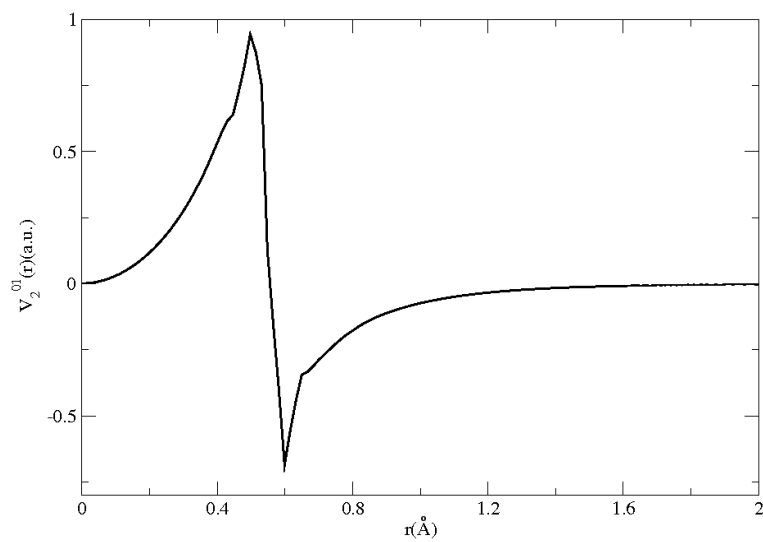
Rysunek 4.16: Pierwszy człon w rozwinięciu multipolowym potencjału (V_0) dla różnych separacji międzyjądrowych (N_2).



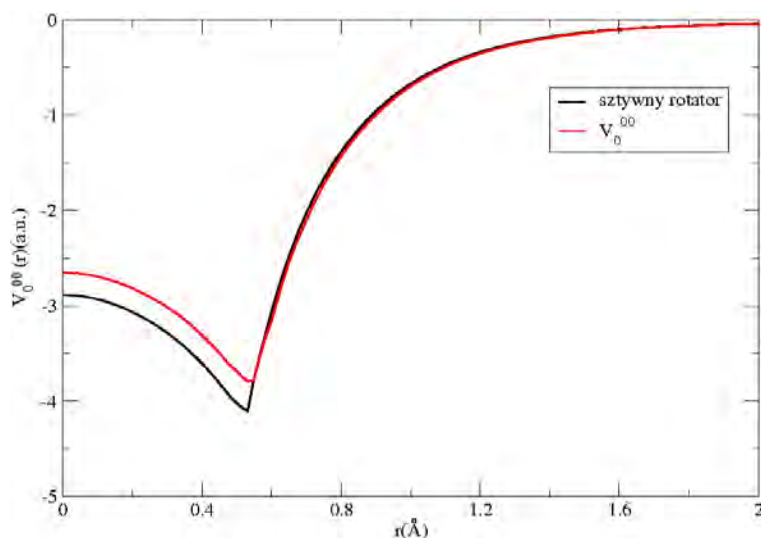
Rysunek 4.17: Drugi człon w rozwinięciu multipolowym potencjału (V_2) dla różnych separacji międzyjądrowych (N_2).



Rysunek 4.18: Pierwszy człon w rozwinięciu multipolowym potencjału (V_0) uśredniony między funkcją podstawowego i pierwszego wzbudzonego stanu oscylacyjnego (N_2).



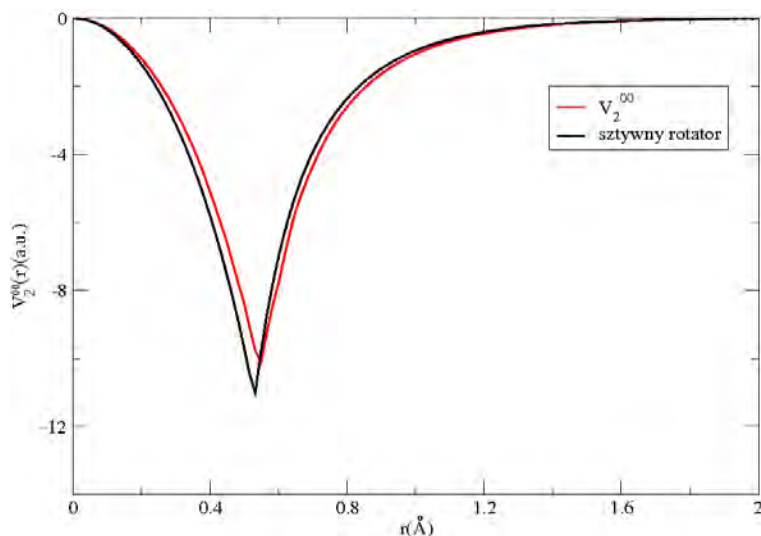
Rysunek 4.19: Drugi człon w rozwinięciu multipolowym potencjału (V_2) uśredniony między funkcją podstawowego i pierwszego wzbudzonego stanu oscylacyjnego (N_2).



Rysunek 4.20: Pierwszy człon w rozwinięciu multipolowym potencjału (V_0) uśredniony między funkcjami oscylacyjnymi stanu podstawowego (N_2).

Na kolejnych dwóch wykresach (4.20, 4.21) zaprezentowano porównanie pomiędzy potencjałem uśrednionym między funkcjami własnymi oscylacyjnego stanu podstawowego cząsteczki, a oddziaływaniem uzyskanym w przybliżeniu sztywnego rotatora, przy czym separacja jądrowa równa była odległości równowagowej. Wykresy dotyczą odpowiednio pierwszego i drugiego członu w rozwinięciu multipolowym potencjału.

Jak widać również w przypadku azotu, podobnie jak dla cząsteczki wodoru, różnica pomiędzy obydwoma krzywymi (t.j. uśrednioną i uzyskaną w przybliżeniu sztywnego rotatora) jest niewielka. Można zauważyć, że potencjał po uśrednieniu stał się mniej przyciągający, natomiast minimum uległo dodatkowo niewielkiemu przesunięciu w stronę większych odległości.



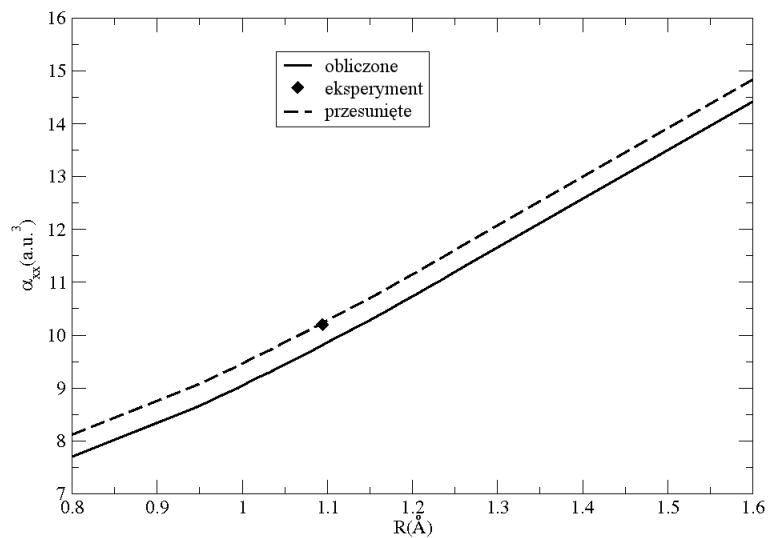
Rysunek 4.21: Drugi człon w rozwinięciu multipolowym potencjału (V_2) uśredniony między funkcjami oscylacyjnymi stanu podstawowego (N_2).

4.2.3 Polaryzowalność

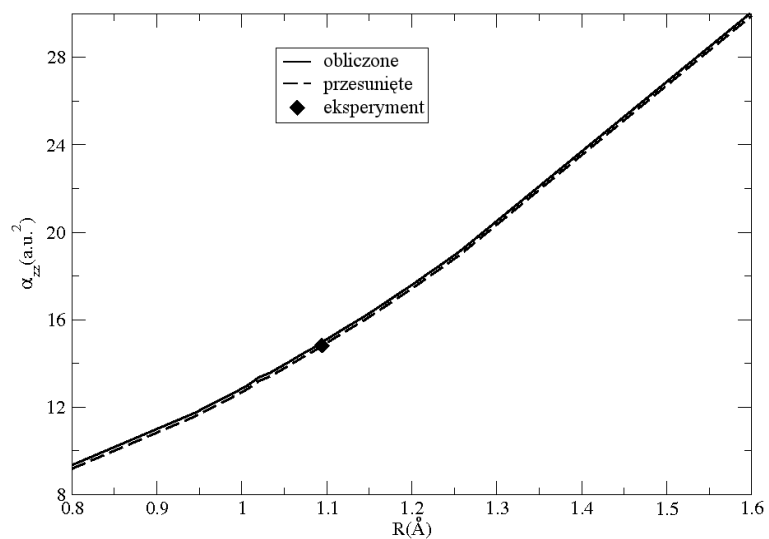
W przypadku cząsteczki azotu, podobnie jak dla wodoru, obliczenie asymptotycznej części potencjału polaryzacyjnego wymagało znajomości tensora polaryzowalności tarczy w funkcji odległości pomiędzy jądrami. W związku z tym przeprowadzono serię obliczeń tensora polaryzowalności w ramach pakietu *Gaussian 98*, a następnie porównano otrzymane wyniki z dostępnymi danymi eksperymentalnymi dla odległości równowagowej. Następnie obydwie krzywe, zarówno dla składowej $\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$, jak i dla α_{zz} zostały przesunięte równoległe do osi pionowej, tak aby dla odległości równowagowej zgadzały się z wynikami pomiarów. Na wykresach (4.22) i (4.23) zaprezentowane są wyniki obliczeń oraz krzywe po przesunięciu, wraz z danymi eksperymentalnymi, odpowiednio dla $\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$, jak i dla α_{zz} .

Jak można zaobserwować, w przypadku obu krzywych różnice pomiędzy wynikiem obliczeń, a danymi eksperymentalnymi nie są zbyt duże. W przypadku α_{xx} jest to $0,384 a.u.^3$, natomiast dla składowej α_{zz} różnica jest o ponad połowę mniejsza i wynosi $0,166 a.u.^3$, czyli jest to odpowiednio 3,91 i 1,1 procenta.

W tabeli 4.4 zamieszczone są wyniki uzyskane dla składowych tensora polaryzowalności w wyniku obliczeń oraz po przesunięciu.



Rysunek 4.22: Składowa α_{xx} tensora polaryzowalności dla cząsteczki azotu w funkcji odległości pomiędzy jądrami (N_2).



Rysunek 4.23: Składowa α_{zz} tensora polaryzowalności dla cząsteczki azotu w funkcji odległości pomiędzy jądrami (N_2).

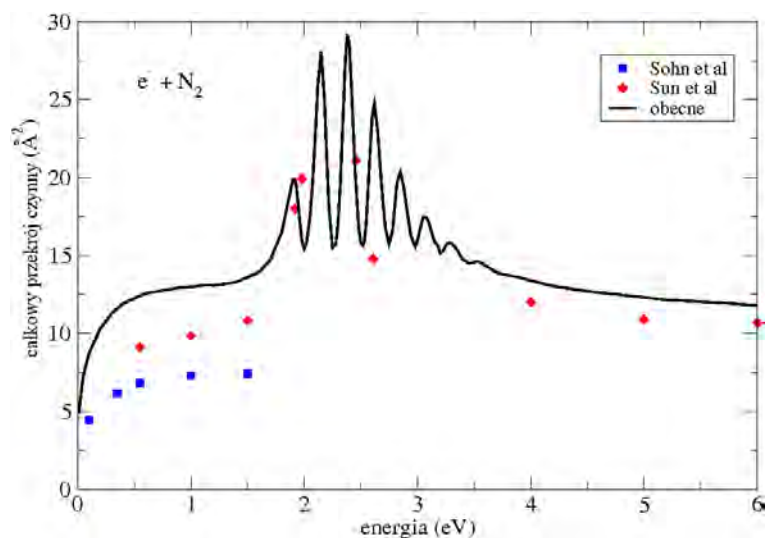
R(Å)	α_{xx} obliczone	α_{xx} przesunięte	α_{zz} obliczone	α_{zz} przesunięte
0,8	7,70	8,08	9,35	9,18
0,8508	8,00	8,38	10,16	9,99
0,9003	8,33	8,71	11,00	10,83
0,9577	8,72	9,10	12,00	11,83
0,9827	8,91	9,29	12,50	12,33
1,0077	9,11	9,49	13,02	12,85
1,0202	9,21	9,59	13,37	13,20
1,0577	9,51	9,89	14,12	13,95
1,0827	9,71	10,09	14,68	14,51
1,1202	10,03	10,41	15,59	15,42
1,1577	10,35	10,73	16,49	16,32
1,1827	10,58	10,96	17,14	16,97
1,2077	10,80	11,18	17,79	17,62
1,2202	10,92	11,30	18,14	17,97
1,2577	11,27	11,65	19,16	18,99
1,3026	11,66	12,04	20,50	20,33
1,5006	13,48	13,86	26,88	26,71
1,6	14,42	14,80	30,06	29,89

Tablica 4.4: Składowe $\alpha_{xx}(a_0^3)$ i $\alpha_{zz}(a_0^3)$ tensora polaryzowalności w funkcji odległości między jądrami.

Wartość eksperymentalna tensora polaryzowalności zmierzona dla separacji międzyjądrowej wynoszącej $1,09434 \text{ Å}$ to odpowiednio $\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = 10,204 a_0^3$ [53, 58] oraz $\alpha_{zz} = 14,824 a_0^3$ [48].

4.2.4 Dopasowywanie potencjału

W przypadku azotu eksperymentalnie zmierzona wartość potencjału jonizacyjnego wynosi $I_f = 0,5769 a.u.$ dla separacji równowagowej. W trakcie obecnych obliczeń, podobnie jak dla cząsteczki wodoru, potencjał jonizacyjny potraktowany został jako parametr. Proces dopasowywania polegał na wykonaniu serii obliczeń oscylacyjnie sprężystego (wysumowanego po stanach rotacyjnych) całkowitego przekroju czynnego w celu znalezienia wartości, która najlepiej oddaje wyniki doświadczalne. W tym



Rysunek 4.24: Oscylacyjnie sprężysty przekrój czynny na rozpraszanie elektronów na cząsteczkach azotu.

przypadku, w przeciwieństwie do cząsteczki wodoru, w procesie strojenia potencjału wymiennego, trudne było skorzystanie z przekroju czynnego dla zderzeń całkowicie sprężystych ze względu na niewielką ilość danych pomiarowych, co z kolei wynika z faktu, iż odległość pomiędzy poziomami rotacyjnymi w azocie jest rzędu milielektronowoltów, co czyni pomiary bardzo trudnymi do przeprowadzenia.

Okazuje się, że zmieniając wielkość potencjału jonizacyjnego możliwe jest regulowanie pozycji rezonansu. Wraz ze wzrostem potencjału jonizacyjnego struktura rezonansowa ulega przesunięciu w stronę wyższych energii, zarazem malejąc. Co więcej przekrój czynny w zakresie energii poniżej rezonansu zaczyna gwałtownie rosnać.

Na wykresie (4.24) zaprezentowane jest porównanie dostrojonego przekroju czynnego z danymi doświadczalnymi. Wartość potencjału jonizacyjnego wynosi w tym wypadku $0,43 \text{ a.u.}$, a więc jest to około $74,5 \%$ wartości doświadczalnej. Zatem dla azotu różnica pomiędzy rzeczywistą wartością potencjału jonizacyjnego, a dostrojonym parametrem jest znacznie mniejsza niż w przypadku cząsteczki wodoru. Prawdopodobnie spowodowane jest to faktem, iż cząsteczka azotu ma siedem razy więcej elektronów niż cząsteczka wodoru, a co za tym idzie, wydaje się być lepiej opisywana modelem gazu elektronów swobodnych.

Jak widać, w obszarze szerokiego rezonansu Π_g obecne wyniki dość dobrze zgadzają się z eksperymentem. Niestety, dla niższych energii, poniżej 1,8 eV, można zaobserwować swoisty garb, odbiegający od wyników pomiarów. Aby to wyjaśnić przeprowadziłem serię obliczeń korzystając z innych lokalnych modeli wymiany. W ramach modelu wymiany semiklasycznej udało się uzyskać lepszą zgodność z doświadczeniem, niemniej jednak wówczas struktura rezonansowa ulega przesunięciu o około 1 eV w stronę wyższych energii. W związku z tym zdecydowałem pozostać przy modelu wymiany gazu elektronów swobodnych (FEGE), co pozwala na w miarę dobry opis procesu zderzenia dla energii w okolicy rezonansu. Co więcej, ów garb w przekroju czynnym pojawia się jedynie dla procesu całkowicie sprężystego, natomiast, co zostanie zademonstrowane w dalszej części pracy, w przypadku wzbudzeń oscylacyjnych model FEGE daje dobre wyniki również dla niskich energii.

Rozdział 5

Wyniki

5.1 Wyniki otrzymane dla cząsteczki wodoru

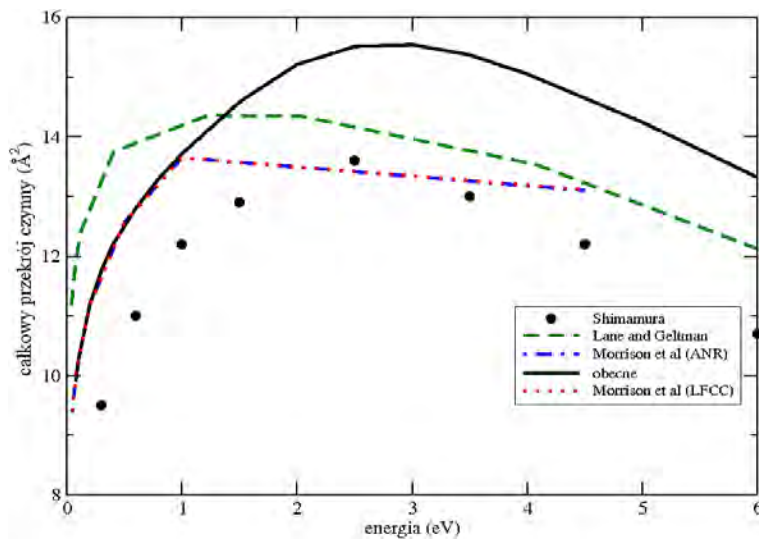
Wodór należy do grupy najczęściej spotykanych we Wszechświecie związków chemicznych. Uczestniczy w niezliczonej liczbie reakcji, zarówno na powierzchni Ziemi, jak i w przestrzeni międzygwiazdnej. Poza jego fundamentalnym znaczeniem w przyrodzie charakteryzuje się także względnie prostą budową wewnętrzną, składającą się z dwóch protonów i dwóch elektronów, będąc tym samym najlżejszą stabilną cząsteczką wieloelektronową. Co więcej, owa nieskomplikowana struktura pozwala na przeprowadzenie obliczeń w sposób niemalże intuicyjny, co nie byłoby możliwe w przypadku bardziej skomplikowanych związków chemicznych.

5.1.1 Oscylacyjnie sprężyste przekroje czynne

Na wykresie (5.1) przedstawione jest porównanie obliczonego przekroju czynnego na zderzenia zarówno oscylacyjnie jak i rotacyjnie sprężyste z dostępnymi danymi.

Jak widać, wyniki eksperymentalne przytaczane przez Shimamurę [71] leżą poniżej obecnych wyników, lecz co do kształtu, a także pozycji maksimum, obydwie krzywe zdają się być podobne. Co więcej, dane doświadczalne są niższe również od wszystkich zaprezentowanych wyników teoretycznych innych autorów.

Obliczenia wykonane przez Lane'a i Geltmana [41] wydają się w znaczący sposób odbiegać zarówno kształtem jak i wielkością od obecnych wyników. Maksimum jest przesunięte w stronę niższych energii o około 1,5 eV, a wartość przekroju czynnego w



Rysunek 5.1: Sprężysty całkowity przekrój czynny na rozpraszanie elektronów na cząsteczkach wodoru.

maksimum jest o około 1 \AA^2 niższa od obecnych wyników. Duża rozbieżność między krzywymi może być spowodowana faktem, iż mimo rygorystycznego ujęcia dynamiki zderzenia przez Lane'a i Geltmana, którzy sformułowali równania rozproszeniowe w układzie laboratoryjnym w przybliżeniu sztywnego rotatora, brak uwzględnienia zjawiska wymiany pomiędzy pociskiem a elektronami należącymi do chmury ładunku cząsteczki tarczy spowodował otrzymanie rozwiązań słabo opisujących fizykę zjawiska. Brak uwzględnienia poziomów oscylacyjnych prawdopodobnie nie miał większego wpływu na wyniki, co wydaje się sugerować porównanie zademonstrowane na wykresie (5.9.).

Wyniki uzyskane przez Morrisona i współpracowników [49] otrzymane zostały przy wykorzystaniu dwóch podejść. Krzywa oznaczona *LFCC* została obliczona w układzie laboratoryjnym, uwzględniając oscylacje tarczy. Krzywa *ANR* (ang. adiabatic nuclear rotation) została obliczona w układzie związanym z ciałem, nie uwzględniono możliwości oscylacji tarczy, natomiast dynamiczne oddziaływanie pomiędzy ruchem pocisku a rotacją cząsteczki potraktowane zostało w przybliżony sposób. W obydwu przypadkach zastosowano model wymiany gazu elektronów swobodnych TFEGE, podobny do użytego w obecnych obliczeniach, przy czym zastosowano nieco inną procedurę dostrajania potencjału jonizacyjnego. Jak można

zaobserwować obydwie krzywe zgadzają się bardzo dobrze, leżą praktycznie jedna na drugiej, co wydaje się nieco dziwne, gdyż nie uwzględniono oscylacji, bo choć oscylacyjne kanały reakcji nie mają zbyt dużego wpływu na oscylacyjnie sprężyste przekroje czynne, to jednak jest on widoczny, zwłaszcza w obszarze szerokiego rezonansu (patrz wykres (5.9)).

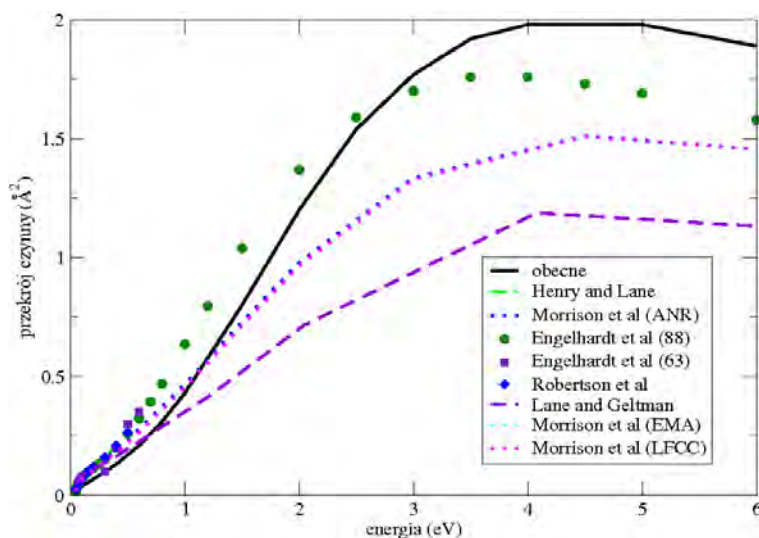
Dla energii niższych od 1 eV obecne wyniki i obydwie serie wyników Morrisona są praktycznie tożsame. Można to wytłumaczyć tym, że wyniki LFCC Morrisona i współpracowników wykonane zostały w tym samym przybliżeniu, korzystając z tego samego modelu wymiany, jedyna różnica polegała na procedurze wyboru potencjału jonizacyjnego. Dla wyższych energii podano tylko jeden punkt, dla 4.5 eV. Dla tej energii wyniki Morrisona i współpracowników leżą poniżej obecnych obliczeń, ale w dalszym ciągu zdecydowanie ponad wynikami eksperymentalnymi [71].

Na wykresie (5.2) przedstawione jest porównanie pomiędzy obecnymi wynikami, a danymi uzyskanymi w innych obliczeniach oraz pomiarami, dla przejścia czysto rotacyjnego cząsteczki tarczy ze stanu podstawowego do pierwszego stanu rotacyjnie wzbudzonego.

Krzywa rozpinana przez punkty pomiarowe uzyskane przez Engelhardta i współpracowników [17] ma przebieg zbliżony kształtem do prezentowanych obliczeń, jakkolwiek pozycja maksimum w przekroju czynnym jest nieco przesunięta w stronę niższych energii. Zgodność wydaje się być najlepsza w obszarze od progu na wzbudzenie do około 3 eV. Dla wyższych energii wyniki eksperymentalne leżą poniżej obecnej krzywej, w dalszym ciągu jednak zgadzając się co do kształtu.

Wszystkie trzy serie obliczeń wykonanych przez Morrisona i współpracowników [49] (ANR, LFCC, EMA) w obszarze do około 1,5 eV mają przebieg zbliżony do pomiarów Engelhardta i współpracowników [17], lecz wraz ze wzrostem energii zgodność systematycznie się pogarsza, krzywa przebiega zdecydowanie poniżej zarówno wyników pomiarów, jak i obecnej krzywej, aby ponownie zbliżyć się do eksperymentu w okolicach 6 eV, poza obszarem szerokiego rezonansu. Pozycja maksimum w obliczeniach Morrisona jest taka sama jak w obecnych wynikach.

Wyniki Lane'a i Geltmana [41] wydają się być w stanie opisać poprawnie zjawisko poniżej 1 eV. Dla wyższych energii zastosowane podejście daje zaniżone wy-



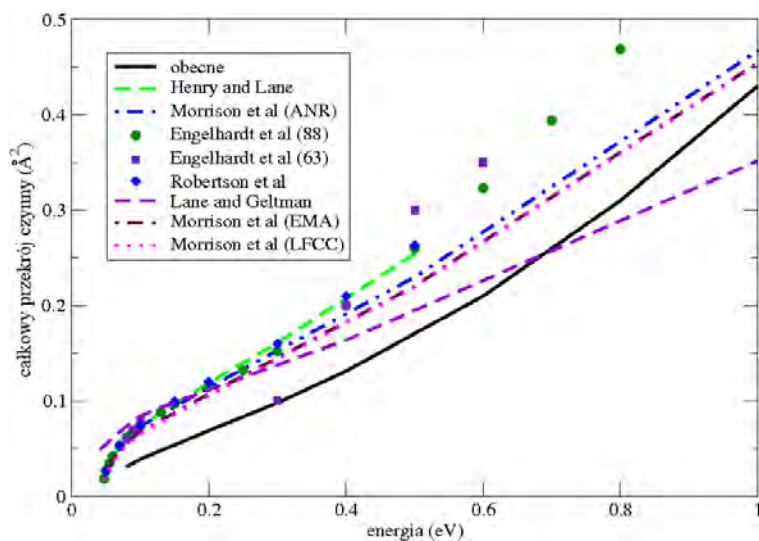
Rysunek 5.2: Rotacyjnie niesprężysty całkowity przekrój czynny (przejście 0-2) na rozpraszanie elektronów na cząsteczce wodoru.

niki, jakkolwiek jakościowo znacznie lepsze niż w przypadku rozpraszania całkowicie sprężystego. Maksimum krzywej ma pozycję zbliżoną do pozostałych prezentowanych wyników teoretycznych.

Na wykresie (5.3) zaprezentowane są również przekroje czynne dla przejścia rotacyjnego 0-2, z tym że tym razem jest to powiększony zakres niskich energii, poniżej 1 eV, co pozwala na rozróżnienie pomiędzy seriami wyników również w zakresie niskich energii. Jak widać, w rozważanym obszarze można zaobserwować pewien rozrzut wyników zarówno eksperymentalnych jak i teoretycznych. Jakkolwiek różnica nie jest wielka, to obecne wyniki w okolicach progu na wzbudzenie leżą poniżej pozostałych prezentowanych danych, przy czym wszystkie krzywe mają zbliżony kształt.

Na kolejnym wykresie (5.4) przedstawiony jest oscylacyjnie sprężysty przekrój czynny, wysumowany po końcowych stanach rotacyjnych, porównany z wynikami innych obliczeń oraz z seriami danych eksperymentalnych.

Obliczenia Henry'ego i Lane'a [32] zostały przeprowadzone w układzie laboratoryjnym, przy czym zaniedbana została możliwość oscylacji cząsteczki. Jednak wydaje się, biorąc pod uwagę na przykład przedstawione w obecnej pracy wyniki porównań (patrz wykresy (5.9), (5.10), (5.11)), iż takie przybliżenie w przypadku cząsteczki wodoru może dawać poprawny opis procesów oscylacyjnie sprężystych.



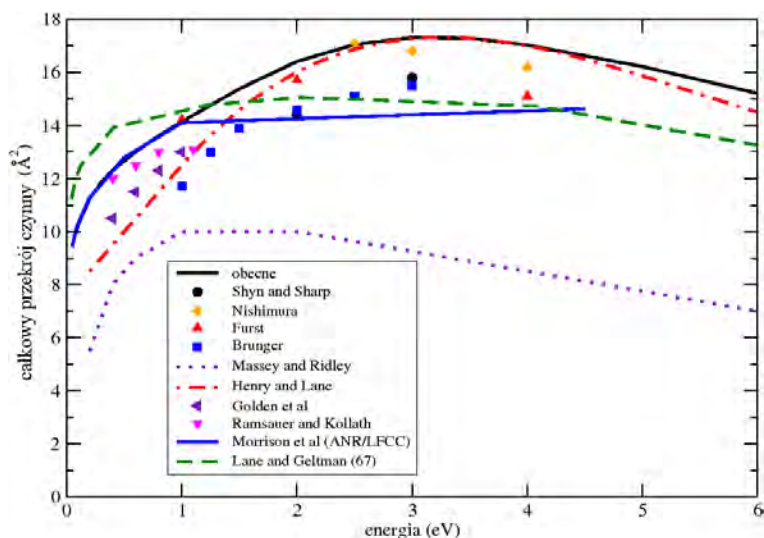
Rysunek 5.3: Rotacyjnie niesprężysty całkowity przekrój czynny (przejście 0-2) na rozpraszanie elektronów na cząsteczce wodoru (zakres niskich energii).

Faktycznie, można zaobserwować dobrą zgodność z obecnymi wynikami, zwłaszcza w obszarze maksimum przekroju czynnego obydwie krzywe mają bardzo zbliżony przebieg. Różnica w zakresie niższych energii, a więc w obszarze, w którym wpływ braku uwzględnienia oscylacyjnych kanałów reakcji powinien maleć, prawdopodobnie wynika z zastosowania przez Henry'ego i Lane'a w obliczeniach jedynie trzech członów w rozwinięciu multipolowym potencjału.

Wyniki Lane'a i Geltmana dają krzywą, która choć oddaje w pewnym stopniu wielkość przekroju czynnego, to nie jest w stanie opisać w dobry sposób kształtu, czego powody były już dyskutowane.

Obydwie krzywe teoretyczne uzyskane przez Morrisona i współpracowników w obszarze do 1 eV w bardzo dobry sposób zgadzają się z obecnymi obliczeniami. Dla wyższych energii, jako że opublikowano jedynie wyniki obliczeń dla 4.5 eV, trudno przeprowadzić dyskusję, można jedynie zauważyć, iż otrzymany punkt leży poniżej obecnych wyników.

Wyniki obliczeń Massey'a i Ridley'a [46] są bardzo zbliżone w kształcie do krzywej otrzymanej przez Lane'a i Geltmana, jednak, w przeciwieństwie do tej ostatniej, również wielkość uzyskanego przekroju czynnego jest znacznie niższa od obecnych wyników jak i pozostałych prezentowanych wyników pomiarów i obliczeń.

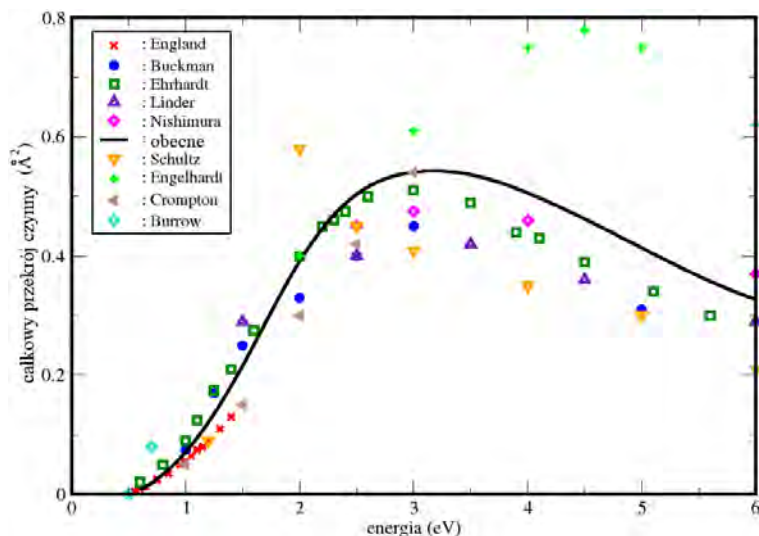


Rysunek 5.4: Oscylacyjnie sprężysty całkowity przekrój czynny (wysumowany po stanach rotacyjnych) na rozpraszanie elektronów na cząsteczce wodoru.

Jeśli chodzi o porównanie z wynikami eksperymentów, obecne wyniki wydają się być zawyżone, zwłaszcza w stosunku do wyników Brungera i współpracowników [7], Shyna i Sharpa [74] oraz Goldena i współpracowników [28]. Z drugiej strony, pomiary Ramsauera i Kollatha [60] poniżej energii rezonansu oraz wyniki Nishimury i współpracowników w obszarze maksimum [55] zdają się potwierdzać obecne obliczenia. Co do wyników pomiarów Fursta i współpracowników [25], to pierwsze dwa punkty zgadzają się z obecnymi wynikami, natomiast trzeci punkt leży poniżej krzywej teoretycznej.

5.1.2 Oscylacyjnie niesprężyste przekroje czynne

W minionych latach przeprowadzono wiele pomiarów dotyczących procesu oscylacyjnego wzbudzenia cząsteczek wodoru w zderzeniach z elektronami, jak i wykonano pewną ilość obliczeń teoretycznych. Na wykresie (5.5) zaprezentowany jest niesprężysty przekrój czynny na wzbudzenie oscylacyjne ($\nu = 0 \rightarrow \nu' = 1$), wysumowany po końcowych stanach rotacyjnych, porównany z wynikami eksperymentalnymi. Obecne obliczenia wydają się dobrze opisywać zmierzone punkty doświadczalne w całym rozważanym zakresie energii, przy czym najlepsza zgodność obserwowana jest w obszarze niskich energii, tuż powyżej progu na wzbudzenie,

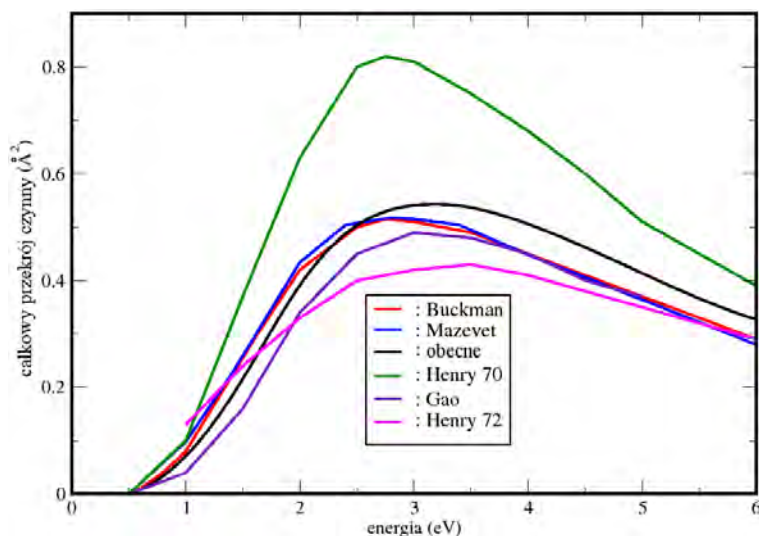


Rysunek 5.5: Całkowy przekrój czynny (przejście oscylacyjne 0-1) na rozpraszanie elektronów na cząsteczce wodoru (porównanie z wynikami doświadczalnymi).

gdzie metody adiabatyczne zazwyczaj zawodzą.

Na wykresie (5.6) pokazana jest ta sama krzywa, porównana z innymi wynikami teoretycznymi, otrzymanymi na przestrzeni lat. Jak widać, również w tym przypadku porównanie wypada korzystnie i wszystkie przedstawione krzywe mają podobny przebieg, poza zależnością przedstawioną linią przerywaną. Wynika to z faktu, iż w obliczeniach Henry’ego prawdopodobnie nie udało się uzyskać zbieżności numerycznej, i co więcej, zastosowany potencjał był mało realistyczny w opisie oddziaływania cząsteczka-elektron. Niemniej jednak, są to jedyne opublikowane dotychczas wyniki dla cząsteczki wodoru, w których zastosowano podejście, na którym opierają się wyniki obecnej pracy.

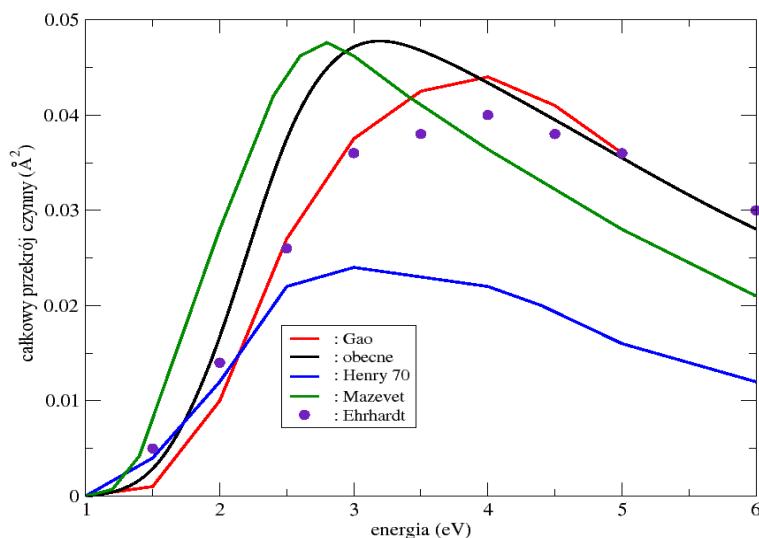
Na wykresie (5.7) przedstawiony jest całkowity przekrój czynny na wzbudzenie oscylacyjne ($\nu = 0 \rightarrow \nu' = 2$), wysumowany po końcowych stanach rotacyjnych, wraz z wynikami wcześniejszych obliczeń oraz zestawem punktów pomiarowych. Obecne obliczenia, przedstawione linią ciągłą, ponownie wydają się być zgodne z pozostałymi danymi, w szczególności w pobliżu progu na wzbudzenie. Otrzymane wyniki są zdecydowanie wyższe od punktów pomiarowych w obszarze szerokiego



Rysunek 5.6: Całkowy przekrój czynny (przejście oscylacyjne 0-1) na rozpraszanie elektronów na cząsteczce wodoru (porównanie z wynikami teoretycznymi).

rezonansu w okolicy 4 eV, lecz dla wyższych energii ponownie wydają się dobrze opisywać proces. W ogólności można powiedzieć, że otrzymana krzywa rośnie szybciej niż dane eksperymentalne i pik rezonansowy pojawia się dla niższych energii. Przyczyną tej rozbieżności może być fakt użycia w obliczeniach modelowej wymiany, ponieważ w tym obszarze energii elektron głęboko penetruje chmurę ładunku molekularnego, a co za tym idzie, sposób potraktowania efektów typu korelacyjno-wymiennej staje się czynnikiem decydującym o jakości uzyskanych wyników. Jednakże przeprowadzone obliczenia dla cząsteczki azotu z użyciem tego samego modelu wymiany, wykazują dużą zgodność z wynikami pomiarów, również w obszarze rezonansu Π_g , który charakteryzuje się skomplikowaną strukturą wewnętrzną.

Na wykresie (5.8) zaprezentowany jest całkowity przekrój czynny dla rozpraszania elektronów na cząsteczce wodoru, wysumowany zarówno po stanach rotacyjnych jak i oscylacyjnych, porównany z danymi eksperymentalnymi ([21, 35, 14, 54, 61, 72]). Jakkolwiek w dalszym ciągu, tak jak we wcześniejszych przypadkach, obecne wyniki wydają się być zawyżone w stosunku do danych eksperymentalnych, to wielkości przekrojów czynnych są zbliżone. Co więcej, krzywe eksperymentalne są bardzo zbliżone do obecnych obliczeń, zarówno jeśli chodzi o kształt jak i o pozycję szero-



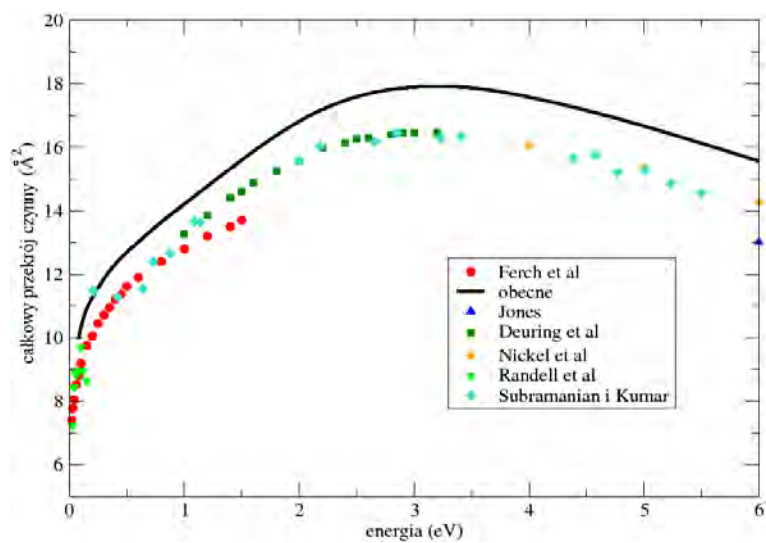
Rysunek 5.7: Całkowy przekrój czynny (przejście oscylacyjne 0-2) na rozpraszanie elektronów na cząsteczce wodoru.

kiego maksimum przekroju czynnego.

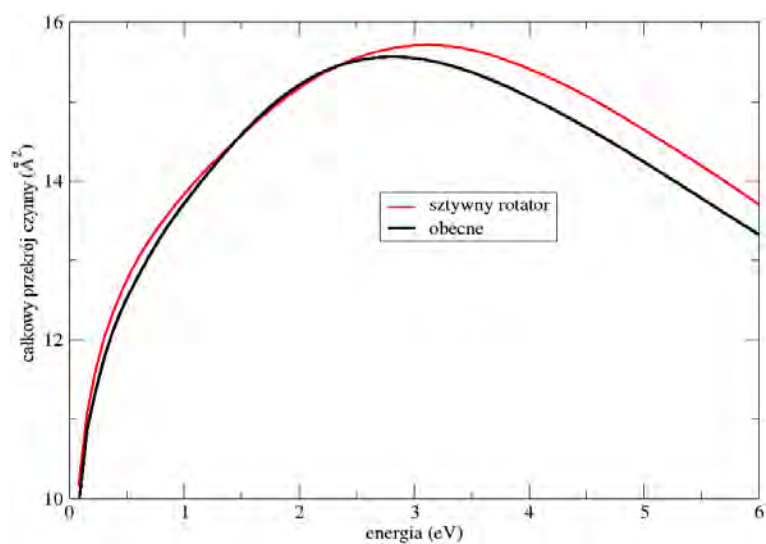
Kolejne trzy wykresy przedstawiają porównanie pomiędzy przekrojami czynnymi obliczonymi korzystając z równań rotacyjno-oscylicyjnie silnie sprzężonych z przekrojami czynnymi uzyskanymi w przybliżeniu sztywnego rotatora, to jest zaniehbując oscylacje tarczy molekularnej.

Na wykresie 5.9 przedstawione jest porównanie dla przypadku rozpraszania całkowicie sprzężystego, zarówno oscylacyjnie jak i rotacyjnie. Poniżej maksimum, to jest dla energii mniejszych od około 3 eV przebieg obydwu krzywych jest zbliżony. Poczynając natomiast od 3 eV można zaobserwować przesunięcie maksimum uzyskanego w przybliżeniu sztywnego rotatora w stronę wyższych energii w stosunku do obliczeń uwzględniających oscylacje oraz wzrost przekroju czynnego o około $0,3 \text{ \AA}^2$. Ów wzrost może być powodowany obecnością elektronów, które uległyby rozproszeniu wzbudzając oscylacyjnie tarczę, gdyby w obliczeniach uwzględniono również kanały oscylacyjne.

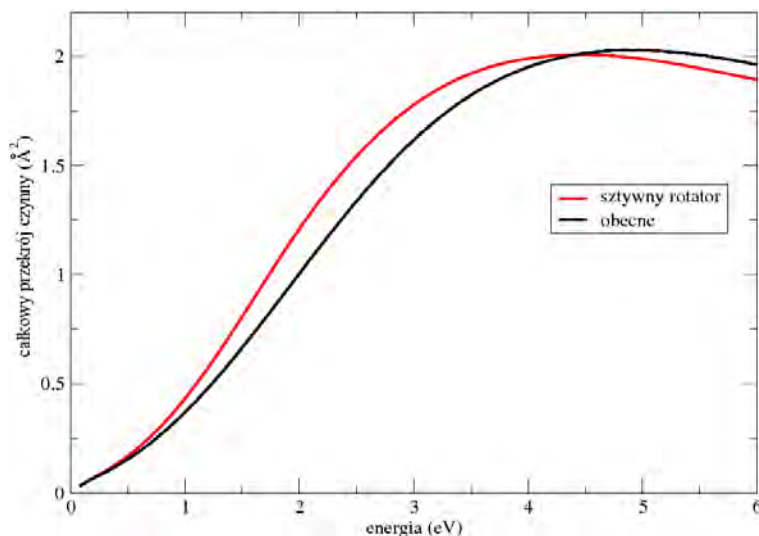
Wykresy 5.10 i 5.11 demonstrują również porównanie obliczeń wykonanych z uwzględnieniem oscylacji cząsteczki i bez, odpowiednio dla wzbudzeń rotacyjnych 0-2 oraz 2-4. W przeciwieństwie do przypadku całkowicie sprzężystego tutaj maksimum dla przybliżenia sztywnego rotatora przesunięte jest w stronę niższych energii



Rysunek 5.8: Całkowity całkowity przekrój czynny na rozpraszanie elektronów na cząsteczce wodoru.



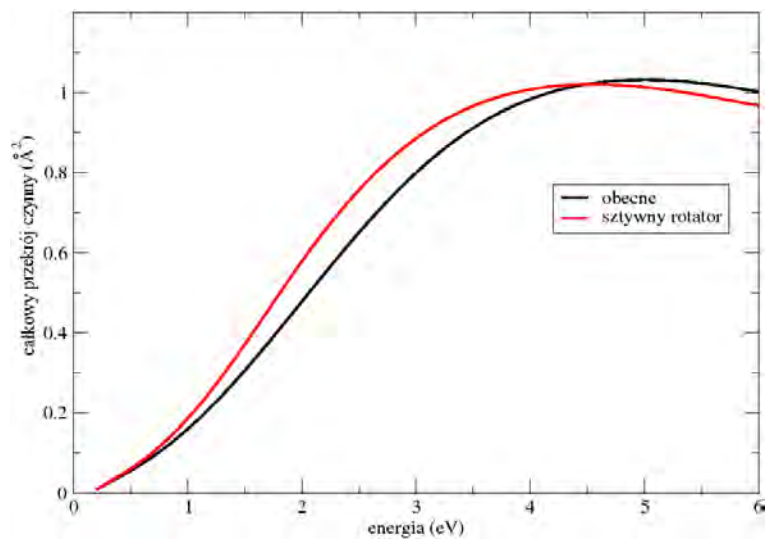
Rysunek 5.9: Sprężysty całkowity przekrój czynny na rozpraszanie elektronów na cząsteczce wodoru (porównanie z przybliżeniem sztywnego rotatora).



Rysunek 5.10: Całkowy przekrój czynny (przejście rotacyjne 0-2) na rozpraszanie elektronów na cząsteczce wodoru (porównanie z przybliżeniem sztywnego rotatora).

w porównaniu z wynikami uwzględniającymi fakt oscylacji jąder. Zarówno kształt jak i wielkość porównywanych przekrojów czynnych w obydwu rozważanych, rotacyjnie niesprężystych, przypadkach wydaje się podobna, przy czym można zauważyć przesunięcia krzywej otrzymanej dla przybliżenia sztywnego rotatora prawie w całym zaprezentowanym zakresie energii. Owo przesunięcie zanika w okolicach progu na wzbudzenia, poniżej 1 eV krzywe zaczynają się wyraźnie do siebie zbliżać, aby poniżej 0,5 eV stać się jedną krzywą.

W przypadku wodoru brak uwzględnienia kanałów oscylacyjnych powoduje niewielkie zmiany w wynikach uzyskanych dla rozpraszania całkowicie sprężystego i rotacyjnie niesprężystego. Różnice w wielkości przekrojów czynnych są niewielkie, nieprzekraczające 2%, również przesunięcie pozycji maksimum nie jest znaczące. Prawdopodobnie powodowane jest to stosunkowo niewysokimi przekrojami czynnymi oscylacyjnie niesprężystymi, a co za tym idzie niewielką wydajnością tych procesów, a także brakiem, w porównaniu z cząsteczką azotu, oscylacyjnej struktury rezonansowej, która silnie modyfikuje również oscylacyjnie sprężyste przekroje czynne.



Rysunek 5.11: Całkowy przekrój czynny (przejście rotacyjne 2-4) na rozpraszanie elektronów na cząsteczce wodoru (porównanie z przybliżeniem sztywnego rotatora).

5.2 Wyniki uzyskane dla cząsteczkowego azotu

Cząsteczkowy azot jest najważniejszym pod względem ilościowym składnikiem atmosfery Ziemi (78% objętościowych), a także znaczącym składnikiem atmosfery Marsa (ponad 2%). Znajduje on zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu i nauki, będąc jednocześnie ważnym składnikiem wielu naturalnie zachodzących procesów.

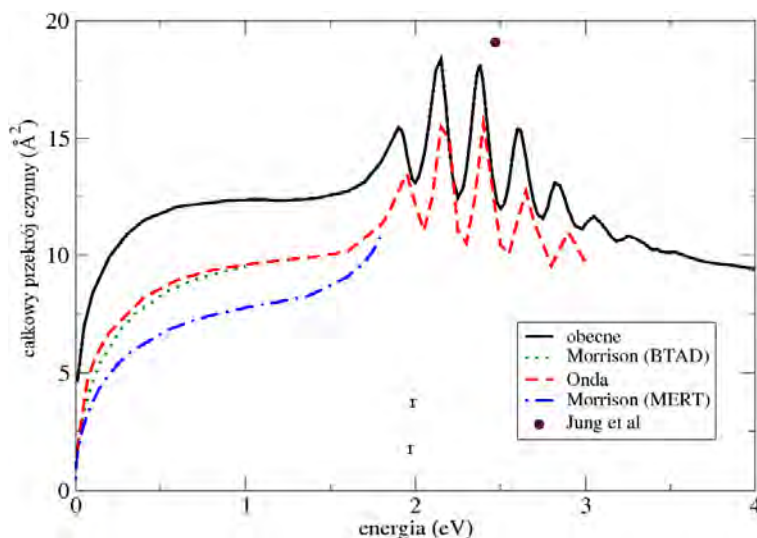
Cząsteczka złożona jest z dwóch atomów azotu połączonych trzema wiązaniami kowalencyjnymi. W skład cząsteczki wchodzi dwa jądra oraz czternaście elektronów. Czyni to azot idealnym wręcz celem testowania różnego rodzaju formalizmów teoretycznych, gdyż pozwala na wykonanie obliczeń w układzie wieloelektronowym, zachowując jednocześnie względną prostotę układu dwuatomowego. Dzięki temu możliwe jest uwzględnienie w stosunkowo prosty sposób rotacji i oscylacji cząsteczki.

5.2.1 Oscylacyjnie sprzężyste przekroje czynne

Na wykresie (5.12) zaprezentowane są wyniki otrzymane dla przypadku całkowicie sprzężystego, wraz z punktem pomiarowym uzyskanym przez Junga [37] oraz obliczeniami innych autorów.

W obszarze rezonansu, to jest pomiędzy około 1,8 a 3,2 eV, można zaobserwować dość dużą zgodność pomiędzy obecnymi wynikami a obliczeniami Ondy [57], który rozwiązał dwuwymiarowe równanie cząstkowe w układzie związanym z ciałem (*Body Fixed*) dla wszystkich fal parcjalnych poza π_g oraz π_g poza obszarem rezonansu, natomiast w tym obszarze zastosował dla fali π_g układ równań oscylacyjnie silnie sprzężonych. Jakkolwiek istnieje pewne przesunięcie na osi energii pomiędzy dwoma seriami wyników, to ilość pików rezonansowych wydaje się zgadzać, choć Onda nie opublikował wyników dla wyższych energii, co uniemożliwia porównanie krzywych poza obszarem rezonansu.

Dla niższych energii, poniżej 1,8 eV, istnieje dość duża niezgodność pomiędzy obecnymi obliczeniami, a pozostałymi wynikami teoretycznymi. Jakkolwiek podobne jakościowo, obliczona krzywa leży zdecydowanie powyżej innych wyników teoretycznych, co, jak zostało wyjaśnione wcześniej, wynika z zastosowanego modelu wymiany, który w rozważanym zakresie energii nie jest w stanie opisać ilościowo pro-

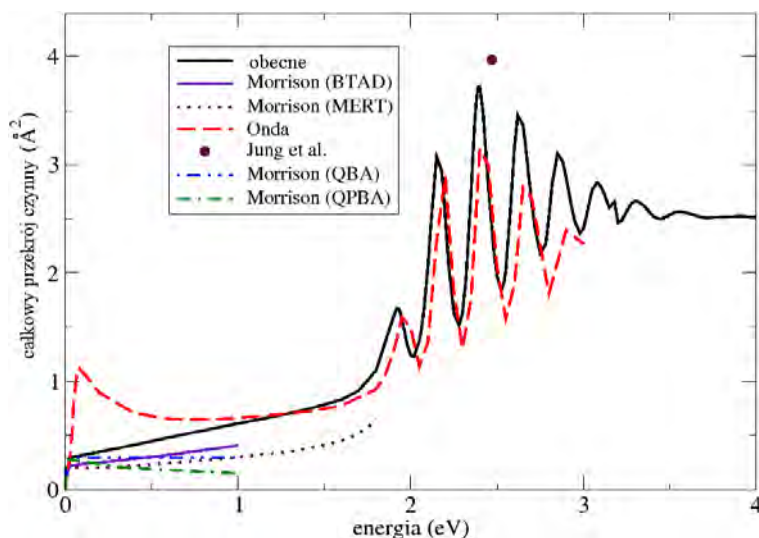


Rysunek 5.12: Sprężysty całkowity przekrój czynny na rozpraszanie elektronów na cząsteczce azotu.

cesu zderzenia w dobry sposób. Z drugiej jednak strony, istnieje spora niezgodność również pomiędzy wynikami teoretycznymi innych autorów, wyniki Ondy oraz wyniki Morrisona obliczone w przybliżeniu BTAD (ang. better than adiabatic dipole) [50] zdają się leżeć niemalże pośrodku, pomiędzy prezentowanymi w obecnej pracy wynikami, a obliczeniami Morrisona wykonanymi w przybliżeniu MERT (ang. modified effective range theory)[51, 52].

Kolejny wykres (5.13) przedstawia obliczony przekrój czynny dla procesu przejścia cząsteczki ze stanu podstawowego do pierwszego wzbudzonego stanu rotacyjnego wywołanego zderzeniem z elektronami. W tym przypadku ilość danych doświadczalnych jest zdecydowanie mniejsza, co związane jest z dużą rozdzielczością energetyczną, konieczną do przeprowadzenia tego typu pomiarów. W obszarze rezonansu dostępny jest jedynie punkt zmierzony przez Junga [37], co nie pozwala w sposób jednoznaczny osądzić prawdziwości obecnych wyników, jakkolwiek pozycja, jak i wielkość rezonansu wydają się mniej więcej zgadzać z pomiarami.

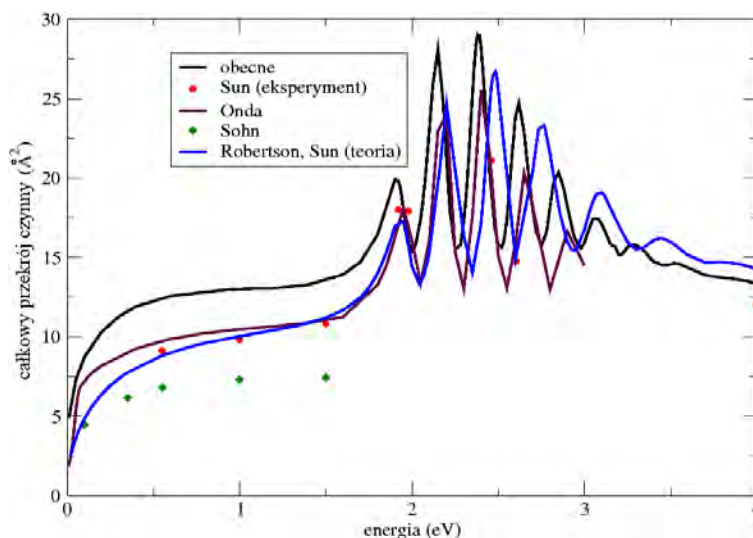
Również w przypadku przejścia 0-2 wyniki obliczeń Ondy [57], w obszarze rezonansu, zgadzają się pod względem zarówno ilościowym jak i jakościowym z prezentowanymi wynikami, jednak ponownie można zaobserwować pewne przesunięcie na skali energetycznej, a także fakt, iż struktura rezonansowa, jakkolwiek zgodna co do pozycji i ilości pików, jest nieco niższa niż w obecnych obliczeniach.



Rysunek 5.13: Rotacyjnie niesprężysty przekrój czynny (przejście 0-2) na rozpraszanie elektronów na cząsteczce azotu.

Wyniki obliczeń Morrisona wykonanych w przybliżeniu MERT [51, 52] znacznie odbiegają od pozostałych wyników teoretycznych, zgadzając się bardzo dobrze z jego wynikami uzyskanymi metodami QBA (ang. quadrupole Born approximation) [51] i QPBA (ang. quadrupole-polarized Born approximation) [51] w zakresie poniżej 1,8 eV. Dla bardzo niskich energii, w okolicach progu na wzbudzenie, obecne wyniki zgadzają się ze wszystkimi seriami danych Morrisona, natomiast obliczenia Ondy wykazują osobiwy pik, będący prawdopodobnie efektem numerycznym dla energii zbiegających do zera.

Na następnym z wykresów (5.14) przedstawione jest porównanie pomiędzy oscylacyjnie sprężystym (rotacyjnie wysumowanym) przekrojem czynnym, a innymi wynikami teoretycznymi i danymi doświadczalnymi. Zarówno obliczenia Ondy [57] jak i Robertsona [63] i Suna [79] znajdują rezonans przesunięty nieco w stronę wyższych energii w stosunku do obecnych wyników, jednak o ile szerokość rezonansu u Ondy jest zbliżona do obecnej, to u Robertsona i Suna piki oscylacyjne są bardziej rozsunięte, a co za tym idzie cała struktura jest szersza. Wszystkie wyniki teoretyczne wydają się znajdować podobną ilość maksimów w przekroju czynnym (w przypadku wyników Ondy w zakresie w którym są dostępne, tj. do 3 eV).

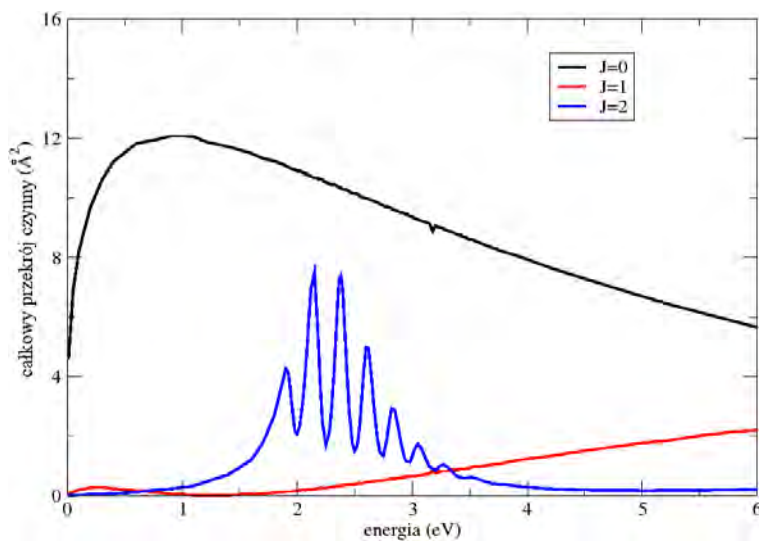


Rysunek 5.14: Oscylacyjnie sprężysty przekrój czynny (wysumowany po stanach rotacyjnych) na rozpraszanie elektronów na cząsteczce azotu.

Dane doświadczalne Suna [79] wykazują największą zgodność z wynikami obliczeń Ondy, choć ze względu na niewielką ilość punktów oraz skomplikowaną strukturę rezonansową trudno tu o definitywną decyzję. Obecne wyniki, poniżej rezonansu, są zdecydowanie wyższe od wyników pomiarów zarówno Suna jak i Sohna [77]. Te ostatnie pomiary są zdecydowanie niższe od pozostałych zaprezentowanych wyników właściwie w całym rozważanym zakresie energii, jedynie dla energii zbiegających do zera wydają się zgadzać z obliczeniami Suna i Robertsona.

Na wykresie (5.15) zaprezentowany jest ponownie przekrój czynny dla procesu całkowicie sprężystego, ale tym razem rozłożony na składowe pochodzące od różnych wartości całkowitego momentu pędu układu (od $J=0$ do $J=2$). Jak można zaobserwować, w całym rozważanym obszarze energii największy wkład pochodzi od $J=0$, lecz po obszarze szybkiego wzrostu osiąga maksimum w okolicach 1 eV, a następnie systematycznie spada.

Powyżej 2 eV, a więc poczynając od obszaru rezonansu rośnie znaczenie członu odpowiadającego $J=1$, który już dla 6 eV staje się porównywalny, co do rzędu wielkości z $J=0$, jego przebieg jest gładki, od pewnego momentu rośnie systematycznie.



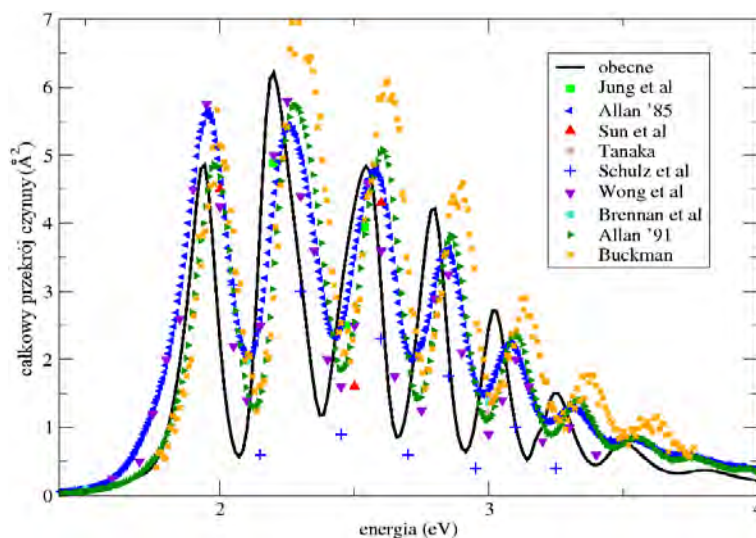
Rysunek 5.15: Rozkład sprężystego przekroju czynnego na składowe pochodzące od różnych wartości całkowitego momentu pędu.

Najciekawszy przebieg ma człon odpowiadający $J=2$. Jak widać, poza obszarem rezonansu nie ma on dużego wkładu do całkowitego przekroju czynnego, będąc zdecydowanie niższym od poprzednich członów, stanowiących swego rodzaju gładkie tło. Jednak dla energii pomiędzy 1,6 a 4 eV staje się członem dominującym, determinującym kształt przekroju czynnego w obszarze rezonansu. Wyższe człony, odpowiadające większym wartościom J , są o rzędy wielkości niższe od pierwszych trzech i w związku z tym nie zostały zaprezentowane na wykresie.

5.2.2 Oscylacyjnie niesprężyste przekroje czynne

Ze względu na mniejsze kłopoty przy pomiarach istnieje zdecydowanie więcej danych eksperymentalnych dotyczących wzbudzeń oscylacyjnych cząsteczki azotu niż wzbudzeń typu rotacyjnego. Natomiast z teoretycznego punktu widzenia azot jest znacznie trudniejszym celem obliczeń ni wodor, co wynika z jego większej złożoności, a także z obecności szerokiego rezonansu w zakresie niskich energii.

W obszarze rezonansu mamy do czynienia z jonem ujemnym N_2^- powstałym w wyniku “związania” rozpraszającego elektronu przez cząsteczkę. W związku z tym stosowany w większości podejść teoretycznych asymptotyczny opis układu jako izolowanej molekuly i swobodnego pocisku nie jest najlepszym wyborem do opisu zderze-



Rysunek 5.16: Całkowy przekrój czynny (przejście oscylacyjne 0-1) na rozpraszanie elektronów na cząsteczce azotu (porównanie z wynikami doświadczalnymi).

nia. Krzywa energii potencjalnej jonu ujemnego jest przesunięta w stronę wyższych energii, a co za tym idzie funkcje oscylacyjne obliczone dla krzywej energii potencjalnej odpowiadającej izolowanej cząsteczce nie stanowią dobrej bazy i wykonanie zbieżnych obliczeń wymaga uwzględnienia dużej ilości stanów oscylacyjnych neutralnej cząsteczki, aby opisać proces zderzenia w obszarze rezonansu, co powoduje iż konieczne staje się rozwiązanie bardzo dużych układów silnie sprzężonych równań nawet dla procesów sprężystych, czy też wzbudzeń do niskich stanów oscylacyjnych.

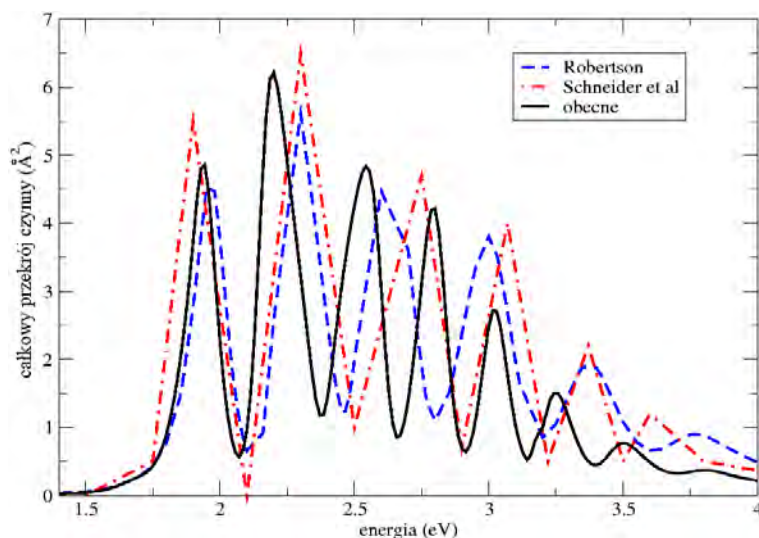
Na wykresie (5.16) zaprezentowany jest uzyskany całkowity przekrój czynny dla procesu przejścia oscylacyjnego ze stanu podstawowego do pierwszego stanu oscylacyjnie wzbudzonego, wysumowany po końcowych stanach rotacyjnych, wraz z danymi eksperymentalnymi, w zakresie szerokiego rezonansu π_g . Jak widać, w całym rozważanym zakresie energii wyniki teoretyczne zgadzają się dosyć dobrze z punktami pomiarowymi, zarówno jeśli chodzi o wielkość przekroju czynnego, jak i pozycję oraz kształt struktury rezonansowej. Można jednak zauważyć, że obliczony rezonans jest nieco za wąski, porównując chociażby obliczoną krzywą z wynikami Wonga [86] widać wyraźne przesunięcie dla piątego piku rezonansowego.

Jednak ważną cechą, wydającą się w pewnym stopniu potwierdzać poprawność obecnych wyników, jest zgodność co do pozycji, a zwłaszcza co do liczby pików

rezonansowych. W obszarze, w którym dostępne są wyniki pomiarów, obliczenia są w stanie znaleźć wszystkie piki widoczne w eksperymencie, co dobrze ilustrowane jest porównaniem z wynikami pomiarów Wonga. Również wyniki uzyskane przez Schulza [70], jakkolwiek przesunięte nieco w stronę wyższych energii, zdają się potwierdzać ilość pików w strukturze oscylacyjnej, zwłaszcza jeśli spojrzeć na zmierzone położenia minimów w przekroju czynnym w tym obszarze. Pozostałe wyniki eksperymentalne, tj. Junga [37], Suna [79], Tanaki [80] oraz Brennana [6], zawierające jedynie po kilka punktów, również zgadzają się z obecnymi wynikami.

Na wykresie przedstawione są również trzy serie wyników eksperymentalnych, dwie Allana [1, 2] oraz jedna Buckmana. Są to odpowiednio: superpozycja różniczkowych przekrojów czynnych zmierzonych dla 0° i 180° [1], różniczkowy przekrój czynny zmierzony dla 90° [2] oraz różniczkowy przekrój czynny zmierzony dla 60° (Buckman). Wszystkie te wyniki zostały znormalizowane [1] dla energii równej 2,47 eV do pomiarów Junga [37]. Wszystkie trzy zestawy pomiarów dosyć dobrze zgadzają się co do kształtu jak i położenia z obecnymi wynikami obliczeń, przy czym największe różnice można zaobserwować w przypadku wyników Buckmana. Znacznie mniejsze różnice występują przy porównaniu z wynikami Allana. Zwłaszcza nowsze wyniki są zbliżone do obecnych wyników teoretycznych. We wszystkich trzech seriach pomiarów struktura rezonansowa ma zbliżony kształt, jednak w wynikach Buckmana jest ona szersza od zarówno pomiarów Buckmana jak i obecnych obliczeń. Zmierzone piki oscylacyjne, zarówno u Buckmana jak i w obydwu seriach pomiarów Allana, są nieco przesunięte w stronę wyższych energii, w porównaniu z obecnymi obliczeniami.

Na wykresie (5.17) przedstawiony jest ponownie ten sam przekrój czynny, tym razem porównany z wynikami innych obliczeń. Obliczenia Schneidera [66] zostały wykonane za pomocą metody R-macierzy, co pozwoliło na znaczne ograniczenie czasu obliczeń. Wynika to z faktu, iż w obszarze w pobliżu jąder wykorzystywane są funkcje oscylacyjne układu $n + 1$ elektronowego, co pozwala na wykonanie obliczeń uwzględniając dwa razy mniej poziomów oscylacyjnych niż w obecnym podejściu. Wyniki Morrisona otrzymane zostały w wyniku rozwiązania układu silnie sprzężonych równań w układzie związanym z ciałem. W obydwu przypadkach,



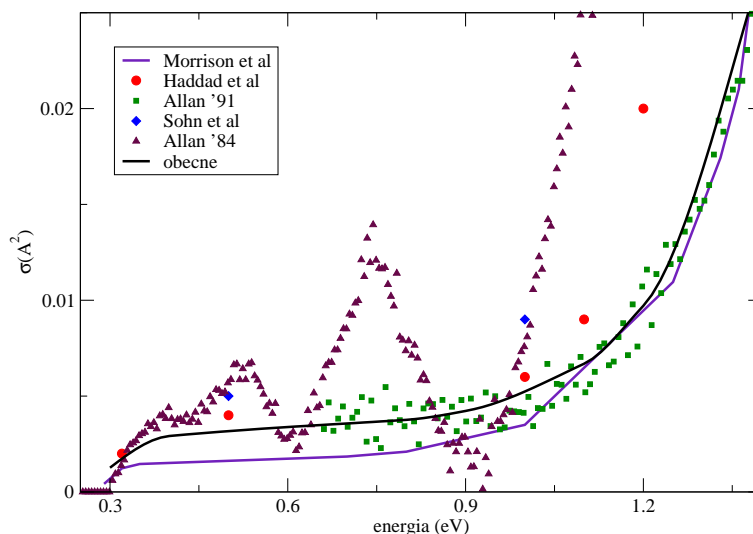
Rysunek 5.17: Całkowy przekrój czynny (przejście oscylacyjne 0-1) na rozpraszanie elektronów na cząsteczce azotu (porównanie z wynikami teoretycznymi).

w przeciwieństwie do obecnych obliczeń, nie uwzględniono poziomów rotacyjnych cząsteczki.

Jak widać, co do wielkości, kształtu i położenia wszystkie serie wyników teoretycznych mają podobny przebieg w obszarze rezonansu. Istotna różnica pojawia się w obszarze pomiędzy trzecim a czwartym pikiem oscylacyjnym uzyskanym w obecnych obliczeniach, czyli pomiędzy około 2,4 a 2,8 eV. Podczas gdy zarówno Morrison, jak i Schneider znajdują w tym przedziale energetycznym jedno, w miarę szerokie maksimum, otrzymana w tej pracy krzywa przedstawia dwa maksima, co widoczne jest również w wynikach doświadczalnych Wonga i Schulza. Fakt ten potwierdza, iż w obszarach rezonansu konieczne jest użycie formalizmu sformułowanego w układzie laboratoryjnym, aby opisać w poprawny sposób zachodzące procesy.

Na wykresie (5.18) przedstawiony jest kolejny raz przekrój czynny na przejście oscylacyjne 0-1, tym razem w zakresie niskich energii, w okolicach progu na wzbudzenie, a więc w obszarze, w którym bardzo ważne jest uwzględnienie sprzężeń pomiędzy poziomami rotacyjno-oscyłacyjnymi poprzez potencjał podczas procesu zderzenia.

Dla rozważanych energii obecna krzywa zgadza się w miarę dobrze z wynikami eksperymentów, zarówno Haddada jak i Sohna. Co więcej, im niższa energia, tym lepsza wydaje się być zgodność, krzywa przecina pierwszy punkt pomiarowy

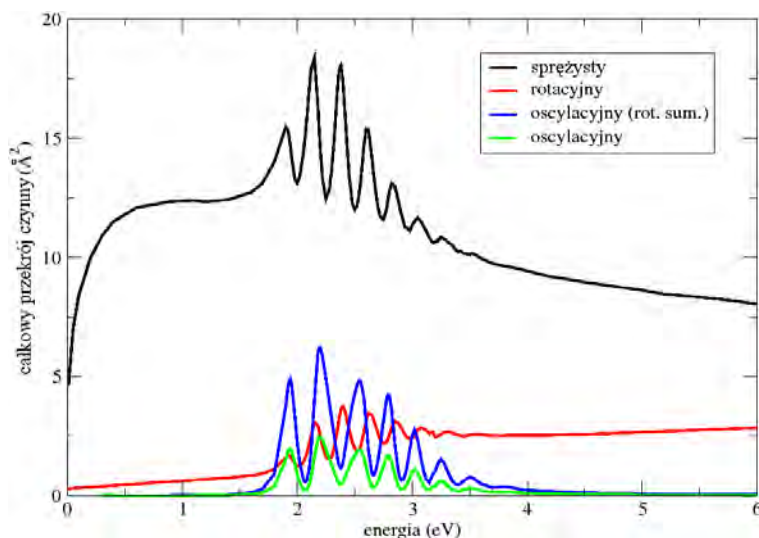


Rysunek 5.18: Całkowy przekrój czynny (przejście oscylacyjne 0-1) na rozpraszanie elektronów na cząsteczce azotu (zakres niskich energii).

Haddada. Wyniki Morrisona, dla energii poniżej 1 eV, leżą zdecydowanie poniżej zarówno obecnych wyników jak i obydwu serii wyników doświadczalnych, co zdaje się ponownie potwierdzać sensowność przeprowadzenia obliczeń w układzie laboratoryjnym.

Znormalizowane wyniki Allana z 1985 roku pokazują strukturę oscylacyjną w okolicach progu na wzbudzenie nie znajdującą potwierdzenia ani w obliczeniach, ani w innych wynikach eksperymentalnych. Nowsze pomiary Allana [2] nie wykazują istnienia tej struktury. Ich przebieg zgadza się w dobry sposób z obecnymi wynikami w całym zaprezentowanym przedziale energii.

Kolejny z wykresów (5.19) prezentuje porównanie pomiędzy przekrojami czynnymi na różnego rodzaju wzbudzenia w rozważanym zakresie energii oraz przekrój czynny na rozpraszanie całkowicie sprężyste, zarówno oscylacyjnie jak i rotacyjnie. Jak widać, przekrój czynny na rozpraszanie sprężyste jest zdecydowanie największy, poniżej rezonansu większy o rzędy wielkości od pozostałych przekrojów. W obszarze rezonansu w dalszym ciągu pozostaje ponad trzykrotnie wyższy od pozostałych, jakkolwiek prawdopodobieństwo rozproszenia niesprężystego silnie wzrasta w tym przedziale. Poza rezonansem, prawdopodobieństwo przejścia oscylacyjnego 0-1 wywołanego kolizją z elektronem ponownie gwałtownie maleje, natomiast przekrój

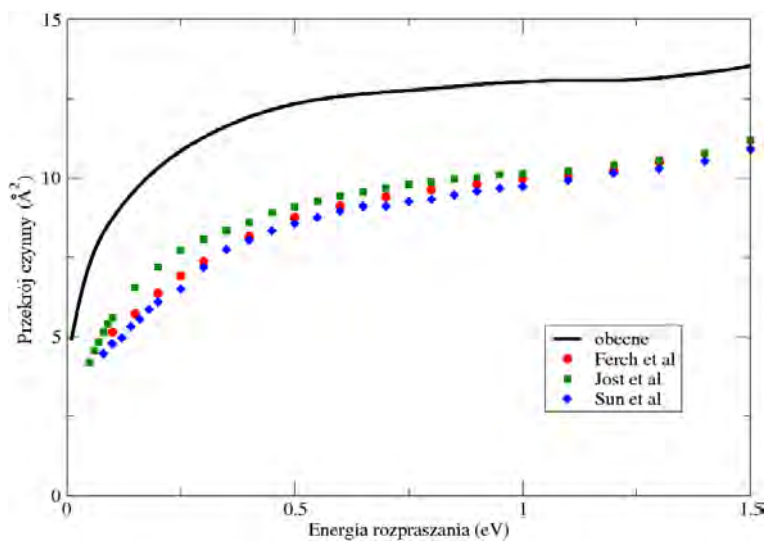


Rysunek 5.19: Całkowane przekroje czynne na rozpraszanie elektronów na cząsteczce azotu.

czynny na przejście czysto rotacyjne 0-2 zaczyna systematycznie rosnać, osiągając dla 6 eV wielkość równą około 1/3 przekroju na rozpraszanie czysto sprężyste. Inną ciekawą cechą jest fakt, że w obszarze rezonansu równie prawdopodobne jest przejście rotacyjne 0-2, jak i oscylacyjne 0-1, które poza rezonansem jest o rząd wielkości mniejsze.

Wykres (5.20) przedstawia porównanie całkowitego przekroju czynnego, wysumowanego po stanach zarówno rotacyjnych jak i oscylacyjnych z wynikami pomiarów w zakresie niskich energii, poniżej 1,5 eV, a zatem przed rezonansem. Jak można zaobserwować, obecna krzywa przebiega niżej niż dane eksperymentalne Fercha i współpracowników [22], Josta i współpracowników [36] oraz Suna i współpracowników [79], jednak kształt wszystkich serii danych wydaje się być zbliżony. Powyżej 1 eV wszystkie wyniki doświadczalne właściwie się pokrywają, zgadzając się co do kształtu z obecną krzywą, przy czym przesunięte są one w dół. Dla niższych energii najlepsza zgodność co do kształtu przekroju czynnego występuje dla wyników Josta i współpracowników, jakkolwiek również w przypadku pozostałych wyników eksperymentalnych można zaobserwować zbliżony przebieg z obecnymi wynikami teoretycznymi.

Kolejne dwa wykresy przedstawiają porównanie przekrojów czynnych uzyskanych w obliczeniach uwzględniających oscylacje cząsteczki z wynikami otrzymanymi w

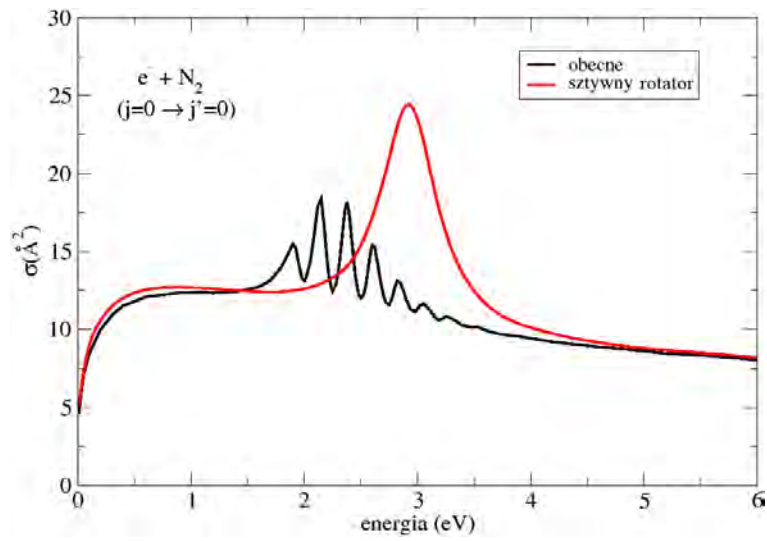


Rysunek 5.20: Całkowity całkowity przekrój czynny na rozpraszanie elektronów na cząsteczce azotu.

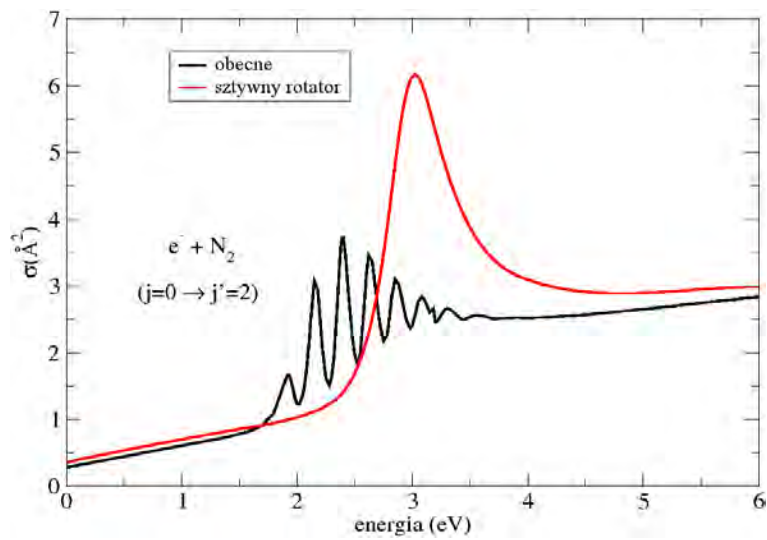
przybliżeniu sztywnego rotatora, to jest zaniedbując oscylacje.

Na pierwszym z wykresów (5.21) przedstawiony jest przekrój czynny dla procesu zderzenia całkowicie sprężystego. Jakkolwiek poza obszarem rezonansu, czyli poniżej 1,6 eV i powyżej 4 eV obydwie krzywe mają podobny przebieg, choć poniżej struktury rezonansowej wyniki uzyskane w przybliżeniu sztywnego rotatora są nieco wyższe, to w regionie w którym obserwowany jest rezonans Π_g różnica jest dramatyczna. Nieuwzględnienie kanałów oscylacyjnych powoduje brak struktury rezonansowej, co więcej rezonans ulega przesunięciu w stronę wyższych energii, z maksimum w okolicach 2,9 eV. Również wysokość rezonansu ulega zmianie, nieuwzględnienie oscylacji tarczy powoduje gwałtowny wzrost przekroju czynnego w okolicy rezonansu w porównaniu do obliczeń uwzględniających poziomy oscylacyjne cząsteczki.

Drugi z wykresów (5.22) przedstawia porównanie wyników w przypadku przejścia rotacyjnego 0-2. Również w tym przypadku brak uwzględnienia poziomów oscylacyjnych tarczy zmienia w zasadniczy sposób kształt a także i wielkość przekroju czynnego. Podobnie jak w przypadku sprężystym, zaobserwować można brak struktury oscylacyjnej, przesunięcie rezonansu w stronę wyższych energii oraz zbyt duży przekrój czynny w tym regionie. Jednak dla tego procesu różnice są znaczne również poza obszarem rezonansu, przekrój czynny, zwłaszcza dla wyższych energii, jest większy niż w obliczeniach uwzględniających oscylacje.



Rysunek 5.21: Sprężysty całkowity przekrój czynny na rozpraszanie elektronów na cząsteczce azotu (porównanie z przybliżeniem sztywnego rotatora).



Rysunek 5.22: Rotacyjnie niesprężysty (przejście rotacyjne 0-2) całkowity przekrój czynny na rozpraszanie elektronów na cząsteczce azotu (porównanie z przybliżeniem sztywnego rotatora).

Podsumowując, w przypadku azotu, w przeciwieństwie do rozpraszania elektronów na cząsteczkach wodoru, uwzględnienie poziomów oscylacyjnych jest konieczne w celu poprawnego opisu procesu zderzenia również dla przejść oscylacyjnie sprężystych. W przypadku azotu, w obszarze rezonansu, oscylacyjnie niesprężyste przekroje czynne gwałtownie rosną, a co za tym idzie zaniechanie przejść oscylacyjnych prowadzi do rozwiązań nie będących w stanie opisać zachodzącego procesu. Brak poziomów oscylacyjnych w obliczeniach uniemożliwia pojawienie się struktury oscylacyjnej w rezonansie, co więcej, również sam rezonans ulega przesunięciu w stronę wyższych energii.

Rozdział 6

Podsumowanie

Moja praca dotyczyła rozpraszania elektronów na cząsteczkach wodoru i azotu, przy czym uwzględnione zostały procesy sprężyste, rotacyjnie niesprężyste oraz rotacyjno-oscyłacyjnie niesprężyste. Obliczenia wykonane zostały w układzie laboratoryjnym, co pozwoliło na uwzględnienie dynamicznych sprzężeń pomiędzy momentami pędu pocisku oraz tarczy podczas procesu zderzenia. W tym miejscu można przedstawić następujące wnioski:

(i) Zastąpienie nielokalnego jądra wymiany lokalnym modelem wymiany gazu elektronów swobodnych oraz proces *dopasowywania* potencjału jonizującego, przy najmniej w przypadku badanych cząsteczek, daje dobre rezultaty w całym rozważanym zakresie energii, również w obecności rezonansów, a więc w obszarach szczególnie czułych na krótkozasięgowe oddziaływania typu wymiennego. Pozwala to mieć nadzieję na zastosowanie, z pozytywnym skutkiem, tego typu modeli przy badaniu innych cząsteczek, o bardziej skomplikowanej strukturze wewnętrznej.

(ii) Zastosowane w pracy sformułowanie zagadnienia rozproszeniowego jako układu silnie sprzężonych (CC) równań różniczkowych w laboratoryjnym (LAB) układzie odniesienia, uwzględniające sprzężenia momentów pędu przez anizotropowe człony w rozwinięciu multipolowym potencjału, pozwoliło na dobre odtworzenie eksperymentalnie obserwowanych przekrojów czynnych, również w obszarach tradycyjnie będących *wąskim gardłem* metod teoretycznych, czyli w pobliżu progów na poszczególne wzbudzenia oraz rezonansów. Dobrym przykładem jest tu, prezentowany w pracy, rezonans Π_g pojawiający się w cząsteczce azotu dla energii około $2,5eV$.

Obecne podejście daje wyniki, które jako jedyne spośród opublikowanych dotychczas danych teoretycznych, są w stanie poprawnie opisać obserwowaną strukturę oscylacyjną rezonansu.

(iii) Zmodyfikowany algorytm zmiennej fazy, użyty w pracy do całkowania układu silnie sprzężonych równań umożliwił uzyskanie pełnej zbieżności numerycznej, a co za tym idzie, przeprowadzenie obliczeń, które wcześniej byłyby zbyt kosztowne ze względu na konieczną moc obliczeniową stacji roboczych.

(iv) Wektoryzacja kodu i dostęp do wektorowej stacji roboczej (NEC SX-6) pozwoliły na znaczne skrócenie czasu obliczeń.

Bibliografia

- [1] M.Allan, *J. Phys. B* **18**, (1985) 4511.
- [2] M.Allan, prywatna korespondencja.
- [3] M.Allan, *J. Phys. B* **38**, (2005) 3655.
- [4] A.M.Arthurs, A.Dalgarno, *Proc. R. Soc. London* **256**, (1960) 540.
- [5] J.M.Blatt, L.C.Biedenharn, *Phys. Rev.* **82**, (1951) 123.
- [6] M.J.Brennan, D.T.Alle, P.Euripides, S.J.Buckman, M.J.Brunger, *J. Phys. B* **25**, (1992) 2269.
- [7] M.J.Brunger, S.J.Buckman, D.S.Newman, D.T.Alle, *J. Phys. B* **24**, (1991) 1435.
- [8] M.J.Brunger, S.J.Buckman, *Phys. Rep.* **357**, (2002) 215.
- [9] S.J.Buckman, M.J.Brunger, D.S.Newman, G.Snitsler, S.Alton, D.W.Norcross, M.A.Morrison, B.C.Saha, G.Danby, W.K.Trail, *Phys. Rev. Lett.* **65**, (1990) 3253.
- [10] P.G.Burke, C.J.Noble, S.Salvini, *J. Phys. B* **16**, (1983) L113.
- [11] P.D.Burrow, G.J.Schultz, *Phys. Rev.* **187**, (1969) 97.
- [12] L.Castillejo, I.C.Percival, M.J.Seaton, *Proc. R. Soc. London A* **254**, (1960) 259.
- [13] R.W.Crompton, D.K.Gibson, A.G.Robertson, *Phys. Rev. A* **2**, (1970) 1386.
- [14] A. Deuring, K.Floeder, D.Fromme, W.Raith, A.Schwab, G.Sinapius, P.W.Zitzewitz, J.Krug, *J. Phys. B* **16**, (1983) 1633.

- [15] H.Ehrhardt, L.Langhans, F.Linder, H-S.Taylor, *Phys. Rev. A* **73**, (1968) 222.
- [16] A.G.Engelhardt, A.V.Phelps, *Phys. Rev.* **131**, (1963) 2115.
- [17] A.G.Engelhardt, L.P.Elford, R.W.Crompton, *J. Phys. B* **61**, (1988) 573.
- [18] J.P.England, M.T.Elford, R.W.Crompton, *Aust. J. Phys.* **41**, (1988) 573.
- [19] A.G.Engelhardt, A.V.Phelps, *Phys. Rev.* **131**, (1963) 2115.
- [20] F.H.M.Faisal, *J. Phys. B* **3**, (1970) 636.
- [21] J.Ferch, W.Raith, K.Schroder, *J. Phys. B* **13**, (1980) 1481.
- [22] J.Ferch, W.Raith, A.Schweiker, nieopublikowane wyniki cytowane w
M.J.Brunger, S.J.Buckman, *Phys. Rep.* **357**, (2002) 215.
- [23] D.Field, C.N.Jones, S.L.Lunt, J.-P. Ziesel, *Phys. Rev. A* **60**, (2001) 291.
- [24] J.B.Fisk, *Phys. Rev.* **49**, (1936) 167.
- [25] J.Furst, M.Maghereften, D.Golden, *Phys. Rev. A* **30**, (1984) 2256.
- [26] H.Gao, *Phys. Rev. A* **45**, (1992) 6895.
- [27] R.Gaspar, *Acta Phys. Acad. Sci. Hung.* **3**, (1954) 263.
- [28] E.Golden, H.W.Bandel, J.A.Salerno, *Phys. Rev.* **146**, (1966) 40.
- [29] G.N.Haddad, *Aust. J. Phys.* **37**, (1984) 487.
- [30] S.Hara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **22**, (1967) 710.
- [31] F.E.Harris, H.H.Michels, *J. Chem. Phys.* **43**, (1965) 165.
- [32] R.J.W.Henry, N.F.Lane, *Phys. Rev.* **183**, (1969) 221.
- [33] R.J.W.Henry, *Phys. Rev. A* **2**, (1970) 1349.
- [34] R.J.W.Henry, E.S.Chang, *Phys. Rev. A* **5**, (1972) 276.
- [35] R.K.Jones, *Phys. Rev. A* **31**, (1985) 2898.
- [36] K.Jost, P.G.F.Bisling, F.Eschen, M.Felsmann, L.Walther, w: J.Eichler *et al.*
(Eds.), *Proceedings of the XII ICPEAC Berlin*, ICPEAC, Berlin, (1983) 91.

- [37] K.Jung, Th.Antoni, R.Muller, K.H.Kochem, H.Ehrhardt, *J. Phys. B* **15**, (1982) 3535.
- [38] R.E.Kennerly, *Phys. Rev. A* **21**, (1980) 1876.
- [39] W.Kohn, L.H.Sham, *Phys. Rev.* **140**, (1965) A1133.
- [40] N.F.Lane, S.Geltman, *Phys. Rev.* **145**, (1957) 160.
- [41] N.F.Lane, S.Geltman, *Phys. Rev.* **160**, (1967) 46.
- [42] N.F.Lane, S.Geltman, *Phys. Rev.* **184**, (1969) 53.
- [43] N.F.Lane, *Rev. Mod. Phys.* **52**, (1980) 29
- [44] F.Linder, H.Schmidt, *Z. Naturforsch.* **26a**, (1971) 1603.
- [45] R.Martinazzo, E.Bodo, F.A.Gianturco, *Comp. Phys. Comm.* **151**, (2003) 187.
- [46] H.S.W.Massey, R.O.Ridley, *Proc. Phys. Soc. (London)* **A69**, (1956) 659.
- [47] S.Mazevet, M.A.Morrison, O.Boydston, R.K.Nesbet, *Phys. Rev. B* **32**, (1999) 1269.
- [48] T.M.Miller, B.Bederson, *Adv. At. Mol. Phys.* **32**, (1999) 1269.
- [49] M.A.Morrison, A.N.Feldt, D.Austin, *Phys. Rev. A* **29**, (1984) 2518.
- [50] M.A.Morrison, B.Saha, T.L.Gibson, *Phys. Rev. A* **13**, (1978) 1.
- [51] M.A.Morrison, W.Sun, W.A.Issacs, W.K.Trail, *Phys. Rev. A* **55**, (1997) 2786.
- [52] M.A.Morrison, prywatna korespondencja.
- [53] A.C.Newell, R.C.Baird, *J. Appl. Phys.* **36**, (1965) 3751.
- [54] J.C.Nickel, I.Kanik, S.Trajmar, K.Imre, *J. Phys. B* **25**, (1992) 2427.
- [55] N.Nishimura, A.Danjo, H.Sugahara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, (1985) 1757.
- [56] J.K.O'Connell, N.F.Lane, *Phys. Rev. A* **27**, (1983) 1893.
- [57] K. Onda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, (1985) 4544.
- [58] R.H.Orcutt, R.H.Cole, *J. Chem. Phys.* **46**, (1967) 697.

- [59] N.T.Padial, D.W.Norcross, *Phys. Rev. A* **29**, (1984) 1742.
- [60] C.Ramsauer, R.Kollath, *Ann. Phys.* **4**, (1929) 91.
- [61] J.Randell, S.L.Lunt, G.Mrotzek, J.-P.Ziesel, D.Field, *J. Phys. B* **27**, (1994) 2369.
- [62] M.E.Riley, D.G.Truhlar, *J. Chem. Phys.* **63**, (1975) 2182.
- [63] A.G.Robertson, M.T.Elford, R.W.Crompton, M.A.Morrison, W.Sun, W.K.Trail, *Aust. J. Phys.* **50**, (1997) 441.
- [64] N.Sanna, F.A.Gianturco, *Comp. Phys. Comm.* **128**, (2000) 139.
- [65] N.Sanna, G.Morelli, *Comp. Phys. Comm.* **162**, (2004) 51.
- [66] B.Schneider, M. Le Dourneuf, Vo Ky Lan, *Phys. Rev. Lett.* **43**, (1979) 1926.
- [67] B.Schneider, L.A.Collins, *J. Phys. B* **15**, (1982) L335.
- [68] B.Schneider, L.A.Collins, *Phys. Rev. A* **27**, (1983) 2847.
- [69] G.J.Schulz, *Phys. Rev.* **135**, (1964) A988.
- [70] G.J.Schulz, w *Principles of Laser Plasmas*, ed. G. Bekefi, John Wiley, New York (1976) rozdział 2.
- [71] I.Shimamura, *Sc. Papers Inst. Phys. Chem. Res.* **82**, (1989) 1.
- [72] K.P.Subramanian, V.Kumar, *J. Phys. B* **22**, (1989) 2387.
- [73] T.W.Shyn, G.R.Carignan, *Phys. Rev. A* **22**, (1980) 923.
- [74] T.W.Shyn, W.E.Sharp, *Phys. Rev. A* **24**, (1981) 1734.
- [75] J.C.Slater, *Phys. Rev.* **81**, (1951) 385.
- [76] J.C.Slater, *Phys. Rev.* **92**, (1953) 528.
- [77] W.Sohn, K-H.Kochem, K-M.Scheuerlein, K.Jung, H. Ehrhardt, *J. Phys. B* **19**, (1986) 4017.
- [78] H. Ch. Stier, *Z. Phys.* **76**, (1932) 439.

-
- [79] W.Sun, M.A.Morrison, W.A.Isaacs, W.K.Trail, D.T.Alle, R.J.Gulley, M.J.Brennan, S.J.Buckman, *Phys. Rev. A* **52**, (1995) 1229.
- [80] H.Tanaka, T.Yamamoto, T.Okada, *J. Phys. B* **14**, (1981) 2081.
- [81] S.Telega, E.Bodo, F.A.Gianturco, *Eur. Phys. J. D* **29**, (2004) 357.
- [82] S.Telega, F.A.Gianturco, *Eur. Phys. J. D* **36**, (2005) 271.
- [83] S.Telega, F.A.Gianturco, *Eur. Phys. J. D* **38**, (2006) 495.
- [84] A.Temkin, *Phys. Rev.* **107**, (1957) 1004.
- [85] A.Temkin, J.C.Lamkin, *Phys. Rev.* **121** (1961) 788.
- [86] S.F.Wong, L.Dube, *Phys. Rev. A* **17**, (1978) 570.

Rozdział 7

Dodatki

7.1 Dodatek A - Tabele Wyników - cząsteczkowy wodór

7.1.1 Wzbudzenia rotacyjne

<i>Energia(eV)</i>	$0 - 0(\text{Å}^2)$	$0 - 2(\text{Å}^2)$	$2 - 4(\text{Å}^2)$
0,1	10,246095	0,03943428	—
0,2	11,180155	0,069109989	0,00813526
0,3	11,755589	0,098464965	0,025497078
0,4	12,191701	0,13133448	0,042319723
0,6	12,802961	0,21086914	0,080431709
0,8	13,307951	0,31088888	0,12789237
1,0	13,719024	0,43202023	0,18591007
1,25	14,177092	0,6090629	0,27213704
1,5	14,587998	0,80696642	0,37070117
2,0	15,212075	1,209398	0,57840709
2,5	15,51735	1,5415001	0,75627563
3,0	15,549952	1,7769158	0,8852509
3,5	15,371001	1,9203342	0,96641875
4,0	15,058951	1,989183	1,0076073
4,5	14,662399	2,0064007	1,0206752
5,0	14,240282	1,9872732	1,0135757
6,0	13,325478	1,8914561	0,96742677

Tabela 1. Całkowe przekroje czynne dla rozpraszania sprężystego oraz wzbudzeń rotacyjnych (0 – 2) i (2 – 4) dla cząsteczki wodoru.

<i>Energia(eV)</i>	0 – 0(\AA^2)	0 – 2(\AA^2)	2 – 4(\AA^2)
0, 1	10, 457925	0, 038811989	–
0, 2	11, 431386	0, 066538776	0, 0078647915
0, 3	12, 008141	0, 093177504	0, 024278572
0, 4	12, 420239	0, 12220664	0, 039615042
0, 6	13, 029216	0, 19010927	0, 073003211
0, 8	13, 469479	0, 27244428	0, 11274286
1, 0	13, 836094	0, 36923372	0, 15969518
1, 25	14, 232585	0, 50873857	0, 22808609
1, 5	14, 581599	0, 66503504	0, 30574868
2, 0	15, 172485	1, 0045690	0, 47789066
2, 5	15, 550119	1, 3361356	0, 65028092
3, 0	15, 708690	1, 6161405	0, 79920168
3, 5	15, 652732	1, 8215235	0, 91114022
4, 0	15, 413681	1, 9499644	0, 98351449
4, 5	15, 071471	2, 0139080	1, 0210824
5, 0	14, 645306	2, 0265393	1, 0317295
6, 0	13, 704235	1, 9603727	1, 0020119

Tabela 2. Całkowe przekroje czynne dla rozpraszania sprężystego oraz wzbudzeń rotacyjnych (0–2) i (2–4) dla cząsteczki wodoru obliczone w przybliżeniu sztywnego rotatora.

7.1.2 Wzbudzenia oscylacyjne

<i>Energia(eV)</i>	$0 - 1(\text{Å}^2)$	$0 - 2(\text{Å}^2)$
0,4	0,0000	—
0,6	0,0078	—
0,8	0,03350	—
1,0	0,07108	0,0000
1,2	0,12098	0,000424
1,4	0,18185	0,001671
1,6	0,25118	0,004614
1,8	0,32361	0,009683
2,0	0,39085	0,016721
2,2	0,44595	0,025274
2,4	0,48754	0,033810
2,6	0,51618	0,040582
2,8	0,53274	0,044906
3,0	0,54072	0,047153
3,2	0,54279	0,047763
3,4	0,53975	0,047260
3,6	0,53200	0,046181
3,8	0,52030	0,044846
4,0	0,50571	0,043368
4,2	0,48926	0,041833
4,4	0,47145	0,040267
4,6	0,45265	0,038679
4,8	0,43326	0,037081
5,0	0,41365	0,035484
5,2	0,39422	0,033898
5,4	0,37540	0,032341
5,6	0,35765	0,030830
5,8	0,34140	0,029385
6,0	0,3271	0,02804

Tabela 3. Całkowe przekroje czynne dla rozpraszania oscylacyjnie niesprężystego przejścia (0-1) i (0-2) dla cząsteczki wodoru.

7.2 Dodatek B - Tabele Wyników - cząsteczkowy azot

7.2.1 Wzbudzenia rotacyjne

<i>Energia(eV)</i>	$0 - 0(\text{Å}^2)$	$0 - 2(\text{Å}^2)$
0,01	0,46283029E + 01	0,28005480E + 00
0,05	0,70053085E + 01	0,30353192E + 00
0,1	0,84159944E + 01	0,31730358E + 00
0,2	0,99677309E + 01	0,34807834E + 00
0,3	0,10895547E + 02	0,38033229E + 00
0,4	0,11506260E + 02	0,41323662E + 00
0,6	0,12087352E + 02	0,47968270E + 00
0,8	0,12261415E + 02	0,54498363E + 00
0,9	0,12348575E + 02	0,57730829E + 00
1,1	0,12393322E + 02	0,64075719E + 00
1,2	0,12341693E + 02	0,67246064E + 00
1,4	0,12421148E + 02	0,73938470E + 00
1,6	0,12734259E + 02	0,83107584E + 00
1,7	0,13130898E + 02	0,91550471E + 00
1,8	0,14004434E + 02	0,11014631E + 01
1,9	0,15465218E + 02	0,15969929E + 01
1,92	0,15313945E + 02	0,16719118E + 01
1,93	0,15051311E + 02	0,16699980E + 01
1,94	0,14681182E + 02	0,16353945E + 01
1,95	0,14255293E + 02	0,15728386E + 01
1,98	0,13263384E + 02	0,13332314E + 01
2,0	0,13112549E + 02	0,12390158E + 01
2,02	0,13371860E + 02	0,12312339E + 01
2,05	0,14258609E + 02	0,13727926E + 01
2,06	0,14670869E + 02	0,14617458E + 01
2,07	0,15139739E + 02	0,15737383E + 01
2,08	0,15643332E + 02	0,17109519E + 01

<i>Energia(eV)</i>	$0 - 0(\text{\AA}^2)$	$0 - 2(\text{\AA}^2)$
2, 1	0, 16794270E + 02	0, 20649421E + 01
2, 12	0, 17885695E + 02	0, 25084057E + 01
2, 15	0, 18362495E + 02	0, 30742214E + 01
2, 18	0, 16397231E + 02	0, 29403364E + 01
2, 19	0, 15430571E + 02	0, 27389966E + 01
2, 2	0, 14597878E + 02	0, 25085105E + 01
2, 22	0, 13281045E + 02	0, 20669918E + 01
2, 25	0, 12463438E + 02	0, 16283674E + 01
2, 28	0, 12870816E + 02	0, 15145289E + 01
2, 3	0, 13668140E + 02	0, 16337050E + 01
2, 32	0, 14873075E + 02	0, 19373455E + 01
2, 35	0, 17045160E + 02	0, 27541194E + 01
2, 36	0, 17621380E + 02	0, 30769076E + 01
2, 37	0, 17992552E + 02	0, 33693699E + 01
2, 38	0, 18072155E + 02	0, 35928078E + 01
2, 39	0, 17761195E + 02	0, 37158597E + 01
2, 4	0, 17235078E + 02	0, 37248835E + 01
2, 42	0, 15737617E + 02	0, 34649559E + 01
2, 45	0, 13522488E + 02	0, 27967009E + 01
2, 48	0, 12253003E + 02	0, 22219391E + 01
2, 5	0, 12009348E + 02	0, 19737338E + 01
2, 52	0, 12162741E + 02	0, 18582291E + 01
2, 53	0, 12390625E + 02	0, 18620790E + 01
2, 54	0, 12721935E + 02	0, 19139735E + 01
2, 55	0, 13091952E + 02	0, 20194572E + 01
2, 58	0, 14674291E + 02	0, 26471545E + 01
2, 6	0, 15395114E + 02	0, 31547585E + 01
2, 62	0, 15348099E + 02	0, 34581180E + 01
2, 65	0, 14183289E + 02	0, 33692217E + 01
2, 66	0, 13709600E + 02	0, 32456182E + 01
2, 67	0, 13257386E + 02	0, 31025488E + 01
2, 68	0, 12845994E + 02	0, 29520180E + 01

<i>Energia(eV)</i>	$0 - 0(\text{Å}^2)$	$0 - 2(\text{Å}^2)$
2,7	0,12178607E + 02	0,26579410E + 01
2,72	0,11745848E + 02	0,24069570E + 01
2,75	0,11586748E + 02	0,21802770E + 01
2,78	0,12071728E + 02	0,22594393E + 01
2,79	0,12425943E + 02	0,23718406E + 01
2,8	0,12701298E + 02	0,25172674E + 01
2,82	0,13105137E + 02	0,28383239E + 01
2,85	0,12980002E + 02	0,31054560E + 01
2,88	0,12405076E + 02	0,30284106E + 01
2,89	0,12149705E + 02	0,29588143E + 01
2,9	0,11905992E + 02	0,28798026E + 01
2,91	0,11795735E + 02	0,27949178E + 01
2,92	0,11588853E + 02	0,27093946E + 01
2,93	0,11408705E + 02	0,26265991E + 01
2,94	0,11257601E + 02	0,25486442E + 01
2,95	0,11247271E + 02	0,24797256E + 01
2,98	0,11122570E + 02	0,23669935E + 01
3,0	0,11330200E + 02	0,24103946E + 01
3,02	0,11501051E + 02	0,25464819E + 01
3,05	0,11660548E + 02	0,27678328E + 01
3,08	0,11481447E + 02	0,28362573E + 01
3,1	0,11307984E + 02	0,28019918E + 01
3,12	0,11124774E + 02	0,27330713E + 01
3,15	0,10835295E + 02	0,26065350E + 01
3,18	0,10613602E + 02	0,26587270E + 01
3,2	0,10642746E + 02	0,24651696E + 01
3,22	0,10691987E + 02	0,24801726E + 01
3,25	0,10834190E + 02	0,25692865E + 01
3,28	0,10773725E + 02	0,26472996E + 01
3,3	0,10706626E + 02	0,26651014E + 01
3,32	0,10613602E + 02	0,26587270E + 01
3,35	0,10510532E + 02	0,26208369E + 01
3,38	0,10313920E + 02	0,25684112E + 01

<i>Energia(eV)</i>	$0 - 0(\text{\AA}^2)$	$0 - 2(\text{\AA}^2)$
3,4	$0,10233506E + 02$	$0,25348067E + 01$
3,42	$0,10268125E + 02$	$0,25093139E + 01$
3,45	$0,10158823E + 02$	$0,24980293E + 01$
3,5	$0,10123336E + 02$	$0,25384214E + 01$
3,52	$0,10165404E + 02$	$0,25546346E + 01$
3,55	$0,10110308E + 02$	$0,25660656E + 01$
3,6	$0,99555485E + 01$	$0,25565610E + 01$
3,7	$0,97375171E + 01$	$0,25089399E + 01$
3,8	$0,96342754E + 01$	$0,25174929E + 01$
3,9	$0,95526918E + 01$	$0,25262921E + 01$
4,0	$0,94302416E + 01$	$0,25209483E + 01$
4,2	$0,91952127E + 01$	$0,25350102E + 01$
4,5	$0,89592795E + 01$	$0,25697017E + 01$
5,0	$0,86192474E + 01$	$0,26530839E + 01$
5,2	$0,84513331E + 01$	$0,26901117E + 01$
5,5	$0,83312082E + 01$	$0,27467757E + 01$
5,8	$0,81752498E + 01$	$0,28030889E + 01$
6,0	$0,80370814E + 01$	$0,28398302E + 01$

Tabela 4. Całkowe przekroje czynne dla rozpraszania sprężystego oraz wzbudzenia rotacyjnego (0 – 2) dla cząsteczki azotu.

7.3 Spis Publikacji

1. Telega S., Gianturco F. A., *Modelling electron- N_2 scattering in the resonant region: Integral cross-sections from space-fixed coupled channel calculations*, European Physical Journal D, **38**, 495-500, (2006)
2. Telega S., Gianturco F. A., *Vibrational inelastic electron- H_2 scattering revisited: Numerically converged coupled channels space frame calculations with model interactions*, European Physical Journal D, **36**, 271-280, (2005)
3. Milosavljević A.R., Telega S., Sević D., Sienkiewicz J.E., Marinković B.P., *Elastic electron scattering by argon in the vicinity of the high-energy critical minimum*, Radiation Physics and Chemistry, **71**, 1015-1022, (2004); **70**, 669-676, (2004)
4. Telega S., Bodo E., Gianturco F. A., *Rotationally inelastic collisions of electrons with H_2 and N_2 molecules: Converged space-frame calculations at low energies*, European Physical Journal D, **29**, 357-365, (2004)
5. Milosavljević A.R., Telega S., Sević D., Sienkiewicz J.E., Marinković B.P., *The high-energy critical minimum in elastic electron scattering by argon*, European Physical Journal D, **29**, 329-336, (2004)
6. Sienkiewicz J.E., Telega S., Syty P., Fritzsche S., *Critical minima in elastic scattering of electrons from Ar and Zn*, Radiation Physics and Chemistry, **68**, 285-289, (2003)
7. Sienkiewicz J.E., Telega S., Syty P., Fritzsche S., *Differential cross section minima in elastic scattering of electrons from zinc*, Physics Letters A, **293**, 183-187, (2002)
8. Sienkiewicz J. E., Konopińska V., Telega S., Syty P., *Critical minima in elastic electron scattering from argon*, Journal of Physics B, **34**, L409-L418, (2001)
9. Konopińska V., Telega S., Sienkiewicz J. E., *Electron-argon scattering: a high minimum in differential cross sections*, Task Quarterly, **5**, 13-16, (2001)

