

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Física “Gleb Wataghin”

**Configurações Eficientes
em Espalhamento de Elétrons
ou Pósitrons por Moléculas**

David Lima Azevedo

Tese apresentada ao Instituto de Física “Gleb Wataghin”
da Universidade Estadual de Campinas como parte dos
requisitos para obtenção do grau de Doutor em Ciências.

Campinas - SP - Brasil

Dezembro de 2000

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

Az25c

Azevedo, David Lim

Configurações eficientes em espalhamento de elétrons ou positrons por moléculas / David Lima Azevedo. -- Campinas, SP : [s.n.], 2001.

Orientadores: Marco Aurélio Pinheiro Lima e Antonio José Roque da Silva.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”.

1. Espalhamento eletron-molécula. 2. Colisões eletron-molécula. I. Lima, Marco Aurélio Pinheiro. II. Silva, Antonio José Roque da. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física “Gleb Wataghin”. IV. Título.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Física “Gleb Wataghin”

Configurações Eficientes em Espalhamento de Elétrons ou Pósitrons por Moléculas

David Lima Azevedo

Orientador: **Prof. Dr. Marco Aurélio Pinheiro Lima**

Co-orientador: **Prof. Dr. Antônio José Roque da Silva**

Universidade Estadual de São Paulo - USP

Tese apresentada ao Instituto de Física “Gleb Wataghin”
da Universidade Estadual de Campinas como parte dos
requisitos para obtenção do grau de Doutor em Ciências.

Campinas - SP - Brasil

Dezembro de 2000

 UNICAMP	 GRADUAÇÃO	Instituto de Física Gleb Wataghin	C.P. 6165 CEP: 13083-970 Tel. (19) 788-5305 e-mail: secpos@ifi.unicamp.br
--	--	--	--

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **DAVID LIMA AZEVEDO** – RA 955247, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 21/02/2001.

COMISSÃO JULGADORA:



Prof. Dr. Marco Aurélio Pinheiro Lima (orientador)
IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. Adalberto Fazzio
IF/USP



Prof. Dr. Sylvio Roberto Accioly Canuto
IF/USP



Prof. Dr. Fernando Jorge da Paixão Filho
IFGW/UNICAMP



Prof. Dra. Maria Cristina dos Santos
IFGW/UNICAMP

Aos meus pais Antonio Gentil Azevedo (*in memoria*) e
Hilnáh de Lima Azevedo (*in memoria*).

À minha esposa Deusina, e à minhas filhas Déborah,
Sarah e Raquel.

“Deus deu-nos duas asas para voarmos até junto dele:
o amor e a razão.”

Platão

“Sorri, sê simples e humilde, pois cada dia estás mais
perto do teu último dia.”

Johannes Peter Schmitt

“Se não podes ser uma estrela a fulgurar no céu, sê
ao menos uma estrela na terra...Se não podes ser uma
estrela na terra, sê o fogo no alto da montanha...Se não
podes ser o fogo no alto da montanha, sê a lâmpada
da casa.”

H. D. Baggio

Agradecimentos

- Ao Meu Deus
- Ao Prof. Marco Aurélio Pinheiro Lima pela orientação neste trabalho e incentivo
- Ao Prof. Antônio José Roque da Silva pela colaboração, amizade, e co-orientação
- Ao Prof. Luiz Guimarães Ferreira pela sua colaboração e amizade
- Ao Prof. Brescasin pela amizade e bom humor
- Aos meus pais, Antônio Gentil Azevedo e Hilnáh de Lima Azevedo pelo amor, incentivo e pela compreensão
- A minha esposa, Deusina Barbosa Azevedo, pela paciência, amor e encorajamento
- Aos colegas do grupo de física atômica e molecular: Márcio Bettega, Márcio Varella, Cláudia e Romarly pela amizade
- A Universidade Federal do Maranhão e a CAPES pelo apoio financeiro
- Aos colegas do departamento de Física da Universidade Federal do Maranhão, pela amizade e incentivo

- Ao Prof. Dr. Antônio Jeferson de Deus Moreno, atual chefe do departamento de Física da UFMA, pelo seu apoio em momentos importantes do afastamento para o doutorado
- Ao meu amigo Marcus Vinicius Mesquita de Sousa pela amizade
- Ao meu amigo Antonio Maia de Jesus Chaves Neto pela amizade

Resumo

Apresentamos um novo e mais eficiente modo de tratar efeitos de polarização no espalhamento de elétrons de baixa energia por moléculas utilizando o método multicanal de Schwinger (SMC). Nós propomos expandir a função de onda de espalhamento num conjunto de funções de $N + 1$ elétrons que descrevem o espalhamento de uma forma eficiente, que permiti-nos usar um pequeno número de funções para descrever efeitos de polarização. Como primeiro teste, nós aplicamos o novo método ao espalhamento de elétrons pela molécula de H_2 . Nós calculamos a seção de choque integral e diferencial, e obtemos resultados excelentes com uma redução de até 98% no número de configurações quando comparado ao método tradicional usado no SMC. Isto é uma redução substancial no tamanho de todas as matrizes envolvidas no método SMC e, como consequência, representa uma técnica promissora para tratar sistemas moleculares mais complexos.

Abstract

We present a new and more efficient way of treating polarization effects in the scattering of low-energy electrons by molecules within the Schwinger multichannel method (SMC). We propose to expand the scattering wave function in a set of functions of $N + 1$ electrons that describe the scattering in an effective way, which allows the use of a small number of functions to describe the polarization effects. As a first test, we apply the new method to the scattering of electrons by the H_2 molecule. We calculate elastic integral and differential cross-sections, and we obtain excellent results with a reduction in the number of configurations of up to 98% when compared to the traditional method used in the SMC. This a substantial size reduction of all matrices involved in SMC Method and, as a consequence, it represents a promising technique for treating more complex molecular systems.

Introdução	13
1 Princípio Variacional de Schwinger	16
2 O Método Multicanal de Schwinger (SMC)	22
2.1 Aproximação Estático-troca	27
2.2 Aproximação incluindo Polarização	28
2.3 Aproximação incluindo Excitações Eletrônicas	28
2.4 Descrição do Alvo	29
2.5 Orbitais para Espalhamento	30
3 Seleção de Orbitais para Espalhamento	35
3.1 Exemplificando	35
3.2 Aplicando	39
3.3 Resultados e Discussão	40
4 Configurações Eficientes	51
5 Aspectos Computacionais - SMC2000	69
6 Configurações Eficientes I	80
7 Configurações Eficientes II	90

8 Conclusões finais	101
A Effective Configurations in Electron-Molecule Scattering	103
B Effective Configurations in Electron-Molecule Scattering II	104
C Scattering of low-energy electrons by TiCl₄, GeCl₄, SiCl₄ and CCl₄: a comparison of elastic cross section	105
Referências Bibliográficas	129

Lista de Figuras

3.1	Resultado de seção de choque para a seleção de 6 orbitais de acordo com critérios estabelecidos na seção 3.3.	43
3.2	Resultado de seção de choque para a seleção de 8 orbitais de acordo com critérios estabelecidos na seção 3.3.	44
3.3	Resultado de seção de choque para a seleção de 10 orbitais de acordo com critérios estabelecidos na seção 3.3.	45
3.4	Resultado de seção de choque para a seleção de 14 orbitais de acordo com critérios estabelecidos na seção 3.3.	46
3.5	Resultado de seção de choque para a seleção de 15 orbitais de acordo com critérios estabelecidos na seção 3.3.	47
3.6	Resultado de seção de choque para a seleção de 22 orbitais de acordo com critérios estabelecidos na seção 3.3.	48
3.7	Resultado de seção de choque para a seleção de orbitais naturais de acordo com critérios estabelecidos na seção 3.3.	49
4.1	Resultado de seção de choque para a seleção de configurações pelo critério de energia de corte: E_{cut}	59
4.2	Resultado de seção de choque para a seleção de configurações pelos critérios de energia de corte, E_{cut} e $(\text{PV}+\text{VP})_{\text{cut}} = 10^{-4}$	60

4.3	Seção de choque parcial de espalhamento de pósitrons por H ₂ para a seleção de configurações pelo critério de energia de corte, E _{cut}	61
4.4	Z _{eff} parcial de espalhamento de pósitrons por H ₂ para a seleção de configurações pelo critério de energia de corte, E _{cut}	62
4.5	Seção de choque diferencial de espalhamento de pósitrons por H ₂ para a seleção de configurações pelo critério de energia de corte, E _{cut}	63
4.6	Seção de choque diferencial de espalhamento de pósitrons por H ₂ para a seleção de configurações pelo critério de energia de corte, E _{cut}	64
4.7	Seção de choque diferencial de espalhamento de pósitrons por H ₂ para a seleção de configurações pelo critério de energia de corte, E _{cut}	65
4.8	Seção de choque diferencial de espalhamento de pósitrons por H ₂ para a seleção de configurações pelo critério de energia de corte, E _{cut}	66
4.9	Seção de choque integral de espalhamento de pósitrons por H ₂ para a seleção de configurações pelo critério de energia de corte, E _{cut}	67
4.10	Z _{eff} total de espalhamento de pósitrons por H ₂ para a seleção de configurações pelo critério de energia de corte, E _{cut}	68
5.1	Diagrama dos principais blocos do SMC.	71
6.1	Seção de choque integral por simetria: ² Σ _g , ² Σ _u e ² Π _u ⁺ . Comparação de nossos resultados calculados.	86
6.2	Seção de choque integral para simetria ² Π _u ⁺ . Detalhamento de convergência para vários critérios.	87

6.3	Seção de choque elástica integral total. Comparação de nossos resultados, considerando todas configurações (2021), 45 CES, aproximação estático-troca, com resultados teóricos e experimentais.	88
6.4	Seção de choque diferencial elástica. Para 1, 3, 5 e 7 eV. Comparação do nossos resultados, obtidos com todas configurações (2021), com 45 CES, com a aproximação estático-troca e dados experimentais.	89
7.1	Seção de choque integral para simetria ${}^2\Pi_g$ do espalhamento elástico de elétrons por N_2 . Comparação de nossos cálculos, e o critério utilizado por Carl Winstead & V. Mckoy [59].	97
7.2	Seção de choque integral para simetria A_1 do espalhamento elástico de elétrons por CH_4 . Comparação de nossos cálculos com os resultados obtidos por C. W. McCurdy [27].	98
7.3	Seção de choque integral para simetria ${}^2\Sigma_g^+$ para o espalhamento elástico de $e^- - H_2$. Comparação de nossos cálculos.	99
7.4	Seção de choque integral para simetria ${}^2\Sigma_g^+$ para o espalhamento elástico de $e^- - H_2$. Comparação de nossos cálculos.	100

Introdução

A Física de colisões envolvendo elétrons de baixa energia por moléculas, proporciona o entendimento do mecanismo de processamento de plasma no desenvolvimento de semicondutores e indústrias relacionadas. Os radicais e íons produzidos pela colisão de elétrons com o gás reagente interagem com a superfície através de uma série complexa de reações químicas, levando ao “etching”, deposição ou limpeza da superfície. Desta forma, dados de colisão elétron-molécula são importantes no entendimento e controle destas reações. No início, os resultados alcançados no desenvolvimento de plasmas eram obtidos através de tentativa e erro. O processamento de plasma se tornou atualmente uma ferramenta de engenharia no desenho de novos equipamentos semicondutores. Entretanto, para a modelagem ser eficiente, deve ser auxiliada por um banco de dados de propriedades físicas e químicas dos gases e da superfície envolvida. Dados de seção de choque são partes importantes deste banco de dados. Há muitas variáveis num processo como este, as seções de choque dependerão do tipo de gás reagente, da natureza do processo e da superfície empregada. Por exemplo, em muitos novos reatores de plasma, o uso de baixa pressão acoplado a um plasma de alta densidade resulta em que a frequência de colisão de partículas pesadas (átomos, moléculas, íons) é reduzida, mas, entre elétrons e partículas pesadas, é aumentada. Nestas circunstâncias, múltiplas colisões de elétrons com o gás reagente podem ocorrer.

rer, levando-o a um gás altamente dissociado, chegando em alguns casos a 90%. Numa aproximação mais realista teríamos de considerar também colisões entre os produtos da dissociação (radicais) com os elétrons. Outros processos que podem ter papel muito importante num plasma são: espalhamento elástico, excitação eletrônica em várias etapas, excitações vibracionais, excitações rotacionais e ionização. Estes dois últimos processos são complicados de se detectar experimentalmente [22].

Por outro lado, um LASER (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) é obtido pela excitação eletrônica, vibracional, rotacional ou por modos cooperativos de um material num estado fora do equilíbrio; assim os fótons que se propagam através do sistema são amplificados coerentemente pela emissão estimulada. A excitação deste meio de ganho óptico pode ser realizada através de radiação óptica, corrente elétrica e descargas, ou reações químicas. Para se ter uma idéia da importância desta tecnologia, a venda de LASER movimentou em 1997 cerca de 3.2 bilhões de dólares, e tem-se feito uma previsão média de crescimento de 27% ao ano. Pelo ano 2000, estima-se que as vendas cheguem a 5 bilhões de dólares. As aplicações são muitas para serem apresentadas aqui, porém podemos afirmar que o LASER tem sido largamente utilizado em Telecomunicações, Processamento de Materiais, Armazenamento Óptico, Medicina, Gravação de Imagens e Sensoramento [47]. Há ainda, casos de estudo de seção de choque de excitações eletrônicas de moléculas por elétrons de baixa energia em atmosfera planetária e campos de fluidos em não-equilíbrio ao redor de veículos espaciais [38]. De maneira resumida podemos dizer que num ambiente de descarga tal como um plasma ou alguns tipos de LASER, temos um campo vasto para pesquisa de

todos estes processos de espalhamento. Além disto, os resultados obtidos por estes estudos podem auxiliar as indústrias de semicondutores e áreas relacionadas a modelar, e a ter um controle mais preciso do processamento de plasmas. Há várias formas de resolver o problema de espalhamento de elétrons por moléculas. Podemos citar, entre outros métodos que resolvem este problema; os seguintes: Método Multicanal de Schwinger [1], Kohn Complexo [39], Matriz-R [20], e Ondas Distorcidas com Frações Continuadas [33]. Particularmente, utilizamos o Método Multicanal de Schwinger (SMC) para resolver o problema de espalhamento.

Na primeira parte desta tese, faremos um breve resumo tanto do Princípio Variacional de Schwinger quanto do Método Multicanal de Schwinger; feito isto, discorreremos sobre seleção de orbitais para espalhamento, introduziremos o conceito das configurações eficientes (CE), assim como os critérios de seleção das mesmas. A partir daí discutiremos as aplicações e os resultados obtidos para espalhamento de elétrons ou pósitrons por moléculas.

Princípio Variacional de Schwinger

De maneira geral, é muito difícil resolver o problema de espalhamento de elétrons por moléculas, principalmente quando se leva em conta os efeitos de muitos corpos. Para tornar factível a solução do problema é necessário, senão obrigatório, considerar várias aproximações. Antes de tudo, consideramos que os núcleos dos átomos estão fixos. Isto é razoável, pois, o tempo típico de colisão de um elétron de 10 eV de energia é da ordem de 10^{-17} s, enquanto que o tempo típico de rotação e vibração de uma molécula é da ordem de 10^{-12} e 10^{-14} s respectivamente. Em outras palavras, o elétron incidente classicamente interage com a molécula antes que ocorra uma vibração e/ou uma rotação. Colocando de outra maneira, se pensarmos que o núcleo é muitas vezes mais pesado que o elétron e que naturalmente ele se mova mais lentamente que os elétrons (podemos utilizar a aproximação adiabática) é razoável considerar que os núcleos estão fixos em relação aos elétrons. Neste trabalho fazemos considerações de que é possível separar o movimento nuclear do movimento dos elétrons, e que o movimento nuclear pode ser desprezado (aproximação de Born-Oppenheimer) [41, pp. 474-475]. O efeito de vibração ou rotação pode tornar-se importante se houver espalhamento ressonante, caso em que o elétron fica por um “longo tempo” aprisionado

pela molécula (formando um ânion temporário), podendo inclusive levar a dissociação da molécula em vários fragmentos. Além disso, não incluímos em nossos cálculos efeitos relativísticos como por exemplo: termos de interação de spin-órbita por produzirem correções pequenas na energia do sistema, estas correções são desprezáveis, quando sabemos que experimentalmente o erro na medida da seção de choque fica em torno de 10%.

O Hamiltoniano do sistema de colisão de $N + 1$ partículas nestas condições, neste caso molécula+elétron incidente, é dado pela forma:

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

Onde H_N e T_{N+1} e V são definidos como (em unidades atômicas):

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

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

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

onde:

H_N é o Hamiltoniano do alvo eletrônico,

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

V é o potencial de interação entre o elétron incidente e o alvo molecular,

H_0 é o operador Hamiltoniano do sistema sem interação.

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

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

que nada mais é que a equação de Schrödinger integrada com as condições de contorno apropriadas embutidas na função de Green. Na Eq. (1.5):

$$S_{\mathbf{k}_m} = \Phi_{\mathbf{k}_m} \exp(i\mathbf{k}_m \cdot \mathbf{r}_{N+1}) \quad (1.6)$$

é um autoestado de H_0 , e $G_0^{(\pm)}$ é formalmente:

$$G_0^{(\pm)} = \frac{1}{E - H_0 \pm i\varepsilon} \quad (1.7)$$

A condição de contorno embutida na função de Green é a condição assintótica para a função de espalhamento, ou seja, quando $r_{N+1} \rightarrow \infty$, a função de onda de espalhamento é onda plana+onda esférica emergente (+) ou incidente (-).

Na notação de Dirac a equação (1.5) fica:

$$|\psi_{\mathbf{k}_i}^{(\mp)}\rangle = |S_{\mathbf{k}_i}\rangle + G_0^{(\mp)} V |\psi_{\mathbf{k}_i}^{(\mp)}\rangle \quad (1.8)$$

Multiplicando a Eq. (1.8) para $\psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}$ por V e rearrumando os termos, temos:

$$A^{(+)} |\psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}\rangle = V |S_{\mathbf{k}_i}\rangle \quad (1.9)$$

onde:

$$A^{(+)} = V - VG_0^{(+)}V. \quad (1.10)$$

Agora multiplicando a Eq. (1.9) por $\langle \psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)} |$, temos

$$\langle \psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)} | V - VG_0^{(+)}V | \psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)} \rangle = \langle \psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)} | V | S_{\mathbf{k}_i} \rangle, \quad (1.11)$$

Com o auxílio da Eq. (1.11) e da definição de amplitude de espalhamento dada pela forma:

$$f_{\mathbf{k}_f \mathbf{k}_i} = -\frac{1}{2\pi} \langle S_{\mathbf{k}_f} | V | \psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)} \rangle, \quad (1.12)$$

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

$$f_{\mathbf{k}_f \mathbf{k}_i} = -\frac{1}{2\pi} \left[\langle S_{\mathbf{k}_f} | V | \psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)} \rangle + \langle \psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)} | V | S_{\mathbf{k}_i} \rangle - \langle \psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)} \rangle \right]. \quad (1.13)$$

É importante notar que a Eq. (1.13) é de fato uma representação correta da amplitude de espalhamento, isto é, esta expressão dá a amplitude de espalhamento exata quando são utilizadas as funções de onda $|\psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}\rangle$ e $\langle \psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)}|$ exatas.

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

$$A^{(+)\dagger} \psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)} = VS_{\mathbf{k}_f} \quad (1.14)$$

e

$$A^{(+)} \psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)} = VS_{\mathbf{k}_i}. \quad (1.15)$$

Para que a equação (1.8) seja equivalente às equações (1.14) e (1.15) devemos ter:

$$A^{(+)\dagger} = A^{(-)}. \quad (1.16)$$

Portanto, quando a condição (1.16) é respeitada, temos que o funcional dado pela equação (1.13) define um método variacional.

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

$$|\psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}\rangle = \sum_n a_n^{(+)}(\mathbf{k}_i) |\psi_n\rangle \quad (1.17)$$

$$\langle\psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)}| = \sum_n a_m^{(-)}(\mathbf{k}_f) \langle\psi_m| \quad (1.18)$$

onde $a_n^{(+)}(\mathbf{k}_i)$ e $a_m^{(-)}(\mathbf{k}_f)$ são parâmetros variacionais. Inserindo as equações (1.17) e (1.18) no princípio variacional (1.13), e fazendo variações com respeito a $a_n^{(+)}(\mathbf{k}_i)$ e $a_m^{(-)}(\mathbf{k}_f)$, isto é

$$\frac{\partial[f_{\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i}]}{\partial a_n^{(+)}(\mathbf{k}_i)} = \frac{\partial[f_{\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i}]}{\partial a_m^{(-)}(\mathbf{k}_f)} = 0 \quad (1.19)$$

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

$$\boxed{[f_{\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i}] = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle S_{\mathbf{k}_f} | V | \psi_m \rangle (d^{-1})_{mn} \langle \psi_n | V | S_{\mathbf{k}_i} \rangle}, \quad (1.20)$$

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

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

Uma discussão mais detalhada deste assunto pode ser encontrada nas referências: [24; 52].

O Método Multicanal de Schwinger (SMC)

O método multicanal de Schwinger foi desenvolvido para o estudo de espalhamento de elétrons de baixa energia por moléculas de geometria arbitrária [29; 51]. Em anos recentes, o SMC tem sido utilizado para calcular seção de choque de espalhamento de moléculas diatômicas [3; 7; 14; 35; 36; 42; 43] e poliatômicas [1; 2; 7-11; 17; 34; 37; 53-57], nos mais variados processos e nas mais diversas aproximações.

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

- O método SMC é *ab-initio*, portanto, não utiliza nenhuma parametrização com a finalidade de reproduzir dados experimentais;
- O termo de exchange (troca) é calculado diretamente sem nenhuma aproximação local;
- O método permite o estudo de excitações eletrônicas do alvo por impacto de elétrons [37], e a inclusão de efeitos de polarização do alvo [3], resultante da distorção da nuvem eletrônica, devido à presença do elétron incidente. Os efeitos de polarização são introduzidos através de excitações virtuais do alvo, onde os canais eletronicamente fechados são incluídos na expansão da função de onda

de espalhamento. Este efeito tem papel importante na região de baixa energia, onde a nuvem eletrônica é muito influenciada pela presença do elétron incidente. Posições de ressonâncias são modificadas com a inclusão de polarização, como é mostrado na referência [2].

- As condições de contorno apropriadas estão embutidas na função de Green, e portanto, a função de onda tentativa não precisa satisfazer a nenhuma condição de contorno, podendo ser expandida em uma base de funções de quadrado integrável (\mathcal{L}^2). Esta expansão tem conseqüências práticas na aplicação do método para alvos moleculares de geometria arbitrária, uma vez que facilita o cálculo de integrais [28].

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

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

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

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

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

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

onde

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

H é o Hamiltoniano do sistema de $N + 1$ partículas, e

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

onde Φ_Γ é um autoestado do alvo.

Para que o lado direito da Eq. (2.1) seja anti-simétrico, uma vez que $\Psi_\Gamma^{(+)}$ o é, deveríamos incluir os estados do contínuo do alvo na função de Green [18, p. 99]. Para evitarmos isto, definimos o operador Projeção P sobre o espaço de canais abertos do alvo:

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

e projetamos a Eq. (2.1) neste espaço

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

onde

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

e

$$G_P^{(+)} = P G_0^{(+)}. \quad (2.8)$$

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

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

onde a é uma constante a ser determinada [30]. Impondo agora que $\Psi_{\Gamma}^{(+)}$ satisfaça a equação de Schrödinger,

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

e usando a relação

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

após um pouco de álgebra chegamos a

$$A^{(+)}\Psi_{\Gamma}^{(+)} = VS_{\text{kr}}, \quad (2.12)$$

com

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

e de modo análogo

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

A estabilidade variacional leva à equação de Lippmann-Schwinger somente se a condição da Eq. (1.16) for satisfeita. Esta condição é satisfeita para qualquer elemento de matriz de $A^{(+)}$ envolvendo apenas funções do espaço \mathcal{L}^2 (isto se justifica devido à presença do operador T_{N+1}) para qualquer valor do parâmetro a . Mas, a condição não vale quando o elemento de matriz envolve duas funções do contínuo (pois, aparecem termos de superfície). Desta forma escolhemos $a = N + 1$ a fim de que estes elementos de matriz $\frac{1}{a}[\hat{H} - \frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H})]$ sejam identicamente nulos. Escolhendo o parâmetro a desta forma, não há perda de nenhuma informação física relevante ao problema, pois, como vimos, a Eq. (2.9) é válida para qualquer que seja o valor de a .

Finalmente podemos escrever uma expressão variacional para a amplitude de espalhamento em sua forma multicanal análoga à Eq. (1.20):

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

com

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

e

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

O operador $A^{(+)}$ tem esta forma complicada, para que as condições de contorno estejam embutidas na função de Green projetada, desta maneira, a função de onda tentativa não precisa satisfazer nenhuma condição de contorno prévia.

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

Neste trabalho realizamos cálculos utilizando as aproximações que abordaremos a seguir.

2.1 Aproximação Estático-troca

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

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

onde \hat{A} é o operador de anti-simetrização, Φ_0 é o estado fundamental do alvo na descrição HARTREE-FOCK, dentro de um método autoconsistente (“self-consistent-field” - SCF) e ϕ_s é um orbital gerado por funções Gaussianas para $|\chi_m\rangle$ e ortogonal aos orbitais do alvo. Nesta aproximação o alvo permanece no estado fundamental durante todo o processo de colisão, o elétron incidente, por conseguinte, permanece com a mesma energia antes e após o processo de colisão. O alvo nesta aproximação permanece estático. O termo de troca é incluído, isto se dá através do cálculo de integrais que possuem forma semelhante ao termo de exchange que aparece no método HARTREE-FOCK.

2.2 Aproximação incluindo Polarização

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

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

O primeiro termo do lado direito desta expansão se refere ao termo da aproximação estático-troca. Nesta notação o “ket” $|\Phi_{b-p}\rangle$ significa que estamos fazendo buracos no alvo, ou aniquilando elétrons de orbitais ocupados, e criando partículas em orbitais desocupados (fazendo excitações simples no alvo), e o “ket” $|\phi_s\rangle$ se refere a funções de espalhamento, que agora são acrescentadas ao determinante de Slater de tal forma que o spin total se conserve. A inclusão de $|\Phi_{b-p}\rangle$ na expressão de função de onda de espalhamento permite uma descrição da distorção da nuvem eletrônica na presença do elétron incidente; este efeito é importante sobretudo na região de baixa energia. Associamos estas configurações no método multicanal de Schwinger aos canais energeticamente fechados, implicando que, após a colisão, a molécula deve retornar necessariamente ao estado fundamental.

2.3 Aproximação incluindo Excitações Eletrônicas

Quando consideramos excitações eletrônicas do alvo, o espalhamento é dito inelástico, pois, neste caso, o elétron incidente colide com a molécula, cede energia para mesma, deixando-a num estado excitado. O efeito de polarização pode vir a ser importante,

pois, se o elétron perder energia suficiente, ele se “afastará lentamente” da molécula, distorcendo sua nuvem eletrônica enquanto vai para o infinito. Pode ocorrer também que o elétron fique temporariamente aprisionado no potencial deste ânion (ressonância), dando tempo suficiente para a molécula vibrar ou girar, podendo ocasionalmente ocorrer que esta sofra dissociação. No método multicanal, quando dizemos que a molécula pode ser excitada, estamos falando de canais abertos ou energeticamente acessíveis. Quando falamos de polarização, estamos falando de canais fechados ou energeticamente inacessíveis à molécula. Quando incluímos, num cálculo de espalhamento canais abertos e fechados, estamos fazendo um acoplamento multicanal entre canais abertos e fechados. Quando fazemos um cálculo de espalhamento elástico, estamos considerando que o único canal aberto é o estado fundamental, pois a molécula permanece no seu estado fundamental durante todo o processo, neste caso, o operador de projeção sobre canais abertos P só contém o estado fundamental. Por outro lado, quando consideramos o espalhamento inelástico, o operador P , além do estado fundamental, conterà todos os estados energeticamente acessíveis à molécula. Nesta tese apresentaremos resultados de espalhamento elástico, inelástico e acoplamento entre canais abertos e fechados para o caso de H_2 [2] utilizando CONFIGURAÇÕES EFICIENTES.

2.4 Descrição do Alvo

No método SMC na forma como está implementado atualmente, a descrição do alvo é HARTREE-FOCK. Não daremos aqui uma apresentação detalhada desta metodologia, a

qual, pode ser encontrada em vários livros-textos [50]. Podemos resumir em poucas palavras o método HARTREE-FOCK SCF como segue: trabalha-se com um modelo de partículas independentes, onde a função de onda é o produto anti-simetrizado das funções de onda de uma partícula. Minimiza-se a energia total do sistema, utilizando como base um determinante construído de orbitais moleculares ocupados, correspondente a configuração do estado fundamental da molécula. Cada orbital molecular é expresso como uma combinação linear de orbitais atômicos, e os coeficientes de mistura são as incógnitas a serem variadas com a finalidade de minimizar a energia do sistema. Este procedimento é chamado de método “self-consistent-field linear-combination-of atomic orbitals molecular orbital” (campo auto-consistente, onde os orbitais moleculares são combinações lineares de orbitais atômicos).

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

2.5 Orbitais para Espalhamento

Há vários tipos de orbitais que podem ser utilizados na expansão da função de onda tentativa de espalhamento. Dentre vários podemos citar alguns: Improved Virtual Orbital (IVO) [21], Natural Orbital (NO) [32], Modified Virtual Orbital (MVO) [5]. Se soubéssemos de antemão qual destes tipos de orbitais nos fornecesse uma convergência mais rápida da função de onda de espalhamento, precisaríamos de poucos deles

para obter um resultado de seção de choque convergido (além disto, pouparíamos muitos recursos computacionais: memória RAM, CPU, espaço em DISCO...). Quando trabalhamos com o SMC, basicamente nós fornecemos ao programa uma função de onda tentativa de $N + 1$ elétrons (onde N elétrons pertencem ao alvo molecular, e o elétron restante se refere ao incidente), e variacionalmente, com respeito a amplitude de espalhamento, obtemos a melhor solução para o problema em questão, com as condições de contorno apropriadas já inseridas na função de Green. Dependendo da aproximação que fazemos, o que muda é a função de onda tentativa.

Quando estamos interessados no estudo de excitações eletrônicas do alvo, precisamos dos possíveis estados finais do alvo. Neste caso recorremos ao IVO (Improved Virtual Orbitals) [21], que são obtidos através da diagonalização do potencial de $N - 1$ elétrons, onde são utilizados os mesmos orbitais ocupados utilizados para descrever o estado fundamental. O IVO descreve melhor os estados excitados de uma molécula neutra, pois, no espírito do método HF, que é uma teoria de campo médio, quando consideramos o campo médio dos $N - 1$ elétrons sobre uma carga de prova, de fato estamos considerando um sistema de N elétrons, e por esta razão, o IVO descreve melhor os estados excitados de uma molécula neutra. Quando se faz um “buraco” na molécula, e se esta for de camada fechada no estado fundamental, podemos ter acoplamento singleto ou tripleto, daí existir a expressão IVO singleto ou tripleto dependendo do tipo de acoplamento de spin. Normalmente para descrever estados excitados de uma molécula com acoplamento tripleto, utilizamos IVO tripleto, e se estados excitados singleto, IVO singleto, pois, a escolha do tipo de orbital para fazer a excitação

muda de maneira significativa a energia da excitação. Por outro lado, os orbitais do tipo VO (Virtual Orbital), que resultam de um cálculo HF para o Hamiltoniano com todos os elétrons da molécula neutra, descrevem melhor a afinidade eletrônica, ou seja a possibilidade de colocar um elétron a mais no sistema de N elétrons.

Outra possibilidade é a utilização de orbitais naturais para espalhamento. Cálculos de espalhamento utilizando NO já foram realizados anteriormente por diversos pesquisadores [23; 40; 58]. Estes orbitais foram desenvolvidos para a convergência mais rápida de um cálculo CI (Interação de Configuração). Significando assim que, um cálculo em que precisássemos por exemplo, da função de onda com todas as excitações simples e duplas (CISD) que a base permitisse, após obtermos este estado e gerássemos os orbitais naturais, na verdade não precisaríamos de todas as excitações, mas, apenas algumas excitações provenientes de alguns NO's, aqueles de maior ocupação ou densidade. Estes seriam suficientes para descrever todas as excitações simples e duplas que a base comportasse. A metodologia mais comum para obtenção dos orbitais naturais consiste em diagonalizar a matriz densidade reduzida de ordem-1, obtida a partir da função de onda multi-configuracional do estado em questão. Uma desvantagem de utilizar orbitais naturais é a seguinte: para gerar os orbitais naturais é necessário primeiro construir a função de onda multiconfiguracional, se tivermos limitações computacionais a este respeito, não poderemos nem obter os orbitais naturais, em outras palavras, se pudéssemos fazer a conta toda para a obtenção dos orbitais naturais, talvez não precisássemos dos orbitais naturais.

Podemos ainda utilizar orbitais virtuais modificados para espalhamento, estes orbitais parecem com IVO, mas ao invés de fazermos somente um “buraco” na molécula neutra, fazemos vários até deixá-la com a camada fechada. Estes orbitais, nada mais são do que o resultado da diagonalização do operador de Fock para um cátion⁺ⁿ. Os MVO's são utilizados normalmente a fim de truncar um CI, no mesmo princípio dos NO's, mas, com a vantagem do custo computacional ser de apenas um cálculo SCF. Conforme a referência [5], os MVO's são muito melhores que IVO's ou VO's para truncar um CI; sua eficiência em compactar a função de onda é pouco menor que a dos NO's. A seleção de orbitais virtuais modificados se dá através do autovalor de energia do orbital. Os orbitais de menor energia são selecionados e utilizados para descrever, através de excitações virtuais simples, o estado desejado.

Neste trabalho, fizemos testes de convergência e truncagem da função de onda de espalhamento, utilizando os tipos de orbitais acima mencionados (com exceção do orbital tipo MVO; no momento estamos testando MVOs para o caso do espalhamento elástico de elétrons por CF_4). Para tanto, desenvolvemos os seguintes programas adaptados para serem utilizados no SMC:

- Geração de orbitais naturais;
- Geração de orbitais virtuais modificados.

Desde já, poderíamos pensar em aplicar critérios de seleção para orbitais de espalhamento, a fim de reduzir o tamanho das matrizes envolvidas. Pois, no SMC o denominador da expressão variacional da Eq. (2.17) precisa ser invertido, e isto tem

um custo computacional muito elevado (aumenta na medida em que, aumenta o número de elétrons da molécula e aumenta o número de funções de base Gaussianas para descrever a mesma), em alguns casos isto se torna até inviável computacionalmente. Outra possibilidade que pode ser adicionada a esta, é selecionar configurações de maneira a reduzir substancialmente o tamanho destas matrizes, e assim possibilitar a realização de cálculos de espalhamento de elétrons ou pósitrons por sistemas moleculares mais complexos. Estes serão temas dos próximos capítulos.

Seleção de Orbitais para Espalhamento

3.1 Exemplificando

Apresentaremos, a seguir, os pontos que consideramos de suma importância para o entendimento do que seja a seleção de orbitais para espalhamento e suas vantagens. No método multicanal de Schwinger, o efeito de polarização é incluído através de uma função de onda de $N + 1$ partículas. Nela são consideradas as excitações virtuais simples do alvo por função de espalhamento. Para entendermos melhor, daremos exemplo de espalhamento de elétrons por uma molécula poliatômica com apenas 5 átomos, CF_4 . Nesta molécula, colocamos 131 funções de base Gaussianas primitivas, para descrever seus 32 elétrons de valência ou 16 orbitais duplamente ocupados. Teremos, neste caso, $131 - 16$ orbitais desocupados, ou 125 orbitais, que podem ser utilizados como orbitais de espalhamento. Vamos admitir ainda que possibilitemos todas as excitações dos 16 orbitais ocupados (“buracos”, nb), para todos os desocupados (“partículas”, np), e façamos o produto por funções de espalhamento (funções de espalhamento são orbitais desocupados também, nfs), mantendo a simetria molecu-

lar, e anti-simetrizando este produto. Na aritmética simples, podíamos fazer a conta do número de determinantes de Slater (nd):

$$nd = nb * np * nfs \quad (3.1)$$

Se não houvesse a preservação das operações de simetria, o produto seria trivial: $16 * 125 * 125$, que é igual a: 250000 (duzentos e cinquenta mil determinantes de Slater !!!). E teríamos que fazer cálculos com matrizes de 250000 por 250000 ou seja uma matriz de $6.25E+10$ (Sessenta e dois bilhões e quinhentos milhões) de elementos; no momento o programa ainda utiliza matrizes quadradas, mas devido a maioria das matrizes do problema de espalhamento serem simétricas, numa versão futura trabalharemos com matrizes triangulares, o que com certeza reduzirá quase à metade o espaço alocado por elas. Como podemos fazer o cálculo por simetria de espalhamento, o que fazemos é dividir este número de determinantes por cada simetria, e no final somamos todas as amplitudes de cada simetria. No caso da simetria de espalhamento A_1 para este exemplo, teríamos cerca de 45000 (quarenta e cinco mil) determinantes de Slater, e trabalharíamos com matrizes de $2.025E + 9$ (Dois bilhões e vinte milhões de elementos). Resumindo: Numa molécula simples como CF_4 pode ser até impossível de se resolver o problema de espalhamento considerando polarização com métodos *ab-initio* como SMC. Com base neste exemplo, é possível estimar como seria caro computacionalmente fazer o cálculo de espalhamento por uma molécula de benzeno.

Na verdade a Eq. (3.1), tem muito mais informações do que parece, vamos dar um ex-

plicação aproximada, para a fórmula apresentada, o objetivo aqui é só exemplificar o número grande de determinantes: antes de qualquer coisa, como se trata de determinantes de Slater, tanto faz colocar $a*b$ como $b*a$, e anti-simetrizar, há estados que são contados duas vezes, que são redundantes. Desta forma a expressão considerando isto seria:

$$nd = nb * np * (nfs + 1)/2 \quad (3.2)$$

Vamos admitir que o alvo seja de camada fechada, portanto, estado singleto e vamos assumir que o elétron incidente venha com spin- α (é possível provar, que o elétron chegando com spin- β , produz o mesmo resultado), os estados excitados possíveis do alvo são do tipo: singleto ou tripleto. Temos ainda de considerar que o spin total e o spin ao longo do eixo-z se conservam. Pela primeira condição de conservação, se o estado do alvo é singleto, e chega mais um elétron com spin- α , o estado de $N + 1$ elétrons tem de ser dubleto: como no Hamiltoniano não há termo algum que mude o spin dos elétrons, podemos admitir que só os estados dubletos são importantes no processo de espalhamento. Então, do ponto de vista do alvo, temos 4 determinantes possíveis (1 singleto e 3 tripletos), só que um deles é proibido para o espalhamento ($\beta\beta$), pois, a conservação de spin S_z o elimina (pois, no estado inicial da molécula $S_z = 0$). Então, os singletos do alvo + spin do elétron incidente produzem, cada um, 1 dubleto, e dos dois tripletos que restaram ($\alpha\beta + \beta\alpha$) e ($\alpha\alpha$), suas combinações produzem 1 dubleto

e 1 quarteto. Dos 4 estados possíveis, só três conservam o spin total, e S_z . Por isto, multiplicamos a equação por três.

$$nd = 3 * nb * np * (nfs + 1)/2 \quad (3.3)$$

Além disto, como vimos, só os estados dubletos são importantes para o processo de espalhamento (conservação do spin total). Então, de cada 3 determinantes possíveis, só dois são dubletos, por isto, devemos multiplicar a Eq. (3.3) por 2/3, ficando assim:

$$nd = (2/3) * (3/2) * nb * np * (nfs + 1) \quad (3.4)$$

Que dá como resultado aproximado, o apresentado na Eq. (3.1).

Podemos perceber que para tornar factíveis estes cálculos, talvez fosse possível, seleccionar alguns orbitais que fariam parte das excitações virtuais simples do alvo, ao invés de utilizarmos todos os orbitais como partícula ou função de espalhamento. Digamos que conseguíssemos, de alguma forma, seleccionar os orbitais para espalhamento e os reduzíssemos a 50% sem perder qualidade da função de onda de espalhamento. Só no exemplo do CF_4 teríamos uma redução de configurações de 250000 para 62500 determinantes de Slater, o que significa uma redução em 75% de todas configurações.

3.2 Aplicando

Neste trabalho elegemos dois critérios para a seleção de orbitais para espalhamento. Nos casos de IVOS e MVOS, o critério foi a energia de excitação vertical (energia de excitação, considerando a mesma posição nuclear), já para VOS o critério análogo foi afinidade eletrônica. É razoável admitir que este critério é um bom critério, pois, por teoria de perturbação independente do tempo, as perturbações são inversamente proporcionais as diferenças de energia, entre estado fundamental, e estados excitados. Quando esta diferença for maior, menos importante será a contribuição para energia do estado incluindo a perturbação, e menor será a mudança no autoestado associado, conforme pode ser visto na Eq. (3.5).

$$|n\rangle = |n^{(0)}\rangle + \lambda \sum_{n \neq k} |k^{(0)}\rangle \frac{V_{nk}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} + \dots \quad (3.5)$$

Já para o caso de NOS, escolhemos o critério de densidade ou ocupação, os orbitais de maior ocupação estes foram selecionados como orbitais de espalhamento. Uma demonstração matemática de que os orbitais naturais aceleram a convergência de CI não é apresentada aqui por fugir do contexto da tese, porém podemos dizer que escolher os orbitais de maior densidade é um critério importante, pois é equivalente a colocar toda a densidade de carga disponível próxima da molécula, e pela lei de Gauss, todo o potencial possível, e desta forma é como se de fato o elétron fosse espalhado por todo o potencial efetivo da molécula. Este tipo de escolha também é feito para incluir efeitos de correlação em um determinado estado [16].

3.3 Resultados e Discussão

Para teste dos critérios de seleção de orbitais para espalhamento, escolhemos a molécula de H_2 por várias razões: por ser a molécula mais simples, por servir como modelo para estudos de sistemas mais complexos, por ser uma das moléculas mais amplamente estudada e, portanto, possuir muitas referências para comparação. Como já vimos, para incluir efeitos de polarização, são necessários naturalmente muitos determinantes de Slater, que dependem do número de “buracos”, do número de “partículas” e de funções de espalhamento. Para reduzir o número de determinantes, a fim de possibilitar fazer muitos testes, utilizamos uma base de Gaussianas Cartesianas primitivas centradas em cada átomo de H: [6s4p], com os seguintes expoentes:

- tipo s : 39.186359, 6.5678062, 1.7745375, 0.6234168, 0.2356592, 0.0891890
- tipo p : 1.4754747, 0.33995551, 0.10956538, 0.04247776

Esta base resulta num total de 36 Gaussianas Cartesianas. A distância utilizada entre os átomos de hidrogênio foi de $1.4a_0$. A energia total do estado fundamental da molécula de H_2 para esta base foi de -1.133 Hartree. Além disto, escolhemos, para estudo inicial, a simetria de espalhamento ${}^2\Sigma_g$, por ser uma simetria que não possui nenhuma estrutura física (ressonâncias etc...), que pudesse colocar dúvidas sobre o processo de escolha de orbitais e/ou sua convergência (num caso ressonante, provavelmente a convergência seria mais rápida, visto que o estado ressonante seria selecionado nas primeiras tentativas, ou seja, escolhemos um caso de certa forma desfavorável). Todas as excitações virtuais simples e as configurações da aproximação

estático-troca totalizaram 359 configurações para a simetria $^2\Sigma_g$ com esta base. Este é o nosso cálculo de **referência**. Para padronizar o estudo comparativo da seleção de orbitais, fizemos os cortes em energia ou densidade para cada tipo de orbital, a fim de manter a mesma quantidade de orbitais e o mesmo número de configurações ou determinantes de Slater. Vale a pena fazer algumas considerações gerais sobre a legenda das figuras a seguir:

- VO's - É o cálculo referência, que inclui todas as configurações que a base permite para esta simetria.
- IVns ou IVnt - IVO (orbitais do tipo IVO), onde n é o número de orbitais utilizados para fazer todas as excitações, a letra "s" ou "t" se refere ao acoplamento singlete ou tripleto. Estes foram selecionados pela menor energia de excitação também.
- VTn ou VPn - VO (orbitais Virtuais), onde n é o número de orbitais utilizados para fazer todas as excitações. Só que com uma restrição importante, no caso VP, só entram excitações virtuais em que o espaço de orbitais partícula é do mesmo espaço de funções de espalhamento.
- IPns ou IPnt - Improved Virtual Orbital (orbitais do tipo IVO), onde n é o número de orbitais utilizados para fazer todas as excitações, a letra "s" ou "t" se refere ao acoplamento singlete ou tripleto. Contudo, aqui temos uma restrição importante, só entram excitações virtuais em que o espaço de orbitais partícula é do mesmo espaço das funções de espalhamento.

- NO_n ou NO_nP - Natural Orbital (orbitais naturais), onde n é o número de orbitais utilizados para fazer todas as excitações. Só que com uma restrição importante, no caso NO_nP , só entram excitações virtuais em que o espaço de orbitais partícula é do mesmo espaço das funções de espalhamento.
- Ao lado de cada tipo de orbital, da quantidade de orbitais, do tipo de acoplamento, há o número de configurações obtidas a partir destes critérios para esta simetria.

Para facilitar a visualização, os resultados com orbitais naturais serão comparado separadamente, mas sem nenhum prejuízo para o entendimento dos resultados e as respectivas conclusões que podem ser inferidas a partir deles. O cálculo de espalhamento foi realizado para energias de impacto de 1 a 8 eV, com incrementos de 1 eV. O motivo da escolha desta faixa de energia é que nela o efeito de polarização tem um papel importante.

Na Fig. (3.1) podemos notar que, a escolha de apenas 6 orbitais para cada tipo de orbital (seja VO, IVOS ou IVOT), quando todas as excitações são consideradas, já produz 102 configurações, que já é quase 1/3 do total do número de configurações (359). Isto serve para reforçar o argumento de que o número de configurações cresce rapidamente quando se vai aumentando o número de orbitais tipo “partícula” e são consideradas todas as possíveis funções de espalhamento. Observamos também, nesta figura, que com as 102 configurações o resultado proveniente das excitações de orbitais tipo IVO tripleto tem uma pequena vantagem sobre os outros tipos de orbitais em

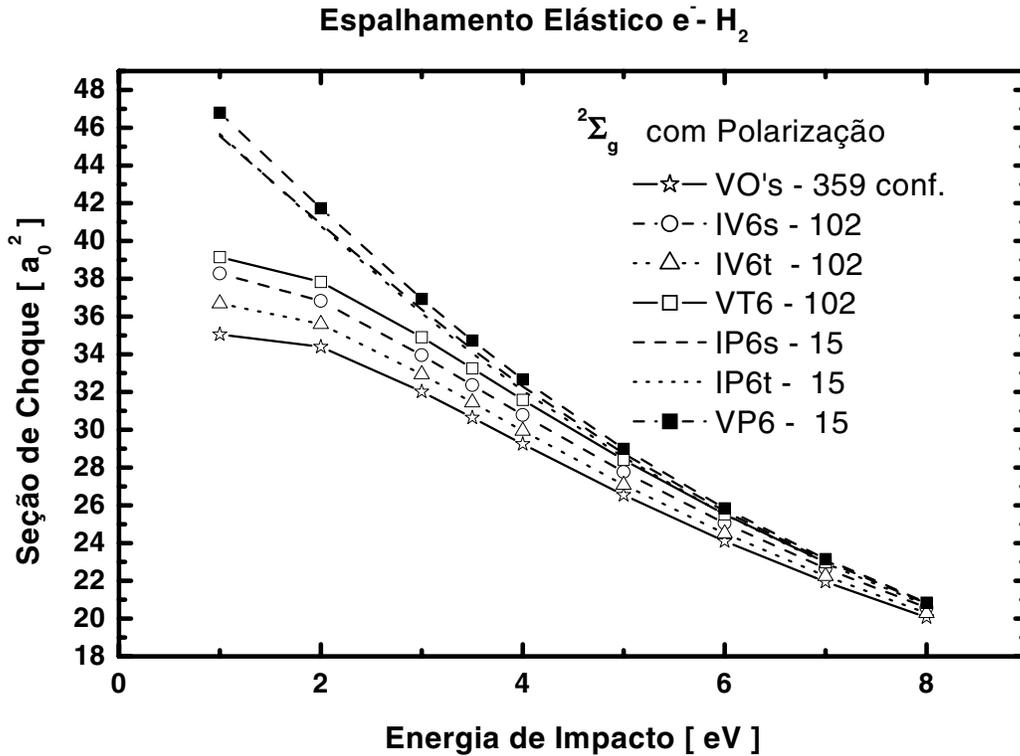


Figura 3.1: Resultado de seção de choque para a seleção de 6 orbitais de acordo com critérios estabelecidos na seção 3.3.

termos de convergência. Já quando se considera que somente as excitações permitidas são aquelas em que os 6 orbitais possíveis do tipo “função de espalhamento” são os mesmos possíveis do tipo “partícula”, isto produz 15 configurações. Como podemos perceber, o número de configurações é pequeno, comparado ao número de todas as configurações, porém, o resultado é ruim, principalmente na região onde o efeito de polarização é importante, na faixa de 1 a 3 eV.

Por outro lado, na Fig. (3.2) podemos notar que a escolha de apenas 8 orbitais para cada tipo de orbital, quando todas as excitações são consideradas, produz 149 configurações, aumentamos apenas 2 orbitais (33% a mais) em relação a Fig. (3.1). Isto

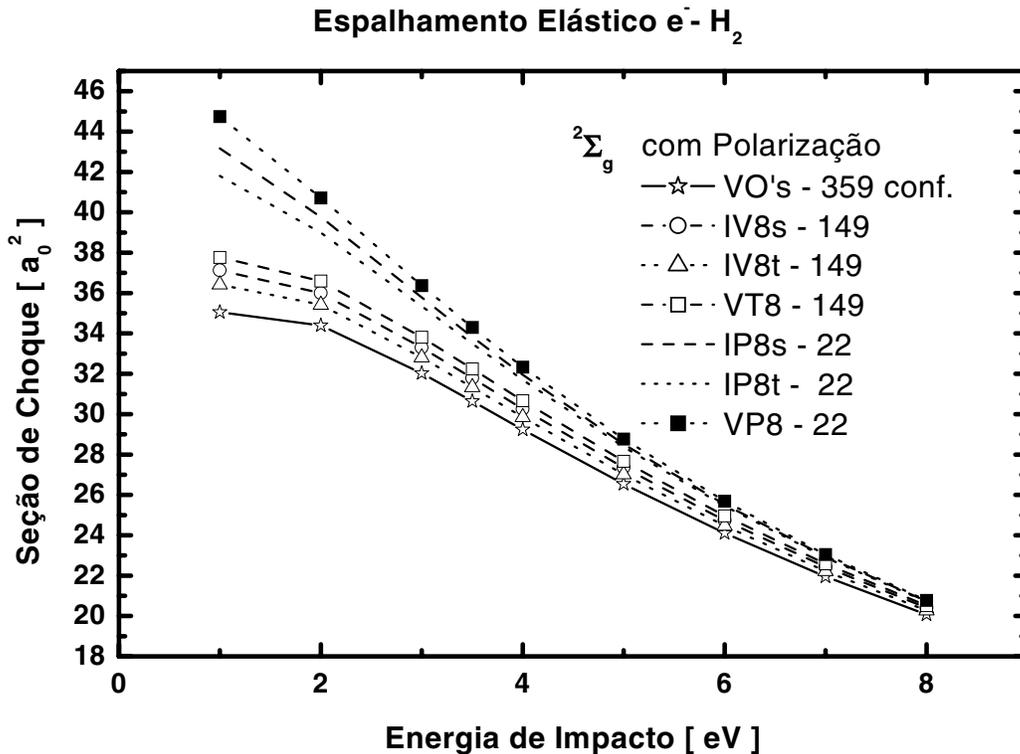


Figura 3.2: Resultado de seção de choque para a seleção de 8 orbitais de acordo com critérios estabelecidos na seção 3.3.

já aumentou o número de configurações em 46%. Observamos também nesta figura que, com as 149 configurações, o resultado proveniente das excitações de orbitais tipo IVO tripleto continua com uma pequena vantagem sobre os outros tipos de orbitais em termos de convergência. Contudo, quando se considera que somente as excitações permitidas são aquelas em que os 8 orbitais possíveis do tipo “função de espalhamento” são os mesmos possíveis do tipo “partícula”, isto produz 22 configurações. Novamente ainda está distante do objetivo, que é o cálculo referência.

Já na Fig. (3.3) podemos observar que a escolha de apenas 10 orbitais para cada tipo de orbital, quando todas as excitações são consideradas, produz 163 configura-

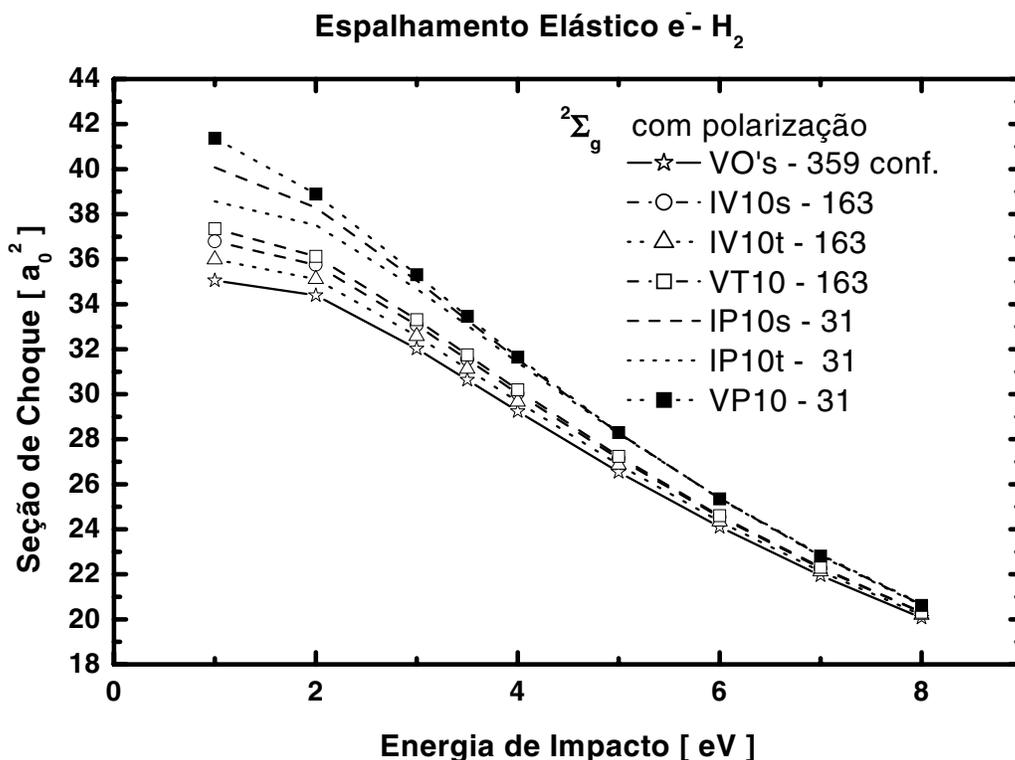


Figura 3.3: Resultado de seção de choque para a seleção de 10 orbitais de acordo com critérios estabelecidos na seção 3.3.

ções. Observamos também, nesta figura, que com as 163 configurações, o resultado proveniente das excitações de orbitais tipo IVO tripleto continua com uma pequena vantagem sobre os outros tipos de orbitais em termos de convergência. Já quando se considera que somente as excitações permitidas são aquelas em que os 10 orbitais possíveis do tipo “função de espalhamento” são os mesmos possíveis do tipo “partícula”, isto produz 31 configurações. Novamente ainda está distante do objetivo, que é o cálculo de referência, porém já começa a apresentar indícios de um acordo qualitativo.

Passemos para a Fig. (3.4). Notamos que a escolha de apenas 14 orbitais para cada tipo de orbital, quando todas as excitações são consideradas, produz 218 configura-

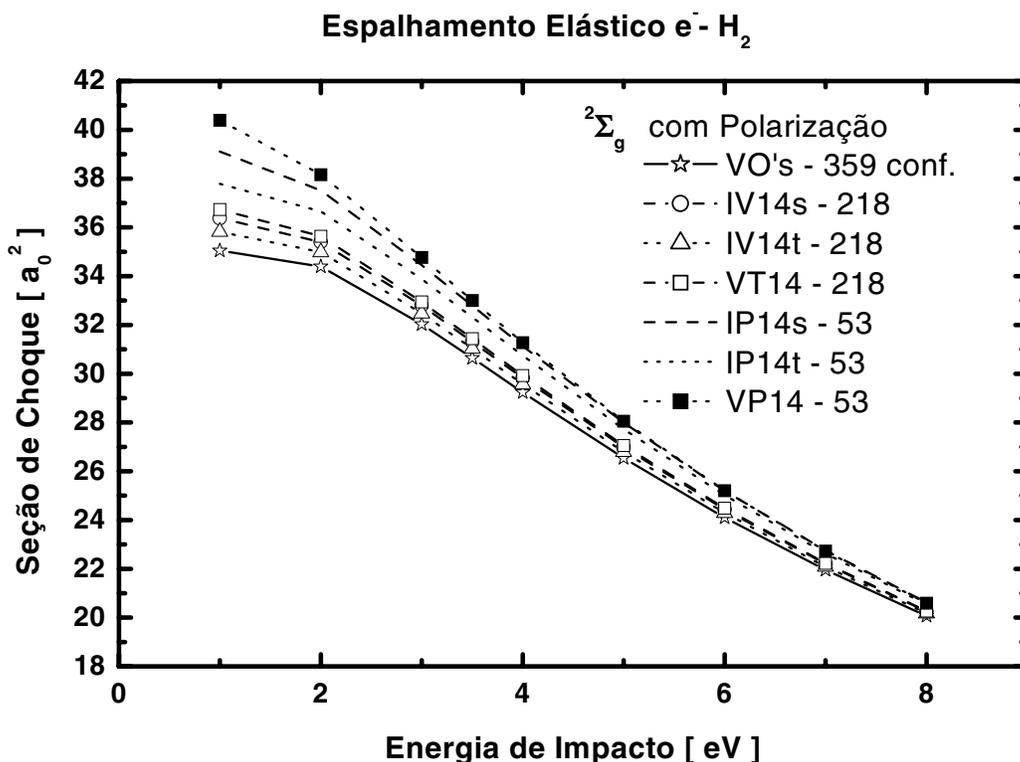


Figura 3.4: Resultado de seção de choque para a seleção de 14 orbitais de acordo com critérios estabelecidos na seção 3.3.

ções. Isto já representa 60% do total de configurações, o resultado proveniente das excitações de orbitais tipo IVO tripleto, continua com uma pequena vantagem sobre os outros tipos de orbitais em termos de convergência. Já podemos considerar o cálculo convergido, pois, para o caso IVot, já difere apenas em 2% da referência (que está abaixo do erro experimental). Por outro lado, quando se considera que somente as excitações permitidas são aquelas em que os 14 orbitais possíveis do tipo “função de espalhamento” são os mesmos possíveis do tipo “partícula”, isto produz 53 configurações. Novamente ainda está distante do objetivo, que é o cálculo de referência, porém já começa a apresentar indícios de um acordo qualitativo. Porém, o pior resultado de

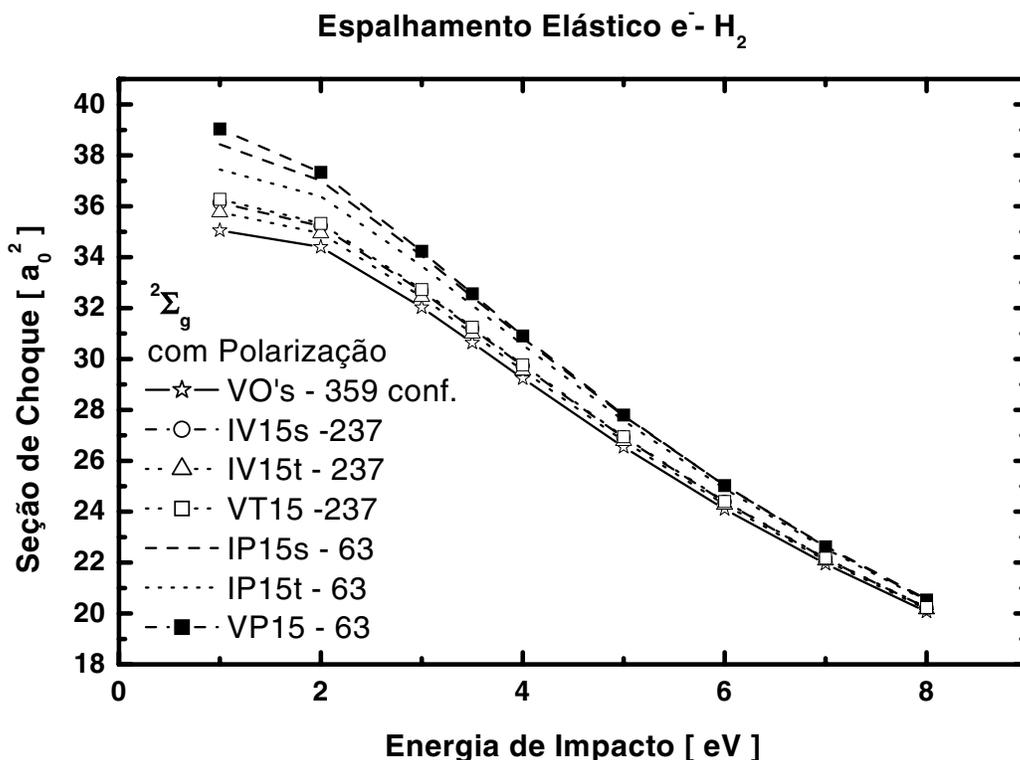


Figura 3.5: Resultado de seção de choque para a seleção de 15 orbitais de acordo com critérios estabelecidos na seção 3.3.

todos é o caso utilizando vp, onde só algumas excitações são permitidas, aquelas em que os orbitais do tipo função de espalhamento são do mesmo espaço dos orbitais tipo “partícula”.

Já na Fig. (3.5) observamos que a escolha de apenas 15 dos 36 orbitais possíveis, para cada tipo de orbital, quando todas as excitações são consideradas, produz 237 configurações. Os resultados não são muito diferentes da Fig. (3.4).

Finalmente, na Fig. (3.6) observamos que a escolha de 22 dos 36 orbitais possíveis, para cada tipo de orbital, quando todas as excitações são consideradas, produz 298 configurações. Isto representa 83% das configurações, e todos os tipos de orbitais já

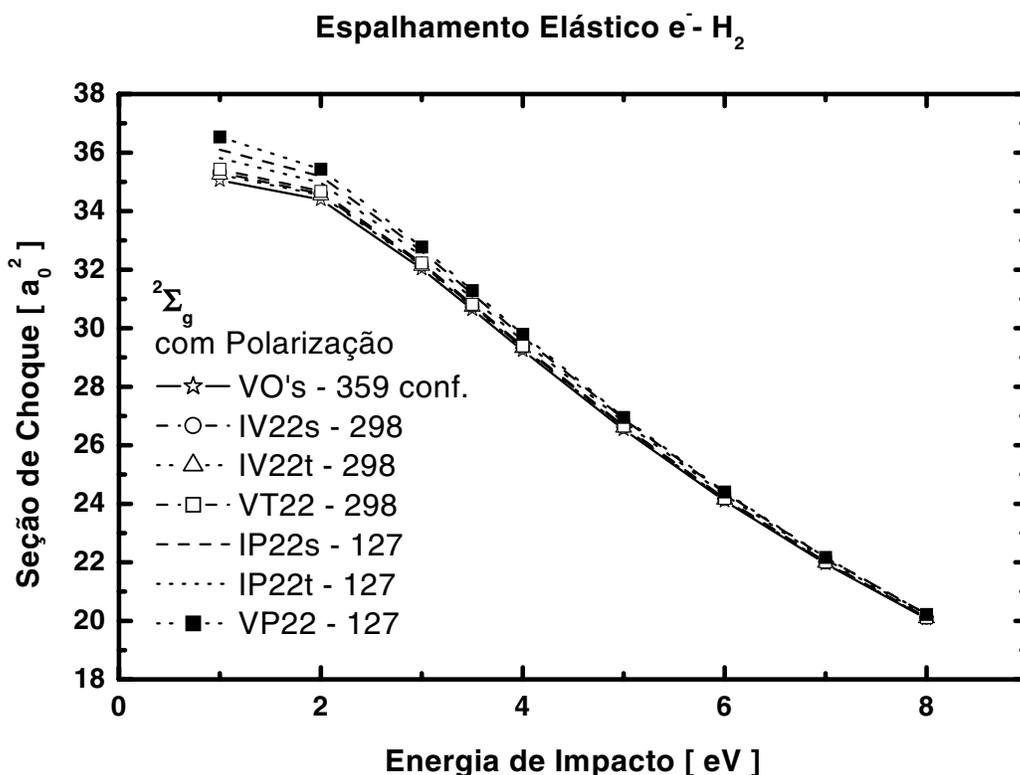


Figura 3.6: Resultado de seção de choque para a seleção de 22 orbitais de acordo com critérios estabelecidos na seção 3.3.

concordam muito bem com a referência. Mesmo quando fazemos restrição nas excitações de “partícula” e função de espalhamento, que neste caso, para cada tipo de orbital, produziu 127 configurações, e isto, representa 35% do total das configurações, os resultados ainda assim apresentam um bom acordo com a referência.

Resumindo: Conforme podemos observar nas Figs. (3.1-3.6), na medida em que o número de configurações se aproxima da referência (359 configurações), a seção de choque vai convergindo para o resultado desta, para qualquer que seja o tipo de orbital utilizado. Isto é correto, visto que um tipo de orbital é apenas uma transformação unitária de outro tipo de orbital molecular na mesma base. Quando incluímos todos

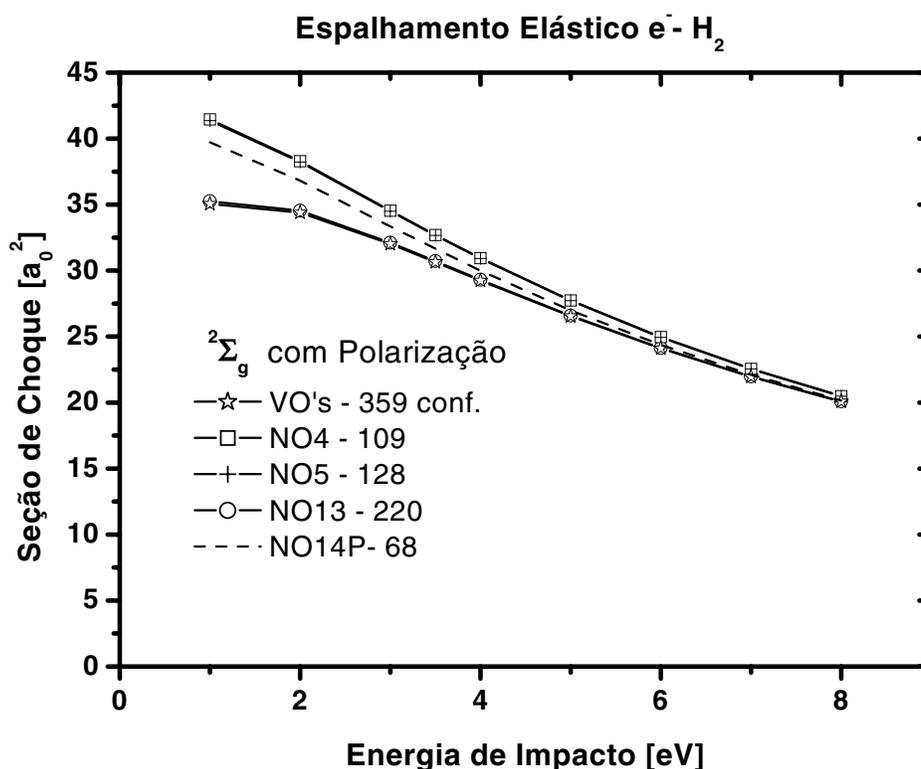


Figura 3.7: Resultado de seção de choque para a seleção de orbitais naturais de acordo com critérios estabelecidos na seção 3.3.

os orbitais, seja VO, IVO ou NO, obtemos o mesmo resultado que o cálculo referência. Se continuássemos aumentando o número de orbitais, ficaria praticamente impossível saber qual deles seria o melhor. Além do mais, gostaríamos de escolher apenas uma parcela dos orbitais e não todos. Como pode ser visto também, o resultado do cálculo para o tipo de orbital IVO, com acoplamento tripleto “t”, apresenta pequena vantagem na convergência em relação aos tipos: VO, IVO tipo singleto “s”. No caso da seleção de orbitais por energia com restrição (todos resultados que possuem a letra “P” na legenda), vemos uma convergência muito lenta. Na verdade, estamos reduzindo o número de determinantes de 100% para um número entre 35% e 60% do total possível. O re-

sultado obtido utilizando orbitais naturais, confira Fig. (3.7), confirma esta estimativa, pois, com 220 configurações ou 60% do total, já obtemos a convergência na seção de choque.

Conclusões: Com base nos resultados aqui apresentados, podemos afirmar que com 60% de todas configurações, através da seleção de orbitais para espalhamento, é possível obter o mesmo resultado de seção de choque que um cálculo com todas as configurações. E isto, basicamente, não depende do tipo de orbital para espalhamento. Isto já parece um critério razoável, pois, quando reduzimos o número de determinantes de Slater para 60% do total possível, diminuimos proporcionalmente o tamanho das matrizes para o quadrado desta quantidade, ou seja, para 36% do tamanho da matriz com todas as configurações. Isto pode estabelecer a diferença entre fazer ou não o cálculo de espalhamento para determinado sistema. Como observamos não há nenhuma estrutura ressonante nesta simetria, mas, num caso de espalhamento em que exista uma ressonância, é bem provável que o estado associado a ressonância seja incluso nas primeiras tentativas de seleção, pois trata-se de um estado “quase-ligado”, e desta forma, talvez tenhamos uma convergência ainda bem mais rápida no caso ressonante do que no caso apresentado (não-ressonante). A possibilidade de seleção de orbitais para espalhamento parece muito atraente, mas, como veremos a seguir, a alternativa de escolher diretamente as configurações é muito mais vantajosa. Mas, isto não impede de forma alguma que utilizemos os dois critérios conjuntamente.

Configurações Eficientes

Apresentaremos, neste capítulo, o conceito e os critérios de seleção das CONFIGURAÇÕES EFICIENTES. A discussão a seguir se refere principalmente a incluir efeitos de polarização (caso em que precisamos de um número enorme de determinantes de Slater), mas, pode ser facilmente extrapolada para casos de espalhamento multicanal.

A primeira pergunta que precisamos responder é a seguinte: Qual critério seria bom para selecionar configurações, no sentido de obter uma seção de choque convergida? Vamos responder a esta pergunta, lembrando a expressão para a amplitude de espalhamento, na sua forma multicanal:

$$[f_{\mathbf{k}_{\Gamma'}, \mathbf{k}_{\Gamma}}] = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle S_{\mathbf{k}_{\Gamma'}} | V | \chi_m \rangle (d^{-1})_{mn} \langle \chi_n | V | S_{\mathbf{k}_{\Gamma}} \rangle \quad (4.1)$$

No momento em que apresentamos esta expressão, tínhamos afirmado que a função de onda tentativa só precisava ser bem descrita onde o potencial V fosse apreciável, pois a função de onda de $N + 1$ partículas sempre aparece multiplicada por V . De fato, podemos pensar que estados que coloquem o elétron muito distante da molécula não sejam importantes para descrever o processo de espalhamento. Pois, como observamos na Eq. (4.1), o elétron muito distante significa V pequeno, e desta forma contribui

muito pouco ou zero para a amplitude de espalhamento. Por outro lado, a primeira impressão que teríamos é que, se utilizássemos estados que coloquem o elétron próximo da molécula, estes seriam uma boa base para descrever o processo de espalhamento no SMC, como já dissemos, devido à forma da expressão fracional da amplitude de espalhamento.

A pergunta que pode se seguir à primeira é: quais estados podem colocar o elétron incidente na vizinhança da molécula ?

Vamos lembrar mais uma vez o Hamiltoniano de colisão:

$$H = (H_N + T_{N+1}) + V = H_0 + V \quad (4.2)$$

Com base nesta equação, podemos inferir que estados de um sistema composto: molécula+elétron incidente, talvez fossem uma boa base para expandir a função de onda tentativa de espalhamento, pois, estes estados colocam o elétron na vizinhança da molécula. Por outro lado, podemos pensar em teoria de perturbação independente do tempo, que estados do pseudocomposto mais próximos energeticamente do estado fundamental da molécula neutra seriam a solução do problema de espalhamento na vizinhança da molécula, mas com as condições de contorno erradas, pois este problema de fato é um problema de contínuo (e como sabemos, a função de onda para o processo de espalhamento oscila no infinito), o que não ocorre com estados ligados. Vamos utilizar este Hamiltoniano, como Hamiltoniano de um pseudocomposto. Ainda precisamos das funções de onda tentativas de $N + 1$ partículas descritas no capítulo (2),

seção (2.2). Tudo o que temos a fazer agora é diagonalizar o Hamiltoniano do pseudocomposto na base destas funções tentativas de $N + 1$ elétrons. Os autovetores que obtemos, vamos chamar de CONFIGURAÇÕES EFICIENTES ou abreviadamente CES.

Os autovetores de H_{N+1} são combinações lineares das funções de $N + 1$ elétrons, ou seja, podemos escrever:

$$|\alpha_i\rangle = \sum_m |\chi_m\rangle \langle \chi_m | \alpha_i \rangle. \quad (4.3)$$

O que vamos sugerir agora é reescrever a amplitude de espalhamento na nova base, o que estamos fazendo é simplesmente mudando de base. Vamos então transformar o numerador e o denominador da **expressão variacional** para esta nova base. O novo numerador fica:

$$\langle S_{k_f} | V | \alpha_i \rangle = \sum_m \langle S_{k_f} | V | \chi_m \rangle \langle \chi_m | \alpha_i \rangle, \quad (4.4)$$

e o novo denominador:

$$\langle \alpha_i | A^{(+)} | \alpha_j \rangle = \sum_{mn} \langle \alpha_i | \chi_m \rangle \langle \chi_m | A^{(+)} | \chi_n \rangle \langle \chi_n | \alpha_j \rangle. \quad (4.5)$$

A nova amplitude de espalhamento pode ser obtida diretamente a partir das Eqs. (4.4), (4.5) e (4.1):

$$[f_{\mathbf{k}_{\Gamma'}, \mathbf{k}_{\Gamma}}] = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle S_{\mathbf{k}_{\Gamma'}} | V | \alpha_m \rangle (d^{-1})_{mn} \langle \alpha_n | V | S_{\mathbf{k}_{\Gamma}} \rangle \quad (4.6)$$

Utilizar todos os $\alpha_{i's}$ para expandir a função de espalhamento é obviamente inútil, pois o que fizemos foi apenas uma transformação unitária; certamente quando utilizarmos todos os $\alpha_{i's}$, obteremos o mesmo resultado que utilizando todos os $\chi_{m's}$. A única vantagem que podemos tirar da utilização da nova base ($\alpha_{i's}$) é que talvez só precisemos de uma parcela destes estados, e não de todos eles, visto que nem todos contribuem significativamente para a amplitude de espalhamento. Podemos ainda pensar a respeito dos autovalores do pseudocomposto, comparando-o com o espectro de uma molécula. Numa molécula, os estados de mais baixa energia, seriam os estados mais importantes para descrever um processo de excitação. Provavelmente, os estados de mais baixa energia (próximos do estado fundamental, E_0) da molécula, fossem os estados mais importantes na descrição do processo de espalhamento, por conseguinte, estes estados colocam o elétron incidente na vizinhança da molécula. Podemos, deste modo, supor que escolher configurações pelo critério de energia com respeito ao estado fundamental da molécula neutra possa ser um bom critério de seleção. Para tanto, fizemos alguns testes de seleção de configurações utilizando uma energia de corte E_{cut} , todas as configurações que possuíam autovalor de energia menor ou igual a E_{cut} com respeito ao estado fundamental, ou seja, só as que satisfizerem a equação:

$$E_{EC} - E_0 \leq E_{\text{cut}} \quad (4.7)$$

estas foram incluídas no cálculo, caso contrário, eram descartadas.

Mostramos a seguir, um teste ainda para a molécula de H_2 com o critério de seleção de energia de corte, E_{cut} para a mesma base e a mesma geometria que a utilizada no capítulo (3). Podemos observar na Fig. (4.1), que na medida em que vamos aumentando a energia de corte E_{cut} , o número de configurações vai naturalmente aumentando, pois mais estados vão sendo incluídos no cálculo de espalhamento. Na medida que aumentamos o número de configurações, a seção de choque vai convergindo também. Destacamos aqui o critério de convergência da seção de choque: quando o resultado do cálculo da seção de choque obtida a partir do processo de seleção das configurações eficientes coincidir com a seção de choque do cálculo utilizando todas as configurações (referência), dizemos que obtivemos a seção de choque convergida. Observamos ainda nesta figura, para uma energia de corte $E_{\text{cut}} = 25 \text{ eV}$, ou seja apenas **10%** do total de configurações, já alcançamos seção de choque convergida.

Isto já mostra que a escolha de configurações através do critério de energia apresenta uma redução cerca de **1/3** do melhor resultado obtido por seleção de orbitais, pois como vimos a seleção por meio de orbitais, reduz o número de configurações na melhor hipótese a **35%** do total de configurações. Já podemos admitir com base nestes resultados, que a seleção de configurações pelo critério de energia é um excelente critério. Podemos ainda destacar, que a diferença mais significativa na seção de choque da Figs. (4.1) e (4.2), se dá a baixa energia, entre 1 e 3 eV, pois, nesta faixa de energia, o efeito de polarização é muitíssimo importante. E é exatamente com esta finalidade que estamos escolhendo configurações, para descrever sobretudo a polarização do alvo molecular. Em outros testes, que realizamos com várias bases atômicas diferentes,

para a mesma geometria, notamos que em alguns casos, quando selecionávamos as configurações somente pelo critério de corte de energia (E_{cut}), apareciam estruturas espúrias, que não podiam ser justificadas teoricamente. Isto levou-nos a pensar o que de fato causaria o aparecimento destas estruturas. Depois de análise cuidadosa, novamente fazendo comparação com os estados ligados de uma molécula, chegamos a seguinte hipótese: Quando obtemos o espectro de uma molécula neutra através de um cálculo HARTREE-FOCK, por vezes, a utilização de funções muito difusas levam a estados de baixa energia, na realidade estados de baixa energia algumas vezes podem colocar um elétron muito distante da molécula, e isto, não é importante para o método SMC (talvez estes estados que levam a estruturas espúrias, no caso das configurações eficientes, sejam devidos ao fato, que os obtivemos a partir da diagonalização de H_{N+1} , e por isto, ainda carreguem alguma informação de estados do contínuo). Deste modo, surge mais uma pergunta: Como eliminar estes estados de baixa energia de um pseudocomposto, que automaticamente seriam selecionados por E_{cut} , mas não contribuem para a amplitude de espalhamento ?

Isto poderia ser feito através de um segundo critério, isto é, um critério que selecionasse os estados também por acoplamento entre potencial e função de onda, de tal forma, que onde o produto fosse pequeno, este estado não seria importante, e por outro lado, onde este produto fosse grande, este estado seria importante. No método multicanal de Schwinger, existe no denominador da **expressão variacional**, o operador $PV + VP$ como pode ser visto na Eq. (2.17). Surgiu a hipótese, que talvez este fosse um critério para fazer o acoplamento entre função de onda e potencial e, além

disto, entre os canais abertos e fechados. Só que este operador teria de ser escrito na base dos autoestados α_i , que são os autoestados do Hamiltoniano do pseudoânion. Então fizemos a mudança de base do operador $PV + VP$ e escolhemos os elementos da diagonal: $\langle \alpha_i | PV + VP | \alpha_i \rangle$.

Naturalmente, estes elementos nos dão o peso do operador para cada estado α_i , se o valor absoluto do valor esperado do operador $PV + VP$ para determinado estado for maior ou igual a determinado, este estado é selecionado como configuração eficiente. Quando fizemos a seleção das configurações por estes dois critérios, nesta ordem, por energia de corte E_{cut} e por $(PV+VP)_{\text{cut}}$, as estruturas espúrias desapareceram, e a convergência da seção de choque foi rapidamente alcançada. Mostramos mais uma figura que se refere a seleção das CONFIGURAÇÕES EFICIENTES, desta vez, fizemos a seleção pelos dois critérios, conforme já foi discutido. O resultado obtido anteriormente se confirma, com apenas **10%** das configurações é possível obter a convergência na seção de choque, como facilmente pode ser observado na Fig. (4.2). Não apresentamos outros cortes em $PV + VP$ para esta base, porque não houve quase mudança do número de configurações e na convergência da seção de choque, quando mudamos o valor de $(PV+VP)_{\text{cut}}$ de 10^{-4} para 10^{-5} , por exemplo. Outro destaque que queremos fazer: para esta base, o critério $(PV+VP)_{\text{cut}}$ não reduziu o número de configurações em relação ao critério de energia de corte, porém, numa base um pouco mais flexível, como a do artigo [3], houve redução significativa.

A técnica de CONFIGURAÇÕES EFICIENTES que acabamos de discutir apresentou excelentes resultados no caso de espalhamento elástico de elétrons por H_2 . Estes

resultados nos encorajaram a publicar o artigo [3], que segue anexo como apêndice desta tese. Além deste trabalho, segue anexo um artigo produzido durante o programa de doutorado [1], não propriamente utilizando a técnica em questão, mas mostrando as potencialidades do método multicanal de Schwinger em tratar alvos poliatômicos pesados.

Por ser muito promissora, esta técnica foi transferida para espalhamento de pósitrons por molécula utilizando o método multicanal de Schwinger. Apresentamos um resultado de espalhamento elástico de pósitron por H_2 para simetria A_g . No caso de espalhamento de pósitrons por moléculas, há duas grandezas de interesse: a seção de choque e o Z_{eff} . Quando o pósitron se aproxima do alvo molecular, existe a possibilidade de ele ser aniquilado por um elétron, o parâmetro Z_{eff} é utilizado para descrever esta taxa de aniquilação. Tanto o cálculo da seção de choque quanto o cálculo do Z_{eff} utilizando a técnica de CONFIGURAÇÕES EFICIENTES concordam muito bem com o resultado **referência** que na legenda lê-se *todas*, como pode ser verificado nas Figs. (4.3) e (4.4). A redução para esta simetria chegou a 14.5% do total de configurações. Apresentamos os resultados de seção de choque diferencial para o espalhamento elástico de pósitron por H_2 utilizando CONFIGURAÇÕES EFICIENTES para diversas energias: 1 eV, 3 eV, 5 eV, e 7 eV, como pode ser verificado nas Figs. (4.5), (4.6), (4.7), e (4.8), há um acordo muito bom entre o resultado **referência** que na legenda lê-se *todas* e o resultado utilizando a nova técnica, que na legenda está abreviado CE. Apresentamos por último resultados preliminares de seção de choque integral e Z_{eff} somando todas as simetrias para espalhamento elástico de pósitron por H_2 . O acordo foi muito

bom entre a **referência** e o resultado obtido pela técnica CE, como pode ser observado nas Figs. (4.9) e 4.10. Destacamos ainda, que para os casos de seção de choque total, seções de choque diferenciais, e Z_{eff} total para o espalhamento de pósitrons por H_2 houve uma redução substancial no número de configurações, aproximadamente 11%. No próximo capítulo, resumiremos o artigo sobre espalhamento elástico de elétrons por H_2 [3], que foi o primeiro trabalho produzido a partir desta técnica.

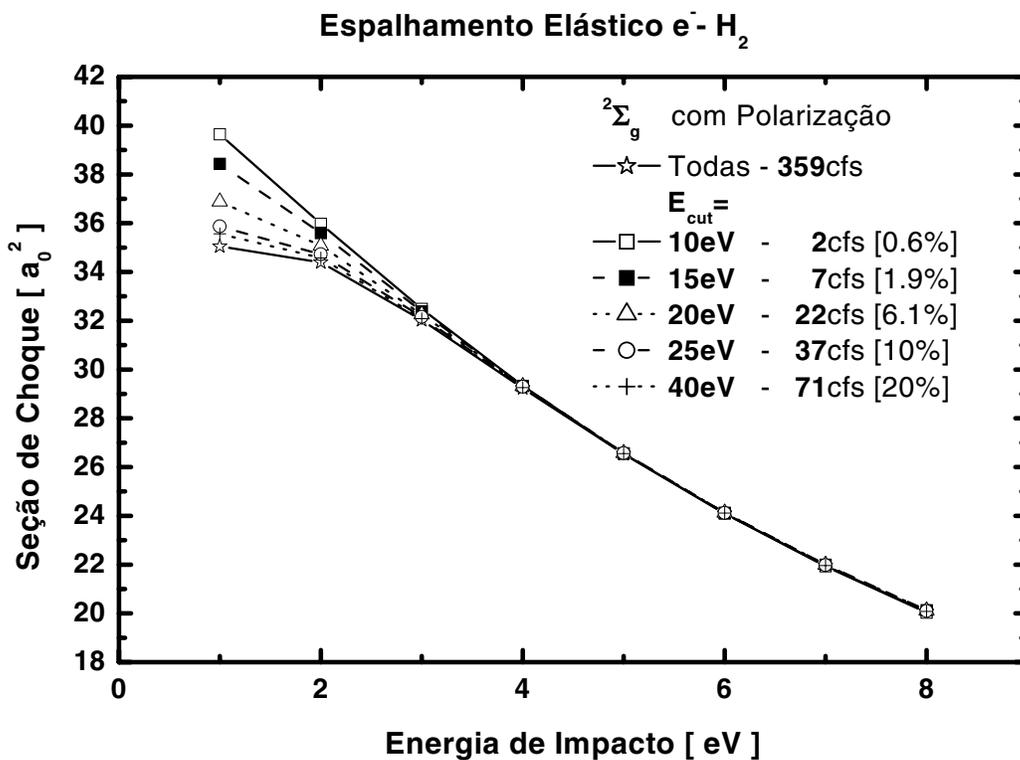


Figura 4.1: Resultado de seção de choque para a seleção de configurações pelo critério de energia de corte: E_{cut} .

Espalhamento Elástico $e^- - H_2$

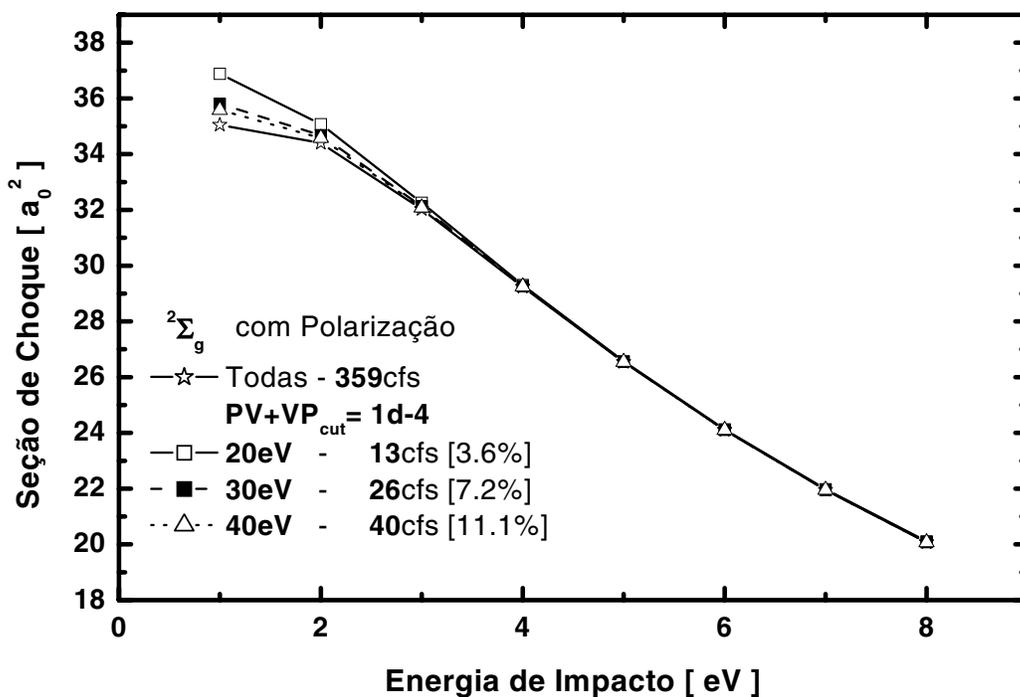


Figura 4.2: Resultado de seção de choque para a seleção de configurações pelos critérios de energia de corte, E_{cut} e $(PV+VP)_{cut} = 10^{-4}$.

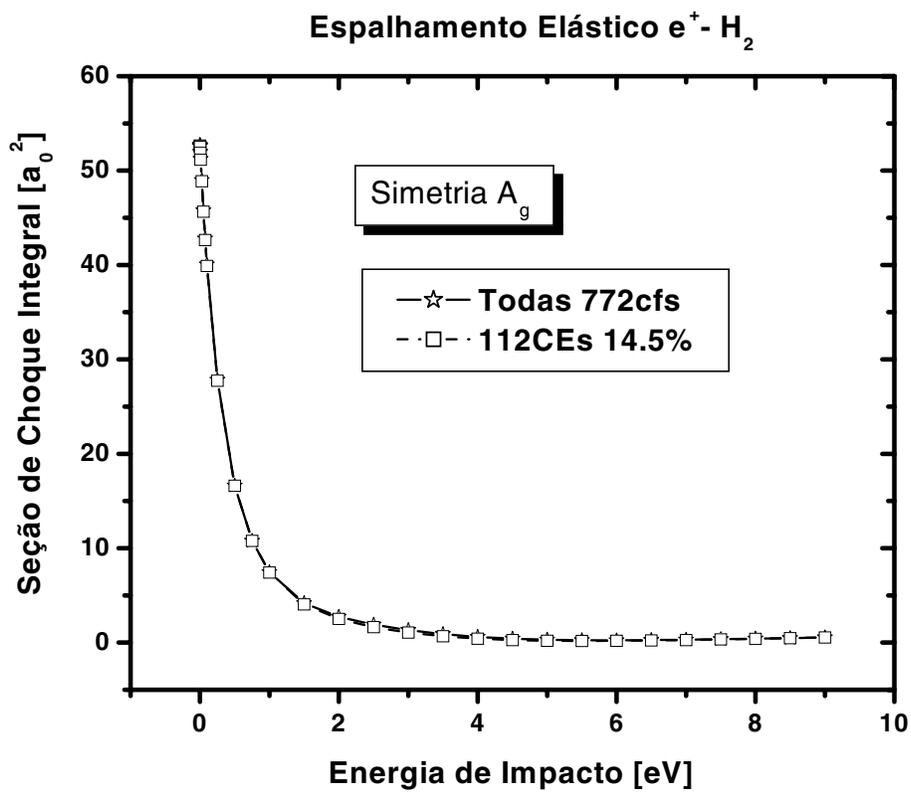


Figura 4.3: Seção de choque parcial de espalhamento de pósitrons por H_2 para a seleção de configurações pelo critério de energia de corte, E_{cut} .

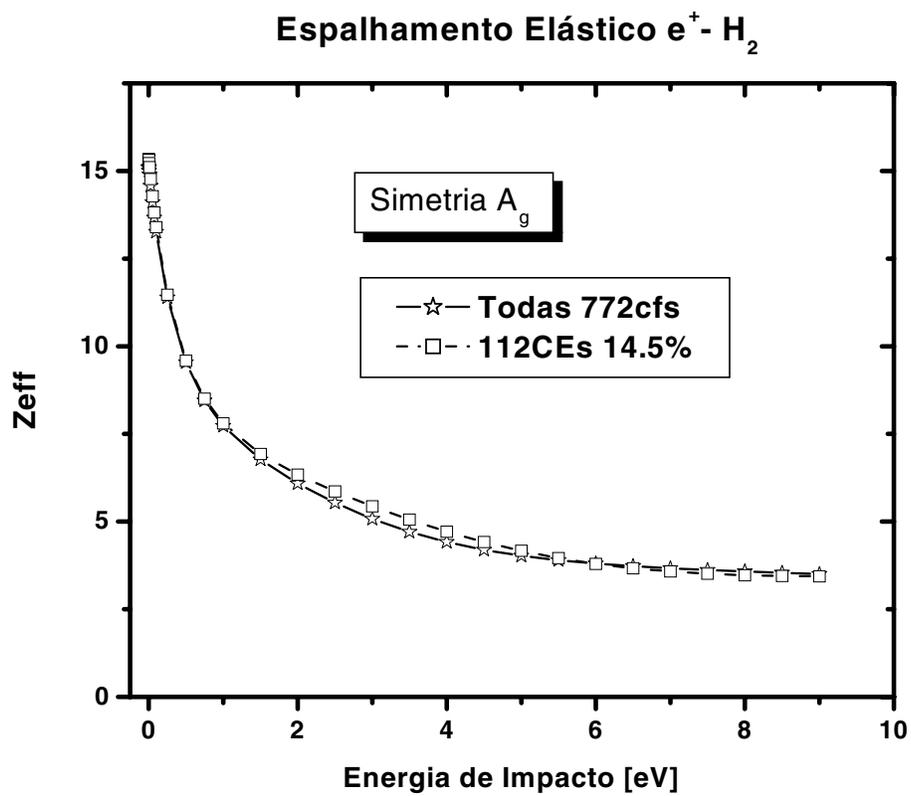


Figura 4.4: Z_{eff} parcial de espalhamento de pósitrons por H₂ para a seleção de configurações pelo critério de energia de corte, E_{cut} .

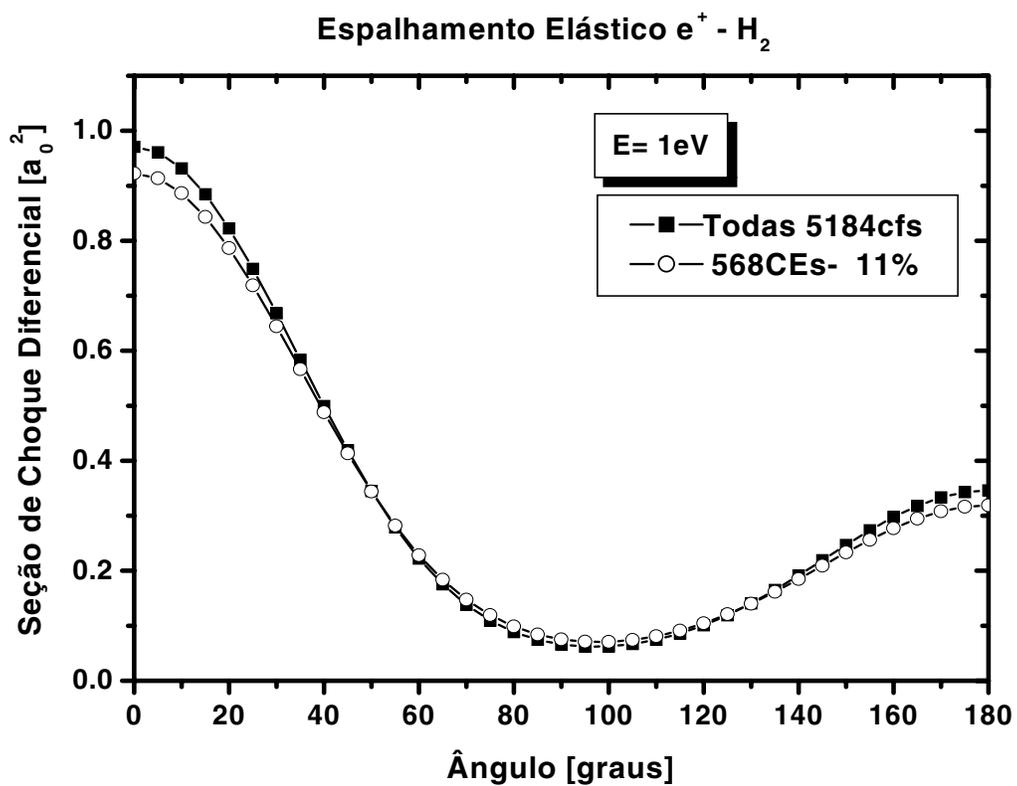


Figura 4.5: Seção de choque diferencial de espalhamento de pósitrons por H_2 para a seleção de configurações pelo critério de energia de corte, E_{cut} .

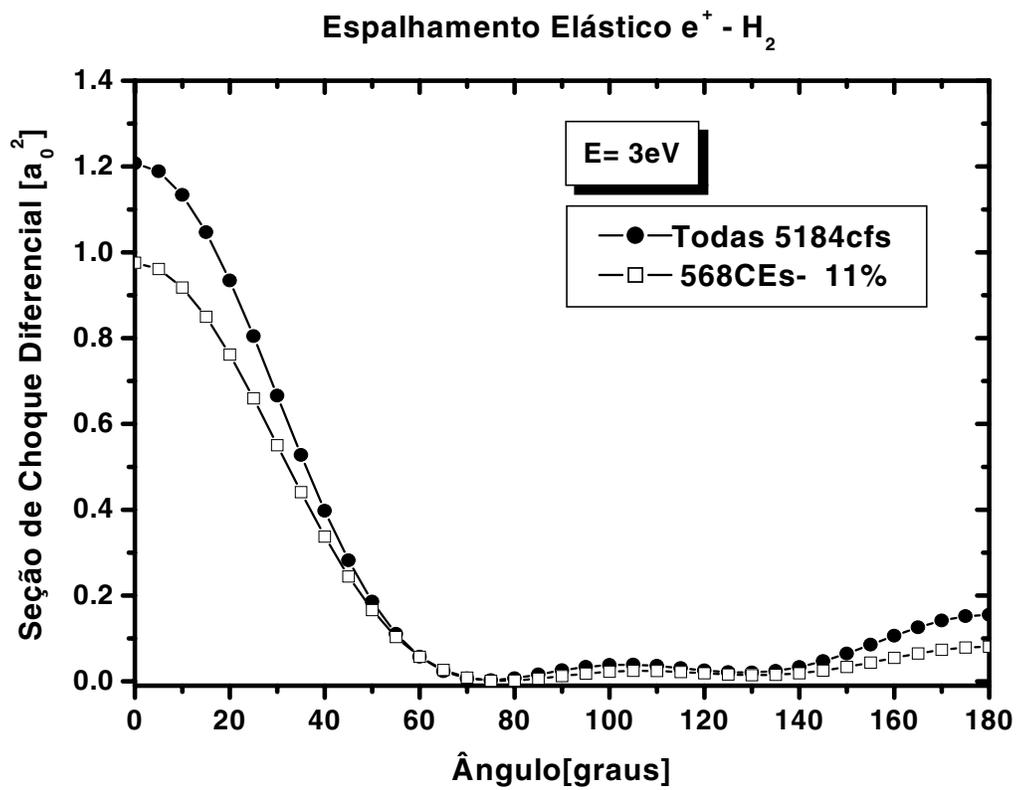


Figura 4.6: Seção de choque diferencial de espalhamento de pósitrons por H_2 para a seleção de configurações pelo critério de energia de corte, E_{cut} .

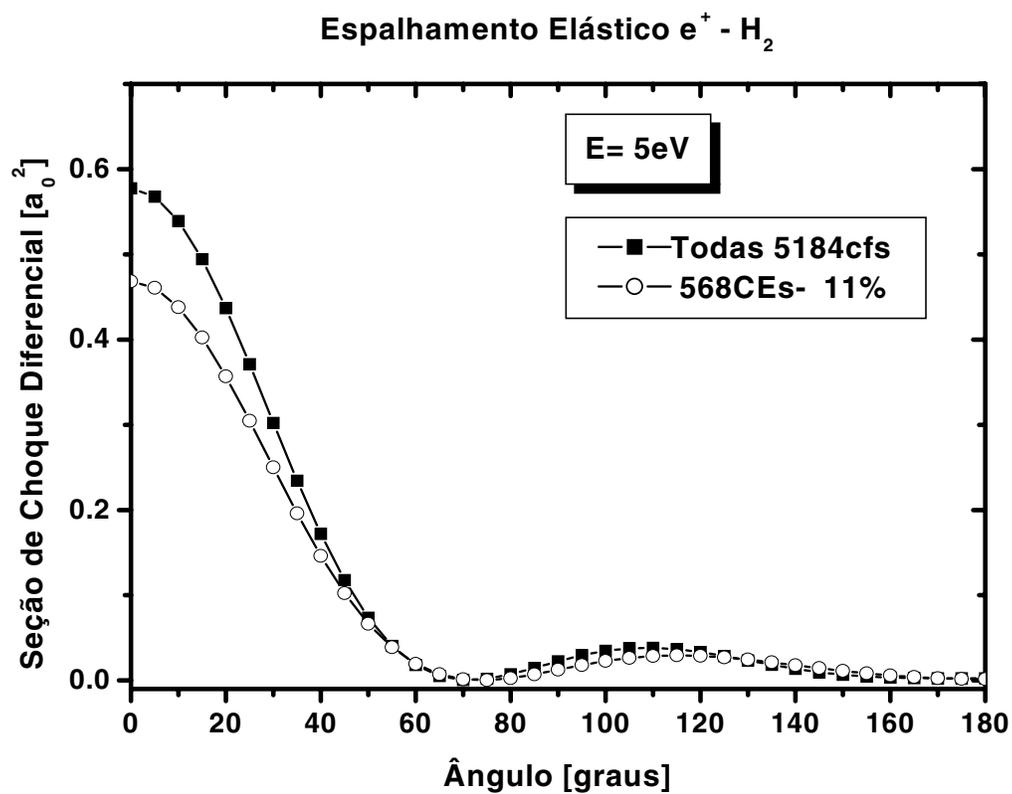


Figura 4.7: Seção de choque diferencial de espalhamento de pósitrons por H_2 para a seleção de configurações pelo critério de energia de corte, E_{cut} .

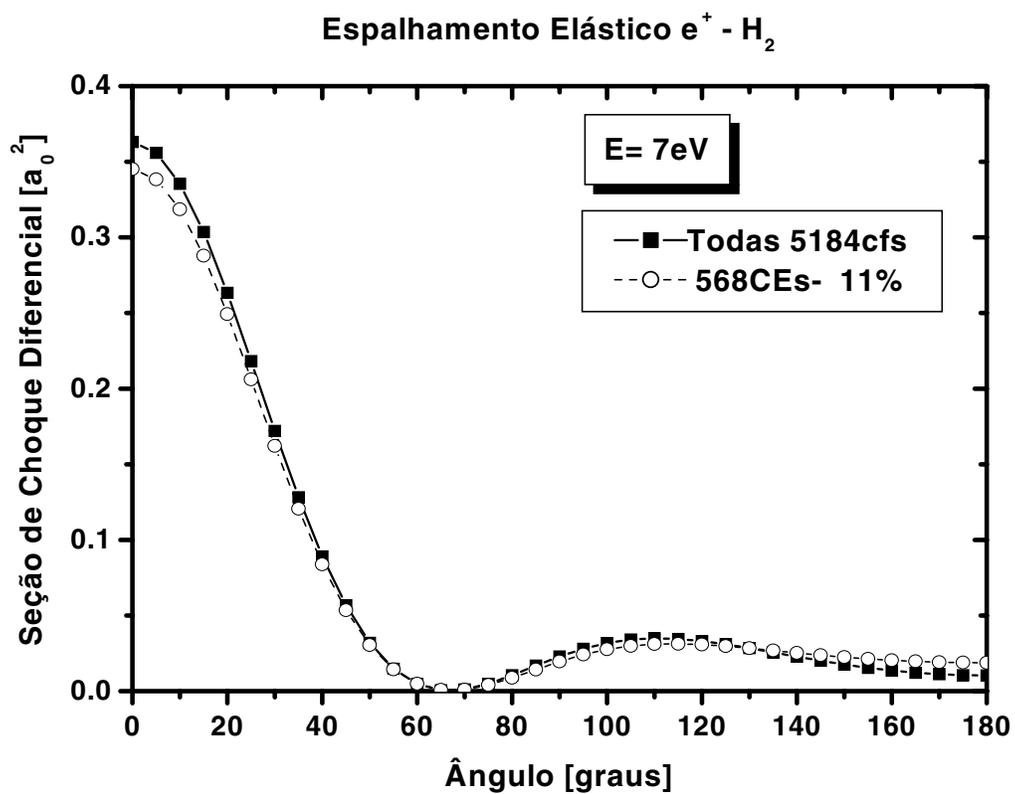


Figura 4.8: Seção de choque diferencial de espalhamento de pósitrons por H_2 para a seleção de configurações pelo critério de energia de corte, E_{cut} .

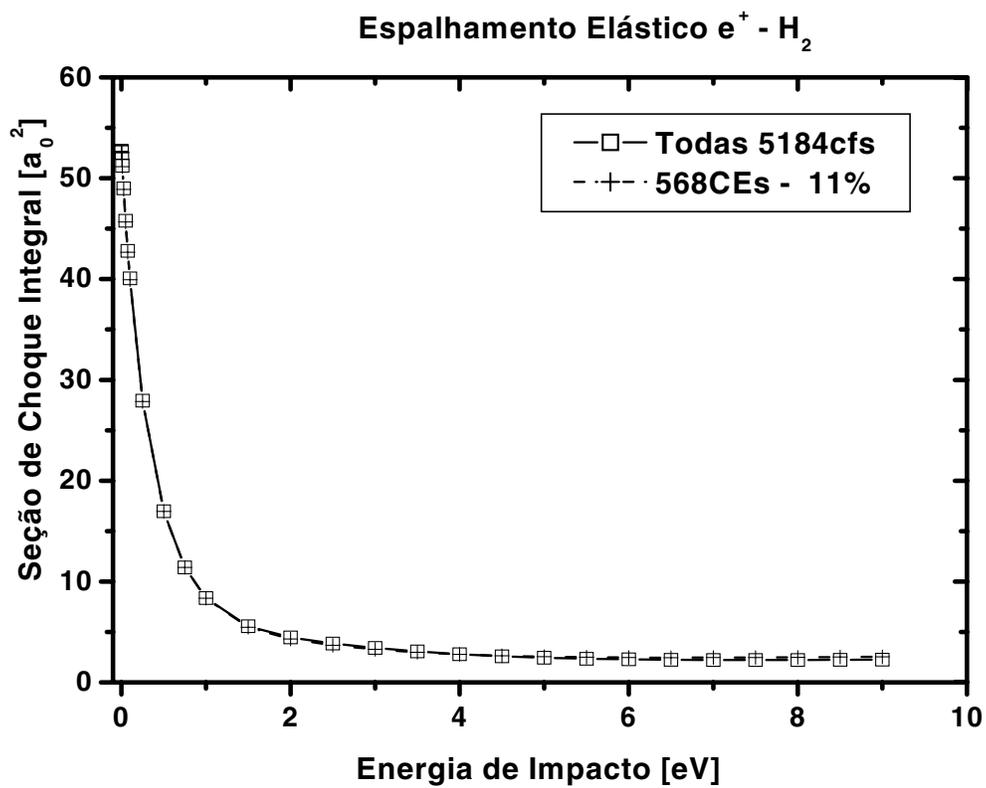


Figura 4.9: Seção de choque integral de espalhamento de pósitrons por H_2 para a seleção de configurações pelo critério de energia de corte, E_{cut} .

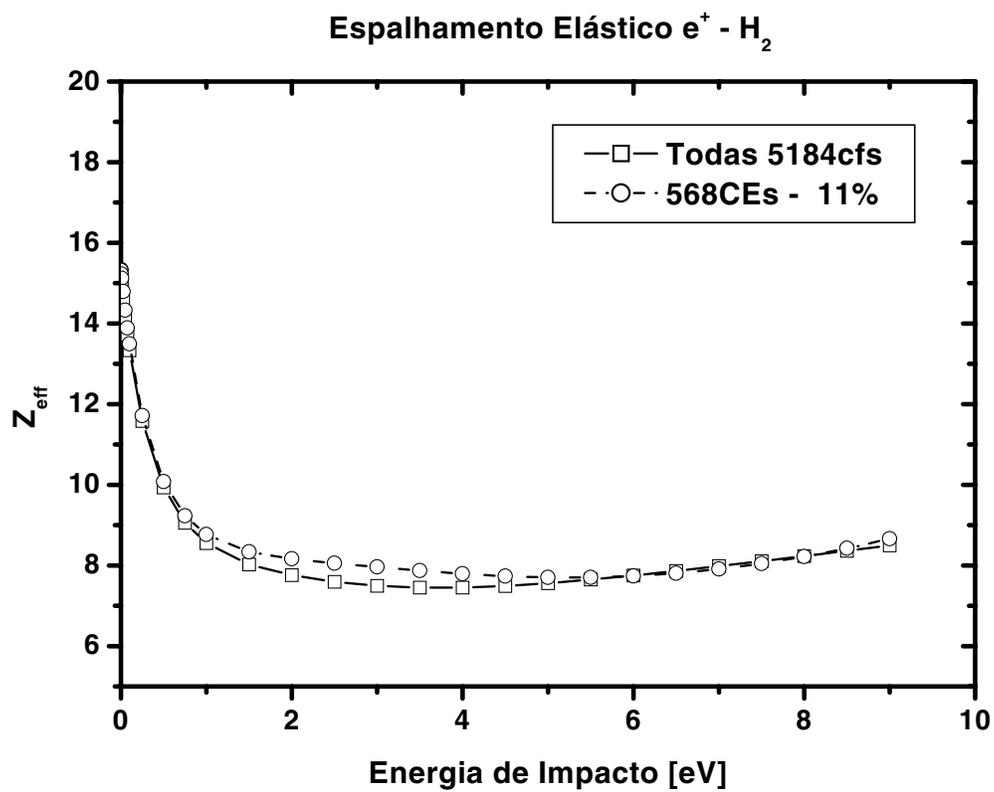


Figura 4.10: Z_{eff} total de espalhamento de pósitrons por H_2 para a seleção de configurações pelo critério de energia de corte, E_{cut} .

Aspectos Computacionais - SMC2000

A fim de possibilitar aplicações da técnica das CONFIGURAÇÕES EFICIENTES a sistemas maiores, antes de tudo, tínhamos de diagonalizar o operador H_{N+1} descrito no capítulo anterior. De maneira geral, existem pacotes que o fazem, porém com a desvantagem de precisar alocar o mesmo tanto de memória de trabalho que o tamanho da matriz a ser diagonalizada. No nosso caso, não precisávamos de todos os autoestados de H_{N+1} , mas apenas alguns deles; e o mais importante, aqueles de mais baixa energia com respeito ao estado fundamental da molécula neutra. Para resolver estes dois problemas, localizamos no URL: <http://www.netlib.org>, rotinas do pacote LAPACK que fazem isto de maneira eficiente (estes programas são gratuitos para download). Resolvido este problema, agora o foco da atenção voltou-se para o programa do método multicanal de Schwinger que o grupo utiliza(SMC). Este programa vem passando por modificações ao longo destes 20 anos de pesquisa. No início, devido a limitações computacionais, trabalhava-se com matrizes de 300 por 300. Só se percebeu a ineficiência de alocação de memória, quando começamos a trabalhar com as CONFIGURAÇÕES EFICIENTES. O programa possui mais de **20,000** (vinte mil) linhas de código em FORTRAN 77, e não possui manual, apenas algumas anotações dos que começaram o programa (Marco P.

Lima, Takatsuka & Mckoy). Para aumentar a capacidade do programa em alocar matrizes maiores, tivemos de dividir o programa em várias partes, e escrever uma versão que trabalhasse diretamente com as CONFIGURAÇÕES EFICIENTES. No final, obtivemos uma versão totalmente compatível com FORTRAN 90, e relativamente otimizada, com uma novidade, permite fazer multicanal progressivo. Isto pode ser exemplificado da seguinte forma: se estivermos estudando espalhamento de elétrons por H_2 , e estamos fazendo um cálculo a dois canais, ex: estado fundamental+ b-zinho, podemos prosseguir para o cálculo dos outros canais (a-zinho e c-zinho) sem perder todo o cálculo que já tinha sido feito para os canais do elástico e b-zinho, isto é possível desde que o espaço de configurações em todos estes casos seja o mesmo. Esta versão que utiliza das CES e faz multicanal progressivo chamamos de SMC2000. Além deste desenvolvimento principal, foi necessário desenvolver outros pequenos programas auxiliares que automatizam o processo. Apresentamos a seguir um diagrama dos principais blocos do SMC2000. Os nomes das abreviaturas, tais como: EAQQ, HAQQ, PVVP, CVEC e OFF, são os nomes das matrizes nos códigos fontes, e 3DK é a rotina que finalmente calcula a amplitude de espalhamento. Abaixo de cada matriz ou rotina no diagrama, está o nome do módulo (em letras minúsculas) utilizado para realizar a operação. No decorrer deste capítulo, quando nos referimos a numerador e ao denominador, estamos referindo-nos ao numerador e ao denominador da amplitude de espalhamento, a equação (4.1).

- Parte-A, calcula:

HAQQ - H_{N+1} , o Hamiltoniano total de colisão.

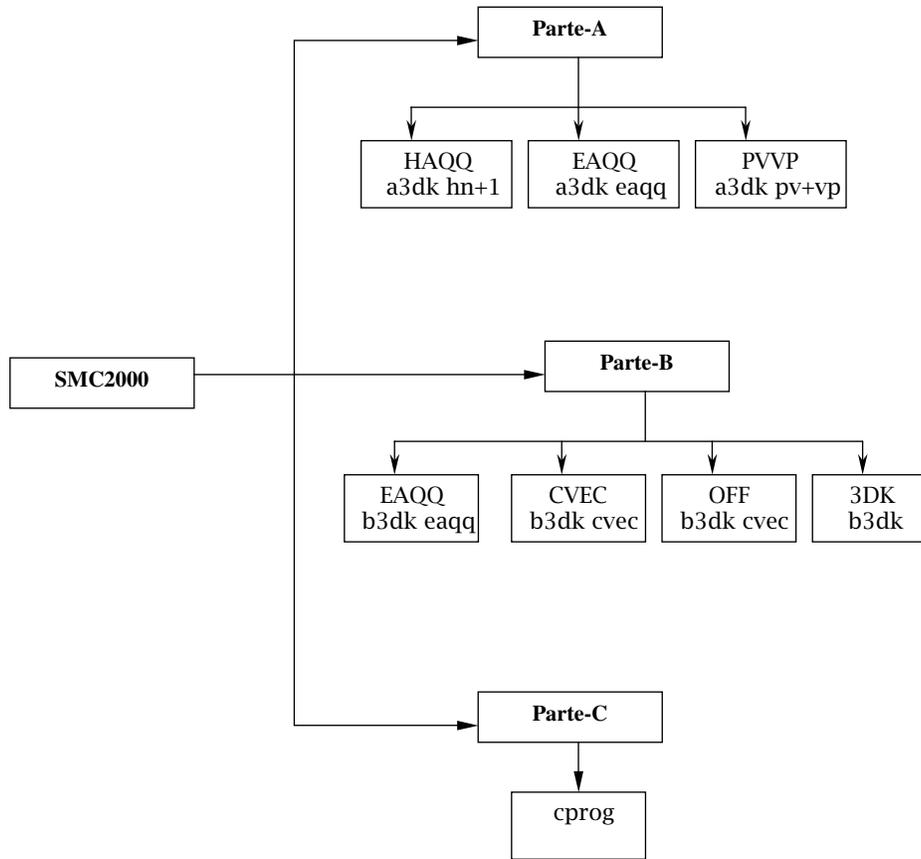


Figura 5.1: Diagrama dos principais blocos do SMC.

EAQQ - parte do denominador da expressão variacional, independente da energia.

PV+VP - parte do denominador da expressão variacional.

- Parte-B, calcula:

EAQQ - parte do denominador da expressão variacional somada a energia.

CVECs - numeradores da expressão variacional.

OFFs - parte necessária ao cálculo do denominador da expressão variacional, estas integrais são utilizadas tanto para o cálculo do valor principal, como do resíduo da função de Green projetada.

3DK - amplitude de espalhamento e seção de choque total.

- Parte-C, calcula:

Seção de choque diferencial.

Vamos fazer agora a conexão entre o que está escrito no artigo [28] e os termos que o programa SMC calcula. Para isto, partiremos do denominador da expressão variacional:

$$A^{(+)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(+)}V + \frac{1}{N+1}[\hat{H} - \frac{N+1}{2}(\hat{H}P + P\hat{H})] \quad (5.1)$$

Vamos separar o denominador em duas partes, uma parte independente da energia, e outra dependente; e é exatamente isto que é feito na Parte-A do programa SMC. Como sabemos do capítulo 2:

$$\hat{H} = E - H \quad (5.2)$$

e

$$H = H_0 + V \quad (5.3)$$

Desta forma, o denominador $A^{(+)}$ pode ser escrito:

$$A^{(+)} = \frac{1}{2}(PV + VP) + \left[\frac{E - H}{N+1} - \frac{1}{2}(\hat{H}P + P\hat{H}) \right] - VG_P^{(+)}V. \quad (5.4)$$

Rearranjando os termos, obtemos:

$$A^{(+)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - \frac{H}{N+1} + \left[\frac{E}{N+1} - \frac{1}{2}(\hat{H}P + P\hat{H}) \right] - VG_P^{(+)}V. \quad (5.5)$$

Vamos calcular agora o termo $\frac{1}{2}(\hat{H}P + P\hat{H})$:

$$\frac{1}{2}(\hat{H}P + P\hat{H}) = \frac{1}{2}[(E - H)P + P(E - H)], \quad (5.6)$$

resultando em:

$$\frac{1}{2}(\hat{H}P + P\hat{H}) = \frac{1}{2}[EP + PE - HP - PH], \quad (5.7)$$

Como P comuta com E, pois é uma constante, podemos escrever:

$$\frac{1}{2}(\hat{H}P + P\hat{H}) = \frac{1}{2}[2EP - HP - PH]. \quad (5.8)$$

e conseqüentemente:

$$\frac{1}{2}(\hat{H}P + P\hat{H}) = EP - \frac{1}{2}(HP + PH). \quad (5.9)$$

Por outro lado, substituindo a Eq. (5.3) na Eq. (5.9), temos:

$$\frac{1}{2}(\hat{H}P + P\hat{H}) = EP - \frac{1}{2}[(H_0 + V)P + P(H_0 + V)]. \quad (5.10)$$

Rearranjando os termos novamente:

$$\frac{1}{2}(\hat{H}P + P\hat{H}) = EP - \frac{1}{2}[PV + VP + H_0P + PH_0], \quad (5.11)$$

ou

$$\frac{1}{2}(\hat{H}P + P\hat{H}) = EP - \frac{1}{2}(PV + VP) - \frac{1}{2}(H_0P + PH_0). \quad (5.12)$$

Podemos ainda escrever o último termo da Eq. (5.12) numa forma computacional mais conveniente, bastando saber que H_0 comuta com P , podemos escrever $H_0P = PH_0$, ou aplicando o operador P pela esquerda obtemos: $PH_0P = PPH_0$, como $P^2 = P$, temos: $PH_0P = PH_0$, analogamente, se aplicarmos P pela direita obtemos: $H_0P = PH_0P$. Com base nisto obtemos:

$$\frac{1}{2}(\hat{H}P + P\hat{H}) = EP - \frac{1}{2}(PV + VP) - \frac{1}{2}(2PH_0P) \quad (5.13)$$

e finalmente obtemos o resultado:

$$\frac{1}{2}(\hat{H}P + P\hat{H}) = EP - \frac{1}{2}(PV + VP) - PH_0P \quad (5.14)$$

Substituindo a Eq. (5.14) na Eq. (5.5), obtemos:

$$A^{(+)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - \frac{H}{N+1} + \left[\frac{E}{N+1} - [EP - \frac{1}{2}(PV + VP) - PH_0P] \right] - VG_p^{(+)}V \quad (5.15)$$

ou

$$A^{(+)} = [PH_0P + (PV + VP) - \frac{H}{N+1}] + [\frac{E}{N+1} - EP - VG_P^{(+)}V]. \quad (5.16)$$

Agora podemos fazer a separação das partes independentes (I) e dependentes (D) da energia:

$$A_I^{(+)} = PH_0P + (PV + VP) - \frac{H}{N+1}, \quad (5.17)$$

$$A_D^{(+)} = \frac{E}{N+1} - EP - VG_P^{(+)}V. \quad (5.18)$$

Podemos identificar agora os termos que são calculados pelo programa SMC e os respectivos módulos que o produzem. A Eq. (5.17) é a parte independente da energia, este termo dá origem à matriz “EAQQ” produzida pelo módulo a3dk_eaqq. O termo $(PV + VP)$ que aparece nesta equação dá origem à matriz “PVVP”, produzida pelo módulo a3dk_pv+vp e o termo H se refere ao Hamiltoniano total de colisão H_{N+1} , que por sua vez dá origem à matriz “HAQQ”, produzida pelo módulo a3dk_hn+1, o que pode ser conferido no diagrama (5.1). Queremos ainda destacar que as matrizes envolvidas na Parte-A são todas reais, e como veremos isto será de grande vantagem na alocação de memória. Com isto, resumimos o que a Parte-A do programa SMC2000 calcula.

Fica faltando só o termo da função de Green projetada. Para facilitar a compreensão do cálculo da função de Green, vamos partir da Eq. (11) da referência [28], só que desta vez, na base das CONFIGURAÇÕES EFICIENTES:

$$\langle \alpha_m | VG_P^{(+)}V | \alpha_n \rangle = \langle \alpha_m | VG_P^R V | \alpha_n \rangle + \langle \alpha_m | VG_P^P V | \alpha_n \rangle, \quad (5.19)$$

onde basicamente o que se fez, foi dividir o cálculo da função de Green projetada em duas partes, no cálculo do resíduo e do valor principal; estes termos são dados pelas equações:

$$\langle \alpha_m | VG_P^R V | \alpha_n \rangle = i\pi \sum_{l \in \text{abertos}} k_l g_{mn}^l(k_l), \quad (5.20)$$

$$\langle \alpha_m | VG_P^P V | \alpha_n \rangle = \sum_{l \in \text{abertos}} P \int_0^\infty dk \frac{k^2}{\frac{k_l^2}{2} - \frac{k^2}{2}} g_{mn}^l(k), \quad (5.21)$$

com

$$g_{mn}^l(k) = \int d\Omega_{\mathbf{k}} \langle \alpha_m | V | \Phi_l \mathbf{k} \rangle \langle \Phi_l \mathbf{k} | V | \alpha_n \rangle. \quad (5.22)$$

Agora podemos identificar os termos que são calculados na Parte-B: A matriz “EAQQ” produzida pela Parte-A é somada aos termos de energia: $\frac{E}{N+1} - EP$ da Eq. (5.18), produzindo uma nova matriz “EAQQ”. Isto é feito através do módulo `b3dk_eaqq`. Os numeradores da expressão variacional (“CVEC”) são calculados pelo módulo `b3dk_cvec`. Podemos notar que parte da Eq. (5.22), ou mais especificamente: $\langle \alpha_m | V | \Phi_l \mathbf{k} \rangle$ ou seu conjugado, são os numeradores da expressão variacional ou matrizes do tipo “CVEC”. Por outro lado, o resultado obtido para $g_{mn}^l(k)$ na Eq. (5.22) são as matrizes do tipo “OFF” ou “off-shell” como são comumente chamadas. Vale a pena ressaltar que tanto a matriz “CVEC” quanto a matriz “OFF” são complexas, e conseqüentemente o denominador da expressão variacional.

Agora podemos juntar as partes e observar quais as vantagens de se utilizar as CONFIGURAÇÕES EFICIENTES. Como já mencionamos na Parte-A calculamos uma matriz real de cada vez, seja “H”, “EAQQ” ou “PVVP”. Deste modo, já reduzimos o espaço

em memória ou em disco em cerca de 1/3 (um terço) no momento em que fazemos o cálculo de cada uma delas separadamente. Quando diagonalizamos o Hamiltoniano total de colisão para obtenção das CONFIGURAÇÕES EFICIENTES, selecionamos só uma parte destes autovetores, o que reduz ainda mais a alocação em memória e em disco. Estes autovetores são utilizados para transformar cada uma das matrizes envolvidas no cálculo da amplitude de espalhamento. Transformamos primeiro a matriz “PVVP”, ficando com ela novamente reduzida ao tamanho do espaço alocado pelas CONFIGURAÇÕES EFICIENTES. Muito bem, passemos para as matrizes da Parte-B, a matriz “EAQQ”, já somada ao termo de energia, é também transformada, reduzindo o espaço alocado em memória e em disco. Por outro lado, vimos o denominador é complexo, isto significa alocar o dobro de espaço para cada matriz, mas como transformamos as matrizes “CVEC” e “OFF” para a base das eficientes, isto mais uma vez reduz substancialmente o espaço alocado em memória e em disco. Chegamos à última parte do programa SMC2000 é o “3DK” ou o módulo b3dk. Neste módulo, todas as partes do denominador já transformados são somadas a uma matriz chamada “CAQQ”, os numeradores são lidos, os “off-shell” são lidos, o valor principal e o resíduo da função de Green projetada são calculados mediante uma quadratura numérica, agora só no espaço das CONFIGURAÇÕES EFICIENTES. Nesta etapa, a amplitude de espalhamento é calculada, e obtemos finalmente a seção de choque integral.

Queremos agora destacar as principais vantagens de utilizar as CONFIGURAÇÕES EFICIENTES. Como podemos notar, gastamos tempo adicional de CPU para fazer as transformações das matrizes, porém, como primeira vantagem, começamos com ma-

trizes reais muito grandes, reduzimo-las substancialmente, e armazenamos em disco só as matrizes transformadas ou bastante reduzidas. Quando chegamos na Parte-B que calcula a função de Green, ela é uma matriz complexa (que aloca por esta razão o dobro do espaço em memória para o mesmo número de elementos de uma matriz real); neste momento a segunda vantagem é que a função de Green tem de ser calculada só no espaço das CONFIGURAÇÕES EFICIENTES, reduzindo substancialmente o tamanho da matriz do denominador da expressão variacional. **Isto pode representar a diferença entre fazer ou não o cálculo de espalhamento.** Senão vejamos com um exemplo: suponhamos que em determinado problema de espalhamento, precisemos alocar matrizes de 20000 por 20000, e vamos admitir que este é o espaço de memória total disponível para alocação. Quando chegar o momento de calcular as matrizes complexas, vamos precisar do dobro deste espaço, tornando impossível a realização do cálculo! Se utilizássemos as CONFIGURAÇÕES EFICIENTES neste exemplo, poderíamos selecionar somente 2000 dos autovetores do Hamiltoniano total de colisão, e transformar cada uma das matrizes, que ficariam com tamanho de 2000 por 2000 (as matrizes reais), e o denominador depois de computadas todas as partes ficaria apenas com 2000 por 2000 elementos complexos. Temos ainda de destacar que no momento de calcular a amplitude de espalhamento, precisamos “inverter” o denominador; é possível imaginar o tempo de CPU necessário para “inverter” uma matriz complexa de 20000 por 20000 elementos. Enquanto que utilizando a técnica CONFIGURAÇÕES EFICIENTES, só teremos que neste exemplo “inverter” uma matriz complexa de 2000 por 2000!

Conclusões: A utilização de CONFIGURAÇÕES EFICIENTES pode representar no método multicanal de Schwinger a diferença entre resolver ou não resolver o problema de espalhamento para determinado sistema molecular. Esta técnica é essencial para tornar factível, e até viável computacionalmente, cálculos de espalhamento de elétrons ou pósitrons por moléculas mais complexas.

Configurações Eficientes I

Apresentamos a seguir um resumo do artigo [3], basicamente utilizamos a técnica de CONFIGURAÇÕES EFICIENTES para o caso do espalhamento elástico de elétrons por H_2 . Para nossos cálculos, o comprimento da ligação $H - H$ utilizado foi $1.4a_0$. A base de Gaussianas utilizada foi a seguinte: centrada em cada átomo 6s (expoentes: 39.186359, 6.5678062, 1.7745375, 0.6234168, 0.235659, 0.0891890) e 4p (expoentes: 5.6, 1.4, 0.178571, 0.05) no centro da molécula, 2d (expoentes 0.041835, 0.011785). Para esta base, encontramos a polarizabilidade para as componentes paralela e perpendicular ao eixo molecular são iguais a 6.45 a.u. e 4.59 a.u. respectivamente, estes cálculos foram realizados utilizando a aproximação de campo finito [44], estes valores de polarizabilidade concordam com os valores obtidos por [12; 26]. A polarizabilidade é uma propriedade física importante neste caso, pois esta base no cálculo referência já tem de mostrar indícios que, na presença do elétron incidente (campo elétrico), a molécula vai deformar-se ou relaxar de forma apropriada. Além do mais, estamos interessados em conhecer o quanto esta técnica preserva a física do processo de espalhamento, quando a utilizamos. Com esta base de funções, nós geramos um total de

2021 (duas mil e vinte uma) configurações, isto define nosso espaço de funções $|\chi_m\rangle$ de $N + 1$ elétrons, este é o nosso cálculo referência.

Agora vamos utilizar a técnica, e para tanto, usamos os dois critérios discutidos anteriormente:

- corte de energia E_{cut} ,
- corte de $(\text{PV}+\text{VP})_{\text{cut}}$.

Na Fig. (6.1) podemos observar as seções de choque por simetria, o cálculo referência para cada simetria é simbolizado por um círculo aberto, já um quadrado aberto, simboliza o resultado com todas as configurações, que satisfazem o critério de possuir energia com respeito ao estado fundamental da molécula neutra de $E_{\text{cut}} = 20$ eV, e por último um triângulo aberto simboliza o resultado obtido utilizando, além do corte de energia $E_{\text{cut}} = 20$ eV o corte de $(\text{PV}+\text{VP})_{\text{cut}} \geq 10^{-4}$. Este valor (10^{-4}) foi escolhido por representar o peso do autovetor na base das configurações eficientes em unidades atômicas, se o valor esperado do autovetor na base das configurações eficientes for maior ou igual a 10^{-4} Hartrees (0.0027 eV), este autovetor será selecionado. Para a simetria ${}^2\Sigma_g$ observamos que, todas as configurações desta simetria totalizam 641. Quando utilizamos apenas o corte $E_{\text{cut}} = 20$ eV, isto reduziu o número de configurações a 91, o que representa apenas 14%, o que já é uma boa redução, mas podemos observar que aparece uma estrutura espúria, que deve ser devido a estados difusos que foram selecionados pelo critério de energia. Para eliminar estes possíveis estados indesejados, fazemos uso do critério $(\text{PV}+\text{VP})_{\text{cut}}$ de 10^{-4} que, como podemos notar, re-

duziu ainda mais o número de configurações a 13 CONFIGURAÇÕES EFICIENTES, o que agora representa apenas 2% (dois por cento) do total para esta simetria. Não só houve uma redução drástica, mas o resultado obtido com as CONFIGURAÇÕES EFICIENTES é indistinguível do resultado obtido com todas as configurações para esta simetria.

Ainda na Fig. (6.1), temos o resultado para a simetria ${}^2\Sigma_u$. Como se pode observar esta simetria, possui 604 configurações, isto representa o cálculo referência para esta simetria. Quando utilizamos o critério de corte de energia $E_{\text{cut}} = 20$ eV, obtivemos 58 configurações; isto representa uma redução de 9.6% do total de configurações para esta simetria. Como podemos notar, o resultado já converge. Quando utilizamos o segundo critério de $(\text{PV}+\text{VP})_{\text{cut}}$ de 10^{-4} , obtivemos apenas 7 configurações, e isto representa apenas 1.2% do total de configurações para esta simetria. Novamente um excelente acordo entre o resultado obtido pela técnica e o resultado convencional.

Para finalizar, na Fig. (6.1), temos o resultado para a simetria ${}^2\Pi_u^+$. Como se pode observar esta simetria possui 388 configurações, o que representa o cálculo referência para esta simetria. Quando utilizamos o critério de corte de energia $E_{\text{cut}} = 20$ eV, obtivemos 50 configurações, isto representa uma redução de 13% do total de configurações para esta simetria. Como podemos notar, o resultado parece não convergir bem. Mesmo fazendo o corte segundo critério de $(\text{PV}+\text{VP})_{\text{cut}}$ de 10^{-4} , obtivemos apenas 7 configurações, e isto representa apenas 1.8% do total de configurações para esta simetria. Por não haver um acordo tão bom como para outras simetrias, isto nos levou a investigar mais detidamente esta simetria, onde a convergência parecia mais difícil.

Na Fig. (6.2), temos o detalhamento de resultados para a simetria ${}^2\Pi_u^+$, na parte-a da figura, temos vários cortes de energia (20 eV, 30 eV e 100 eV respectivamente), com o objetivo de primeiro atingir a convergência via critério de energia, e depois fazer a filtragem final pelo critério do operador (PV+VP). Observamos ainda na parte-a desta figura, que à medida que aumentamos a energia de corte, a seção de choque rumo em direção à plena convergência, além do mais, quando o corte em energia atinge 100 eV, o resultado fica convergido, e obtemos 170 configurações. Então, podemos partir deste resultado, e começar a eliminar configurações pelo segundo critério, e é o que notamos na parte-b desta figura. Mostramos o cálculo referência (completa), mostramos o resultado do corte de energia de 100 (todas), e vários cortes de $(PV+VP)_{\text{cut}}$ (10^{-4} , 10^{-5} e 10^{-6} respectivamente), observamos que com 70 configurações eficientes o resultado já está muito bom, porém, com 90 configurações eficientes, o resultado está plenamente convergido. Neste caso que foi o mais difícil de convergir, houve uma redução de 23% do total de configurações para esta simetria. Parece uma redução não muito drástica, mas temos de levar em conta que esta simetria apresenta também menos configurações que as outras, de tal forma que, quando somarmos as amplitudes de cada simetria veremos que ainda assim, a redução no total é bem significativa. Como esta simetria contribui parcialmente muito pouco em relação às outras simetrias, para a seção de choque total, podemos utilizar o resultado obtido no começo, de 7 configurações eficientes, obtidas para um corte em energia de $E_{\text{cut}} = 20$ eV, e um corte em $(PV+VP)_{\text{cut}}$ de 10^{-4} , confira a Fig. (6.1)-simetria ${}^2\Pi_u^+$.

Na Fig. (6.3), temos agora a seção de choque integral total para o espalhamento elástico de elétrons por H₂. Na legenda, círculo aberto, representa o total da soma de todas as configurações de todas as simetrias, que no caso, soma-se:

${}^2\Sigma_g + {}^2\Sigma_u + 2 * ({}^2\Pi_u^+)$, isto equivale a: $641 + 604 + 2 * 388 = 2021$ configurações. Agora,

a soma das parciais, para cada caso de configurações eficientes, segue analogamente:

$13 + 18 + 2 * 7 = 45$ CE (resultados extraídos da Fig. (6.1) para cada simetria). O

resultado a partir desta amplitude de espalhamento, está representado pelo símbolo quadrado aberto, isto equivale a apenas 2.23% do total de configurações. O resulta-

do está muito bem convergido. Além do resultado com polarização, acrescentamos o

resultado com a aproximação estático-troca, podemos notar com clareza como o efei-

to de incluir polarização modifica sensivelmente a seção de choque. Acrescentamos

ainda nesta figura, um resultado teórico de Gibson [19] e resultados experimentais:

Dalba [13] e Jones [25]. Podemos notar um excelente acordo entre o cálculo teóri-

co aqui apresentado e o outro resultado teórico, como também observamos um bom

acordo entre teoria e experimento. Isto nos indica que a escolha das configurações

eficientes desta forma captura toda a essência da física do processo de espalhamento.

Na Fig. (6.4), temos as seções de choque diferencial para várias energias. Círculo

aberto representa o cálculo com todas as configurações (2021), triângulo aberto repre-

senta o cálculo com as configurações eficientes (45 CES). Quadrado aberto representa

a aproximação estático-troca. Para a energia de 1 eV, quadrado fechado representa

dados experimentais obtidos por Linder [31], para as outras energias (3, 5 e 7 eV),

quadrado fechado representa dados experimentais obtidos por Shyn [46], e triângulo

fechado representa dados experimentais obtidos por Srivastava [48]. Como podemos observar nesta figura, para as todas energias aqui apresentadas, nossos resultados estão em bom acordo com os resultados experimentais; mais uma vez, a aproximação estático-troca apresentou um acordo muito ruim, quando comparada aos resultados experimentais.

Conclusão: Apresentamos uma técnica de calcular seção de choque de espalhamento de elétrons de baixa energia, com o MÉTODO MULTICANAL DE SCHWINGER, que é muito mais eficiente quando o efeito de polarização é importante. Com esta técnica conseguimos reduzir em 98% o total de configurações.

No próximo capítulo, vamos resumir o artigo sobre alguns fenômenos que ocorrem em espalhamento de elétrons por molécula.

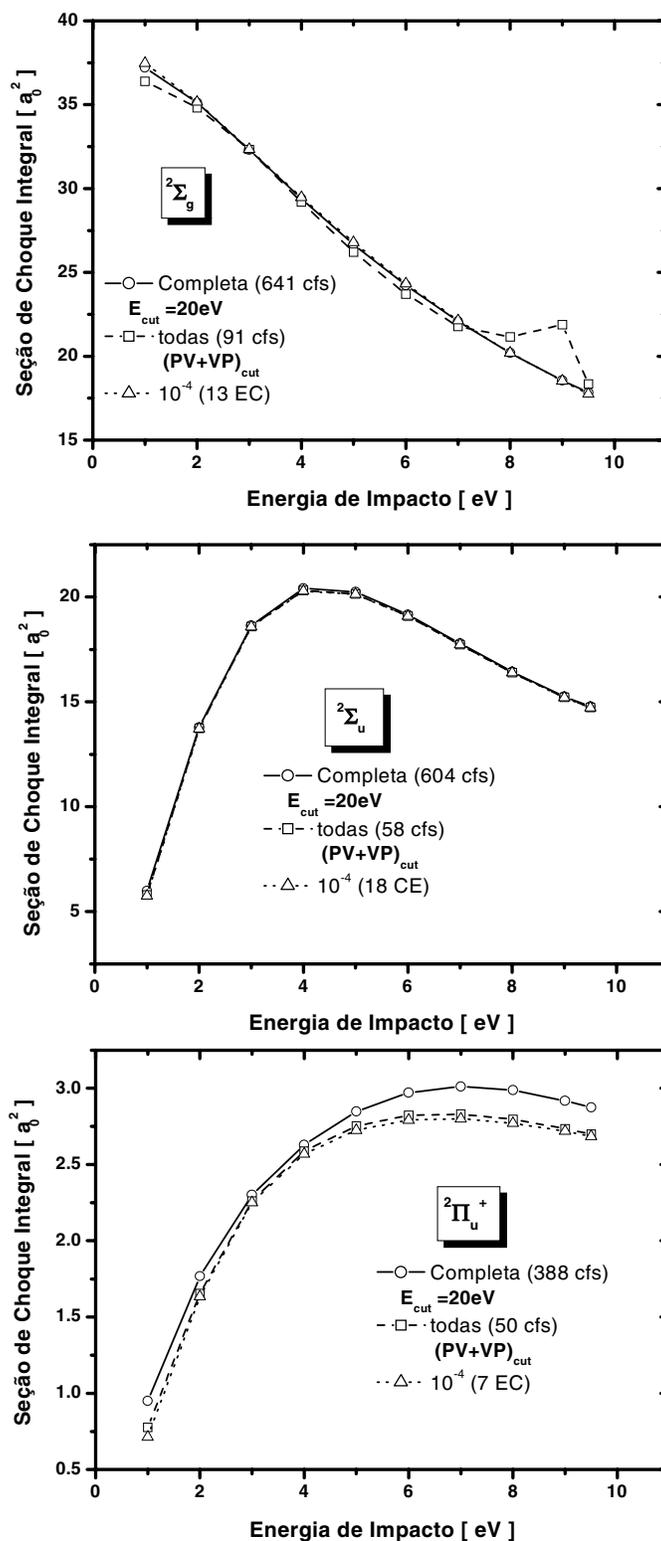


Figura 6.1: Seção de choque integral por simetria: $^2\Sigma_g$, $^2\Sigma_u$ e $^2\Pi_u^+$. Comparação de nossos resultados calculados.

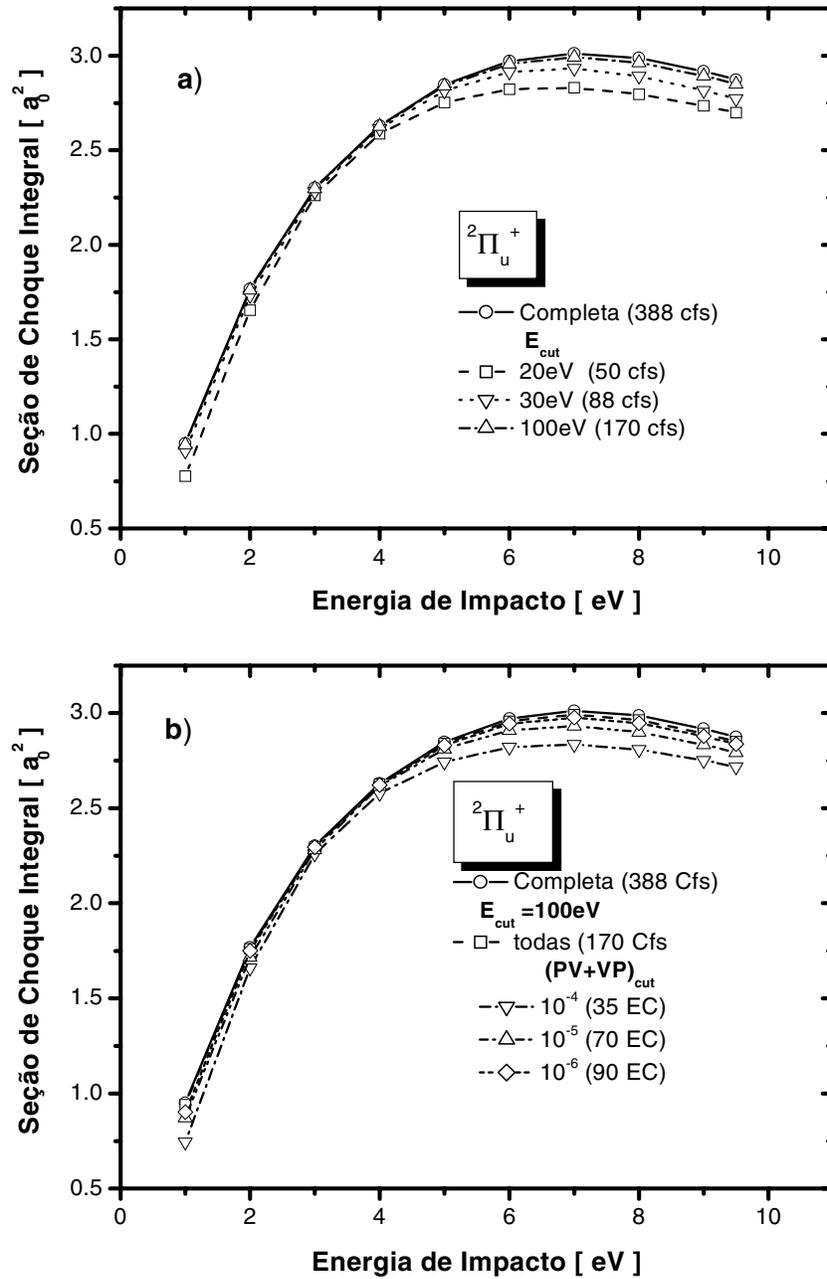


Figura 6.2: Seção de choque integral para simetria $2\Pi_u^+$. Detalhamento de convergência para vários critérios.

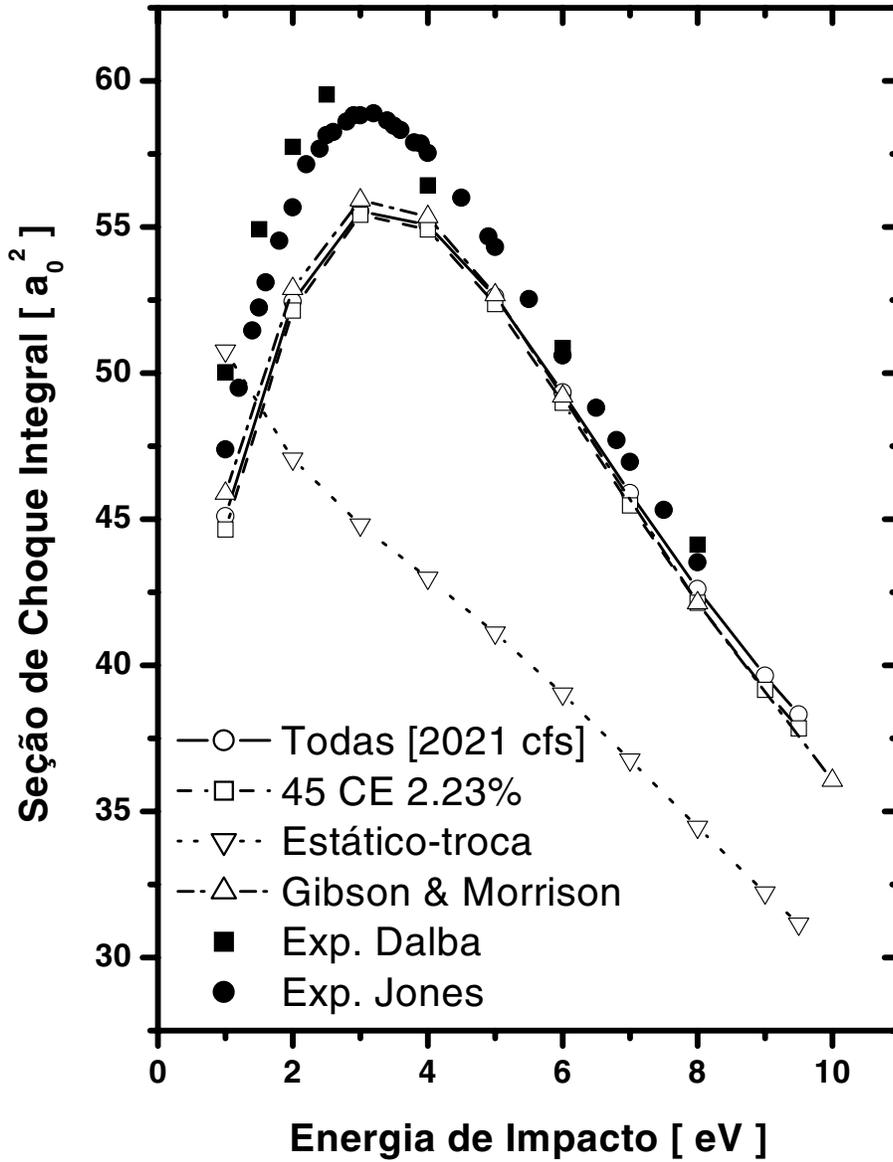


Figura 6.3: Seção de choque elástica integral total. Comparação de nossos resultados, considerando todas configurações (2021), 45 CEs, aproximação estático-troca, com resultados teóricos e experimentais.

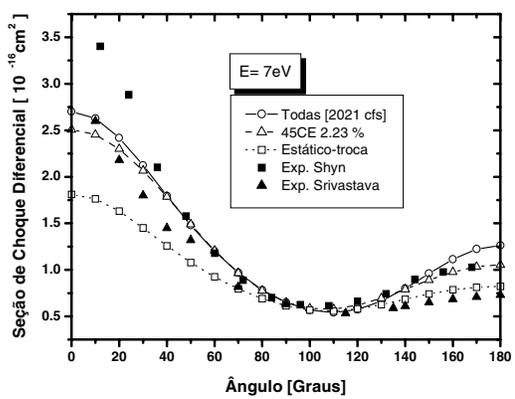
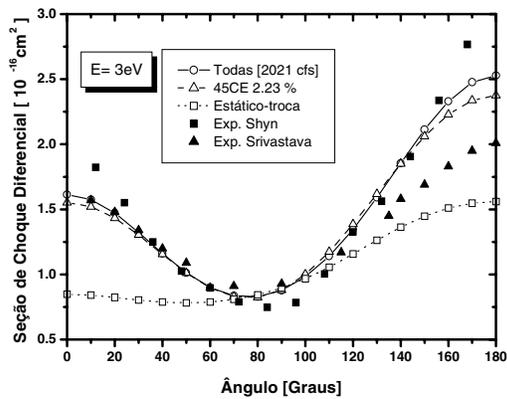
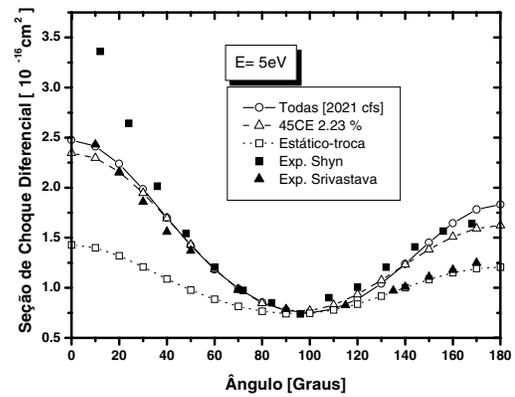
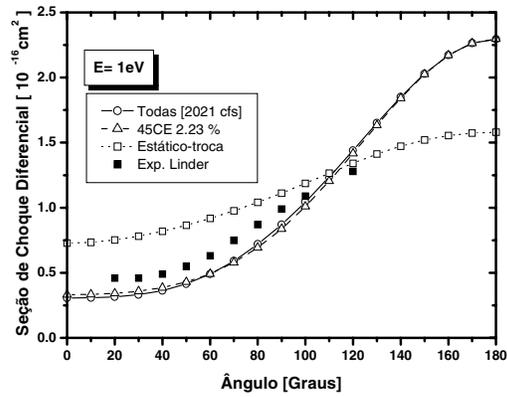


Figura 6.4: Seção de choque diferencial elástica. Para 1, 3, 5 e 7 eV. Comparação do nossos resultados, obtidos com todas configurações (2021), com 45 CES, com a aproximação estático-troca e dados experimentais.

Configurações Eficientes II

Apresentamos a seguir um resumo do artigo [2], neste trabalho utilizamos a técnica de CONFIGURAÇÕES EFICIENTES para o estudo de três tipos clássicos de estruturas que ocorrem em espalhamento elástico de elétrons. A ressonância de forma que aparece em espalhamento $e^- - N_2$, o mínimo de Ramsauer-Townsend que aparece em $e^- - CH_4$, e finalmente a ressonância de Feshbach em espalhamento de $e^- - H_2$ num acoplamento a dois canais, com o efeito de polarização incluído. Ressonâncias são principalmente associadas, a estados compostos, em que o elétron fica temporariamente aprisionado pela molécula. Quando a ressonância é associada ao estado fundamental da molécula, devido a uma barreira de potencial penetrável, formada pela combinação dos potenciais: centrífugo, estático-troca, e de polarização, chamamos isto de ressonância de forma [49]. Este tipo de ressonância aparece na simetria ${}^2\Pi_g$ do espalhamento elástico de $e^- - N_2$ em torno da 2 eV de energia de impacto. Por outro lado, há ressonâncias associadas a estados excitados, são ressonância de forma do tipo “core-excited” e Feshbach. Sendo que na primeira, o estado composto fica acima do estado “pai” em energia. Caso contrário a ressonância é dita de Feshbach. No caso do espalhamento $e^- - H_2$, o estado “pai” é $a^3\Sigma_g^+$, que pode decair para o canal elástico ($X^1\Sigma_g^+$) ou no primei-

ro estado excitado ($b^3\Sigma_u^+$). Já para o mínimo de Ramsauer-Townsend que aparece no espalhamento de elétrons por metano, aparece um vale na seção de choque, em torno de 0.4 eV de energia de impacto. Esta estrutura está associada a um balanceamento de potenciais repulsivos e atrativos, de tal forma que o desvio de fase resultante, para a menor componente de momento angular vai para zero, e isto conseqüentemente, faz a seção de choque ir para zero. Por outro lado, na literatura este fenômeno é reportado como um potencial tão atrativo que faz o desvio de fase passar por π e produz o mesmo efeito que o caso anterior.

Vamos começar com o espalhamento de $e^- - N_2$. A discriminação da geometria, funções de base, e dados de estrutura eletrônica podem ser facilmente consultados no apêndice 8.

Na Fig. (7.1), temos o cálculo referência (todas) representado pelo quadrado aberto, com um total de 2696 configurações. Temos ainda, o cálculo utilizando o critério de Carl Winstead e V. Mckoy, que está representado pelo círculo aberto. Este critério reduz razoavelmente o número de configurações. Ele consiste, em só permitir excitações em que orbital “partícula” é igual a orbital “espalhamento”. Isto restringe de tal forma as excitações que acabam sendo reduzidas ao número de 728 configurações. Podemos notar ainda o resultado obtido para as CONFIGURAÇÕES EFICIENTES, que são apenas 16 CES, representado pelo asterisco, este resultado foi obtido para $E_{\text{cut}} = 20$ eV e $(PV+VP)_{\text{cut}} = 10^{-4}$. Há um acordo excelente entre o resultado das CES e o resultado do C.Winstead & V. Mckoy [59]. Isto se dá, devido o fato que as CES foram calculadas a partir da redução pelo critério de C.W & V.M. Por outro lado, observamos que se não

houvesse restrição alguma nas possíveis excitações virtuais, como é o caso de todas configurações, acontece um fenômeno comumente chamado de supercorrelação do ânion em relação ao alvo molecular neutro [45]. Este desbalanceamento é devido a se correlacionar o ânion e o alvo permanecer sem correlação, como acontece numa teoria de partículas independentes, como a de HARTREE-FOCK, que utilizamos para descrever a molécula neutra. Observamos ainda na Fig. (7.1) que, no eixo da energia, há a marca da posição experimental da ressonância, que fica em torno de 2.39 eV. Quando utilizamos todas as configurações, a posição da ressonância fica mais à esquerda do resultado experimental. Por outro lado, a aproximação estático-troca coloca a ressonância na posição de 4 eV, com isto, podemos concluir que se não colocarmos correlação (como na aproximação estático-troca) a posição da ressonância de forma fica à direita do experimental, se colocarmos correlação demais, como é o caso de todas configurações, a ressonância de forma fica bem à esquerda do resultado experimental. Desta forma, o correto seria balancear a correlação entre ânion e alvo neutro. A utilização do critério de C.W & V.M é apenas um artifício para balancear a correlação em canais ressonantes. Podemos observar, finalmente que, utilizando a técnica de CONFIGURAÇÕES EFICIENTES, mais uma vez obtivemos sucesso não só na redução drástica do número de configurações como também na qualidade do acordo entre as duas aproximações.

Passemos para o caso do metano, a discriminação da geometria, funções de base, e dados de estrutura eletrônica podem ser facilmente consultados no apêndice 8.

Na Fig. (7.2), temos o resultados de seção de choque integral para a simetria A_1 do grupo pontual C_{2v} do espalhamento elástico de elétrons por metano. O mínimo de

Ramsauer-Townsend que aparece aqui não é um tipo de ressonância, por isto representa um bom teste, para a técnica das CONFIGURAÇÕES EFICIENTES. Neste caso em especial, utilizamos um pseudopotencial de G. B. Bachelet, D. R. Hamann e M. Schluter BHS [4], foi implementado no programa do SMC por Bettega *et al.* [6]. O pseudopotencial tem o papel de retirar os elétrons do caroço do átomo e substituí-lo por um pseudopotencial suave na origem, mas que preserva a norma. Isto tem como vantagem reduzir o número de elétrons do sistema e conseqüentemente, poupar recursos computacionais (devido ao grande número de integrais eletrônicas que devem ser calculadas, seja num cálculo de estrutura eletrônica, ou num cálculo de espalhamento). Quando retiramos o caroço do átomo de carbono, ficamos com apenas quatro dos seis elétrons, e a valência da molécula de metano, por sua vez, fica com oito elétrons. Destes oito elétrons escolhemos os quatro de mais baixa energia, e com estes fizemos todas as excitações simples que a base permitia. Isto totalizou 5850 configurações, este é o nosso cálculo referência para esta simetria, que está representado por um quadrado aberto na Fig. 7.2. Além disto, temos os resultados obtidos a partir de CONFIGURAÇÕES EFICIENTES com dois cortes em energia: $E_{\text{cut}} = 20$ eV e $E_{\text{cut}} = 50$ eV, para o mesmo corte de $(\text{PV}+\text{VP})_{\text{cut}}$ de 10^{-4} . Estes resultados estão representados respectivamente por: triângulo aberto e estrela aberta. Para 80 configurações, já vemos que há um acordo muito bom, comparado com o que engloba todas configurações (todas), isto representa uma redução de 1.4% do total de configurações possíveis. Só para checar a convergência, fizemos o corte de $E_{\text{cut}} = 50$ eV.

Passemos agora para um caso mais sofisticado, uma ressonância de Feshbach, este tipo de ressonância só pode ser tratado por teoria de muitos corpos. O primeiro resultado teórico a este respeito foi obtido por da Siva *et al.* [15]. Na Fig. (7.3), podemos notar as seguintes aproximações: quadrado aberto: representa o resultado na aproximação estático-troca (SE), triângulo aberto: representa o resultado na aproximação estático-troca+polarização (SEP, totalizando 893 configurações); círculo aberto: representa o resultado da aplicação das CONFIGURAÇÕES EFICIENTES para o caso anterior SEP (produzindo 66 configurações eficientes); triângulo para baixo aberto: representa o resultado para um cálculo a dois canais abertos (X e b) e todos os restantes fechados, só a parte elástica. E, finalmente, losango aberto e “x” representando dois testes com CONFIGURAÇÕES EFICIENTES com energia de corte de 20 eV, e $(PV+VP)_{\text{cut}}$ de 10^{-4} e 10^{-5} respectivamente. A primeira observação que fazemos é que, com apenas 66 CES, já obtemos um resultado indistinguível do cálculo referência só estático-troca+polarização. A forma da ressonância “core-excited” é integralmente preservada, ela é mais larga (presumindo um menor tempo de aprisionamento do elétron incidente). A forma da ressonância voltada para baixo é devido ao espalhamento de “background”, se o espalhamento quando começou já era máximo, δ_l (desvio de fase da onda parcial em questão) aumenta de $\pi/2$ para $3\pi/2$, e, quando ele passa por π , a seção de choque vai a zero, aparecendo um vale na seção de choque. Isto é razoável admitir quando lembramos que a expressão para seção de choque a ondas parciais:

$$\sigma_l(p) = \frac{4\pi(2l+1)\sin^2\delta_l(p)}{p^2} \quad (7.1)$$

Quando abrimos o canal $b^3\Sigma_u^+$, observamos uma boa convergência para os dois casos apresentados de CONFIGURAÇÕES EFICIENTES, aplicadas agora a parte elástica de um cálculo a dois canais com polarização inclusa, tanto para 78 CES como para 101 CES. Por último, queremos destacar que no caso estático-troca, não há o menor indício da ressonância “core-excited”, ela só apareceu após a inclusão do efeito de polarização. Para resumir, utilizando a técnica CONFIGURAÇÕES EFICIENTES em qualquer das aproximações apresentadas, não só houve uma redução substancial do número de configurações como pleno acordo entre os resultados obtidos com a técnica e os resultados obtidos da forma convencional.

Finalmente passemos para a Fig. (7.4). Temos as seguintes aproximações nesta figura: quadrado aberto: representa um cálculo a dois canais ($X + b$) sem a inclusão do efeito de polarização; triângulo aberto: representa um cálculo a dois canais abertos $(X+b)^+$ estático-troca + polarização, totalizando 893 configurações, e círculo aberto: representa a técnica de CONFIGURAÇÕES EFICIENTES aplicada ao caso anterior (101 configurações). Podemos observar que agora a estrutura está virada para cima e ficou mais estreita (isto presume um maior tempo de aprisionamento do elétron). A forma da ressonância agora é devido o fato que δ_l (desvio de fase da onda parcial em questão) aumenta de 0 para π , e quando ele passa por $\pi/2$, aparece um máximo na seção de choque, como pode ser verificado pela Eq. 7.1. Este argumento para explicar o pico que aparece na ressonância de Feshbach em $e^- - H_2$ serve também para explicar o pico que aparece na ressonância de forma em $e^- - N_2$. Notamos ainda que o cálculo somente com os dois canais abertos não mostra nenhum indício da ressonância de

Feshbach, só após a inclusão do efeito polarização é que ela aparece. Observamos mais uma vez um pleno acordo entre o resultado convencional e o produzido pela técnica de CONFIGURAÇÕES EFICIENTES.

Conclusões: Com base nos resultados aqui apresentados, concluímos que a técnica de CONFIGURAÇÕES EFICIENTES retém toda a física do processo de espalhamento de três fenômenos clássicos:

- Ressonância de Forma, no espalhamento elástico de $e^- - N_2$;
- Mínimo de Ramsauer-Townsend, no espalhamento elástico de $e^- - CH_4$;
- Ressonância de Feshbach a um e dois canais, no espalhamento de $e^- - H_2$.

Com a grande vantagem de reduzir o custo computacional em pelo menos **100 vezes**, visto que, se reduzimos o número de configurações a pelo menos **10%** do total, então reduzimos o tamanho das matrizes a **1%** do total, e isto representa reduzir em pelo menos **100 vezes** o custo computacional. Esta enorme redução do custo computacional está possibilitando o estudo de espalhamento de elétrons ou pósitrons por sistemas moleculares mais complexos e, acima de tudo, está preservando toda a física do processo de espalhamento.

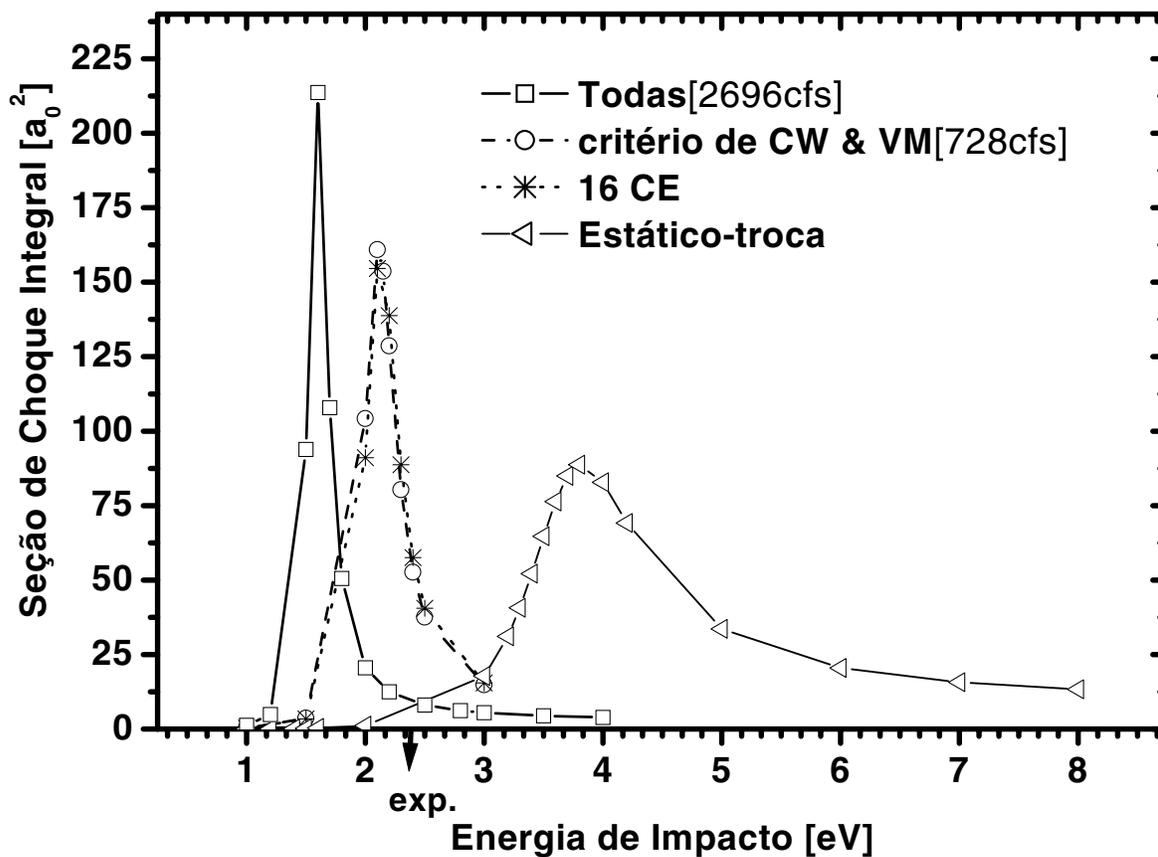


Figura 7.1: Seção de choque integral para simetria $^2\Pi_g$ do espalhamento elástico de elétrons por N_2 . Comparação de nossos cálculos, e o critério utilizado por Carl Winstead & V. Mckoy [59].

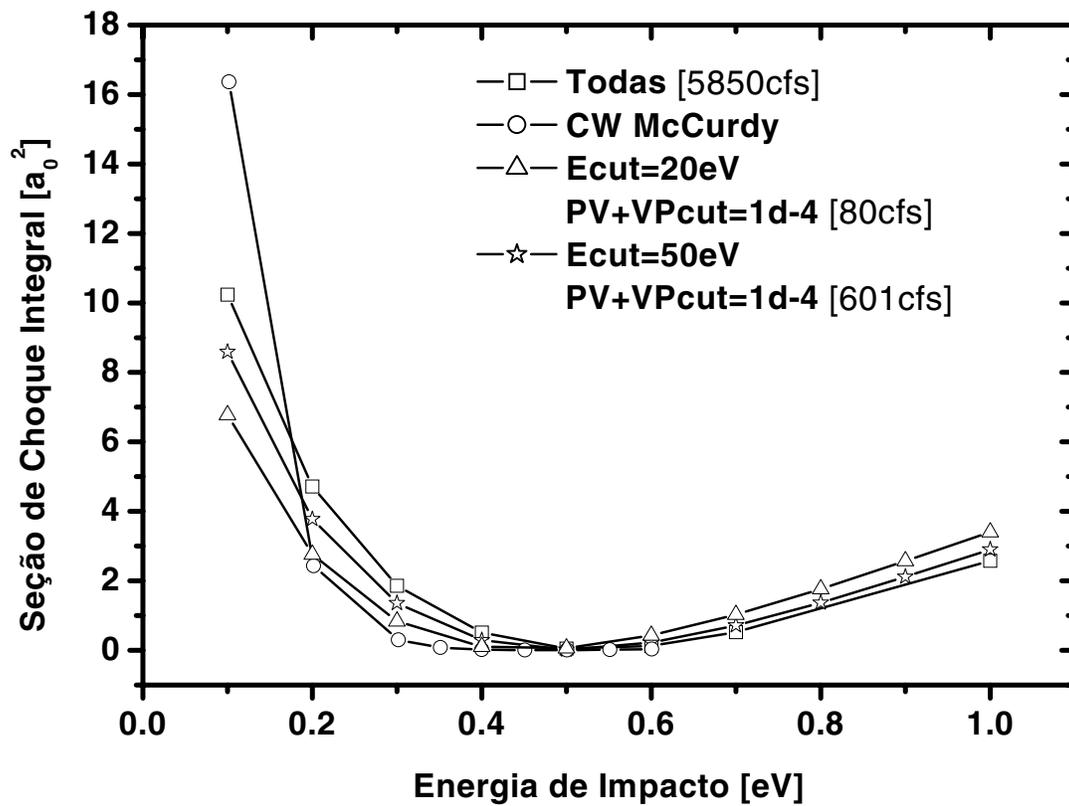


Figura 7.2: Seção de choque integral para simetria A_1 do espalhamento elástico de elétrons por CH_4 . Comparação de nossos cálculos com os resultados obtidos por C. W. McCurdy [27].

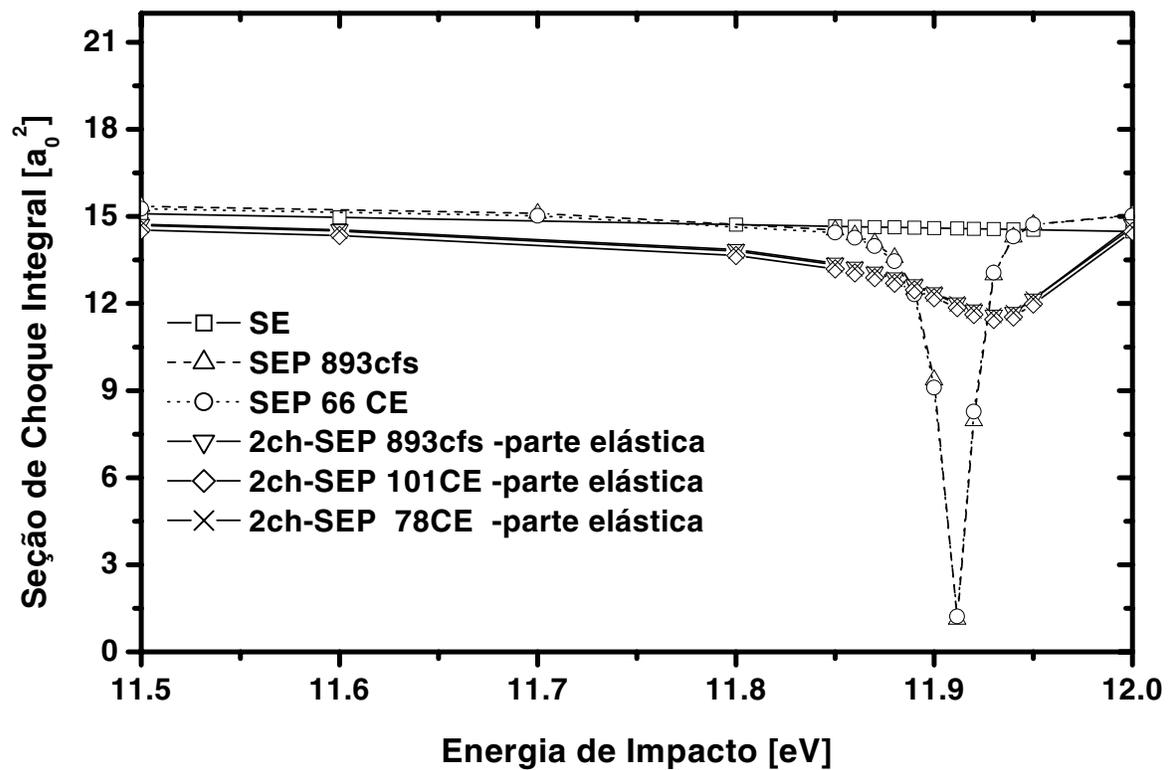


Figura 7.3: Seção de choque integral para simetria $^2\Sigma_g^+$ para o espalhamento elástico de e^- -H₂. Comparação de nossos cálculos.

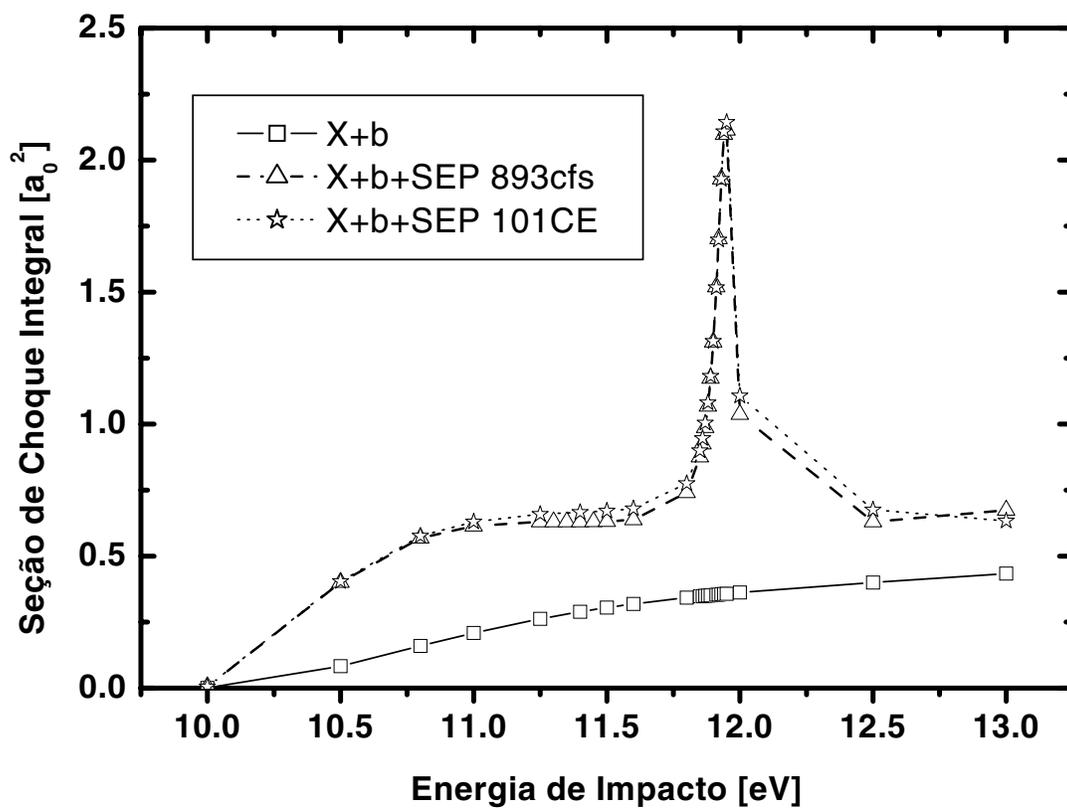


Figura 7.4: Seção de choque integral para simetria $^2\Sigma_g^+$ para o espalhamento elástico de e^- - H_2 . Comparação de nossos cálculos.

Conclusões finais

Podíamos imaginar, que a técnica CONFIGURAÇÕES EFICIENTES só funcionasse para o caso de espalhamento elástico de elétrons ou pósitrons por H_2 . Isto nos motivou a estudar diversos sistemas, e agora não só espalhamento elástico, mas inelástico também. Queremos chamar a atenção para um fenômeno muito comum em espalhamento, que se chama ressonância. Ressonâncias normalmente estão associadas a um estado composto. O elétron incidente fica temporariamente aprisionado na vizinhança da molécula, às vezes, por um “longo tempo”. Isto, de maneira prática, leva a estruturas na seção de choque, ou picos ou vales, dependendo do processo em questão. Dedicamos uma atenção especial ao tema das ressonâncias clássicas em espalhamento, utilizando a técnica das CONFIGURAÇÕES EFICIENTES. Este artigo foi aceito para publicação recentemente [2], Naquele trabalho, cuja cópia segue anexa, estudamos uma ressonância de Feshbach, que aparece em espalhamento multicanal de elétrons por H_2 , o mínimo de Ramsauer-Townsend, que aparece no espalhamento elástico de elétrons por CH_4 , e a ressonância de forma, que aparece no espalhamento elástico de elétrons por N_2 . Como facilmente pode ser verificado, os resultados apresentam um acordo excelente entre o cálculo referência (com todas as configurações), e o cálculo utilizando a nova técnica.

Como podemos notar, a técnica parece ser geral, e permite o estudo dos seguintes processos:

- Espalhamento elástico de elétrons ou pósitrons por molécula diatômica;
- Espalhamento de elétrons por moléculas poliatômicas e com vários centros;
- Acoplamento multicanal (amplamente falando, acoplamento entre canais abertos e fechados).

Com a grande vantagem de reduzir o custo computacional em pelo menos **100 vezes**, visto que, se reduzimos o número de configurações a pelo menos **10%** do total, então, reduzimos o tamanho das matrizes a **1%** do total. Isto representa reduzir em pelo menos **100 vezes** o custo computacional. Esta enorme redução do custo computacional está possibilitando o estudo de espalhamento de elétrons ou pósitrons por sistemas moleculares mais complexos e, acima de tudo, está preservando toda a física do processo de espalhamento.

**Effective Configurations in
Electron-Molecule Scattering**

Effective configurations in electron-molecule scattering

David L. Azevedo,¹ Antônio J. R. da Silva,² and Marco A. P. Lima¹

¹Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, 13083-970, Campinas, São Paulo, Brazil

²Instituto de Física, Universidade de São Paulo, CP66318, 05315-970 São Paulo, SP, Brazil

(Received 3 September 1999; published 2 March 2000)

We present a more efficient way of treating polarization effects in the scattering of low-energy electrons by molecules within the Schwinger multichannel (SMC) method. We propose to expand the scattering wave function in a set of functions of $N+1$ electrons that describe the scattering in an effective way, which allows the use of a small number of functions to describe the polarization effects. As a first test, we apply the method to the scattering of electrons by the H_2 molecule. We calculate elastic integral and differential cross sections, and we obtain excellent results with a reduction in the number of configurations of up to 98% when compared to the traditional method used in the SMC method. This is a substantial size reduction of all matrices involved in the SMC method and, as a consequence, it represents a promising technique for treating more complex molecular systems.

PACS number(s): 34.80.Bm, 34.80.Gs

During the scattering of low energy electrons by molecules there is a significant amount of rearrangement of the molecular electron cloud. These electronic rearrangements are broadly named polarization effects, with a clear link to the polarization of the molecule in the presence of an external electric field. How important these rearrangements are depend on the velocity of the incoming electron and the time scale for the relaxation of the molecule's electron cloud. When the incoming electron is fast enough, it is generally a good approximation to neglect this relaxation completely, and simply consider that the electron is scattered by a static, unrelaxed electron cloud. It is also necessary, of course, to take into account the fact that the incoming electron is indistinguishable from the molecule's electrons. This leads to the so called exchange interaction, and a calculation performed at this level of approximation, i.e., neglecting the relaxation effects, is said to be performed at the static-exchange level. However, for low impact energies the polarization effects cannot be neglected. A classic case is the Ramsauer minimum in the cross section for electron scattering by CH_4 .

We present in this paper a method to account for polarization contributions to the scattering cross sections within the Schwinger multichannel (SMC) method. The SMC method without [1] and with pseudopotentials [2] has been very successful in the calculations of elastic and inelastic cross sections for the scattering of electrons by molecules. In the SMC method, the scattering wave function is expanded in a set of Slater determinants, or configurations, and it allows calculations either at the static-exchange level only, or with inclusion of polarization effects. However, the configuration space in this latter case usually grows very large, which forbids the proper inclusion of polarization effects for large molecular systems.

The molecular polarizability can be calculated with reasonable accuracy without the inclusion of correlation effects, and taking into account only the relaxation of the orbitals. If we think in terms of a Hartree-Fock (HF) reference state for the target, in the absence of the electric field, the polarizability calculation would involve only single excitations from this reference state, which is enough to describe the orbital relaxation. This makes the calculation of molecular polarizability

a relatively simple task. However, *this is not true in the scattering case*. To make this point more clear, let us take the same HF reference state discussed above. Even if we think that the polarization of the target electron cloud could still be described by single excitations, as the scattering wave function requires configurations in a space of $N+1$ electrons, this implies that the N -electron single excitations must be multiplied (and properly antisymmetrized) by an extra scattering orbital. In practice, this means that the number of configurations of $N+1$ electrons that must be used to describe the scattering wave function can grow very large.

One option to remedy this problem would be an arbitrary selection of which configurations should be included in the expansion of the scattering wave function. This could be physically motivated by arguing which excitations should be more important in the scattering process. However, there is always the danger that some relevant configurations are not being included. Moreover, this approach is not systematic enough to be easily applied to different situations. Another option is to choose more appropriate orbitals to build the configurations. Along this line are the polarized orbitals [3], improved virtual orbitals [4], and modified virtual orbitals [5], which were introduced in the same spirit that natural orbitals [6] are introduced in bound state problems to improve the convergence of configuration interaction calculations. Even though this approach may reduce the number of orbitals needed to describe the polarization effects, the number of configurations is still large, because, as we mentioned before, each N -electron excited state must be multiplied by a scattering orbital. The polarized orbitals were chosen to describe well the relaxation of the target, and were not optimized to be scattering orbitals. Therefore, a large number of scattering orbitals may still be needed, which will in turn lead to a large configurational space. For electron-molecule scattering calculations, the complex Kohn method [7] used polarized orbitals to speed convergence of the configuration space while the SMC method has used natural orbitals [8], and more recently, modified virtual orbitals and polarized orbitals [9] for this same purpose.

As can be seen, an optimal approach would be not a selection of more effective orbitals, but rather a direct selection of effective configurations. This is exactly what we propose

in the present paper. As will be described below, we have devised a way of selecting configurations that lead to a rapid convergence of integral, as well as differential, cross sections as a function of the number of configurations. They are, therefore, describing the scattering in an effective way, and we have named them effective configurations (EC's). The EC's allow a substantial size reduction of all matrices involved in the SMC method, which will be very useful for more complex molecular systems. As a first application of the method, we have chosen the elastic scattering by H_2 . It was chosen because it is a simple system, extremely well characterized, and allows us to perform not only converged calculations to take as a reference, but also exploratory tests which are necessary when a new method is proposed.

The SMC method [1] has been described in great detail in many previous publications, and we only review here the main equations which are important for our analysis. The scattering wave function is expanded in Slater determinants of $N+1$ electrons as

$$|\Psi_{(\vec{k})}^{(\pm)}\rangle = \sum_m a_m^{(\pm)}(\vec{k}) |\chi_m\rangle, \quad (1)$$

where $a_m^{(\pm)}(\vec{k})$ are variational parameters. The set of Slater determinants $|\chi_m\rangle$ defines the configuration space used to expand the scattering wave function. For a static-exchange calculation, where polarization effects are completely neglected, the Slater determinants used are formed from antisymmetrized products of the target ground state wave function, $|\phi_1\rangle$, by one-electron functions $|\varphi_i\rangle$, i.e.,

$$|\chi_m\rangle = A |\phi_1\rangle |\varphi_i\rangle, \quad (2)$$

where A is an antisymmetrizer. To treat polarization effects in the calculation, the space of configurations is enlarged through the inclusion of configurations of the type

$$|\chi_m\rangle = A |\phi_j\rangle |\varphi_k\rangle, \quad j \geq 2, \quad (3)$$

where the $|\phi_j\rangle$, $j \geq 2$, are virtual states of the molecular target, obtained from its ground state $|\phi_1\rangle$ by single excitations. The $|\varphi_k\rangle$ are one-electron functions, as before. The resulting expression for the scattering amplitude is

$$[f_{\vec{k}_i, \vec{k}_f}^-] = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle S_{\vec{k}_f}^- | V | \chi_m \rangle (d^{-1})_{mn} \langle \chi_n | V | S_{\vec{k}_i}^- \rangle, \quad (4)$$

where

$$d_{mn} = \langle \chi_m | A^{(+)} | \chi_n \rangle, \quad (5)$$

and

$$A^{(+)} = \frac{\hat{H}}{N+1} - \frac{(\hat{H}P + P\hat{H})}{2} + \frac{(VP + PV)}{2} - VG_P^{(+)}V. \quad (6)$$

In the above equations, $|S_{\vec{k}_i}^- \rangle$ is a product of a target state with a plane wave, i.e., it is a solution of the unperturbed Hamiltonian H_0 . The interaction potential between the inci-

dent electron and the molecular target is given by V , and $\hat{H} = E - H$ is defined as the total energy of the collision E minus the full system Hamiltonian $H = H_0 + V$. P is the projection operator for the energetically open electronic states of the target,

$$P = \sum_I^{\text{open}} |\phi_i\rangle \langle \phi_i|. \quad (7)$$

In the present case we will consider only the ground electronic state as energetically open, i.e., $P = |\phi_1\rangle \langle \phi_1|$. Finally, $G_P^{(+)}$ is the free-particle Green's function projected onto the P space.

As we mentioned before, our aim is to introduce a new set of configurations in place of the $|\chi_m\rangle$ and, as a consequence, to reduce the size of all matrices of Eq. (4). To start, let us consider the eigenstates $|\psi_i^{N+1}\rangle$ of the matrix formed by the full Hamiltonian written in the space of configurations $|\chi_m\rangle$, i.e., the matrix $H_{mn} = \langle \chi_m | H | \chi_n \rangle$. The space spanned by these eigenstates is exactly the same as the space spanned by the $|\chi_m\rangle$ configurations, i.e., the transformation $|\psi_i^{N+1}\rangle = \sum_m U_{im} |\chi_m\rangle$ is simply a rotation within the $|\chi_m\rangle$ space. We now consider the use of the eigenstates $|\psi_i^{N+1}\rangle$ to expand the scattering wave function $|\Psi_{(\vec{k})}^{(\pm)}\rangle$. If we use all the $|\psi_i^{N+1}\rangle$ eigenstates, we obtain the same result as if we use the $|\chi_m\rangle$ configurations. However, we propose to select a *subset* of all the $|\psi_i^{N+1}\rangle$ to expand the scattering wave function, and what we will show below is that this subset may be chosen to be *much smaller* than the full space spanned by all the $|\chi_m\rangle$. These eigenstates used in the expansion of the scattering wave function are what we call the effective configurations. The idea behind the use of the eigenstates of the full Hamiltonian is that, even though they may correspond to resonant states, and therefore would not be true bound states, they carry information about the interaction of the extra electron with the target within the range of the potential V , which is relevant for the scattering process at low incoming energies. One could say that some of these eigenstates may resemble the scattering wave function within the range of V .

Note that even though the diagonalization of the full Hamiltonian still involves all the $|\chi_m\rangle$ configurations, this is relatively simple when compared to the calculation of the scattering amplitude. Moreover, standard packages, like GAMESS [10], for example, can be used to perform this task.

The SMC method uses Cartesian Gaussian functions to represent the molecular and scattering orbitals, which permits the analytical evaluation of all matrix elements in Eq. (4), except those in the $\langle \chi_m | VG_P^{(+)}V | \chi_n \rangle$ term, which are evaluated by a numerical quadrature [11]. The basis functions were selected to reproduce well the H_2 polarizability and the elastic integral cross section. They are composed of 6s functions (exponents 39.186 359, 6.567 806 2, 1.774 537 5, 0.623 416 8, 0.235 659, 0.089 189 0) and 4p functions (exponents 5.6, 1.4, 0.178 571, 0.05) centered on the H atoms, and 2d functions (exponents 0.041 835, 0.011 785) centered in the middle of the H-H bond. The values obtained for the polarizability components parallel and perpendicular to the molecular axis are 6.45 a.u. and 4.59 a.u., respectively. The calculations were performed using the

finite field method [10], and these values are in good agreement with other theoretical calculations [12,13]. With these basis functions we can generate a total of 2021 configurations to be used in the expansion of the scattering wave function. This defines the full space of $|\chi_m\rangle$ configurations discussed above.

To select which EC's to include, we use two criteria. (i) We first select the configurations based on the energies of the EC's relative to the ground state energy of the neutral molecule (E_0). The energies E_{EC} of the EC's are simply the eigenvalues of the $N+1$ Hamiltonian matrix, and when we say that a cutoff of E_{cut} was used, this means that all the EC's with E_{EC} such that $E_{EC} - E_0 \leq E_{cut}$ may be used to expand the scattering wave function. Intuitively one would expect that the lowest energy eigenstates should be more important to expand the scattering wave function, and this is precisely what we find. (ii) From this set of configurations we are going to select a subset that is actually going to be used in the expansion of the scattering wave function. To make such a selection we use the diagonal elements of the $(PV+VP)$ matrix in the basis of eigenstates of the $N+1$ Hamiltonian. We choose another cutoff $(PV+VP)_{cut}$ such that only the EC's that have an absolute value of the diagonal element larger than $(PV+VP)_{cut}$ will be considered. The diagonal element of $PV+VP$ is the average value of this operator for a particular effective configuration. The operator P , defined in Eq. (7), is a projector onto the electronic open channel space and its presence defines the coupling level of the problem and carries the information that out of $N+1$ electrons, N are bound to the molecule. In the primitive configuration space, the $PV+VP$ operator has nonzero diagonal elements only among configurations constructed with target wave functions of P [those defined by Eq. (2)—the static-exchange type of configurations]. On the other hand, in the effective configuration space [combination of open and closed channel type of configurations defined by Eqs. (2) and (3)], the diagonal element of $PV+VP$ takes into account the coupling between open-open and open-closed channels and therefore it is related to the range of the scattering potential. A trial wave function will contribute to scattering if both the wave function and the scattering potential V are nonzero in the same region of space. This is at the heart of the SMC method (and of the regular Schwinger variational method [14]). If we only use the energy criterion we include states that have low energy but have small overlap with the scattering potential, which, as shown below, may introduce numerical instabilities in the calculation [a near zero in the denominator of the scattering amplitude, given by Eq. (4)]. The $PV+VP$ criterion eliminates this kind of state and chooses trial configurations with strong coupling between open-open and open-closed channels. This criterion further decreases the size of the trial basis space.

In Fig. 1 we present the integral cross section decomposed by symmetry. We show the results for $^2\Sigma_g^-$, $^2\Sigma_u^-$, and $^2\Pi_u^+$ global symmetry. For each symmetry we present (i) the results using all possible configurations for that given symmetry (we name it the full calculation); (ii) the results with all configurations that satisfy the criterion (i) of the previous paragraph for $E_{cut} = 20$ eV (this value is used because it is the smallest possible value of E_{cut} that gives good results for

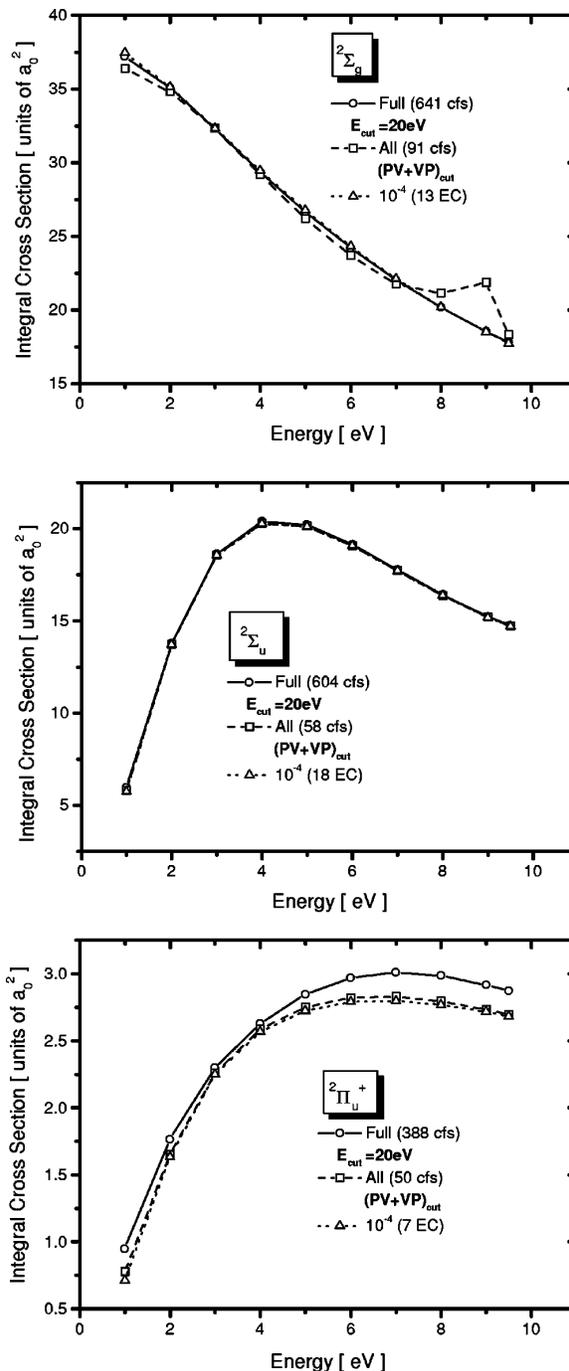


FIG. 1. Symmetry resolved integral cross section. Comparison of our present calculated results. Open circles: full configuration space; open squares: with $E_{cut} = 20$ eV; open triangles: with $E_{cut} = 20$ eV and $(PV+VP)_{cut} \geq 10^{-4}$.

the cross sections when compared to the full calculation); (iii) the results using the configurations from a subset from (ii) using $(PV+VP)_{cut} = 10^{-4}$. First of all, it is important to stress that the same criteria of selection of configurations are

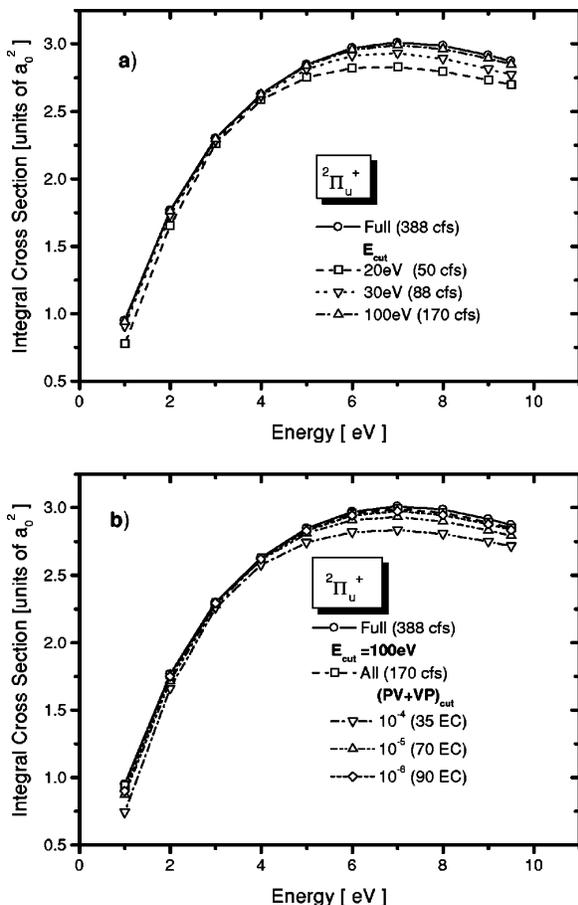


FIG. 2. $2\Pi_u^+$ symmetry cross section. Comparison of our present result using (a) different E_{cut} 's and (b) different $(PV+VP)_{\text{cut}}$'s for $E_{\text{cut}} = 100\text{eV}$.

being used for all the symmetries. Second, one should note that even though the results using only the energy cutoff criterion seem to be already converged to the full calculation, it may lead to spurious structures in the cross sections (see the results for the $2\Sigma_g^-$ symmetry). However, when we use the $(PV+VP)_{\text{cut}}$ criterion we not only reduce the number of configurations (which in itself is very desirable), but also eliminate all the spurious structures. As can be seen already from these results, we can reproduce the full calculation with only a small number of configurations, of the order of 2–3 % of the total number of configurations for each symmetry.

From Fig. 1, one can see that the $2\Pi_u^+$ symmetry is not as well converged as the other symmetries. Therefore we present a more detailed analysis for this symmetry, which is shown in Fig. 2. We first show the convergence of the integral cross section toward the full calculation as a function of E_{cut} . For $E_{\text{cut}} = 100\text{eV}$ the result is already indistinguishable from the full calculation. One should note that by only using E_{cut} to select the EC's, the necessary number of configurations is already only 44% of the total number of configurations for this symmetry. For $E_{\text{cut}} = 100\text{eV}$, we further studied

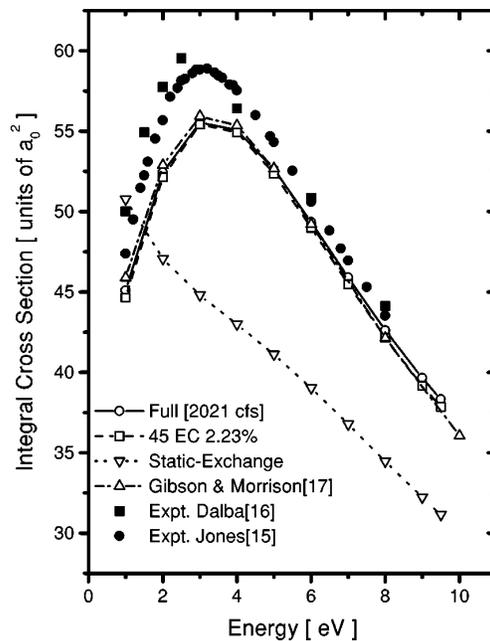


FIG. 3. Elastic integral cross section. Open circles: present results using the full configuration space (2021 configurations); open squares: present results using 45 effective configurations with $E_{\text{cut}} = 20\text{eV}$ and $(PV+VP)_{\text{cut}} \geq 10^{-4}$; open down triangles: present static-exchange results; open up triangles: theoretical results of Ref. [17]; solid squares: experimental data of Ref. [16]; solid circles: experimental data of Ref. [15].

the effect of $(PV+VP)_{\text{cut}}$. For $(PV+VP)_{\text{cut}} = 10^{-6}$ we reach a limit where the result is indistinguishable from the full calculation, but using only 23% of the total number of configurations for this symmetry. Therefore, we show that by changing both the E_{cut} and the $(PV+VP)_{\text{cut}}$ criteria, we have a systematic way of improving the convergence toward the full calculation, but still keeping the total number of required EC's much smaller than the full configurational space.

In Fig. 3 we present the elastic integral cross section calculated with all the 2021 configurations and with a selected set of EC's. When all the 2021 configurations are included, our results are in good agreement with the experimental data of Jones [15] and of Dalba *et al.* [16], and with the theoretical results of Gibson and Morrison [17], which gives us confidence in our basis functions. The EC's were selected using $E_{\text{cut}} = 20\text{eV}$ and $(PV+VP)_{\text{cut}} = 10^{-4}$, which gave a good agreement with the full calculation for the partial symmetry studies presented before. As can be seen, the results are in excellent agreement with the reference calculation. The total number of EC's used is 45 configurations, or in other words only 2.23% of all possible configurations. For comparison, we also present the cross sections calculated at the static-exchange level. The results at this level are very poor, which shows that polarization effects are very important to reproduce the experimental data. Therefore, the good agreement between theory and experiment with only 45 EC's is not a reflection of the lack of importance of polarization effects, but rather an indication that our choice of EC's is capturing the essential physics.

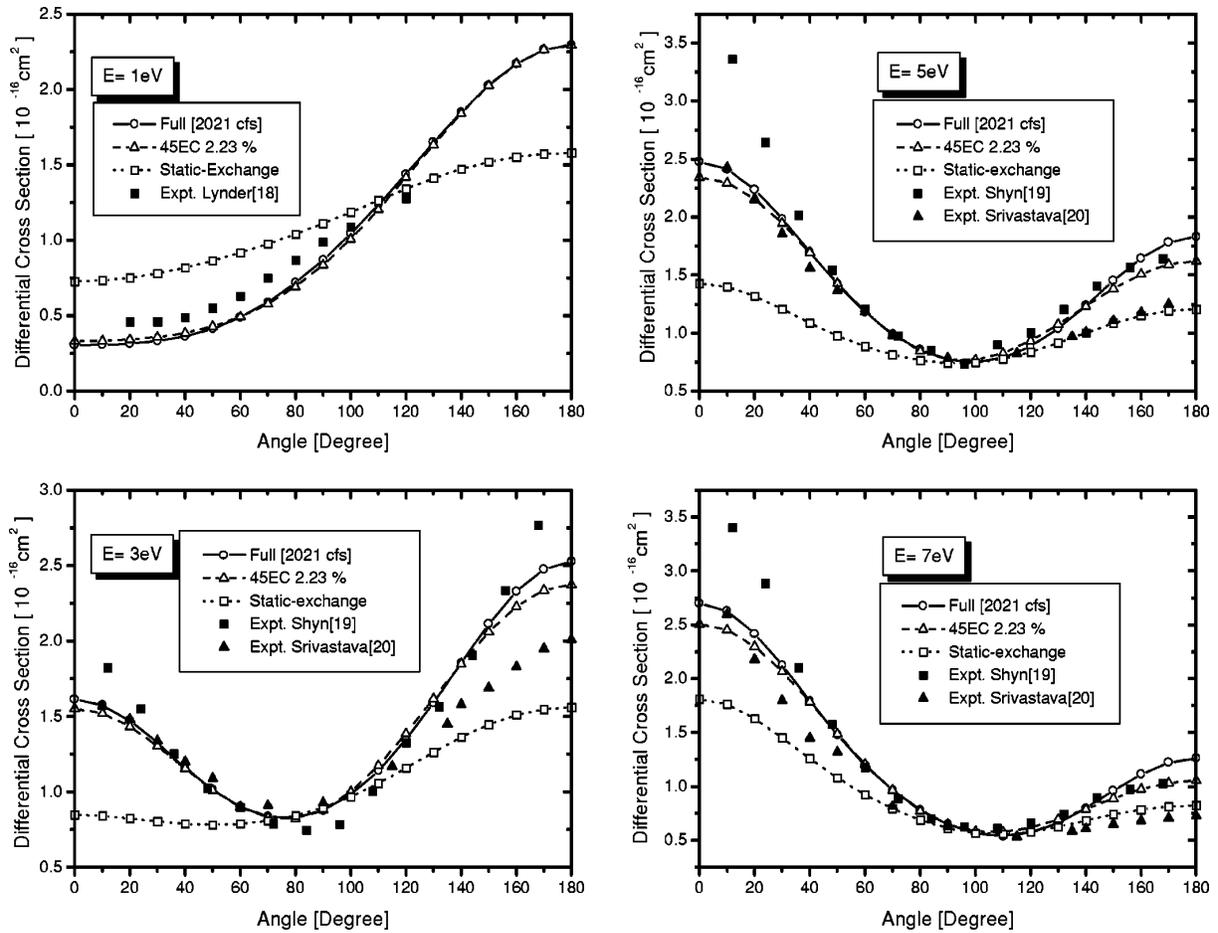


FIG. 4. Elastic differential cross sections at 1, 3, 5, and 7 eV. Comparison of our present results obtained with full configuration space (2021 configurations), with 45 effective configuration space, with the static-exchange level of approximation, and experimental data of Refs. [18], [19], and [20].

We also calculated differential cross sections, which are presented in Fig. 4 for incident energies of 1, 3, 5, and 7 eV. We present results with all 2021 EC's included, with only 45 EC's included, and also at the static-exchange level. For comparison we also include experimental results [18–20]. As can be seen, our reference calculation is in good agreement with the experimental results. Once more the static-exchange calculation gives a very poor agreement with the experimental results as well as with the reference calculation, which indicates that polarization effects are very important. Even at 7 eV one can see that polarization effects must be considered. As in the case of the integral cross section, the results with only 45 EC's already capture the important physics, which shows that only 2.23% of all configurations is

already enough to describe well the polarization effects.

In conclusion, we have presented a method to calculate low energy electron-molecule scattering cross sections within the SMC method that is much more efficient when polarization effects are important. This method relies on the expansion of the scattering wave function in a set of functions of $N + 1$ electrons which describe the important physics in an effective way, allowing the reduction of the configuration space of $N + 1$ electrons by almost 98%. We have tested this methodology in the scattering of electrons by H_2 with great success, and more applications are under way.

This research was supported in part by the Brazilian agencies CAPES-UFMA, FAPESP, and CNPq. Some of our calculations were performed at CENAPAD-SP.

- [1] K. Takatsuka and V. McKoy, Phys. Rev. A **24**, 2473 (1981).
 [2] M. H. F. Bettega, L. G. Ferreira, and M. A. P. Lima, Phys. Rev. A **47**, 1111 (1993).
 [3] A. Temkin, Phys. Rev. **107**, 1004 (1957); A. Temkin and J. C.

- Lamkin, *ibid.* **121**, 788 (1961).
 [4] W. J. Hunt and W. A. Goddard III, Chem. Phys. Lett. **3**, 414 (1969).
 [5] Charles W. Rauschlicher, Jr., J. Chem. Phys. **72**, 880 (1978).

- [6] P.-O. Lowdin, *Phys. Rev.* **97**, 1474 (1955).
- [7] B. H. Lengsfeld III, T. N. Rescigno, and C. W. McCurdy, *Phys. Rev. A* **44**, 4296 (1991).
- [8] W. M. Huo, M. A. P. Lima, T. L. Gibson, and V. McKoy, *Phys. Rev. A* **36**, 1642 (1987).
- [9] C. Winstead and V. McKoy, *Phys. Rev. A* **57**, 3589 (1998).
- [10] M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, and J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).
- [11] M. A. P. Lima, L. M. Brescansin, A. J. R. da Silva, C. Winstead, and V. McKoy, *Phys. Rev. A* **41**, 327 (1990).
- [12] D. M. Bishop and L. M. Cheung, *Phys. Rev. A* **18**, 1846 (1978).
- [13] W. Kolos and L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.* **46**, 1426 (1967).
- [14] B. A. Lippmann and J. Schwinger, *Phys. Rev.* **79**, 469 (1950).
- [15] R. K. Jones, *Phys. Rev. A* **31**, 2898 (1984).
- [16] G. Dalba, P. Fornasini, I. Lassizzera, G. Raniere, and A. Zecca, *J. Phys. B* **13**, 2839 (1980).
- [17] T. L. Gibson and M. A. Morrison, *Phys. Rev. A* **29**, 2497 (1984).
- [18] F. Linder and H. Schmidt, *Z. Naturforsch. A* **26A**, 1603 (1971).
- [19] T. W. Shyn and W. E. Sharp, *Phys. Rev. A* **24**, 1734 (1984).
- [20] S. K. Srivastava, A. Chutjian, and S. Trajmar, *J. Chem. Phys.* **63**, 2659 (1975).

**Effective Configurations in
Electron-Molecule Scattering II**

Effective configurations in electron-molecule scattering. II

David L. Azevedo,* and Marco A. P. Lima

Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, 13083-970, Campinas, São Paulo, Brazil

(Received 3 November 2000; published 7 May 2001)

We present results of the application of the Schwinger multichannel method using effective configurations [Azevedo *et al.*, Phys. Rev. A **61**, 042702 (2000)] to study special features of low-energy electron-molecule scattering, such as (i) the shape resonance in e^- -N₂ scattering; (ii) the Ramsauer-Townsend minimum in e^- -CH₄ scattering; and (iii) a Feshbach resonance in e^- -H₂ scattering (in a two-channel coupling calculation including polarization effects). In all cases, we find that the use of effective configurations to describe polarization effects allows a substantial reduction of the configuration space, without any loss of quality of the results. The present applications (together with our previous study of nonresonant electron-H₂ scattering) indicate that this technique will be very useful in the analysis of more complex systems.

DOI: 10.1103/PhysRevA.63.062703

PACS number(s): 34.80.Bm, 34.80.Gs

Polarization effects are very important during low-energy electron-molecule collision processes. Electrons with less than about 7 eV of energy are sufficiently slow to experience an electronic cloud deformation during the collision time. As a consequence, the interaction potential is substantially modified when compared to the so-called static-exchange potential. As a result, the theoretical predictions may change dramatically. For example, existing shape resonances may be moved to lower energies, Ramsauer-Townsend minima, which usually are not present in the static-exchange approximation, may appear for some molecular targets, and core-excited shape resonances may become Feshbach resonances when polarization effects are taken into account.

If a resonance is associated with the target ground state and is caused by a finite penetrable potential barrier formed by the combination of centrifugal, static, exchange, and polarization potentials, it is known as shape resonance [1]. It happens, for instance, in the overall $^2\Pi_g$ symmetry in e^- -N₂ elastic scattering at around 2 eV of impact energy. On the other hand, a resonance may also be associated with an electronically excited state with the main component (considering that the wave function of $N+1$ electrons is expanded as a combination of Slater determinants, where N is the number of electrons in the target state) consisting of a hole in an occupied orbital and two electrons in unoccupied orbital(s) (corresponding to the scattered and excited electrons). These are called core-excited resonances, which may be further classified as (i) Feshbach resonances, where the $N+1$ electron compound state lies below its “parent,” N particles, excited state; and (ii) core-excited shape resonances, where the $N+1$ electron compound state lies above its “parent,” N -electron state [1]. An example of a Feshbach resonance occurs in e^- -H₂ scattering (where the $a^3\Sigma_g^+$ state is the main parent) and it may decay either to the elastic ($X^1\Sigma_g^+$) channel or to the first electronic excited state ($b^3\Sigma_u^+$) channel.

Another interesting feature in electron-molecule (or atom) scattering is the Ramsauer-Townsend minimum. In this case,

a special combination of attractive and repulsive potentials may cause the lowest angular momentum component of the phase shift to vanish, causing a minimum in the cross section (sometimes the same effect is caused by a very attractive potential, making the lowest phase shift go through π). In all these cases, polarization effects play a very important role. As a consequence, a theory will be predictive only if it includes these effects in a proper manner. In this paper, we present results of applications of the Schwinger multichannel method (SMC) using effective configurations [2] to study these special features of low-energy electron-molecule scattering. In particular, we analyze (i) the shape resonance in e^- -N₂ scattering; (ii) the Ramsauer-Townsend minimum in e^- -CH₄ scattering; and (iii) the Feshbach resonance in e^- -H₂ scattering described above. We first present a brief summary of the SMC method and how the effective configurations are generated and used in this formalism. Then, we show the results for each one of the applications, and finish the paper with the conclusions.

The SMC method has been described in detail previously [3] and we only review here the important steps for a complete understanding of our approximations. The method is a multichannel version of the Schwinger variational principle. The trial wave function is expanded in a basis set of square integrable functions (L^2 space) which facilitates the calculation of integrals. The scattering amplitude in the body frame is

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

where

$$d_{mn} = \langle \chi_m | A^{(+)} | \chi_n \rangle \quad (2)$$

and

$$A^{(+)} = \frac{1}{2} (PV + VP) - VG_P^{(+)}V + \frac{1}{N+1} \left(\hat{H} - \frac{N+1}{2} \right) \times (\hat{H}P + P\hat{H}), \quad (3)$$

*Permanent address: Universidade Federal do Maranhão, CEP 65.085-580, São Luís, MA, Brazil.

where $G_p^{(+)}$ is the free-particle Green's function projected onto the assumed open channel space through the projection operator P . In the SMC method, P defines the channel-coupling level of the problem and it is constructed with target eigenfunctions, Φ_n . In the present work, the projector P has only one term in the case of e^- -N₂ scattering, as well as in the case of e^- -CH₄ scattering (elastic processes), i.e., in both these cases, P is the projector onto the ground states of the molecules. In the e^- -H₂ scattering case, P has two terms, one corresponding to the ground state $X^1\Sigma_g^+$ and the other to the first excited state $b^3\Sigma_u^+$. In the above expressions, χ_n are Slater determinants of $(N+1)$ particles used in the expansion of the trial wave function, V is the exact interaction potential between the incident electron and the target, and \hat{H} is the total collision energy minus the full Hamiltonian of the system. The simplest case is the static-exchange level of approximation for an elastic scattering, where χ_n are constructed by adding one-particle (described as combinations of virtual orbital $|\phi_m\rangle$) states to a frozen representation of the ground state of the molecule $|\Phi_0\rangle$, i.e.,

$$|\chi_m\rangle = \hat{A}|\Phi_0\rangle|\phi_m\rangle, \quad (4)$$

where \hat{A} is the antisymmetrization operator. Inclusion of polarization effects is accomplished by enlarging the space of $N+1$ basis functions (χ_n) through the inclusion of states composed of one-particle orbitals coupled to single-particle excitations of the target, i.e., functions of the type

$$|\chi_m\rangle = \hat{A}|\Phi_i\rangle|\phi_s\rangle, \quad (5)$$

where the index m stands for both indices i and s , and i runs over singly excited states of the target and s over the virtual orbital set. An n -channel-coupling approximation, with the inclusion of polarization effects, is obtained by using n target states in the expansion of the P projector, and also, at the same time, by letting the number of target states that defines the $|\phi_m\rangle$ space be greater than n .

In our previous work [2], we have proposed a way of reducing the number of configurations (and, as a consequence, the size of all matrices whose dimensions depend on this number) necessary to describe appropriately polarization effects in electron-molecule scattering within the SMC method. As a first step, the full Hamiltonian for the system molecule plus incoming electron (the H_{N+1} Hamiltonian) is diagonalized within a conveniently chosen set of Slater determinants of $N+1$ electrons, which will be called $|\chi_m\rangle_{\text{full}}$. The effective configurations (EC's) will be selected from the space spanned by the H_{N+1} Hamiltonian eigenstates. To do so, an energy cutoff E_{cut} is defined in such a way that all eigenstates with eigenvalues E_{EC} such that $E_{\text{EC}} - E_0 \leq E_{\text{cut}}$, where E_0 is the lowest-energy eigenvalue, may be used to expand the scattering wave function. Let us call this set EC₁. From this set of configurations, we select a subset, EC₂, that will comprise the final EC's that are actually going to be used in the expansion of the scattering wave function. To make this final selection, we use the diagonal elements of the $(PV+VP)$ matrix calculated using the eigenstates from the

EC₁ set. Another cutoff, $(PV+VP)_{\text{cut}}$, is chosen such that only the EC's that have an absolute value of the diagonal element larger than $(PV+VP)_{\text{cut}}$ will be included in the EC₂ set. The diagonal element of $(PV+VP)$ is the average value of this operator for a particular EC. As each EC is, in principle, a linear combination of open- and closed-channel types of configurations, as defined in Eqs. (4) and (5), the diagonal element of $(PV+VP)$ takes into account the coupling between open-open and open-closed channels and, therefore, it is related to the range of the scattering potential. A trial wave function will only contribute to the scattering if both the wave function and the scattering potential V are nonzero in the same region of space. This is at the heart of the SMC method (and of the regular Schwinger variational method [4]). We now apply this technique to the three scattering problems mentioned before, viz., e^- -N₂, e^- -CH₄, and finally the e^- -H₂ scattering.

The e^- -N₂ scattering process has been studied in great detail by many groups, and we only cite here some of the most recent experimental and theoretical work [10,26–28]. For further details, the reader should consult the references listed in these papers. The shape resonance in the e^- -N₂ scattering is, probably, the most studied shape resonance in the literature. As resonances are quasibound states, we expect the effective configurations, which are eigenstates of the full Hamiltonian within the $|\chi_m\rangle_{\text{full}}$ space, to describe them well. We performed a calculation considering nitrogen at the experimental geometry $R_0 = 2.068a_0$ [5]. The Cartesian Gaussian basis set that we have used (centered on each nitrogen atom) was obtained in the following way: the coefficients and exponents for the contracted $1s$ functions were extracted from Table 7.87.1 of Ref. [6] [core($1s$) exponents 5909.440, 887.4510, 204.7490, 59.83760, 19.99810, 7.192740, 2.685980; and core($1s$) coefficients 0.001190, 0.009099, 0.044145, 0.156404, 0.356741, 0.446533, 0.145603]. The exponents for the other Cartesian Gaussian basis functions were obtained via a variational technique [7] (type s : 7.4962860, 0.7258660, 0.2278370; type p : 7.795695, 0.846434, 0.307125, 0.105919; and type d : 0.941374, 0.245400, 0.077519). With this basis we obtain a SCF energy of -108.947 a.u. and the values of 15.03 and 9.87 (in atomic units) for the parallel and perpendicular components of the polarizability, respectively. These results are in good agreement with experimental data [8,9].

In Fig. 1, we show results for e^- -N₂ elastic scattering for the $^2\Pi_g$ symmetry considering static-exchange plus polarization effects obtained with the full reference calculation ($|\chi_m\rangle_{\text{full}}$ space). It was done considering holes in the σ_g , π_{ux} , and π_{uy} orbitals, and all single virtual excitation that the basis sustains, which results in a total of 2696 configurations. At this level of approximation the resonance position is at 1.6 eV, and appears on the left side of the experimental position [2.39 eV] [10]. This is due to overcorrelation [11] (it means imbalance between the target and anion N₂⁻ state descriptions). Recently, Winstead and McKoy [12] proposed a more compact way to select configurations in scattering resonant channels. Using their criterion, we reduce the number of configurations to 728, and the resonance position

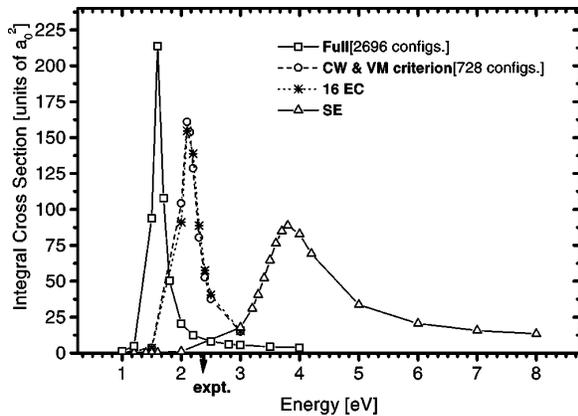


FIG. 1. ${}^2\Pi_g$ integral cross section for e^- - N_2 elastic scattering. Full means the reference calculation considering holes in the σ_g , π_{ux} , and π_{uy} orbitals and all single virtual excitation that the basis sustains, resulting in a total of 2696 configurations. CW and VM is the same approximation but now making use of the Winstead and McKoy criterion [12]. We reproduce these last results with 16 effective configurations (EC's) using an E_{cut} of 20 eV and a $PV + VP_{\text{cut}}$ of 1.0×10^{-4} . For completeness, we also present the static-exchange approximation (SE).

moves to 2.1 eV. At last, we apply the effective configuration technique to this 728-configurations space, with E_{cut} equal to 20 eV and a $PV + VP_{\text{cut}}$ equal to 1.0×10^{-4} . With these cutoffs, we obtain only 16 EC's, and the results show that they are enough to reproduce not only the form but also the position of the resonance. We have added to the figure the results for the static-exchange approximation, in order to show that inclusion of polarization effects changes dramatically the cross section at low scattering energies, and therefore they cannot be neglected.

The e^- - CH_4 scattering process is the most studied among the polyatomic systems. One of the reasons is the presence of a valley in the integral cross section at about 0.4 eV, known as a Ramsauer-Townsend minimum. This feature is due to a special combination of the potentials involved (static, exchange, and polarization potentials). There is a very large number of theoretical works on the Ramsauer-Townsend minimum in the e^- - CH_4 scattering system [13–16]. As the minimum is not a resonant feature, it represents a good test for our procedure. Recently, we have presented a calculation [17] for CH_4 using the SMC method with BHS pseudopotentials [18]. In this methodology, we have replaced the inner-core electrons by a soft pseudopotential, as implemented by Bettega *et al.* [19] in our SMC electron-molecule computer codes. We took the C—H bond length as 2.05 a.u. In order to have a better description of the scattering wave function, we have also included additional centers placed at 0.75 a.u. from the carbon atom. The exponents of the uncontracted Cartesian Gaussian basis functions used were 2.648 201, 0.578 047, 0.176 324, 0.034 012, 0.013 014 for s functions; 3.823 468, 0.835 457, 0.193 432, 0.042 745 for p functions; and 0.102 265 for a d function. The four additional centers contained p functions with an exponent equal to 0.65. With this basis set, we have made all possible single virtual

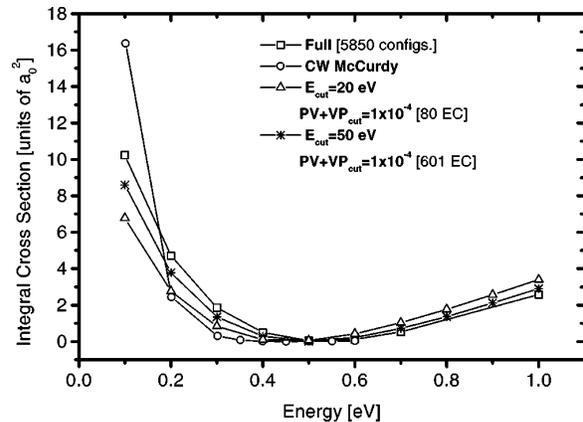


FIG. 2. A_1 symmetry integral cross section for e^- - CH_4 elastic scattering. Full means the reference calculation considering holes in the four highest occupied orbitals and all single virtual excitations that the basis sustains, which results in a total of 5850 configurations [17]. CW McCurdy are the results extracted from Ref. [14]. Our results using effective configurations were obtained with an E_{cut} of 20 eV and a $PV + VP_{\text{cut}}$ of 1.0×10^{-4} , which gave a total of 80 EC's and with an E_{cut} of 50 eV and a $PV + VP_{\text{cut}}$ of 1.0×10^{-4} , which resulted in a total number of 601 EC's.

excitations out of the highest four occupied orbitals of the molecule. Within this approximation, we obtained a total number of 5850 scattering configurations for the A_1 symmetry (C_{2v} point group) [17]. This is our present reference (full) calculation. In Fig. 2, we show the integral cross section for the A_1 symmetry (only the angular momentum $l = 0$ component). With an E_{cut} equal to 20 eV and a $PV + VP_{\text{cut}}$ equal to 1.0×10^{-4} , we obtain a set of 80 configurations, which already shows a good agreement with the full reference calculation. The effective configuration space contains only 1.4% of all possible configurations. To check convergence, we also show the results obtained with E_{cut} equal to 50 eV (10% of all the configurations).

We now turn to a more sophisticated physical process, the so-called Feshbach resonance. This kind of resonance can only be treated within a many-body theory framework. One of the first theoretical results for H_2 was obtained by da Silva *et al.* [20]. More recently, Tennyson's group have published a very complete set of papers on this subject [21,22]. Over the past 30 years, many experiments have been performed on the e^- - H_2 scattering, as well as several theoretical studies. Just as a guide, we only cite the most recent experimental [23] paper, as well as the most recent multichannel theoretical studies [24,25], and suggest their references for further reading.

In the present application we have used nine s functions (exponents 39.186 359, 6.567 806 2, 1.774 537 5, 0.623 416 8, 0.235 659, 0.089 189 0, 0.036 337 810, 0.015 303 560, 0.005 615 930 0) and four p functions (exponents 5.6, 1.4, 0.178 571, 0.05) centered on the H atoms, plus two additional d functions (exponents 0.041 835, 0.011 785) centered in the middle of the H—H bond. With this basis we obtained an SCF energy of -1.133 a.u. at the equilibrium

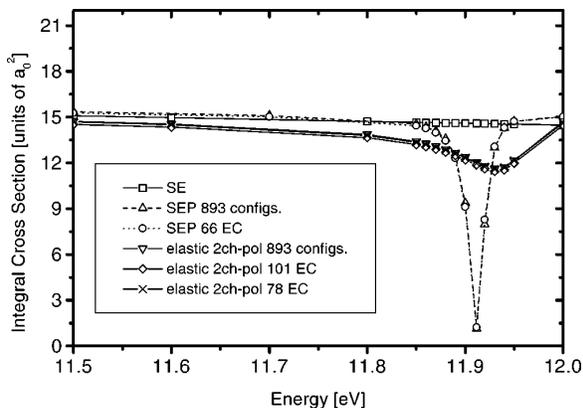


FIG. 3. ${}^2\Sigma_g^+$ integral cross section for e^- - H_2 elastic scattering at the static-exchange approximation (SE), static-exchange plus full polarization set (SEP), and using effective configurations with $E_{\text{cut}} = 20$ eV and $PV + VP_{\text{cut}} = 1.0 \times 10^{-5}$, which resulted in 66 EC's. We also show the elastic part of a two-channel plus polarization (elastic 2chn-pol) calculation when all the 893 configurations are included and when an energy criterion of $E_{\text{cut}} = 20$ eV was used with $PV + VP_{\text{cut}} = 1.0 \times 10^{-4}$ (78 EC's) and with $PV + VP_{\text{cut}} = 1.0 \times 10^{-5}$ (101 EC's).

internuclear distance of $1.4a_0$. The vertical energy excitation for the $b^3\Sigma_u^+$ state (described with an improved virtual orbital) was 9.966 eV, which is in good agreement with the ‘‘experimental’’ vertical excitation energy of 10.35 eV. With this basis set, we can generate a total of 893 configurations that can be used in the expansion of the scattering wave function. This defines the full $|\chi_m\rangle_{\text{full}}$ space of configurations. Figure 3 shows the results of the elastic scattering cross section using the static exchange, the static exchange plus full polarization, and static exchange plus polarization using the effective configurations all for the ${}^2\Sigma_g^+$ symmetry. We observe that the inclusion of polarization effects in this case changes substantially the cross sections (a narrow deep is seen in the one-channel level of approximation, whereas a broad deep is seen in the two-channel level of approximation). The observed structure in the cross section is the manifestation of a core-excited Feshbach resonance. The compound state has an energy level whose main component is associated to the $a^3\Sigma_g^+$ parent state, which lies just above it. The broader cross-section curve in the two-channel approximation is a result of the inclusion of the competing channel $b^3\Sigma_u^+$ state as an open channel. Our present results obtained with 66 EC's reproduce well the results obtained with the full 893 configurations, as would be used in the conventional Schwinger multichannel method. In Fig. 3, we also present the elastic integral cross section for the two-channel calculation ($X^1\Sigma_g^+$ and $b^3\Sigma_u^+$ states as open channels). As can be seen in this figure, the resonant structure is not very pronounced in the elastic channel, because the Feshbach resonance decays preferentially into the inelastic $b^3\Sigma_u^+$ channel. Figure 4 shows the electronic excitation cross section of the

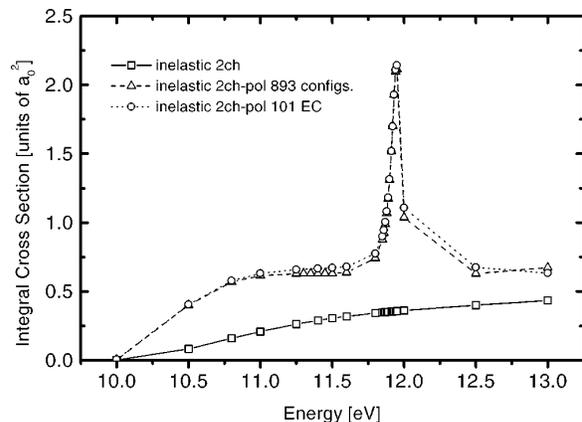


FIG. 4. ${}^2\Sigma_g^+$ integral cross section for the $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow b^3\Sigma_u^+$ excitation. 2chn means a two-channel approximation including the $X^1\Sigma_g^+$ and $b^3\Sigma_u^+$ states of H_2 . In the 2ch-pol calculation, we also included polarization effects (all other target states that the basis can sustain as closed channels), which resulted in a total number of 893 configurations. We also show a 2ch-pol calculation performed with effective configurations with $E_{\text{cut}} = 20$ eV and $PV + VP_{\text{cut}} = 1.0 \times 10^{-5}$, which resulted in 101 EC's.

$b^3\Sigma_u^+$ state. The observed narrow peak clearly shows the preference of the Feshbach resonance to decay to this state instead of to the ground state. As discussed by da Silva *et al.* [20], the reason for this is the allowed dipole coupling between the $a^3\Sigma_g^+$ and $b^3\Sigma_u^+$ states. The number of EC's used in the two-channel approximation (we show results using 78 and 101 EC's) is slightly bigger than the number used in the one-channel approximation (66 EC's) because the presence of the $b^3\Sigma_u^+$ state in the projector P increases the range of the potential.

In conclusion, we can say that the use of effective configurations retains all physical properties of three classical phenomena of the scattering process: (i) shape resonances, as observed in e^- - N_2 scattering; (ii) the Ramsauer-Townsend minimum, as it appears in e^- - CH_4 elastic scattering; and (iii) in the treatment of a Feshbach resonance at the one- and two-channel level of approximation (with polarization effects) in e^- - H_2 scattering. The main advantage in using effective configurations is the reduction in the size of all matrices involved in the calculation [especially the $A^{(+)}$ matrix of Eqs. (1) and (2), which needs to be inverted]. Such a reduction will be very useful in the study of more complex systems, where the configuration space will become very big (it increases as the product of the number of hole orbitals times the number of unoccupied particle orbitals times the number of scattering basis functions).

This research was supported in part by the Brazilian agencies CAPES-UFMA, FAPESP, and CNPq. Part of our calculations were performed at CENAPAD-SP. We would like to gratefully acknowledge Dr. A. J. R. da Silva and Dr. M. H. F. Bettega for many helpful discussions and enlightening suggestions to improve this manuscript.

- [1] Darian T Stibbe and Jonathan Tennyson, *J. Phys. B* **29**, 4267 (1996).
- [2] David L. Azevedo, Antônio J.R. da Silva, and Marco A.P. Lima, *Phys. Rev. A* **61**, 042702 (2000).
- [3] K. Takatsuka and V. McKoy, *Phys. Rev. A* **24**, 2473 (1981); **30**, 1734 (1984); M.A.P. Lima and V. McKoy, *ibid.* **30**, 501 (1988).
- [4] B.A. Lippmann and J. Schwinger, *Phys. Rev.* **79**, 469 (1950).
- [5] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules*, 2nd ed. (Van Nostrand, New York, 1950).
- [6] Raymond Poirier, Roy Kari, and Imre G. Csizmadia, *Handbook of Gaussian Basis Sets, a Compendium for Ab-initio Molecular Orbital Calculations* (Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1985).
- [7] M.H.F. Bettega, A.P.P. Natalense, M.A.P. Lima, and L.G. Ferreira, *Int. J. Quantum Chem.* **60**, 821 (1996).
- [8] N.J. Bidge and A.D. Buckingham, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **295**, 334 (1996).
- [9] G.R. Alms, A.W. Burham, and W.H. Flygare, *J. Chem. Phys.* **63**, 3321 (1975).
- [10] W.G. Sun, M.A. Morrison, W.A. Isaacs, W.K. Trail, D.T. Alle, R.J. Gulley, M.J. Brennan, and S.J. Buckman, *Phys. Rev. A* **52**, 1229 (1995).
- [11] B.I. Schneider and L.A. Collins, *Phys. Rev. A* **30**, 95 (1984).
- [12] Carl Winstead and Vincent Mckoy, *Phys. Rev. A* **57**, 3589 (1998).
- [13] C.T. Bundschu, J.C. Gibson, R.J. Gulley, M.J. Brunger, S.J. Buckman, N. Sanna, and F.A. Gianturco, *J. Phys. B* **30**, 2239 (1997).
- [14] C.W. McCurdy, *Aust. J. Phys.* **45**, 337 (1992).
- [15] B.H. Lengsfeld III, T.N. Rescigno, and C.W. McCurdy, *Phys. Rev. A* **44**, 4296 (1991).
- [16] M.A.P. Lima, K. Watari, and V. McKoy, *Phys. Rev. A* **39**, 4312 (1989).
- [17] A.A.P. Natalense, M.H.F. Bettega, M.T. do N. Varella, A. J.S. Oliveira, D.L. Azevedo, L.G. Ferreira, and M.A.P. Lima, in *Photonic, Electronic and Atomic Collisions*, Invited Papers of the Twentieth International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions, edited by Friedrich Aumayr and Hannspeter Winter (World Scientific, London, 1998), p. 209.
- [18] G.B. Bachelet, D.R. Hamann, and M. Schlüter, *Phys. Rev. B* **26**, 4199 (1982).
- [19] M.H.F. Bettega, L.G. Ferreira, and M.A.P. Lima, *Phys. Rev. A* **47**, 1111 (1993).
- [20] Antônio J.R. da Silva, Marco A.P. Lima, Luiz M. Brescansin, and Vincent Mckoy, *Phys. Rev. A* **41**, 2903 (1990).
- [21] S.E. Branchett and J. Tennyson, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2889 (1990).
- [22] S.E. Branchett, J. Tennyson, and L.A. Morgan, *J. Phys. B* **23**, 4625 (1990).
- [23] M.A. Pkhakoo and J. Segura, *J. Phys. B* **27**, 2355 (1994).
- [24] Steven D. Parker, C. William McCurdy, Thomas N. Rescigno, and Byron H. Lengsfeld III, *Phys. Rev. A* **43**, 3514 (1991).
- [25] A.P.P. Natalense, C.S. Sartori, L.G. Ferreira, and M.A.P. Lima, *Phys. Rev. A* **54**, 5435 (1996).
- [26] C.A. Weatherford and A. Temkin, *Phys. Rev. A* **49**, 251 (1994).
- [27] M.J. Brennan, D.T. Alle, P. Euripides, S.J. Buckman, and M.J. Brunger, *J. Phys. B* **25**, 2669 (1992).
- [28] X. Shi, T.M. Stephen, and P.D. Burrow, *J. Phys. B* **26**, 121 (1993).

**Scattering of low-energy electrons by
TiCl₄, GeCl₄, SiCl₄ and CCl₄: a
comparison of elastic cross sections**

Scattering of low-energy electrons by TiCl_4 , GeCl_4 , SiCl_4 and CCl_4 : a comparison of elastic cross sections

David L Azevedo[†]§, Márcio H F Bettega[‡], Luiz G Ferreira[†] and Marco A P Lima[†]

[†] Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas 13083-970 Campinas, São Paulo, Brazil

[‡] Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, CP 19044, 81531-990 Curitiba, Paraná, Brazil

Received 6 June 2000, in final form 28 September 2000

Abstract. We report results of calculations of low-energy electron scattering by TiCl_4 . Our calculations employed the Schwinger multichannel method implemented with norm-conserving pseudopotentials (Bettega *et al* 1993 *Phys. Rev. A* **47** 1111) at the fixed-nuclei static-exchange approximation. We compare the elastic integral, differential and momentum transfer cross sections of TiCl_4 with those of CCl_4 , SiCl_4 and GeCl_4 . Similarities and differences in the cross sections for these molecules are discussed. We also discuss the role of the inner atom and the chlorine atom in the scattering process. To the best of our knowledge, this is the first *ab initio* calculation on electron scattering by TiCl_4 and GeCl_4 molecules. We have also calculated the ionization cross section for these molecules using the binary-encounter Bethe model and estimated the inelastic cross section for CCl_4 , SiCl_4 and GeCl_4 , where measured total cross sections are available.

1. Introduction

TiCl_4 is a gas with increasing technological use. It is a source of Ti, and of its compounds, for the coating of surfaces and the preparation of catalysts [1–9]. Recent density functional [10] and complete *ab initio* calculations [11] exist, with enough sophistication to determine the magnitude of the interaction. Due to the importance of this molecule in plasma-enhanced chemical vapour deposition, knowledge of e^- - TiCl_4 scattering data is warranted.

TiCl_4 has the same valence electronic configuration as XCl_4 ($X = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$), although atomic titanium has $3d^24s^2$ and the X atoms have s^2p^2 for the valence electronic configuration. Despite the intrinsic importance of the e^- - TiCl_4 collision process itself, it would be interesting to compare the TiCl_4 electron scattering cross sections with those of XCl_4 ($X = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$), in order to look for similarities and differences in their elastic cross sections.

Among these molecules, there are theoretical and experimental results for elastic and rotationally inelastic scattering of electrons by CCl_4 and SiCl_4 . The $\text{MS-X}\alpha$ was applied by Tossell and Davenport [12] to calculate elastic cross sections by CX_4 and SiX_4 ($X = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}$) for the 0–8 eV energy scattering range. A model complex optical potential was used by Jiang *et al* [13] to calculate total cross sections for a series of molecules, including CCl_4 , for energies from 10 eV to 1000 eV. Curik *et al* [14] used a model exchange potential to study elastic electron

§ Permanent address: Depto de Física, Universidade Federal do Maranhão, São Luís-MA, Brazil.

Table 1. Distance XCl for the different molecules.

Molecule	X-Cl (Å)
CCl ₄	1.767
SiCl ₄	2.019
GeCl ₄	2.113
TiCl ₄	2.185
HCl	1.275

collisions with CF₄ and CCl₄. Previously we have obtained elastic and rotationally inelastic cross sections for CCl₄ and SiCl₄ [15, 16], obtained with the Schwinger multichannel method with pseudopotentials (SMCPP) [17]. Experimental total cross sections for CCl₄ [18–20], SiCl₄ [21] and GeCl₄ [22] are also available. Recently, the energy dependence of the total cross section for electron scattering by chloromethanes has been investigated by Garcia and Blanco [23], in the energy range from 0.5 up to 10 keV. In this paper we present the results of electron-scattering cross section calculations for TiCl₄ and GeCl₄. Our calculations employed the SMCPP method at the fixed-nuclei static-exchange approximation, for energies from 5 eV up to 30 eV, where polarization effects are not too important. We are looking for similarities and differences in the cross sections of these molecules. As the Cl⁻ ion is much bigger than the positive ion, one may suspect that the cross section is dominated by the four anions and depends little on the cation C⁴⁺, Si⁴⁺, Ge⁴⁺ or Ti⁴⁺. On the other hand, the molecular sizes of the four molecules are different (as shown in table 1) and that may be a reason for the different cross sections.

Elastic, inelastic and ionization cross sections are a very important piece of information for plasma modellers. In order to estimate the inelastic cross section for these molecules, from our elastic results and from the experimental total cross sections, we also present the total ionization cross section for CCl₄, SiCl₄, GeCl₄ and TiCl₄, obtained by applying the binary-encounter Bethe (BEB) model [24]. The BEB method has been used successfully in calculations of total ionization cross sections of polyatomic molecules [25].

2. Methods

The electron elastic cross sections were calculated by means of the Schwinger multichannel method (SMC) [26, 27]. This is a variational method for the scattering amplitude that can be made very precise if the wavefunctions for the many channels are well described. To render the calculation feasible on currently available computers we have been using pseudopotentials [17], i.e. assuming that, for the beam energies we explore, the atomic cores are rigid, do not mix with and are not polarizable by the beam and valence electrons, and are describable by effective, though non-local, potentials. The use of pseudopotentials (effective potentials) to beam energies of up to 30 eV has proved very successful. Apparently any of the many pseudopotentials available in the literature will do for the energy range being considered [28], but systematically we use the BHS expressions [29].

Our application of the SMC to these tetrahalides assumed no polarization of the targets, in the following sense. The SMC scattering amplitude has the expression

$$[f_{\vec{k}_i, \vec{k}_f}] = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_m \rangle [A^{(+)}]_{mn}^{-1} \langle \chi_n | V | S_{\vec{k}_i} \rangle$$

where $|S_{\vec{k}_i}\rangle$ and $|S_{\vec{k}_f}\rangle$ are the input and output channels, that is the ground state target molecule with N electrons plus the incoming (or outgoing) electron. V is the interaction potential

between the molecule and the extra electron of the beam. The operator $A^{(+)}$ is well discussed in the references already quoted. The vectors $|\chi_m\rangle$ are a complete set of $(N + 1)$ -electron states. The approximations made in the SMC refer mainly to the space of vectors $|\chi_m\rangle$. In our case we use

$$|\chi_m\rangle = \mathcal{A}\{|\Phi\rangle|\varphi_m\rangle\}$$

where $|\Phi\rangle$ is the target ground state, $|\varphi_m\rangle$ are an as complete as possible set of one-electron wavefunctions and \mathcal{A} is the antisymmetrizer. Thus in our approximation we are not letting the target be polarized by the beam electrons. This sort of approximation is well known and it is defective when the incoming electrons are slow enough to appreciably deform the target. Frequently it is said that a lack of polarization causes errors at energies below 7 eV [16].

The ionization cross sections were calculated by means of the binary-encounter Bethe model [24]. The expression for the ionization cross section per molecular orbital is given by

$$\sigma_{\text{BEB}}(T) = \frac{S}{t + u + 1} \left[\frac{\ln t}{2} \left(1 - \frac{1}{t^2} \right) + 1 - \frac{1}{t} - \frac{\ln t}{t + 1} \right]$$

where T is the incident electron energy, t and u are normalized energies, $t = T/B$ and $u = U/B$; B is the binding energy and U is the electron kinetic energy of the molecular orbital, $S = 4\pi a_0^2 N R^2 / B^2$, where N is the orbital occupation number, $a_0 = 0.5292 \text{ \AA}$ and $R = 13.61 \text{ eV}$. The total ionization cross section is obtained by summing $\sigma_{\text{BEB}}(T)$ over the molecular orbitals that satisfy $T > B$.

Our calculations were performed in the fixed-nuclei static-exchange approximation at the experimental equilibrium geometries (table 1). The basis functions we used for Ti and Ge were obtained according to [30] and are shown in table 2. We also show in table 2 the basis set for Cl, used only in GeCl_4 calculations and also obtained according to [30]. The Cl basis used in TiCl_4 calculations and the basis set for the previous calculations on the other molecules are shown in [16]. As in previous studies [16, 31], we have not included in the calculations the symmetric combination of functions $[(x^2 + y^2 + z^2) \exp(-\alpha r^2)]$ in order to eliminate the linear dependence in the basis set.

Table 2. Cartesian Gaussian function exponents for Ti, Ge and Cl.

Type	Ti Exponent	Type	Ge Exponent	Cl Exponent
s	1.103 464	s	2.429 279	8.997 332
s	0.608 360	s	1.000 450	2.155 809
s	0.156 812	s	0.542 241	0.805 058
s	0.055 347	s	0.148 198	0.339 912
s	0.010 628	s	0.019 957	0.063 508
p	0.376 338	s	0.005 212	0.019 227
p	0.223 876	p	1.677 720	2.344 123
p	0.100 119	p	0.270 291	0.902 071
p	0.046 818	p	0.091 598	0.345 005
p	0.024 131	p	0.034 666	0.120 979
d	9.441 681	p	0.011 682	0.027 029
d	3.116 683	d	0.287 583	1.554 031
d	1.106 055	d	0.090 705	0.311 512
d	0.382 464			
d	0.117 024			

The binding energies B and the kinetic energies U used in the calculation of $\sigma_{\text{BEB}}(T)$ for these molecules were obtained using the package GAMESS [32] in an RHF calculation with a 3-21G(3d) basis set.

3. Results and discussion

In figures 1–5 we present the elastic differential cross sections (DCS) for the four molecules. One notes that the curves are similar, with maxima and minima located at the same angles. To understand the reason for this similarity, we also plot four times the differential cross section of an artificial molecule constructed from a single Cl surrounded by four centres of charge $0.25e$, distributed in a tetrahedron. With this procedure we obtained a closed-shell ‘CIH’ molecule, with the hydrogen atom divided into four parts, tetrahedrally distributed; this configuration of charges has no permanent dipole moment and simplifies the calculation (closed-shell molecule). Figure 6 shows the DCS for this artificial ‘CIH’ molecule for different sizes of the tetrahedron. For all energies the results are quite similar, suggesting that the scattering is mostly due to the chlorine atom. For purposes of comparison, we show in figures 2 and 3 the results of [14] for CCl_4 , obtained by solving the Schrödinger equation with a parameter free model potential. At 10 eV, the DCS of Curik *et al* show a structure around 120° not seen in our results, although there is agreement in shape among both results. At 15 eV one can also find agreement in shape, except for angles above 140° , where the DCS of Curik *et al* remain below ours.

At high impact energies, four times the DCS of the ‘CIH’ molecule is very similar to the differential cross section of the tetrachlorides (for energies above 15 eV, ‘CIH’ shows two of the three minimum structures). The conclusion is then very simple: with the possible exception of

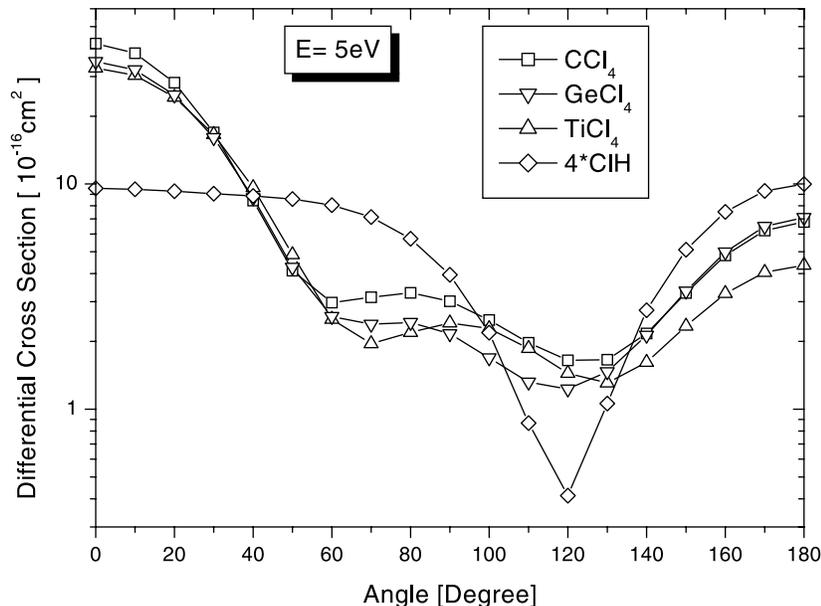


Figure 1. Elastic differential cross sections of the four tetrachlorides and four times the cross section of symmetrized CIH at 5 eV impact energy.

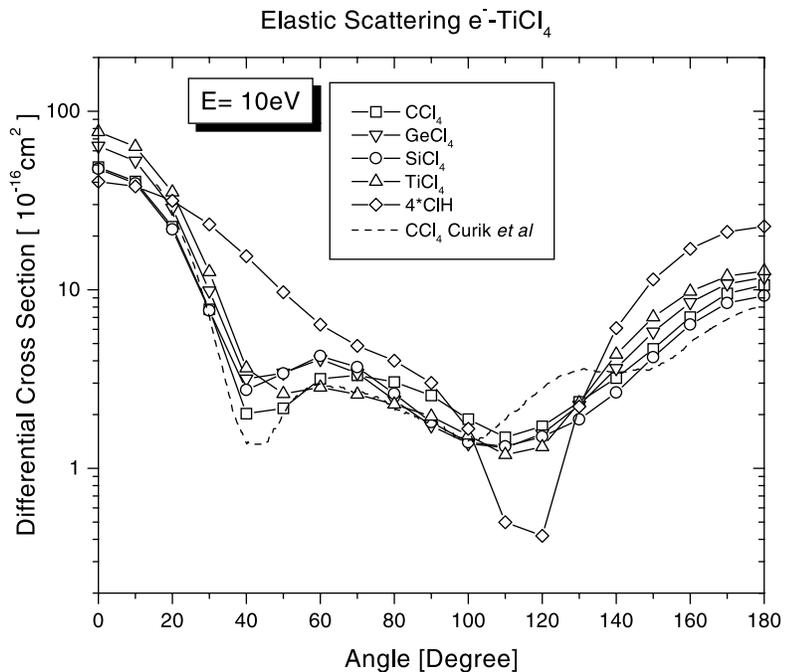


Figure 2. Elastic differential cross sections of the four tetrachlorides and four times the cross section of symmetrized CIH at 10 eV impact energy.

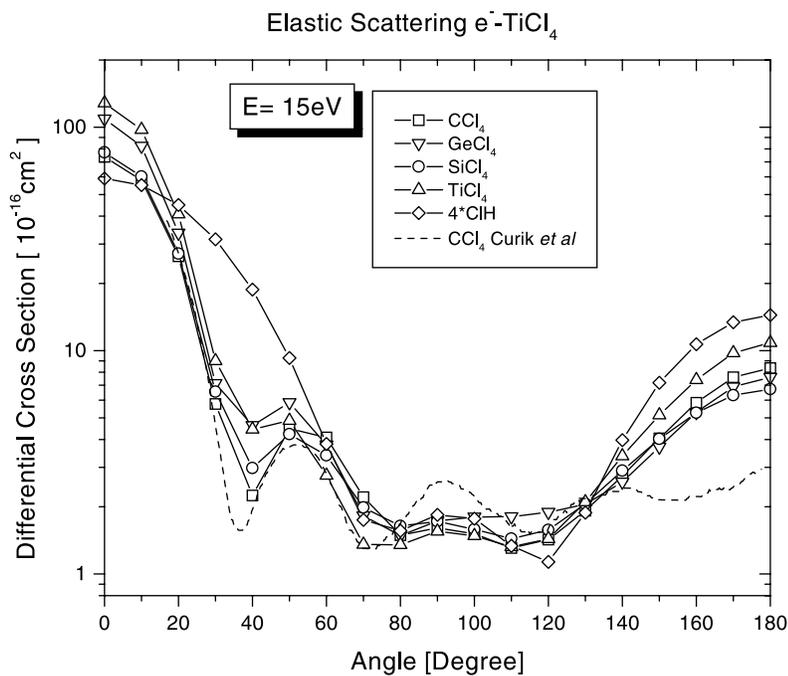


Figure 3. Elastic differential cross sections of the four tetrachlorides and four times the cross section of symmetrized CIH at 15 eV impact energy.

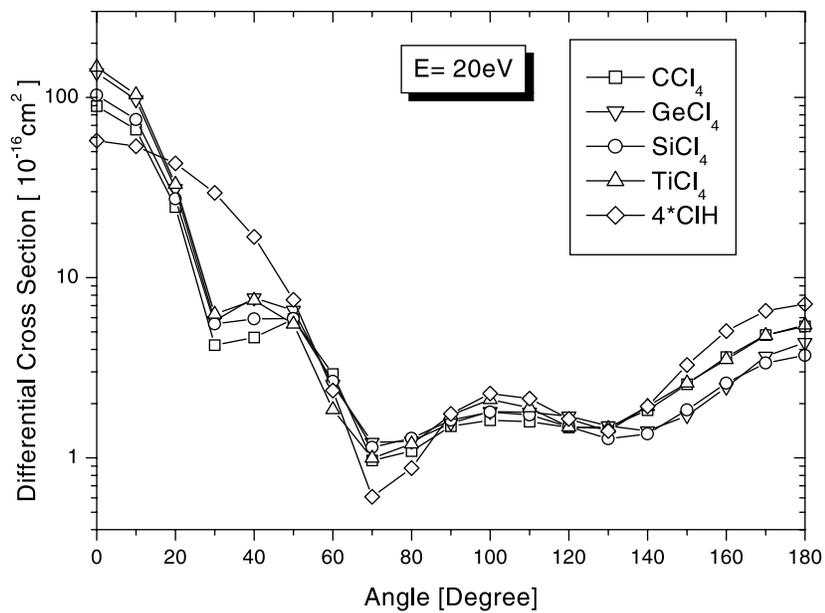


Figure 4. Elastic differential cross sections of the four tetrachlorides and four times the cross section of symmetrized CIH at 20 eV impact energy.

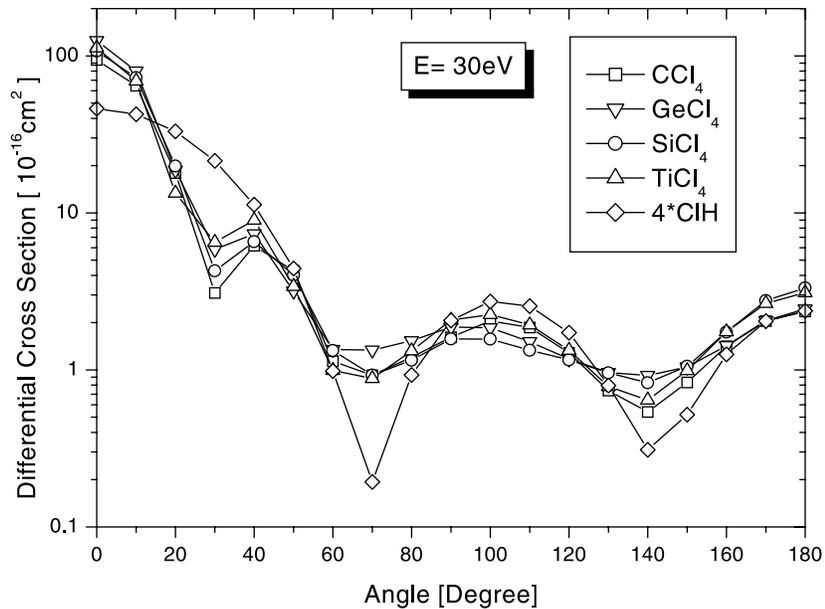


Figure 5. Elastic differential cross sections of the four tetrachlorides and four times the cross section of symmetrized CIH at 30 eV impact energy.

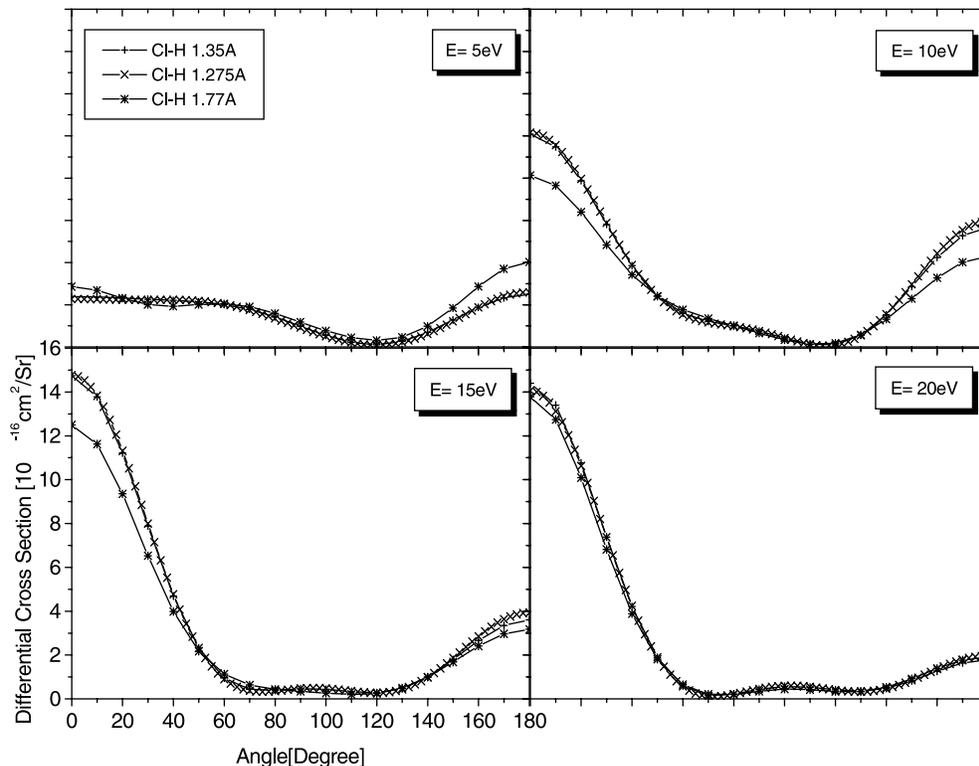


Figure 6. Elastic differential cross sections of the different sizes of the tetrahedron of the 'ClH' molecule.

the forward scattering (small angles), the four Cl^- scatter independently, with no interference among them, with no dependence on their mutual distance, and no shading of the others or hiding the incident electron beam from the ions behind. The cations are so small that they make no appreciable contribution to the cross section (at least for angles greater than zero). However, these effects seem to be important at lower energies.

For forward scattering, that is, at low scattering angles, where the higher partial waves contribute, we are able to see some important differences in figures 1–5 (observe that we are using a logarithmic scale so that the differences at zero scattering angle are relatively important). The differences seen in figures 1–5 between the differential cross sections of 'ClH' and XCl_4 are expected, once the XCl_4 molecules are able to couple higher angular momenta than 'ClH'. The DCS is then integrated in two different ways. First, we calculated the integral elastic cross section to obtain the curves of figure 7. There one notes different cross sections for the four halides, especially in the region between 5 and 20 eV. In this region, the cross sections follow roughly the hierarchy of molecular sizes, though CCl_4 being appreciably smaller than the other halides has a larger cross section in some energy ranges. Secondly, we include a factor of $(1 - \cos \theta)$ in the integrand to obtain the momentum transfer cross section. The factor is zero at $\theta = 0$ so that it eliminates the contribution of the forward scattering. The result is shown in figure 8 where one sees that the XCl_4 molecules become similar again. Also, one can see that for high energies four times the momentum transfer cross section of the 'ClH' molecule becomes closer to the results of XCl_4 molecules, for the reason discussed above.

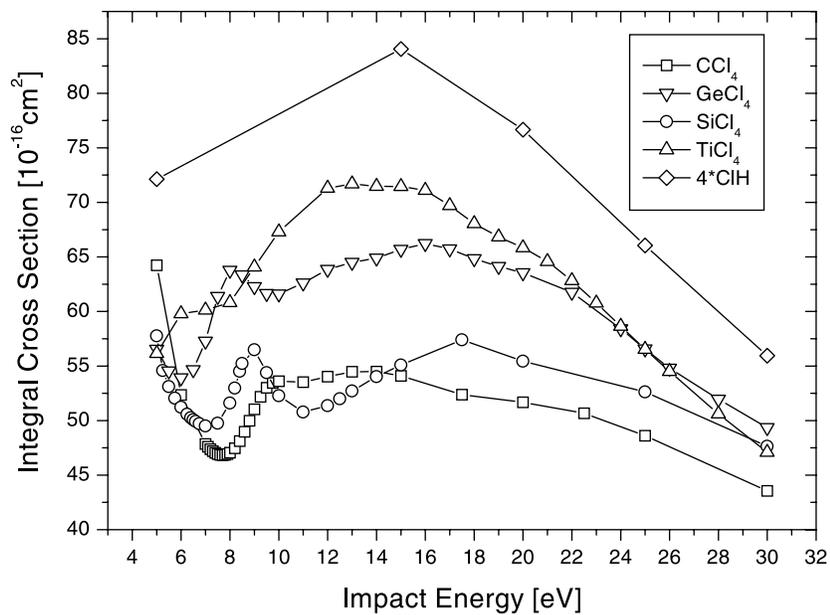


Figure 7. Elastic integral cross sections of the four tetrachlorides and four times the cross section of symmetrized CIH.

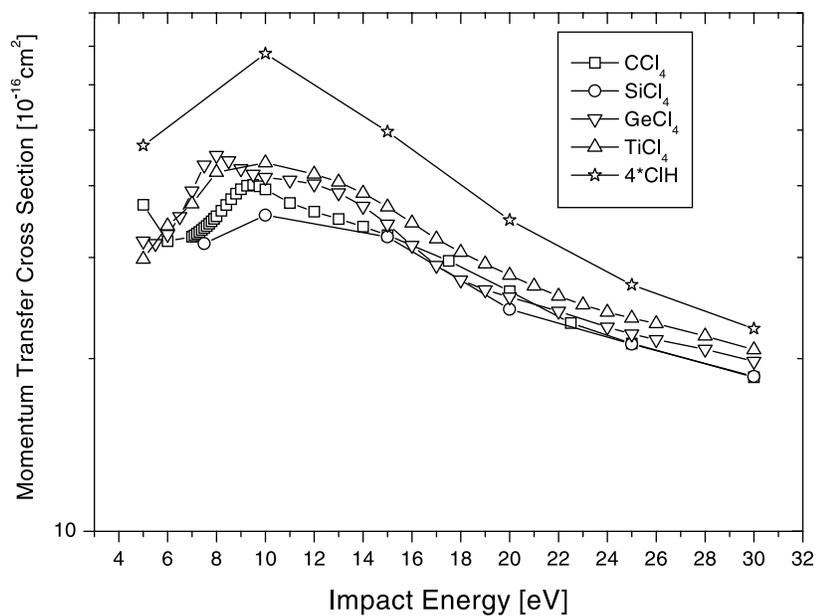


Figure 8. Elastic momentum transfer cross sections of the four tetrachlorides and four times the cross section of symmetrized CIH.

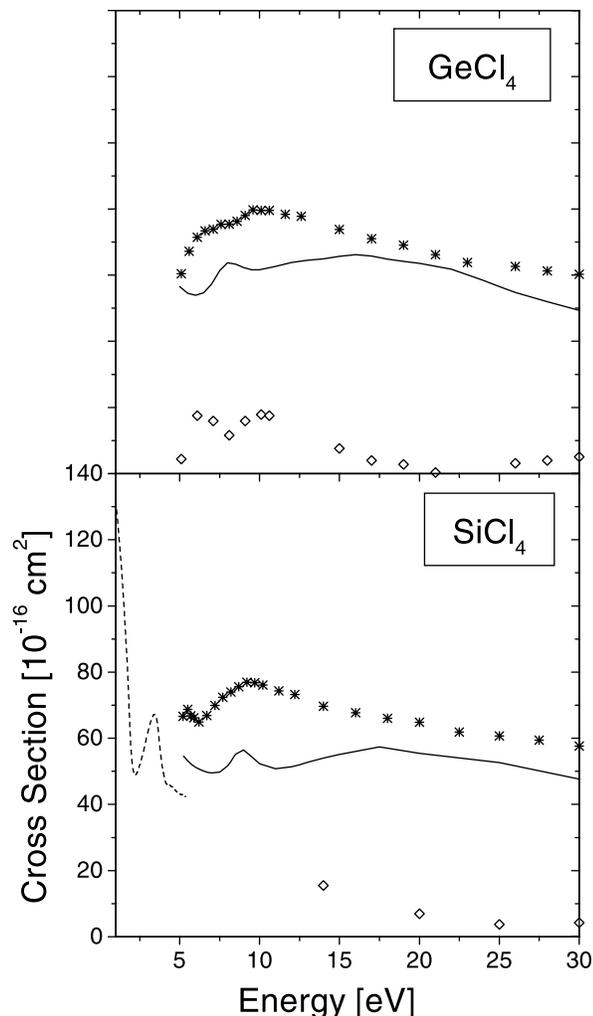


Figure 9. Our elastic integral cross sections for GeCl_4 and SiCl_4 (full curves); elastic integral cross sections of [12] (broken curve); measured total cross sections from [22, 21] for GeCl_4 and SiCl_4 , respectively (stars); estimated inelastic cross sections (open diamonds).

In figures 9 and 10 we present our elastic cross sections along with the measured total cross sections for CCl_4 , SiCl_4 and GeCl_4 from [18, 21, 22] and theoretical MS-X α results of [12]. We also show in figure 10 the theoretical results of [13, 14], our previous results of [15] and the total cross section of [19, 20]. The shape of the elastic cross section and the total cross section for each one of these molecules is similar. For CCl_4 (figure 10), our cross sections follow the shape of the theoretical results of [14] and the experimental total cross sections. The results of Jiang *et al* remain above all of the curves. In figures 9 and 10 we also present the estimated inelastic cross sections for these molecules, obtained through the differences of the total cross section and the elastic plus total ionization cross section, which are presented in figure 11 for the four tetrachlorides.

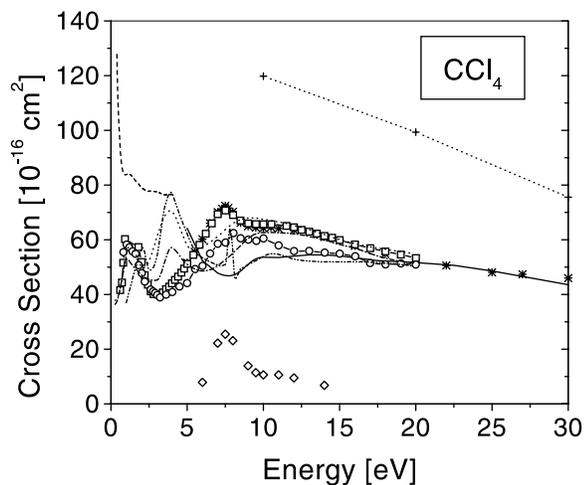


Figure 10. Present elastic integral cross sections (full curves) and present estimated inelastic cross sections (open diamonds); elastic cross integral cross sections of [12] (broken curve); measured total cross sections of [18] (stars); measured total cross sections of [20] (open circles); measured total cross sections of [19] (open squares); elastic integral cross section of [14] using their SMCE SEP approximation (dotted curve); elastic integral cross section of [14] using their HFEGE SEP approximation (chain curve); elastic integral cross section of [15] (double-dotted chain curve); elastic integral cross section of [33] (dotted curve with plus).

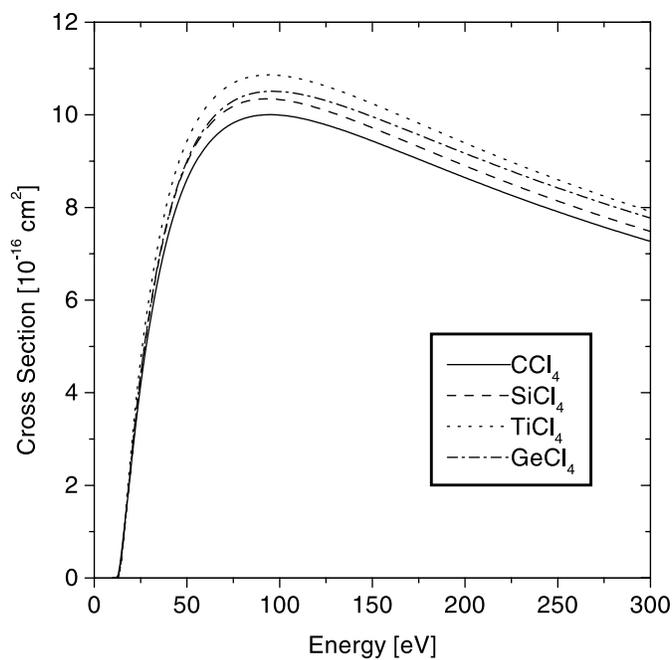


Figure 11. Total ionization cross sections of the four tetrachlorides.

4. Summary

We conclude our findings in the following way. The tetrahedral chlorides all have similar elastic cross sections away from the forward direction. At high impact energies the cross section is due only to the Cl^- ions scattering independently and incoherently. Furthermore, one cannot note the effects of shading and hiding behind that one would expect from a geometrical optics cross section. Only for angles very near those of forward scattering do the molecules present different cross sections, which barely follow a hierarchy of molecular sizes. We also presented the total ionization cross sections for these tetrachlorides and estimated the inelastic cross sections for CCl_4 , $SiCl_4$ and $GeCl_4$. This is an important piece of information for plasma modellers.

Acknowledgments

The authors acknowledge support from the Brazilian agency Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). DLA acknowledges support from the Brazilian agency CAPES through the Universidade Federal do Maranhão (UFMA) PICD programme, MHFB acknowledges Professors Carlos M de Carvalho and Ivo A Hümmelgen (PADCT-620081/97-0 CEMAT) for computational support at Departamento de Física-UFPR. Our calculations were performed at CENAPAD-SP, at CENAPAD-NE and at DF-UFPR.

References

- [1] Beer T A, Laimer J and Stori H 2000 *J. Vac. Sci. Technol. A* **18** 423
- [2] Takeuchi T, Miyoshi H, Egashira Y and Komiyama H 1999 *J. Electrochem. Soc.* **146** 564
- [3] Cotton F A, Murillo C A and Petrukhina M A 1999 *J. Organomet. Chem.* **573** 78
- [4] Ghosh A K and Kawahama R 1999 *Tetrahedron Lett.* **40** 1083
- [5] Deura T N, Wakino M, Matsunaga T, Suzuki R O and Ono K 1998 *Metall. Mater. Trans. B* **29** 1167
- [6] Mori H, Hasebe K and Terano M 1998 *Macromol. Chem. Phys.* **199** 2709
- [7] Magni E and Somorjai G A 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 8788
- [8] Prange R and Neuschütz D 1999 *J. Physique IV* **9** 811
- [9] Itoh T, Chang M and Ellwanger R 1999 *Electron. Solid State Lett.* **2** 531
- [10] Focsa C, Bencheikh M and Pettersson L G M 1998 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **31** 2857
- [11] Webb S P and Gordon M S 1999 *J. Am. Chem. Soc.* **121** 2552
- [12] Tossell J A and Davenport J W 1984 *J. Chem. Phys.* **80** 813
- [13] Jiang Y, Sun J and Wan L 1995 *Phys. Rev. A* **52** 398
- [14] Curik R, Gianturco F A and Sanna N 2000 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **33** 615
- [15] Natalense A P P, Bettega M H F, Ferreira L G and Lima M A P 1995 *Phys. Rev. A* **52** R1
- [16] Varella M T do N, Natalense A P P, Bettega M H F and Lima M A P 1999 *Phys. Rev. A* **60** 3684
- [17] Bettega M H F, Ferreira L G and Lima M A P 1993 *Phys. Rev. A* **47** 1111
- [18] Szymtkowski Cz, Krzysztofowicz A M, Janicki P and Rosenthal L 1992 *Chem. Phys. Lett.* **199** 191
- [19] Jones R K 1986 *J. Chem. Phys.* **84** 813
- [20] Hamada A and Sueoka O 1995 *Appl. Surf. Sci.* **85** 64
- [21] Mozejko P, Kasperski G, Szymtkowski Cz, Zecca A, Karwasz G P, Del Longo L and Brusa R S 1999 *Eur. Phys. J. D* **6** 481
- [22] Szymtkowski Cz, Mozejko P and Kasperski G 1997 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **30** 4364
- [23] Garcia G and Blanco F 2000 *Phys. Rev. A* **62** 044702
- [24] Kim Y-K and Rudd M E 1994 *Phys. Rev. A* **50** 3954
- [25] Kim Y-K, Hwang W, Weinberger N M, Ali M A and Rudd M E 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 1026
Ali M A, Kim Y-K, Hwang W, Weinberger N M and Rudd M E 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 9602
Nishimura H, Huo W M, Ali M A and Kim Y-K 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 3811
- [26] Takatsuka K and McKoy V 1981 *Phys. Rev. A* **24** 2473
Takatsuka K and McKoy V 1984 *Phys. Rev. A* **30** 1734
- [27] Lima M A P, Brescansin L M, da Silva A J R, Winstead C and McKoy V 1990 *Phys. Rev. A* **41** 327

- [28] Oliveira A J, Lima M A P and Ferreira L G 1997 *20th Int. Conf. on the Physics of Electronic and Atomic Collisions (23–9 July 1997, Vienna)* ed F Aumayr, G Betz and Winter H P Scientific program and abstracts of contributed papers p WE080
- [29] Bachelet G, Hamann D R and Schlüter M 1982 *Phys. Rev. B* **26** 4199
- [30] Bettega M H F, Natalense A P P, Lima M A P and Ferreira L G 1996 *Int. J. Quantum Chem.* **60** 821
- [31] Varella M T do N, Bettega M H F, Lima M A P and Ferreira L G 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 6396
- [32] Schmidt M W et al 1993 *J. Comput. Chem.* **14** 1347
- [33] Jiang Y, Sun J and Wan L 1995 *Phys. Rev.* **52** 398

Referências Bibliográficas

- [1] AZEVEDO, D. L., BETTEGA, M. H. F., FERREIRA, L. G., & LIMA, M. A. P. [2000]. Scattering of low-energy electrons by TiCl_4 , GeCl_4 , SiCl_4 and CCl_4 : a comparison of elastic cross sections. *Journal of Physics B-Atomic Molecular and Optical Physics*, **33**, 1-12.
- [2] AZEVEDO, D. L. & LIMA, M. A. P. [2001]. Effective Configurations in Electron-Molecule Scattering II. *Physical Review A*, **63**, 062703.
- [3] AZEVEDO, D. L., SILVA, A. J. R. D., & LIMA, M. A. P. [2000]. Effective Configurations in Electron-Molecule Scattering. *Physical Review A*, **61**, 042702.
- [4] BACHELET, G. B., HAMANN, D. R., & SCHLUTER, M. [1982]. Pseudopotentials That Work - From H to Pu. *Physical Review B-Condensed Matter*, **26**, 4199-4228.
- [5] BAUSCHLICHER, C. W. [1980]. Construction of Modified Virtual Orbitals (Mvos) Which Are Suited for Configuration-Interaction Calculations. *Journal of Chemical Physics*, **72**, 880-885.
- [6] BETTEGA, M. H. F., FERREIRA, L. G., & LIMA, M. A. P. [1993]. Transferability of Local-Density Norm-Conserving Pseudopotentials to Electron-Molecule-Collision Calculations. *Physical Review A*, **47**, 1111-1118.
- [7] BETTEGA, M. H. F., FERREIRA, L. G., & LIMA, M. A. P. [1998]. Electronic Excitation of Xh_4 ($\text{X} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) by Electron Impact. *Physical Review A*, **57**, 4987-4990.
- [8] BETTEGA, M. H. F., LIMA, M. A. P., & FERREIRA, L. G. [2000]. Elastic Scattering of Low-Energy Electrons by Ocs Molecules. *Australian Journal of Physics*, **53**, 399-411.

- [9] BETTEGA, M. H. F., NATALENSE, A. P. P., LIMA, M. A. P., & FERREIRA, L. G. [2000]. Elastic Scattering of Low-Energy Electrons by Carbon Disulphide. *Brazilian Journal of Physics*, **30**, 189-194.
- [10] BETTEGA, M. H. F., OLIVEIRA, A. J. S., NATALENSE, A. P. P., LIMA, M. A. P., & FERREIRA, L. G. [1998]. Static-Exchange Cross Sections for Electron-Collisions With B₂H₆, C₂H₆, Si₂H₆, and Ge₂H₆. *European Physical Journal D*, **1**, 291-296.
- [11] BETTEGA, M. H. F., VARELLA, M. T. D., FERREIRA, L. G., & LIMA, M. A. P. [1998]. Elastic Scattering of Low-Energy Electrons by Ozone. *Journal of Physics B-Atomic Molecular and Optical Physics*, **31**, 4419-4426.
- [12] BISHOP, D. M. & CHEUNG, L. M. [1978]. Rigorous Theoretical Investigation of Ground-State of H-2. *Physical Review A*, **18**, 1846-1852.
- [13] DALBA, G., FORNASINI, P., LAZZIZZERA, I., RANIERI, G., & ZECCA, A. [1980]. Measurements of Total Absolute Cross-Sections for 0.2-100 Ev Electrons on H-2. *Journal of Physics B-Atomic Molecular and Optical Physics*, **13**, 2839-2848.
- [14] DAPAIXAO, F. J., LIMA, M. A. P., & MCKOY, V. [1996]. Elastic E-No Collisions. *Physical Review A*, **53**, 1400-1406.
- [15] DASILVA, A. J. R., LIMA, M. A. P., BRESCANSIN, L. M., & MCKOY, V. [1990]. Schwinger Multichannel Method - a Study of a Feshbach Resonance in E-H-2 Collisions. *Physical Review A*, **41**, 2903-2905.
- [16] DAVIDSON, E. R. [1972]. Properties and Uses of Natural Orbitals. *Reviews of Modern Physics*, **44**, 451-464.
- [17] DINIZ, R. B., LIMA, M. A. P., & PAIXAO, F. J. D. [1999]. Elastic Differential Cross Sections for Electron Collision With Cf₃ and Cf₃h. *Journal of Physics B-Atomic Molecular and Optical Physics*, **32**, L539-L545.
- [18] GELTMAN, S. [1969]. *Topics in Atomic Collision Theory* (Academic Press, New York).

- [19] GIBSON, T. L. & MORRISON, M. A. [1984]. Ab initio Nonadiabatic Polarization Potentials for Electron- Molecule Scattering - the E-H-2 System. *Physical Review A*, **29**, 2497-2508.
- [20] GUPTA, G. P., DEB, N. C., & MSEZANE, A. Z. [2000]. R-Matrix Calculation of Electron Impact Excitation of Fine- Structure Levels of Ne-Like Iron. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **74**, 257-266.
- [21] HUNT, W. J. & GODDARD, J. A. [1969]. Excited States of H₂O Using Improved Virtual Orbitals. *Chemical Physics Letters*, **3**, 414-418.
- [22] HUO, W. M. & KIM, Y.-K. [1999]. Electron Collision Cross-Section Data for Plasma Modeling. *IEEE Transactions on plasma Science*, **27**, 1225.
- [23] HUO, W. M., LIMA, M. A. P., GIBSON, T. L., & MCKOY, V. [1987]. Correlation-Effects in Elastic E-N-2 Scattering. *Physical Review A*, **36**, 1642-1648.
- [24] JOACHAIN, C. J. [1979]. *Quantum Collision Theory* (North-Holland, Bruxelles, Bélgica).
- [25] JONES, R. K. [1985]. Absolute Total Cross-Section for Electron-Scattering From Molecular-Hydrogen From 1 to 50 Ev. *Physical Review A*, **31**, 2898-2904.
- [26] KOLOS, W. & WOLNIEWIECZ [1967]. Polarizability of Hydrogen Molecule. *Journal of Chemical Physics*, **46**, 1426-&.
- [27] LENGFIELD, B. H., RESCIGNO, T. N., & MCCURDY, C. W. [1991]. Ab initio Study of Low-Energy Electron-Methane Scattering. *Physical Review A*, **44**, 4296-4308.
- [28] LIMA, M. A. P., BRESANSIN, L. M., DASILVA, A. J. R., WINSTEAD, C., & MCKOY, V. [1990]. Applications of the Schwinger Multichannel Method to Electron- Molecule Collisions. *Physical Review A*, **41**, 327-332.
- [29] LIMA, M. A. P. & MCKOY, V. [1988]. Aspects of the Schwinger Multichannel Variational Formulation. *Physical Review A*, **38**, 501-503.

- [30] LIMA, M. A. P. & MCKOY, V. [1988]. Aspects of the Schwinger Multichannel Variational Formulation. *Physical Review A*, **38**, 501-503.
- [31] LINDER, F. & SCHMIDT, H. [1971]. Rotational and Vibrational Excitation of H₂ by Slow Electron Impact. *Zeitschrift Fur Naturforschung Part a-Astrophysik Physik Und Physikalische Chemie*, **A 26**, 1603-&.
- [32] LOWDIN, P. O. [1959]. Correlation Problem in Many-Electron Quantum Mechanics .1. Review of Different Approaches and Discussion of Some Current Ideas. *Advances in Chemical Physics*, **2**, 207-322.
- [33] MACHADO, A. M. & LEE, M. T. [1999]. Application of the Method of Continued Fractions for the Distorted-Wave Green Function in Electron-Molecule Scattering. *Journal of Physics B-Atomic Molecular and Optical Physics*, **32**, L81-L87.
- [34] NATALENSE, A. P. P., BETTEGA, M. H. F., FERREIRA, L. G., & LIMA, M. A. P. [1999]. Halogenation Effects in Electron Scattering From CHF₃, CH₂F₂, CH₃F, CHCl₃, CH₂Cl₂, CH₃Cl, CFCl₃, CF₂Cl₂, AND CF₃Cl. *Physical Review A*, **59**, 879-881.
- [35] NATALENSE, A. P. P., FERREIRA, L. C., & LIMA, M. A. P. [1998]. 25-State Calculation for E(-)-Na-2 Scattering. *Physical Review Letters*, **81**, 3832-3835.
- [36] NATALENSE, A. P. P., SARTORI, C. S., FERREIRA, L. G., & LIMA, M. A. P. [1996]. Electronic Excitation of H-2 by Electron Impact Using Soft Norm-Conserving Pseudopotentials. *Physical Review A*, **54**, 5435-5437.
- [37] NATALENSE, A. P. P., VARELLA, M. T. D., BETTEGA, M. H. F., FERREIRA, L. G., & LIMA, M. A. P. [1999]. Elastic and Rotationally Inelastic Cross Sections for Low- Energy Electron Scattering by So₂ Molecules. *Journal of Physics B-Atomic Molecular and Optical Physics*, **32**, 5523-5538.
- [38] PARK, C. [1985]. Radiation Enhancement by Nonequilibrium in Earth's Atmosphere. *J. Spacecraft and Rockets*, **22**, 27.

- [39] RESCIGNO, T. N., BYRUM, D. A., ISAACS, W. A., & MCCURDY, C. W. [1999]. Theoretical Studies of Low-Energy Electron-Co₂ Scattering: Total, Elastic, and Differential Cross Sections. *Physical Review A*, **60**, 2186-2193.
- [40] RESCIGNO, T. N. & SCHNEIDER, B. I. [1992]. Electron-Impact Excitation of the T and V States of Ethylene - an Ab initio Study. *Physical Review A*, **45**, 2894-2902.
- [41] SAKURAI, J. J. & TUAN, S. F. [1994]. *Modern Quantum Mechanics - Revised Edition* (Addison-Wesley Publishing Company, Late of the University of California, LA).
- [42] SARTORI, C. S., DAPAIXAO, F. J., & LIMA, M. A. P. [1997]. Superelastic Cross Sections in E(-)-H₂ Scattering. *Physical Review A*, **55**, 3243-3246.
- [43] SARTORI, C. S., PAIXAO, F. J. D., & LIMA, M. A. P. [1998]. Transitions Between Excited Electronic States of H₂ Molecules by Electron Impact. *Physical Review A*, **58**, 2857-2863.
- [44] SCHMIDT, M. W., BALDRIDGE, K. K., BOATZ, J. A., ELBERT, S. T., GORDON, M. S., JENSEN, J. H., KOSEKI, S., MATSUNAGA, N., NGUYEN, K. A., SU, S. J., WINDUS, T. L., DUPUIS, M., & MONTGOMERY, J. A. [1993]. General Atomic and Molecular Electronic-Structure System. *Journal of Computational Chemistry*, **14**, 1347-1363.
- [45] SCHNEIDER, B. I. & COLLINS, L. A. [1984]. Comparative-Study of Low-Energy 2-Sigma-G⁺ and 2-Pi-G Scattering in Molecular Nitrogen. *Physical Review A*, **30**, 95-99.
- [46] SHYN, T. W. & SHARP, W. E. [1981]. Angular-Distributions of Electrons Elastically Scattered From H₂. *Physical Review A*, **24**, 1734-1740.
- [47] SLUSHER, R. E. [1999]. Laser Technology. *Review of Modern Physics*, **71**, 471.
- [48] SRIVASTAVA, S. K., CHUTJIAN, A., & TRAJMAR, S. [1975]. Absolute Elastic Differential Electron-Scattering Cross- Sections in Intermediate Energy Region .1. H₂. *Journal of Chemical Physics*, **63**, 2659-2665.

- [49] STIBBE, D. T. & TENNYSON, J. [1996]. Time-Delay Matrix Analysis of Resonances in Electron Scattering: E(-)-H₂ and H₂(+). *Journal of Physics B-Atomic Molecular and Optical Physics*, **29**, 4267-4283.
- [50] SZABO, A. & OSTLUND, N. S. [1996]. *Modern Quantum Chemistry* (Dover Publications, Inc., Mineola, NY).
- [51] TAKATSUKA, K. & MCKOY, V. [1981]. Extension of the Schwinger Variational Principle Beyond the Static-Exchange Approximation. *Physical Review A*, **24**, 2473. *ibid.* Theory of Electronically Inelastic-Scattering of Electrons by Molecules, **30**, 1734 (1984).
- [52] TAYLOR, J. R. [1972]. *Scattering Theory* (John Wiley & Sons Inc., New York, USA).
- [53] VARELLA, M. T. D., BETTEGA, M. H. F., & LIMA, M. A. P. [1997]. Cross Sections for Rotational Excitations of CH₄, SiH₄, GeH₄, SnH₄ and PbH₄ by Electron Impact. *Zeitschrift Fur Physik D-Atoms Molecules and Clusters*, **39**, 59-67.
- [54] VARELLA, M. T. D., BETTEGA, M. H. F., LIMA, M. A. P., & FERREIRA, L. G. [1999]. Low-Energy Electron Scattering by H₂O, H₂S, H₂Se, and H₂Te. *Journal of Chemical Physics*, **111**, 6396-6406.
- [55] VARELLA, M. T. D., BETTEGA, M. H. F., SILVA, A. J. R. D., & LIMA, M. A. P. [1999]. Cross Sections for Rotational Excitations of NH₃, PH₃, AsH₃, and SbH₃ by Electron Impact. *Journal of Chemical Physics*, **110**, 2452-2464.
- [56] VARELLA, M. T. D., FERREIRA, L. G., & LIMA, M. A. P. [1999]. Cross Sections for Elastic Scattering of Low-Energy Electrons by Trimethylarsine (Tmas). *Journal of Physics B-Atomic Molecular and Optical Physics*, **32**, 2031-2039.
- [57] VARELLA, M. T. D., NATALENSE, A. P. P., BETTEGA, M. H. F., & LIMA, M. A. P. [1999]. Low-Energy Electron Scattering by CF₄, CCl₄, SiCl₄, SiBr₄, and SiI₄. *Physical Review A*, **60**, 3684-3693.

- [58] WEATHERFORD, C. A., BROWN, F. B., & TEMKIN, A. [1987]. Inclusion of Electron Correlation for the Target Wave-Function in Low-Energy to Intermediate-Energy E-N₂ Scattering. *Physical Review A*, **35**, 4561–4566.
- [59] WINSTEAD, C. & MCKOY, V. [1998]. Electron Collisions With Nitrous Oxide. *Physical Review A*, **57**, 3589–3597.