

Tesis de Posgrado

Dispersión de electrones de baja energía por agregados metálicos

Spinella, María Rosa

1996

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Físicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Spinella, María Rosa. (1996). Dispersión de electrones de baja energía por agregados metálicos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2923_Spinella.pdf

Cita tipo Chicago:

Spinella, María Rosa. "Dispersión de electrones de baja energía por agregados metálicos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1996.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2923_Spinella.pdf

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Tema de Tesis

DISPERSIÓN DE ELECTRONES DE BAJA ENERGÍA
POR AGREGADOS METÁLICOS

Autor

Lic. María Rosa SPINELLA

Director de Tesis

Dra. Olga M. DRAGÚN

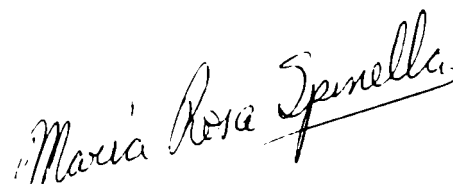
Lugar de Trabajo

Departamento de Física. Laboratorio Tandar
Comisión Nacional de Energía Atómica

Tesis presentada para optar al título de Doctor de la Universidad de
Buenos Aires

Área: Ciencias Físicas

Diciembre de 1996



82

132

SCATTERING OF LOW ENERGY ELECTRONS BY METAL CLUSTERS

ABSTRACT

A theoretical study of the response of neutral and ionized metal clusters to the impact of slow electrons (up to 5 eV) is presented. An analysis of the elastic scattering produced by Na_n ($n = 8, 20$ and 40) and Na_n^+ targets is performed. The total cross section for the neutral cluster presents resonances related with the existence of quasi-bound states when studied as a function of the incident energy. For the ionized cluster, the ratio of the calculated differential cross section to the Rutherford cross section, at energies near and far from the energy of a resonance are studied. An evaluation of inelastic transition amplitudes corresponding to particle-hole excitations in the clusters Na_n ($n = 8$ y 20) and Na_n^+ ($n = 9$ y 21) is also performed using the Distorted Wave Born approximation. Also here, the cross sections present resonances at incident energies associated to quasi-bound states of the incident electron in the incoming and/or outgoing channels.

RESUMEN

Se presenta un estudio teórico sobre la respuesta que exhiben los agregados metálicos neutros e iónicos frente al impacto de electrones de baja energía (hasta 5 eV). Se analiza la dispersión elástica provocada por blancos de Na_n ($n = 8, 20$ y 40) y Na_n^+ . En los casos de agregados neutros las secciones eficaces totales en función de la energía incidente muestran resonancias relacionadas con la existencia de estados cuasi-ligados del electrón incidente. Para el caso iónico se estudian los cocientes entre las secciones eficaces diferenciales calculadas y las secciones eficaces de Rutherford, a energías que están cerca y lejos de una energía de resonancia. También se realiza una evaluación de las amplitudes de transición inelásticas correspondientes a excitaciones de tipo partícula-agujero en los agregados de Na_n ($n = 8$ y 20) y Na_n^+ ($n = 9$ y 21), empleando la aproximación de ondas distorsionadas de Born. Aquí también las secciones eficaces totales presentan resonancias a ciertas energías incidentes asociadas con estados cuasi-ligados del electrón incidente en los canales elásticos de entrada y/o en los de salida.

RESUMEN

Se presenta un estudio teórico sobre la respuesta que exhiben los agregados metálicos neutros e iónicos frente al impacto de electrones de baja energía (hasta 5 eV). Se analiza la dispersión elástica provocada por blancos de Na_n ($n = 8, 20$ y 40) y Na_{41}^+ . En los casos de agregados neutros las secciones eficaces totales en función de la energía incidente muestran resonancias relacionadas con la existencia de estados cuasi-ligados del electrón incidente. Para el caso iónico se estudian los cocientes entre las secciones eficaces diferenciales calculadas y las secciones eficaces de Rutherford, a energías que están cerca y lejos de una energía de resonancia. También se realiza una evaluación de las amplitudes de transición inelásticas correspondientes a excitaciones de tipo partícula-agujero en los agregados de Na_n ($n = 8$ y 20) y Na_n^+ ($n = 9$ y 21), empleando la aproximación de ondas distorsionadas de Born. Aquí también las secciones eficaces totales presentan resonancias a ciertas energías incidentes asociadas con estados cuasi-ligados del electrón incidente en los canales elásticos de entrada y/o en los de salida.

ÍNDICE

I	Introducción	1
II	Dispersión elástica	5
	II.1 Formalismo para la dispersión elástica	5
	II.1.1 El potencial efectivo	6
	II.1.2 Amplitud de dispersión y sección eficaz elástica	10
	II.1.3 Cálculo de los desfases	12
	II.1.4 Amplitud de dispersión para agregados iónicos	13
	II.2 Resultados de la dispersión elástica para agregados neutros	14
	II.2.1 Comportamiento a muy bajas energías	17
	II.2.2 Efectos en los resultados debido a modificaciones de los potenciales de campo medio	18
	II.3 Resultados de la dispersión elástica para agregados iónicos	19
III	Dispersión inelástica con excitación de estados partícula-agujero	37
	III.1 Formalismo	37
	III.1.1 Amplitud de dispersión	37
	III.1.2 La sección eficaz inelástica	44
	III.2 Resultados de la dispersión inelástica para el Na_8	44
	III.2.1 Los factores de forma	44
	III.2.2 La sección eficaz total	46
	III.3 Resultados de la dispersión inelástica para el Na_{20}	50
	III.3.4 Resultados para los agregados iónicos Na_9^+ y Na_{21}^+	53
	III.5 Efectos de intercambio en la dispersión inelástica	67
	III.5.1 Resultados de los efectos de intercambio en la dispersión inelástica	69

IV Conclusiones	76
Apéndice:Programas de cálculo	78
Agradecimientos	82
Referencias	83

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

Los agregados atómicos son conglomerados de átomos idénticos cuyo número puede ir desde unas pocas unidades hasta miles de ellos o más. Representan, por lo tanto, una forma de materia intermedia entre los átomos y moléculas aislados y los sólidos. Una de las principales características de los agregados atómicos radica en el hecho de que sus propiedades varían de acuerdo con el número de partículas que los componen. Esta cualidad los ha transformado en una herramienta apropiada para analizar la evolución de los sistemas a medida que las partículas se aglomeran hasta llegar a la formación de un sólido extendido. La física de los agregados atómicos adquirió un renovado interés en estas últimas décadas con el surgimiento de las técnicas de laboratorio que permiten producirlos en forma gaseosa a partir de vapores de componentes elementales. Un tipo particular de estos agregados lo constituyen los llamados agregados metálicos, formados por átomos de ciertos metales. De entre todos ellos, este trabajo se dedicará al compuesto por átomos de sodio.

Fue en el año 1984 cuando W. Knight[1] y colaboradores midieron las abundancias relativas de agregados de sodio con distinto número de átomos y encontraron que agregados con determinados números de componentes $N = 8, 20, 40, 58$ y 92 eran especialmente abundantes. La explicación de la existencia de estos "números mágicos" se debe a que para estos agregados los electrones de valencia conforman un sistema de electrones deslocalizado sometido al potencial de campo medio resultante de la interacción de los muchos cuerpos involucrados en el problema. Para dicha situación los niveles de energía de estos electrones se organizan en capas, las cerradas dan lugar a números mágicos en forma similar a lo que sucede en los núcleos atómicos y en los propios átomos. Como consecuencia, la mayoría de las descripciones teóricas de la estructura de los agregados metálicos parten de un modelo de capas en el cual los electrones (al igual que los nucleones en el núcleo) se mueven independientemente en un campo medio. Este campo medio tiene una dependencia espacial similar al campo promedio nuclear, aunque

las escalas de espacio y energías son diferentes. Se debe destacar además, que si bien existen analogías entre los agregados atómicos y los núcleos y átomos, estos tres sistemas se diferencian en sus tamaños. Por otra parte, los agregados pueden estar cargados o ser neutros mientras que la carga nuclear es siempre positiva. Además la carga positiva del agregado se halla distribuida en todo el volumen del mismo mientras que en los átomos se encuentra concentrada en el centro.

El esquema descripto de partícula independiente para los electrones de valencia en los agregados metálicos ha probado ser un modelo muy útil para la interpretación de una amplia variedad de experimentos[2, 3]. De hecho, las estabildades, los números mágicos y potenciales de ionización son algunas de las magnitudes que han sido predichas y reproducidas razonablemente por teorías basadas en la descripción del modelo de capas. Otra clase de experimentos están constituidos por la absorción de fotones por agregados. Estos experimentos que permiten estudiar y analizar las polarizabilidades y frecuencias de resonancia de plasmón[4], han mostrado la necesidad de una teoría que refine a la campo medio.

Al igual que en la física atómica y molecular donde se observó que los potenciales desarrollados teóricamente podían estudiarse y corregirse a través de las secciones eficaces experimentales de dispersión de electrones u otras partículas, también la colisión de electrones de baja energía puede emplearse para explorar la estructura del agregado. El presente trabajo se propone conocer teóricamente la información que podría extraerse de este tipo de experimentos que aún no han sido realizados. Por lo tanto, se estudiará teóricamente la respuesta que exhiben los agregados metálicos frente al impacto de electrones de baja energía.

Aquí se analizarán las dispersiones provocadas por blancos de sodio (metal monovalente) con capas cerradas de electrones de valencia que resultan, en consecuencia, esféricamente simétricos. Para describir la interacción coulombiana entre electrones e iones emplearemos el modelo esférico de "jalea", donde los electrones de valencia se mueven en el campo generado por los iones cargados positivamente; este modelo supone que la carga eléctrica positiva de estos iones está distribuida uniformemente en el volumen del agregado.

Nos concentraremos primero en el estudio cuántico de colisiones elásticas de electrones de baja y muy baja energía por agregados neutros e iónicos a través

de la resolución de la correspondiente ecuación de Schrödinger. Emplearemos principalmente como potencial efectivo de interacción al que se obtiene a través de las ecuaciones de Khon-Sham en la Aproximación de la Densidad Local (LDA) al que se agrega un potencial de polarización provocado por la presencia del electrón incidente. El potencial total se describirá en el capítulo II, donde se analizará la dispersión elástica de electrones con energías de hasta 5 eV por agregados neutros de Na_n ($n = 8, 20$ y 40). Se analizarán, en función de la energía incidente, los desfases de las ondas parciales correspondientes al movimiento relativo y las secciones eficaces diferenciales y totales.

Se presentará también una extensión del formalismo para el estudio de blancos iónicos que se aplicará al agregado de Na_{41}^+ . Este se halla constituido por un agregado de Na_{41} al que le falta un electrón de valencia. Debido a que en este caso los potenciales considerados presentan una componente coulombiana de alcance infinito y la sección eficaz total, en consecuencia, se hace infinita se analizan los cocientes entre las secciones eficaces diferenciales y las de Rutherford y los desfases de las ondas parciales.

A bajas energías incidentes, la dispersión elástica será el proceso dominante, pero a medida que crece la energía puede ocurrir que el electrón sufra una dispersión inelástica que hace que la energía cinética de salida varíe. De entre los distintos tipos posibles de dispersión inelástica se estudiarán aquí, las vinculadas a excitaciones de tipo partícula-agujero. Estas ocurren cuando, como consecuencia de la colisión, un electrón de valencia es promovido desde un nivel por debajo del de Fermi a uno ligado por encima de él. Las amplitudes de transición y las secciones eficaces correspondientes a este tipo de proceso se evaluarán empleando el método de la aproximación de Born con ondas distorsionadas (DWBA). Se presentarán en el capítulo III el formalismo desarrollado para analizarlas y los resultados hallados para los agregados de Na_n ($n = 8$ y 20) y Na_n^+ ($n = 9$ y 21). Se estudian aquí también las modificaciones que introducen en el formalismo los efectos de intercambio entre el electrón incidente y los electrones de valencia del agregado y los resultados hallados para el Na_8 .

En el capítulo IV se presentan las conclusiones obtenidas y en el Apéndice se da un breve resumen de los programas desarrollados para evaluar las dispersiones

elásticas e inelásticas y de los métodos de cálculo empleados en ellos.

CAPÍTULO II: DISPERSIÓN ELÁSTICA

II.1 FORMALISMO PARA LA DISPERSION ELASTICA

Se estudia aquí el problema de la dispersión elástica sufrida por un electrón incidente a causa de la presencia de un agregado metálico. Éste es un problema de muchos cuerpos en el cual el electrón interactúa con cada una de las partículas que forman el agregado. El método más común para tratar este tipo de situaciones es a través de una aproximación de campo medio, en la cual las interacciones son reemplazadas por un potencial efectivo. En este caso, en que el proyectil es un electrón que incide a bajas energías y el blanco un agregado metálico esférico, la interacción se representará a través de un potencial real dependiente sólo de la coordenada relativa entre el electrón y el centro del agregado. En el presente trabajo se empleará principalmente como potencial efectivo de interacción al que se obtiene a partir de las ecuaciones de Kohn-Sham [5] en la Aproximación de la Densidad Local (LDA) que se describirá en II.1.1.

De acuerdo con la mecánica cuántica, el estudio de las colisiones entre dos cuerpos involucra la resolución de la ecuación de Schrödinger del sistema. En el sistema de coordenadas de centro de masas (C.M.), donde el problema queda reducido al de una partícula de masa reducida μ frente a un potencial efectivo $V_{tot}(\vec{r})$, resulta

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{r}}^2 + V_{tot}(\vec{r}) \right\} \chi(\vec{r}) = E\chi(\vec{r}) \quad (1)$$

donde es χ la función de onda del movimiento relativo y E la energía en el C.M. En este caso particular en que la partícula incidente es un electrón de masa, m_e , mucho menor que la del blanco, m_a , constituido por un agregado metálico, encontramos que $\mu = \frac{m_e m_a}{m_e + m_a} \sim m_e$, mientras que $E = E_e \frac{m_a}{m_e + m_a} \sim E_e$, siendo E_e la energía del electrón incidente. La resolución de la ec.(1) permitirá hallar las funciones de onda del movimiento relativo cuyo comportamiento asintótico se relaciona con las secciones eficaces que queremos conocer. Se emplearán en

los cálculos y en la descripción del potencial unidades atómicas (u.a.) en las cuales $\hbar = m_e = e = 1$, donde e es el valor absoluto de la carga del electrón y \hbar es la constante de Planck dividida por 2π . La unidad atómica de longitud es el radio de Bohr $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} \simeq 0.53\text{\AA}$ y la unidad de energía es $\frac{e^2}{a_0} = 2 \text{ Rydberg}$ ($1 \text{ Ry} = 13.6 \text{ eV}$).

II.1.1 EL POTENCIAL EFECTIVO

En los casos que se estudian, los blancos serán agregados de sodio esféricamente simétricos con capas cerradas de electrones de valencia. Dichos electrones se mueven en el campo medio generado por los centros iónicos positivos. Para la interacción coulombiana entre los iones y los electrones de valencia usaremos el modelo denominado de "jalea" en el que se reemplaza la distribución de carga de los centros iónicos por un fondo uniforme positivamente cargado constante sobre el volumen del agregado. En este modelo el radio del agregado está dado por $R_J = r_s N^{1/3}$, siendo N el número de átomos que lo forman y su densidad de carga positiva por $\rho_J = \left(\frac{3}{4\pi}\right) \frac{\omega}{r_s^3} \theta(r - R_J)$, donde r_s es el radio de Seitz-Wigner ($4 a_0$ para el Na) y ω es el número de electrones de valencia (1 en el caso del Na). Dicho fondo positivo actúa como un potencial externo sobre los electrones de valencia cuyas propiedades se determinan en el marco de la aproximación de la funcional de la densidad. Esta aproximación supone que la energía total del agregado es una funcional de la densidad electrónica [6] y en el cálculo del potencial emplearemos la funcional de la densidad de carga electrónica de Kohn-Sham [7]:

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_J + \int \left\{ V_J(\vec{r}) + \frac{1}{2} V_H[\rho(\vec{r})] \right\} \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (2)$$

Describiremos los términos que aparecen en la ecuación (2): $T[\rho]$ es la densidad de energía cinética, E_J es la energía electrostática asociada al fondo de "jalea". Esta última no depende de la densidad electrónica pero se incluye para que $E[\rho]$ represente la energía de ligadura total del agregado. Su expresión, dentro del modelo esférico de "jalea", es:

$$E_J = -\frac{3(\omega N)^2}{5R_J} \quad (3)$$

El tercer término de la ec.(2) representa la interacción coulombiana entre la densidad electrónica y el fondo positivo, donde para calcular el potencial iónico positivo V_J , se toma el que proviene de una esfera uniformemente cargada resultando:

$$V_J = \begin{cases} -\frac{\omega N}{r} & r > R_J \\ -\frac{3}{2} \frac{\omega N}{R_J^3} \left[R_J^2 - \frac{r^2}{3} \right] & r \leq R_J \end{cases} \quad (4)$$

El cuarto término de la ec.(2) es el término que describe la interacción coulombiana directa entre los electrones de valencia:

$$V_H[\rho(\vec{r})] = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad (5)$$

El último término de la ec.(2) $E_{xc}[\rho]$ es la densidad de energía de intercambio y correlación, que da cuenta de la atenuación de la carga electrónica alrededor de un electrón particular debido a la repulsión coulombiana y al principio de exclusión. Dada la dificultad de evaluar este término se recurre usualmente a funcionales aproximadas resultando la más simple, la que hace uso de la aproximación de la densidad local (LDA). En ella la parte de intercambio se calcula en la aproximación de Slater [8]

$$E_x^{LDA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left[\frac{3}{\pi} \right]^{1/3} \int [\rho(\vec{r})]^{4/3} d^3\vec{r} \quad , \quad (6)$$

mientras que para la parte de correlación se emplea comúnmente la aproximación de Gunnarsson y Lundqvist [6, 9] dada por:

$$E_c^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) e_c^{GL}(\rho(\vec{r})) d^3\vec{r} \quad (7)$$

donde la energía de correlación por partícula e_c^{GL} es:

$$e_c^{GL}(\rho) = -0.0666 \left[(1 + x^3) \log \left[1 + \frac{1}{x} \right] + \frac{1}{2}x - x^2 - \frac{1}{3} \right] \quad , \quad (8)$$

con $x = \frac{r_s(\rho)}{11.4}$ y $r_s(\rho) = (3/4\pi\rho)^{1/3}$.

La funcional de la ec.(2) tiene su mínimo variacional cuando es evaluada en la densidad exacta del estado fundamental, es decir, cuando se resuelve la ecuación variacional:

$$\frac{\delta}{\delta \rho(\vec{r})} \left[E[\rho(\vec{r})] - \lambda \int \rho(\vec{r}) d^3 \vec{r} \right] = 0 \quad (9)$$

usando multiplicadores de Lagrange para fijar el número de partículas como

$$\int \rho(\vec{r}) d^3 \vec{r} = \omega N \quad (10)$$

Con el objetivo de evitar la dificultad de hallar explícitamente una funcional de la densidad para la energía cinética, Kohn y Sham propusieron escribir la densidad electrónica en término de funciones de onda de prueba de partícula individual $\phi_i(\vec{r})$, sumando sobre todos los estados ocupados del estado fundamental

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{\omega N} |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (11)$$

con lo cual la densidad de energía cinética se expresa

$$T[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \sum_{i=1}^{\omega N} |\nabla \phi_i(\vec{r})|^2 d^3 \vec{r} \quad (12)$$

De esta manera el potencial de campo medio puede hallarse a través del principio variacional derivando con respecto a las $\phi_i(\vec{r})$ y con la condición adicional de que estén normalizadas. El método descrito conduce a una serie de ecuaciones llamadas de Kohn-Sham:

$$\{\hat{T} + V_{LDA}(\vec{r})\} \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (13)$$

donde \hat{T} es el operador de energía cinética y $V_{LDA}(\vec{r})$ está compuesto por tres términos:

$$V_{LDA}(\vec{r}) = V_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + V_J(\vec{r}) \quad (14)$$

con

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta}{\delta \rho(\vec{r})} E_{xc}[\rho(\vec{r})]$$

Debido a que V_H y V_{xc} dependen de la densidad $\rho(\vec{r})$ las ecuaciones de Kohn-Sham no son lineales en $\phi_i(\vec{r})$ y deben resolverse por iteración hasta obtener la auto-consistencia.

Entre V_H y V_J se produce un apantallamiento (que resulta total cuando se emplea para $\rho(\vec{r})$ la misma distribución uniforme que para la "jalea" de los iones positivos). Como consecuencia de dicho apantallamiento, la contribución de intercambio y correlación constituye la parte más importante del potencial de campo medio.

Por otra parte, en los procesos de colisión entre electrones y agregados, estos últimos responden al campo generado por el electrón incidente a través de una distorsión en su densidad de carga. Como consecuencia, se induce en el agregado una polarización eléctrica \vec{P} (momento dipolar eléctrico por unidad de volumen), que resultará, para un medio isótropo y homogéneo, paralela al campo eléctrico: $\vec{P} = \alpha \vec{E}$, donde α es la polarizabilidad dipolar estática. Esta redistribución de cargas en el agregado genera un potencial de polarización de interacción que debe agregarse al campo medio V_{LDA} . Para describir este término adicional de segundo orden usualmente se utiliza en física atómica la aproximación de Buckingham [10, 11], aproximación que adoptaremos en el presente trabajo:

$$V_{pol} = -\frac{\alpha e^2}{2(d^2 + r^2)^2}, \quad (15)$$

donde d es un parámetro de "corte" que será, en nuestro caso, del orden del tamaño del agregado, cuyo efecto se analizará más adelante. Debido a las unidades atómicas empleadas en (15), $e^2 = 1$.

Por lo tanto el potencial total de interacción para la dispersión estará dado por:

$$V_{tot}(\vec{r}) = V_{LDA}(\vec{r}) + V_{pol}(\vec{r}) \quad (16)$$

El término $V_{LDA}(\vec{r})$ se obtiene siguiendo el formalismo descrito mediante un programa de cálculo independiente (ver apéndice) del que determina la sección eficaz de dispersión.

II.1.2 AMPLITUD DE DISPERSIÓN Y SECCIÓN EFICAZ ELÁSTICA

Para capas cerradas el potencial descrito es esféricamente simétrico, es decir sólo depende de la magnitud r del vector \vec{r} que une el centro de fuerzas con el electrón incidente. En razón de que las fuerzas son centrales, el momento angular ℓ se conserva y en este caso las soluciones χ de la ecuación de dispersión de Schrödinger (1) pueden ser separadas en coordenadas polares esféricas. Es decir, adoptando un sistema de coordenadas esférico con el eje z en la dirección de incidencia y el origen coincidente con el del vector \vec{r} , la función de onda χ puede desarrollarse en la base de armónicos esféricos $Y_{\ell m}(\theta, \phi)$, autofunciones del momento angular, de la siguiente manera:

$$\chi(k, r) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} c_{\ell m}(k) R_{\ell m}(k, r) Y_{\ell m}(\theta, \phi) \quad (17)$$

Usando el desarrollo anterior obtenemos para la función radial del movimiento relativo la ecuación:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + k^2 - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - U(r) \right] f_{\ell}(k, r) = 0 \quad (18)$$

aquí

$$f_{\ell}(k, r) = r R_{\ell}(k, r)$$

(se ha omitido el subíndice m pues esta función no depende del mismo debido a la simetría polar de las fuerzas), $U = 2\mu V_{tot}/\hbar^2 = 2V_{tot}$ en u.a. y $k = \sqrt{2\mu E}/\hbar = \sqrt{2E}$ en u.a.

Esta última es la ecuación que se resuelve numéricamente hasta un radio de empalme donde el valor de $U(r)$ es despreciable; se conocen allí las condiciones de contorno que deben cumplir las f_{ℓ} . Dichas condiciones de contorno exigen, para potenciales que decaen más rápido que $1/r$ como ocurre con los agregados neutros, que las soluciones tiendan a combinaciones lineales de las funciones esféricas de Bessel $j_{\ell}(kr)$ y $n_{\ell}(kr)$. Es decir,

$$f_{\ell}(k, r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} kr [A_{\ell}(k)j_{\ell}(kr) + B_{\ell}(k)n_{\ell}(kr)] \quad , \quad (19)$$

donde, si empleamos la expresión asintótica de las funciones de Bessel, se halla:

$$f_{\ell}(k, r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} C_{\ell}(k) \text{sen}[kr - \frac{1}{2}\ell\pi + \delta_{\ell}(k)] \quad (20)$$

con

$$C_{\ell}(k) = \{[A_{\ell}(k)]^2 + [B_{\ell}(k)]^2\}^{1/2} \quad (21)$$

y

$$\tan \delta_{\ell}(k) = -B_{\ell}(k)/A_{\ell}(k) \quad (22)$$

Además las ecuaciones (19), (20) y (22) permiten escribir

$$R_{\ell}(k, r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} kA_{\ell}(k)[j_{\ell}(kr) - \tan \delta_{\ell}(k) n_{\ell}(kr)] \quad (23)$$

Debe notarse que la existencia de la interacción $V_{tot}(\vec{r})$ es responsable de la presencia de las cantidades $\delta_{\ell}(k)$, llamadas desfasajes. Si la interacción no existiera la solución $f_{\ell}(k, r)$ (eq.20) no incluiría este desfasaje en su expresión coincidiendo así con la solución correspondiente a una partícula libre.

La amplitud de dispersión se determina a partir de la expresión asintótica de la función de onda χ que describe la dispersión; esta función incluye una onda plana incidente y una onda esférica saliente modulada angularmente[10]

$$\chi_{\vec{k}_i}(k, r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} C(k) \left[e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + f(k, \theta) \frac{e^{ikr}}{r} \right] , \quad (24)$$

donde \vec{k}_i es el vector de onda en la dirección de incidencia y

$$\begin{aligned} f(k, \theta) &= \frac{1}{2ik} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) [e^{2i\delta_{\ell}(k)} - 1] P_{\ell}(\cos \theta) \\ &= \frac{1}{k} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) e^{i\delta_{\ell}(k)} \text{sen} \delta_{\ell}(k) P_{\ell}(\cos \theta) \end{aligned} \quad (25)$$

Por lo tanto la sección eficaz diferencial será:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(k, \theta) = |f(k, \theta)|^2 \quad (26)$$

mientras que la sección eficaz total está dada por la integral angular

$$\begin{aligned} \sigma_{tot}(k) &= 2\pi \int_0^\pi \frac{d\sigma}{d\Omega}(k, \theta) \sin \theta d\theta \\ &= \frac{4\pi}{k^2} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) \sin^2 \delta_\ell(k) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sigma_\ell(k) \end{aligned} \quad (27)$$

En (27), $\sigma_\ell(k)$ es la sección eficaz parcial cuya obtención depende del conocimiento de los desfases.

II.1.3 CALCULO DE LOS DESFASAJES

Como vimos, el cálculo de las secciones eficaces involucra el conocimiento de los desfases, los cuales están determinados por el comportamiento asintótico de las funciones de onda. Para hallar estos desfases, provocados por la presencia del potencial efectivo del agregado, se desarrolló un programa de cálculo que resuelve numéricamente la ecuación de Schrödinger (18) empleando el método Cowell[12] de integración (ver Apéndice). Las soluciones se hallan para cada energía incidente y para cada valor del impulso angular ℓ , integrando hasta un radio máximo R_{max} donde la influencia del potencial $U(r)$ es despreciable.

Las condiciones de contorno establecen que la función de onda obtenida numéricamente R_ℓ y su derivada $\frac{dR_\ell}{dr}$ deben ser continuas, por lo tanto las condiciones que deben satisfacerse son:

$$[R_\ell(k, r)]_{r=R_{max}} = k [A_\ell(k)j_\ell(kr) + B_\ell(k)n_\ell(kr)] \quad (28)$$

$$\left[\frac{dR_\ell}{dr} \right]_{r=R_{max}} = k^2 [A_\ell(k)j'_\ell(kr) + B_\ell(k)n'_\ell(kr)] \quad (29)$$

De (28) y (29) se hallan a través de la ecuación (22) los desfases, que se presentarán en II.2.

II.1.4 AMPLITUD DE DISPERSIÓN PARA AGREGADOS IÓNICOS

Para clusters de capas cerradas iónicas positivos (aquellos a los que les falta un electrón de valencia), permanece una contribución coulombiana de rango infinito en el potencial promedio que decae como $1/r$. Por lo tanto, cuando $r \rightarrow \infty$ este término coulombiano dominará en la ecuación (18) y como consecuencia las funciones de onda radiales tenderán, asintóticamente, a combinaciones lineales de las funciones esféricas de Coulomb regulares e irregulares F_ℓ y G_ℓ , soluciones de la ecuación de dispersión cuando sólo existe potencial coulombiano:

$$f_\ell(k, r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} [\tilde{A}_\ell(k)F_\ell(kr) + \tilde{B}_\ell(k)G_\ell(kr)] \quad (30)$$

La relación anterior puede reescribirse

$$f_\ell(k, r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \tilde{A}_\ell(k) [H_\ell^{(-)}(k, r) + \exp(2i\Delta_\ell)H_\ell^{(+)}(k, r)] \quad (31)$$

donde $H_\ell^\pm = \exp(\mp i\sigma_\ell^\pm)\{F_\ell \pm iG_\ell\}$, $\Delta_\ell = \sigma_\ell^\pm + \hat{\delta}_\ell$ y σ_ℓ^\pm es el desfase de Coulomb. El desfase adicional $\hat{\delta}_\ell$ se debe a las componentes de corto alcance y de polarización del potencial. Este desfase puede hallarse aplicando la condición de continuidad de la función y su derivada en el radio máximo hasta donde se resuelve numéricamente la ec. (18)

$$\left[\frac{1}{f_\ell} \frac{df_\ell}{dr} \right]_{r=R_{max}} = \frac{k[F'_\ell(kR_{max}) - \tan \hat{\delta}_\ell(k) G'_\ell(kR_{max})]}{F_\ell(kR_{max}) - \tan \hat{\delta}_\ell(k) G_\ell(kR_{max})} \quad (32)$$

donde

$$\tan \hat{\delta}_\ell(k) = -\tilde{B}_\ell(k)/\tilde{A}_\ell(k) \quad (33)$$

La amplitud de dispersión general ahora resulta: $f(\theta) = f_c(\theta) + \hat{f}(\theta)$, donde $f_c(\theta)$ es la amplitud de dispersión coulombiana

$$f_c(\theta) = -\eta e^{2i\sigma_0} \frac{-i\eta \log(\text{sen}(\frac{1}{2}\theta))}{2k \text{sen}(\frac{1}{2}\theta)} \quad (34)$$

con $\eta = \frac{mZ_1 Z_2 e^2}{\hbar^2 k} = \frac{1}{k}$ (en u.a.) y

$$\hat{f}(\theta) = (2ik)^{-1} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) \exp(2i\sigma_\ell) \{ \exp(2i\hat{\delta}_\ell) - 1 \} P_\ell(\cos\theta).$$

Para el caso de agregados ionizados la expresión a ser evaluada es el cociente:

$$\frac{(d\sigma/d\Omega)}{(d\sigma_{Ruth}/d\Omega)} = \left| 1 + \frac{\hat{f}(\theta)}{f_c(\theta)} \right|^2. \quad (35)$$

ya que para estos blancos ionizados la sección eficaz total diverge. En II.3 y III.4 se presentan cálculos específicos de los corrimientos $\hat{\delta}_\ell$.

II.2 RESULTADOS DE LA DISPERSIÓN ELÁSTICA PARA AGREGADOS NEUTROS

En la figura 1 se muestran los potenciales de interacción calculados mediante las ecuaciones descritas en II.1.1 más la barrera centrífuga para los sistemas $e^- - Na_n$ ($n = 8, 20$ y 40) (líneas continuas). Las líneas de rayas corresponden al potencial sin la contribución del término de polarización para $\ell = 0$. El valor de la polarización α fue tomado de resultados experimentales [13]. En estas figuras se observa, para $\ell > 0$, la existencia de barreras que podrían dar lugar a estados cuasi-estacionarios. Estos se manifestarían a través de resonancias en las secciones eficaces cuando la energía incidente se aproxime a la energía de dichos estados metaestables. Se muestran, en las mismas figuras, las energías correspondientes a los estados ligados (polarización incluida), que serán relevantes en el estudio de la dispersión inelástica que se realizará en el capítulo siguiente.

Los desfases δ_ℓ de las ondas parciales en función de la energía incidente obtenidos para cada sistema de acuerdo a ec. (23),(28) y (29) se presentan en la figura 2. A grandes energías todos los desfases convergen (el gran rango de energías fue seleccionada sólo para mostrar esta convergencia), mientras que a pequeñas energías su valor límite es $n_\ell\pi$ siendo n_ℓ el número de estados ligados de momento angular ℓ del sistema (Teorema de Levinson[10]). Como puede verse de la fig. 2 para el Na_8 hay dos estados ligados s , dos p y uno d ; para el Na_{20} hay tres estados ligados s , tres p , dos d , dos f , uno g y uno h y para el Na_{40} hay cuatro estados ligados s , tres p , tres d , dos f , dos g , uno h y uno i .

Una característica de una energía de resonancia es un rápido incremento en π del desfase sobre un pequeño intervalo de energía. Esto puede observarse,

claramente en la fig. 2, para el Na_8 en $\ell = 4$ a $E_r \sim 0.63 \text{ eV}$, para el Na_{20} en $\ell = 6$ a $E_r \sim 1.09 \text{ eV}$ y para Na_{40} en $\ell = 8$ a $E_r \sim 1.45 \text{ eV}$

Las secciones eficaces elásticas totales en función de la energía del electrón incidente para estos sistemas se presentan en la figura 3, donde también se grafican las contribuciones parciales debidas a cada momento angular. Las figuras muestran una rica estructura que puede relacionarse con el comportamiento de los desfasajes.

En el Na_8 (fig. 3.a) la sección eficaz total en función de la energía incidente permite distinguir dos máximos bien definidos. El que se halla alrededor de 0.63 eV corresponde a la resonancia en $\ell = 4$ antes descrita; el que aparece aproximadamente a 0.07 eV se debe a un estado cuasi-estacionario que se produce a esa energía para $\ell = 2$.

El comportamiento angular de las secciones eficaces diferenciales revela la presencia de dichas resonancias cuando la energía del electrón incidente coincide con las energías resonantes. Esto puede verse en la figura 4 donde se han graficado las secciones eficaces diferenciales para energías incidentes: 0.07 eV , 0.3 eV , 0.63 eV , 1.2 eV y 1.7 eV ; allí observamos que para energías cercanas a una resonancia las distribuciones angulares presentan tantos mínimos como el P_ℓ dominante.

En el Na_{20} (fig. 3.b) la resonancia de $\ell = 6$ a $E_r \sim 1.09 \text{ eV}$ da lugar a un pico bien definido en la sección eficaz a esa energía; en este caso se ha observado que el estado cuasi-ligado se produce apenas por debajo de la barrera. La sección eficaz presenta máximos a aproximadamente 0.5 eV y a 2.27 eV debidos a estados cuasi-estacionarios muy anchos que ocurren a esas energías para $\ell = 4$ y 7 , respectivamente. Para estos valores de ℓ las energías están apenas por encima del tope de la barrera. El pico ancho a $\sim 0.15 \text{ eV}$ proviene principalmente de las ondas parciales correspondientes a $\ell = 1$ y $\ell = 2$. Al menos para la contribución de $\ell = 1$, el pico no tiene nada que ver con una resonancia y es sólo debido al hecho de que una sección eficaz parcial siempre tiene un máximo cuando el desfasaje atraviesa un múltiplo de $\pi/2$.

Como se espera, las secciones eficaces diferenciales muestran una estructura que varía significativamente en función de la energía del electrón incidente (fig.

5 a y b). Por ejemplo, a $E_r \sim 1.09 \text{ eV}$ la sección eficaz diferencial (fig. 5) está dominada por la contribución de $\ell = 6$; donde se ha comprobado que la posición de los mínimos coincide aproximadamente con los ángulos para los cuales el polinomio de Legendre $P_{\ell=6}(\cos\theta)$ pasa por cero. Para otras energías incidentes lejanas a la resonancia la estructura de las secciones eficaces diferenciales puede relacionarse a alguna onda parcial dominante pero con fuertes contribuciones de las vecinas.

En el Na_{40} (fig. 3.c) la resonancia a $E_r \sim 1.45 \text{ eV}$ mencionada al analizar los desfases se manifiesta a través de un máximo estrecho. Esta sección eficaz total también posee picos a $E \sim 0.15 \text{ eV}$ y a $E \sim 0.4 \text{ eV}$. El primero se debe a un estado muy ancho para $\ell = 3$, el segundo surge de la contribución de $\ell = 5$. A muy bajas energías ($\sim 3 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$), hay un pico en la sección eficaz debido a la contribución de $\ell = 1$ (ver fig. 6), que es causado por el paso del desfase por un múltiplo de $\pi/2$ (ver fig. 2.c). Finalmente en la misma figura se observa que a muy bajas energías ($E \sim 10^{-4} \text{ eV}$), la sección eficaz se aproxima a un valor constante, solo dependiente de la contribución parcial $\ell = 0$.

Ya se ha dicho que la sección eficaz diferencial ($d\sigma/d\Omega$) para una dada energía también brinda información acerca de las resonancias. En la figura 7, se muestra la distribución angular para el sistema $e^- - Na_{40}$ a $E = 1.45 \text{ eV}$. Como se espera, los cálculos teóricos presentan mínimos que coinciden aproximadamente con los ceros del polinomio de Legendre $P_{\ell=6}$ (la distorsión se debe principalmente a la interferencia con la contribución parcial $\ell = 6$). Por lo tanto, la observación experimental de la distribución angular podría dar información acerca del momento angular del estado metaestable que caracteriza a la resonancia.

Si observamos las secciones eficaces totales obtenidas para los tres sistemas (fig. 3) anteriores y las obtenidas para el Na_{58} y Na_{92} (figura 8), que se agregan para exhibir mejor la relación entre éstas y el tamaño de los agregados, se puede notar que el número de máximos y el impulso angular asociado a los mismos aumenta a medida que el blanco crece; esto se debe a que al incrementarse el número de átomos que forman el agregado crece el número de momentos angulares plausibles de generar estados cuasi-ligados.

II.2.1 COMPORTAMIENTO A MUY BAJAS ENERGÍAS

Se extenderá ahora el análisis de los resultados para muy bajas energías (hasta 10^{-7} eV). Si extendemos el rango de energías incidentes a dicha zona (figuras 9.a y 10.a) vemos que contribuye fundamentalmente a la sección eficaz total la sección eficaz parcial $\sigma_{\ell=0}$. La teoría de dispersión[10, 14] predice que para potenciales de interacción que decaen más rápido que $1/r^3$ la sección eficaz debería aproximarse a un valor constante a medida que la energía se aproxima a cero. Para los agregados neutros los potenciales decaen como $1/r^4$ (debido al término de polarización), alcanzándose al valor constante para el Na_8 a 10^{-4} eV y para el Na_{20} a 10^{-5} eV, mientras que el desfase correspondiente $\delta_{\ell=0}$ se aproxima a 3π en el Na_8 y a 4π en el Na_{20} de acuerdo con el hecho de que estos potenciales son capaces de producir 3 y 4 estados s ligados respectivamente. Los valores límites de las secciones eficaces totales estarán dados por la relación $\sigma_{k \rightarrow 0}^{T \text{ot}} = 4\pi\bar{\alpha}^2$ donde $\bar{\alpha}^2$ es la longitud de dispersión. Notemos que para el caso particular de interacciones que decaen como α/r^4 es válida una expansión a bajas energías del tipo[14]

$$k \cot g \delta_0 = (4\pi/\sigma)^{1/2} = -1/\bar{\alpha} + (\pi\alpha/3\bar{\alpha}^2)k + \dots \quad (36)$$

y por lo tanto términos lineales en k pueden contribuir significativamente a la sección eficaz aún a energías incidentes bajas. La ecuación (36) explica por qué en este caso el valor asintótico se alcanza a tan bajas energías.

La longitud de dispersión $\bar{\alpha}$ tiene una interpretación geométrica simple[14]: es la intersección de la asíntota de la función de onda radial f_0 con el eje r (cuando $k = 0$). Se obtuvo para el Na_8 un valor $\bar{\alpha} \sim 24a_0$ (figura 9.c) mientras que para el Na_{20} es $\bar{\alpha} \sim 252a_0$; este valor alto se debe a que el potencial de interacción particular se halla justo ligando un estado extra s , es decir, cerca de una energía de resonancia cero (a una energía exacta de resonancia cero $\bar{\alpha} = \infty$). Esto puede apreciarse en la figura 10.c y está de acuerdo con el hecho de que $\lim_{k \rightarrow 0} \delta_0 = 4\pi$ (figura 10.b) indicando que hay un cuarto estado s ligado a una energía muy cercana a cero.

II.2.2 EFECTOS EN LOS RESULTADOS DEBIDO A MODIFICACIONES DE LOS POTENCIALES DE CAMPO MEDIO

Queremos analizar la dependencia de los resultados con eventuales variaciones del potencial de polarización. Como ya se dijo dicho potencial fue aproximado por la parametrización de Buckingham, que tiene el comportamiento correcto para muy grandes y muy pequeñas distancias. El valor de α se tomó de datos experimentales y por lo tanto el único parámetro que queda por determinar es la distancia de corte d . En colisiones entre electrones y átomos, según la bibliografía, este valor está alrededor o un poco por encima del tamaño del átomo [11]. Usando un criterio similar y considerando que el radio de la distribución de carga del fondo positivo para el Na_{20} es de alrededor de $11a.u.$, se usó para este cluster el valor de $d = 13a.u.$. Los resultados para las energías consideradas en estas dispersiones no resultaron extremadamente sensibles a variaciones en este parámetro. En la figura 11 se pueden ver resultados para $d = 12, 13$ y $14a.u.$. Como puede apreciarse, la estructura general de los resultados se conserva a pesar de que se producen pequeños corrimientos en las posiciones e intensidades de las resonancias.

Uno de los aspectos más interesantes de los experimentos de dispersión de electrones como los discutidos aquí teóricamente sería la posibilidad de analizar los distintos potenciales de campo medio usados corrientemente en la descripción de la estructura del agregado. En la figura 12 se muestra como se modifican los resultados teóricos cuando se emplea un potencial ligeramente diferente. La línea continua corresponde al potencial LDA. La línea de rayas corresponde al resultado que se obtiene cuando se utiliza una parametrización de la densidad electrónica propuesta por M. Brack[15] que emplea un formalismo de densidad variacional en una aproximación semiclásica. A pesar de que ambos potenciales son muy similares, el LDA predice un estado ligado $2f$ que no aparece en el potencial de Brack y esto se manifiesta en una fuerte resonancia $\ell = 3$ que no aparece en los cálculos con el potencial LDA.

Como se ha dicho anteriormente el problema de la dispersión electrón-agregado involucra básicamente la construcción de un potencial efectivo de interacción. En los cálculos previos se ha aproximado a este potencial por el potencial real de

campo medio LDA más una corrección debida a la polarización del blanco. Resulta interesante ver el efecto de la inclusión de una componente imaginaria en el potencial que tenga en cuenta otros procesos que pueden extraer flujo del canal elástico. De acuerdo con la referencia [16] se ha estimado la intensidad imaginaria como $W \sim \frac{\hbar^2 k}{2\lambda m}$ donde k es el número de onda del electrón incidente y λ es el camino libre medio de los electrones en el cluster. Se tomó para λ el mismo valor que tiene en la masa infinita de sodio $\sim 200a.u.$ [17] y por simplicidad se supuso la misma dependencia radial para $W(r)$ que para la parte real del potencial LDA.

En la figura 13 se muestra para el agregado Na_{20} una comparación entre los resultados previos de la fig. 3.b (línea continua) y la sección eficaz total obtenida con la corrección antes mencionadas. Como se espera, a muy bajas energías los resultados son similares y, con el aumento de E , algunos picos de resonancia se corren levemente. La inclusión de la parte imaginaria reduce el valor absoluto de las secciones eficaces pero prácticamente mantiene la forma.

II.3 RESULTADOS DE LA DISPERSIÓN ELÁSTICA PARA AGREGADOS IÓNICOS

Se estudia ahora la dispersión de un electrón por el agregado iónico Na_{41}^+ . En la figura 14 se muestra el potencial de campo medio más el término centrífugo. La principal diferencia con el agregado neutro Na_{40} es el remanente coulombiano (comparar con la figura 1.c). Este término coulombiano atractivo de largo alcance domina a grandes distancias y genera un pozo más profundo dentro del cluster. El potencial todavía presenta depresiones, pero para momentos angulares más altos que en el caso neutro. En particular, para $8 \leq \ell \leq 11$ la figura muestra la existencia de barreras que pueden dar lugar a estados cuasi-estacionarios.

Para la polarizabilidad dipolar estática del Na_{41}^+ no hay resultados experimentales directos disponibles. Por lo tanto se empleó $\alpha = 4330$ deducido de la frecuencia de resonancia del plasmón experimental ω_r de la referencia [20] y la relación $\alpha = R^3(\omega_s/\omega_r)^2$ [21] donde $R^3 = (a_0 r_s)^3 N$ y ω_s es la frecuencia superficial clásica del plasmón (3.4 para el Na).

Los desfases $\hat{\delta}_\ell$ para $\ell = 0$ a $\ell = 12$ en función de la energía del electrón

incidente se grafican en la figura 15. Para grandes energías los desfases se aproximan a cero, como en el caso de los agregados neutros, pero el comportamiento para bajas energías difiere debido a que, para un potencial atractivo de largo alcance que decae como $1/r$, no existe el equivalente del teorema de Levinson.

Para agregados iónicos la sección eficaz total diverge. Sin embargo, se pueden observar resonancias cuando se calculan las secciones eficaces diferenciales divididas por la sección eficaz de Rutherford. Como puede verse de la figura 16, para una energía de 0.9 eV, el cociente $d\sigma/d\sigma_{Ruth}$ tiene mínimos que se corresponden en forma aproximada con los ceros del polinomio de Legendre $P_{\ell=9}$ (además de alguna interferencia con los términos correspondientes a $\ell = 7$ y $\ell = 8$). Esta es una manifestación de la resonancia $\ell = 9$ que el sistema tiene a esa energía (ver también fig. 15). Lejos de una energía de resonancia (por ejemplo a 0.01 y 5 eV), el cociente de las secciones eficaces no tiene estructura definida.

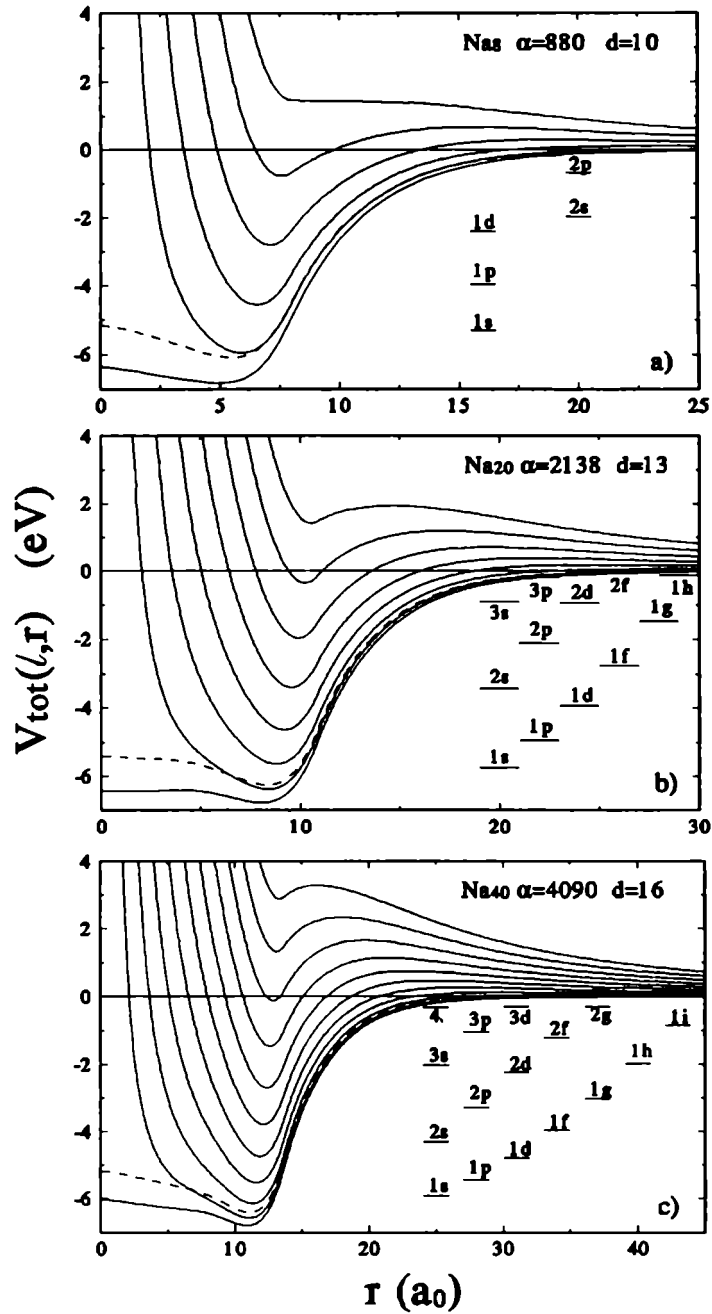


Figura 1: Potenciales efectivos para Na_8 (para $0 \leq \ell \leq 5$), Na_{20} ($0 \leq \ell \leq 7$) y Na_{40} ($0 \leq \ell \leq 10$). Las líneas continuas incluyen las contribuciones de los potenciales de campo medio, de polarización y centrífugo. El potencial sin la corrección de polarización se muestra sólo para $\ell = 0$ (líneas de rayas). Del lado derecho de las figuras se muestran los estados ligados de partícula simple para el potencial total (polarización incluida).

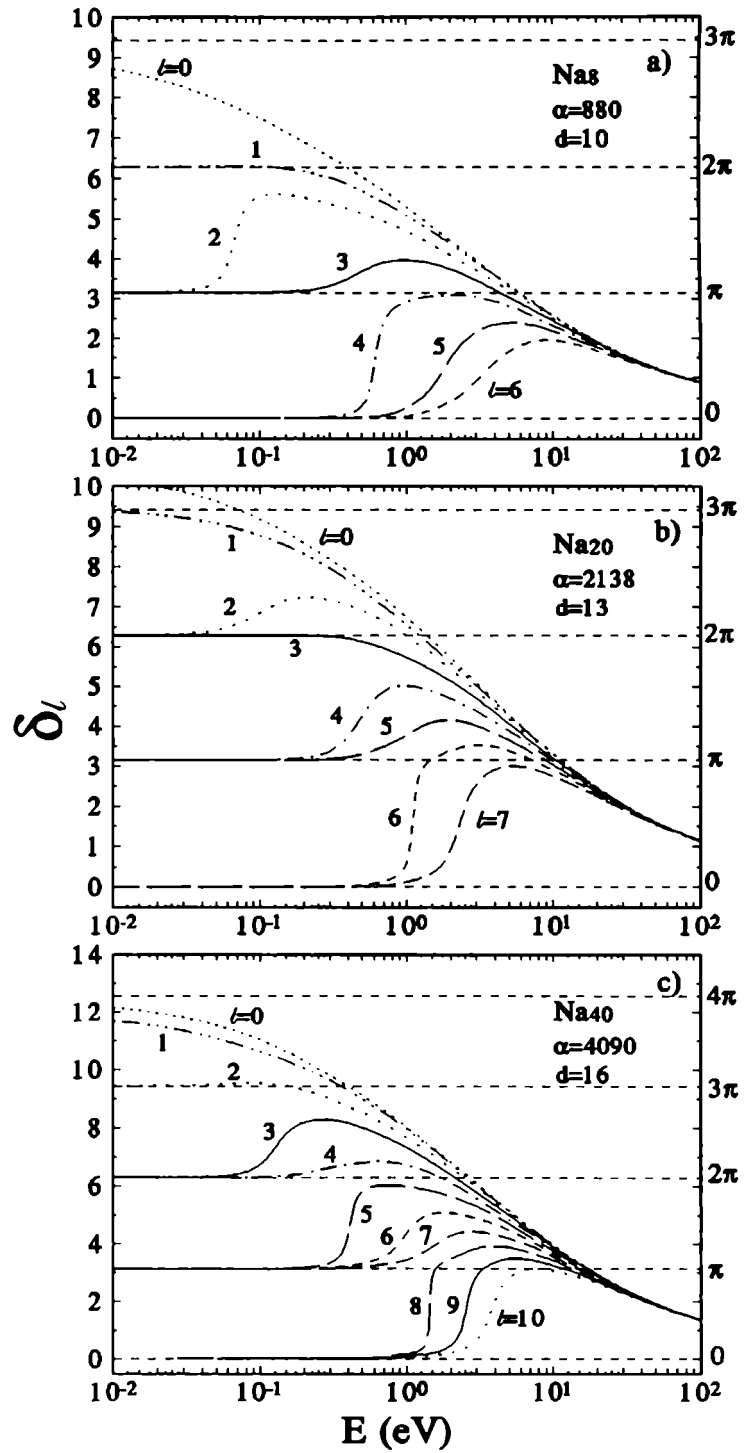


Figura 2: Desfasajes para distintos valores de l en función de la energía del electrón incidente para los sistemas $e^- - \text{Na}_n$ ($n = 8, 20, 40$).

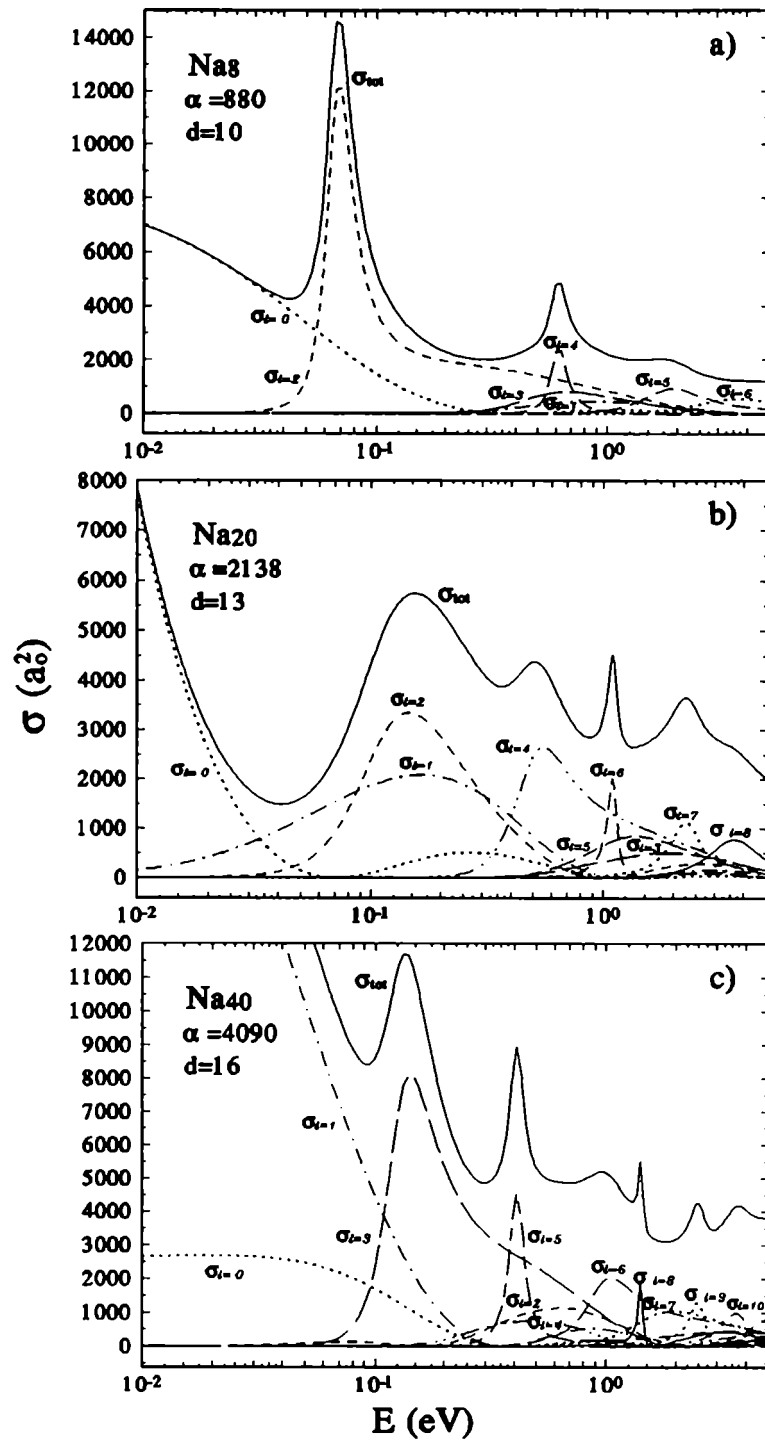


Figura 3: Secciones eficaces totales y parciales en función de la energía incidente para los sistemas $e^- - \text{Na}_n$ ($n = 8, 20, 40$).

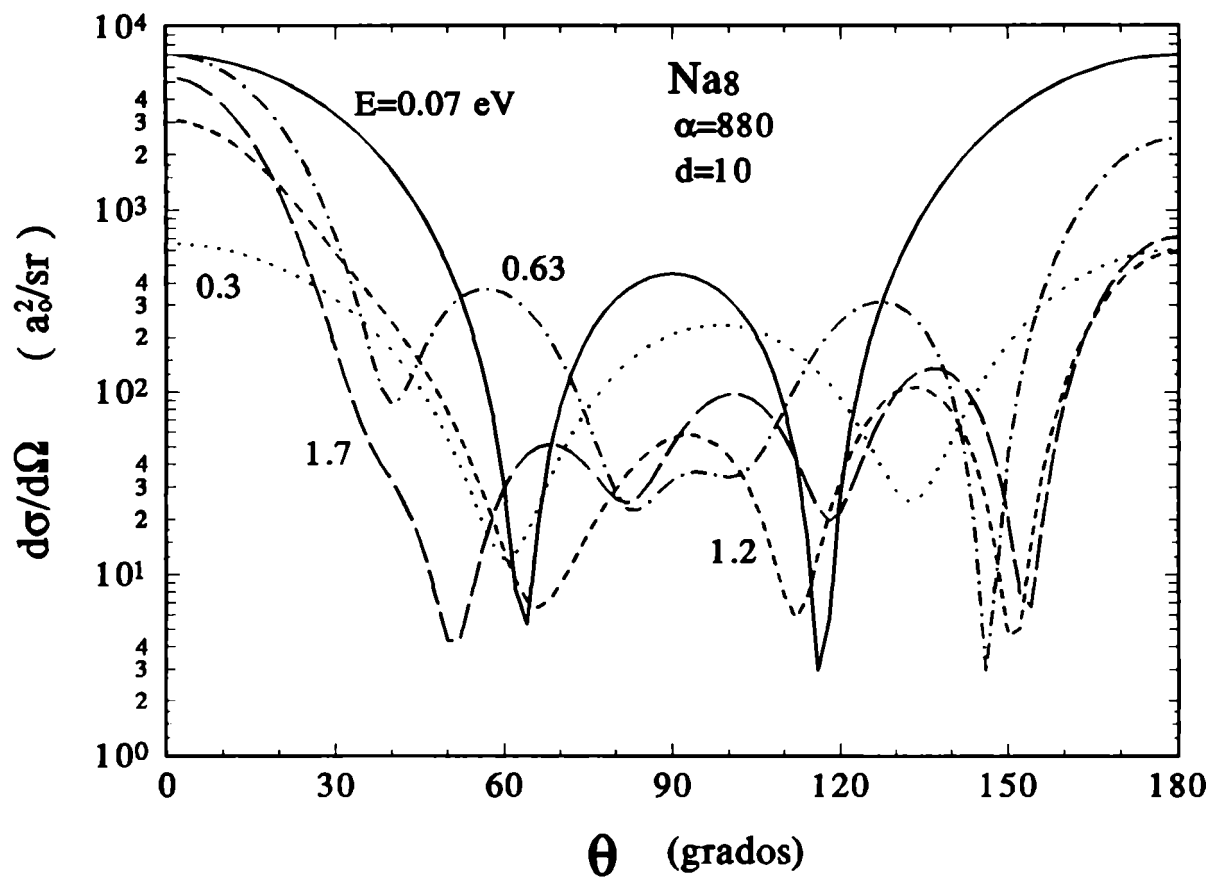


Figura 4: Secciones eficaces diferenciales elásticas para varias energías incidentes correspondiente al sistema e^- -Na₈.

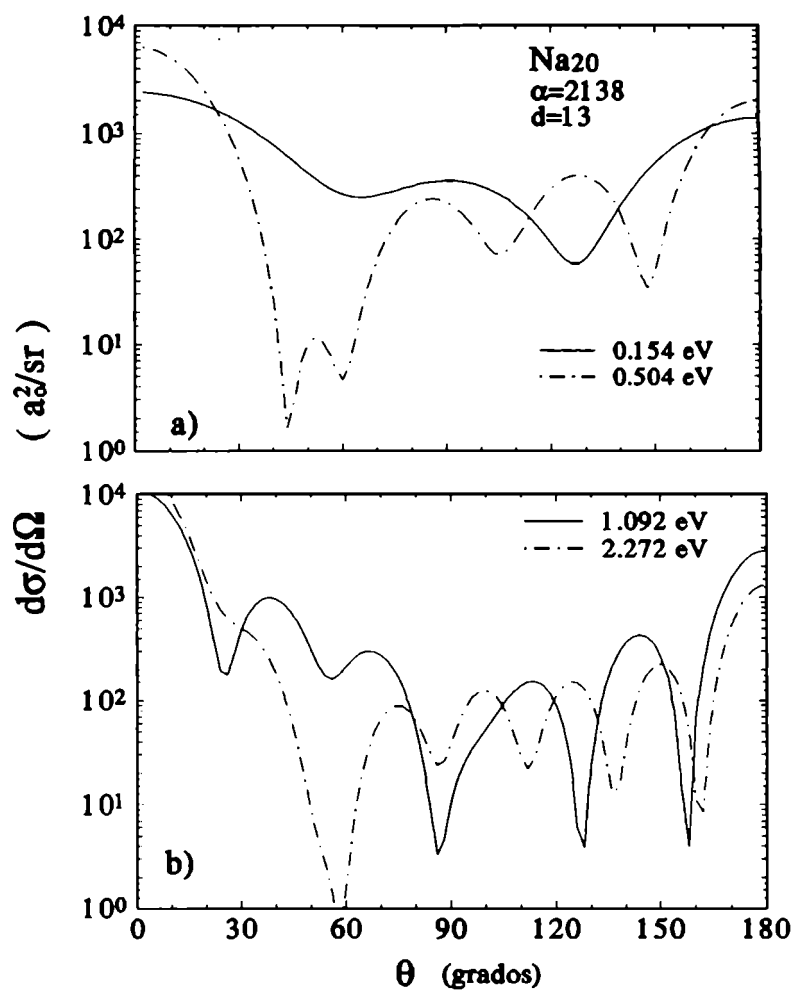


Figura 5: Secciones eficaces diferenciales elásticas para varias energías incidentes correspondiente al sistema $e^- - \text{Na}_{20}$.

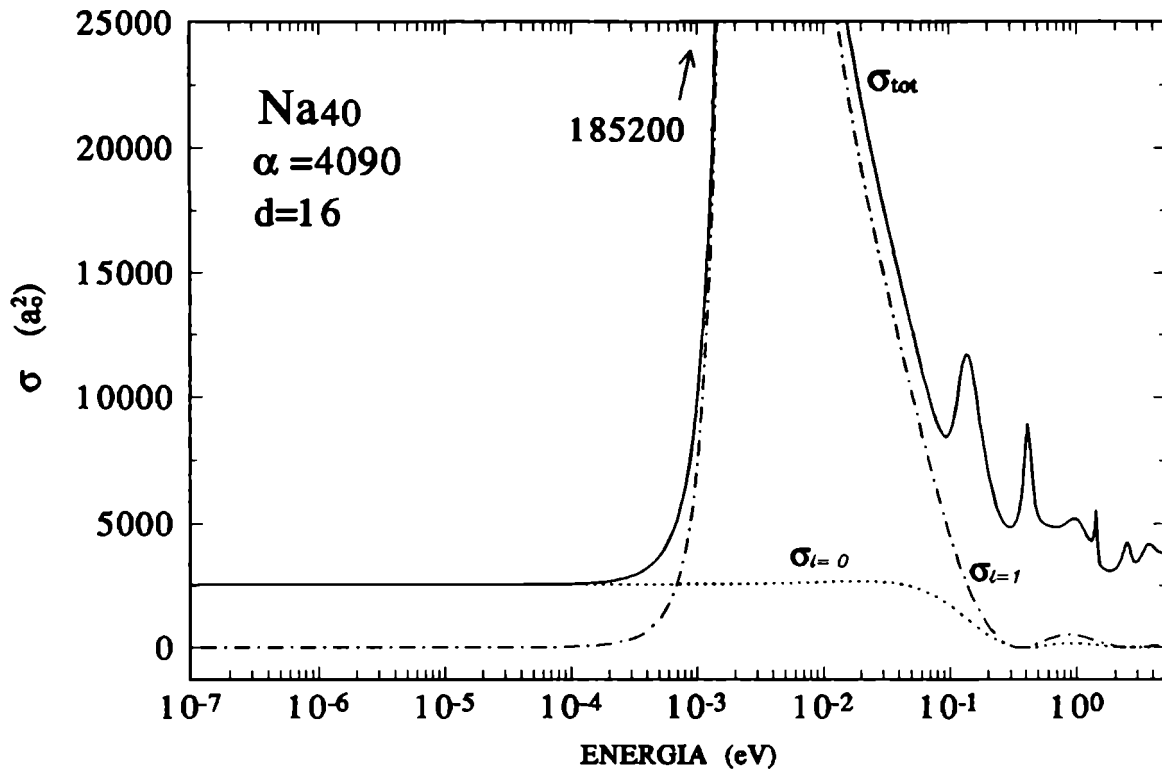


Figura 6: Sección eficaz total elástica para un rango extendido de muy bajas energías incidentes para el sistema $e^- - Na_{40}$.

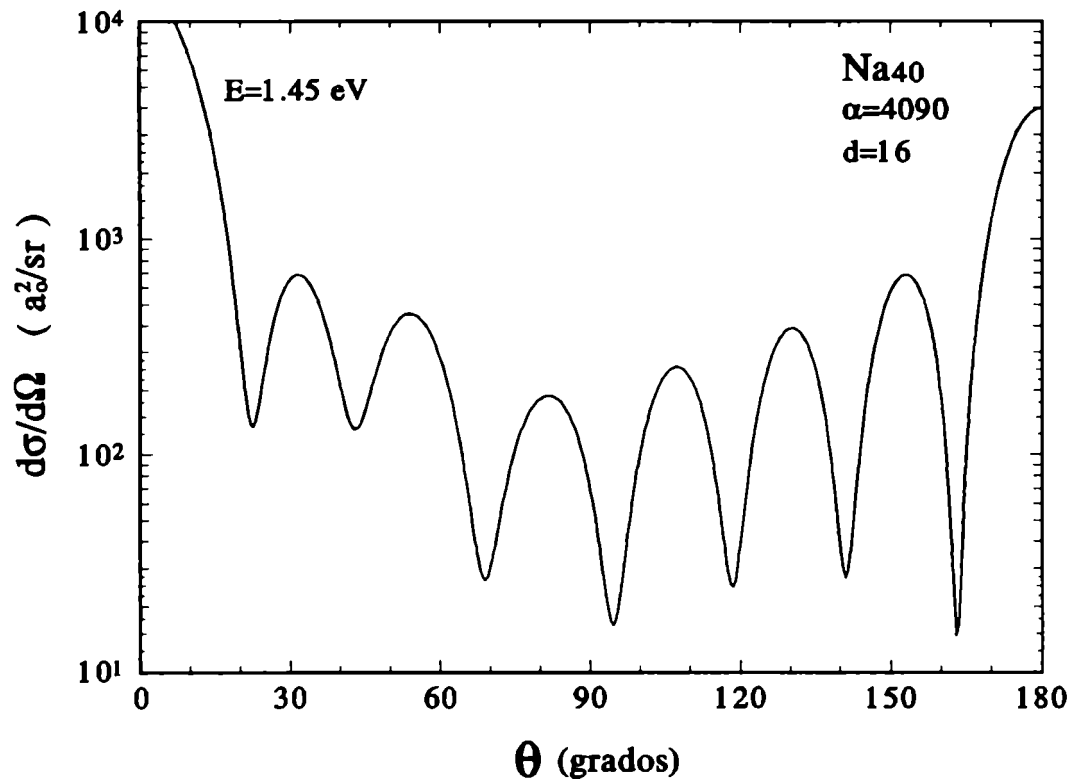


Figura 7: Sección eficaz diferencial para el sistema $e^- - \text{Na}_{40}$ a energía incidente $E = 1.45 \text{ eV}$.

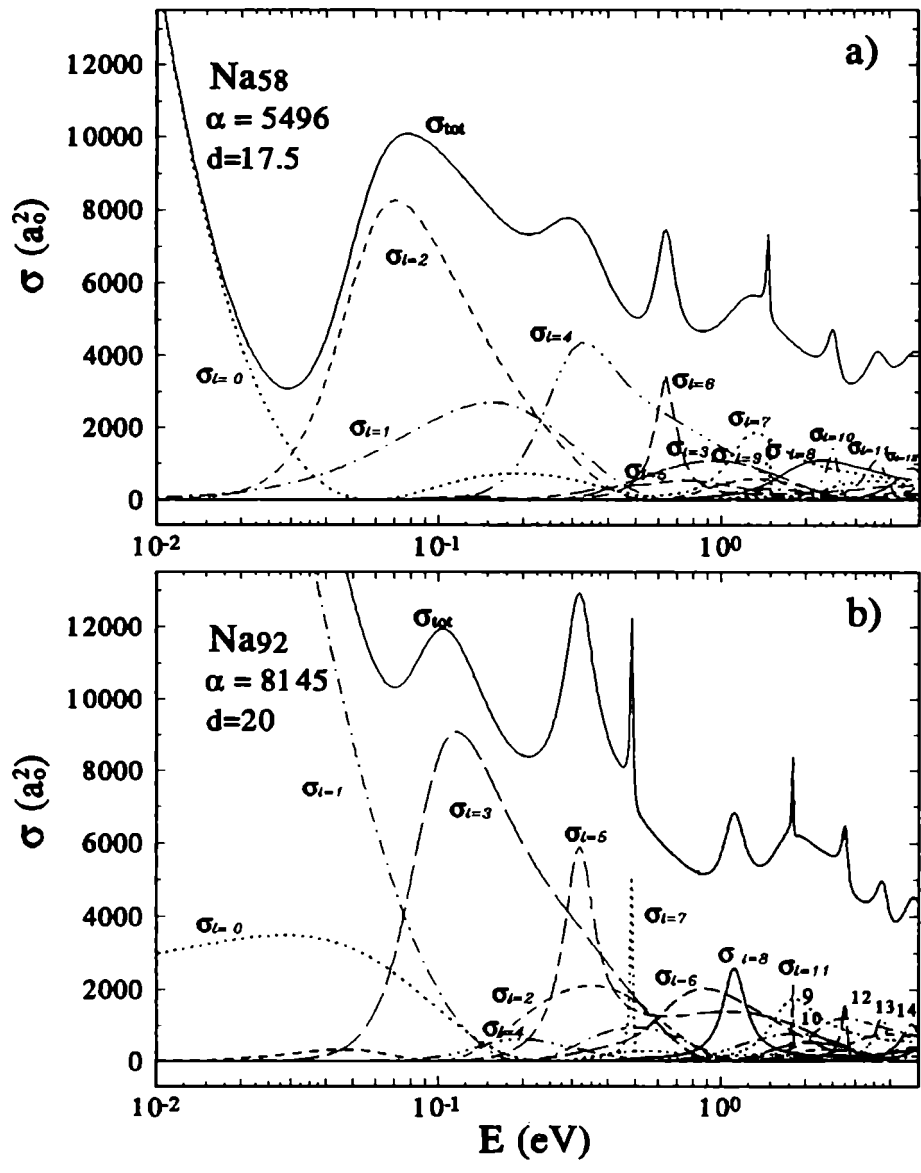


Figura 8: Secciones eficaces totales y parciales en función de la energía incidente para los sistemas $e^- - \text{Na}_n$ ($n = 58$ y 92).

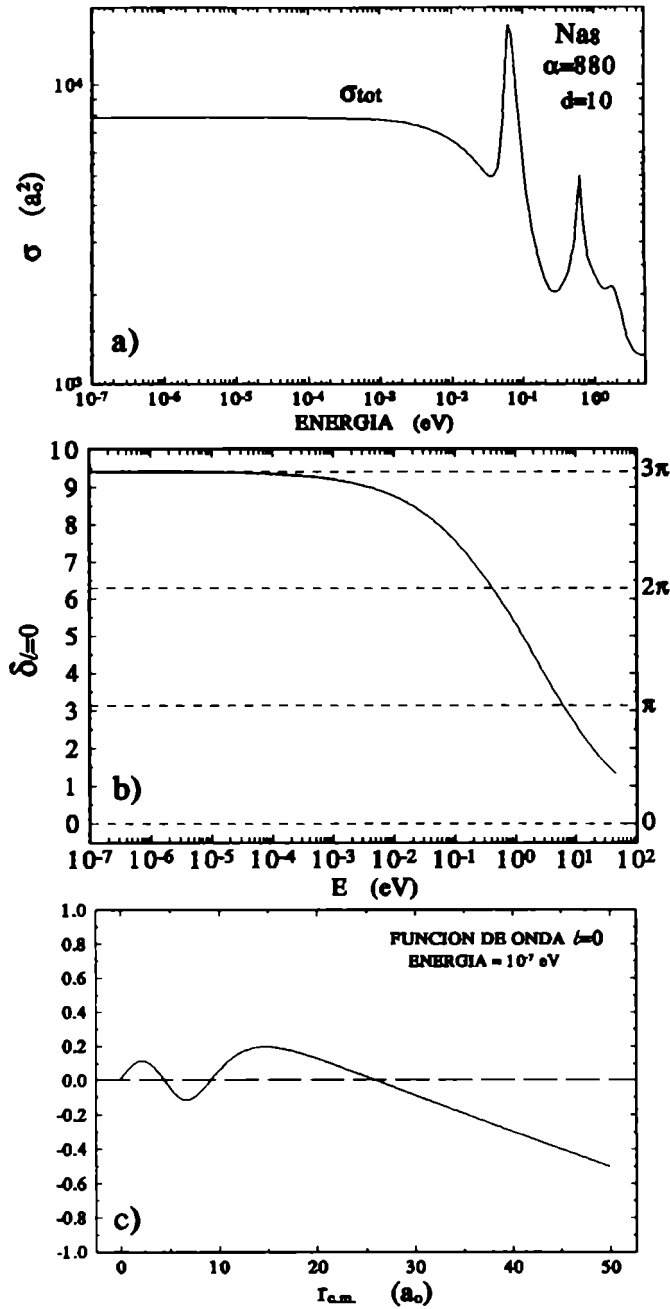


Figura 9: a) Sección eficaz total para un rango extendido de energías para el sistema $e^- - Na_8$. La figura muestra la tendencia $\sigma \rightarrow 4\pi\bar{\alpha}^2 \approx 8 \cdot 10^3 a_0^2$, $\bar{\alpha} \rightarrow 25 a_0^2$ cuando $E \rightarrow 0$. b) Desfasajes para $l = 0$ en función de muy bajas y bajas energías incidentes para el mismo sistema. El comportamiento a $E \rightarrow 0$ ($\delta_0 = 3\pi$) muestra que tres estados s están ligados. c) Función de onda relativa de dispersión para $l = 0$ y $E = 10^{-7}$ eV en función de la distancia r para el sistema $e^- - Na_8$. La intersección de la asíntota de la función de onda con el eje r va a un valor de acuerdo con el valor de la longitud de dispersión $\bar{\alpha} = 25a_0$.

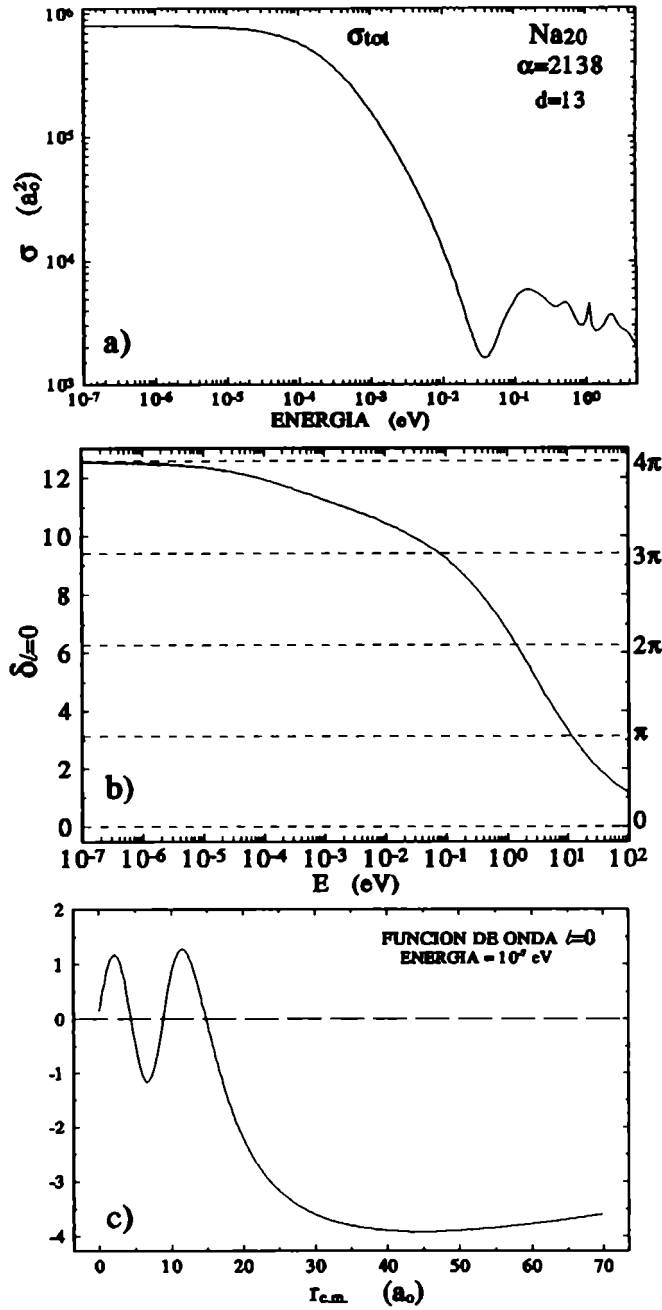


Figura 10: a) Sección eficaz total para un rango extendido de energías para el sistema e^-Na_{20} . La figura muestra la tendencia $\sigma \rightarrow 4\pi\bar{\alpha}^2 \approx 8 \cdot 10^5 a_0^2$, $\bar{\alpha} \rightarrow 225 a_0^2$ cuando $E \rightarrow 0$. b) Desfasajes para $\ell = 0$ en función de muy bajas y bajas energías incidentes para el mismo sistema. El comportamiento a $E \rightarrow 0$ ($\delta_0 = 4\pi$) muestra que cuatro estados s están ligados (el cuarto estado s está prácticamente a energía cero). c) Función de onda relativa de dispersión para $\ell = 0$ y $E = 10^{-7}$ eV en función de la distancia r para el sistema e^-Na_{20} . La intersección de la asíntota de la función de onda con el eje r va a un valor muy alto, en concordancia con el valor de la longitud de dispersión $\bar{\alpha} = 225a_0$.

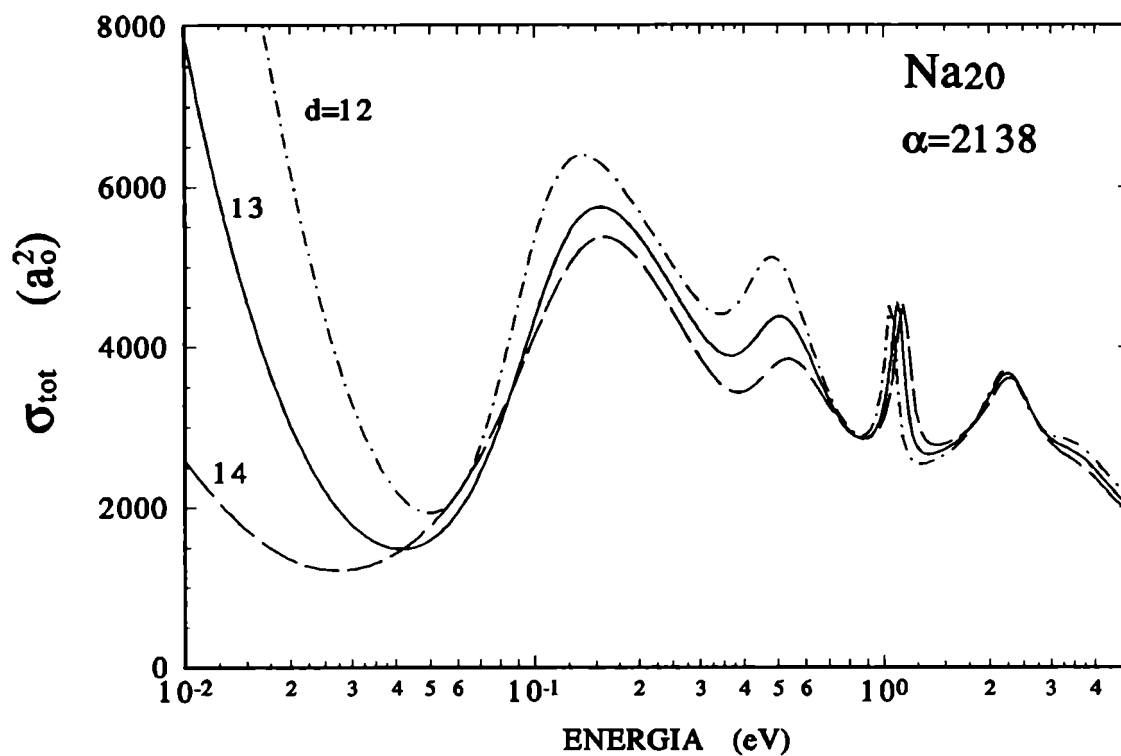


Figura 11: Sección eficaz total elástica en función de la energía incidente correspondiente al sistema Na_{20} para diferentes valores del parámetro de corte "d" del potencial de polarización.

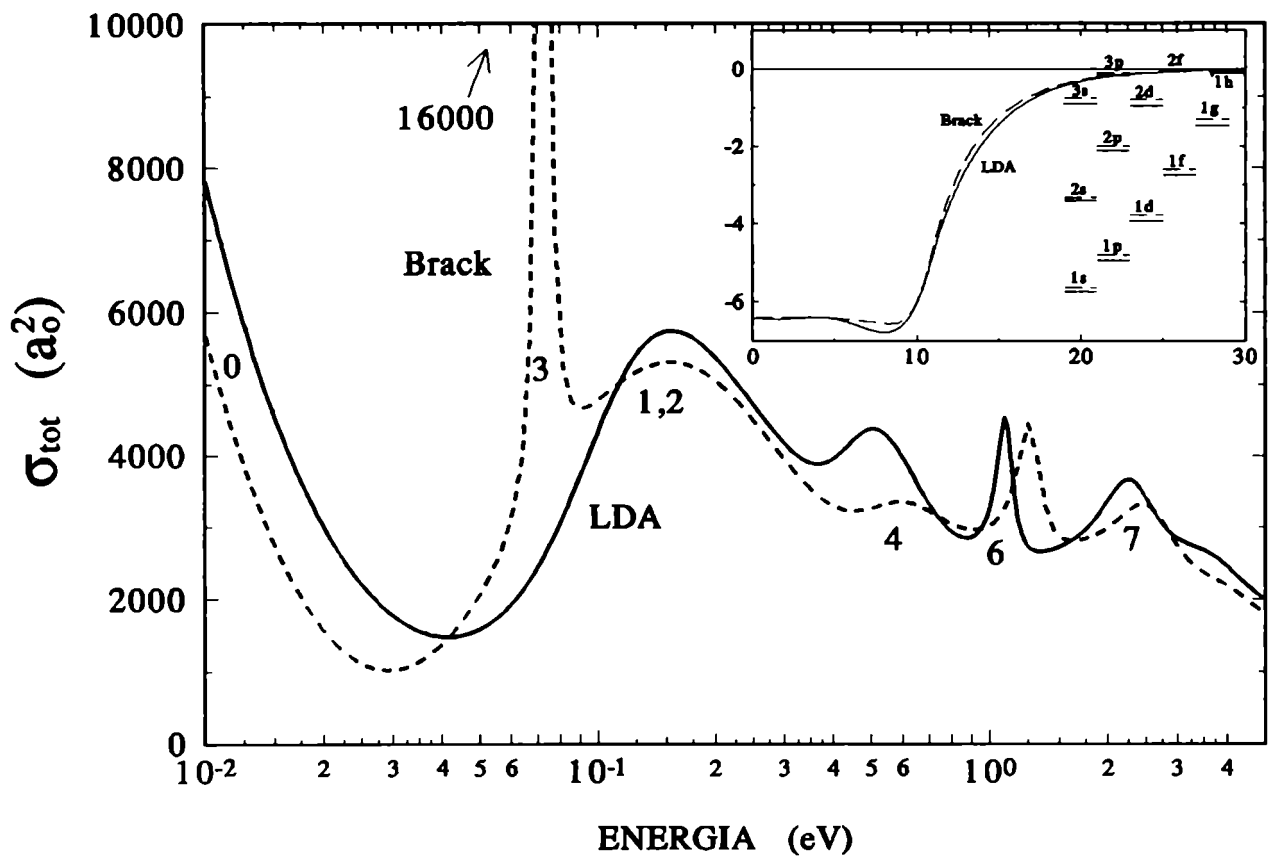


Figura 12: Secciones eficaces totales elásticas en función de la energía incidente comparando el uso de dos interacciones efectivas electrón- agregado.

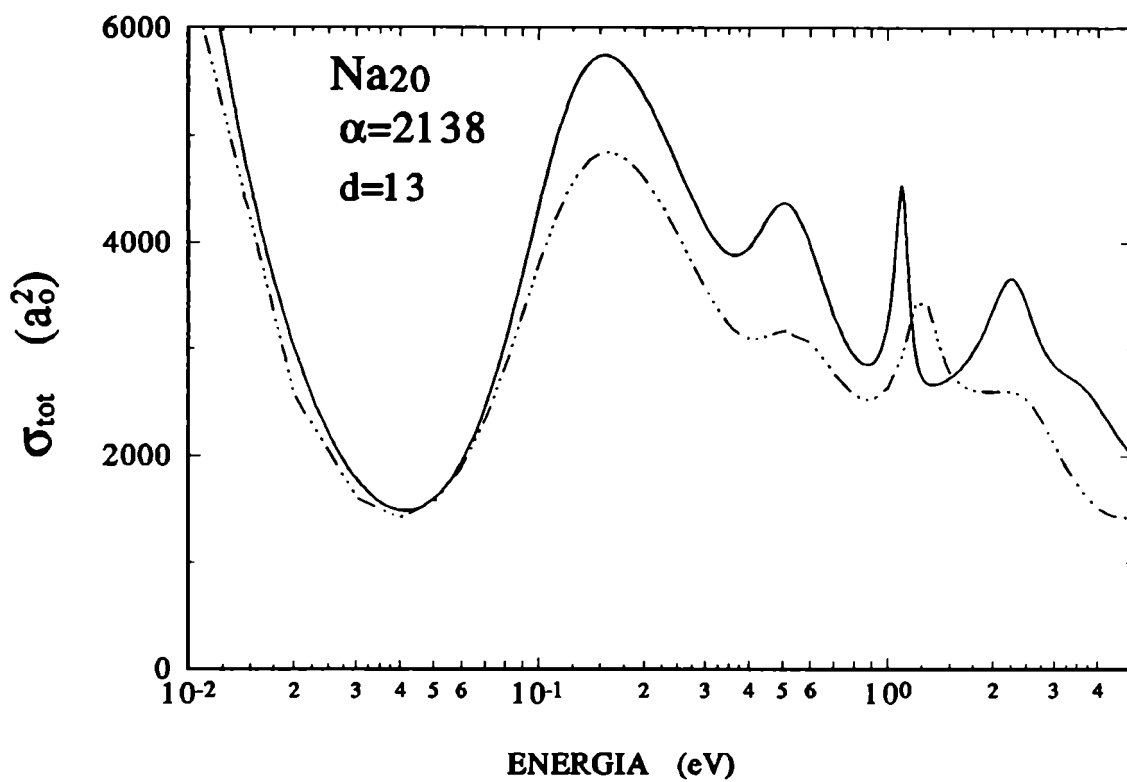


Figura 13: Secciones eficaces totales elásticas en función de la energía incidente comparando el uso del potencial real LDA (línea continua) con el resultado que corresponde a la inclusión de un término imaginario (línea de puntos y raya).

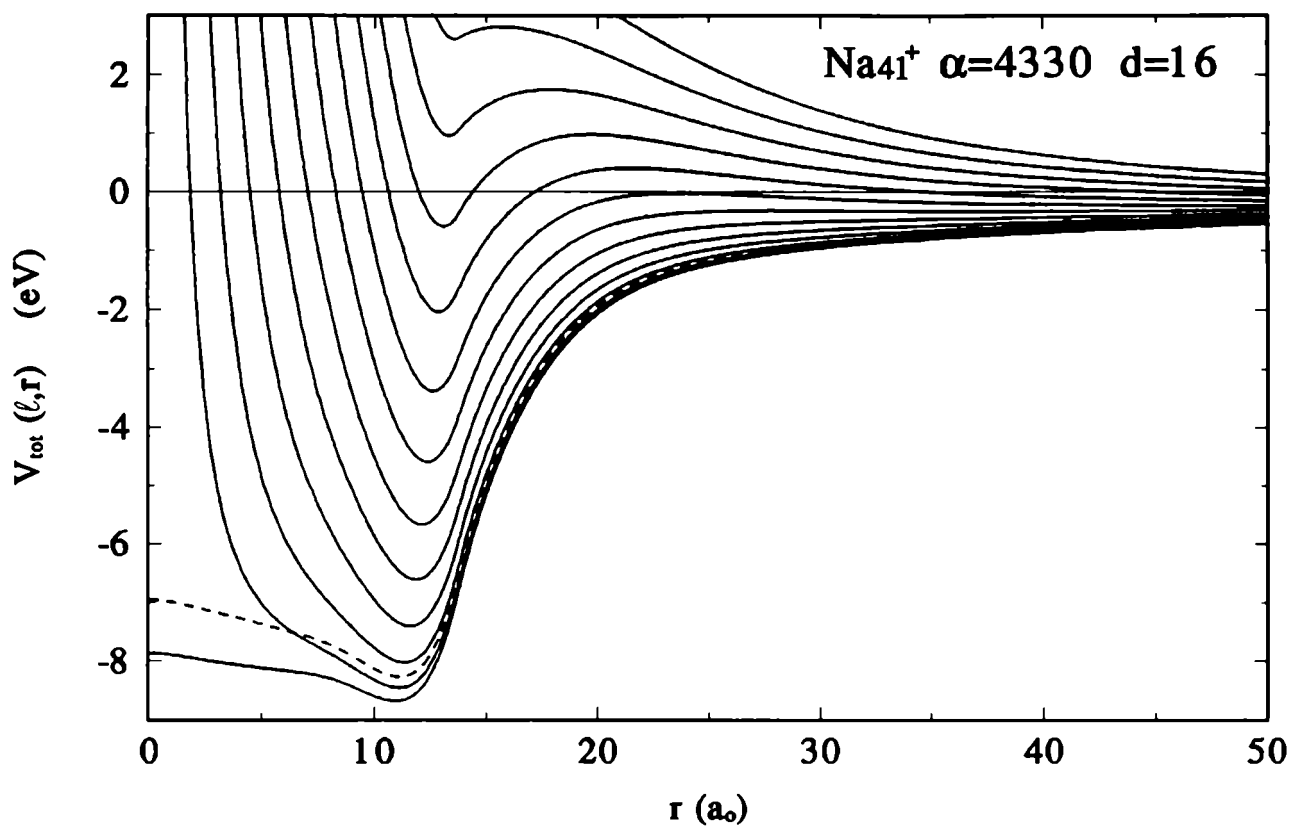


Figura 14: Potenciales efectivos para Na_{41}^+ (para $0 \leq \ell \leq 12$). Las líneas continuas incluyen las contribuciones de los potenciales de campo medio, de polarización y centrífugo. El potencial sin la corrección de polarización se muestra sólo para $\ell = 0$ (líneas de rayas).

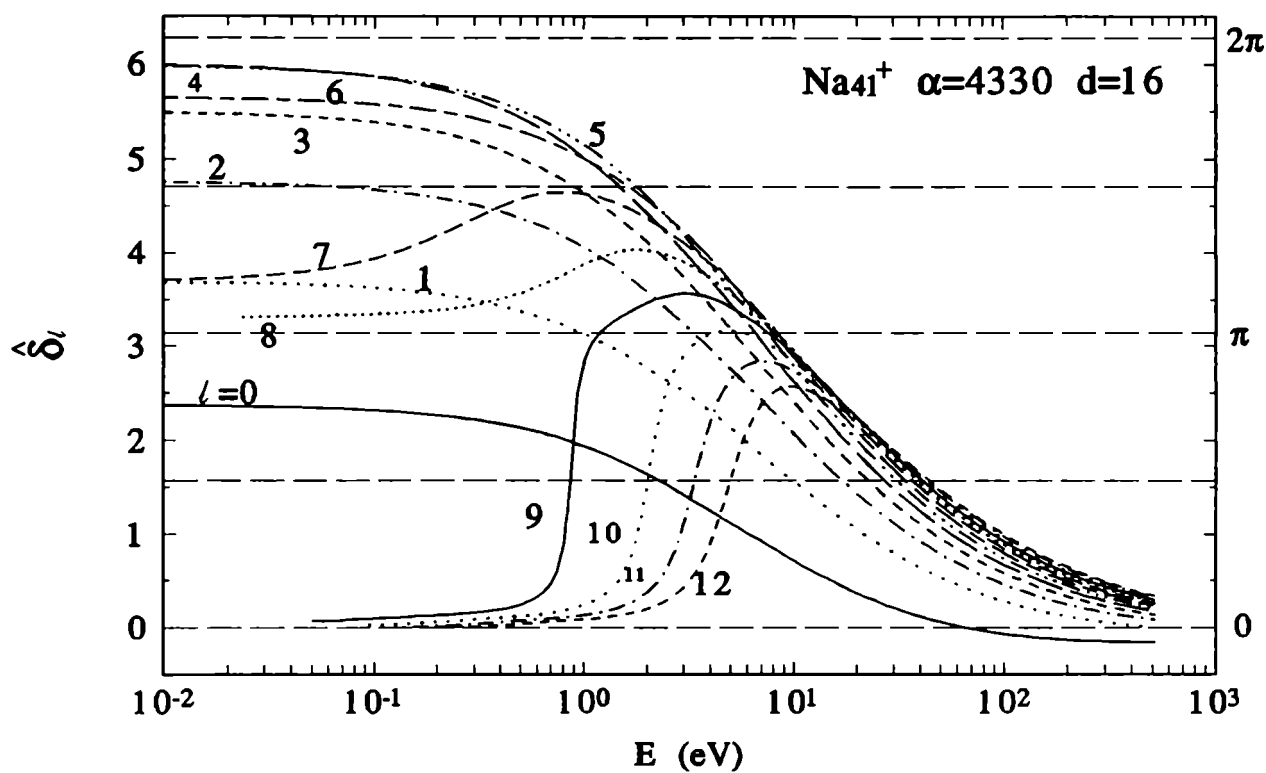


Figura 15: Desfasajes para distintos valores de ℓ en función de la energía del electrón incidente para el sistema $e^- - Na_{41}^+$.

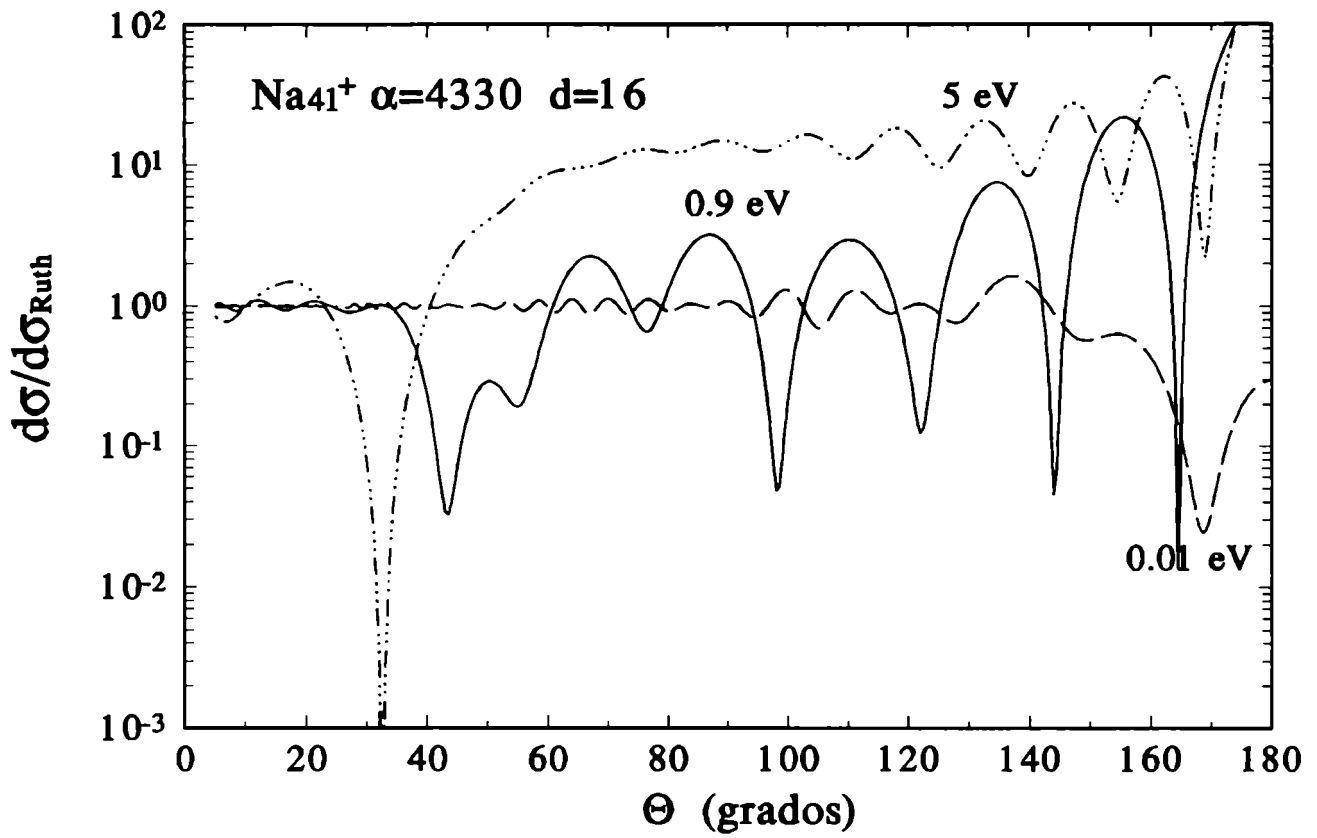


Figura 16: Cociente entre las secciones eficaces diferenciales elástica y de Rutherford para energías incidentes cerca y lejos de la resonancia a $E = 0.9\text{eV}$.

CAPITULO III: DISPERSIÓN INELÁSTICA CON EXCITACIÓN DE ESTADOS PARTÍCULA-AGUJERO

III.1 FORMALISMO

Cuando se produce una colisión electrón-agregado, los electrones incidentes al interactuar con el agregado pueden dejarlo en un estado residual excitado. Si el electrón incidente promueve un electrón de valencia ligado desde un estado por debajo del nivel de Fermi a un estado por encima de él estamos en presencia de una excitación de partícula-agujero. Si, en cambio, el estado residual está caracterizado por una nube de electrones de valencia moviéndose coherentemente, se estará excitando en el agregado un estado colectivo.

En este trabajo se presenta un análisis teórico de las colisiones inelásticas entre electrones y agregados metálicos considerando la excitación más simple, que es la de partícula-agujero, dentro del marco de la aproximación de ondas distorsionadas de Born. Hay otras excitaciones, tales como estados colectivos (por ejemplo, esperados a energías superiores a 3 eV para el Na_8) y excitaciones del fondo iónico (probablemente muy débiles) que también contribuirán a la sección eficaz total inelástica. Tales contribuciones, que no afectan los resultados del proceso que se está analizando a muy bajas energías del electrón incidente contribuyen incoherentemente a la sección eficaz inelástica que se estudia aquí.

III.1.1 AMPLITUD DE DISPERSIÓN

Considerando que a energías suficientemente bajas la dispersión elástica es el proceso más importante y suponiendo que a estas bajas energías la excitación inelástica ocurre como un proceso en un paso, podemos emplear para hallar la amplitud de transición del proceso directo la aproximación de ondas distorsionadas de Born.

Si llamamos α al canal de entrada, V_α al potencial que describe la interacción

entre cada una de las partículas de los sistemas interactuantes y Ψ_α a la función de onda total del sistema que posee información sobre todos los procesos que pueden ocurrir, la ecuación de Schrödinger se expresa como,

$$\{E - H_\alpha - T_\alpha\} \Psi_\alpha = V_\alpha \Psi_\alpha , \quad (37)$$

donde T_α es el operador de energía cinética y H_α es el Hamiltoniano correspondiente a la estructura intrínseca de los sistemas que cumple la ecuación:

$$\{H_\alpha - \epsilon_\alpha\} \Phi_\alpha = 0 , \quad (38)$$

donde Φ_α es la función de onda de los estados intrínsecos y ϵ_α su energía.

Buscamos de Ψ_α la parte que describe el proceso directo que nos interesa; para ello proyectamos en el canal α multiplicando por Φ_α e integrando sobre las coordenadas internas; debido a que T_α no depende de estas coordenadas se obtiene:

$$(E_\alpha - T_\alpha)(\Phi_\alpha | \Psi_\alpha) = (\Phi_\alpha | V_\alpha \Psi_\alpha) \quad (39)$$

donde $(\Phi | \Psi) = \int \Phi^* \Psi d(\text{coordenadas internas})$.

Como la situación que se quiere describir es aquella en la cual se excitan estados de partícula-agujero, nos va a interesar delimitar la parte de la interacción que por hipótesis debe causar dichas excitaciones. Es conveniente introducir un potencial U_α que describa el resto de los procesos lo más exacta y sencillamente posible. Suele elegirse como potencial U_α el que describe el proceso dominante, la dispersión elástica, que solo depende de la coordenada relativa entre los sistemas interactuantes r_α . Si restamos este potencial a ambos lados de la ecuación (39) se obtiene:

$$(E_\alpha - T_\alpha - U_\alpha)(\Phi_\alpha | \Psi_\alpha) = (\Phi_\alpha | [V_\alpha - U_\alpha] \Psi_\alpha) , \quad (40)$$

ya que al depender Φ_α sólo de las coordenadas internas, vale: $(\Phi_\alpha | U_\alpha \Psi_\alpha) = U_\alpha (\Phi_\alpha | \Psi_\alpha)$. Nótese que en el segundo término aparece el potencial responsable de la transición de interés $V_\alpha - U_\alpha$.

Una solución de la ecuación (40) $(\Phi_\alpha|\Psi_\alpha) = \psi_\alpha$ puede hallarse empleando funciones de Green soluciones de la ecuación:

$$\{E_\alpha - T_\alpha - U_\alpha\} G_\alpha(\vec{r}_\alpha, \vec{r}'_\alpha) = \delta(\vec{r}_\alpha - \vec{r}'_\alpha) \quad (41)$$

que conducen a:

$$\psi_\alpha = \chi_\alpha + \int G_\alpha(\vec{r}, \vec{r}') (\Phi_\alpha | [V_\alpha - U_\alpha] \Psi_\alpha) d\tau' , \quad (42)$$

donde χ_α es la solución de la ecuación homogénea que describe la dispersión elástica:

$$\{T_\alpha + U_\alpha - E_\alpha\} \chi_\alpha = 0 , \quad (43)$$

La expresión asintótica para la función de Green es[18]:

$$G^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}') \longrightarrow -\frac{2\mu_\alpha}{\hbar^2} \frac{e^{ik_\alpha r}}{r} \chi_\alpha^{(-)*}(k'_\alpha, r') , \quad (44)$$

siendo

$$\chi_\alpha^{(-)*}(k'_\alpha, r') = \frac{4\pi}{k_\alpha r'} \sum_{\ell, m} i^{-\ell} f_\ell(k_\alpha, r') Y_{\ell m}^*(\hat{r}') Y_{\ell m}(\hat{k}'_\alpha) , \quad (45)$$

Si hubiera un potencial coulombiano presente se debería incluir en (45) una fase $e^{i\sigma_\ell}$.

Empleando la función de Green (44) podemos expresar la solución (42):

$$\psi_\alpha \longrightarrow \chi_\alpha^{(+)}(\vec{k}_\alpha, \vec{r}_\alpha) - \frac{\mu_\alpha}{2\pi\hbar^2} \frac{e^{ik_\alpha r_\alpha}}{r_\alpha} \langle \chi_\alpha^{(-)} \Phi_\alpha | U_\alpha - V_\alpha | \Psi_\alpha^{(+)} \rangle \quad (46)$$

donde $\langle \chi | \Psi \rangle = \int \chi^* \Psi d(\text{todas las coordenadas})$.

Efectuando un desarrollo similar al precedente pero proyectando en otro canal β diferente del de entrada se llega a:

$$\psi_\beta \longrightarrow -\frac{2\mu_\beta}{\hbar^2} \frac{e^{ik_\beta r_\beta}}{r_\beta} \langle \chi_\beta^{(-)} \Phi_\beta | U_\beta - V_\beta | \Psi_\alpha^{(+)} \rangle \quad (47)$$

Teniendo en cuenta que $\chi_\alpha^{(+)}$ incluye una onda saliente, la amplitud de dispersión constará de dos partes:

$$f_{\alpha\beta} = f_{\alpha\alpha}\delta_{\alpha\beta} - \frac{\mu_{\beta}}{2\pi\hbar^2}T_{\alpha\beta} \quad (48)$$

donde $f_{\alpha\alpha}$ describe la dispersión elástica analizada en el capítulo II y

$$T_{\alpha\beta} = \langle \chi_{\beta}^{(-)}\Phi_{\beta}|U_{\beta} - V_{\beta}|\Psi_{\alpha}^{(+)} \rangle \quad (49)$$

describirá los procesos inelásticos.

La expresión (49) puede utilizarse para imponer la aproximación de Born con ondas distorsionadas en el cálculo de la amplitud de transición. La ecuación (49) no puede resolverse porque no se conoce de antemano la función Ψ . Sin embargo puede obtenerse un resultado aproximado –la aproximación de Born con ondas distorsionadas– que tiene en cuenta los efectos del potencial U a través del primer término de (46). Considerando que ψ es una proyección de Φ sobre Ψ podemos tomar:

$$\Psi_{\alpha}^{(+)} \simeq \Phi_{\alpha}\chi_{\alpha}^{(+)}(\vec{k}_{\alpha}, \vec{r}_{\alpha}) \quad (50)$$

Esta aproximación solo describe el movimiento en el canal de entrada debido a U_{α} y desprecia las demás componentes que podrían estar presentes.

Reemplazando en (49) se obtiene:

$$T_{\alpha\beta} = \langle \chi_{\beta}^{(-)}\Phi_{\beta}|U_{\beta} - V_{\beta}|\Phi_{\alpha}\chi_{\alpha}^{(+)} \rangle \quad (51)$$

Esta es la expresión para la amplitud inelástica en la aproximación de Born con ondas distorsionadas y es la que se utilizará para describir los procesos de excitación de partícula–agujero.

En este caso, la función de onda intrínseca Φ será el producto de las funciones de onda intrínsecas del electrón incidente y del agregado blanco:

$$\Phi_j = \Phi_j^e\Phi_j^a \quad \text{con } j = \alpha, \beta \quad (52)$$

Como el espín del electrón no interactúa, la función de onda intrínseca de éste será $\Phi_j^e = 1$ y debido a que (51) describirá las transiciones de un electrón de valencia desde un nivel a otro, la parte de la función de onda interna del agregado que conducirá a un elemento de matriz $T_{\alpha\beta}$ no nulo será aquella correspondiente a la

función de onda de partícula simple del electrón ligado en los estados inicial y final involucrados en la transición partícula-agujero, que llamaremos ϕ_j con $j = \alpha, \beta$ respectivamente.

Luego, podemos aproximar:

$$\Phi_j = \Phi_j^a \simeq \phi_j \quad (53)$$

Considerando que el potencial responsable de este tipo de excitación es el potencial coulombiano electrón incidente-electrón de valencia:

$$U_\beta - V_\beta = \frac{e^2}{|\vec{R} - \vec{r}|} \quad (54)$$

donde \vec{R} y \vec{r} describen la posición del electrón incidente (coordenada relativa) y del electrón de valencia (coordenada interna) con respecto al centro de masa del sistema. Se obtiene en u.a. (donde $e^2 = 1$):

$$T_{\alpha \rightarrow \beta} = \int \chi_f^{(-)*}(\vec{k}_f, \vec{R}) \phi_\beta^*(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}|} \phi_\alpha(\vec{r}) \chi_i^{(+)}(\vec{k}_i, \vec{R}) d\vec{R} d\vec{r} \quad (55)$$

Aquí las funciones de onda χ_i y χ_f describen el movimiento del electrón entrante y saliente a energías positivas E_i y E_f respectivamente en el campo generado por el agregado y ϕ_α y ϕ_β , como se mencionó anteriormente, son las funciones de onda internas ligadas de los electrones de valencia involucrados en la excitación de partícula-agujero. Los vectores de onda \vec{k}_i y \vec{k}_f en el canal inicial y final son evaluados teniendo en cuenta las diferencias de energías cinéticas en ambos canales que es muy importante a las bajas energías bajo consideración. Dichos vectores de onda definen la orientación de los electrones incidente y saliente. Es decir, el formalismo tiene en cuenta la diferencia de energía cinética en ambos canales debido a la transferencia de energía del electrón incidente al agregado blanco o sea el Q de la transición.

Con esta notación y considerando que el electrón incidente lo hace en la dirección del eje z se tiene para $\chi_i^{(+)}$ y para $\chi_f^{(-)}$ (ec.(45)):

$$\chi_i^{(+)}(\vec{k}_i, \vec{R}) = \frac{\sqrt{4\pi}}{k_i R} \sum_{\ell=0}^{\infty} \hat{\ell} i^\ell f_\ell(k_i, R) Y_{\ell 0}(\hat{R}) \quad (56)$$

$$\chi_f^{(-)}(\vec{k}_f, \vec{R}) = \frac{4\pi}{k_f R} \sum_{\ell', m'} i^{-\ell'} f_{\ell'}(k_f, R) Y_{\ell' m'}(\Theta, \Phi) Y_{\ell' m'}^*(\hat{R}), \quad (57)$$

donde (Θ, Φ) son los angulos de dispersión.

En la colisión electrón- agregado es el campo medio (junto con la corrección de polarización) el que determina el movimiento relativo del blanco y el proyectil y también los estados ligados de los electrones de valencia. Las funciones de onda radiales f_ℓ son la obtenidas integrando numéricamente la ecuación de dispersión radial de Schrödinger (18) con el potencial $V_{tot}(\vec{r})$ (eq.(16))

Las funciones de onda de partícula simple ligadas involucradas en la excitación de partícula-agujero que pueden escribirse

$$\phi_j(\vec{r}) = \frac{u_{n_j \ell_j}(r)}{r} Y_{\ell_j m_j}(\theta, \phi) \quad (j = \alpha, \beta). \quad (58)$$

son evaluadas utilizando el potencial de campo medio (ec. (13)) con el método que se describe en el apéndice B.

Sustituyendo las expresiones(56) y (57) y la ec. (58) en la expresión para la amplitud de transición y usando el desarrollo en multipolos λ para la interacción coulombiana (en u.a.):

$$\frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}|} = \sum_{\lambda, \mu} \frac{4\pi}{\lambda^2} \frac{r_{<}^\lambda}{r_{>}^{\lambda+1}} Y_{\lambda \mu}^*(\theta, \phi) Y_{\lambda \mu}(\hat{R}), \quad (59)$$

donde $r_{<}$ es el menor y $r_{>}$ es el mayor entre r y R , se halla para la transición $\alpha = (n_\alpha, \ell_\alpha, m_\alpha) \rightarrow \beta = (n_\beta, \ell_\beta, m_\beta)$, la expresión

$$\begin{aligned} T_{\alpha \rightarrow \beta}(\Theta, \Phi) &= \frac{(4\pi)^{3/2}}{k_f k_i} \sum_{\ell' m'} \hat{\ell} i^{\ell - \ell'} \int \frac{d\vec{R}}{R^2} f_{\ell'}(k_f, R) Y_{\ell' m'}(\Theta, \Phi) Y_{\ell' m'}^*(\hat{R}) \\ &\left[\int d\vec{r} \frac{u_{n_\beta \ell_\beta}(r)}{r} Y_{\ell_\beta m_\beta}^*(\theta, \phi) \sum_{\lambda, \mu} \frac{4\pi}{\lambda^2} \frac{r_{<}^\lambda}{r_{>}^{\lambda+1}} Y_{\lambda \mu}^*(\theta, \phi) Y_{\lambda \mu}(\hat{R}) \right. \\ &\left. \frac{u_{n_\alpha \ell_\alpha}(r)}{r} Y_{\ell_\alpha m_\alpha}(\theta, \phi) \right] f_\ell(k_i, R) Y_{\ell 0}(\hat{R}) \quad (60) \end{aligned}$$

Aplicando las relaciones de conmutación de los símbolos 3-j y el resultado de integrar el producto de tres armónicos esféricos con distinto momento angular y

proyección, se obtiene para el término entre corchetes de la ecuación (60), que llamaremos $\tilde{f}(R)$, la siguiente expresión

$$\tilde{f}(R) = \sum_{\lambda} \frac{4\pi}{\hat{\lambda}^2} B_{\alpha\beta}^{\lambda}(R) Y_{\lambda\mu}^*(\hat{R}) (-1)^{m_{\beta}+\mu} \frac{\hat{\ell}_{\alpha} \hat{\ell}_{\beta} \hat{\lambda}}{\sqrt{4\pi}} \begin{pmatrix} \ell_{\alpha} & \lambda & \ell_{\beta} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell_{\alpha} & \lambda & \ell_{\beta} \\ m_{\alpha} & -\mu & -m_{\beta} \end{pmatrix} \quad (61)$$

En la ecuación previa $B_{\alpha\beta}^{\lambda}(R)$ es el factor de forma dado por

$$B_{\alpha\beta}^{\lambda}(R) = \int dr u_{n_{\beta}\ell_{\beta}}(r) \frac{r^{\lambda}}{r^{\lambda+1}} u_{n_{\alpha}\ell_{\alpha}}(r) \quad (62)$$

Este factor de forma es función de la coordenada relativa radial R entre el blanco y el electrón incidente y tiene la información física acerca de la probabilidad espacial de que una dada excitación de partícula- agujero ocurra a través de un mecanismo directo. Remarquemos que en la ec. (61) los momentos angulares ℓ_{α} y ℓ_{β} están acoplados por la multipolaridad λ .

Si introducimos el resultado para $\tilde{f}(R)$ en la ecuación (60)

$$T_{\alpha \rightarrow \beta}(\Theta, \Phi) = \frac{(4\pi)^{3/2}}{k_f k_i} \sum_{\ell' m' \lambda} \hat{\ell} i^{t-\ell'} A_{\alpha, \beta, \ell, \ell', \lambda} \frac{\sqrt{4\pi} e^2}{\hat{\lambda}} \hat{\ell}_{\alpha} \hat{\ell}_{\beta} (-1)^{m_{\beta}+\mu} \begin{pmatrix} \ell_{\alpha} & \lambda & \ell_{\beta} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell_{\alpha} & \lambda & \ell_{\beta} \\ m_{\alpha} & -\mu & -m_{\beta} \end{pmatrix} Y_{\ell' m'}(\Theta, \Phi) \int d\Omega_R Y_{\lambda\mu}(\hat{R}) Y_{\ell_0}(\hat{R}) Y_{\ell' m'}^*(\hat{R}) \quad (63)$$

donde

$$A_{\alpha, \beta, \ell, \ell', \lambda} = \int_0^{\infty} dR f_{\ell}(k_i, R) B_{\alpha\beta}^{\lambda}(R) f_{\ell'}(k_f, R) \quad (64)$$

A través de un cambio de variables y la resolución de la integral de la ecuación (63) se llega a:

$$T_{\alpha \rightarrow \beta}(\Theta, \Phi) = \frac{(4\pi)^{3/2}}{k_f k_i} \sum_{\ell' \lambda \mu} \hat{\ell}^2 \hat{\ell}' \hat{\ell}_{\alpha} \hat{\ell}_{\beta} i^{t-\ell'} (-1)^{m_{\beta}} \begin{pmatrix} \ell_{\alpha} & \lambda & \ell_{\beta} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$Y_{\ell'-\mu}(\Theta, \Phi) \int_0^\infty dR f_\ell(k_i, R) B_{\alpha\beta}^\lambda(R) f_{\ell'}(k_f, R) \quad (65)$$

III.1.2 LA SECCIÓN EFICAZ INELÁSTICA

La sección eficaz diferencial (en u.a.) para una transición definida $\alpha \rightarrow \beta$ se halla sumando sobre las orientaciones finales m_β y promediando sobre las orientaciones iniciales m_α [19] de las amplitudes de transición $T_{\alpha \rightarrow \beta}$ de acuerdo a

$$\frac{d\sigma_{\alpha \rightarrow \beta}(\Theta)}{d\Omega} = \frac{1}{4\pi^2} \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{2\ell_\alpha + 1} \sum_{m_\alpha m_\beta} |T_{\alpha \rightarrow \beta}|^2 \quad (66)$$

La sección eficaz total es una suma sobre todas las secciones eficaces correspondientes a las transiciones de partícula-agujero ligadas permitidas

$$\sigma_{tot}(E) = \sum_{\alpha\beta} \sigma_{\alpha \rightarrow \beta}(E) = \sum_{\alpha\beta} \int d\Omega \frac{d\sigma_{\alpha \rightarrow \beta}(E)}{d\Omega} \quad (67)$$

Para hallar esta sección eficaz total se desarrolló un programa de cálculo (ver apéndice B.4) que determina previamente, para cada transición posible, los factores de forma (62) a través de una integración numérica en pasos Δr (ver apéndice B.3) y a las integrales (62) mediante el método de integración de Laguerre (ver apéndice B.4).

III.2 RESULTADOS DE LA DISPERSIÓN INELÁSTICA PARA EL Na₈

III.2.1 LOS FACTORES DE FORMA

Para evaluar los factores de forma $B_{\alpha\beta}^\lambda(R)$ (ec. (62)) primero se deben determinar las funciones de onda (58). Estas funciones de onda se obtuvieron resolviendo la ecuación de Schrödinger correspondiente a estados ligados del potencial auto-consistente que surge de las ecuaciones de Kohn-Sham en la aproximación de la densidad local más la contribución de polarización (16). Estas soluciones se

hallaron por el método de integración de Stormer[23] (ver apéndice B.2). Las energías de partícula independiente obtenidas para todos los estados ligados de los sistemas pueden verse en la figura 1.a.

En principio, se podría decir que las funciones de onda de partícula simple resultarían más precisas si se efectúa al potencial una corrección debida a la auto-energía de los electrones. Dicho potencial que se llama usualmente SIC (corrección de autoenergía) resulta de corregir al potencial total LDA restándole un término que depende del cuadrado del módulo de la función de onda de cada orbital. Se modifica así la densidad electrónica en la que, en un principio, se había permitido a cada electrón interactuar consigo mismo. Este cambio conduce a un conjunto de ecuaciones tipo Kohn-Sham modificadas que incluyen ahora un potencial distinto para cada orbital, dadas por:

$$\{\hat{T} + \tilde{V}_{SIC}^{(j)}(\vec{r})\} \tilde{\phi}_i^{(j)}(\vec{r}) = \tilde{\epsilon}_i^{(j)} \tilde{\phi}_i^{(j)}(\vec{r}) \quad (68)$$

donde $\tilde{V}_{SIC}^{(j)}(\vec{r})$ está relacionado de la siguiente manera con V_{LDA} :

$$\tilde{V}_{SIC}^{(j)}(\vec{r}) = V_{LDA}(\vec{r}) - \int \frac{\tilde{\rho}_j(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' - V_{xc}[\tilde{\rho}_j(\vec{r})] , \quad (69)$$

con $\tilde{\rho}_j(\vec{r}) = |\tilde{\phi}_j^{(j)}(\vec{r})|^2$.

Esto introduce en el formalismo para cada transición posible un potencial diferente dependiente del estado. Sin embargo, para el presente cálculo, es sólo una corrección menor, como puede verificarse del siguiente análisis realizado para el Na_8 . En la figura 17 se observan las funciones de onda $u_{n,\ell}$ (ec. (58)) obtenidas con el potencial LDA. También se muestran allí las funciones de onda resultantes de introducir los potenciales SIC en los cálculos. La figura 17.a presenta las funciones para los estados inicialmente ocupados. Para los otros estados ligados existen dos conjuntos de funciones de onda SIC, uno que surge del potencial $1s$ (fig. 17.b) y el otro para el caso en que el electrón de valencia esté en el $1p$ (fig. 17.c). Como puede verse de las figuras, las funciones de onda SIC y LDA no difieren significativamente, lo cual conduce a factores de forma y correspondientes amplitudes de transición similares. Por lo tanto, en lo que sigue, se emplearán las funciones de onda ligadas LDA.

Como se observa de las expresiones (62), (64) y (65) el formalismo permite separar las contribuciones provenientes de las distintas multipolaridades del potencial residual. Se considerarán las transiciones de partícula-agujero permitidas (ver tabla I): $1s \rightarrow 1d$, $1s \rightarrow 2p$, $1s \rightarrow 2s$, $1p \rightarrow 1d$, $1p \rightarrow 2s$ and $1p \rightarrow 2p$ (ver figura 1.a). De los coeficientes 3-J en la ecuación (65) se deduce que todas las transiciones ocurren para una única multipolaridad, excepto la cuarta de éstas, para la cual $\lambda = 1, 3$, y la sexta, para la cual $\lambda = 0, 2$. Por lo tanto se tienen ocho factores de forma $B_{\alpha\beta}^{\lambda}(R)$ para el proceso directo que se muestran en la figura 18. Las transiciones $1s \rightarrow 2s$ y $1p \rightarrow 2p$ con $\lambda = 0$, son dominantes cerca del origen y para estos casos la excitación tendría una alta probabilidad de tener lugar dentro del agregado.

El factor de forma para la transición $1p \rightarrow 1d$, con $\lambda = 1$, que tiene su máximo alrededor de $R = 12$ a.u., parece ser el término dominante, como se verá más adelante al calcular $A_{\alpha,\beta,\ell,\nu,\lambda}$ (ec.(64)).

III.2.2 LA SECCIÓN EFICAZ TOTAL

En la figura 19.a se muestra la sección eficaz total para la colisión $e - Na_8$ en función de la energía del electrón incidente (ver ec. (67)). También puede verse allí, la contribución de la transición $1p \rightarrow 1d$, que es casi igual a la sección eficaz total para el rango de energías consideradas, siendo despreciable la contribución de las otras transiciones. Las pequeñas diferencias entre las dos curvas de la figura 19.a surgen de todas las contribuciones de las otras transiciones posibles de partícula-agujero. Estas últimas se grafican en detalle en la figura 19.b (debe notarse el cambio de escalas entre ambas figuras).

La apertura de cada canal inelástico ocurre cuando la energía incidente coincide con el valor de Q de la correspondiente transición de partícula-agujero. Estos valores de Q (o energías umbrales) se detallan en la tabla I. Es interesante remarcar que ellos dependen del campo medio usado en los cálculos.

Otra característica general es que cada transición contribuyente presenta en su sección eficaz inelástica dos máximos (resonancias) a aproximadamente 0.08 y 0.62 eV por encima de la energía umbral (ver figura 19.b). Estas resonancias

pueden explicarse a través del análisis de las integrales radiales $A_{\alpha,\beta,\ell,\ell',\lambda}$ (ec.(64)) que aparecen en la expresión (65). En estas integrales radiales, se evalúa la superposición entre el factor de forma y las funciones de onda relativas de dispersión entrante y saliente. Se sabe bien que la magnitud de las funciones de onda radiales, en el interior del agregado, crecen significativamente cuando la energía incidente coincide o está cerca de un estado cuasi-estacionario resonante. Dos de estas resonancias pueden claramente indentificarse de los desfases mostrados en la figura 2.a, uno para $\ell = 2$ a 0.08 eV y el otro para $\ell = 4$ a 0.62 eV. Estas dos energías más las energías umbrales de transición constituyen las energías entrantes a las cuales se observan los picos en las figuras 19.a y 19.b (ver también tabla I).

Para ilustrar la discusión previa se analizará en detalle la contribución más importante a la sección eficaz inelástica: la transición $1p \rightarrow 1d$ (ver figura 19.a). Las resonancias de esta contribución ocurren para energías de incidencia (que son las energías de las funciones de onda entrantes) en la vecindad de 1.65 y 2.2 eV, respectivamente (ver tabla I). Para las correspondientes funciones de onda radiales, las energías (después de sustraer el valor Q) son 0.08 y 0.62 eV. Esto sugiere fuertemente que los dos picos se deben a las funciones de onda salientes $\ell' = 2$ y $\ell' = 4$, respectivamente lo que se confirma cuando se evalúan las integrales $A_{\alpha,\beta,\ell,\ell',\lambda}$. La figura 20 muestra el resultado de la integral para la segunda resonancia y $\lambda = 1$. Se halla allí que el mayor término de hecho ocurre para $\ell' = 4$ (y $\ell = 5$).

Empleando argumentos similares es posible entender las resonancias para todas las transiciones posibles. En la tabla I se dan para todas las resonancias los valores de ℓ entrante y ℓ' saliente, así como también las multipolaridades λ .

También es posible comprender por qué la transición $1p \rightarrow 1d$ resulta particularmente fuerte. De la discusión anterior se halla que, para la resonancia de 2.2 eV, el momento angular más importante de la función de onda radial entrante es $\ell = 5$. Como puede verse de la figura 18, se espera una gran función de onda en el interior del agregado, debido a una resonancia amplia que ocurre precisamente a esa energía entrante y ese valor de ℓ . El gran máximo en la sección eficaz inelástica para la transición $1p \rightarrow 1d$ se debe a que la multipolaridad $\lambda = 1$

acopla resonancias en las funciones de onda de entrada y salida. En general, los máximos producidos por esta situación particular en la cual la energía incidente y el valor Q de la transición se combinan de manera tal que permiten producir estados cuasi-ligados del electrón incidente tanto en el canal elástico de entrada como en el de salida los denominaremos resonancias "bien ajustadas".

En la figura 21 se muestra una sección eficaz diferencial correspondiente a la energía incidente $E = 2.2$ eV. El resultado refleja la influencia de las ondas parciales mencionadas anteriormente. A esta energía entrante la distribución angular oscila con un patrón que se asemeja a $P_{l=4}$, que sabemos domina la transición $1p \rightarrow 1d$.

Finalmente en la figura 22 se presentan los resultados del cálculo más complejo empleando los potenciales SIC para las funciones de onda de los estados de partícula simple. Esencialmente se observa, con respecto al cálculo empleando el potencial LDA, resultados semejantes. De aquí en más se adopta el potencial LDA para todos los cálculos tanto de las funciones de dispersión como las de los estados ligados.

Tabla I: Resumen de las magnitudes relevantes correspondientes a las resonancias de las secciones eficaces integradas de la dispersión de electrones por Na₈.

Transición	Q (eV)	Resonancia inelástica (eV)	Electrón saliente energía (eV)	ℓ entrante dominante	ℓ' saliente dominante	multipolaridad λ
1p → 1d	1.57	1.65	0.08	3*	2	1
				5	2	3
		2.19	0.62	5	4	1
				6*	3*	3*
1p → 2s	2.00	2.08	0.08	1*	2	1
		2.62	0.62	5*	4	1
1s → 1d	2.91	2.99	0.08	4*	2	2
		3.53	0.62	6	4	2
1p → 2p	3.28	3.36	0.08	4*	2	0-2
		3.90	0.62	6	4	2
1s → 2s	3.34	3.42	0.08	2*	2	0
		3.96	0.62	4*	4	0
1s → 2p	4.62	4.70	0.08	1*,3*	2	1

* contribución débil

III.3 RESULTADOS DE LA DISPERSIÓN INELÁSTICA PARA EL Na₂₀

Para este agregado puede efectuarse un análisis similar al realizado con el Na₈. Se debe en este caso remarcar que el número de transiciones posibles para energías incidentes de hasta aproximadamente 5 eV es ahora de 29 en lugar de 6 y que los factores de forma debido a las distintas multipolaridades son 46 en lugar de 8 (ver tabla II donde se consignan las transiciones consideradas).

De los resultados hallados tanto para los factores de forma (ver figura 23 donde se grafican sólo los más importantes) como para la sección eficaz total en función de la energía incidente (ver figura 24) se ve que la misma está dominada por dos transiciones relevantes, la $1d \rightarrow 1f$ con multipolaridades $\lambda = 1, 3, 5$ y la $2s \rightarrow 2p$ con $\lambda = 1$, cuyos valores de Q umbrales son 1.18 eV y 1.29 eV respectivamente.

Si se observa la figura 2.b y la tabla III donde se detallan datos de las principales transiciones que contribuyen a los picos, se ve que la transición $1d \rightarrow 1f$ corresponde a una transición bien ajustada donde hay tanto resonancias en el canal de entrada ($\ell = 7$) como en el de salida ($\ell' = 6$) correspondiente a la multipolaridad $\lambda = 1$. Lo mismo ocurre para iguales valores de ℓ , ℓ' y λ con la transición $2s \rightarrow 2p$, en este caso la energía entrante se halla algo desplazada pero aún dentro de la resonancia elástica $\ell = 7$. Lo anterior se verifica al calcularse las integrales $A_{\alpha,\beta,\ell,\ell',\lambda}$ para dichas energías y $\lambda = 1$ (ver figuras 25.a y 25.b). Las contribuciones para otras λ no se grafican pues se ha verificado que resultan todas de menor magnitud.

La cantidad de máximos por transición partícula-agujero permitida en general corresponde al número de máximos presentes en la sección eficaz elástica (ver figura 3.b). Para el Na₂₀ cada transición contribuye con cuatro máximos a aproximadamente 0.15, 0.53, 1.11 y 2.38 eV por encima de la energía umbral. De la comparación con los resultados hallados para el Na₈ podemos deducir que el número de máximos posibles en la sección eficaz inelástica aumenta con el tamaño del agregado.

Tabla II: Transiciones consideradas hasta 5 eV

Estado Inicial	Estado Final	Na ₂₀ Q (eV)	Na ₂₁ ⁺ Q (eV)	multipolaridad λ
1s	1f	2.982	2.979	3
1p	1f	2.189	2.197	2,4
1d	1f	1.178	1.188	1,3,5
2s	1f	0.655	0.627	3
1s	2p	3.620	3.699	1
1p	2p	2.827	2.917	0,2
1d	2p	1.816	1.908	1,3
2s	2p	1.293	1.347	1
1s	1g	4.277	4.304	4
1p	1g	3.484	3.522	3,5
1d	1g	2.473	2.513	2,4,6
2s	1g	1.950	1.952	4
1s	2d	4.789	4.993	2
1p	2d	3.996	4.211	1,3
1d	2d	2.985	3.202	0,2,4
2s	2d	2.462	2.641	2
1p	3s	4.053	4.353	1
1d	3s	3.042	3.344	2
2s	3s	2.519	2.783	0
1p	1h	4.825	4.934	4,6
1d	1h	3.814	3.926	3,5,7
2s	1h	3.291	3.365	5
1d	2f	3.893	4.343	1,3,5
2s	2f	3.369	3.782	3
1d	3p	3.758	4.342	1,3
2s	3p	3.235	3.781	1
1p	3p	4.769		1
1p	2f	4.903		1
2s	4s		4.431	0
2s	2g		4.687	4
1d	4s		4.992	2
2s	3d		4.498	2

Tabla III: Resumen de las magnitudes relevantes correspondientes a máximos y resonancias de las secciones eficaces integradas de la dispersión de electrones por Na₂₀

Transición	Q (eV)	Máximos inelásticos (eV)	Electrón saliente energía (eV)	ℓ entrante dominante	ℓ' saliente dominante	multipolaridad λ
2s → 1f	0.67	0.82	0.15	1-5*	2	3
		1.2	0.53	5	4	
		1.78	1.11	3	6	
			2.38	4*-8	7	
1d → 1f	1.18	1.33	0.15	3-5	2	1,3,5
		1.71	0.53	3-5	4	
		2.29**	1.11**	3*-5*-7	6	
		3.56	2.38	8	7	
2s → 2p	1.29	1.44	0.15	3	2	1
		1.78	0.53	3-5	4	
		2.40**	1.11**	5*-7	6	
		3.67	2.38	8	7	
1d → 2p	1.82	1.97	0.15	3-5	2	1,3
		2.35	0.53	3*-5*-7	4	
		2.93	1.11	3-5-7*	6	
		4.20	2.38	4*-6*-8	7	
1s → 1f	2.19	2.34	0.15	2-6*	2	2,4
		2.72	0.53	2*-6*-8*	4	
		3.30	1.11	2*-4*-8	6	
		4.57	2.38	5*-9*	7	
1d → 1g	2.47	2.62	0.15	2*	2	0
		3.00	0.53	4*	4	
		3.58	1.11	6*	6	
		4.85	2.38	7*	7	

* contribución débil

** energías en la zona de resonancia elástica en canal de entrada y salida que conduce a transición bien ajustada

III.4 RESULTADOS PARA LOS AGREGADOS IÓNICOS Na_9^+ Y Na_{21}^+

Para el Na_9^+ (en la tabla IV se muestran las transiciones permitidas hasta 5 eV) se observa en la figura 26 que no aparecen máximos en la sección eficaz total, sólo se puede notar la apertura de canales de excitación. Esto se debe a que a las energías incidentes involucradas no es posible la existencia de resonancias en los canal elásticos ni de entrada ni de salida. Esto puede corroborarse a través del gráfico de los desfasajes que se muestran en la figura 27.a.

Para el Na_{21}^+ (en la tabla II se consignan las transiciones consideradas hasta aproximadamente 5 eV) sí aparecen resonancias en la sección eficaz total (ver figura 28.a, donde también se grafican las dos transiciones más importantes) que se corresponden con las halladas para el Na_{20} , la única diferencia es que en el Na_{21}^+ el pozo es más profundo debido al remanente coulombiano de largo alcance lo que da lugar a un desplazamiento de los máximos hacia energías más bajas en alrededor de 0.7 eV (ver figura 28.b), los principales máximos se encuentran ahora aproximadamente a 1.53 eV y 1.69 eV. Si bien las resonancias corresponden a iguales transiciones que para el Na_{20} los momentos angulares dominantes son ahora $\ell = 8$ y $\ell' = 7$ relacionados entre sí por los correspondientes $Q = 1.188 \text{ eV}$ y $Q = 1.347 \text{ eV}$.

La diferencia en la estructura general de la sección eficaz total $e^- - \text{Na}_{21}^+$ con respecto a la obtenida para el Na_{20} se debe a que los valores Q de las transiciones no son iguales en ambos sistemas (ver tabla II). Otra diferencia que se aprecia es que en el sistema iónico no aparecen cuatro máximos por transición debido a que las posibles resonancias elásticas corresponden a $\ell = 7$ a 0.35 eV y a $\ell = 8$ con $E=1.7 \text{ eV}$, de allí la presencia de un sólo máximo a 0.35 eV

Tabla IV: Transiciones consideradas hasta 5 eV

Estado Inicial	Estado Final	Na _g Q (eV)	Na _g ⁺ Q (eV)	multipolaridad λ
1s	1d	2.688	2.954	2
1s	2s	3.164	3.528	0
1p	1d	1.468	1.615	1,3
1p	2s	1.943	2.189	1
1p	2p	3.015	3.785	0,2
1s	2p	4.236		1
1s	1f		4.716	3
1p	1f		3.376	2,4

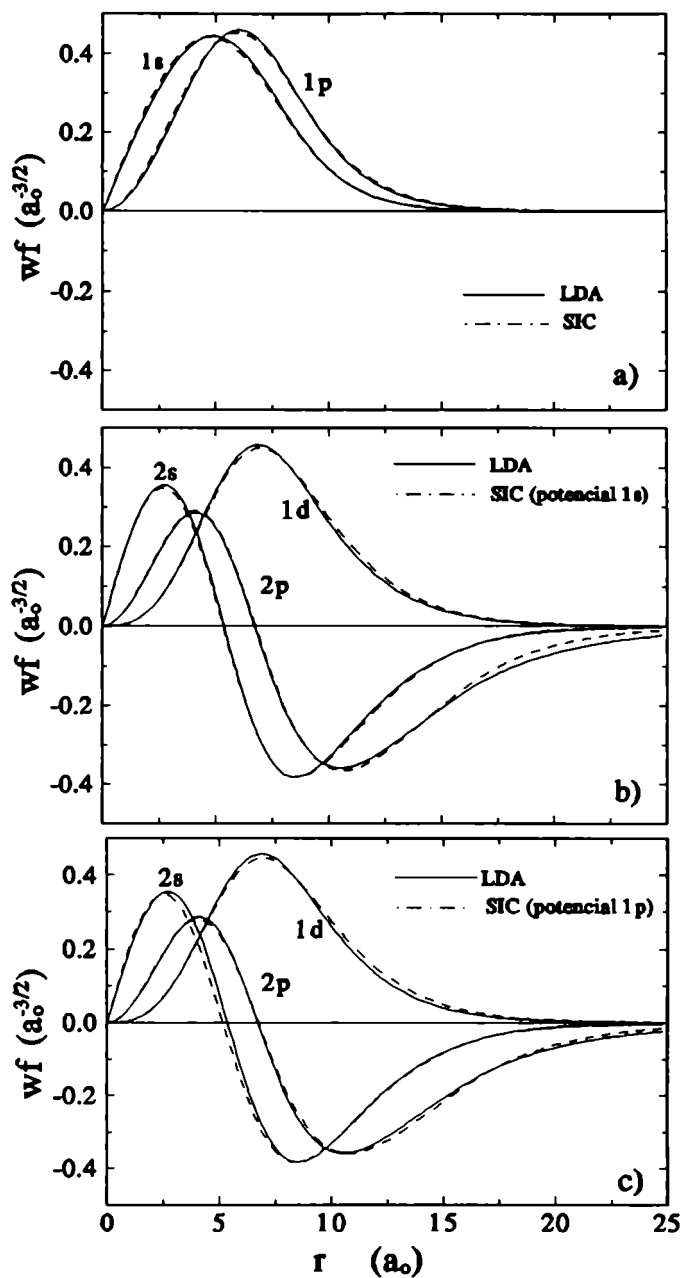


Figura 17: Funciones de onda ligadas de los electrones de valencia obtenidas empleando el potencial LDA y la corrección SIC al LDA. Para los dos estados ocupados del Na_8 se muestra en la figura 17.a el resultado del cálculo con LDA comparado con un cálculo usando SIC. En la figura 17.b los resultados LDA son comparados con las funciones de onda SIC del potencial 1s. En la figura 17.c se hace lo mismo para el potencial 1p. Como puede verse los resultados son similares para ambos potenciales.

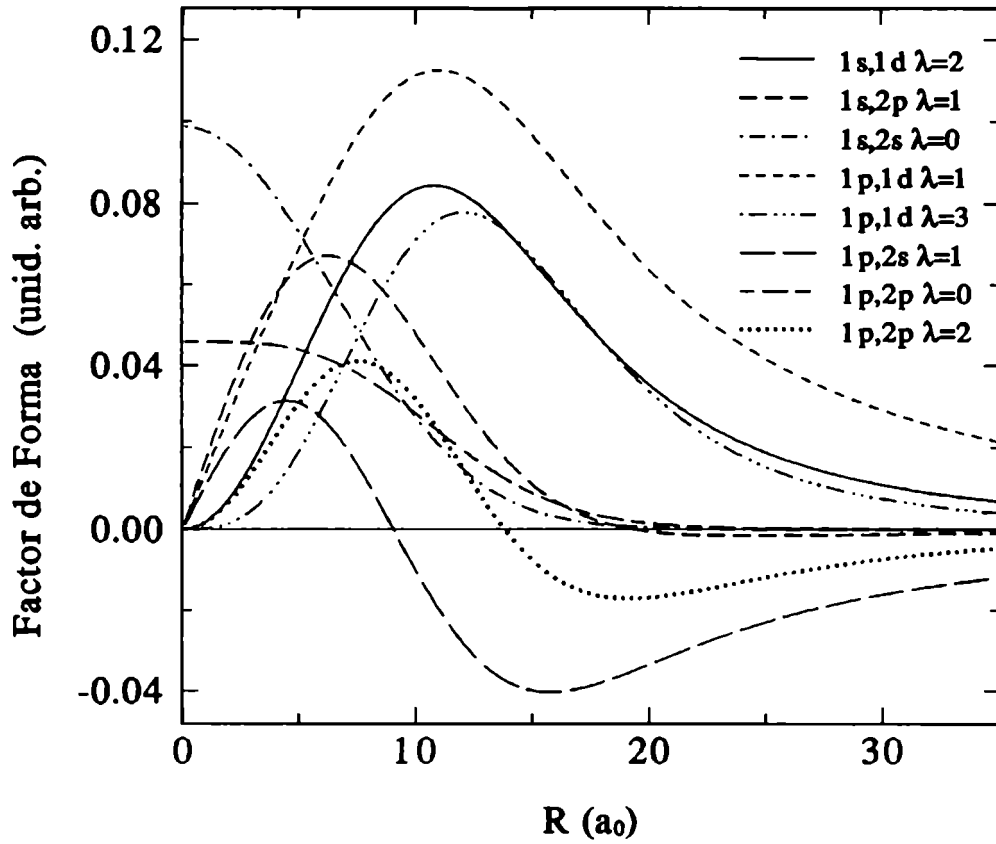


Figura 18: Factores de forma radiales correspondientes a todas las transiciones posibles del Na_8 , también se detallan los momentos angulares de la expansión multipolar.

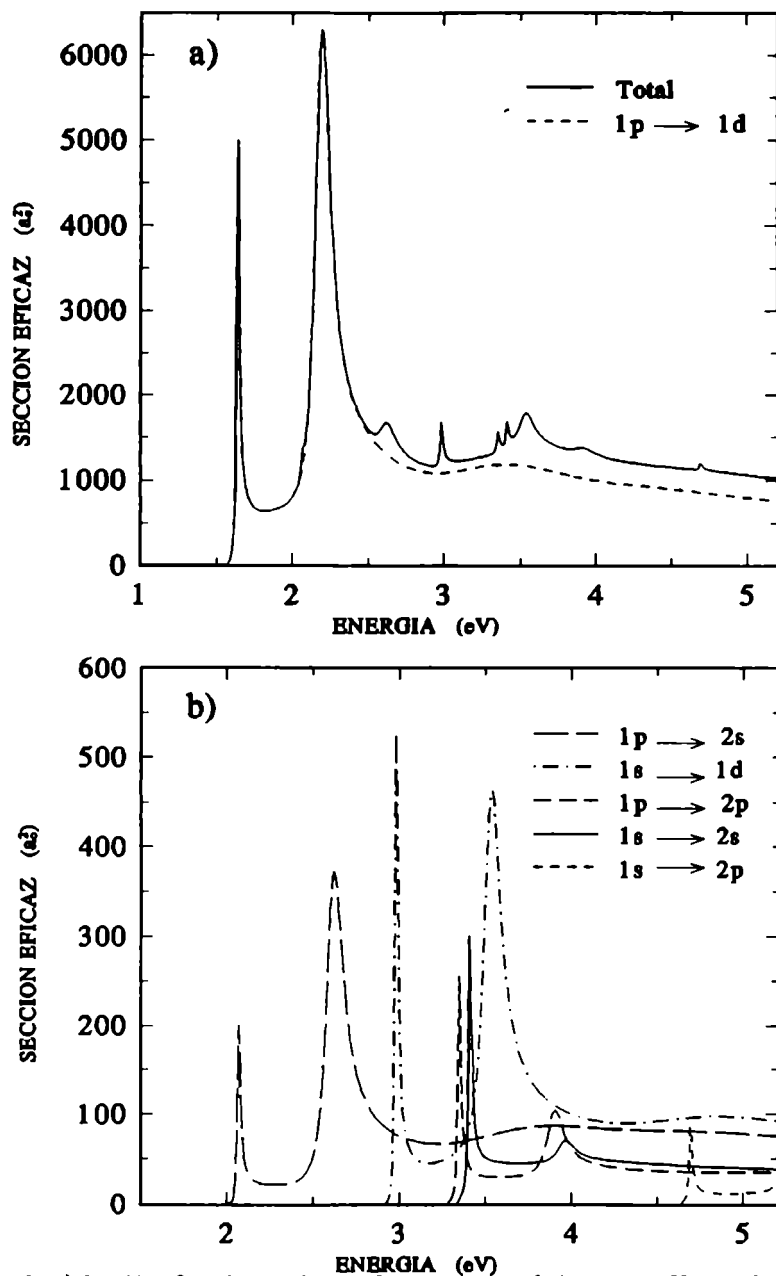


Figura 19: a) Sección eficaz integrada angularmente para el sistema e^- - Na_8 en función de la energía del electrón incidente. Las distintas contribuciones de las transiciones partícula-agujero son sumadas incoherentemente para obtener la sección eficaz total (línea continua). El potencial medio usado es el LDA con polarización como el que se muestra en la figura 1.a. La línea de rayas muestra la contribución individual de la transición predominante $1p \rightarrow 1d$. b) Secciones eficaces integradas angularmente para cada una de las restantes transiciones de partícula-agujero (diferentes de $1p \rightarrow 1d$). La escala está magnificada con respecto a la de la figura 19.a para apreciar como se abren progresivamente los canales cuando la energía incidente aumenta. Cada transición muestra dos resonancias, la primera a una energía $Q+0.08$ eV y la segunda a $Q+0.62$ eV.

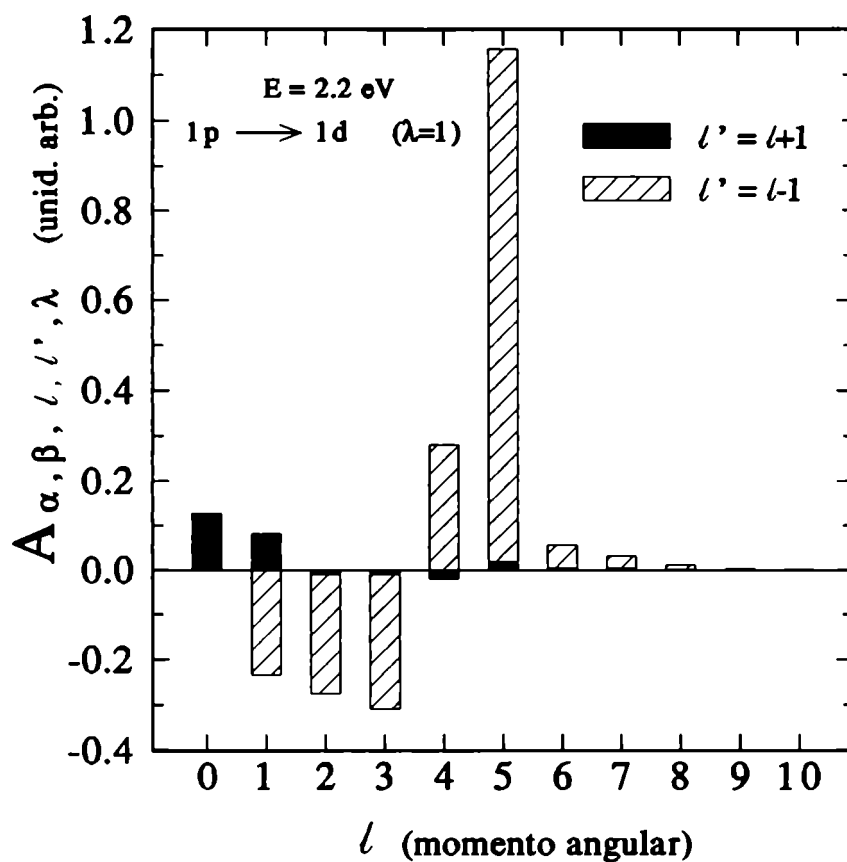


Figura 20: Magnitudes relativas de las integrales $A_{\alpha, \beta, l, l', \lambda}$ correspondientes al Na_8 para una energía incidente de 2.2 eV y para momentos angulares salientes $l' = l + 1$ y $l' = l - 1$. La transición mostrada es la $1p \rightarrow 1d$ con $\lambda = 1$. Como puede verse la contribución dominante corresponde a $l = 5$ y $l' = 4$.

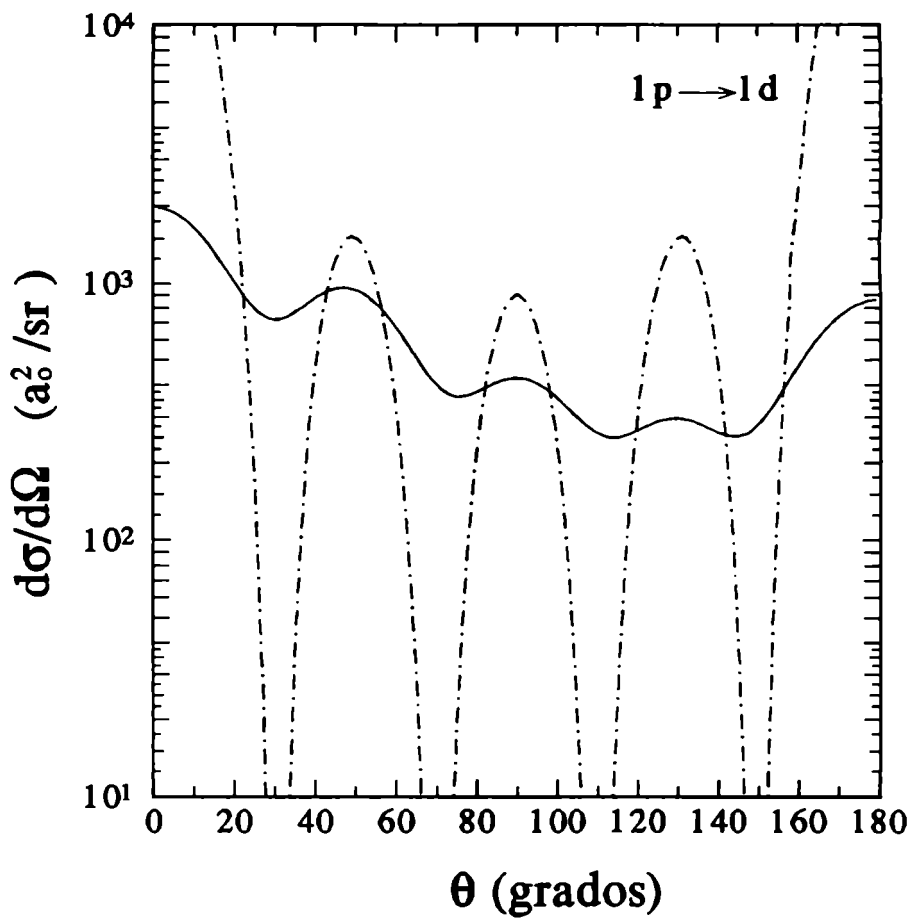


Figura 21: Sección eficaz diferencial en función del ángulo de dispersión correspondiente al sistema $e^- - \text{Na}_8$ para la transición dominante $1p \rightarrow 1d$. La energía incidente es 2.2 eV; aparece en este caso una resonancia en la sección eficaz total. La distribución angular tiene mínimos que siguen los ceros de $P_{l=4}^2$ que también se muestran en la figura con línea de rayas.

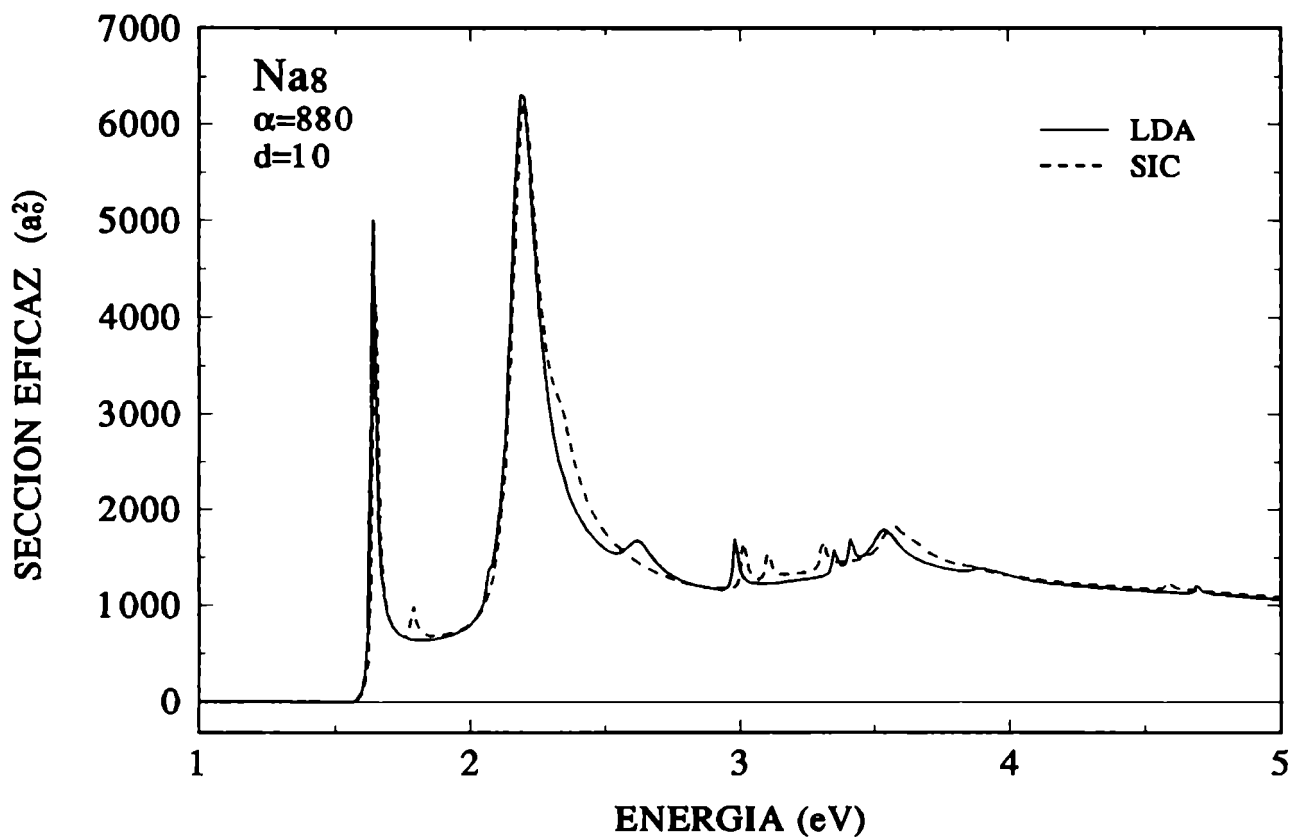


Figura 22: Secciones eficaces totales empleando los potenciales LDA (línea continua) y SIC (línea de rayas). En ambos potenciales se ha utilizado la misma polarización.

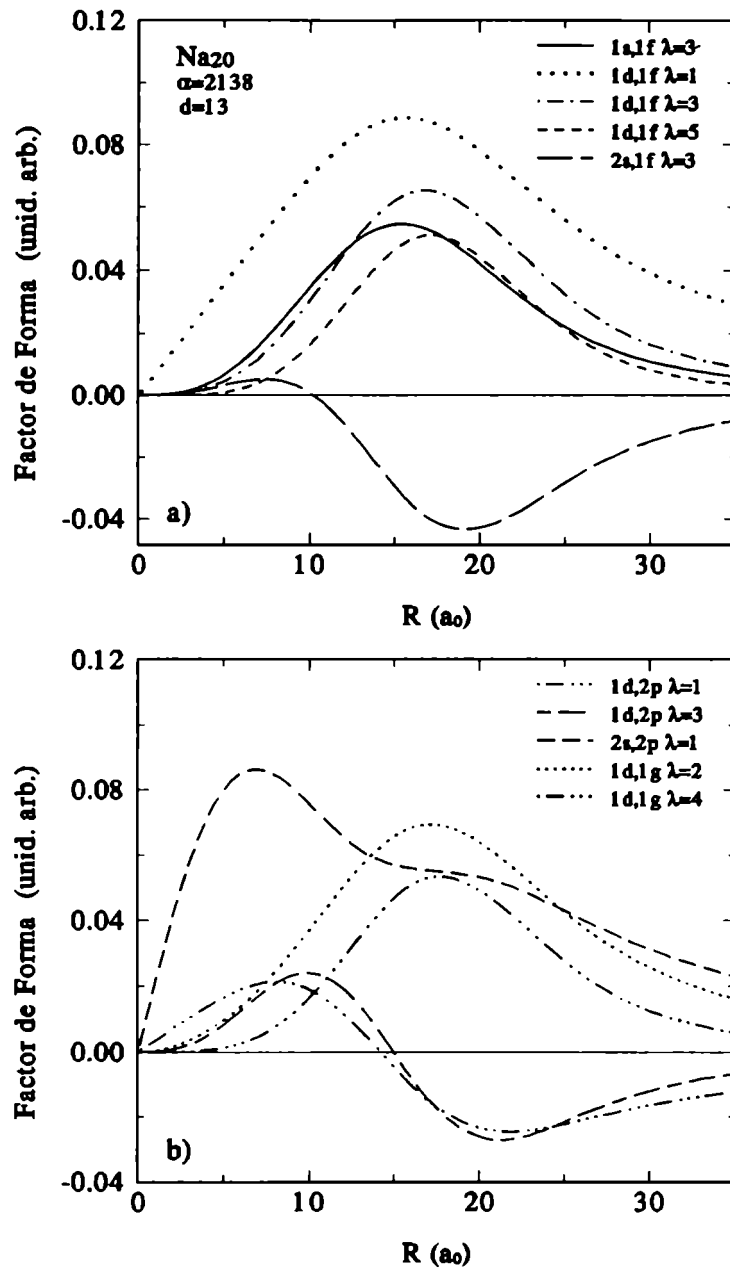


Figura 23: Factores de forma radiales correspondientes a las transiciones principales.

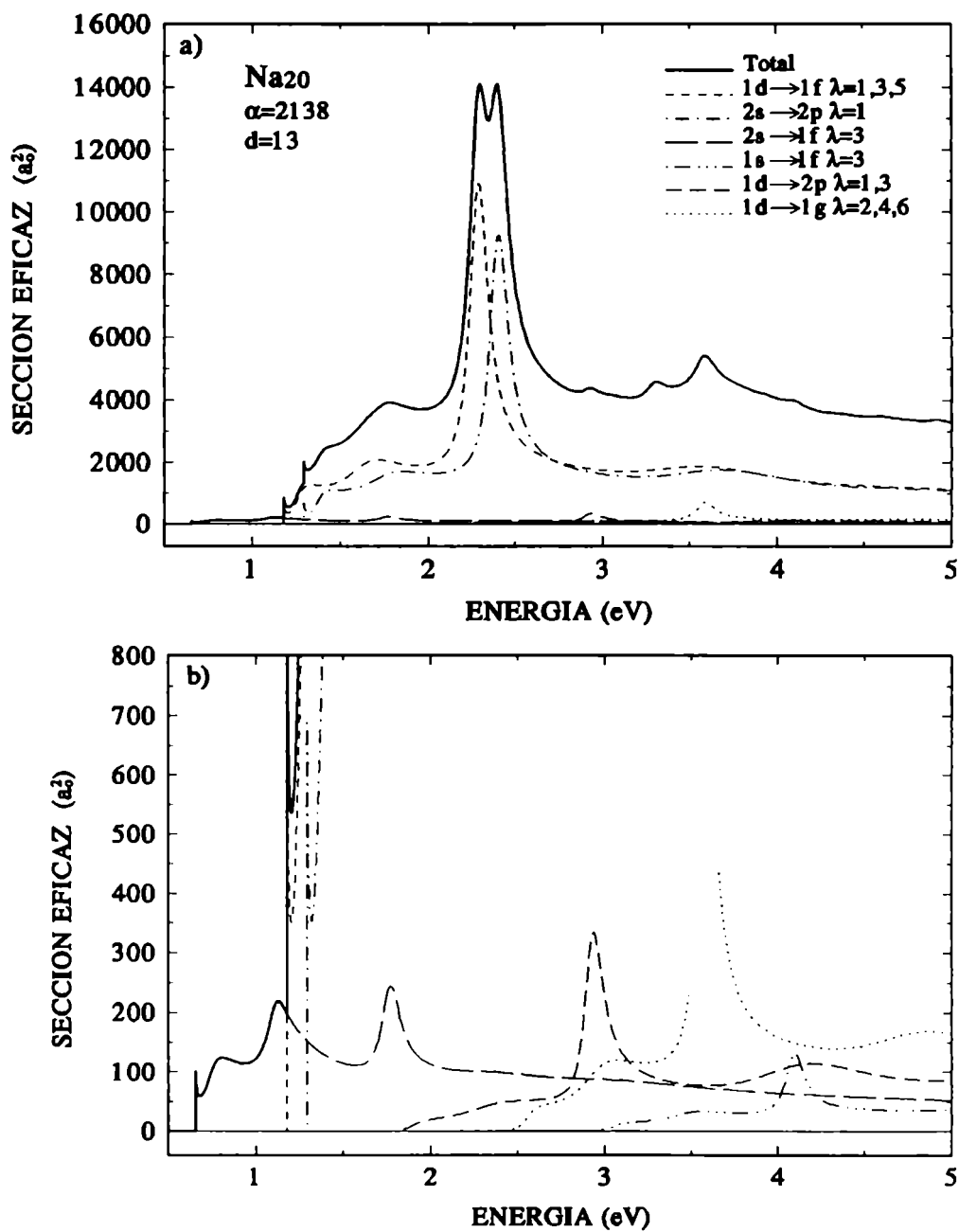


Figura 24: Sección eficaz total y parciales dominantes en función de la energía incidente para el sistema $e^- - Na_{20}$.

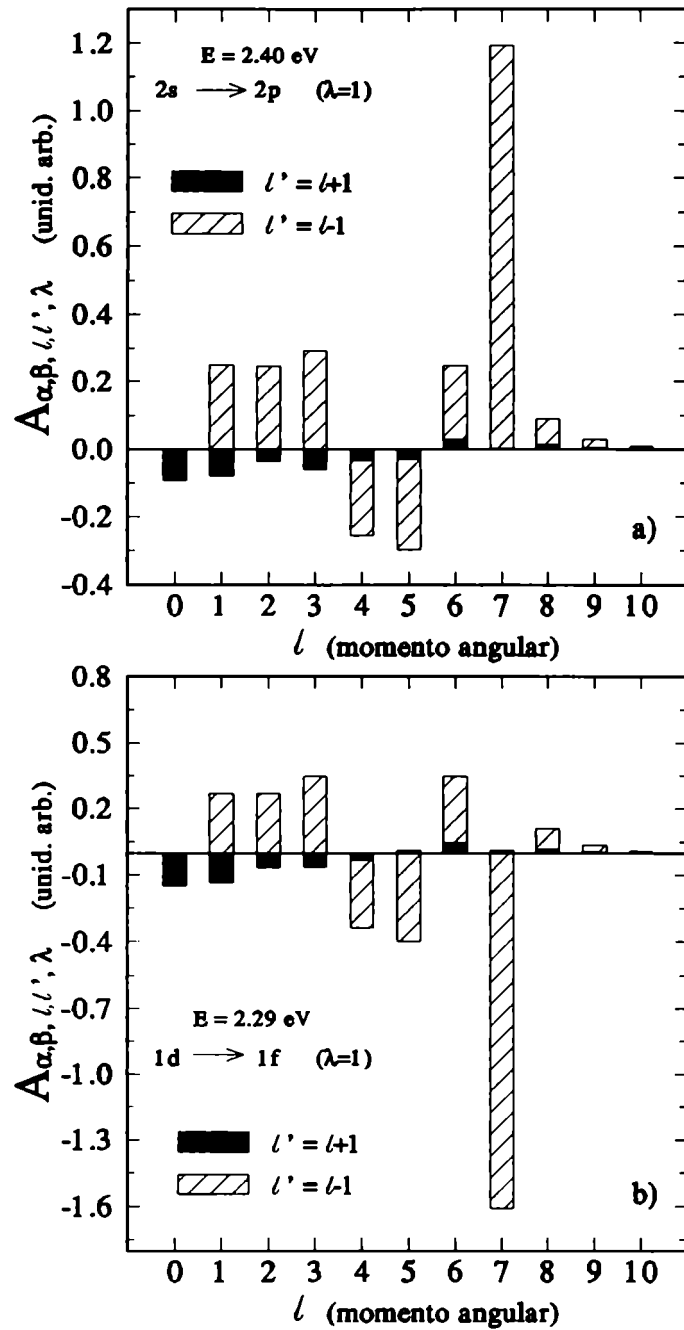


Figura 25: Magnitudes relativas de las integrales $A_{\alpha, \beta, \ell, \ell', \lambda}$ correspondientes al Na_{20} para momentos angulares salientes $\ell' = \ell + 1$ y $\ell' = \ell - 1$ y $\lambda = 1$. La transición mostrada en la figura a) es la $2s \rightarrow 2p$ a $E = 2.29$ eV y en b) es la $1d \rightarrow 1f$ a $E = 2.40$ eV. Como puede verse la contribución dominante en ambos casos corresponde a $\ell = 7$ y $\ell' = 6$, asociados a resonancias en los desfases a las energías correspondientes (ver figura 2.b)

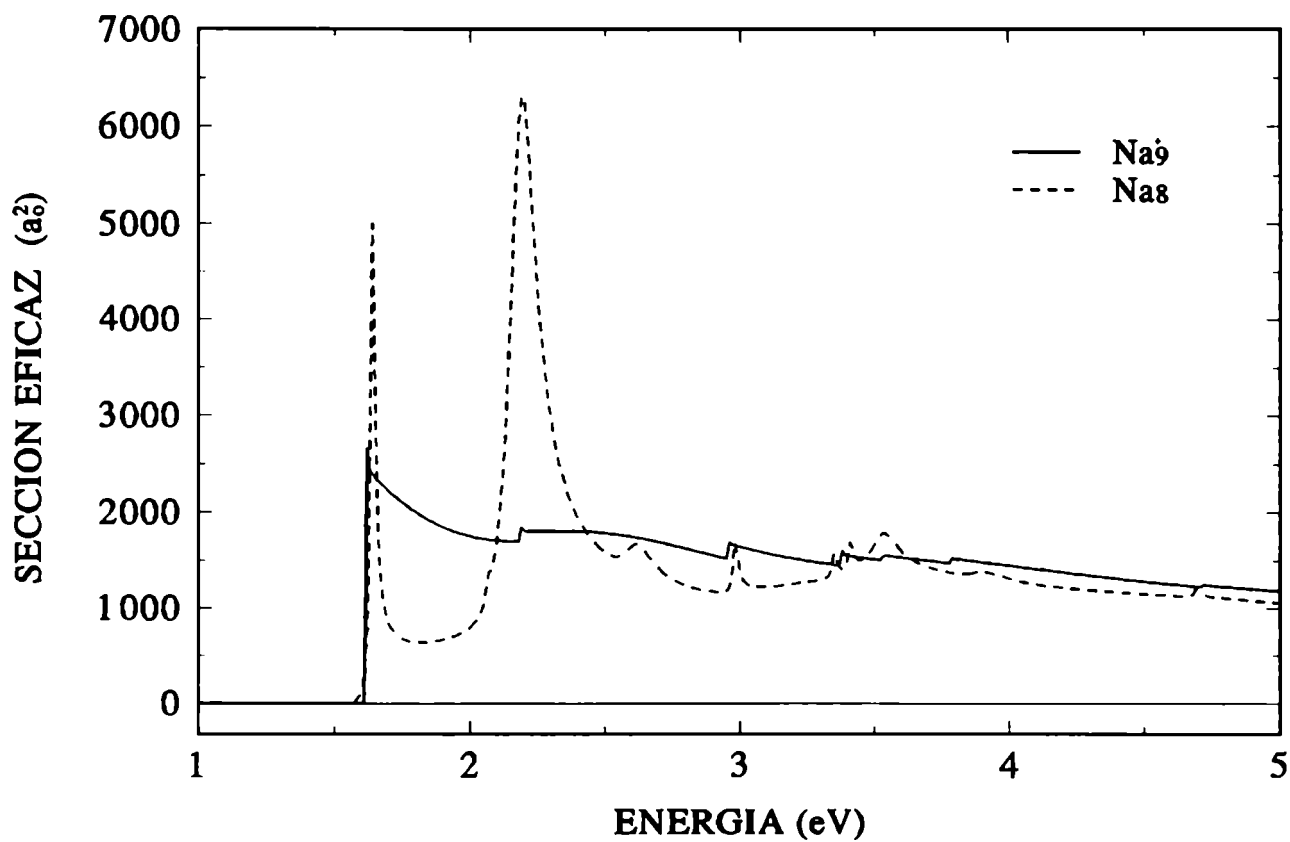


Figura 26: Sección eficaz total en función de la energía incidente para los sistemas $e^- - \text{Na}_9^+$ (línea continua) y $e^- - \text{Na}_8$ (línea de rayas).

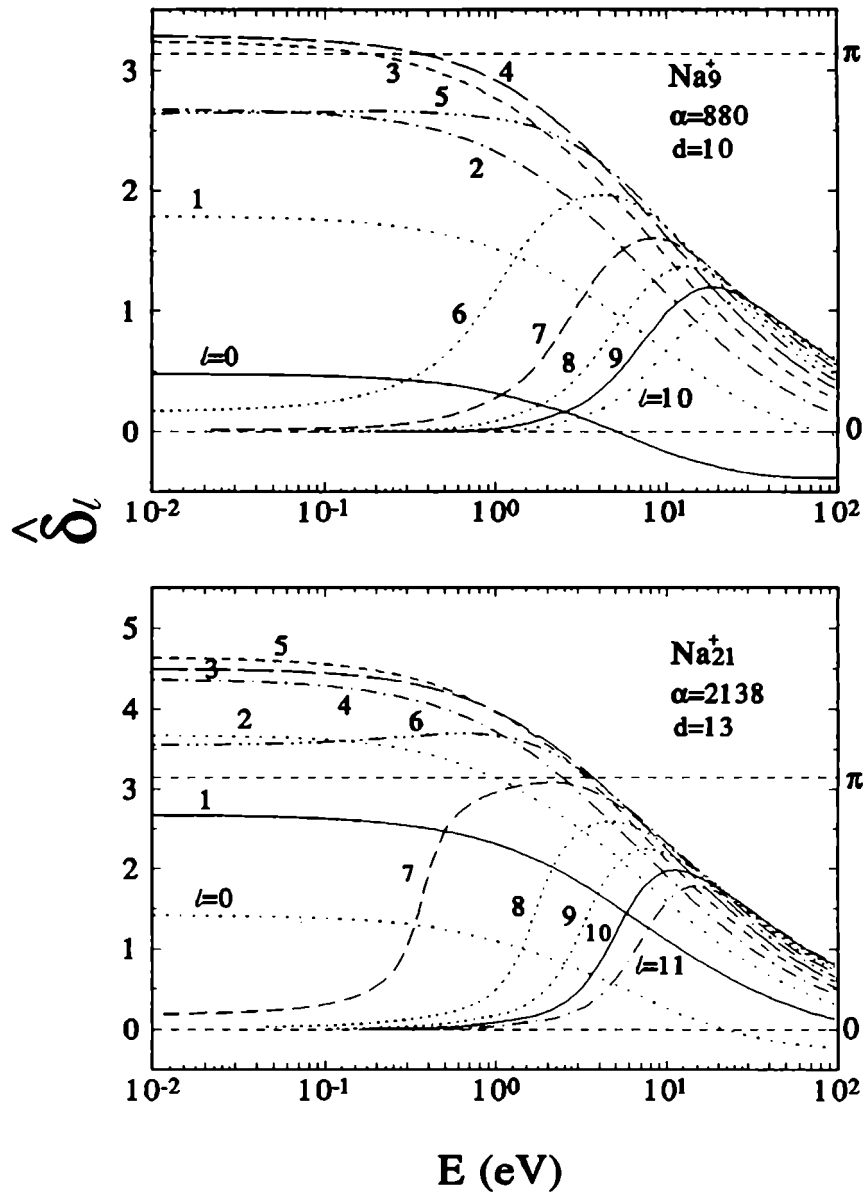


Figura 27: Desfasajes para distintos valores de ℓ en función de la energía del electrón incidente para los sistemas a) $e^- - \text{Na}_9^+$ y b) $e^- - \text{Na}_{21}^+$.

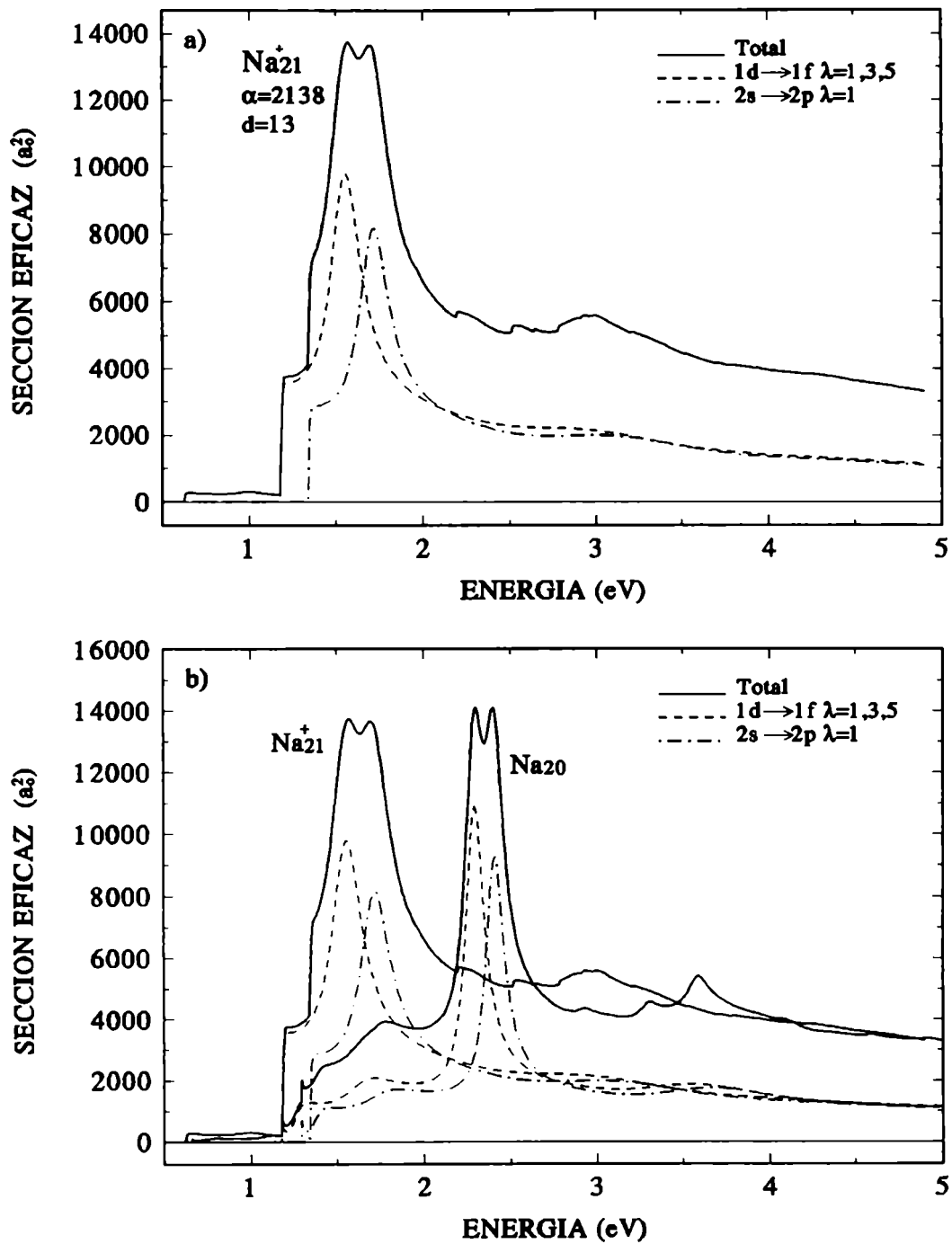


Figura 28: a) Sección eficaz total y parciales dominantes en función de la energía incidente para el sistema $e^- - \text{Na}_{21}^+$. b) Comparación con la secciones eficaz total correspondiente al sistema $e^- - \text{Na}_{20}$

III.5 EFECTOS DE INTERCAMBIO EN LA DISPERSIÓN INELÁSTICA

Un efecto de segundo orden que puede ocurrir en las dispersiones de electrones por agregados metálicos es el intercambio entre el electrón incidente y un electrón de valencia del agregado. Tener en cuenta este proceso a través de la expresión antisimétrica de la función de onda del sistema electrón-agregado modifica la amplitud de la transición inelástica de partícula-agujero obtenida en la aproximación de Born (ec. (55)).

Para hallar la función $\Psi_A^{(+)}$ solución de la ecuación de Schrödinger (37) puede aplicarse el operador de antisimetrización [19]:

$$P_j = \frac{1}{\sqrt{N_j}} \sum_P (-1)^P P \quad \text{con } j = \alpha, \beta \quad (70)$$

donde $N_j = \frac{(n_{\text{blanco}} + n_{\text{proyectil}})!}{n_{\text{blanco}}! n_{\text{proyectil}}!}$, que en este caso particular resultará $N_j = n + 1$ con n dado por el número de electrones de valencia en el blanco. P es el operador de conmutación.

Considerando que en la función de onda interna (52) la función de cada sistema interactuante está antisimetrizada y también teniendo en cuenta la aproximación (53), al aplicar el operador P_j se obtiene para la amplitud de transición antisimetrizada la expresión:

$$T_{\alpha \rightarrow \beta} = \int \chi_f^{(-)}(\vec{k}_f, \vec{R}) \phi_\beta^*(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}|} \left(\phi_\alpha(\vec{r}) \chi_i^{(+)}(\vec{k}_i, \vec{R}) - \phi_\alpha(\vec{R}) \chi_i^{(+)}(\vec{k}_i, \vec{r}) \right) d\vec{R} d\vec{r}. \quad (71)$$

Nótese que el primer término es la amplitud de transición del proceso directo expresada por la ecuación (55), que llamaremos $T_{\alpha \rightarrow \beta}^d$, mientras el segundo término, que se llamará $T_{\alpha \rightarrow \beta}^i$, es el que introduce la corrección debida al intercambio entre el electrón incidente y los de valencia del agregado.

Empleando los desarrollos para las funciones de onda de dispersión χ y las funciones de onda de partícula simple dadas por las ecuaciones (56), (57) y (58) respectivamente y la expresión para la interacción coulombiana (59) se obtiene:

$$\begin{aligned}
T_{\alpha \rightarrow \beta}^i(\Theta, \Phi) = & -\frac{(4\pi)^{3/2}}{k_f k_i} \sum_{\ell' m'} \hat{\ell} i^{l-\ell'} \int \frac{d\vec{R}}{R^2} f_{\ell'}(k_f, R) Y_{\ell' m'}(\Theta, \Phi) Y_{\ell' m'}^*(\hat{R}) \\
& \left[\int d\vec{r} \frac{u_{n_\beta \ell_\beta}(r)}{r} Y_{\ell_\beta m_\beta}^*(\theta, \phi) \sum_{\lambda, \mu} \frac{4\pi e^2}{\hat{\lambda}^2} \frac{r_\lambda}{r_{\lambda+1}} Y_{\lambda \mu}^*(\theta, \phi) Y_{\lambda \mu}(\hat{R}) \right. \\
& \left. \frac{f_\ell(k_i, r)}{r} Y_{\ell 0}(\theta, \phi) \right] u_{n_\alpha \ell_\alpha}(R) Y_{\ell_\alpha m_\alpha}(\hat{R}) \quad (72)
\end{aligned}$$

donde, si se utilizan las relaciones de conmutación de los símbolos 3-j y se integran los productos de los tres armónicos esféricos que dependen de las coordenadas angulares \hat{R} , se obtiene para el término entre corchetes que llamaremos $\bar{f}^i(R)$:

$$\bar{f}^i(R) = \sum_{\lambda} \frac{4\pi e^2}{\hat{\lambda}^2} C_{\ell_\beta}^\lambda(R) Y_{\lambda \mu}(\hat{R}) (-1)^{m_\beta + \mu} \frac{\hat{\ell} \ell_\beta \hat{\lambda}}{\sqrt{4\pi}} \begin{pmatrix} \ell & \lambda & \ell_\beta \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell & \lambda & \ell_\beta \\ 0 & -\mu & -m_\beta \end{pmatrix} \quad (73)$$

En la ecuación anterior $C_{\ell_\beta}^\lambda(R)$ es el factor de forma radial de intercambio:

$$C_{\ell_\beta}^\lambda(R) = \int dr f_\ell(k_i, r) \frac{r_\lambda}{r_{\lambda+1}} u_{n_\beta \ell_\beta}(r), \quad (74)$$

Este factor de forma, al igual que $B_{\alpha\beta}^\lambda(R)$, depende de la coordenada relativa R entre el blanco y el electrón incidente pero a diferencia del anterior contiene información física sobre la probabilidad espacial de que una excitación de partícula-agujero ocurra a través de un mecanismo de intercambio.

Introduciendo el resultado (73) en (72) se obtiene:

$$\begin{aligned}
T_{\alpha \rightarrow \beta}^i(\Theta, \Phi) = & -\frac{(4\pi)^{3/2}}{k_f k_i} \sum_{\ell' m' \lambda} \hat{\ell} i^{l-\ell'} G_{\alpha, \beta, \ell, \ell', \lambda} \frac{\sqrt{4\pi}}{\hat{\lambda}} \hat{\ell} \ell_\beta \\
& \begin{pmatrix} \ell & \lambda & \ell_\beta \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell & \lambda & \ell_\beta \\ 0 & m_\beta & -m_\beta \end{pmatrix} Y_{\ell' m'}(\Theta, \Phi) \\
& \int d\Omega_R Y_{\lambda \mu}(\hat{R}) Y_{\ell_\alpha m_\alpha}(\hat{R}) Y_{\ell' m'}^*(\hat{R}) \quad (75)
\end{aligned}$$

donde

$$G_{\alpha, \beta, \ell, \ell', \lambda} = \int dR u_{n_\alpha \ell_\alpha}(R) C_{\ell_\beta}^\lambda(R) \bar{f}_{\ell'}(k_f, R). \quad (76)$$

Empleando las relaciones de conmutación de los símbolos 3-j y resolviendo las integrales con productos de tres armónicos esféricos, la ecuación (75) se expresa:

$$T_{\alpha \rightarrow \beta}^i(\Theta, \Phi) = -\frac{(4\pi)^{3/2}}{k_f k_i} \sum_{\ell' \lambda \mu} \hat{\ell}^2 \hat{\ell}' \hat{\ell}_\alpha \hat{\ell}_\beta i^{\ell-\ell'} (-1)^\mu \begin{pmatrix} \ell & \lambda & \ell_\beta \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell & \lambda & \ell_\beta \\ 0 & m_\beta & -m_\beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell' & \lambda & \ell_\alpha \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell' & \lambda & \ell_\alpha \\ \mu & -m_\beta & m_\alpha \end{pmatrix} Y_{\ell' - \mu}(\Theta, \Phi) \int_0^\infty dR f_{\ell'}(k_f, R) C_{\ell_\beta}^\lambda(R) u_{n_\alpha \ell_\alpha}(R) \quad (77)$$

Notemos que en la ecuación (77) los momentos angulares ℓ_α y ℓ_β ya no están más acoplados por la multipolaridad λ como en el caso de la ec. (65). En la ec. (77) λ acopla el momento angular orbital del movimiento del electrón de valencia en el estado intrínseco inicial, ℓ_α , con el momento angular angular relativo ℓ' en el canal de salida. Lo mismo ocurre con ℓ_β , el momento angular del estado final intrínseco, y ℓ , el momento angular relativo en el canal inicial. Como consecuencia la suma de la ec. (77) involucra un conjunto diferente de valores λ que los que corresponden a la ec. (65).

La sección eficaz diferencial para una dada transición $\alpha \rightarrow \beta$ estará ahora dada por la suma coherente de las amplitudes de transición directa y de intercambio de acuerdo a:

$$\frac{d\sigma_{\alpha \rightarrow \beta}(\Theta)}{d\Omega} = \frac{1}{4\pi^2} \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{2\ell_\alpha + 1} \sum_{m_\alpha m_\beta} |T^d + T^i|^2, \quad (78)$$

La ecuación (78), que tiene en cuenta ahora la amplitud de intercambio, al integrarse angularmente y al sumar sobre todas las transiciones permitidas a una energía incidente, conduce a una expresión similar a la ec.(67) en la que sólo se tomaba en cuenta al mecanismo directo.

III.5 RESULTADOS DE LOS EFECTOS DE INTERCAMBIO EN LA DISPERSIÓN INELÁSTICA

Debido al alto número de sumandos que contiene el término de intercambio (ver ec. (77)) se estudiarán sus efectos para el sistema más pequeño, el Na₈,

empleando en su descripción el potencial de campo medio LDA y la corrección de polarización.

La figura 29 corresponde a la sección eficaz total obtenida en función de la energía incidente (línea de rayas). Se han tenido en cuenta todas las excitaciones partícula-agujero permitidas a cada energía. También se muestra allí la sección eficaz total cuando se tienen en cuenta sólo la contribución directa T^d (línea continua) y la de intercambio T^i (línea de punto y raya). Esta figura permite observar que la inclusión del intercambio reduce la sección eficaz total en aproximadamente un 20% y en parte se desdibuja la estructura.

Esto puede entenderse analizando las contribuciones directa y de intercambio T^d y T^i en función de Θ para una dada energía (y para m_α y m_β fijos). Ambas contribuciones tienen la misma fase relativa. En la figura 30 vemos para la transición $1p \rightarrow 1d$ (que prácticamente agota la sección eficaz total) dichas contribuciones a una energía cercana a una resonancia. Más aún, no sólo la distribución angular sino las secciones eficaces angularmente integradas directa y de intercambio exhiben un patrón similar en función de la energía incidente (ver figura 29), algo esperable debido a que las resonancias inelásticas están relacionadas con resonancias elásticas correspondientes a estados cuasi-ligados iniciales y finales del sistema proyectil-agregado y las mismas funciones de onda relativas resonantes aparecen en ambas amplitudes de transición, la directa y la de intercambio. Como consecuencia de este hecho las secciones eficaces totales en función de la energía, con y sin intercambio, son de aspecto semejante.

Una diferencia remarcable entre la parte directa y la de intercambio es que las transiciones bien ajustadas pueden ahora estar vinculadas por una multipolaridad diferente, esto se ve a través de los 3-j que aparecen en ambos casos. Como ejemplo si se analiza la transición dominante a dos energías incidentes de resonancia: 1.65 eV y 2.19 eV, se ve que para 1.65 eV ambas contribuciones (la T^d y la T^i) tienen momentos angulares relativos de entrada y salida dominantes $\ell = 5$ y $\ell' = 4$ relacionados a través de $\lambda = 3$ pero a 2.19 eV esto ya no ocurre ya que dichos momentos angulares están relacionados en el caso directo a través de la multipolaridad $\lambda = 1$ y en el intercambio por $\lambda = 3$. A esas energías existen también contribuciones de otras multipolaridades pero como los momentos angu-

lares vinculados a través de λ no corresponden a resonancias bien ajustadas (a energías de entrada y de salida, respectivamente) su influencia en la amplitud de transición es menor.

Si se analiza la integral $G_{\alpha,\beta,\ell,\ell',\lambda}$ (figura 31) vemos que dichas integrales son menores que las correspondientes al caso directo (figura 25) y que a medida que la multipolaridad aumenta su valor absoluto disminuye. Esto se justifica si se observan los factores de forma $C_{\ell,\beta}^\lambda$ pues estos disminuyen con λ (ver fig.(32)). En la figura 32 se grafican los mismos $C_{\ell,\beta}^\lambda$ para el momento angular dominante $\ell = 5$ a energía de resonancia inelástica $E=2.2$ eV para todos los λ posibles. Allí se observa que la probabilidad de excitación por este mecanismo es mayor cerca de la superficie del agregado.

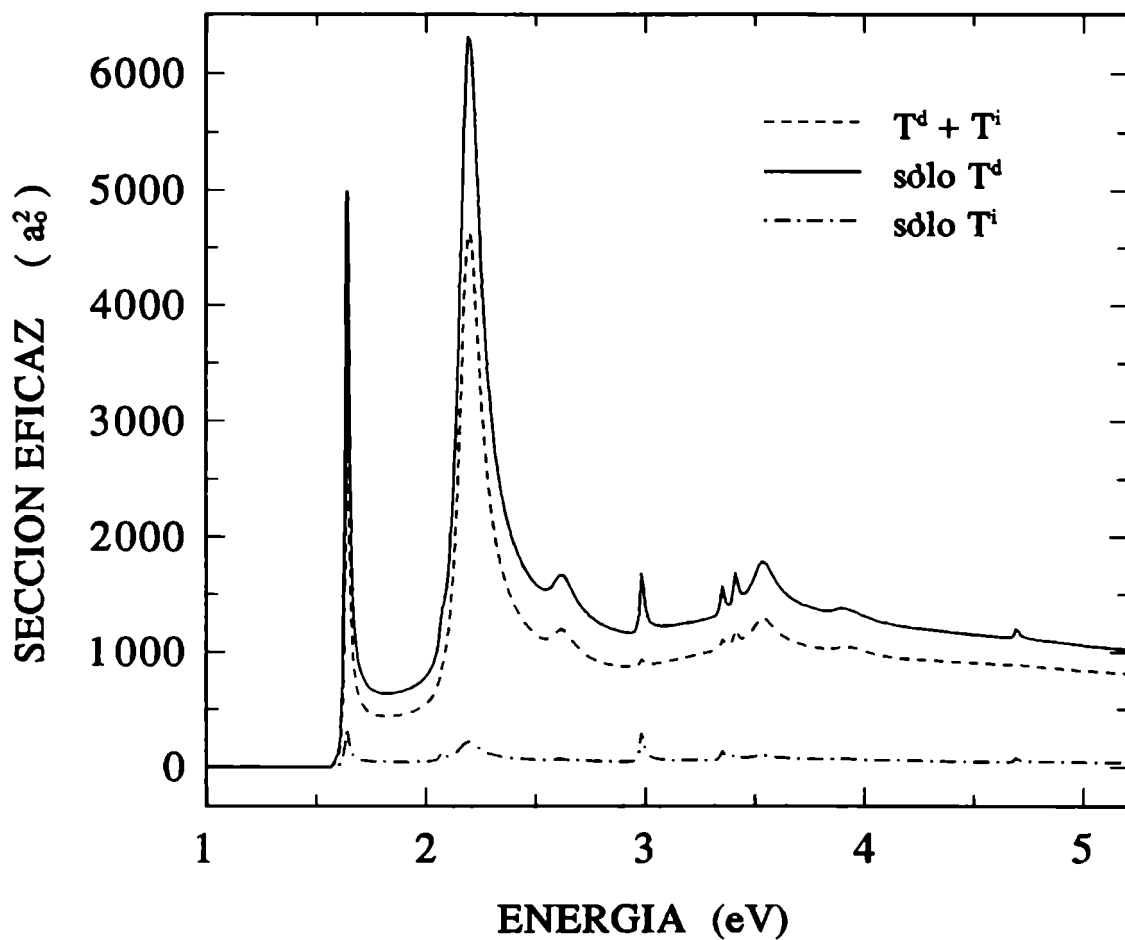


Figura 29: Secciones eficaces totales integradas para el sistema $e^- - Na_8$ en función de la energía del electrón incidente. La línea continua muestra la sección eficaz directa integrada angularmente, la línea de rayas corresponde a la sección eficaz con la inclusión de T^i en la amplitud de transición y la línea de punto y raya muestra la sección eficaz obtenida con sólo T^i en la amplitud de transición.

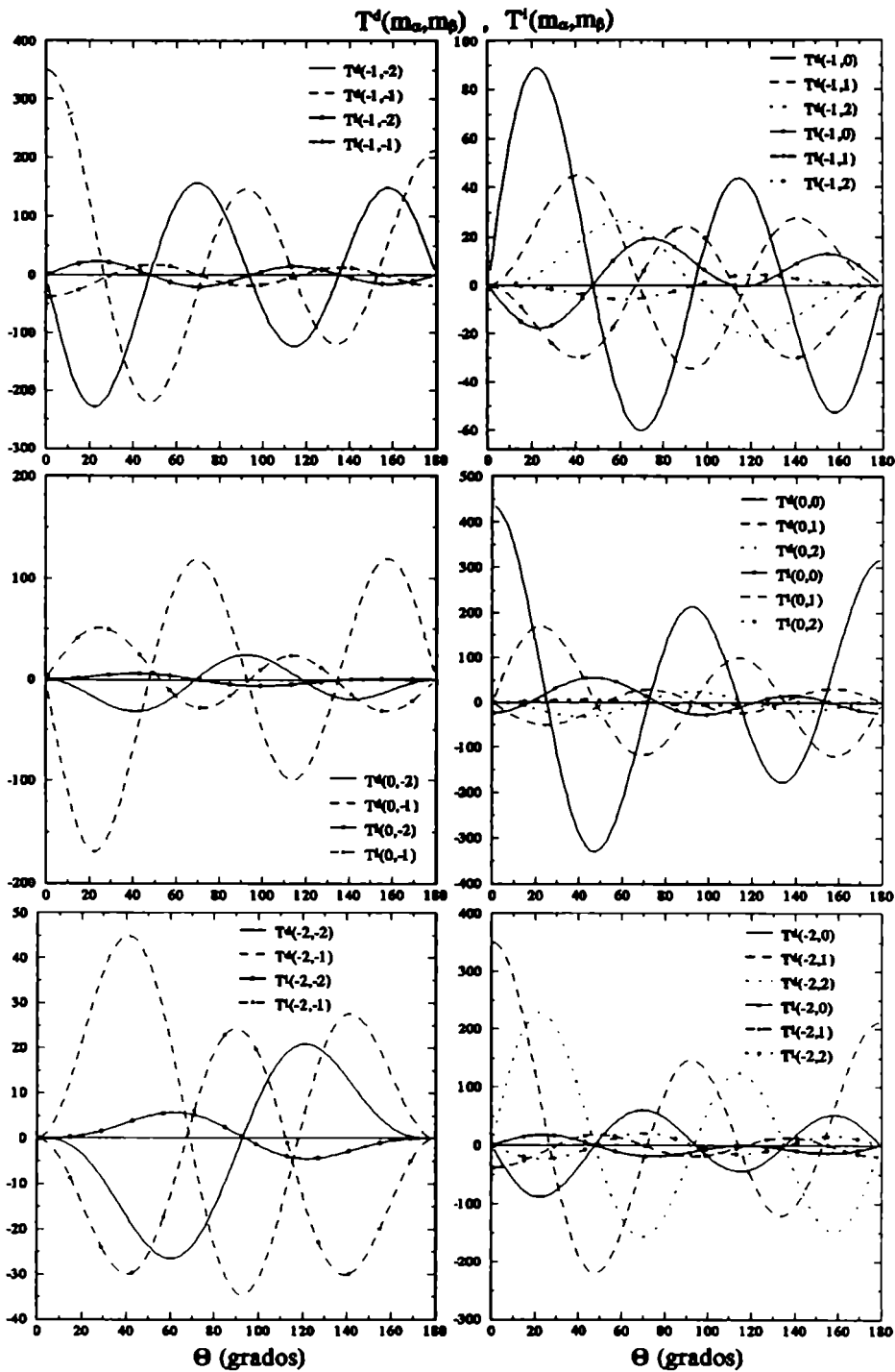


Figura 30: Contribuciones parciales a los términos directo y de intercambio en función de la proyección del momento angular de los estados inicial y final correspondientes al Na_{g} para la transición $1p \rightarrow 1d$ a una energía cercana a la resonancia de 2.19 eV.

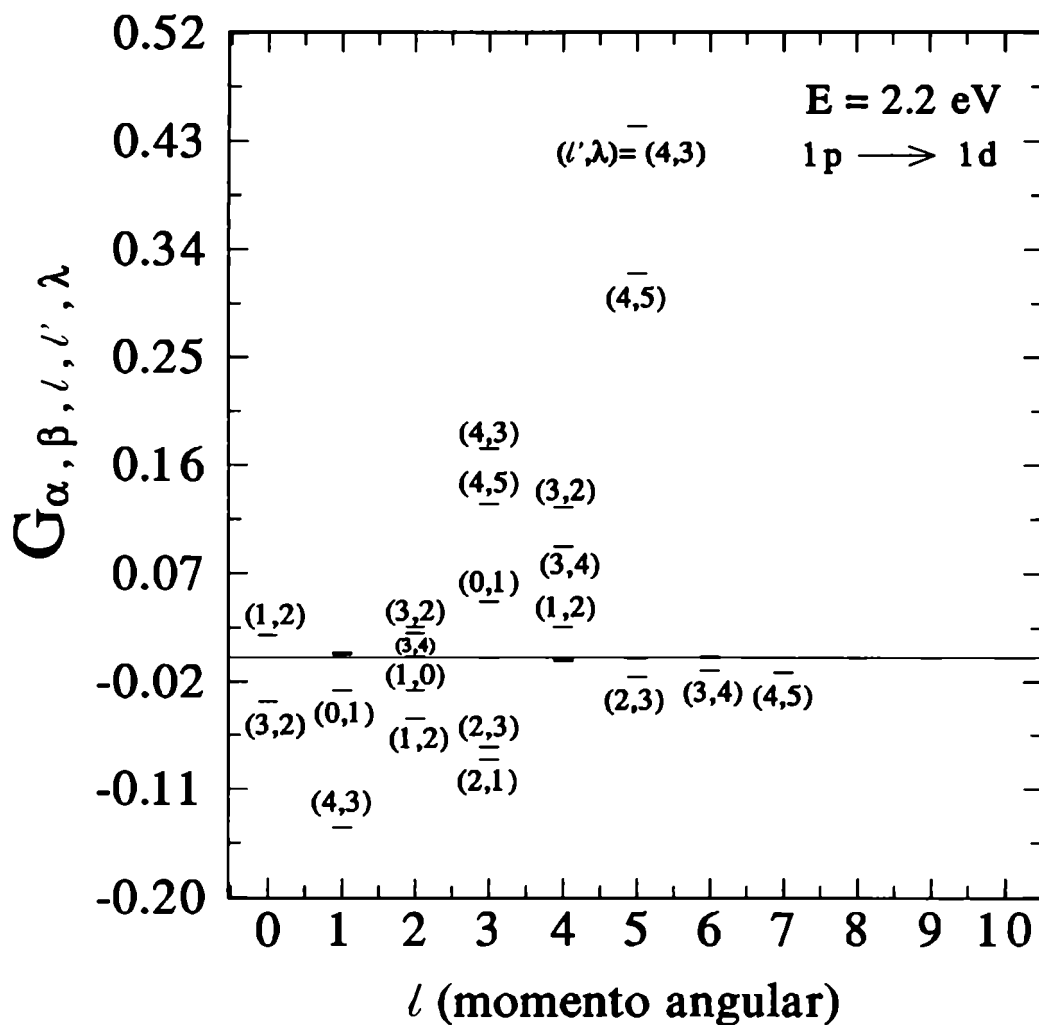


Figura 31: Magnitudes relativas de las integrales $G_{\alpha, \beta, \ell, \ell', \lambda}$ correspondientes al Na_8 para una energía incidente de 2.2 eV para todos los momentos angulares ℓ y ℓ' y multipolaridades λ de la transición $1p \rightarrow 1d$ con detalle de las contribuciones principales. Como puede verse las contribuciones dominantes corresponden a $\ell = 5$ y $\ell' = 4$ con $\lambda = 3$ y 5.

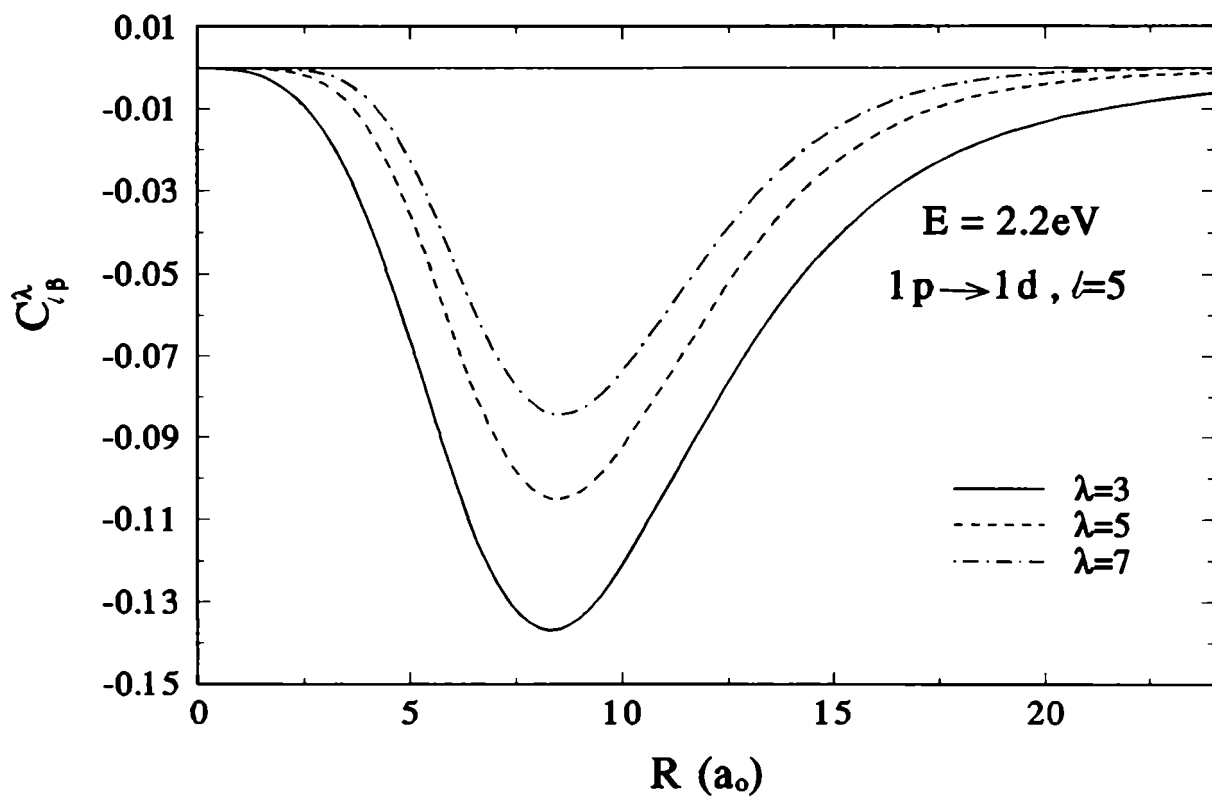


Figura 32: Factores de forma radiales indirectos del Na_8 correspondientes a la transición $1p \rightarrow 1d$ para el momento angular entrante dominante $\ell = 5$.

CAPITULO IV: CONCLUSIONES

En este trabajo de tesis se ha estudiado teóricamente la dispersión elástica e inelástica de tipo partícula-agujero de electrones de baja energía por agregados metálicos neutros e iónicos. En el caso de la dispersión elástica de electrones por agregados neutros, debido a la presencia de resonancias, las secciones eficaces totales muestran una marcada estructura cuando se las estudia en función de la energía de los electrones incidentes. Estas resonancias están asociadas con estados cuasi-ligados del sistema que aparecen para ciertos valores del impulso angular. La existencia y posición de las mismas depende sensiblemente de los potenciales promedios empleados en los cálculos, proveyendo en consecuencia una herramienta útil para verificar la estructura de capas de los electrones de valencia en los agregados a través de la comparación con secciones eficaces experimentales.

También se vio que el mismo tipo de análisis puede extenderse al caso en que los blancos están constituidos por agregados iónicos. En este caso a causa de la presencia en el potencial efectivo de una componente coulombiana de largo alcance la sección eficaz total diverge. Sin embargo, todavía se puede ganar información sobre la estructura de resonancias a través de las secciones eficaces diferenciales cerca de las energías correspondientes a resonancias.

Un análisis de las secciones eficaces en función del tamaño de los agregados que constituyen los blancos muestra que, para el mismo rango de energías electrónicas incidentes, el número de máximos aumenta con el incremento del número de átomos que conforman el agregado, correspondiendo estos nuevos máximos a valores mayores del impulso angular.

En una segunda etapa se mostró que también puede extraerse información interesante sobre la estructura de los agregados a través de la dispersión inelástica. Se analizaron así, en el mismo rango de energías, las excitaciones de tipo partícula-agujero que pueden producirse, verificándose que las secciones eficaces también tienen máximos que pueden asociarse con aquellos que aparecen en los canales elásticos de entrada o salida, estos máximos se reflejan a su vez en las distribu-

ciones angulares. Se halló que para el Na_8 , Na_{20} y Na_{21}^+ existen transiciones dominantes que pueden explicarse en término de transiciones inelásticas "bien ajustadas" en las cuales las resonancias ocurren en ambos canales elásticos de entrada y salida. En general también aparecen máximos o resonancias menores en la sección eficaz total cuando sólo la energía de entrada o salida se halla próxima a la perteneciente a un máximo del canal elástico. Se observó que para tener una correcta descripción de los procesos inelásticos a las bajas energías entrantes estudiadas es importante considerar en la teoría los valores Q de las transiciones, es decir la diferencia de energías entre los niveles de partícula simple involucradas en la reacción y los efectos de intercambio entre el electrón incidente y los de valencia en el agregado. El estudio de la inclusión de un término de intercambio en la amplitud de transición inelástica mostró que si bien esta parte exhibe una estructura similar a la directa, al intervenir involucra en las transiciones multipolaridades iguales o mayores de la interacción que el término directo. El término de intercambio resulta, como es de esperarse, de magnitud menor que el directo y cuando es tenido en cuenta en el cálculo de la sección eficaz total provoca una disminución en la misma de aproximadamente un 20% y cierta atenuación de la estructura.

El presente trabajo ha presentado un enfoque teórico del problema de colisiones entre electrones y agregados metálicos y ha mostrado que puede extraerse valiosa información concerniente a la estructura del agregado metálico a través del estudio de la dispersión de electrones de baja energía. En este sentido sería de interés la realización de experimentos que midieran las secciones eficaces de dispersión de los electrones salientes, que como se ha mostrado en este trabajo constituyen un test de validez del campo medio y de la polarización estática establecidos a través de otros experimentos y cálculos.

APÉNDICE: PROGRAMAS DE CÁLCULO

A. PROGRAMA DE CÁLCULO DE LA DISPERSIÓN ELÁSTICA

El programa que evalúa la dispersión elástica calcula las secciones eficaces a través de los siguientes pasos:

- 1) Lectura de datos de entrada y potenciales de campo medio (estos potenciales se calculan en programas separados).
- 2) Inclusión de la polarización y componente imaginaria.
- 3) Resolución, en unidades atómicas, de la ecuación de Schrödinger (18) empleando el método Cowell[12] de integración.
- 4) Cálculo de las funciones de Bessel para el caso de agregados neutros o de Coulomb en el caso iónico.
- 5) Determinación de los desfases δ_l .
- 6) Cálculo de los desfases coulombianos σ_l^{\pm} para el caso de los agregados iónicos.
- 7) Cálculo de los armónicos esféricos
- 8) Cálculo de las secciones eficaces diferenciales (25) y totales (27) para el caso neutro o en el caso iónico evaluación de la amplitud de dispersión coulombiana (34) y la sección eficaz diferencial (35).

A.1 METODO DE COWELL

Resuelve una ecuación de segundo orden del tipo:

$$\frac{d^2 f}{dr^2} = M(r)f(r) \quad (79)$$

utilizando la siguiente fórmula de recurrencia:

$$f_{i+1} = \frac{(2 + (5h^2/6)M_i)f_i - (1 - (h^2/12)M_{i-1})f_{i-1}}{1 - (h^2/12)M_{i+1}} \quad (80)$$

donde $f_i = f(r_i)$ y h es el paso de integración.

B. PROGRAMA DE CALCULO DE LA DISPERSION INELASTICA

Este programa consta de varios pasos:

- 1) Lectura de datos de entrada y potenciales LDA y SIC[24].
- 2) Inclusión del término de polarización.
- 3) Evaluación empleando un método de aproximaciones sucesivas de los autovalores de las energías correspondientes a los estados ligados, sus números cuánticos y las funciones de onda a través de la resolución para cada energía, de la ecuación de Schrödinger con el método de integración de Runge-Kutta[22].
- 4) Cálculo de los valores Q de las distintas transiciones de partícula-agujero permitidas.
- 5) Cálculo de las funciones de onda relativas de la dispersión intervinientes en las secciones eficaces, resolviendo la ecuación de Schrödinger empleando en el "tejido" de la solución el método de Stormer[23].
- 6) Evaluación de los factores de forma (62) realizando para cada transición la integral numérica, en pasos Δr , del producto entre el término multipolar correspondiente del potencial coulombiano y las funciones de onda de los estados ligados inicial y final.
- 7) Cálculo de las integrales (64) a través del método de Laguerre[22].
- 8) Cálculo de los 3-j y armónicos esféricos necesarios.
- 9) Determinación de las amplitudes de transición directas (65).
- 10) Obtención de las secciones eficaces diferenciales (66) y por integración angular, las secciones eficaces totales directas (67).
- 11) Determinación de los factores de forma de intercambio (74) empleando el mismo método que en 5).
- 12) Cálculo de las integrales (76) empleando el mismo método que en 6).
- 13) Determinación de las amplitudes de transición de intercambio (77).
- 14) Suma de las amplitudes de transición directas (77) y de intercambio (78) para cada transición.
- 15) Integración angular de la amplitud de transición total y determinación de la sección eficaz total con efectos de intercambio (78).

B.1 METODO DE RUNGE-KUTTA

Resuelve una ecuación del tipo (79) de acuerdo con la siguiente fórmula de recurrencia:

$$f_{n+1} = f_n + h(f'_n + \frac{1}{6}(k_1 + 2K_2)) \quad (81)$$

$$f'_{n+1} = f'_n + \frac{1}{6}k_1 + \frac{2}{3}K_2 + \frac{1}{6}k_3 \quad (82)$$

$$k_1 = hM(r_n)f_n \quad (83)$$

$$k_2 = hM(r_n + \frac{h}{2})(f_n + \frac{h}{2}f'_n + \frac{h}{8}k_1) \quad (84)$$

$$k_3 = hM(r_n + h)(f_n + hf'_n + \frac{h}{2}k_2) \quad (85)$$

B.2 METODO DE STORMER

Para obtener las funciones de onda de la dispersión inelástica se utiliza el método de Stormer de dos puntos cerca del origen y luego el de cinco puntos cuyas relaciones de recurrencia respectivamente son:

$$f(x) = 2f(x - h) - f(x - 2h) + v(x - h) \quad (86)$$

$$\begin{aligned} f(x) = & 2f(x - h) - f(x - 2h) + \frac{299}{240}v(x - h) - \frac{11}{15}v(x - 2h) \\ & + \frac{97}{120}v(x - 3h) - \frac{2}{5}v(x - 4h) + \frac{19}{240}v(x - 5h) \end{aligned} \quad (87)$$

donde $v(x) = h^2 M(x)f(x)$.

B.3 METODO DE INTEGRACION EN PASOS Δr

Ya que en la práctica se usa un pequeño paso de integración y habiéndose comprobado que las oscilaciones de las funciones de onda son tales que permiten el uso de:

$$\int_0^{\infty} g(r) dr = \sum_{i=1}^n g(r_i) \Delta r - \frac{g(r_n)}{2} \quad (88)$$

donde $r_{i+1} = r_i + \Delta r$

se adopta ese método para la parte de la integral que da los factores de forma en función de R

B.4 METODO DE INTEGRACION DE LAGUERRE

$$\int_0^{\infty} g(x) dx = \sum_{i=1}^n w_i e^{-x_i} g(x_i) \quad (89)$$

donde x_i es el i -ésimo cero del polinomio de Laguerre $L_n(x)$, y

$$w_i = \frac{(n!)^2 x_i}{(n+1)^2 [L_{n+1}(x_i)]^2} \quad (90)$$

En las aplicaciones se ha tomado $n = 15$.

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Olga Dragún, directora de esta tesis, que me ha acompañado y guiado; por su constante apoyo, calidez y entusiasmo que facilitaron la realización de este trabajo y por los invaluables conocimientos científicos que me ha transmitido.

Al Dr. M. Bernath por su valiosa colaboración en las distintas etapas del trabajo y las esclarecedoras discusiones sobre los distintos aspectos de la física de los agregados metálicos.

Al Dr. H. Massmann por los preciados conocimientos transmitidos que contribuyeron al desarrollo de estos estudios.

Al CONICET por su apoyo a través de las becas de Iniciación y Perfeccionamiento y la CNEA por facilitarme sus instalaciones para realizar estos estudios. En particular a los miembros del Dto. de Física del Laboratorio Tandar que me han recibido cordialmente.

A la Sra. Susana Testoni y al Dr J. Testoni por la calidez y afecto que siempre me brindaron.

A mis padres por su aliento y apoyo constantes.

A DIOS y a quienes están con ÉL, GRACIAS.

REFERENCIAS

- [1] W.D. Knight et al., Phys. Rev. Lett. **52**, 2141 (1984).
- [2] W. A. de Heer, Rev. Mod. Phys. **65**, 611 (1993), y referencias citadas allí.
- [3] M. Brack, Rev. Mod. Phys. **65**, 677 (1993), y referencias citadas allí.
- [4] K. Selby et al., Phys. Rev. **B40**, 5417 (1989); **43**, 4565 (1991).
- [5] W. Ekardt, Phys. Rev. **B29**, 1558 (1984).
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, 864 (1964).
- [7] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [8] D. Pines, "Elementary Excitations in Solids", W. A. Benjamin Inc., New York (1964).
- [9] O. Gunnarsson and B. I. Lundqvist, Phys. Rev. **B13**, 4274 (1976).
- [10] C. Joachain, "Quantum Collision Theory", North-Holland Physics Publishing, The Netherlands (1983)
- [11] M. Mittelman and K. Watson, Phys. Rev. **113**, 198 (1959).
- [12] B. Alder, S. Fernbach and M. Rotenberg, "Methods in Computational Physics", Academic Press, New York and London, (1966)
- [13] W.D. Knight et al., Phys. Rev. **B31**, 445 (1985).
- [14] L.D. Landau y E.M. Lifshitz, "Mecánica cuántica no-relativista", Editorial Reverté (1972).
- [15] M. Brack, Phys. Rev. **B39**, 3533 (1989).
- [16] C. Mahaux et al., Phys. Rep. **120**, 1 (1985)

- [17] S. Bjornholm, *Cont. Phys.* **31**, 309 (1990).
- [18] N.K. Glendenning, "Direct Nuclear Reactions", Academic Press,(1983).
- [19] N. Austern, " Direct Nuclear Reaction Theories", Willey, NY (1970).
- [20] Th. Reiners et al., *Chem. Phys. Lett.* **215**, 357 (1993)
- [21] V. Kresin, *Phys. Rev. B* **39** , 3042 (1989).
- [22] M. Abramowitz and I.A. Stegun, "Handbook of Mathematical Functions".
- [23] P. Henrici, "Discrete Variable Methods in Ordinary Differential Equations", J. Willey and Sons, NY (1962).
- [24] El potencial SIC y los primeros cálculos del potencial LDA fueron proporcionados por el Dr. J.M. Pacheco de la Univ. de Coimbra, Portugal.