

**Aplicações do Método Multicanal
de Schwinger com Pseudopotenciais
ao Espalhamento de Elétrons
por Moléculas**

Alexandra Pardo Policastro Natalense

Aplicações do Método Multicanal de Schwinger com Pseudopotenciais ao Espalhamento de Elétrons por Moléculas

Alexandra Pardo Policastro Natalense

Orientador: Prof. Marco Aurélio Pinheiro Lima

Co-orientador: Prof. Luiz Guimarães Ferreira

Este exemplar corresponde à edição final da tese de doutorado defendida pela aluna Alexandre Pardo Policastro Natalense e aprovada pela Comissão Julgadora 12/01/98 J.A. Kunz

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutora em física - UNICAMP, dezembro de 1997.

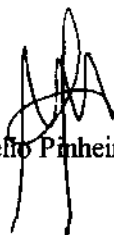
PARECER DE APROVAÇÃO

DEFESA DE TESE DE DOUTORADO DE

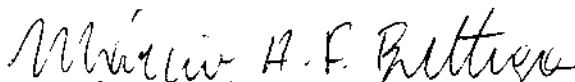
ALEXANDRA PARDO POLICASTRO NATALENSE

DATA : 18 / 12 / 97

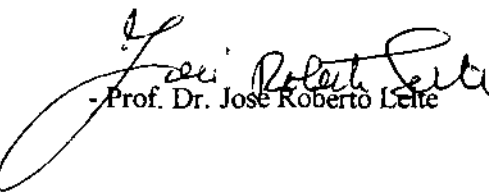
BANCA EXAMINADORA:



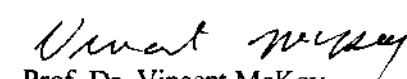
- Prof. Dr. Marco Aurélio Pinheiro Lima (Orientador da Candidata)



- Prof. Dr. Márcio Henrique Franco Bettega



- Prof. Dr. José Roberto Leite



- Prof. Dr. Vincent McKoy



- Prof. Dr. Luiz Guimarães Ferreira

... “There’s more to see than can ever be seen,
more to do than can ever be done.”

Elton John “Circle of Life”

Agradecimentos

- Ao Prof. Marco Aurélio Pinheiro Lima, pela orientação deste trabalho, incentivo e amizade
- Ao Prof. Luiz Guimarães Ferreira, pela orientação deste trabalho e pelas dicas preciosas
- Ao Prof. Márcio Henrique Franco Bettega, que, apesar da distância, esteve sempre presente ao longo destes quatro anos
- Ao Prof. Cláudio Sérgio Sartori pela colaboração no estudo da molécula de H_2
- Ao Prof. Antônio José Roque da Silva pelas dicas e discussões sempre produtivas
- Ao Sr. Sidney Pio de Campos, cuja incansável dedicação à manutenção e instalação da rede computacional do Instituto, tornou possível a realização deste trabalho
- Aos colegas do grupo de Física Atômica e Molecular: Márcio Varella, Roberto, Antônio Oliveira, David, Claudia e Romarly pela amizade e companheirismo em todas as horas
- Aos meus pais Francisco e Raquel e aos meus irmãos André e Giuliana pela paciência e compreensão
- Ao Júlio, pelo apoio incondicional e incentivo em todos os momentos
- Ao CNPq e à FAPESP pelo apoio financeiro

Resumo

Este estudo mostra aplicações do método multicanal de Schwinger com pseudopotenciais ao espalhamento de elétrons por diversas moléculas em quatro diferentes níveis de aproximação: (i) aproximação estático-troca, (ii) excitações eletrônicas na aproximação de dois canais, (iii) espalhamento elástico incluindo efeitos de polarização e (iv) acoplamento multicanal com efeitos de polarização. Os resultados concordam com os dados experimentais disponíveis na literatura, respeitando-se a faixa de energia de impacto onde cada aproximação é válida. A utilização de pseudopotenciais na descrição dos elétrons de caroço do alvo molecular em cálculos de espalhamento de elétrons se mostrou muito eficiente em todas as aproximações estudadas, confirmando os indicativos de estudos anteriores. O método nos fornece uma ferramenta confiável e poderosa na descrição de alvos moleculares com muitos elétrons. Além disso, são discutidos alguns detalhes sobre a validade do método multicanal de Schwinger em cada uma das aproximações utilizadas.

Abstract

This study shows applications of the Schwinger multichannel method with pseudopotentials at four different levels of approximation: (i) static-exchange approximation, (ii) two-channel electronic excitations, (iii) elastic scattering including polarization effects and (iv) multichannel coupling with polarization effects. The theoretical results agree with available experimental data, considering the electron impact energy where each approximation is designed to be valid. The use of pseudopotentials to describe the core of molecular targets in electron scattering calculations was shown to be very efficient in all studied approximations, and confirm the hints of earlier studies. The method is a reliable and powerful framework to describe many-electron molecules. Also, some details on the validity of the Schwinger multichannel method in each approximation are discussed.

Índice

1. Introdução	1
2. Pseudopotenciais “Norm-Conserving”	4
3. O Método Multicanal de Schwinger e a Implementação dos Pseudopotenciais	9
4. Espalhamento Elástico de Elétrons por CF_xCl_{4-x} , CH_xCl_{4-x} e CH_xF_{4-x}	21
5. Excitação Eletrônica por Impacto de Elétrons: Molécula de H_2	37
6. Espalhamento Elástico de Elétrons Incluindo Efeitos de Polarização: Molécula de CH_4	44
7. Seção de Choque Total Incluindo Acoplamento Multicanal e Efeitos de Polarização: Molécula de Na_2	61
Conclusão	73
Bibliografia	76
Apêndice A - Conservação da Norma	81
Apêndice B - Tabelas de Seções de Choque	84
Apêndice C - Produção Científica	98

Capítulo 1

Introdução

Seções de choque de espalhamento de elétrons por moléculas como CH_4 , CH_3Cl , CF_4 , etc. têm sido objeto de grande interesse, principalmente devido à crescente utilização de algumas destas substâncias em plasmas de baixa temperatura, utilizados na fabricação e tratamento de materiais [1]. As colisões entre elétrons e moléculas do plasma geram espécies altamente reativas como radicais, íons e átomos que podem iniciar processos químicos como etching, polimerização, nitretação, etc. A modelagem numérica dos chamados plasmas frios depende do conhecimento destas seções de choque. Porém, existem na literatura poucos resultados teóricos disponíveis, e em geral somente para espalhamento elástico de elétrons por moléculas pequenas. A dificuldade de se realizar este tipo de estudo utilizando métodos *ab-initio* é que o esforço computacional envolvido no problema cresce à medida em que aumenta o tamanho dos alvos moleculares, atingindo rapidamente o limite computacional. Além disso, trata-se de um problema de muitos corpos, onde o controle das aproximações utilizadas é de fundamental importância.

O estudo do espalhamento de elétrons por moléculas é realizado em duas etapas: a primeira consiste em descrever adequadamente o alvo molecular, e a segunda é o cálculo do espalhamento propriamente dito. Neste trabalho são utilizados os chamados pseudopotenciais “norm-conserving” na descrição do alvo molecular. A idéia básica tem como objetivo reduzir o esforço computacional do problema, substituindo os elétrons de caroço

e o núcleo de cada átomo da molécula por um pseudopotencial. A valência molecular é descrita dentro da aproximação Hartree-Fock. O cálculo das seções de choque de espalhamento de elétrons é então realizado utilizando o método multicanal de Schwinger [2], adaptado para tratar moléculas descritas por estes pseudopotenciais [3]. Antes do início deste trabalho, o método já havia sido aplicado ao estudo de espalhamento elástico de elétrons (na aproximação estático-troca) por CH_4 , SiH_4 , GeH_4 , Si_2H_6 [3], CF_4 , CCl_4 , SiCl_4 , SiBr_4 e SiI_4 [4] e ao espalhamento inelástico de elétrons por CH_2O [3]. Estas primeiras aplicações indicaram que a utilização de pseudopotenciais, inicialmente desenhados para aplicações em física do estado sólido, pode ser muito eficiente no estudo do espalhamento de elétrons por moléculas. Porém, aplicações envolvendo a descrição da distorção do alvo molecular devido ao campo elétrico do elétron incidente (polarização) ainda não haviam sido estudadas.

O objetivo principal desta tese de doutoramento é, através de algumas aplicações, demonstrar a efetividade do método multicanal de Schwinger com pseudopotenciais em situações onde efeitos de polarização, essenciais para baixas energias, devem estar incluídos e em situações onde estados excitados podem ser obtidos por impacto de elétrons. Este trabalho também apresenta resultados para espalhamento elástico de elétrons na aproximação estático-troca para diversos alvos moleculares. Deste modo, este estudo procura fornecer resultados da aplicação do método multicanal de Schwinger com pseudopotenciais considerando desde a aproximação mais simples (estático-troca) até a mais sofisticada, que inclui a descrição de efeitos de polarização do alvo molecular e excitações eletrônicas por impacto de elétrons.

Este trabalho está apresentado da seguinte forma: o capítulo 2 mostra uma descrição das principais características dos pseudopotenciais “norm-conserving” e do método utilizado por D. R. Hamann, M. Schlüter e C. Chiang [5] para obtê-los; no capítulo 3 é apresentado o método multicanal de Schwinger e a implementação dos pseudopotenci-

ais; o capítulo 4 mostra resultados para espalhamento elástico de elétrons por $\text{CF}_x\text{Cl}_{4-x}$, $\text{CH}_x\text{Cl}_{4-x}$ e $\text{CH}_x\text{F}_{4-x}$ na aproximação estático-troca; o capítulo 5 discute a excitação eletrônica dos estados $b^3\Sigma_u^+$, $a^3\Sigma_g^+$, $c^3\Pi_u$, e $d^3\Pi_u$ da molécula de H_2 por impacto de elétrons; o capítulo 6 volta a discutir espalhamento elástico de elétrons, mas agora incluindo a descrição de efeitos de polarização para a molécula de CH_4 ; o capítulo 7 mostra o cálculo com a aproximação mais sofisticada, onde tanto excitações eletrônicas quanto efeitos de polarização são incluídos, para a molécula de Na_2 . As conclusões estão escritas no capítulo 7.

Capítulo 2

Pseudopotenciais “Norm-Conserving”

Os pseudopotenciais foram originalmente introduzidos para simplificar cálculos de estrutura eletrônica, eliminando a necessidade de se descrever estados de caroço. Em especial, os pseudopotenciais que conservam a norma, ou “norm-conserving” possuem propriedades interessantes que permitem sua utilização em problemas mais complexos, como no espalhamento de elétrons por moléculas. Neste caso, a descrição do alvo molecular é bastante simplificada, tornando possível o estudo de colisões entre elétrons e moléculas maiores e mais complexas.

Os pseudopotenciais “norm-conserving” possuem as seguintes características básicas:

1-) O pseudo autovalor (energia) de valência é igual ao real para uma dada configuração atômica escolhida.

2-) A pseudo função de onda é igual à função de onda real (quando ambas são normalizadas), a partir de um certo “raio de caroço” R_C .

3-) A integral de 0 a r da pseudo densidade de carga e a da densidade de carga real são iguais para $R \geq R_C$. Esta propriedade é a chamada “Conservação da Norma”. Uma consequência importante desta propriedade pode ser expressa pela equação abaixo, deduzida na referência [6]:

$$-\frac{1}{2} \left[(r\psi)^2 \frac{d}{dE} \frac{d}{dr} \ln \psi \right]_{R>R_C} = \int_0^{R>R_C} \psi^2 r^2 dr, \quad (2.1)$$

onde ψ é uma solução da equação radial de Schrödinger, regular na origem. A derivada logarítmica de ψ que aparece em 2.1 está diretamente relacionada com o deslocamento de fase (“phase shift”) em processos de espalhamento. Como consequência, temos que, se dois potenciais V_1 e V_2 produzem soluções ψ_1 e ψ_2 com a mesma carga integrada dentro de uma esfera de raio R , a variação com a energia de seus deslocamentos de fase é a mesma. O fato de que a pseudo função de onda é idêntica à função de onda real para $R > R_C$, quando ambas estão normalizadas, garante que a carga integrada dentro da esfera de raio R é idêntica para $R > R_C$ nos dois casos. Portanto, as propriedades de espalhamento do pseudopotencial têm o mesmo comportamento com relação à energia que as do potencial real (em primeira ordem).

Diversos autores propuseram métodos diferentes para se obter pseudopotenciais “norm-conserving” [5, 7, 8, 9, 10, 11]. Entre estes, apenas o proposto por P. J. Hay e W. R. Wadt [7] foi desenvolvido dentro da aproximação Hartree-Fock. Os demais são baseados em uma descrição do átomo feita através de um funcional da densidade eletrônica, onde os efeitos de troca e correlação são descritos dentro da aproximação da densidade local (LDA). Neste trabalho utilizamos os pseudopotenciais de G. B. Bachelet, D. R. Hamann e M. Schlüter [11], que são uma extensão dos pseudopotenciais desenvolvidos por D. R. Hamann, M. Schlüter e C. Chiang [5] para incluir efeitos relativísticos. A vantagem de se utilizar estes pseudopotenciais é que eles foram cuidadosamente fitados com funções analíticas [11] e estão tabelados para quase todos os elementos da tabela periódica, facilitando sua implementação. Além disso, os outros pseudopotenciais citados acima produziram resultados equivalentes, tanto para cálculos de estrutura eletrônica quanto em espalhamento elástico de elétrons por moléculas, na aproximação estático-troca [12].

O procedimento utilizado por D. R. Hamann, M. Schlüter e C. Chiang [5] para se

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

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + V(r) + \frac{l(l+1)}{2r^2} \right] u_l(r) = \epsilon_l u_l(r), \quad (2.2)$$

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

Escolhemos uma função analítica de corte dada por:

$$f_l \left(\frac{r}{r_{cl}} \right) = \exp \left[- \left(\frac{r}{r_{cl}} \right)^\lambda \right], \quad (2.3)$$

onde λ foi escolhido como $\lambda = 4$ através de testes com diversos átomos.

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

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

$$V_l^{PS}(r) = \left[1 - f_l \left(\frac{r}{r_{cl}} \right) \right] V(r) + c_l f_l \left(\frac{r}{r_{cl}} \right). \quad (2.4)$$

Vemos, então, que o potencial $V_l^{PS}(r)$ converge para $V(r)$ quando $r > r_{cl}$.

Substituindo $V_l^{PS}(r)$ na equação radial de Schrödinger ficamos com:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + V_l^{PS}(r) + \frac{l(l+1)}{2r^2} \right] \omega_{l1}(r) = c_l \omega_{l1}(r). \quad (2.5)$$

Entre as soluções da equação acima a função $\omega_{l1}(r)$ é uma solução sem nós. A constante c_l é então ajustada para que ω_{l1} nos forneça uma energia ϵ_{l1} igual à energia original ϵ_l .

Desta maneira, temos que a propriedade (1) do pseudopotencial fica satisfeita.

Comparando as equações 2.2 e 2.5, vemos que $\omega_{l1}(r)$ e $u_l(r)$ satisfazem à mesma equação para $r > r_{cl}$, com as mesmas condições de contorno. Portanto, nessa região, as duas funções diferem apenas por uma constante multiplicativa:

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

Isto significa que a pseudo função $\omega_{1l}(r)$ ainda não satisfaz à propriedade (2). Vamos então definir uma nova função $g_l(r)$ dada por:

$$g_l \left(\frac{r}{r_{cl}} \right) = \left(\frac{r}{r_{cl}} \right)^{l+1} \exp \left[- \left(\frac{r}{r_{cl}} \right)^\lambda \right]. \quad (2.6)$$

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

$$\omega_{2l}(r) = \gamma_l \left[\omega_{1l}(r) + \delta_l g_l \left(\frac{r}{r_{cl}} \right) \right]. \quad (2.7)$$

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

$$\gamma_l^2 \int_0^\infty \left[\omega_{1l}(r) + \delta_l g_l \left(\frac{r}{r_{cl}} \right) \right]^2 dr = 1. \quad (2.8)$$

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

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + V_{2l}^{PS}(r) + \frac{l(l+1)}{2r^2} \right] \omega_{2l}(r) = \epsilon_l \omega_{2l}(r). \quad (2.9)$$

Assim, ficamos com:

$$V_{2l}^{PS}(r) = V_{1l}^{PS}(r) + \frac{\gamma_l \delta_l r^{l+1} f_l \left(\frac{r}{r_{cl}} \right)}{2w_{2l}(r)} \times \\ \times \left[\frac{\lambda^2}{r^2} \left(\frac{r}{r_{cl}} \right)^{2\lambda} - \frac{2\lambda l + \lambda(\lambda+1)}{r^2} \left(\frac{r}{r_{cl}} \right)^\lambda + 2\epsilon_{2l} - 2V_{1l}(r) \right]. \quad (2.10)$$

Para obter o pseudopotencial final a pseudo densidade de carga de valência é calculada utilizando a função de onda ω_{2l} . Os potenciais de Coulomb e de troca são então subtraídos do potencial V_{2l}^{PS} . O pseudopotencial que substitui o caroço do átomo é então dado por:

$$V_l^{ion}(r) = V_{2l}^{PS}(r) - \frac{4\pi}{r} \int_0^r \rho(r') r'^2 dr' - 4\pi \int_r^\infty \rho(r') r' dr' - \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}. \quad (2.11)$$

onde

$$\rho(r) = \sum_l \bar{\omega}_l \left[\frac{w_{2l}(r)}{r} \right]^2. \quad (2.12)$$

Utilizando este procedimento, G. B. Bachelet, D. R. Hamann e M. Schlüter [11] incluíram efeitos relativísticos e tabelaram os pseudopotenciais para todos os átomos da tabela periódica, desde o hidrogênio até o plutônio. Para facilitar seu tabelamento e utilização, os pseudopotenciais, originalmente obtidos em uma rede de pontos, foram fitados com funções analíticas. Como resultado final, temos que o pseudopotencial foi decomposto em duas partes: uma de longo alcance, independente de l ($\hat{V}_{core}(r)$) e uma parte de curto alcance, dependente de l ($\hat{V}_{ion}(r)$):

$$\hat{V}_{PP}(r) = \hat{V}_{core}(r) + \hat{V}_{ion}(r), \quad (2.13)$$

com:

$$\hat{V}_{core}(r) = -\frac{Z_v}{r} \left[\sum_{i=1}^2 c_i^{core} \text{erf} \left[(\alpha_i^{core})^{1/2} r \right] \right], \quad (2.14)$$

e

$$\hat{V}_{ion}(r) = \sum_{n=0}^1 \sum_{j=1}^3 \sum_{l=0}^2 A_{njl} r^{2n} e^{-\alpha_{jl} r^2} \sum_{m=-l}^{+l} |lm\rangle \langle lm|, \quad (2.15)$$

onde Z_v é a carga de valência do átomo. Os coeficientes c_i^{core} , A_{njl} e as constantes de decaimento α_i^{core} e α_{jl} estão tabeladas na Ref. [11].

O potencial $\hat{V}_{core}(r)$ tende suavemente a um valor finito para $r \rightarrow 0$, assim como a parte dependente de l , que tende a um valor diferente, porém finito para cada l . O raio de corte R_C depende de l e foi escolhido na Ref.[11] através de uma regra empírica. Para $l \geq 3$ temos que $\hat{V}_{PP}(r) = \hat{V}_{core}(r)$, ou seja, a partir de $l = 3$, o pseudopotencial independe de l . Estas características estão mais claramente ilustradas no capítulo 5.

Capítulo 3

O Método Multicanal de Schwinger e a Implementação dos Pseudopotenciais

O método multicanal de Schwinger é variacional na amplitude de espalhamento e foi formulado para o estudo de espalhamento de elétrons de baixa energia (de 0 eV até por volta de 40 eV) por moléculas de geometria arbitrária [2]. O método é capaz de tratar aspectos importantes destas colisões como efeitos de troca, efeitos de polarização do alvo devido ao campo elétrico do elétron incidente e excitações eletrônicas.

O operador hamiltoniano do sistema é dado por:

$$H = [H_N + T_{N+1}] + V = H_0 + V, \quad (3.1)$$

onde H_N é o operador hamiltoniano do alvo, na aproximação de núcleos fixos (neste caso, uma molécula com N elétrons), T_{N+1} é o operador energia cinética do elétron incidente e V representa a interação entre ambos. Chamaremos de H_0 o operador hamiltoniano do sistema sem interação ($V = 0$).

A equação de Lippmann-Schwinger associada ao operador H será:

$$\psi_{\vec{k}_m}^{(\pm)} = S_{\vec{k}_m} + G_0^{(\pm)} V \psi_{\vec{k}_m}^{(\pm)}, \quad (3.2)$$

onde $S_{\vec{k}_m} = \Phi_m \exp(i\vec{k}_m \cdot \vec{r}_{N+1})$ é um autoestado de H_0 .

Multiplicando a equação 3.2 por V e reagrupando os termos, temos:

$$A^{(\pm)} \psi_{\vec{k}_m}^{(\pm)} = V S_{\vec{k}_m}, \quad (3.3)$$

onde:

$$A^{(\pm)} = V - V G_0^{(\pm)} V.$$

Podemos escrever um funcional para a amplitude de espalhamento da forma:

$$f_{\vec{k}_f \vec{k}_i} = -\frac{1}{2\pi} \left[\langle S_{\vec{k}_f} | V | \psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle + \langle \psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle - \langle \psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \right]. \quad (3.4)$$

Este funcional define um método variacional para a amplitude de espalhamento quando é imposta uma condição sobre os operadores $A^{(\pm)}$, que será estudada a seguir.

A estabilidade variacional de $f_{\vec{k}_f \vec{k}_i}$ em relação a $\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}$ e $\psi_{\vec{k}_f}^{(-)}$ nos leva a:

$$A^{(+)\dagger} \psi_{\vec{k}_f}^{(-)} = V S_{\vec{k}_f} \quad (3.5)$$

e

$$A^{(+)} \psi_{\vec{k}_i}^{(+)} = V S_{\vec{k}_i}. \quad (3.6)$$

Para que as equações 3.5 e 3.6 sejam equivalentes às equações 3.3 devemos ter:

$$A^{(+)\dagger} = A^{(-)}. \quad (3.7)$$

Portanto, quando esta condição sobre os operadores $A^{(\pm)}$ é respeitada, temos que o funcional dado pela equação 3.4 define um método variacional para a amplitude de espalhamento.

A função de Green do problema pode ser escrita formalmente da seguinte maneira:

$$G_0^{(\pm)} = \frac{1}{E - H_0 \pm i\varepsilon}. \quad (3.8)$$

Como $H_0 = H_N + T_{N+1}$, podemos escrever a função de Green no espaço de autoestados dos operadores H_N e T_{N+1} , ou seja,

$$\mathbf{1}_N = \sum_N |\Phi_N\rangle\langle\Phi_N| \quad \text{e} \quad \mathbf{1}_1 = \int d^3k |\vec{k}\rangle\langle\vec{k}| \quad (3.9)$$

respectivamente.

Portanto, temos:

$$G_0^{(\pm)} = \sum_N \int d^3k \frac{|\Phi_N \vec{k}\rangle\langle\Phi_N \vec{k}|}{E - E_N - \frac{k^2}{2} \pm i\varepsilon}. \quad (3.10)$$

Mas a energia total E é dada por:

$$E = E_N + \frac{k_N^2}{2}.$$

Logo, a função de Green toma a forma:

$$G_0^{(\pm)} = \sum_N \int d^3k \frac{|\Phi_N \vec{k}\rangle\langle\Phi_N \vec{k}|}{\frac{k_N^2}{2} - \frac{k^2}{2} \pm i\varepsilon}. \quad (3.11)$$

Note que os estados contínuos do alvo estão presentes na função de Green. Estes estados introduzem uma dificuldade adicional no problema: eles representam a possibilidade de haver ionização do alvo durante o processo de colisão. Isto significa que após a colisão teríamos dois ou mais elétrons submetidos ao potencial de um íon, que é de longo alcance (potencial de Coulomb). Vamos considerar que os canais de ionização do problema sejam desprezíveis em relação aos outros canais abertos. A função de Green, portanto, será truncada. Para isso, usaremos um projetor definido sobre os canais abertos:

$$P = \sum_{l=1}^{abertos} |\Phi_l\rangle\langle\Phi_l|. \quad (3.12)$$

Chamamos de canais abertos aos estados do alvo acessíveis durante o processo de colisão. Estes estados são escolhidos entre os estados ligados do alvo. A escolha do projetor P , portanto, define o nível de aproximação do problema, no que se refere a canais abertos, ou seja, este projetor define o acoplamento multicanal envolvido no estudo a ser realizado.

Projetando a equação de Lippmann-Schwinger sobre o espaço definido por P , temos:

$$P\psi_{\vec{k}_m}^{(+)} = S_{\vec{k}_m} + G_P^{(+)}V\psi_{\vec{k}_m}^{(+)}, \quad (3.13)$$

ou seja:

$$A^{(+)}\psi_{\vec{k}_m}^{(+)} = VS_{\vec{k}_m}. \quad (3.14)$$

onde:

$$A^{(+)} = VP - VG_P^{(+)}V.$$

A função de Green projetada em P toma a forma:

$$G_P^{(\pm)} = \sum_l^{abrtos} \int d^3k \frac{|\Phi_l(\vec{k})\langle\Phi_l|\vec{k}\rangle|}{\frac{k_l^2}{2} - \frac{k^2}{2} \pm i\varepsilon}. \quad (3.15)$$

O problema, agora, envolve apenas estados ligados do alvo. Porém, este fato faz com que os elétrons do alvo possam ser distinguidos do elétron incidente. Para recuperar a informação física contida nos estados que foram eliminados do problema vamos escrever a função de onda $\psi_{\vec{k}_m}^{(+)}$ da seguinte forma:

$$\psi_{\vec{k}_m}^{(+)} = aP\psi_{\vec{k}_m}^{(+)} + (1 - aP)\psi_{\vec{k}_m}^{(+)}, \quad (3.16)$$

onde a é um parâmetro a ser definido posteriormente. A função de onda acima deve satisfazer à equação de Schrödinger [13]:

$$\hat{H}\psi_{\vec{k}_m}^{(+)} = \hat{H}[aP\psi_{\vec{k}_m}^{(+)} + (1-aP)\psi_{\vec{k}_m}^{(+)}] = 0, \quad (3.17)$$

onde:

$$\hat{H} = E - H.$$

Utilizando a equação 3.13 para $P\psi_{\vec{k}_m}^{(+)}$, temos:

$$\hat{H}[a(S_{\vec{k}_m} + G_P^{(+)}V\psi_{\vec{k}_m}^{(+)}) + (1-aP)\psi_{\vec{k}_m}^{(+)}] = 0. \quad (3.18)$$

Sabendo que $[H_0, P] = 0$, após algumas passagens, temos a equação multicanal:

$$A^{(+)}\psi_{\vec{k}_m}^{(+)} = VS_{\vec{k}_m}, \quad (3.19)$$

onde

$$A^{(+)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(+)}V + \frac{1}{a}[\hat{H} - \frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H})]. \quad (3.20)$$

De modo análogo, podemos obter:

$$A^{(-)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(-)}V + \frac{1}{a}[\hat{H} - \frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H})]. \quad (3.21)$$

A condição $A^{(+)\dagger} = A^{(-)}$ é satisfeita para qualquer elemento de matriz de $A^{(\pm)}$ envolvendo pelo menos uma função do espaço \mathcal{L}^2 , para qualquer valor do parâmetro a . Porém, quando o elemento de matriz envolve duas funções do contínuo, que são do tipo:

$$|\chi_{\vec{k}_m}\rangle = \mathcal{A}|\psi_{\vec{k}_m}\rangle = \mathcal{A}|\Phi_{\vec{k}_m}\rangle|\varphi_{\vec{k}}\rangle, \quad (3.22)$$

onde \mathcal{A} é o operador antissimetrizador, precisaríamos impor as condições de contorno apropriadas sobre a função de onda para poder calcular os elementos do operador

$$\frac{1}{a}[\hat{H} - \frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H})]. \quad (3.23)$$

Uma maneira de resolver este problema é através de uma escolha apropriada para o parâmetro a . Como será mostrado a seguir, existe um valor deste parâmetro que faz com que o elemento de matriz do operador 3.23 entre funções do tipo 3.22 seja nulo. Como o parâmetro a é arbitrário, esta escolha não representa nenhuma restrição ao problema.

Vamos considerar uma das definições da amplitude de espalhamento:

$$f_{\vec{k}_m \vec{k}_n} = -\frac{1}{2\pi} \langle S_{\vec{k}_m} | V | \chi_{\vec{k}_n} \rangle. \quad (3.24)$$

A solução $|S_{\vec{k}_m}\rangle$ do problema sem interação ($V = 0$) é dada por:

$$|S_{\vec{k}_m}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} |\Phi_m\rangle \exp(i\vec{k}_m \cdot \vec{r}), \quad (3.25)$$

onde está escrito explicitamente o fator de normalização $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ do estado $|\Phi_m\rangle$ do alvo.

Considerando a interação, a solução assintótica do problema deve ser:

$$|\chi_{\vec{k}_m}\rangle = \frac{1}{\sqrt{(N+1)}} \left[\frac{1}{\sqrt{N!}} |\Phi_m\rangle \exp(i\vec{k}_m \cdot \vec{r}) + \sum_n f_{\vec{k}_m - \vec{k}_n} \frac{1}{\sqrt{N!}} |\Phi_n\rangle \frac{\exp(ik_n r)}{r} \right]. \quad (3.26)$$

onde o fator $\frac{1}{\sqrt{(N+1)}}$ aparece pois $|\chi_{\vec{k}_m}\rangle$ é uma função antissimétrica de $N+1$ partículas, normalizada a $\delta(\vec{k}_m - \vec{k}_n)$ e, portanto, deve conter o fator de normalização $\frac{1}{\sqrt{(N+1)}}$.

A equação 3.26 deveria se reduzir à equação 3.25 quando fazemos $V = 0$, ou seja, quando $f_{\vec{k}_m - \vec{k}_n} = 0$. Mas, quando $V = 0$ vemos que há um fator $\frac{1}{\sqrt{(N+1)}}$ entre as duas soluções. Portanto, para que possamos utilizar a definição 3.24 da amplitude de espalhamento, vamos normalizar a função de onda $|\chi_{\vec{k}_m}\rangle$ da seguinte forma ¹:

$$\langle \chi_{\vec{k}_m} | \chi_{\vec{k}_n} \rangle = (N+1) \delta(\vec{k}_m - \vec{k}_n). \quad (3.27)$$

¹Poderíamos normalizar a função de onda da maneira usual ($\langle \chi_{\vec{k}_m} | \chi_{\vec{k}_n} \rangle = \delta(\vec{k}_m - \vec{k}_n)$), e utilizar a amplitude de espalhamento na forma $f_{\vec{k}_m \vec{k}_n} = -\frac{\sqrt{N+1}}{2\pi} \langle S_{\vec{k}_m} | V | \chi_{\vec{k}_n} \rangle$, sem alterar o resultado final do problema.

Dessa maneira, usando a equação 3.22 para $|\chi_{\vec{k}_m}\rangle$, o operador antissimetrizador \mathcal{A} é tal que:

$$P|\chi_{\vec{k}_m}\rangle = P\mathcal{A}|\psi_{\vec{k}_m}\rangle = |\psi_{\vec{k}_m}\rangle \quad (3.28)$$

e

$$\mathcal{A}^2 = (N + 1)\mathcal{A}. \quad (3.29)$$

Assim, utilizando as equações 3.28 e 3.29, os elementos de matriz do operador da expressão 3.23 entre estados contínuos dados por 3.22 serão:

$$\langle \chi_{\vec{k}_n} | \frac{1}{a} [\hat{H} - \frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H})] | \chi_{\vec{k}_m} \rangle = 0, \quad (3.30)$$

quando:

$$a = N + 1. \quad (3.31)$$

Portanto, a equação multicanal será:

$$A^{(\pm)}_{\vec{k}_m} = VS_{\vec{k}_m}, \quad (3.32)$$

onde

$$A^{(\pm)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(\pm)}V + \frac{1}{N+1}[\hat{H} - \frac{N+1}{2}(\hat{H}P + P\hat{H})]. \quad (3.33)$$

Temos, agora, que a condição $A^{(+)\dagger} = A^{(-)}$ está satisfeita. Podemos, portanto, calcular a amplitude de espalhamento variacionalmente. Partindo da equação 3.4, vamos expandir as funções $|\psi_{\vec{k}_m}^{(\pm)}\rangle$ em termos de determinantes de Slater:

$$|\psi_k^{(\pm)}\rangle = \sum_n a_n^\pm(\vec{k})|\chi_n\rangle. \quad (3.34)$$

Os determinantes de Slater $|\chi_n\rangle$ são funções de $N + 1$ partículas, definidos por um produto antissimetrizado entre um estado $|\Phi_m\rangle$ do alvo (N partículas) e uma função de espalhamento $|\varphi_i\rangle$ (1 partícula).

$$|\chi_n\rangle \equiv \mathcal{A}|\Phi_m\rangle|\varphi_i\rangle. \quad (3.35)$$

Na prática, função $|\varphi_i\rangle$ é um orbital molecular ligado. O método multicanal de Schwinger permite a utilização deste artifício, pois as condições de contorno do problema estão embutidas na função de Green. Além disso, no cálculo da amplitude de espalhamento, a função $|\chi_n\rangle$ aparece projetada no espaço definido por P ou em elementos de matriz envolvendo o operador $\frac{1}{N+1}[\hat{H} - \frac{N+1}{2}(\hat{H}P + P\hat{H})]$. Os elementos de matriz deste operador entre dois estados do contínuo são nulos por construção (ver equação 3.30). Quando os elementos de matriz do operador acima envolvem um estado ligado, este tende a zero no infinito, possibilitando a descrição do estado do contínuo através de funções de base do tipo \mathcal{L}^2 .

O conjunto $\{|\chi_n\rangle\}$ destas funções é chamado de espaço de configurações. No método multicanal de Schwinger a distorção do alvo molecular é descrita através deste espaço. Quando são incluídas funções que envolvem apenas canais abertos (estados do alvo que compõem o operador P), temos que a distorção do alvo molecular é descrita apenas pelos estados excitados do alvo. Quando incluímos no espaço de configurações estados do alvo que não estão presentes em P , podemos descrever os efeitos de polarização (distorção) do alvo molecular devido ao campo elétrico do elétron incidente. Estes estados excitados são chamados de excitações virtuais, pois, por não estarem presentes em P , não são estados energeticamente acessíveis.

A estabilidade variacional de $f_{\vec{k}_f, \vec{k}_i}$, com relação aos coeficientes $a_n^\pm(\vec{k})$ nos leva à expressão final para a amplitude de espalhamento [2]:

$$[f_{\vec{k}_f, \vec{k}_i}] = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_m \rangle (d^{-1})_{mn} \langle \chi_n | V | S_{\vec{k}_i} \rangle, \quad (3.36)$$

onde $d_{mn} = \langle \chi_m | A^{(+)} | \chi_n \rangle$ e $A^{(+)}$ é dado pela equação 3.33.

Uma vez estabelecido o método, vamos usar funções Gaussianas Cartesianas como funções de base:

$$\lambda_{lmn}^{(\alpha, \vec{A})} = N_{lmn} (x - A_x)^l (y - A_y)^m (z - A_z)^n e^{-\alpha |r - \vec{A}|^2}. \quad (3.37)$$

Estas funções, apesar de não serem ortogonais entre si, têm a vantagem de permitir que todos os elementos de matriz que aparecem em 3.36 sejam calculados analiticamente, exceto aqueles que envolvem a função de Green:

$$\langle \chi_m | V G_P^{(+)} V | \chi_n \rangle. \quad (3.38)$$

A função de Green pode ser escrita como a soma de um resíduo mais um valor principal [14]:

$$G_P^{(+)} = G_P^R + G_P^P, \quad (3.39)$$

onde:

$$G_P^{(+)} = \sum_i^{abertos} \int d^3k \frac{|\Phi_i \vec{k}\rangle \langle \Phi_i \vec{k}|}{\frac{k_i^2}{2} - \frac{k^2}{2} + i\varepsilon}, \quad (3.40)$$

$$G_P^R = i\pi \sum_i^{abertos} k_i \int d\Omega_{k_i} |\Phi_i k_i\rangle \langle \Phi_i k_i| \quad (3.41)$$

e

$$G_P^I = \sum_l^{abertos} \mathcal{P} \int_0^\infty dk \frac{k^2}{\frac{k_l^2}{2} - \frac{k^2}{2}} \int d\Omega_k |\Phi_l k\rangle \langle \Phi_l k|. \quad (3.42)$$

Na equação 3.42 \mathcal{P} representa o valor principal de Cauchy.

Assim, o elemento de matriz dado por 3.38 toma a forma:

$$\langle \chi_m | V G_P^{(+)} V | \chi_n \rangle = \langle \chi_m | V G_P^R V | \chi_n \rangle + \langle \chi_m | V G_P^I V | \chi_n \rangle. \quad (3.43)$$

onde:

$$\langle \chi_m | V G_P^R V | \chi_n \rangle = i\pi \sum_l^{abertos} k_l g_{mn}^l(k_l) \quad (3.44)$$

e:

$$\langle \chi_m | V G_P^I V | \chi_n \rangle = \sum_l^{abertos} \mathcal{P} \int_0^\infty dk \frac{k^2}{\frac{k_l^2}{2} - \frac{k^2}{2}} g_{mn}^l(k), \quad (3.45)$$

com:

$$g_{mn}^l(k) = \int d\Omega_k \langle \chi_m | V | \Phi_l k \rangle \langle \Phi_l k | V | \chi_n \rangle. \quad (3.46)$$

As integrais em \vec{k} das equações 3.45 e 3.46 são calculadas numericamente através de uma quadratura de Gauss-Legendre.

Para realizar os cálculos de espalhamento, utilizamos primeiramente uma descrição Hartree-Fock do alvo molecular e, em seguida, o método multicanal de Schwinger com pseudopotenciais. Os pseudopotenciais foram implementados no código Hartree-Fock e no método multicanal de Schwinger por M. H. F. Bettega, L. G. Ferreira e M. A. P. Lima [3]. A idéia básica consiste em substituir, no cálculo Hartree-Fock, as integrais que envolvem o potencial nuclear e dois orbitais atômicos:

$$V_{\mu\nu}^{NUCL} = \int d\vec{r} \phi_\mu \left[-\frac{Z_C}{r} \right] \phi_\nu \quad (3.47)$$

por

$$V_{\mu\nu}^{PP} = \int d\vec{r} \phi_{\mu} \hat{V}_{PP} \phi_{\nu}. \quad (3.48)$$

No método multicanal de Schwinger, as integrais envolvendo o potencial nuclear, um orbital atômico e uma onda plana:

$$V_{k\nu}^{NUCL} = \int d\vec{r} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \left[-\frac{Z_C}{r} \right] \phi_{\nu} \quad (3.49)$$

são substituídas por integrais envolvendo o pseudopotencial:

$$V_{k\nu}^{PP} = \int d\vec{r} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \hat{V}_{PP} \phi_{\nu}. \quad (3.50)$$

Do ponto de vista computacional, o passo que exige maior esforço é o cálculo das integrais de dois elétrons do tipo:

$$\langle \alpha\beta | V | \gamma \vec{k} \rangle = \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \alpha(\vec{r}_1) \beta(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \gamma(\vec{r}_2) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_2}, \quad (3.51)$$

que envolvem três funções gaussianas Cartesianas α , β e γ e uma onda plana. Estas integrais são calculadas para todas as combinações possíveis de α , β e γ e para várias direções e módulos de \vec{k} . A utilização de pseudopotenciais reduz o número destas integrais de duas maneiras: primeiro porque o número de funções de base pode ser reduzido, uma vez que só é necessária a descrição dos orbitais de valência. Funções gaussianas com expoentes grandes, utilizadas para descrever o caroço, não são mais necessárias. O segundo motivo (e o mais importante) é que os pseudopotenciais “norm-conserving” produzem funções de onda suaves e sem nós, de modo que um conjunto pequeno de funções de base pode ser utilizado para descrever a valência adequadamente. Evitar a descrição de nós é muito importante, pois eles normalmente exigem combinações de muitas funções gaussianas. Esta característica essencial dos pseudopotenciais pode reduzir drasticamente

o esforço computacional envolvido no problema, possibilitando o estudo de moléculas compostas por átomos mais pesados.

As integrais 3.48 e 3.50, apesar de serem calculadas analiticamente, são mais complicadas que as integrais que envolvem o potencial nuclear real, devido à forma do pseudopotencial. Apesar disso, aparecem em menor número devido à redução no número de funções gaussianas Cartesianas utilizadas como funções de base.

Existem na literatura diversos conjuntos de funções gaussianas, desenhados para cálculos com todos os elétrons [15, 16]. As funções de base utilizadas neste trabalho foram geradas [17] para descrever a valência de átomos com o caroço descrito pelo pseudopotencial da Ref. [11]. O método permite que se possa encontrar expoentes para funções gaussianas utilizando qualquer pseudopotencial, ou mesmo para cálculos com todos os elétrons. A idéia básica é gerar as funções de onda atômicas (de valência) utilizando a aproximação da densidade local. As funções de onda atômicas são descritas numa rede de pontos e os expoentes das funções gaussianas são ajustados variacionalmente para representá-las.

Capítulo 4

Espalhamento Elástico de Elétrons por $\text{CF}_x\text{Cl}_{4-x}$, $\text{CH}_x\text{Cl}_{4-x}$ e $\text{CH}_x\text{F}_{4-x}$

A seguir são mostrados resultados obtidos utilizando o método multicanal de Schwinger com pseudopotenciais na aproximação estático-troca. Como foi mostrado no capítulo 3, o nível de aproximação do problema é definido pela escolha do projetor P (equação 3.12) e do conjunto de funções de $N + 1$ partículas que compõem o espaço de configurações. Na aproximação estático-troca, P possui um único termo, dado pelo estado fundamental $|\Phi_1\rangle$ da molécula:

$$P = |\Phi_1\rangle\langle\Phi_1|. \quad (4.1)$$

O espaço de configurações é dado por:

$$\{|\chi_m\rangle\} \equiv \mathcal{A}|\Phi_1\rangle|\varphi_i\rangle, \quad (4.2)$$

onde $|\varphi_i\rangle$ é um orbital molecular e \mathcal{A} é o operador antissimetrizador.

Os expoentes das funções gaussianas utilizadas para descrever cada átomo foram gerados através do método descrito na Ref. [17], com exceção dos expoentes mais difusos e da base para o hidrogênio, que é o conjunto de funções s da tabela 1.25.3 da Ref. [16] acrescentado das funções s : 0.03 e p : 0.15. Para os átomos pesados os expoentes são dados na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Expoentes das Funções Gaussianas Cartesianas

	s	p	d
C	12.55600	3.464281	0.75
	2.518151	0.724850	
	0.575694	0.156792	
	0.164591	0.06	
	0.04		
F	6.566553	9.227683	1.288
	1.325552	1.927834	
	0.369395	0.394868	
	0.05	0.06	
Cl	8.059605	3.906221	0.457
	2.631167	0.639527	
	0.328956	0.178773	
	0.05	0.06	
Apenas para CHF_3 :			
	s	p	d
C	2.648201	3.823468	0.102265
	0.578017	0.835457	
	0.176324	0.193432	
	0.034012	0.042745	
	0.013014		
	0.004		
F	6.222142	13.60455	0.333585
	1.512214	3.663481	
	0.445482	1.096017	
	0.039562	0.299583	
	0.01	0.03	

As figuras 4.1 a 4.8 mostram seções de choque diferenciais para espalhamento de elétrons por CFCl_3 , CF_2Cl_2 , CF_3Cl , CH_2Cl_2 , CH_3Cl , CHF_3 , CH_2F_2 e CH_3F na aproximação estático-troca para algumas energias do elétron incidente. Tabelas completas com resultados para outras energias são dadas no Apêndice B. Os resultados concordam muito bem com os dados experimentais disponíveis, principalmente quando a energia do elétron incidente não é muito pequena (tipicamente acima de 7 eV). Para energias menores os resultados da aproximação estático-troca diferem dos dados experimentais, pois quanto menor a energia do elétron incidente, maior será a importância dos efeitos de polarização do alvo, que não são descritos nesta aproximação.

As oito moléculas estudadas nesta aproximação possuem uma característica em comum: todas elas possuem momento de dipolo permanente. Os valores experimentais e teóricos (na aproximação Hartree-Fock) para o momento de dipolo de cada molécula são dados na tabela 4.2. Como o potencial de dipolo é de longo alcance, a seção de choque para ângulos próximos de zero deveria tender a infinito. Os resultados obtidos com o método multicanal de Schwinger não apresentam este comportamento. O método, por trabalhar apenas com funções do tipo \mathcal{L}^2 , apresenta uma limitação no que diz respeito à descrição de problemas que envolvem potenciais de longo alcance. Por este motivo, os resultados teóricos tendem a um valor finito para ângulos próximos de zero.

As figuras 4.9 a 4.11 comparam seções de choque diferenciais entre as moléculas de cada uma das famílias ($\text{CF}_x\text{Cl}_{4-x}$, $\text{CH}_x\text{Cl}_{4-x}$ e $\text{CH}_x\text{F}_{4-x}$). Os resultados para as moléculas CF_4 e CCl_4 [20], CH_4 [3] e CHCl_3 [19] foram incluídos para que possa ser feito um estudo sobre a influência dos átomos externos sobre a seção de choque diferencial de espalhamento de elétrons. Em cada caso, partindo da molécula mais pesada (CCl_4 nas figuras 4.9 e 4.10 e CF_4 na figura 4.11), os átomos externos foram sendo substituídos um a um (Cl por F na figura 4.9, Cl por H na figura 4.10 e F por H na figura 4.11), até chegar na molécula mais leve (CF_4 na figura 4.9 e CH_4 nas figuras 4.10 e 4.11). Este estudo mostra

Tabela 4.2: **Momentos de Dipolo (Debyes)**

Molécula	Experimental [18]	Teórico
CFCl_3	0.46	1.238
CF_2Cl_2	0.51	0.996
CF_3Cl	0.50	0.745
CHCl_3	1.04	1.431 [19]
CH_2Cl_2	1.60	2.062
CH_3Cl	1.892	2.277
CHF_3	1.651	1.951
CH_2F_2	1.978	2.454
CH_3F	1.858	2.220

que as moléculas maiores apresentam mais oscilações nas seções de choque diferenciais, principalmente para energias maiores (a partir de 15 eV). A origem destas oscilações pode ser entendida fazendo-se uma analogia com o estudo do espalhamento por um potencial. A seção de choque diferencial de espalhamento de uma partícula sem spin por um potencial central $V(r)$ é dada por [21]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(k, \theta) = |f(k, \theta)|^2. \quad (4.3)$$

onde a amplitude de espalhamento $f(k, \theta)$ é:

$$f(k, \theta) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp[i\delta_l(k)] \sin \delta_l(k) P_l(\cos \theta). \quad (4.4)$$

e os polinômios de Legendre $P_l(x)$ com $x = \cos \theta$ são dados por:

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l. \quad (4.5)$$

Assim, a presença de oscilações nas seções de choque diferenciais pode ser associada com polinômios de Legendre de alto grau, ou seja, indica o acoplamento de muitas ondas parciais ($l = 0, 1, 2, \dots$). Podemos então concluir que a presença de átomos externos mais pesados aumenta o alcance do potencial espalhador, o que diminui a barreira de

momento angular e aumenta a contribuição de ondas parciais maiores na seção de choque de espalhamento.

A tabela 4.3 mostra o número de elétrons de cada uma das moléculas do tipo $\text{CF}_x\text{Cl}_{4-x}$ comparado com o número de elétrons de valência. A utilização de pseudopotenciais no estudo do espalhamento de elétrons por estas moléculas é um exemplo típico onde o método é muito eficiente, pois elas, apesar de serem de tamanhos diferentes, possuem o mesmo número de elétrons de valência (32), fazendo com que o esforço computacional seja o mesmo em todos os casos.

Tabela 4.3: **Número de Elétrons por Molécula**

Molécula	Total	Valência
CCl_4	74	32
CFCl_3	66	32
CF_2Cl_2	58	32
CF_3Cl	50	32
CF_4	42	32

CFCI₃

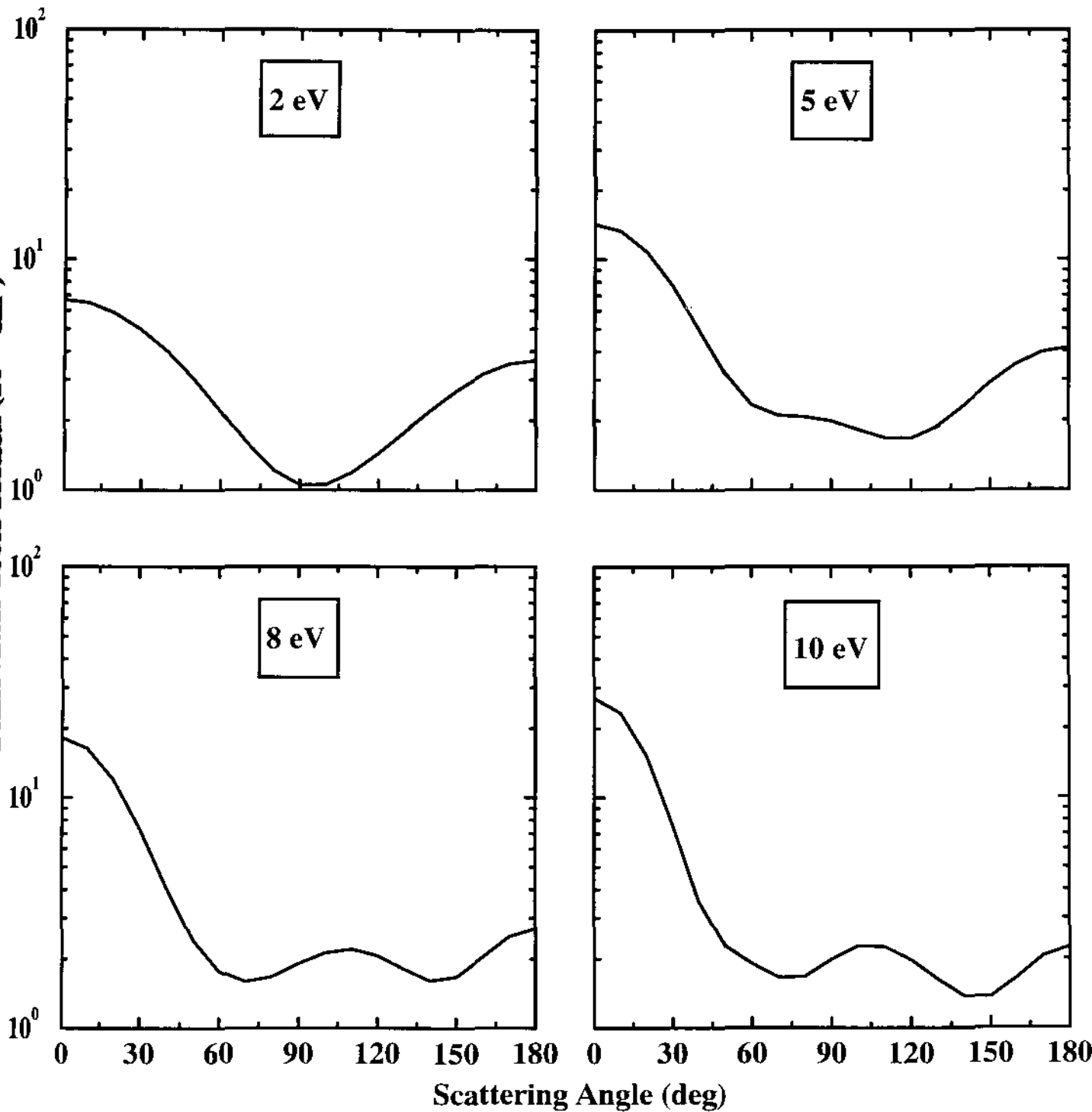


Figura 4.1: Seções de choque diferenciais de espalhamento elástico de elétrons por CFCI₃ com pseudopotenciais (não há dados experimentais disponíveis).

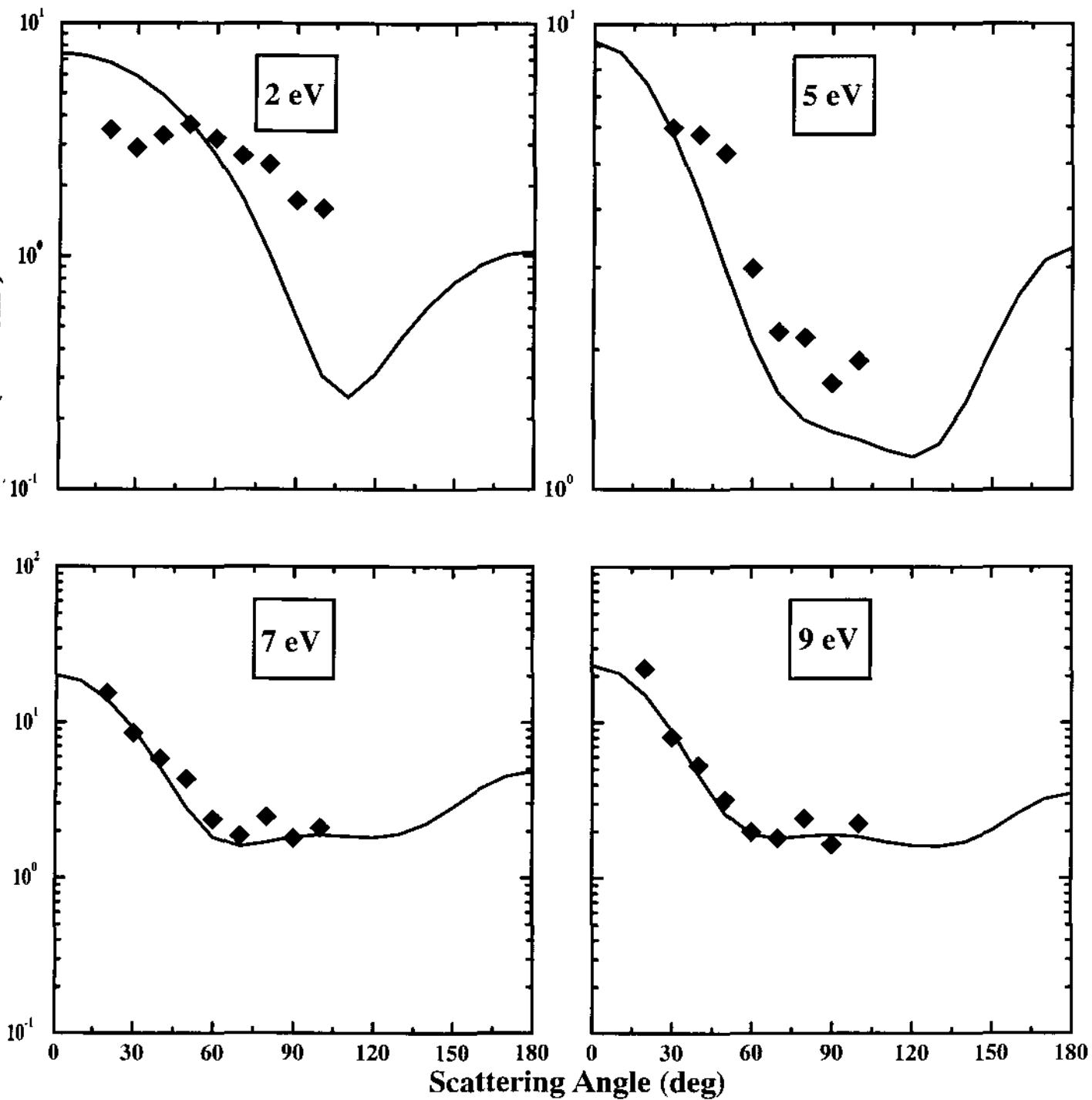


Figura 4.2: Seções de choque diferenciais de espalhamento elástico de elétrons por CF_2Cl_2 . Curva cheia: cálculo com pseudopotenciais; losângulos: dados experimentais [22].

CF₃Cl

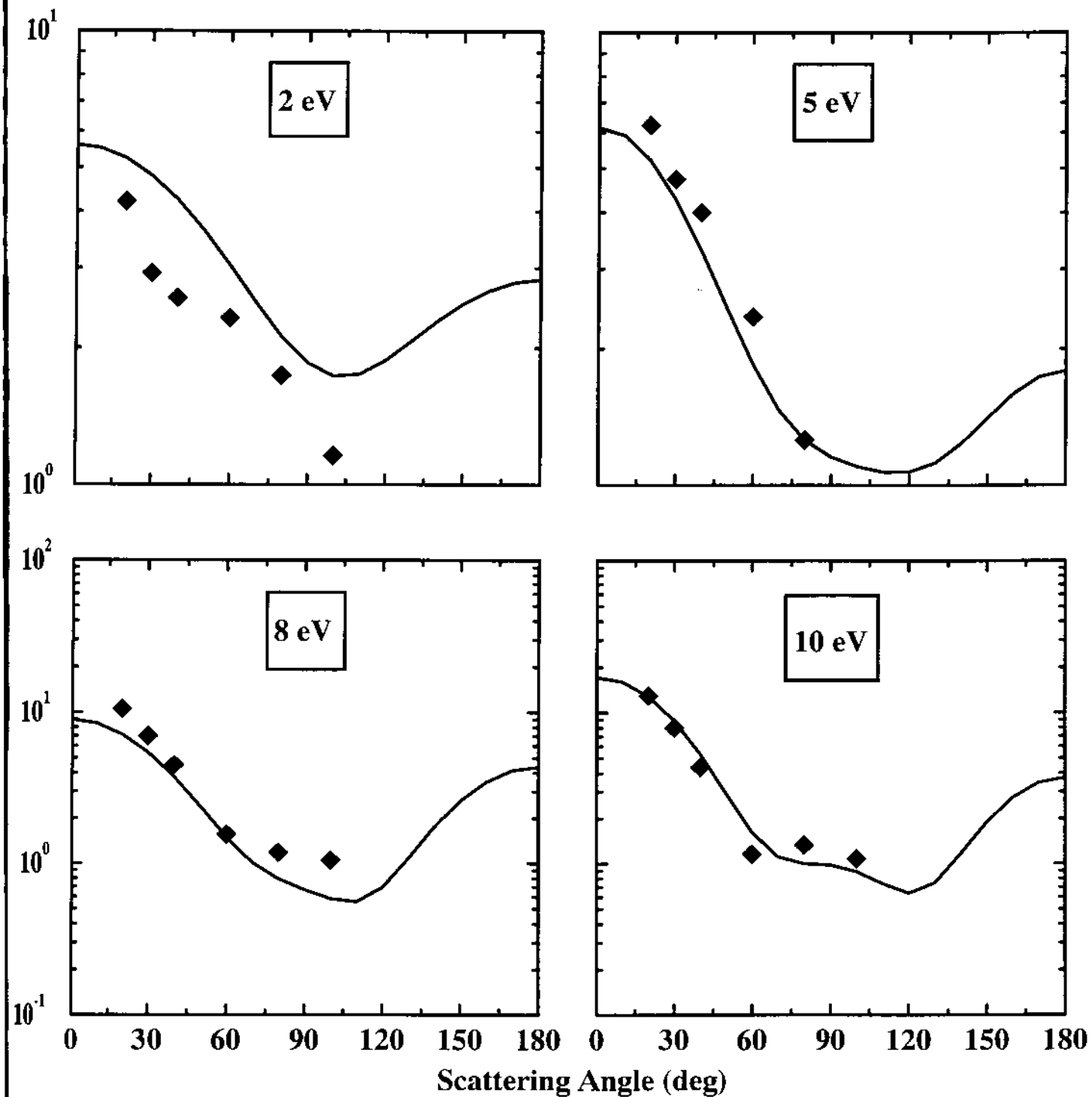


Figura 4.3: Seções de choque diferenciais de espalhamento elástico de elétrons por CF₃Cl. Curva cheia: cálculo com pseudopotenciais; losângulos: dados experimentais [23].

CH₂Cl₂

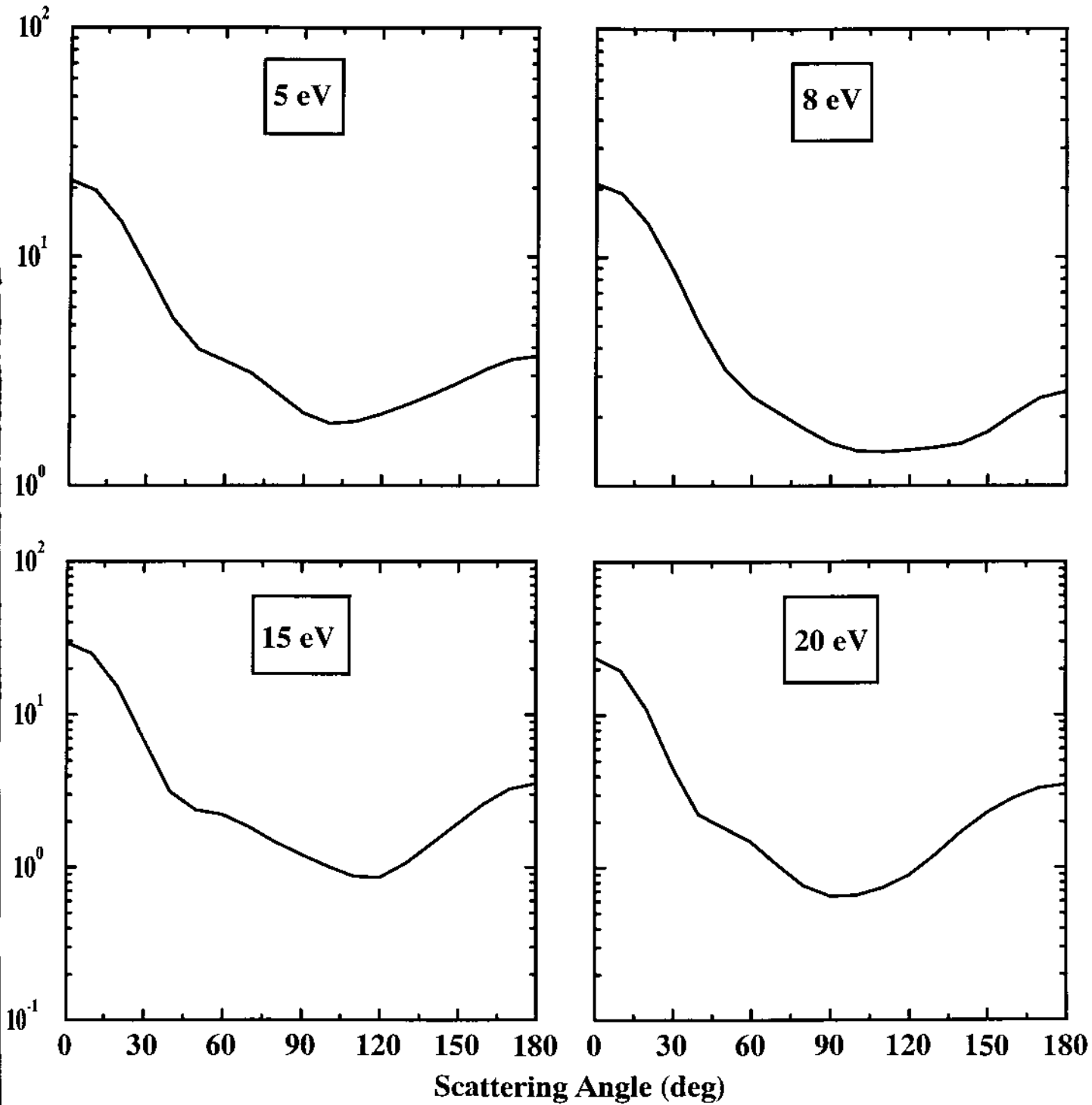


Figura 4.4: Seções de choque diferenciais de espalhamento elástico de elétrons por CH₂Cl₂ com pseudopotenciais (não há dados experimentais disponíveis).

CH₃Cl

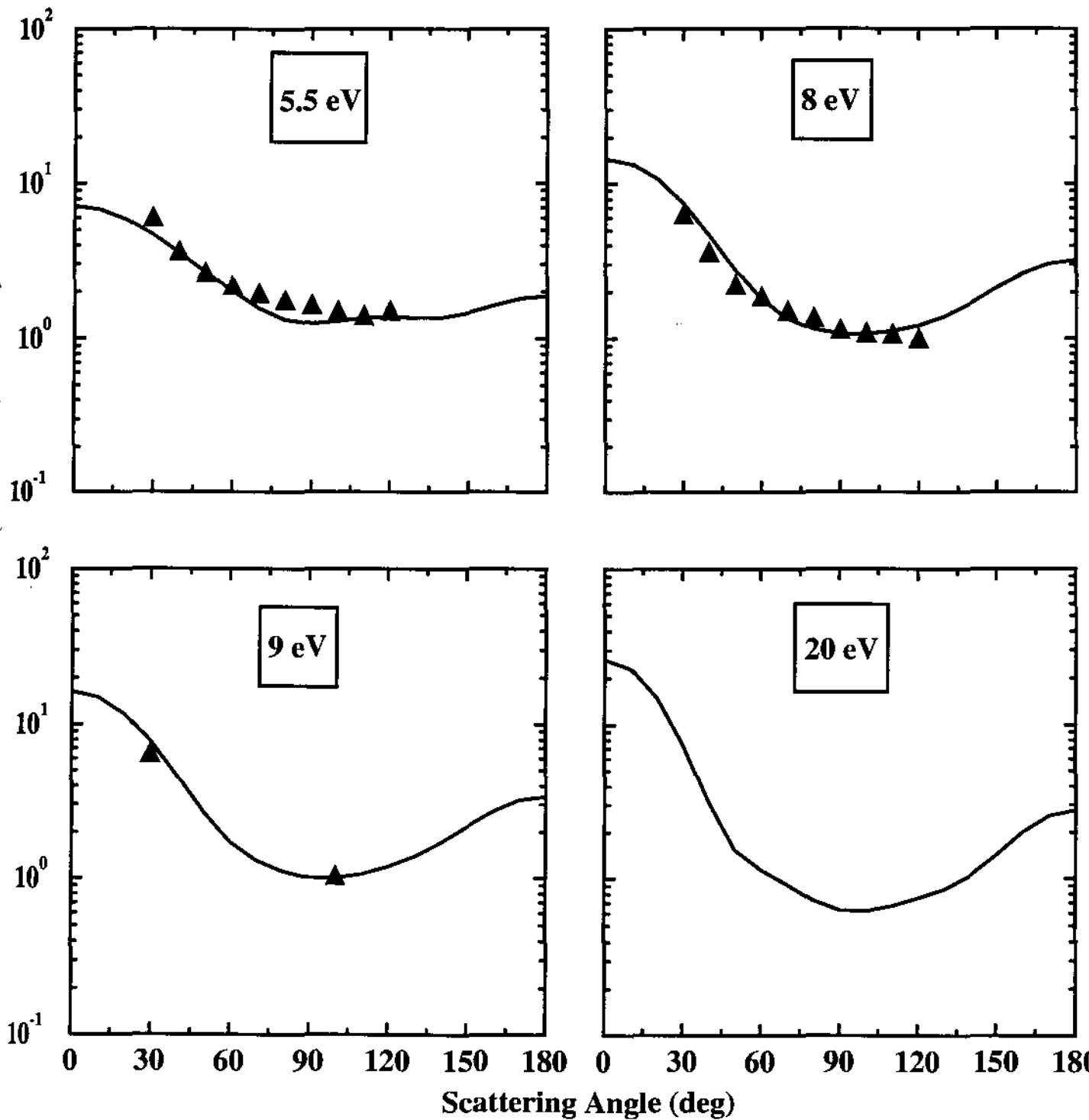


Figura 4.5: Seções de choque diferenciais de espalhamento elástico de elétrons por CH₃Cl. Curva cheia: cálculo com pseudopotenciais; triângulos: dados experimentais [24].

CHF₃

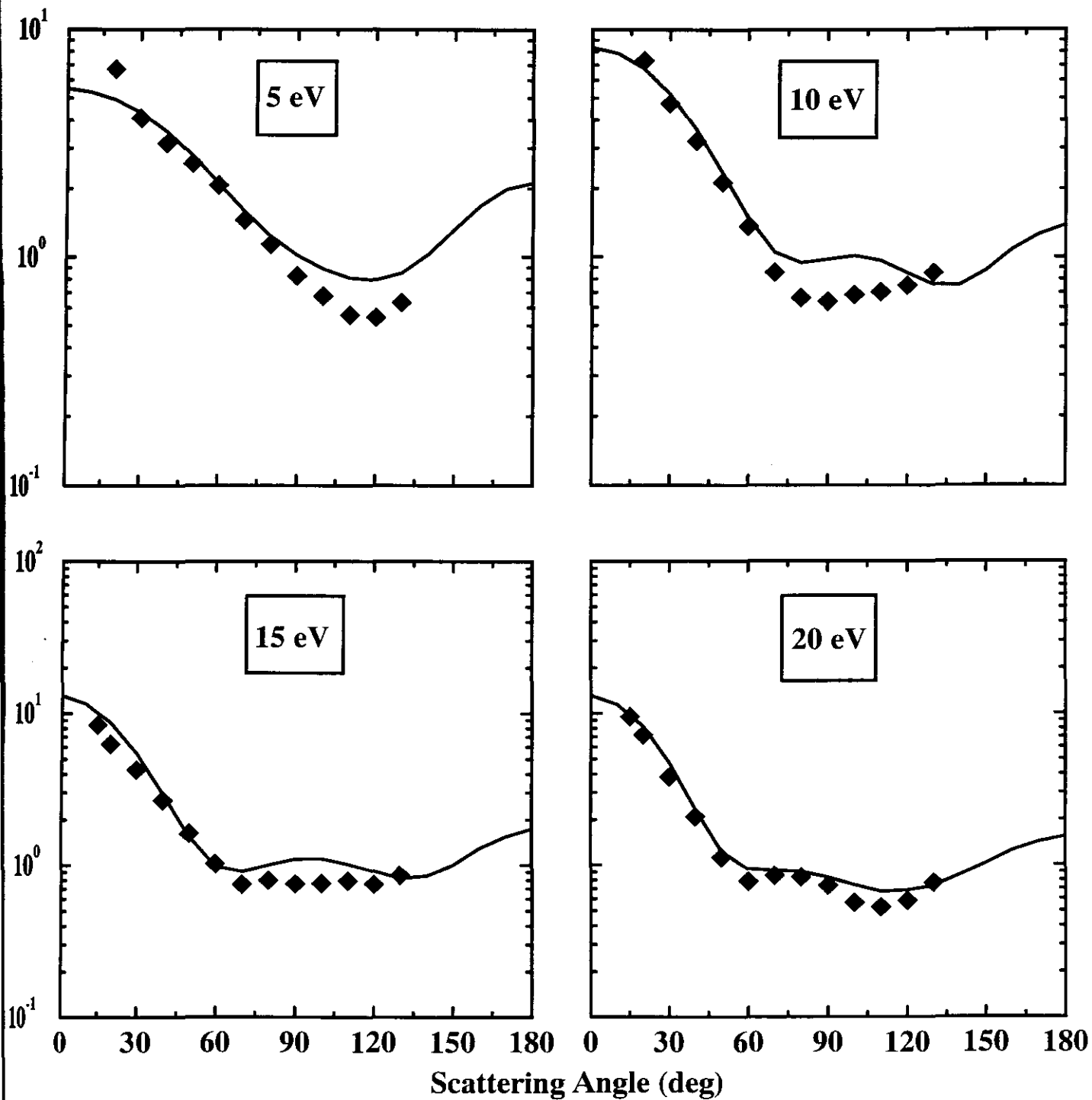


Figura 4.6: Seções de choque diferenciais de espalhamento elástico de elétrons por CHF₃. Curva cheia: cálculo com pseudopotenciais; losângulos: dados experimentais [25].

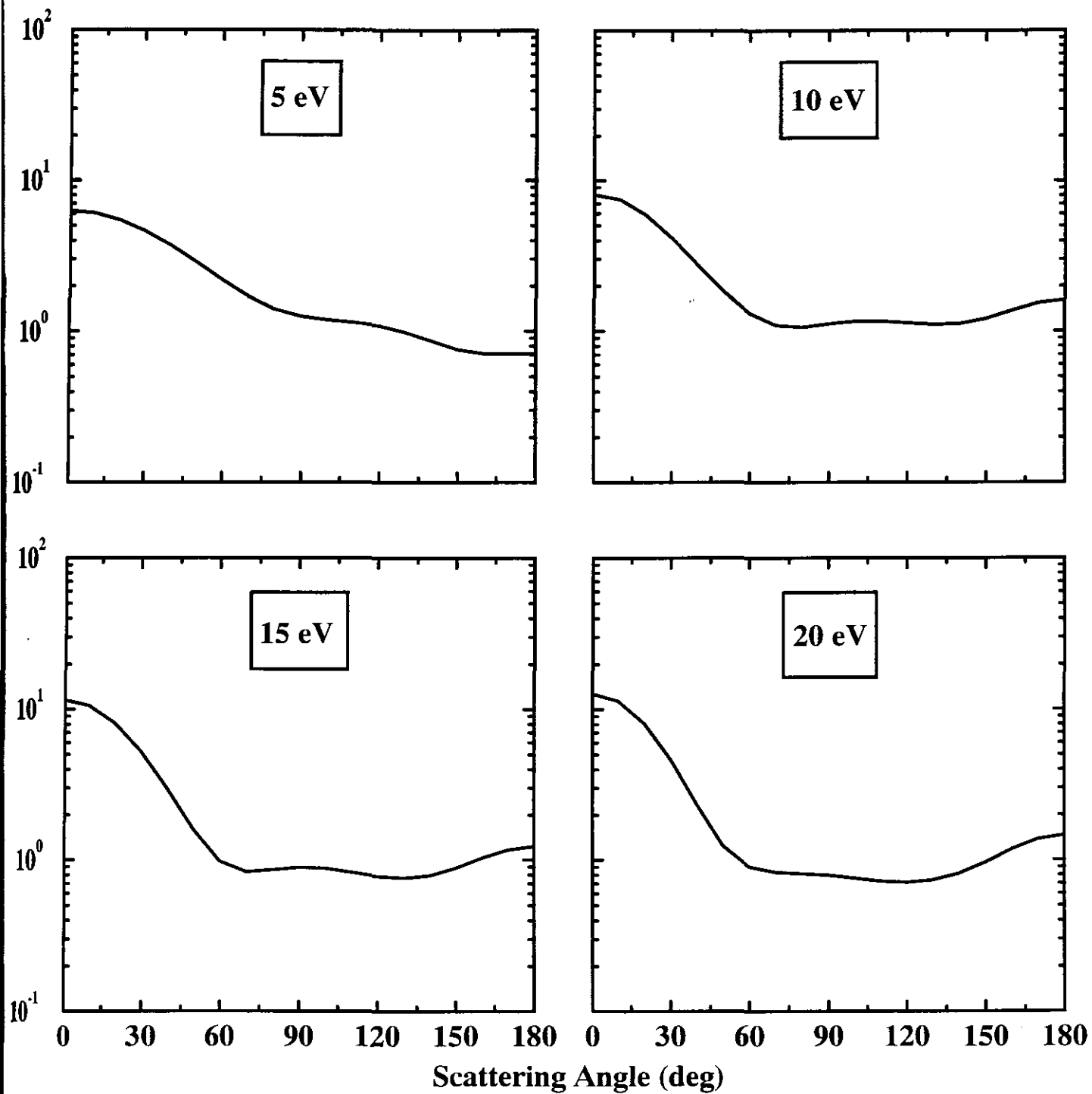


Figura 4.7: Seções de choque diferenciais de espalhamento elástico de elétrons por CH_2F_2 com pseudopotenciais (não há dados experimentais disponíveis).

CH₃F

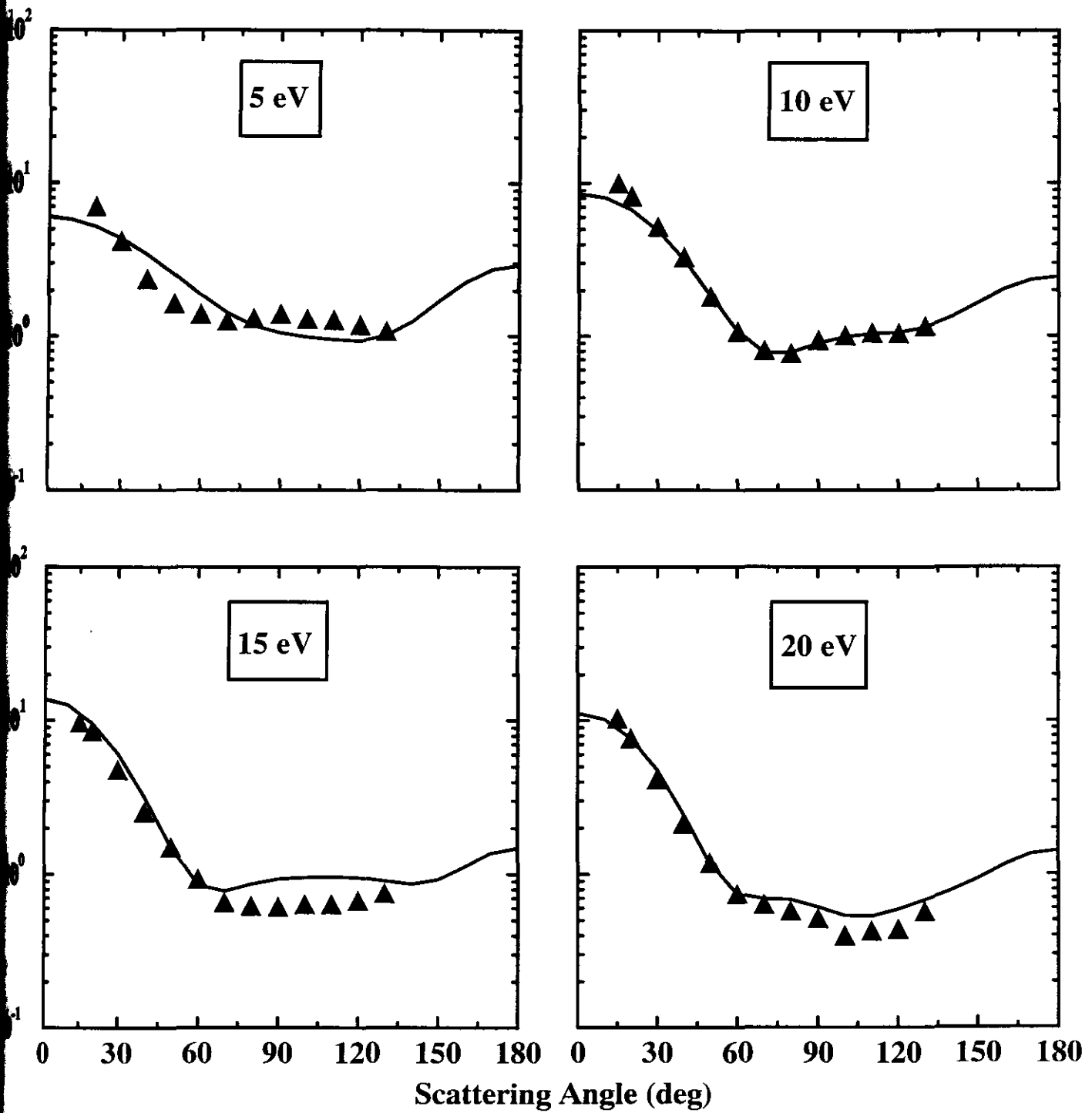


Figura 4.8: Seções de choque diferenciais de espalhamento elástico de elétrons por CH₃F. Curva cheia: cálculo com pseudopotenciais; triângulos: dados experimentais [25].

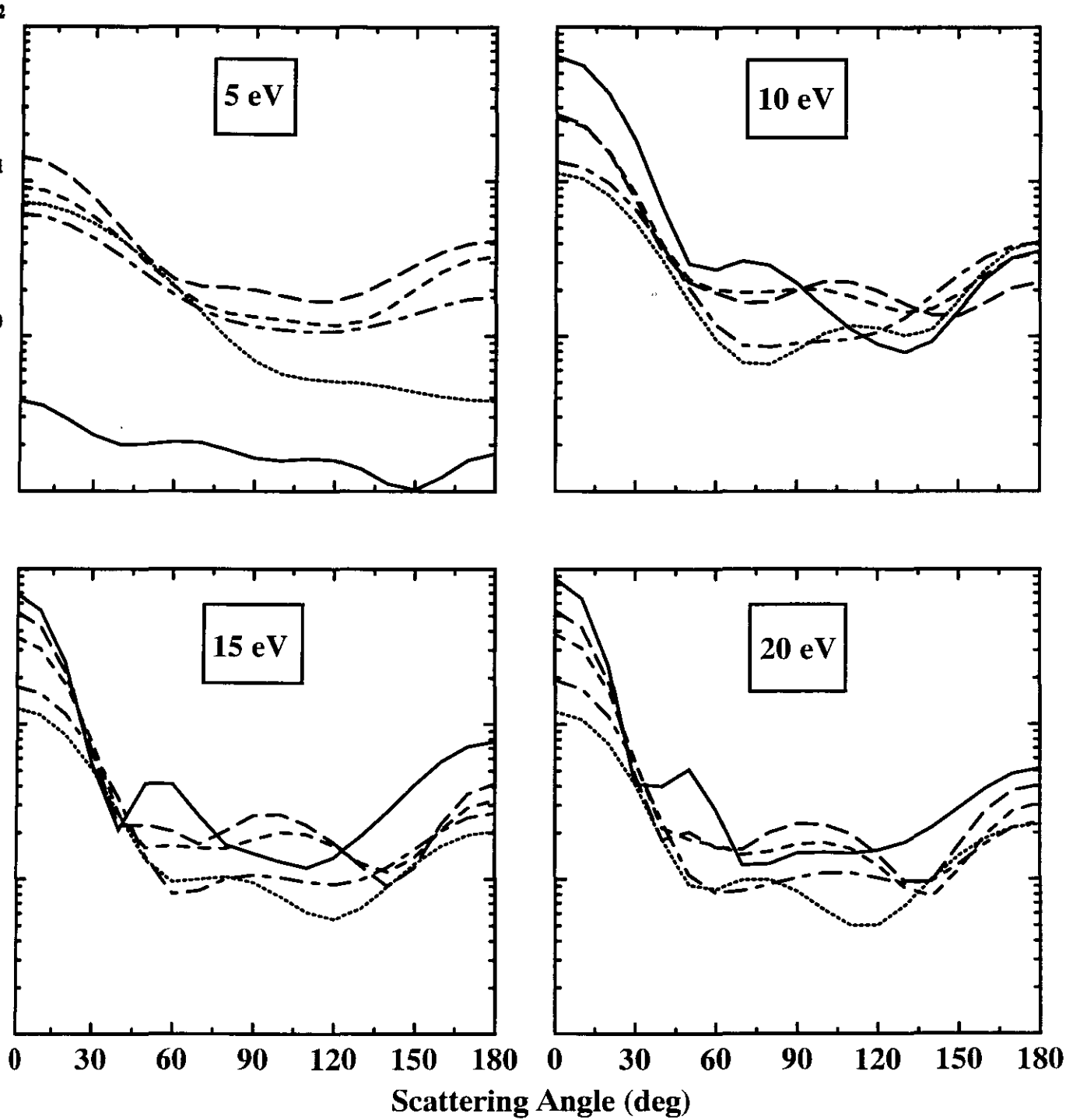


Figura 4.9: Seções de choque diferenciais de espalhamento elástico de elétrons por $\text{CF}_x\text{Cl}_{4-x}$. Curva cheia: CF_4 [20]; traços longos: CF_3Cl ; traços curtos: CF_2Cl_2 ; curva com traços e pontos: CFCl_3 ; curva pontilhada: CCl_4 [20].

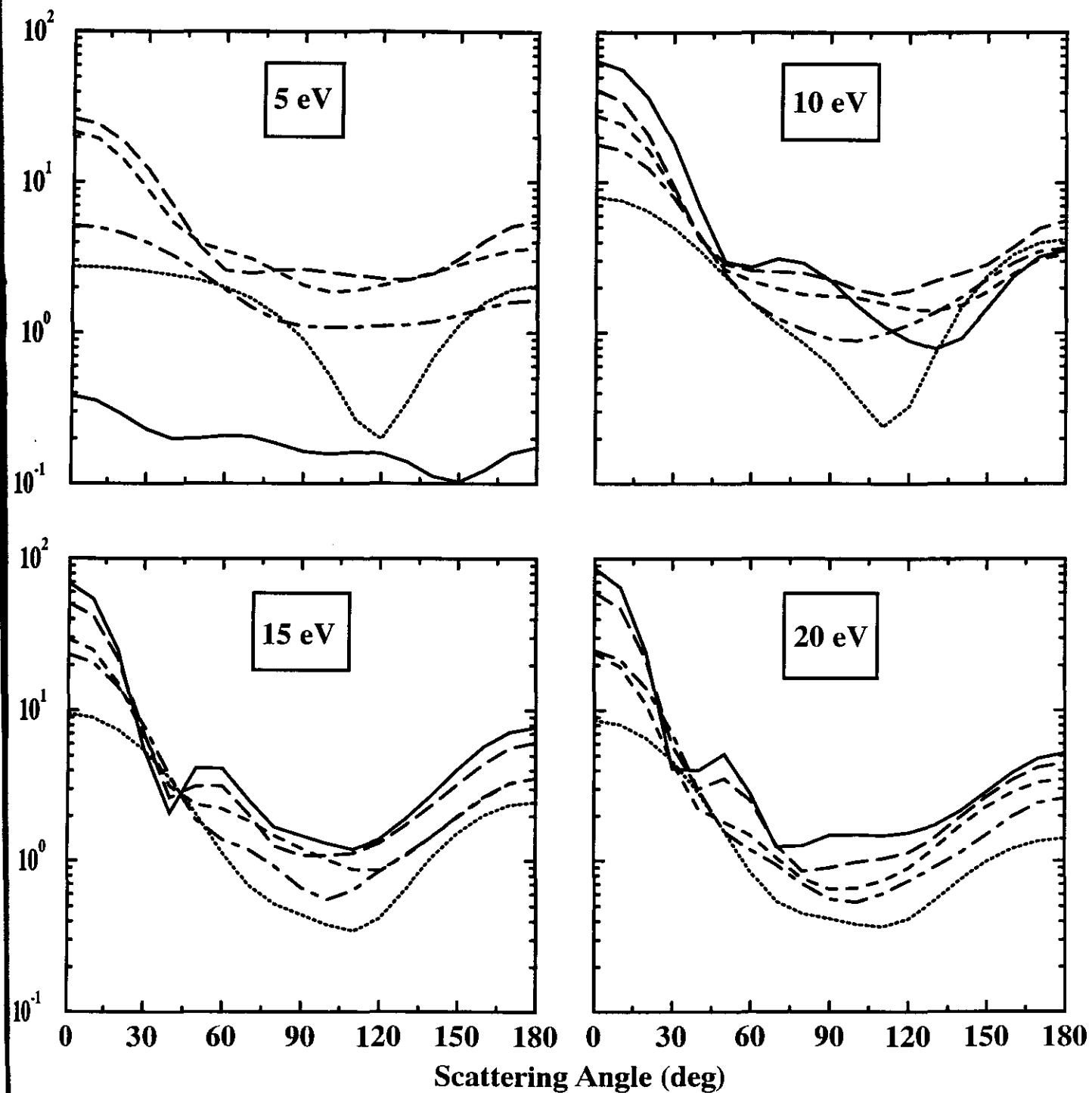


Figura 4.10: Seções de choque diferenciais de espalhamento elástico de elétrons por $\text{CH}_x\text{Cl}_{4-x}$. Curva cheia: CCl_4 [20]; traços longos: CHCl_3 [19]; traços curtos: CH_2Cl_2 ; curva com traços e pontos: CH_3Cl ; curva pontilhada: CH_4 [3].

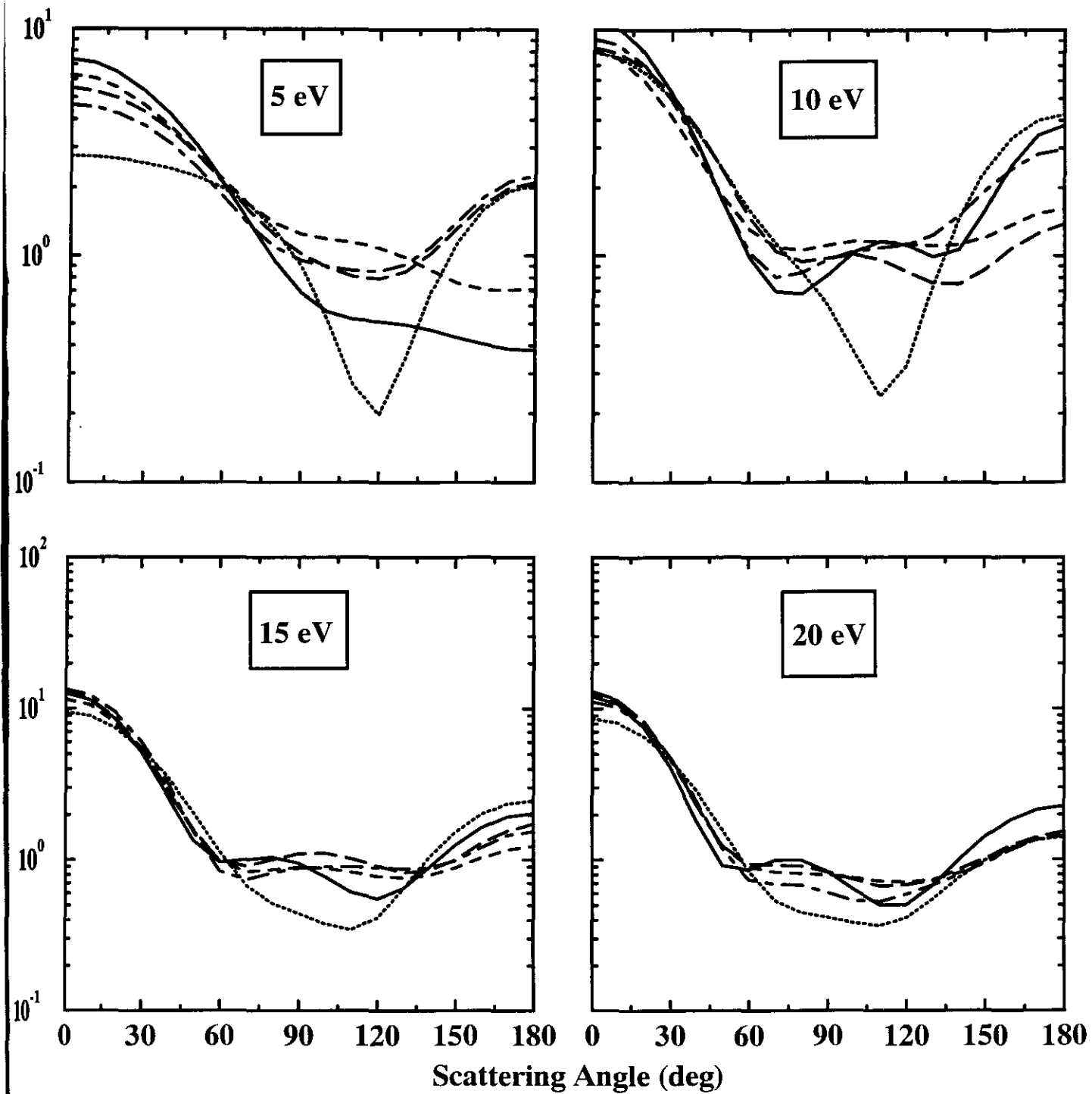


Figura 4.11: Seções de choque diferenciais de espalhamento elástico de elétrons por $\text{CH}_x\text{F}_{4-x}$. Curva cheia: CF_4 [20]; traços longos: CHF_3 ; traços curtos: CH_2F_2 ; curva com traços e pontos: CH_3F ; curva pontilhada: CH_4 [3].

Capítulo 5

Excitação Eletrônica por Impacto de Elétrons: Molécula de H₂

Para descrever excitações eletrônicas por impacto de elétrons no método multicanal de Schwinger, incluímos no projetor P os n possíveis estados finais do alvo molecular:

$$P = \sum_{l=1}^n |\Phi_l\rangle\langle\Phi_l|. \quad (5.1)$$

O espaço de configurações é agora formado por funções do tipo:

$$\{|\chi_m\rangle\} \equiv \mathcal{A}|\Phi_j\rangle|\varphi_i\rangle, j = 1, n. \quad (5.2)$$

Nesta aproximação a distorção do alvo é descrita apenas através dos n canais abertos escolhidos em cada caso. Foram calculadas seções de choque de excitação eletrônica por impacto de elétrons dos estados $b^3\Sigma_u^+$, $a^3\Sigma_g^+$, $c^3\Pi_u$, e $d^3\Pi_u$ da molécula de H₂ [26]. No caso das excitações Σ o projetor P possui 2 termos (um formado pelo estado fundamental e o outro dado por um dos estados excitados $b^3\Sigma_u^+$ ou $a^3\Sigma_g^+$), caracterizando uma aproximação de 2 canais. Como as excitações Π são duplamente degeneradas, o projetor P tem 3 termos, resultando numa aproximação a 3 canais. A degenerescência correspondente ao spin foi levada em conta multiplicando-se a seção de choque final por 3 (estados tripleto).

O átomo de hidrogênio não possui elétrons de caroço. Neste caso, a diferença entre os cálculos com e sem pseudopotencial reside apenas no fato de que o pseudopotencial é

finito na origem, enquanto que o potencial real ($1/r$) possui uma singularidade no mesmo ponto. Pudemos, então, estudar o efeito de se retirar esta singularidade do potencial sobre as seções de choque de excitação eletrônica da molécula. Além disso, apesar de não representar elétrons de caroço, o pseudopotencial do átomo de hidrogênio possui as mesmas propriedades gerais dos pseudopotenciais para qualquer outro átomo, ou seja, não possui estados ligados de caroço, é suave e produz pseudo-funções de onda suaves. As conclusões do estudo da molécula de H_2 , portanto, podem ser aplicadas para outras moléculas, sem que se tenha introduzido nenhuma restrição.

A figura 5.1 mostra o potencial real para o átomo de hidrogênio comparado com o pseudopotencial $\hat{V}_{PP}(r)$ da equação 2.13. Os pseudopotenciais para diferentes ondas parciais são bastante diferentes entre si e também em relação ao potencial real dentro da região de caroço ($r < R_C$), mas todos convergem para a mesma curva ($1/r$) para r 's maiores. A figura 5.1 deixa claro que descrever o átomo de hidrogênio através de pseudopotenciais significa substituir a singularidade do potencial $1/r$ na origem por um conjunto de pseudopotenciais finitos neste ponto. Note também, que uma partícula com energia total fixa teria um valor para sua energia cinética que seria menor se ela se movesse sob a ação do pseudopotencial do que se ela se movesse na presença do potencial real. Portanto, uma partícula que se move na presença do pseudopotencial possui um comprimento de onda maior (em média). Sua pseudo-função de onda seria mais suave que a real, e, portanto, mais fácil de ser descrita.

Para testar o pseudopotencial do átomo de hidrogênio, a equação de Schrödinger para o pseudo-átomo foi resolvida até o nível $n=5$. O espectro de energia é quase idêntico ao espectro do átomo real. A maior diferença é de 0.2%, como pode ser observado na tabela 5.1. Como as energias para os níveis com $n > 5$ são muito próximas umas das outras, a equação 2.1 indica que o pseudopotencial é, de fato, capaz de descrever muito bem todo o espectro de estados ligados do átomo de hidrogênio.

Tabela 5.1: Energia dos níveis do átomo H com pseudopotencial (Rydberg)

Nível	Energia	Erro
1s	-1.002	0.2%
2s	-0.2497	0.03%
2p	-0.2502	0.02%
3s	-0.1112	0.01%
3p	-0.1110	0.01%
3d	-0.1110	0.01%
4s	-0.06252	0.002%
4p	-0.062502	0.0002%
5s	-0.04001	0.001%
5f	-0.03999999	0.000001%

A função de onda Hartree-Fock para o estado fundamental da molécula de H_2 foi calculada com uma base 9s6p de funções gaussianas Cartesianas [17] com os seguintes expoentes: s: 39.186359, 6.5678062, 1.7745375, 0.62341684, 0.23565927, 0.08918909, 0.03633781, 0.01530356, 0.00561593; p: 1.4754747, 0.33995551, 0.10956538, 0.04247776, 0.01766303, 0.00693356. A mesma base foi utilizada para representar os estados $b^3\Sigma_u^+$, $a^3\Sigma_g^+$, $c^3\Pi_u$, e $d^3\Pi_u$ utilizando a aproximação IVO (Improved Virtual Orbitals [27]). Utilizamos este mesmo conjunto de funções Gaussianas acrescido de uma função do tipo d (expoente 0.3) como base de espalhamento. Esta base foi utilizada tanto nos cálculos com pseudopotencial quanto nos cálculos com o potencial real [28]. A tabela 5.2 compara os thresholds de excitação eletrônica dos quatro estados estudados com alguns resultados precisos da literatura [29, 30, 31] e com o resultado da referência [32] para o estado $d^3\Pi_u$. Para os dois casos (pseudopotencial e potencial real), os espectros da molécula de H_2 são quase idênticos, o que indica que os pseudopotenciais para o átomo de hidrogênio gerados na aproximação da densidade local são transferíveis para cálculos Hartree-Fock.

A figura 5.2 mostra as seções de choque de excitação eletrônica dos quatro estados $b^3\Sigma_u^+$, $a^3\Sigma_g^+$, $c^3\Pi_u$, e $d^3\Pi_u$ da molécula de H_2 . As seções de choque calculadas com o pseudopotencial concordam perfeitamente com as calculadas com o potencial real. As seções

Tabela 5.2: **Thresholds de Excitação Eletrônica (eV)**

	$b^3\Sigma_u^+$	$a^3\Sigma_g^+$	$c^3\Pi_u$	$d^3\Pi_u$
Potencial Real	9.98	12.03	12.31	14.55
Pseudopotencial	10.08	12.02	12.29	14.52
Outros Cálculos	10.62 [29]	12.54 [30]	12.93 [31]	14.56 [32]

de choque para os estados $b^3\Sigma_u^+$, $a^3\Sigma_g^+$, e $c^3\Pi_u$, também concordam com as mostradas na Ref. [33], que é um cálculo com o potencial real utilizando o método multicanal de Schwinger.

Estes resultados mostram que quando substituímos o potencial real do átomo de hidrogênio pelo pseudopotencial, as seções de choque dos quatro estados excitados estudados não se alteram. Podemos concluir que: (1) os pseudo-átomos de hidrogênio geram uma pseudo-molécula que é muito semelhante à molécula real (possui o mesmo espectro de estados excitados); (2) o espalhamento de elétrons por esta pseudo-molécula (estados do contínuo do sistema H_2^-), também é equivalente ao caso real. A figura 5.2 mostra que a dinâmica de excitação eletrônica por impacto de elétrons é a mesma (a pseudo-molécula tem as mesmas propriedades de transição eletrônica que a molécula real); (3) como as propriedades gerais do pseudopotencial do átomo de hidrogênio são as mesmas que as do pseudopotencial para qualquer outro átomo, estes resultados mostram que os pseudopotenciais que conservam a norma são transferíveis para estudos de excitação eletrônica de moléculas por impacto de elétrons.

As seções de choque mostradas neste capítulo foram calculadas na aproximação de 2 canais (ou 3 canais, no caso das excitações Π). Resultados de estudos anteriores [28] sem a utilização de pseudopotenciais mostraram que quando são incluídos mais estados excitados, o método multicanal de Schwinger produz resultados de difícil convergência no que diz respeito à escolha das funções de base. Resultados teóricos que utilizam outros

métodos também mostram resultados bastante distintos entre si [34, 35], indicando que a convergência multicanal é um problema ainda não resolvido. Por este motivo, não foram realizados estudos de excitação eletrônica com pseudopotenciais envolvendo mais de um estado excitado da molécula. Apesar disso, as seções de choque dos estados $b^3\Sigma_u^+$, $a^3\Sigma_g^+$, $c^3\Pi_u$, e $d^3\Pi_u$ da molécula de H_2 mostradas aqui são suficientes para demonstrar que os pseudopotenciais “norm-conserving” podem ser utilizados para descrever o alvo molecular.

H

Pseudopotenciais e Potencial Real

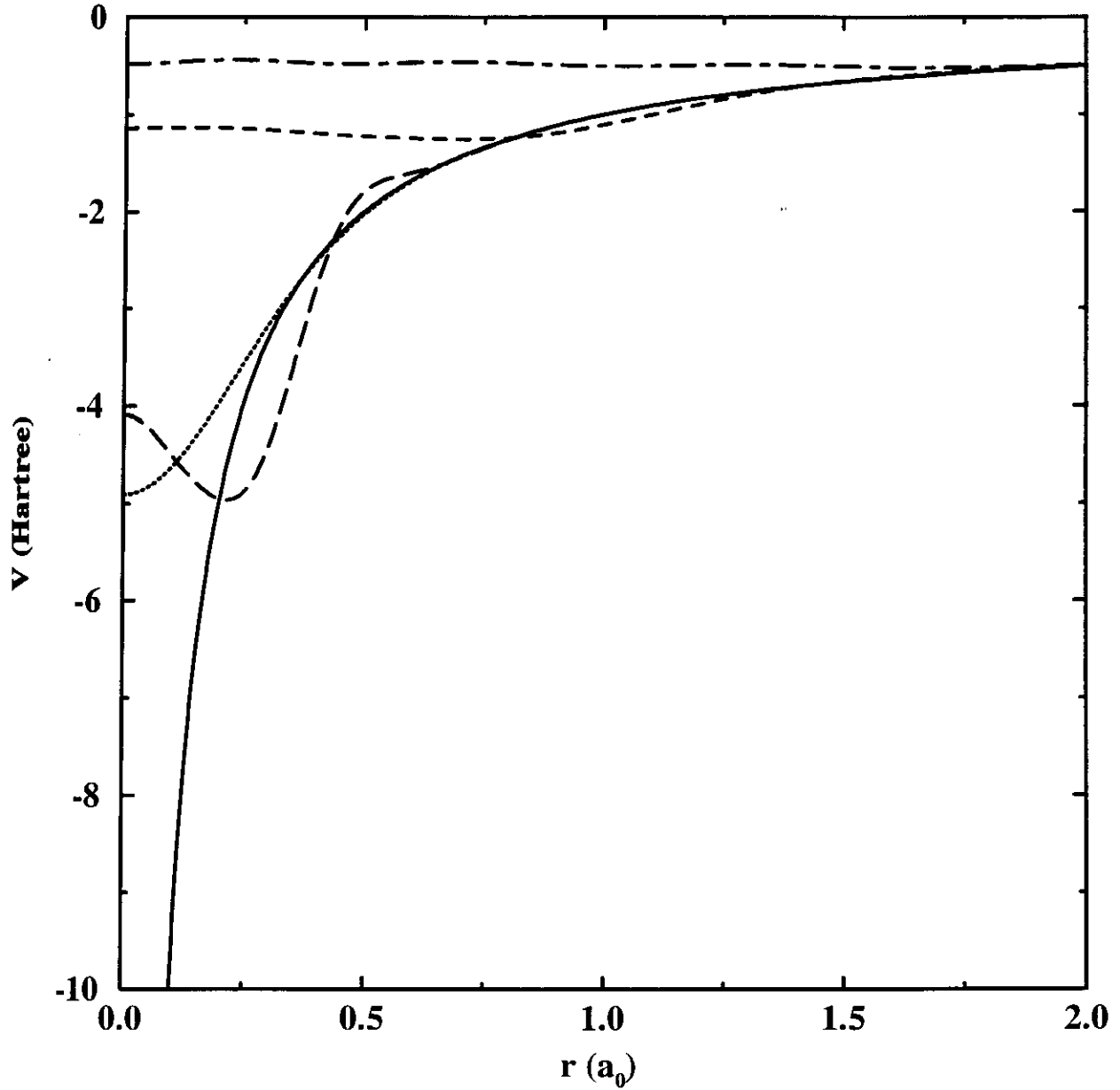


Figura 5.1: Pseudopotenciais e potencial real para o átomo de hidrogênio. Linha cheia: potencial real; traços longos: pseudopotencial para $l = 0$; traços curtos: pseudopotencial para $l = 1$; linha com traços e pontos: pseudopotencial para $l = 2$; linha pontilhada: pseudopotencial $\hat{V}_{PP}(r)$ para $l \geq 3$.

H₂

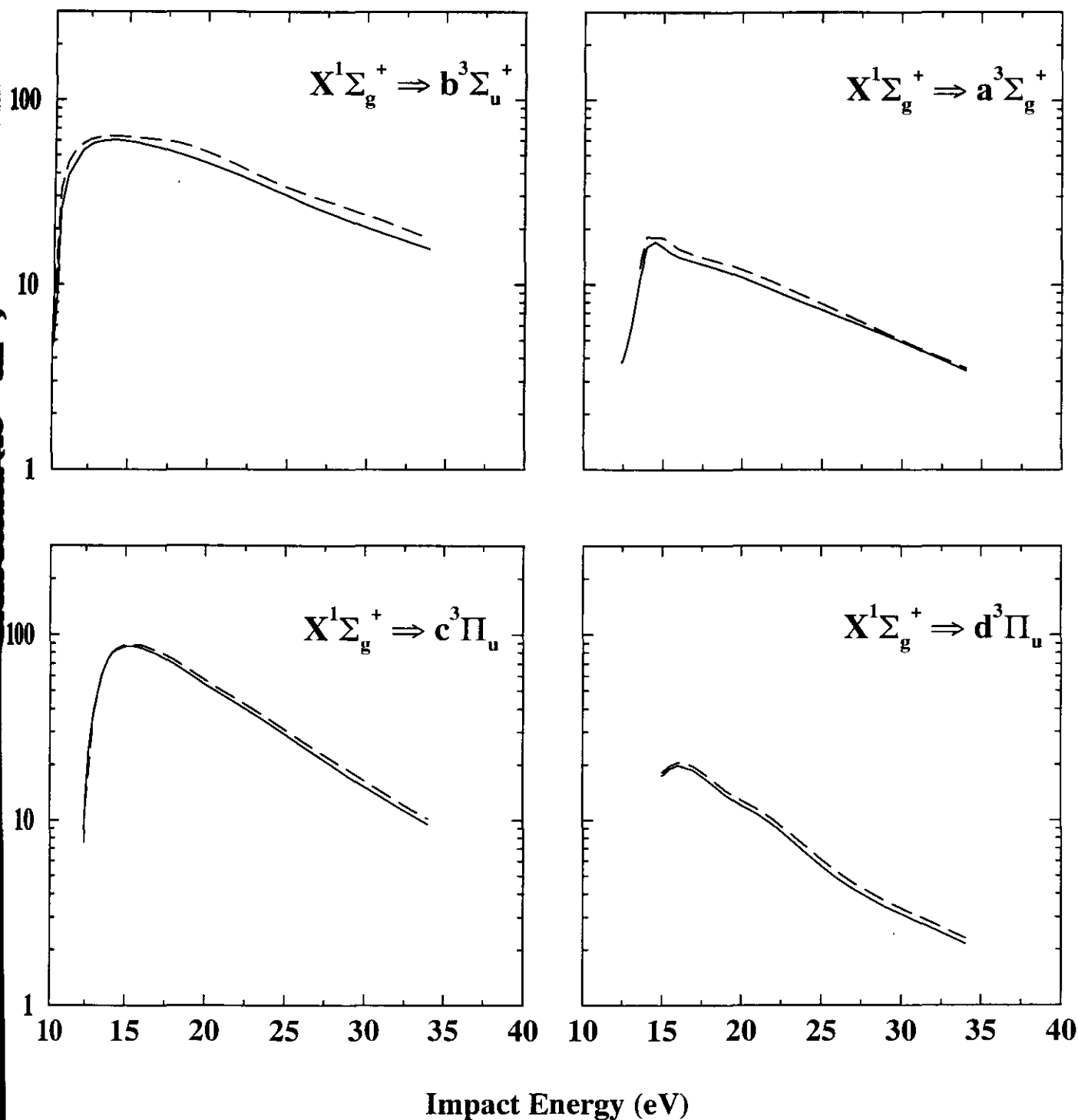


Figura 5.2: Excitação eletrônica da molécula de H₂ por impacto de elétrons. Linhas cheias: cálculos com pseudopotenciais; linha tracejada: cálculos com o potencial real [28].

Capítulo 6

Espalhamento Elástico de Elétrons Incluindo Efeitos de Polarização: Molécula de CH₄

Como já foi dito no capítulo 4, a aproximação estático-troca não é válida para o estudo do espalhamento de elétrons de baixa energia. Neste caso, o elétron incidente está sujeito ao potencial de polarização, gerado pela distorção do alvo molecular devido à presença de seu próprio campo elétrico. Neste capítulo será apresentado um estudo de espalhamento elástico para baixas energias, onde são incluídos efeitos de polarização. O projetor P é o mesmo dado pela equação 4.1, mas o espaço de configurações agora é dado por:

$$\{|\chi_m\rangle\} \equiv \left\{ \begin{array}{l} \mathcal{A}|\Phi_1\rangle|\varphi_i\rangle \\ \mathcal{A}|\Phi_j\rangle|\varphi_k\rangle, \quad j \geq 2. \end{array} \right. \quad (6.1)$$

O metano é um ótimo sistema para se testar a eficácia da descrição do alvo molecular fornecida pelo pseudopotencial quando incluímos efeitos de polarização, pois temos na literatura vários dados de seções de choque experimentais e teóricas. A referência [36] apresenta uma revisão com os resultados dos mais recentes estudos teóricos e experimentais sobre esta e outras moléculas.

A seção de choque integral para espalhamento de elétrons por CH₄ possui duas características principais: na região entre 0 eV e 1 eV há um mínimo de Ramsauer-Townsend.

Experimentalmente, um dos trabalhos citados aqui mostra o mínimo na seção de choque total em 0.4 eV [37] e o outro, em um valor próximo de 0.45 eV [38]. A outra característica é um máximo, atribuído a uma ressonância de forma, que aparece experimentalmente em 8 eV nas referências [37, 39] e em 7.5 eV na referência [40].

Os expoentes das funções gaussianas cartesianas utilizadas como funções de base foram obtidos da forma descrita na Ref. [17]. Utilizamos 5s4p1d para o carbono, 4s1p para os hidrogênios e 1 Gaussiana do tipo p colocada sobre cada um dos 4 centros extras (E), situados sobre as ligações C-H. Os expoentes para as gaussianas que descrevem o átomo de carbono e para o centro extra E estão na tabela 6.1. Para o hidrogênio a base é a mesma utilizada no capítulo 4. A distância experimental C-H é de $2.05 a_0$ e a distância C-E, de $0.75 a_0$.

Tabela 6.1: **Expoentes das Funções Gaussianas Cartesianas**

	s	p	d
C	2.648201	3.823468	0.102265
	0.578047	0.835457	
	0.176324	0.193432	
	0.034012	0.042745	
	0.013014		
E		0.65	

O metano é uma molécula que pertence ao grupo de simetria T_d . Porém, os programas computacionais utilizados para fazer este estudo com o método multicanal de Schwinger, utilizam, no máximo, a simetria C_{2v} , que é um sub-grupo do T_d . Portanto, este estudo foi desenvolvido apenas dentro do grupo de simetria C_{2v} . A tabela 6.2 [41] mostra a correspondência entre as representações irredutíveis dos dois grupos. Para evitar dúvidas na notação, serão utilizadas letras maiúsculas para as representações irredutíveis do grupo C_{2v} e minúsculas para as representações do grupo T_d .

No estudo do espalhamento por um potencial, quando a energia do elétron incidente

Tabela 6.2: Correspondência entre as representações irreduzíveis dos grupos T_d e C_{2v} .

T_d	C_{2v}
a_1	A_1
a_2	A_2
e	$A_1 + A_2$
t_1	$A_2 + B_1 + B_2$
t_2	$A_1 + B_1 + B_2$

tende a zero, o processo de espalhamento é comandado pela onda parcial s ($l = 0$), ou seja, o espalhamento é isotrópico [42]. Da mesma forma, no estudo do espalhamento por CH_4 , temos que o processo de espalhamento é comandado pela simetria a_1 do grupo T_d , que contém contribuições de $l = 0, 3, 4, 6$ e 7 [43], onde a contribuição $l = 0$ é dominante para baixas energias e $l = 7$ é o maior valor de l utilizado na expansão da amplitude de espalhamento. Devido à limitação dos programas computacionais à simetria C_{2v} , para encontrar a distância C-E e o expoente da gaussiana p colocada sobre cada centro E, a Hamiltoniana para o sistema de $N + 1$ partículas (ou seja, para o íon CH_4^-), foi diagonalizada no espaço de funções de simetria global A_1 (do C_{2v}). Foram escolhidos a distância C-E e o expoente p que produziram o menor autovalor ou seja, que descrevem melhor o íon CH_4^- nesta simetria. Foi verificado que a distância C-E e o expoente p escolhidos desta maneira também produzem o menor autovalor quando a Hamiltoniana para o sistema de $N + 1$ partículas é diagonalizada dentro da simetria B_1 . Como resultado final, temos uma base composta por 63 funções Gaussianas Cartesianas. A inclusão destas funções p sobre os centros extras E diminuiu a energia eletrônica em 0.54 eV e aumentou a polarizabilidade da base de $14.2 a_0^3$ para $14.7 a_0^3$ ¹.

¹Este valor para a polarizabilidade do metano é bem menor que o valor normalmente encontrado na literatura, que é em torno de $17.5 a_0^3$. A razão para esta discrepância é que neste trabalho foi utilizada uma aproximação bastante simples para calcular a polarizabilidade. O método é chamado soma-sobre-estados (“sum-over-states (SOS) method”), que é derivado da teoria de perturbação independente do tempo e despreza a deformação dos orbitais moleculares causada pelo campo externo [44]. O resultado serve como um parâmetro para comparar a descrição da polarizabilidade fornecida por bases distintas.

O metano possui 5 orbitais ocupados, dos quais 4 são de valência. Desta forma, a utilização do pseudopotencial nos permite descrever apenas 4 orbitais moleculares ocupados. Temos, portanto, 59 orbitais virtuais. O espaço de $N + 1$ partículas, utilizando todas as excitações simples possíveis e todos os orbitais virtuais como funções de espalhamento contém um total de 20827 configurações. Este trabalho consiste em estudar a necessidade de se incluir todas essas funções no espaço de configurações. Com isso, pretende-se reduzir ao máximo o esforço computacional envolvido no problema, sem comprometer o resultado final. Como não vamos utilizar todos os orbitais virtuais nas primeiras aproximações, utilizaremos os chamados “Improved Virtual Orbitals” (IVO’s) [27].

A idéia utilizada neste trabalho para reduzir o número de funções do espaço de configurações é imaginar que a descrição dos efeitos de polarização deverá ser feita principalmente pelas excitações virtuais de mais baixa energia, ou seja, por teoria de perturbação, quanto mais alta a energia de excitação, menor será a contribuição deste estado na descrição da distorção do alvo molecular. Cada estado excitado pode ser caracterizado por duas informações: o “buraco”, que é o orbital ocupado a partir do qual é feita a excitação; e a “partícula”, que é o orbital que era desocupado no estado fundamental e que passa a ser ocupado pelo elétron excitado. Foram escolhidos inicialmente 12 IVO’s cujas energias de excitação vertical, a partir do orbital ocupado mais externo, variam entre 10.8 eV e 15.6 eV. Esta escolha para as partículas foi uma tentativa de incluir no espaço de configurações apenas as excitações virtuais até por volta de 15 eV, já que a região de energia que pode ser estudada nesta aproximação vai de 0 eV até 10.8 eV (região de espalhamento elástico). Com isso, espera-se que o espalhamento elástico com energia entre 0.1 eV e 1.0 eV, que é a região de energia do mínimo de Ramsauer-Townsend, esteja bem descrito.

As energias dos orbitais ocupados do metano, calculadas utilizando o pseudopotencial

Este modelo fornece o valor de $13.2 a_0^3$ para a polarizabilidade da base utilizada na referência [45] (9s6p5d para o C e 4s2p para o H), que é um cálculo utilizando o método de Kohn sem pseudopotenciais.

para o carbono e a aproximação Hartree-Fock para a valência da molécula, são dadas na tabela 6.3. A tabela também mostra que a representação A_1 do grupo C_{2v} contém as representações a_1 e t_{2y} do grupo T_d . Os três orbitais mais externos são degenerados e possuem uma energia bastante distinta do orbital mais interno. Podemos, portanto estudar a necessidade de se incluir na descrição dos efeitos de polarização as excitações virtuais com origem no orbital mais interno.

Tabela 6.3: **Energia dos Orbitais Ocupados de Valência (Hartree) - CH_4**

C_{2v}	T_d	Energia
A_1	a_1	-0.945208
	t_{2y}	-0.545369
B_1	t_{2x}	-0.545369
B_2	t_{2z}	-0.545369

Os resultados deste estudo estão nas figuras 6.1 a 6.3, que mostram seções de choque diferenciais elásticas para várias energias do elétron incidente. A linha cheia mostra o cálculo com polarização considerando os 4 orbitais ocupados como buracos (7667 configurações). A linha com traços e pontos mostra o cálculo que considera apenas as configurações com origem a partir dos 3 orbitais ocupados mais externos (5765 configurações). A linha tracejada mostra o cálculo sem polarização (estático-troca). As figuras também mostram vários dados experimentais. A descrição dos efeitos de polarização é de fundamental importância, tanto no que se refere à forma quanto à magnitude das seções de choque diferenciais para energias de impacto menores que 3 eV. A partir desta energia a polarização torna-se menos importante, mas continua influenciando a forma das seções de choque, melhorando muito a concordância com os resultados experimentais.

A inclusão das configurações formadas por excitações envolvendo o orbital mais interno para descrever a polarização mostra-se bastante relevante para energias de impacto menores que 3 eV. Este resultado (7667 configurações) inclui apenas 37% do número total

de configurações possíveis, e indica que, apesar da sensível melhora em relação ao cálculo anterior, são necessárias mais configurações para estudar a região de energia do mínimo de Ramsauer-Townsend (0.1 eV a 1.0 eV). Para energias de impacto acima de 3 eV o cálculo que inclui apenas 3 buracos já é suficiente para descrever bem o problema. Este cálculo inclui 5765 configurações, o que representa 28% do número total de configurações possíveis para esta base.

O próximo passo foi dado no sentido de aumentar o número de orbitais-partícula de 12 para 20 para a região de energia abaixo de 3 eV. Este novo cálculo inclui as próximas 8 excitações da molécula (em ordem de energia), totalizando 10823 configurações. Os resultados estão nas figuras 6.4 e 6.5. Os resultados da figura 6.5 mostram que o novo cálculo representa um avanço muito pequeno em relação ao cálculo anterior, (com 7667 configurações), para energias acima de 1.0 eV. Para ângulos pequenos esta figura mostra que pode estar acontecendo o mesmo fenômeno já discutido no capítulo 4, ou seja, o fato de que o método multicanal de Schwinger trabalha apenas com funções \mathcal{L}^2 pode prejudicar a descrição de efeitos relacionados com potenciais de longo alcance (neste caso, o potencial de polarização). Já para as energias menores, mostradas na figura 6.4, vemos que o mínimo que aparece para as energias 0.4 eV, 0.6 eV e 0.8 eV se aproxima bastante dos dados experimentais, principalmente no que diz respeito à forma das seções de choque. Porém, a magnitude da seção de choque teórica para 0.4 eV e para 0.6 eV e 0.8 eV em ângulos menores que 45° indicam que os efeitos de polarização nesta região de energia ainda podem estar sendo subestimados.

O último cálculo realizado com esta base foi feito incluindo todas as 20827 configurações possíveis. As seções de choque diferenciais para 0.2 eV, 0.4 eV, 0.6 eV e 1.0 eV são dadas na figura 6.6, comparadas com o resultado que inclui 10823 configurações e com resultados experimentais.

A figura 6.7 mostra a evolução da seção de choque total quando calculada em cada

uma das aproximações descritas acima. Conforme o número de funções do espaço de configurações aumenta, o mínimo de Ramsauer-Townsend se desloca para a direita, que é um comportamento já reportado por outros autores [45]. A tabela 6.4 mostra a posição do mínimo em função do número de configurações comparada com os dois valores experimentais.

Tabela 6.4: **Posição do mínimo de Ramsauer-Townsend para CH₄.**

Posição (eV)	Nº de configurações	Experimental
0.27	5765	
0.38	7667	
0.45	10823	
0.55	20827	
0.4		Ref. [37]
0.45		Ref. [38]

Na região de mais baixa energia (0.1eV a 1.0 eV), as simetrias a_1 e t_2 do grupo T_d contribuem com mais de 90% da seção de choque total [46]. Portanto, foram utilizadas as seguintes aproximações para as seções de choque relativas às simetrias a_1 e t_2 do grupo T_d :

$$a_1 \approx A_1 - B_1 - A_2$$

$$t_2 \approx 3B_1$$

A figura 6.8 mostra as seções de choque para as simetrias a_1 e t_2 com 20827 configurações comparadas com os resultados da referência [46]. A seção de choque para a simetria t_2 calculada neste trabalho apresenta valores menores que os da referência [46], fazendo com que o mínimo na seção de choque total seja mais profundo.

Um ponto interessante a ser esclarecido é a origem do mínimo de Ramsauer-Townsend no caso do espalhamento de elétrons por metano. A definição usual para o mínimo de

Ramsauer-Townsend [47] é que ele ocorre quando o potencial espalhador é tão forte que produz um deslocamento de fase para a onda s ($l = 0$) $\delta_0 = \pi$. Como a seção de choque para cada onda parcial é proporcional a $\text{sen}^2\delta_l$, temos que a seção de choque para $l = 0$, apesar de ser resultado do espalhamento por um potencial forte, passa por zero, como se não houvesse espalhamento.

Para entender melhor a origem deste mínimo, foi feito um estudo da autofase para $l = 0$ mostrado na figura 6.9. A curva passa por zero em 0.53 eV, que é exatamente a posição do mínimo na simetria a_1 , nesta aproximação. No estudo do espalhamento por um potencial [47] a relação entre as fases e o potencial espalhador é um resultado conhecido: quando o potencial é repulsivo (isto é, $V(r) > 0$), $\delta_l < 0$ e quando o potencial é atrativo ($V(r) < 0$), temos $\delta_l > 0$. Assim, no caso do metano, onde δ_0 troca de sinal, temos que o potencial total na região do mínimo muda de atrativo para repulsivo, passando por zero. Isto pode ser entendido considerando que o potencial total é a soma de três potenciais: o de polarização, que é sempre atrativo; o potencial estático que também é atrativo (lei de Gauss); e o potencial de troca, que deve introduzir no problema um termo repulsivo, devido ao fato de que quando o elétron espalhado entra na nível eletrônica molecular, encontra orbitais duplamente ocupados (princípio de exclusão de Pauli). Assim, o resultado final é que, para uma dada energia do elétron incidente, a soma destes potenciais é zero, causando uma mudança de sinal nas autofases e o “mínimo de Ramsauer-Townsend”.

A figura 6.10 compara o resultado obtido com 20827 configurações com outros resultados teóricos da literatura. A curva com traços longos mostra um resultado obtido com o método multicanal de Schwinger sem pseudopotenciais [48]. Este cálculo apresenta um mínimo muito profundo e em uma energia muito baixa devido a uma limitação no número de funções do espaço de configurações (900). Os traços curtos se referem ao resultado obtido com o método complexo de Kohn [45]. A curva com traços e pontos foi obtida

através de um método que utiliza um potencial modelo semi-empírico para descrever o potencial de polarização [46]. A linha pontilhada mostra o resultado obtido com o método de Schwinger numérico [49].

A figura 6.11 mostra seções de choque integrais na região de energia entre 3 eV e 20 eV, onde aparece a ressonância de forma. O cálculo estático-troca (linha pontilhada) mostra o máximo em 10 eV. Os resultados com 5765 e com 7667 configurações mostram que a inclusão da descrição de efeitos de polarização desloca o máximo para a esquerda e corrige a forma da seção de choque aproximando a curva teórica dos dados experimentais [37] e [39]. As diferenças entre as duas curvas com polarização são pequenas, indicando que o resultado deve estar próximo da convergência. O máximo no cálculo com mais configurações aparece em 9 eV. O resultado teórico [45] (linha tracejada), obtido com o método complexo de Kohn, mostra o máximo da ressonância em 8 eV.

CH₄

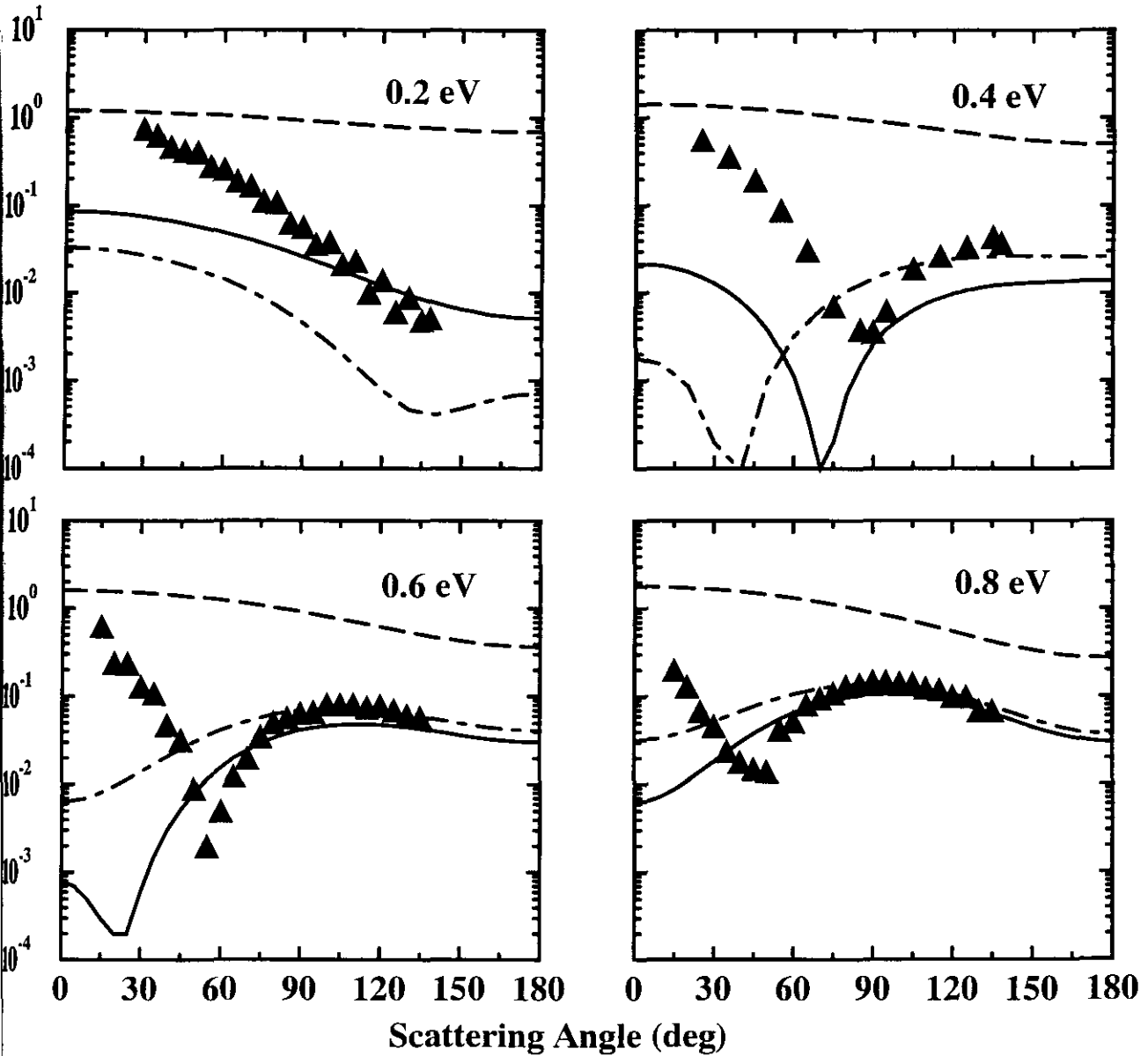


Figura 6.1: Seções de choque diferenciais de espalhamento elástico de elétrons por CH₄. Curva cheia: cálculo com polarização utilizando os 4 buracos (7667 configurações); traços e pontos: cálculo com polarização utilizando 3 buracos (5765 configurações); traços: cálculo estático-troca; triângulos: experimento [38].

CH₄

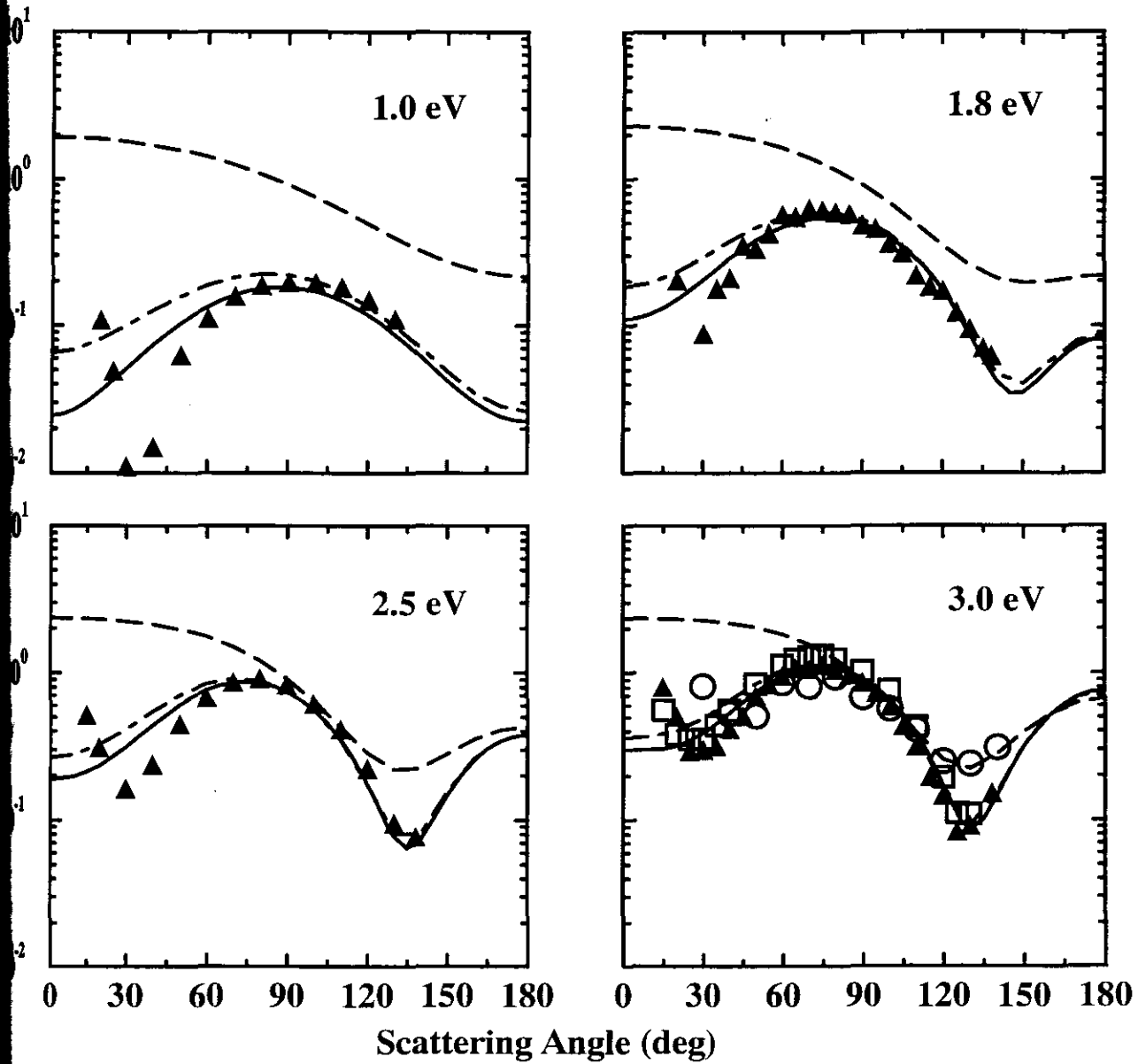


Figura 6.2: Seções de choque diferenciais de espalhamento elástico de elétrons por CH₄. Mesma legenda da figura 6.1. Quadrados: experimento [50]; círculos: experimento [40].

CH₄

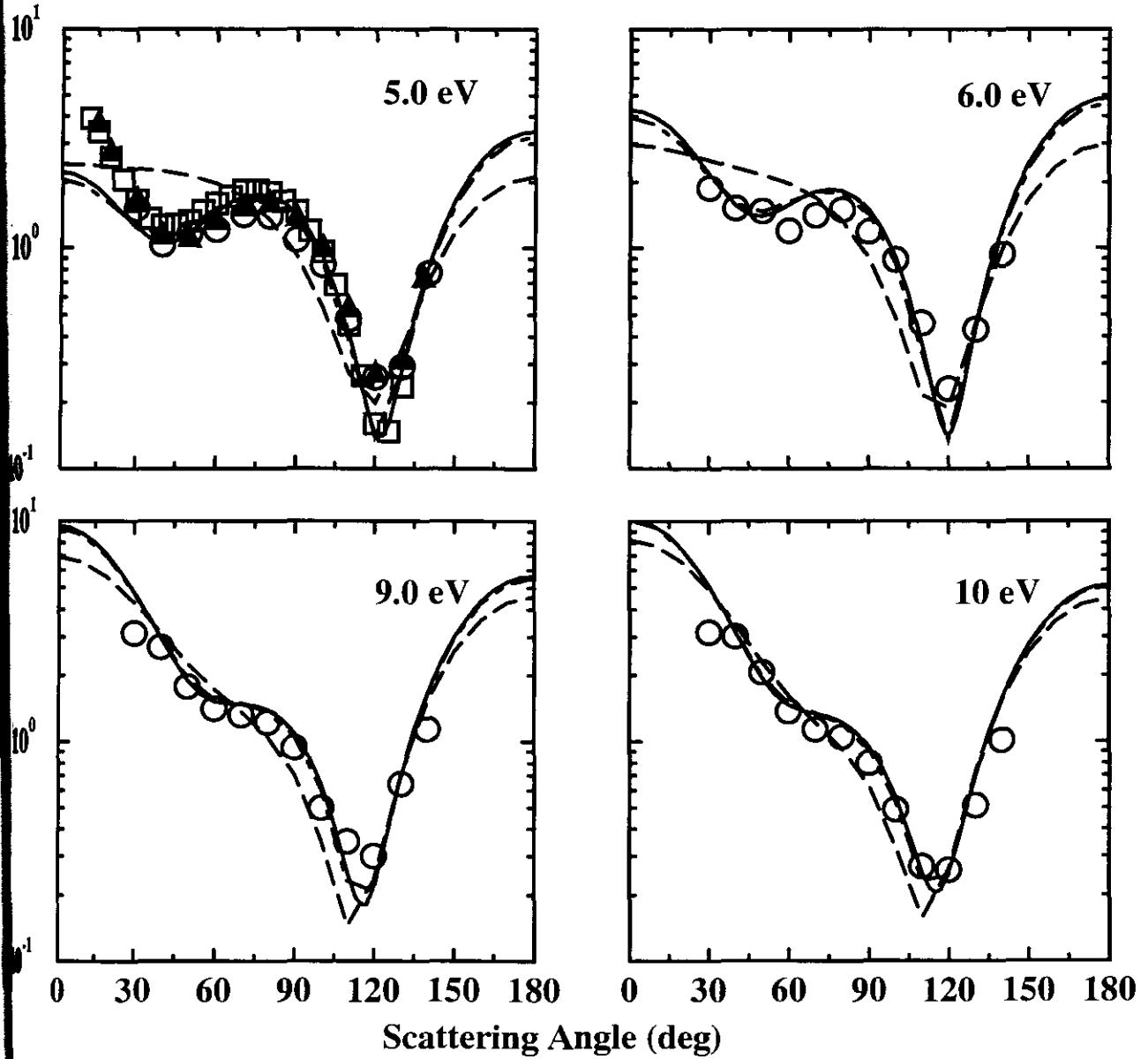


Figura 6.3: Seções de choque diferenciais de espalhamento elástico de elétrons por CH₄. Mesma legenda da figura 6.2.

CH₄

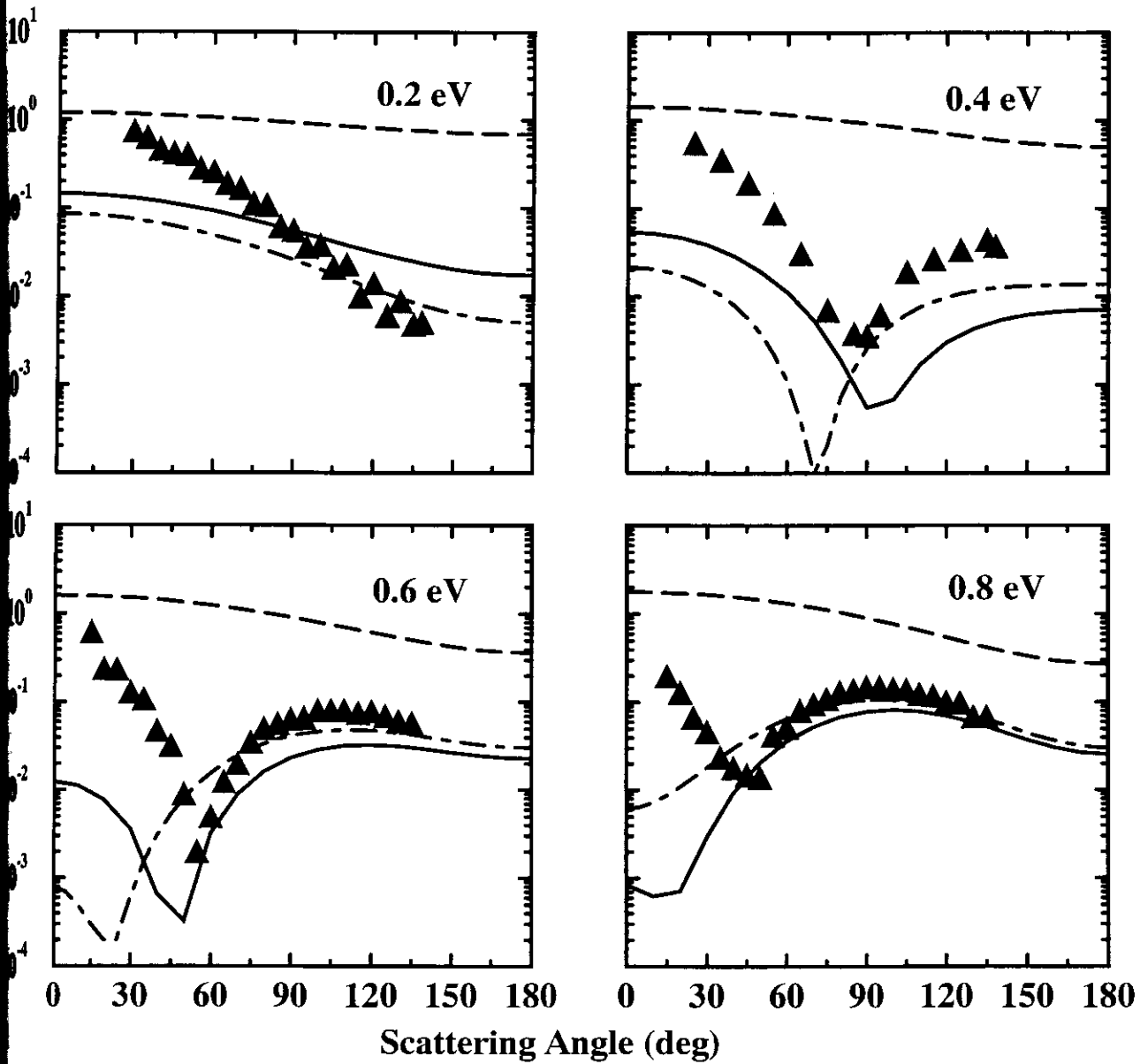


Figura 6.4: Seções de choque diferenciais de espalhamento elástico de elétrons por CH₄. Curva cheia: cálculo com polarização utilizando os 4 buracos e 20 partículas (10823 configurações); traços e pontos: cálculo com polarização utilizando os 4 buracos e 12 partículas (7667 configurações); traços: cálculo estático-troca; triângulos: experimento [38].

CH₄

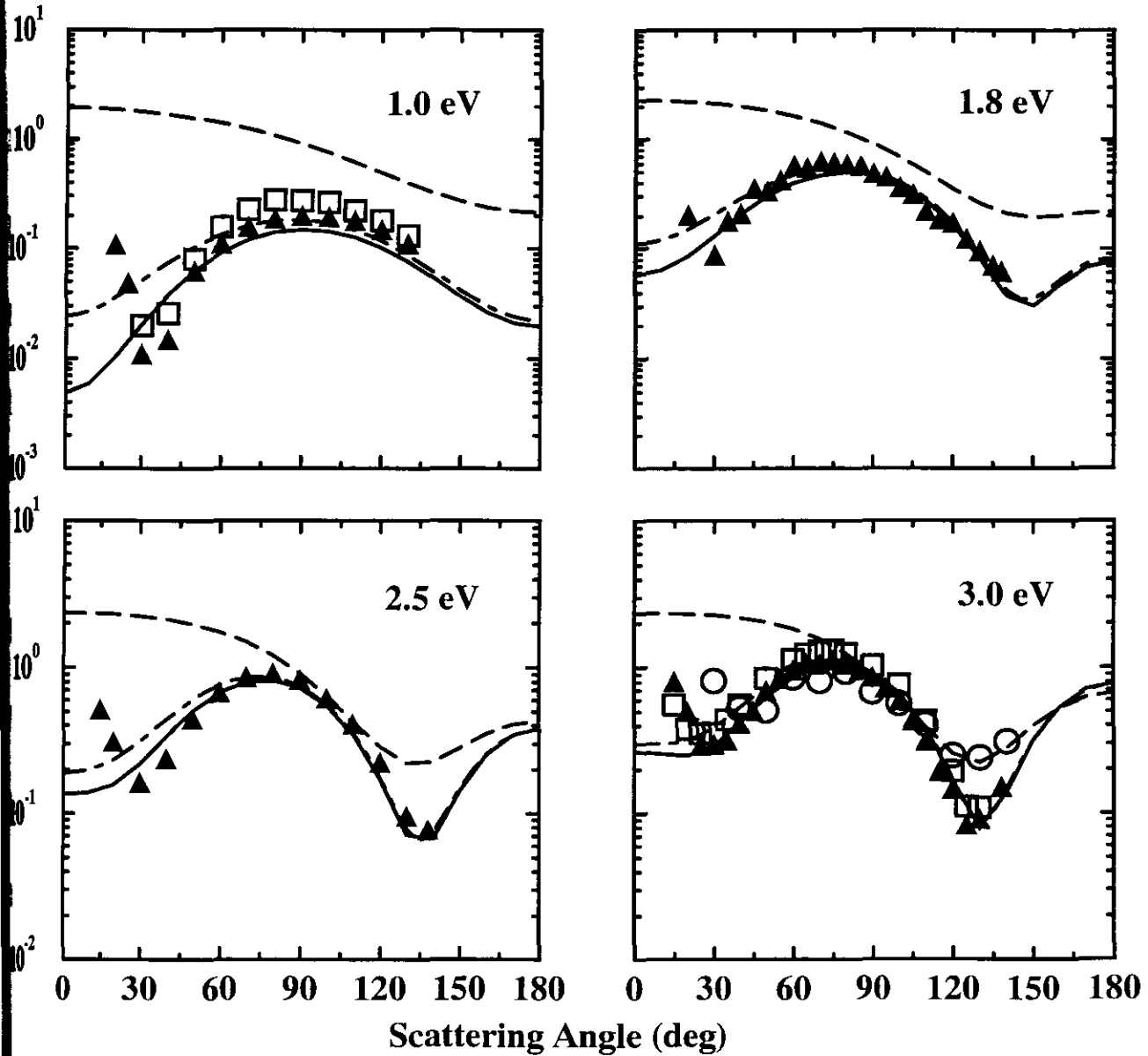


Figura 6.5: Seções de choque diferenciais de espalhamento elástico de elétrons por CH₄. Mesma legenda da figura 6.4. Quadrados: experimento [50]; círculos: experimento [40].

CH₄

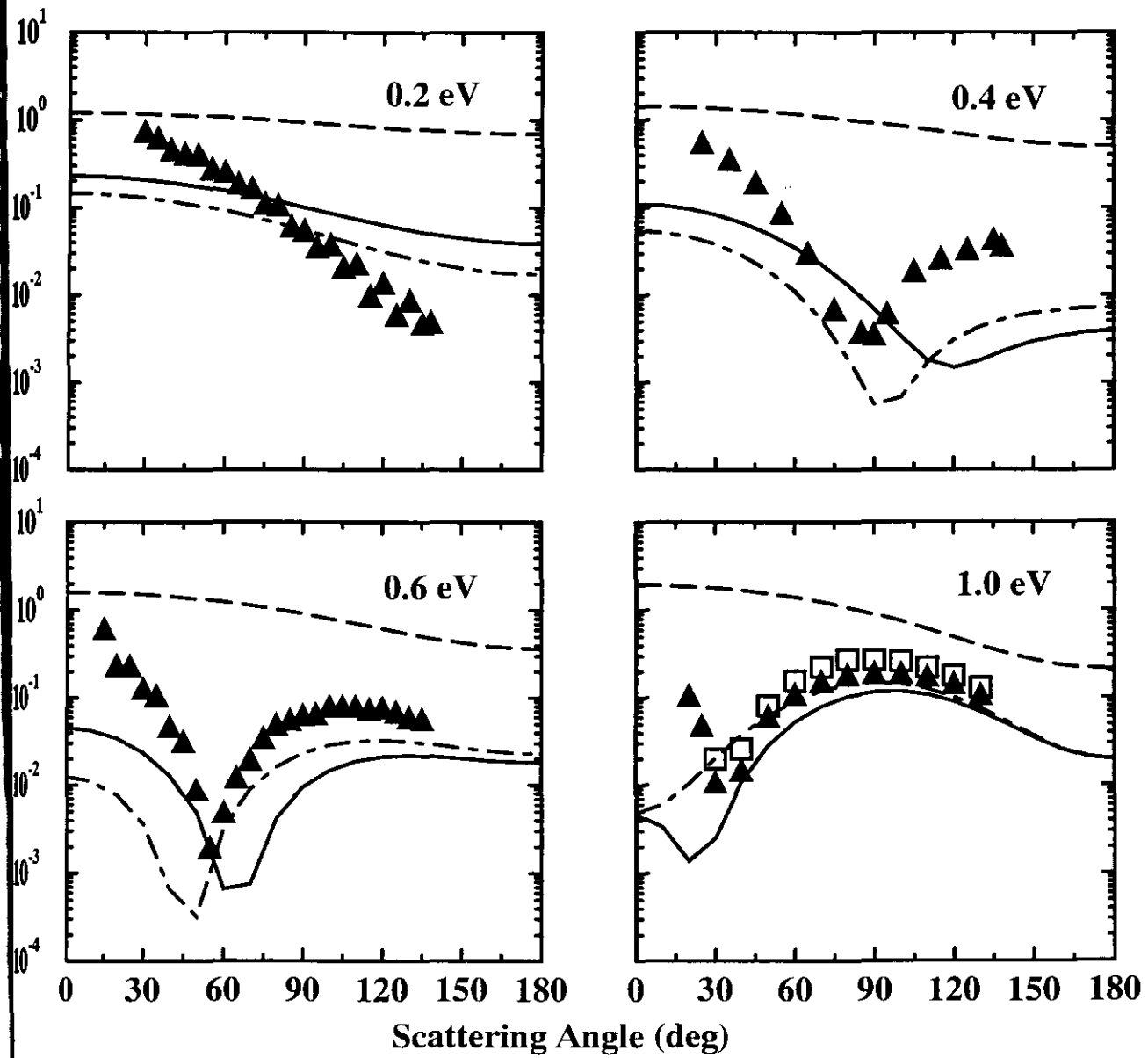


Figura 6.6: Seções de choque diferenciais de espalhamento elástico de elétrons por CH₄. Curva cheia: cálculo com todas as configurações possíveis (20827); traços e pontos: cálculo utilizando os 4 buracos e 20 partículas (10823 configurações); traços: cálculo estático-troca; triângulos: experimento [38]; quadrados: experimento [50].



Total Cross Section

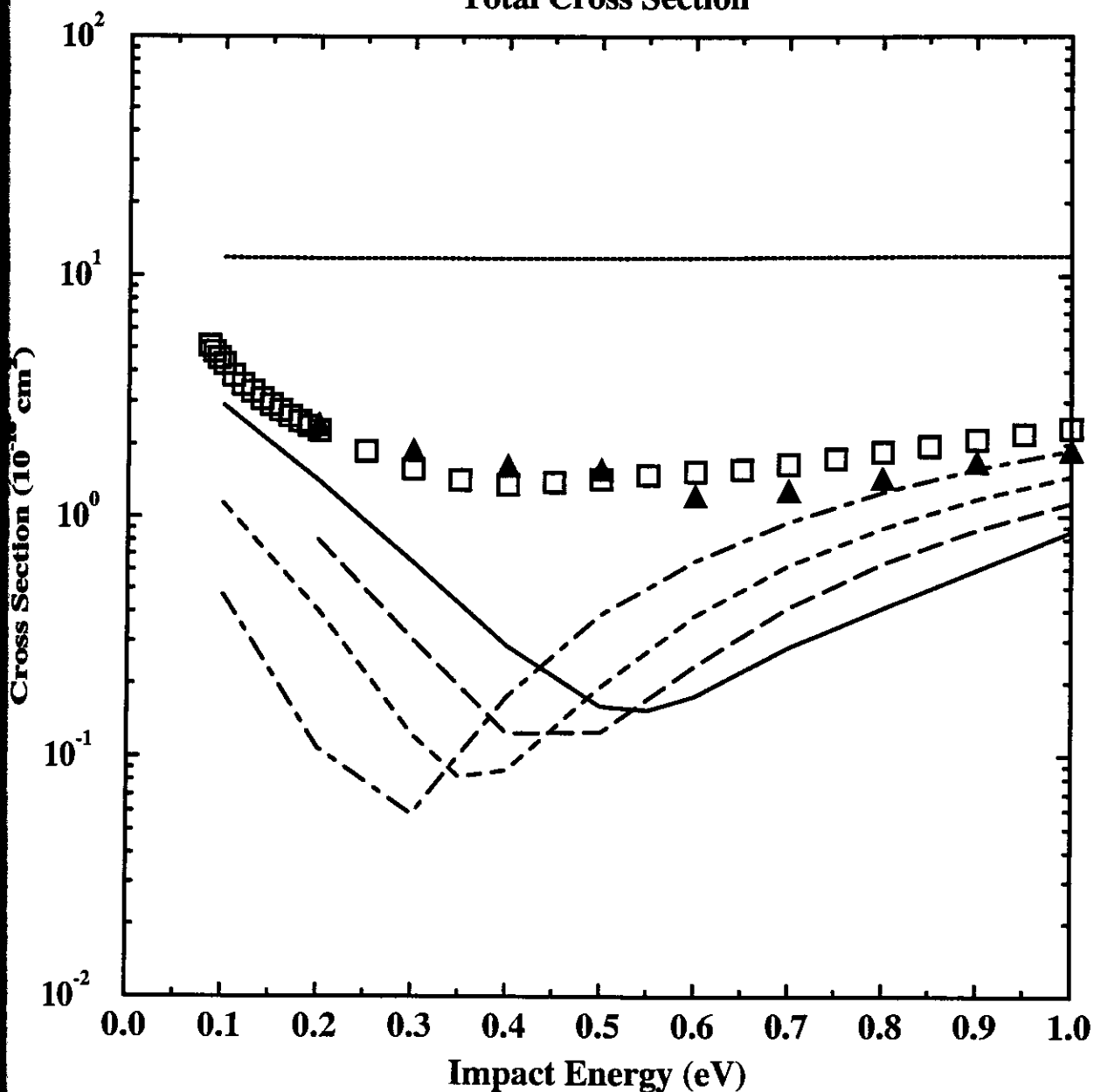


Figura 6.7: Seção de choque total de espalhamento elástico de elétrons por CH_4 . Curva cheia: cálculo com todas as configurações possíveis (20827); traços longos: cálculo utilizando os 4 buracos e 20 partículas (10823 configurações); traços curtos: cálculo utilizando os 4 buracos e 12 partículas (7667 configurações); traços e pontos: cálculo utilizando 3 buracos e 12 partículas (5765 configurações); pontos: cálculo estático-troca; triângulos: experimento [38]; quadrados: experimento [37].

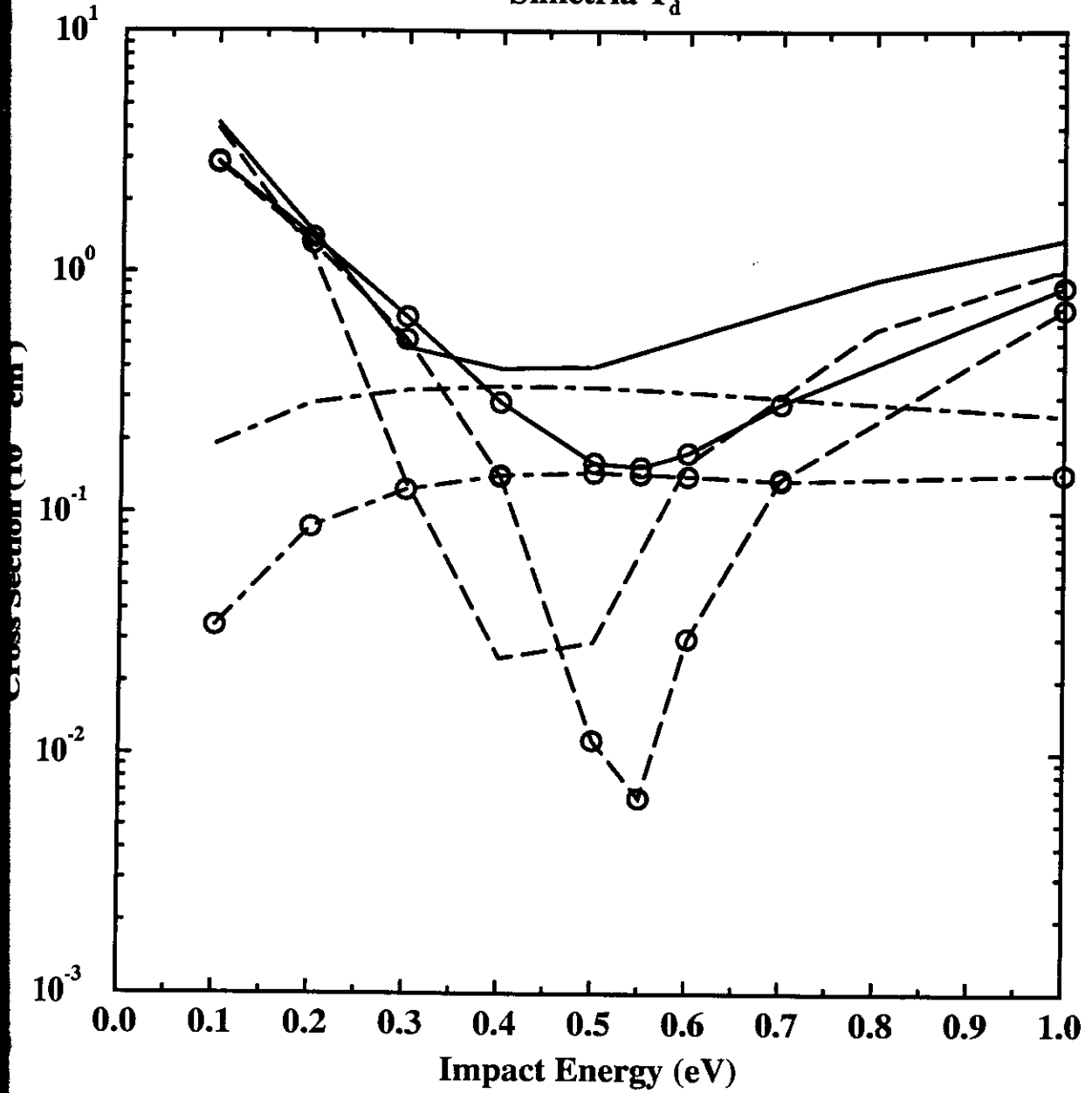
Simetria T_d 

Figura 6.8: Seção de choque parcial por simetria do grupo T_d . As curvas com círculos representam o resultado com 20827 configurações. As curvas sem símbolos são os resultados da Ref. [46]. Curvas cheias: Seção de choque total; traços e pontos: simetria a_1 ; traços: simetria t_2 .



Autofase para $l = 0$

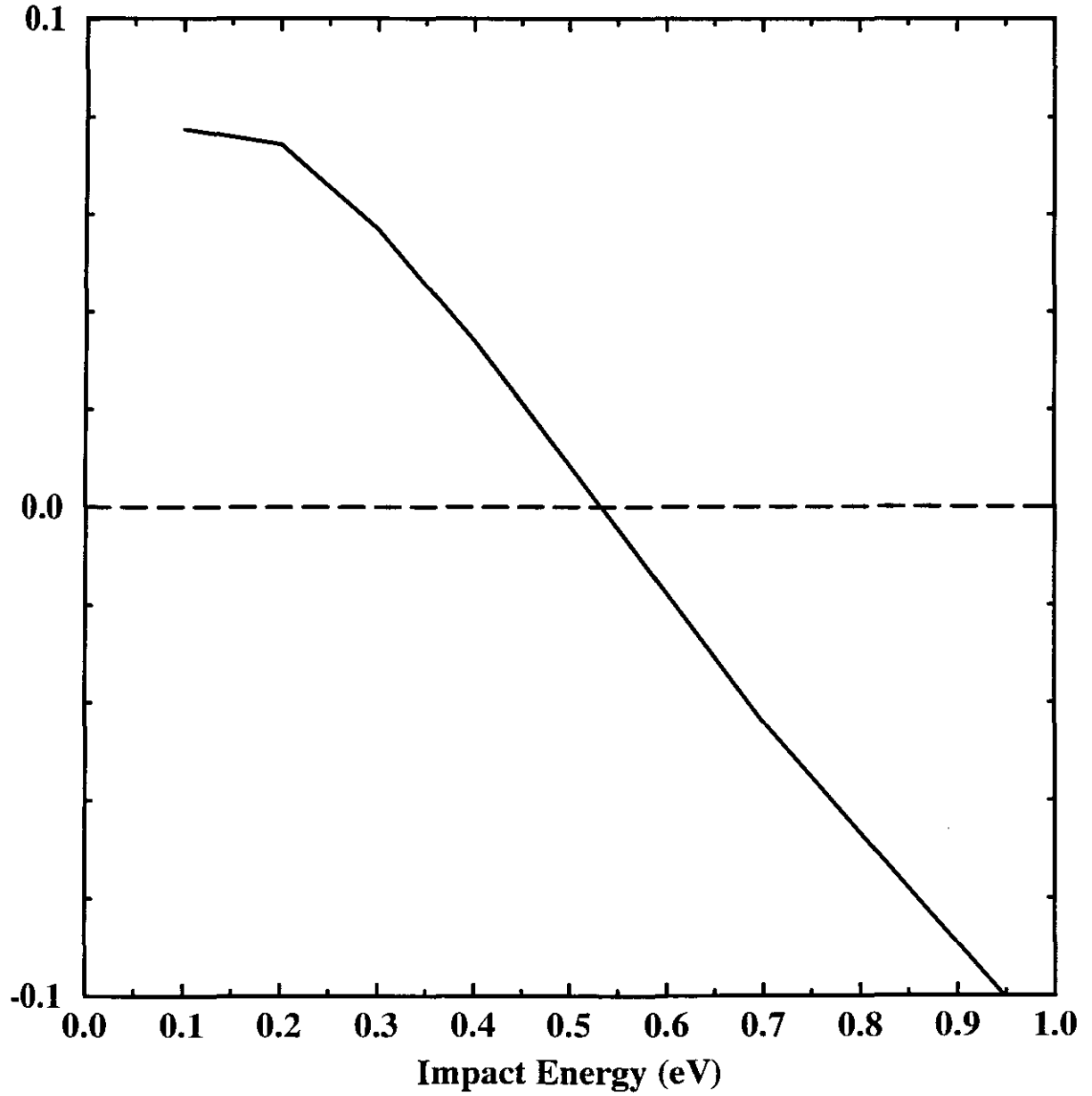


Figura 6.9: Autofase para $l = 0$.



Total Cross Sections

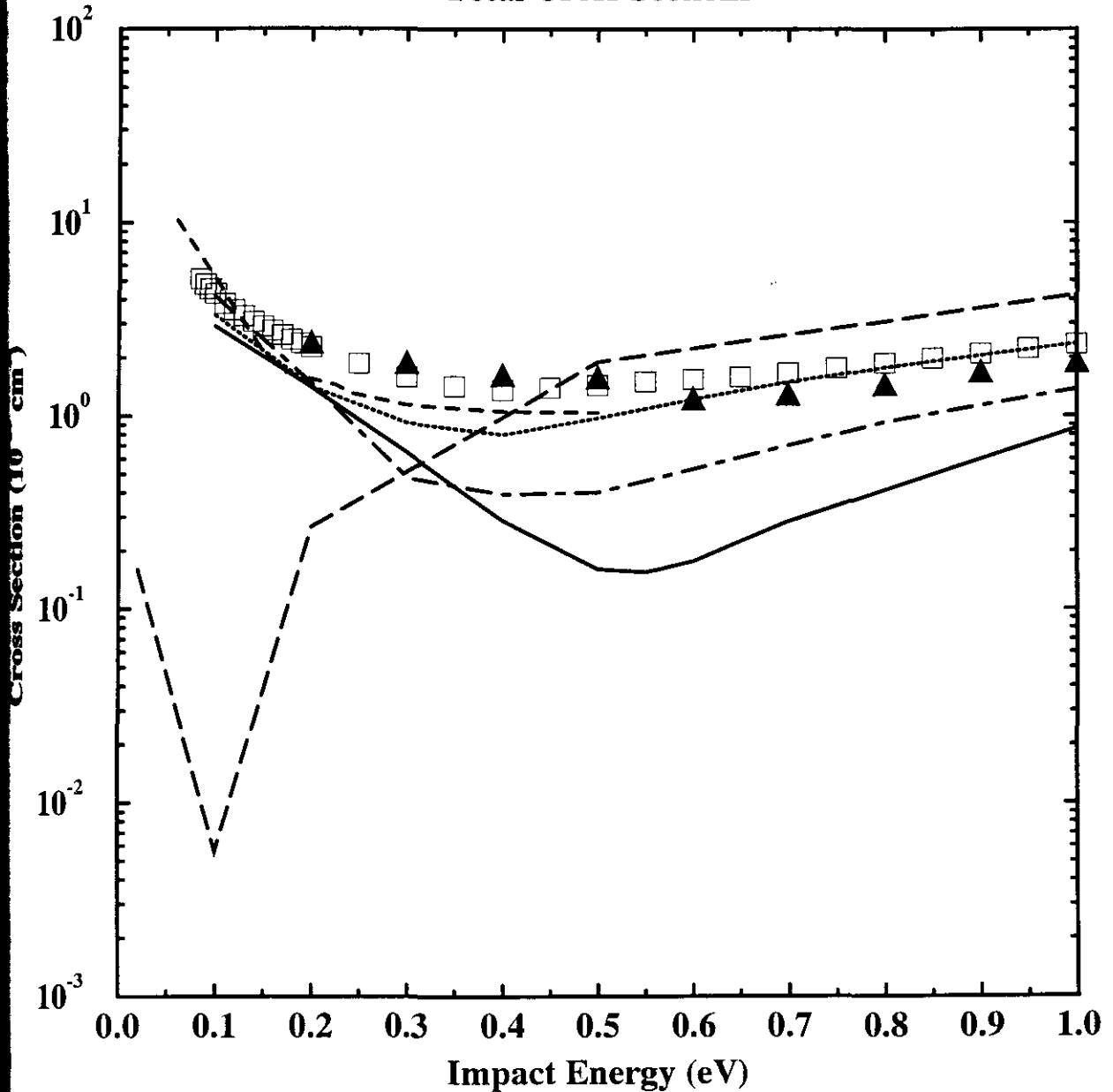


Figura 6.10: Seção de choque total de espalhamento elástico de elétrons por CH_4 . Curva cheia: método multicanal de Schwinger com pseudopotenciais; traços longos: método multicanal de Schwinger com todos os elétrons [48]; traços curtos: método complexo de Kohn [45]; traços e pontos: método semi-empírico [46]; pontos: método de Schwinger numérico [49]; triângulos: experimento [38]; quadrados: experimento [37].



Shape Resonance

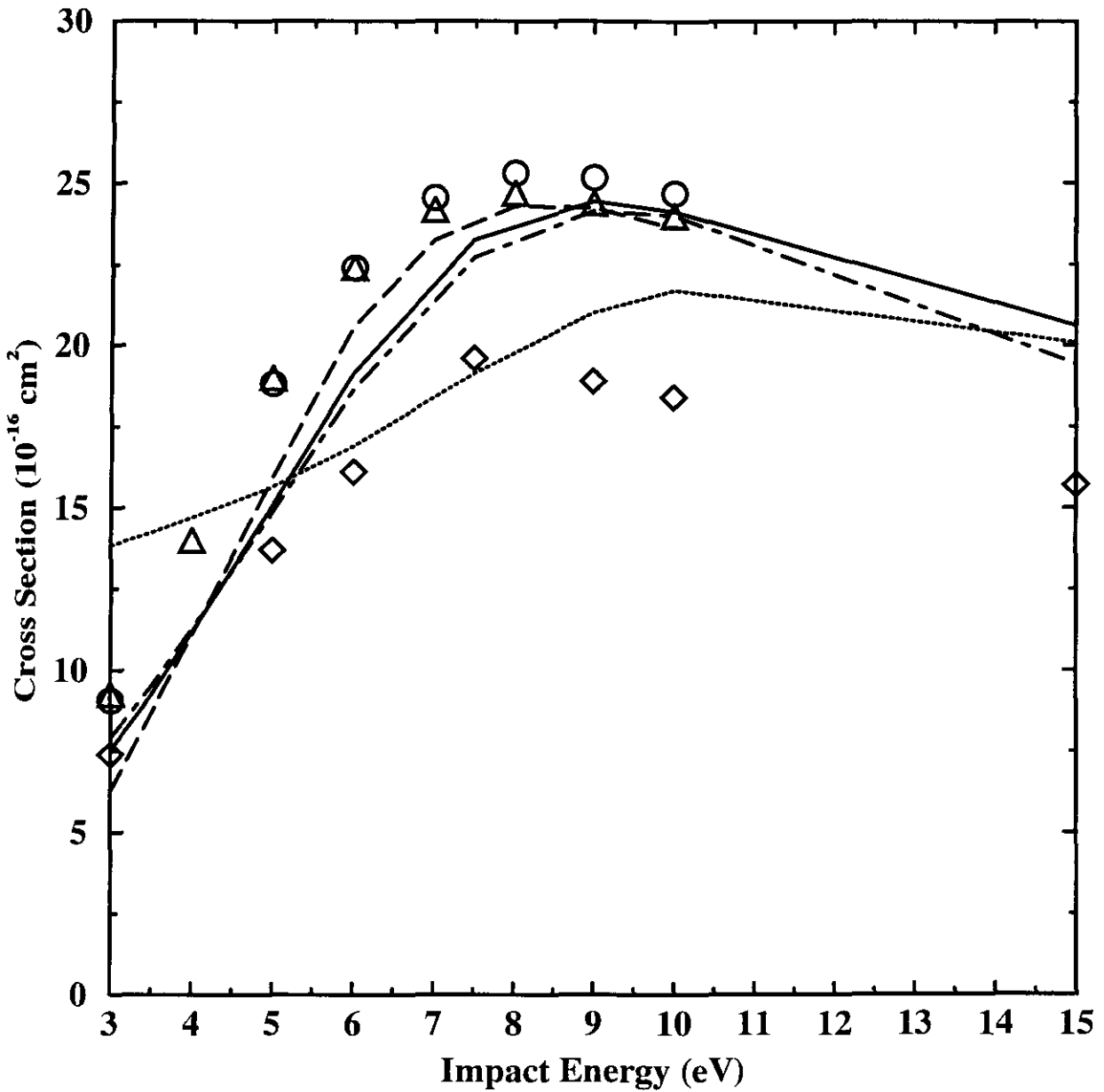


Figura 6.11: Ressonância de forma em espalhamento de elétrons por CH_4 . Curva cheia: cálculo com 7667 configurações; traços e pontos: cálculo com 5765 configurações; traços: cálculo da referência [45]; pontos: cálculo estático-troca; triângulos: experimento [37]; círculos: experimento [39]; losângulos: experimento [40].

Capítulo 7

Seção de Choque Total Incluindo Acoplamento Multicanal e Efeitos de Polarização: Molécula de Na₂

Nesta aproximação incluímos excitações eletrônicas e efeitos de polarização do alvo molecular no mesmo cálculo. A descrição da molécula de Na₂ é feita utilizando um conjunto de funções gaussianas cartesianas (7s5p2d para o átomo de sódio), geradas para descrever a valência do átomo [17], onde o caroço é descrito pelo pseudopotencial [11]. Os expoentes das gaussianas foram escolhidos de modo que os autovalores dos estados de um elétron 3s, 4s, 5s, 3p, 4p e 3d coincidem com os autovalores obtidos numericamente com precisão melhor que 0.001 Hartree. Os expoentes das gaussianas estão na tabela 7.1, indicados como “base 1”. O estado fundamental da molécula é descrito na aproximação Hartree-Fock. Para os estados excitados, utilizamos os chamados “improved virtual orbitals” [27], ou seja, soluções das equações de Hartree-Fock para o sistema de $N - 1$ partículas, onde o orbital de valência do estado fundamental é mantido inalterado.

O projetor P tem a mesma forma geral dada na equação 5.1 para o cálculo da excitação eletrônica da molécula de H₂. Porém, no caso da molécula de H₂, o projetor P foi mantido fixo, contendo dois ou três termos, de acordo com o estado excitado estudado. No caso da molécula de sódio, o número de termos em P depende da energia do elétron incidente. Assim, quando a energia de impacto é menor que 0.441 eV, que é a energia do primeiro

Tabela 7.1: **Expoentes das Funções Gaussianas para o Átomo de Sódio**

Tipo	base 1	base 2
s	0.8961317	5.2699000
	0.3377922	1.8278000
	0.1465445	0.6199000
	0.0513035	0.0572000
	0.0114152	0.0240000
	0.0033038	0.0033038
	0.0007818	0.0007818
p	0.9282895	3.8239000
	0.1035594	1.4443000
	0.0356033	0.5526000
	0.0123443	0.1887000
	0.0059158	0.0465158
		0.0163000
d	0.0658388	0.0658388
	0.0170924	0.0170924

estado excitado (ver tabela 7.2), o projetor P possui apenas um termo, definido pelo estado fundamental da molécula (cálculo elástico). Os 25 estados excitados estudados estão sempre incluídos no espaço de configurações, de modo que, quando não estão em P , descrevem a polarização do alvo molecular. Quando a energia do elétron incidente atinge uma das energias de excitação dadas na tabela 7.2 o canal correspondente é aberto e soma-se ao projetor P mais um termo (ou dois, se for um estado degenerado). Quando a energia incidente é maior que 3.587 eV, todos os 25 estados estudados estão abertos e não há mais descrição dos efeitos de polarização.

O espaço de configurações é mantido fixo e é dado por:

$$\{|\chi_m\rangle\} \equiv \mathcal{A}|\Phi_j\rangle|\varphi_i\rangle, \quad (7.1)$$

onde, agora, dependendo da energia do elétron incidente, j pode ser maior que o número n de canais abertos. O espaço de configurações inclui um total de 2257 funções.

Tabela 7.2: **Energias de Excitação Eletrônica (eV) - Na₂**

Estado	Energia
$1^3\Sigma_u$	0.441
$1^3\Pi_u$	1.099
$1^3\Sigma_g$	1.746
$1^1\Sigma_u$	2.477
$1^3\Pi_g$	2.840
$2^3\Sigma_g$	2.981
$1^1\Pi_u$	3.064
$2^3\Sigma_u$	3.272
$2^1\Sigma_g$	3.273
$1^1\Pi_g$	3.326
$2^3\Pi_u$	3.333
$1^3\Delta_g$	3.367
$2^1\Sigma_u$	3.437
$3^1\Sigma_g$	3.459
$2^1\Pi_u$	3.516
$1^1\Delta_g$	3.587

Para a molécula de Na₂, que é um sistema de baixa densidade eletrônica, a correlação tem um papel importante [51]. Assim, o primeiro teste se refere à validade da descrição Hartree-Fock para a valência da molécula. Os programas computacionais atuais para resolver o problema de espalhamento com o método multicanal de Schwinger não permitem um teste direto a respeito da influência da correlação no alvo molecular sobre as seções de choque de espalhamento. Porém, podemos testar nossos resultados considerando características da molécula que dependem destes efeitos, como, por exemplo, a distância interatômica. A distância interatômica experimental é $R_{\text{exp}} = 5.82a_0$ [52], enquanto que a distância interatômica de equilíbrio utilizando a aproximação de Hartree-Fock para a valência é $R_{\text{HF}} = 5.44a_0$. A figura 7.1 mostra dois cálculos para seções de choque integrais elásticas e inelásticas para o estado $1^3\Sigma_u$ na aproximação de 2 canais. As linhas cheias mostram cálculos onde a distância interatômica é a distância de equilíbrio Hartree-Fock e as linhas tracejadas mostram o resultado utilizando a distância interatômica experimental.

A diferença entre os dois cálculos é muito pequena. Nos cálculos realizados a seguir, foi utilizada a distância interatômica experimental.

A molécula de sódio possui uma afinidade eletrônica ¹ experimental dada por $A_{\text{exp}} = 0.43$ eV [53]. Diagonalizando a Hamiltoniana para o sistema de $N + 1$ partículas, ou seja, para o íon Na_2^- , encontramos, na aproximação estático-troca, $A_{\text{se}} = 0.04$ eV e, na aproximação com polarização, $A_{\text{pol}} = 0.46$ eV. A grande diferença entre A_{se} e A_{pol} indica que os efeitos de polarização serão de grande importância no estudo do espalhamento de elétrons por Na_2 . Além disso, o resultado obtido para a afinidade eletrônica A_{pol} é bastante próximo do resultado experimental A_{exp} , o que pode ser um forte indicativo de que os efeitos de polarização para a molécula de sódio estão bem descritos.

A figura 7.2 mostra as seções de choque total, elástica e de excitação eletrônica para a molécula de Na_2 , calculadas com 2257 configurações, juntamente com um cálculo estático-troca. A inclusão da descrição da polarização da molécula, juntamente com as excitações eletrônicas, eleva o valor da seção de choque estático-troca até bem próximo dos resultados experimentais [54]. A linha vertical colocada em 3.521 eV indica que até esta energia (que é a energia de excitação do estado $3^3\Sigma_g$, não incluído neste cálculo), o resultado inclui todos os estados excitados energeticamente acessíveis da molécula de Na_2 , dentro desta aproximação, como canais abertos (23 estados – ver tabela 7.2). A seção de choque total teórica está em excelente acordo com o resultado experimental até por volta de 3 eV. A partir desta energia o resultado teórico assume valores menores que os pontos experimentais, o que pode indicar que os estados do alvo que não estão sendo considerados neste cálculo têm grande importância no processo de espalhamento. A molécula de sódio apresenta uma seção de choque de excitação eletrônica bastante elevada, e até maior que a elástica para energias acima de 8 eV.

A seção de choque total da figura 7.2 apresenta uma estrutura a 3.064 eV, que aparece

¹A afinidade eletrônica é definida como sendo igual à diferença de energia entre o estado fundamental da molécula neutra e o estado de menor energia do íon negativo correspondente.

quando o estado $1^1\Pi_u$ é aberto. Para entender melhor a origem desta descontinuidade, foi realizado um novo cálculo para verificar se este comportamento da seção de choque depende ou não da escolha da base de funções gaussianas. Como o cálculo envolvendo todos os 25 estados é extremamente caro do ponto de vista computacional, foi realizado um cálculo com uma nova base para a seção de choque total incluindo apenas o estado $1^1\Pi_u$. A nova base escolhida é a da tabela 11.15.2 da referência [16], onde foram retiradas as funções com coeficientes maiores que 10 (normalmente necessárias para descrever os orbitais de caroço). As gaussianas restantes foram utilizadas sem contrações e foram adicionadas as funções difusas da base anterior. Esta base está na tabela 7.1, indicada como “base 2”. A figura 7.3 mostra seções de choque totais incluindo apenas o estado $1^1\Pi_u$, na aproximação de três estados, para as duas bases, juntamente com os cálculos elásticos na mesma aproximação. As duas bases utilizadas são bastante diferentes entre si, mas os resultados mostram que a mesma estrutura aparece nos dois cálculos, e que, portanto, é independente da escolha das funções de base. A origem desta descontinuidade está no forte acoplamento entre o estado $1^1\Pi_u$ e o canal elástico, dando origem à estrutura que aparece na seção de choque elástica no limiar da excitação eletrônica, e, por consequência, na seção de choque total. Este acoplamento é tão forte que a seção de choque elástica calculada com as 2257 configurações apresenta um salto de $112 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ para $215 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$.

A figura 7.4 mostra seções de choque totais incluindo os outros estados excitados da molécula de Na_2 na aproximação de 2 estados (ou 3 estados, no caso de estados degenerados). Todas as curvas são suaves (com exceção do resultado para $1^1\Pi_u$), apresentando apenas pequenas oscilações na região da energia de excitação de cada estado. Esta figura confirma que a estrutura que aparece na seção de choque total que inclui todos os 25 estados é devido exclusivamente à abertura do canal $1^1\Pi_u$.

Na₂

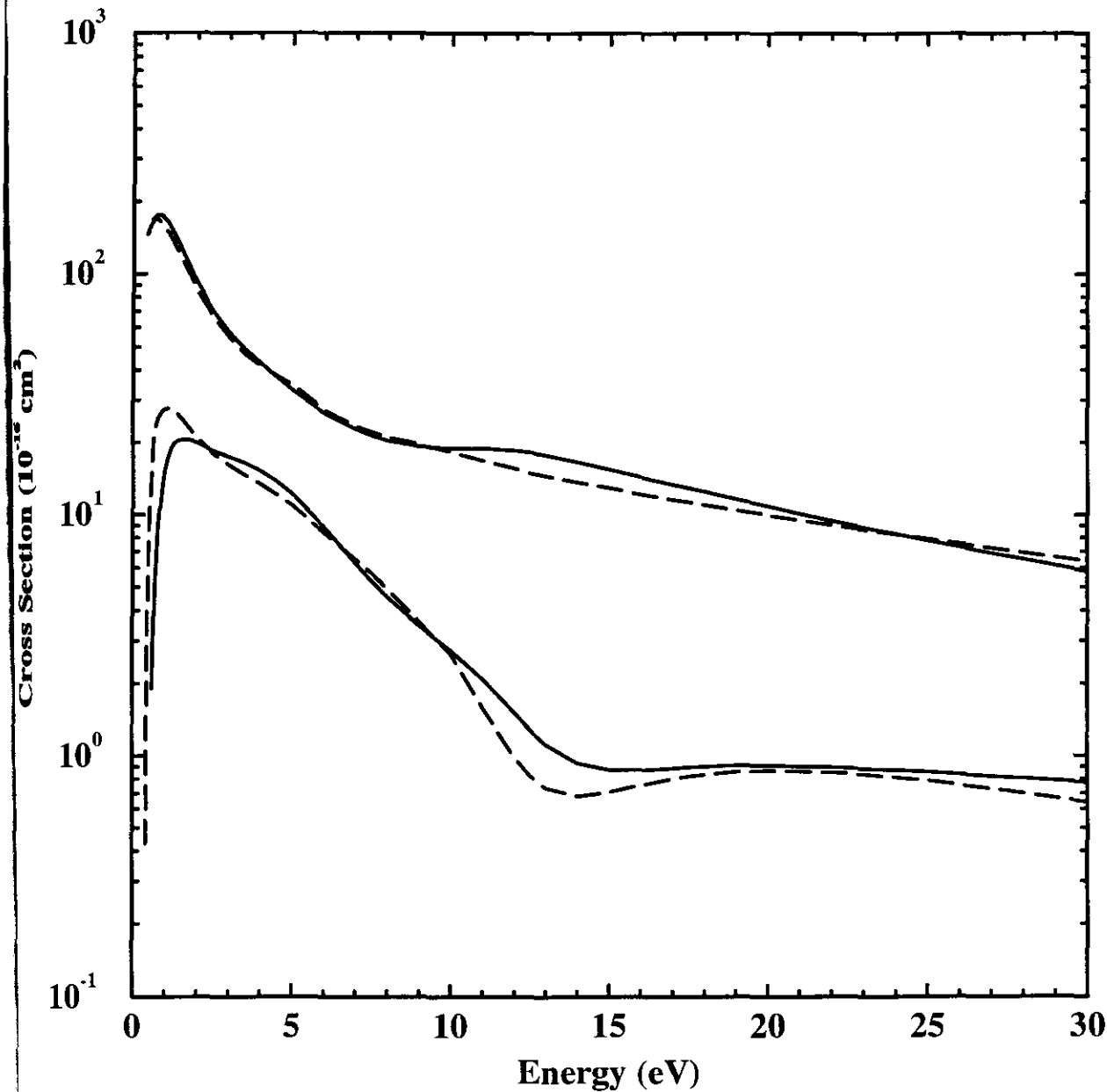


Figura 7.1: Excitação eletrônica do estado $1^3\Sigma_u$ na aproximação de 2 canais (curvas inferiores) e seção de choque integral elástica (curvas superiores). Curvas cheias: Distância interatômica de equilíbrio; traços: Distância interatômica experimental.

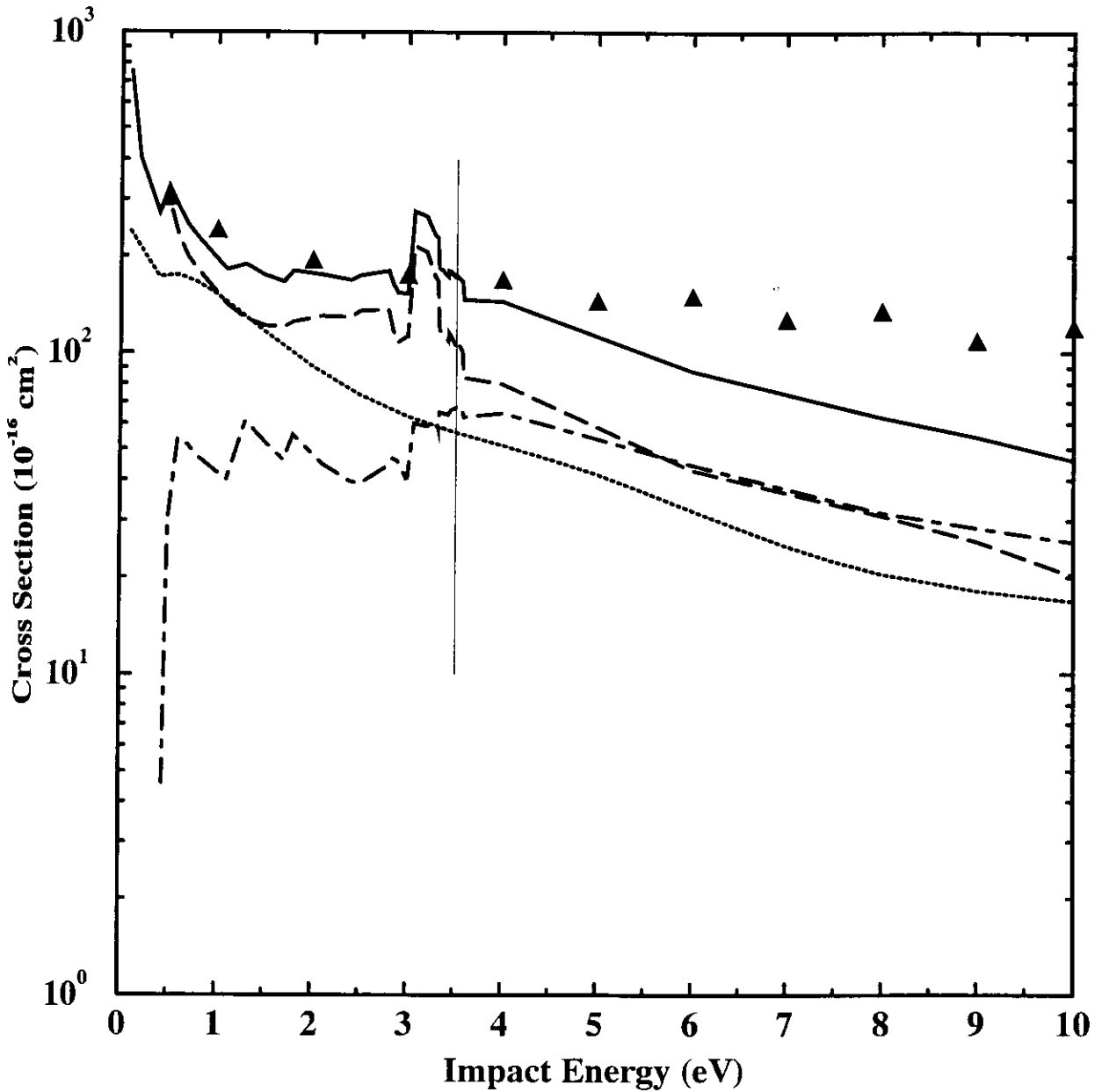


Figura 7.2: Seção de choque de espalhamento de elétrons por Na₂. Curva cheia: seção de choque total; traços: seção de choque elástica; traços e pontos: seção de choque de excitação eletrônica; pontos: cálculo estático-troca; triângulos: seção de choque total experimental [54]. Para energias menores que a indicada pela linha vertical, todos os estados excitados energeticamente acessíveis estão incluídos como canais abertos.

Na₂

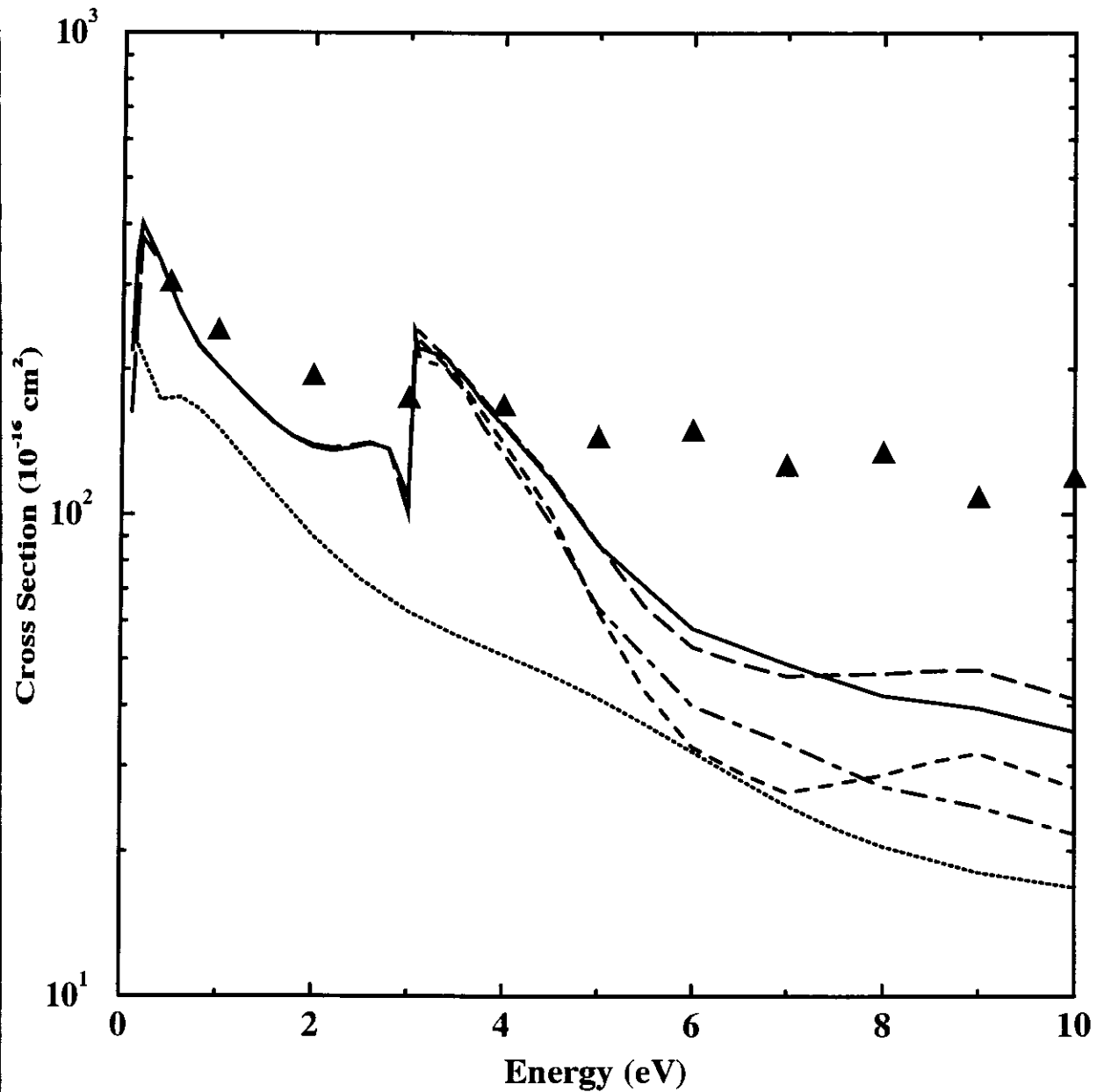


Figura 7.3: Seção de choque de espalhamento de elétrons por Na₂ incluindo apenas o estado 1¹Π_u. Curva cheia: seção de choque total com a base 1; traços e pontos: cálculo elástico com a base 1; traços longos: seção de choque total com a base 2; traços curtos: cálculo elástico com a base 2; pontos: cálculo estático-troca com a base 1; triângulos: seção de choque total experimental [54].

Na₂

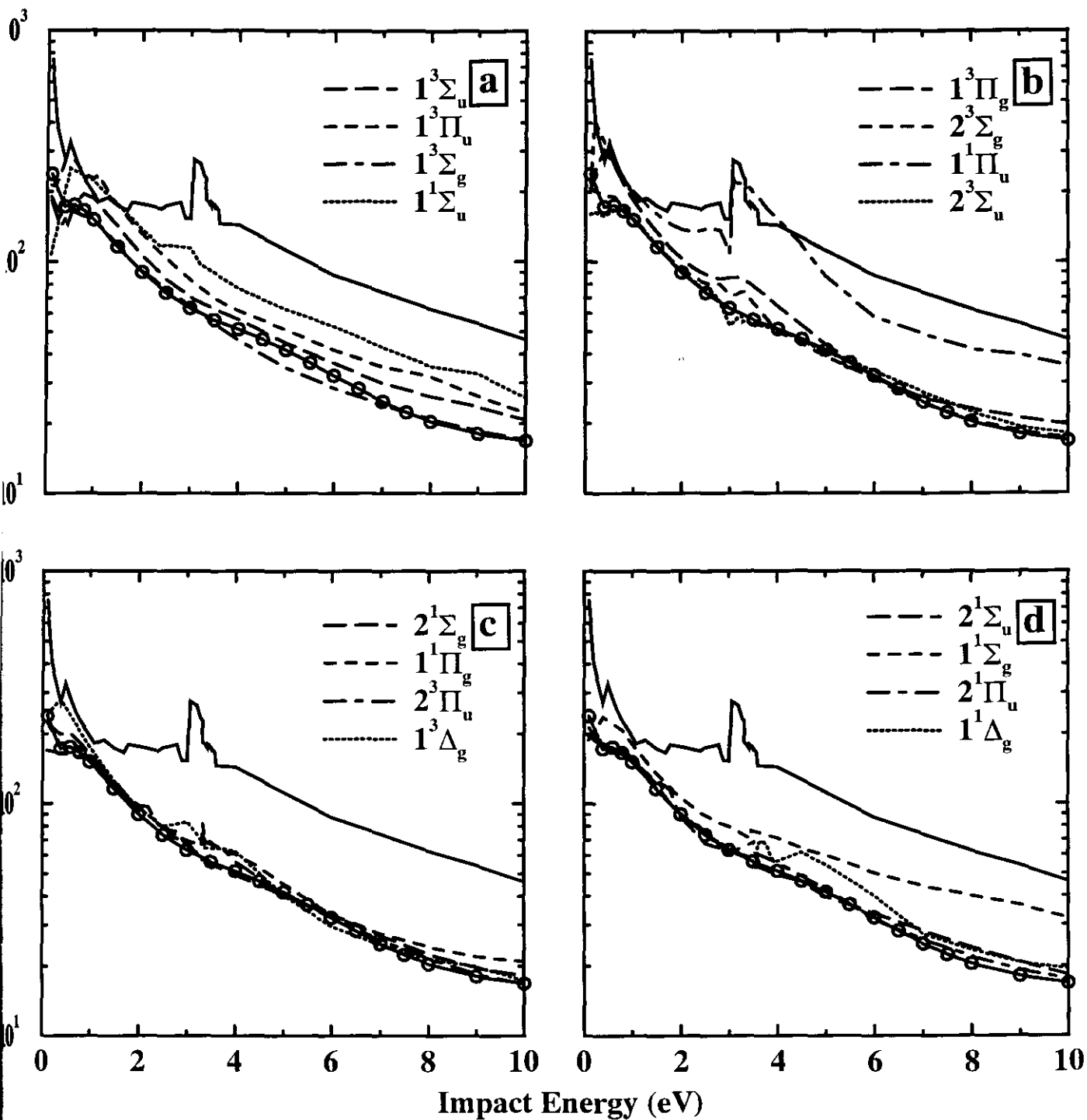


Figura 7.4: Seções de choque totais para Na₂. Para as quatro figuras: curva cheia: seção de choque total com 2257 configurações; curva cheia com círculos: cálculo estático-troca. As outras curvas incluem apenas o canal elástico e o estado excitado indicado.

Conclusão

Este trabalho mostra resultados de várias aplicações do método multicanal de Schwinger com pseudopotenciais ao espalhamento de elétrons por moléculas em diferentes níveis de aproximação. Em todos os casos, a concordância dos resultados com os dados experimentais disponíveis indica que a utilização dos pseudopotenciais “norm-conserving” na descrição dos alvos moleculares é uma ferramenta bastante eficiente e permite o estudo do espalhamento de elétrons por moléculas grandes e complexas, diminuindo o esforço computacional.

Foram observadas também algumas características do método multicanal de Schwinger que independem da utilização ou não de pseudopotenciais na descrição da molécula-alvo. A primeira, já discutida nos capítulos 4 e 6, diz respeito a uma limitação do método quando são estudados sistemas envolvendo potenciais de longo alcance, como moléculas com momento de dipolo permanente e estudos onde a polarização do alvo molecular é importante (para energias de impacto pequenas). Os resultados para estes casos mostram que o método não fornece uma boa descrição das seções de choque diferenciais para ângulos pequenos. Esta deficiência do método já foi reportada em outros trabalhos, que indicam que uma maneira de contornar o problema seria descrever o espalhamento pelo potencial de dipolo utilizando a aproximação de Born [55]. Uma outra idéia para resolver este problema é a inclusão de ondas planas na base, além das funções gaussianas. Esta idéia começou a tomar forma em uma tese de Doutorado apresentada no grupo [56], mas trata-se de um problema complicado, e ainda está em desenvolvimento.

Um outro ponto importante a ser observado diz respeito à aplicação do método a problemas que envolvem excitações eletrônicas. No capítulo 5 foram mostradas seções de choque de excitação eletrônica dos estados $b^3\Sigma_u^+$, $a^3\Sigma_g^+$, $c^3\Pi_u$, e $d^3\Pi_u$ da molécula de H_2 , na aproximação de dois canais. Estes resultados concordam com outros dados da literatura [33] e não dependem da base de funções gaussianas cartesianas utilizada em cada cálculo [28]. Não foram feitos aqui estudos envolvendo mais de dois canais abertos nesta aproximação, pois resultados de estudos anteriores [28] revelam que a inclusão de muitos estados excitados geram seções de choque com estruturas ressonantes instáveis no que diz respeito à escolha da base de funções gaussianas. A origem deste problema não é totalmente clara, mas podemos fazer aqui algumas considerações sobre o assunto. Este problema pode estar relacionado com o número limitado de determinantes de Slater $|\chi_m\rangle$ utilizados na expansão da função de onda $|\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$ feita no método multicanal de Schwinger.

Lembramos que a expressão variacional final para a amplitude de espalhamento [2] utilizada no método é:

$$[f_{\vec{k}_f, \vec{k}_i}^+] = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_m \rangle (d^{-1})_{mn} \langle \chi_n | V | S_{\vec{k}_i} \rangle, \quad (7.2)$$

onde

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

$$A^{(+)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(+)}V + \frac{1}{N+1}[\hat{H} - \frac{N+1}{2}(\hat{H}P + P\hat{H})] \quad (7.3)$$

e

$$P = \sum_{l=1}^{abertos} |\Phi_l\rangle \langle \Phi_l|. \quad (7.4)$$

Uma vez incluídos estados excitados na expressão 7.4 do projetor P , a amplitude dada pela equação 7.2 pode ser utilizada para cálculos de excitação eletrônica por impacto de

elétrons não apenas a partir do estado fundamental, mas também partindo de qualquer um dos estados excitados considerados [57], bastando apenas definir as funções $\langle S_{k_j}^- |$ e $|S_{k_i}^+ \rangle$ de forma apropriada. As seções de choque elásticas, em geral, são muito maiores que as seções de choque de excitações eletrônicas. No caso do estado $a^3\Sigma_g^+$, por exemplo, a seção de choque elástica $a^3\Sigma_g^+ \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ chega a valores que são duas ordens de grandeza maiores que as seções de choque do capítulo 5, que mostram a excitação do estado $a^3\Sigma_g^+$ a partir do estado fundamental [58]. Como o método multicanal de Schwinger é variacional, se a expansão da função de onda $|\psi_{k_i}^{(+)}\rangle$ for feita em um conjunto muito limitado de determinantes de Slater, pode ocorrer que os processos elásticos fiquem bem descritos, mas as transições entre estados diferentes carreguem erros consideráveis.

Devemos considerar também que se o elétron incidente tem energia ligeiramente maior que a energia de excitação do estado considerado, este elétron se afasta da molécula, após a colisão, com energia próxima de zero. Isto significa que, após a colisão que causa uma excitação eletrônica, os efeitos de polarização do alvo molecular tornam-se importantes. Como o método trata apenas com estados estacionários, esta informação deveria estar sempre presente na função de onda, o que não é o caso para os resultados do capítulo 5.

O estudo da seção de choque total da molécula de Na_2 apresentado no capítulo 7 procura contornar estes problemas através de uma aproximação onde o espaço de configurações é o mais completo possível. Este espaço é desenhado para descrever tanto as excitações eletrônicas acessíveis dentro da faixa de energia estudada quanto os efeitos de polarização. Os resultados mostram que a seção de choque total concorda com os dados experimentais na faixa de energia onde estas condições são respeitadas e se afasta da experiência para energias maiores, quando deixamos de considerar os estados da molécula que deveriam estar presentes.

Bibliografia

- [1] G. Ecker, and K. U. Riemann, *Experimentelle Technik der Physik* **35**, 119 (1987).
- [2] K. Takatsuka, and V. McKoy, *Phys. Rev. A* **24**, 2473 (1981); *ibid.* **30**, 1734 (1984).
- [3] M. H. F. Bettega, L. G. Ferreira, and M. A. P. Lima, *Phys. Rev. A* **47**, 1111 (1993).
- [4] A. P. P. Natalense, M. H. F. Bettega, L. G. Ferreira, and M. A. P. Lima, *Phys. Rev. A* **52**, R1 (1995).
- [5] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494 (1979).
- [6] W. C. Topp, and J. J. Hopfield, *Phys. Rev. B* **7**, 1295 (1973).
- [7] P. J. Hay, and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **82**, 270 (1985).
- [8] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, **32**, 8412 (1985).
- [9] G. P. Kerker, *J. Phys. C*, **13**, L189 (1980).
- [10] N. Troullier, and J. L. Martins, *Phys. Rev. B*, **43**, 1993 (1991).
- [11] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter, *Phys. Rev. B* **26**, 4199 (1982).
- [12] A. J. Oliveira, M. A. P. Lima, and L. G. Ferreira, Abstracts of Contributed papers, XX. International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions, 23th - 29th July 1997, Vienna, Austria, p. we080.
- [13] M. A. P. Lima, and V. McKoy, *Phys. Rev. A* **38**, 501 (1988).
- [14] M. A. P. Lima, L. M. Brescansin, A. J. R. da Silva, C. Winstead, and V. McKoy, *Phys. Rev. A* **41**, 327 (1990).

- [15] T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **53**, 2823 (1970).
- [16] R. Poirier, R. Kari, and I. G. Csizmadia, *Handbook of Gaussian Basis Sets - A Compendium for Ab-initio Molecular Orbital Calculations*, Elsevier Science Publishing Company Inc. (1985).
- [17] M. H. F. Bettgega, A. P. P. Natalense, M. A. P. Lima, and L. G. Ferreira, *Int. J. Quantum Chem.*, **60**, 821 (1996).
- [18] CRC Handbook, 72nd edition 1991-1992 pg. 9-21.
- [19] M. H. F. Bettgega, private communication.
- [20] A. P. P. Natalense, M. T. do N. Varella, M. H. F. Bettgega, L. G. Ferreira, and M. A. P. Lima, *Phys. Rev. A*, submetido para publicação.
- [21] C. J. Joachain, "Quantum Collision Theory", American Elsevier Publishing Co. Inc., New York, p. 72, (1975).
- [22] A. Mann and F. Linder, *J. Phys. B*, **25**, 1633 (1992).
- [23] A. Mann and F. Linder, *J. Phys. B*, **25**, 1621 (1992).
- [24] X. Shi, V. K. Chan, G. A. Gallup, and P. D. Burrow, *J. Chem. Phys.*, **104**, 1855 (1996).
- [25] H. Tanaka, private communication.
- [26] A. P. P. Natalense, C. S. Sartori, L. G. Ferreira, and M. A. P. Lima, *Phys. Rev. A*, **54**, 5435 (1996).
- [27] W. A. Goddard III and W. J. Hunt, *Chem. Phys. Lett.* **24**, 464 (1974).
- [28] C. S. Sartori, Tese de Doutorado, Instituto de Física, UNICAMP (1996).
- [29] W. Kolos and L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.* **43**, 2429 (1965).
- [30] W. Kolos and L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.* **48**, 3672 (1968).

- [31] J. C. Browne, *J. Chem. Phys.* **40**, 43 (1964).
- [32] M. T. Lee, L. E. Machado, L. M. Brescansin, and G. D. Meneses, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **24**, 509 (1991).
- [33] M. A. P. Lima, T. L. Gibson, V. McKoy, and W. M. Huo, *Phys. Rev. A* **38**, 4527 (1988) and references cited therein.
- [34] S. D. Parker, C. W. McCurdy, T. N. Rescigno and B. H. Lengsfeld III, *Phys. Rev. A*, **43**, 3514 (1991).
- [35] S. E. Branchett, J. Tennyson, and K. A. Morgan, *Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **23**, 4625 (1990).
- [36] C. Winstead and V. McKoy, "Electron Scattering by Small Molecules", Vol. XCVI, John Wiley & Sons, Inc. p. 103 (1996).
- [37] J. Ferch, B. Granitza, and W. Raith, *J. Phys. B*, **18**, L445 (1985).
- [38] W. Sohn, K-H Kochem, K-M Scheuerlein, K. Jung, and H. Ehrhardt, *J. Phys. B*, **19**, 3625 (1986).
- [39] B. Lohmann, and S. Buckmann, *J. Phys. B*, **19**, 2565 (1986).
- [40] H. Tanaka, T. Okada, L. Bocsten, T. Suzuki, T. Yamamoto and M. Kubo, *J. Phys. B*, **15**, 3305 (1982).
- [41] G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure - III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules", Van Nostrand Reinold Company, New York, p. 577, (1966).
- [42] C. J. Joachain, "Quantum Collision Theory", American Elsevier Publishing Co. Inc., New York, p. 83, (1975).
- [43] F. A. Gianturco, and D. G. Thompson, *J. Phys. B*, **9**, L383 (1976).

- [44] J. G. Fripiat, C. Barbier, V. P. Bodart, and J. M. André, *J. Comp. Chem.*, **7**, 756, (1986).
- [45] B. H. Lengsfeld III, T. N. Rescigno, and C. W. McCurdy, *Phys. Rev. A*, **44**, 4296 (1991).
- [46] A. Jain, *Phys. Rev. A*, **34**, 954 (1986).
- [47] C. J. Joachain, "Quantum Collision Theory", American Elsevier Publishing Co. Inc., New York, p. 78-81, (1975).
- [48] M. A. P. Lima, K. Watari, and V. McKoy, *Phys. Rev. A*, **39**, 4312 (1989).
- [49] L. E. Machado, M-T. Lee, and L. M. Brescansin, private communication.
- [50] J. C. Gibson, C. T. Bundschu, S. J. Buckmann, M. J. Brunger, N. Sanna, F. A. Gianturco, and R. J. Gulley, Abstracts of Contributed papers, XX. International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions, 23th - 29th july 1997. Vienna, Austria, p. we068.
- [51] U. Kaldor, *Israel J. Chem.* **31**, 345 (1991).
- [52] R. F. Barrow, J. Verges, C. Effantin, K. Hussein, and J. d'Incan, *Chem. Phys. Lett.* **104**, 179 (1984).
- [53] K. M. McHugh, J. G. Eaton, G. H. Lee, H. W. Sarkas, L. H. Kidder, J. T. Snodgrass, M. R. Manaa, and K. H. Bowen, *J. Chem. Phys.*, **91** 3792 (1989).
- [54] T. M. Miller, and A. Kasdan, *J. Chem. Phys.*, **59**, 3913 (1973).
- [55] C. Winstead, Q. Sun, V. McKoy, J. L. S. Lino, and M. A. P. Lima, *Z. Phys. D*, **24**, 141 (1992).
- [56] J. L. S. Lino, Tese de Doutorado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica (1995).
- [57] C. S. Sartori, F. J. da Paixão, and M. A. P. Lima, *Phys. Rev. A*, **55**, 1 (1997).

- [58] C. S. Sartori, F. J. da Paixão, and M. A. P. Lima, Abstracts of Contributed papers, XX. International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions, 23th - 29th july 1997, Vienna, Austria, p. we104.

Apêndice A

Conservação da Norma

A equação 2.1 pode ser deduzida a partir da equação de Schrödinger [6]. Considere um potencial $V \neq V(E)$. Podemos escrever:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V\right] \Psi_E = E\Psi_E \quad (\text{A.1})$$

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V\right] \Psi_{E+\Delta E} = (E + \Delta E) \Psi_{E+\Delta E}. \quad (\text{A.2})$$

Multiplicando a equação A.1 por $\Psi_{E+\Delta E}^*$, tomando seu complexo conjugado e multiplicando A.2 por Ψ_E^* , temos:

$$\Psi_{E+\Delta E} \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V\right] \Psi_E^* = E\Psi_{E+\Delta E}\Psi_E^* \quad (\text{A.3})$$

e:

$$\Psi_E^* \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V\right] \Psi_{E+\Delta E} = (E + \Delta E) \Psi_E^* \Psi_{E+\Delta E}. \quad (\text{A.4})$$

Subtraindo A.4 de A.3 temos:

$$-\frac{1}{2} \left[\Psi_E^* \nabla^2 \Psi_{E+\Delta E} - \Psi_{E+\Delta E} \nabla^2 \Psi_E^* \right] = \Delta E \Psi_E^* \Psi_{E+\Delta E}. \quad (\text{A.5})$$

Integrando A.5 no volume V_c do caroço de raio r_c :

$$-\frac{1}{2} \int \int \int_0^{r_c} \left[\Psi_E^* \nabla^2 \Psi_{E+\Delta E} - \Psi_{E+\Delta E} \nabla^2 \Psi_E^* \right] dv = \int \int \int_0^{r_c} \Delta E \Psi_E^* \Psi_{E+\Delta E} dv. \quad (\text{A.6})$$

Usando o teorema de Green chegamos a:

$$-\frac{1}{2} \oint_{r=r_c} \left[\Psi_E^* \frac{\partial}{\partial r} \Psi_{E+\Delta E} - \Psi_{E+\Delta E} \frac{\partial}{\partial r} \Psi_E^* \right] da = \int \int \int_0^{r_c} \Delta E \Psi_E^* \Psi_{E+\Delta E} dv. \quad (\text{A.7})$$

Dividindo A.7 por ΔE e tomando o limite $\Delta E \rightarrow 0$:

$$-\frac{1}{2} \oint_{r=r_c} \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta E} \left[\Psi_E^* \frac{\partial}{\partial r} \Psi_{E+\Delta E} - \Psi_{E+\Delta E} \frac{\partial}{\partial r} \Psi_E^* \right] da = \int \int \int_0^{r_c} \Psi_E^* \Psi_E dv \quad (\text{A.8})$$

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2} \oint_{r=r_c} \left[\Psi_E^* \frac{\partial^2}{\partial E \partial r} \Psi_E - \frac{\partial}{\partial E} \Psi_E \frac{\partial}{\partial r} \Psi_E^* \right] da + \\ & + \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta E} \oint_{r=r_c} \left[\Psi_E^* \frac{\partial}{\partial r} \Psi_E - \Psi_E \frac{\partial}{\partial r} \Psi_E^* \right] da = \int \int \int_0^{r_c} \Psi_E^* \Psi_E dv. \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

Mas:

$$\oint \left[\Psi_E^* \vec{\nabla} \Psi_E - \Psi_E \vec{\nabla} \Psi_E^* \right] \cdot \hat{r} da = \oint 2i \vec{J} \cdot \hat{r} da = \int 2i \vec{\nabla} \cdot \vec{J} dv, \quad (\text{A.10})$$

e, pela equação da continuidade,

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0, \quad (\text{A.11})$$

temos:

$$\oint \vec{J} \cdot \hat{r} da = - \int \frac{\partial \rho}{\partial t} dv. \quad (\text{A.12})$$

Como Ψ_E é um estado estacionário, $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$. Logo,

$$\lim_{\Delta E \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta E} \oint_{r=r_c} \left[\Psi_E^* \frac{\partial}{\partial r} \Psi_E - \Psi_E \frac{\partial}{\partial r} \Psi_E^* \right] da = 0, \quad (\text{A.13})$$

e a equação A.9 fica:

$$- \frac{1}{2} \oint_{r=r_c} \left[\Psi_E^* \frac{\partial^2}{\partial E \partial r} \Psi_E - \frac{\partial}{\partial E} \Psi_E \frac{\partial}{\partial r} \Psi_E^* \right] da = \int \int \int_0^{r_c} \Psi_E^* \Psi_E dv. \quad (\text{A.14})$$

No caso atômico, podemos escrever:

$$\Psi_E = \psi(r) Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (\text{A.15})$$

Substituindo A.15 na equação A.14, temos:

$$\begin{aligned} - \frac{1}{2} \oint_{r=r_c} Y_{lm}(\theta, \phi) Y_{lm}^*(\theta, \phi) \left[\psi \frac{\partial^2 \psi}{\partial E \partial r} - \frac{\partial^2 \psi}{\partial E \partial r} \psi \right] r^2 \sin \theta d\theta d\phi = \\ = \int \int \int_0^{r_c} Y_{lm}(\theta, \phi) Y_{lm}^*(\theta, \phi) \psi^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi. \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

Integrando a parte angular, temos:

$$- \frac{1}{2} r^2 \left[\psi \frac{\partial^2 \psi}{\partial E \partial r} - \frac{\partial^2 \psi}{\partial E \partial r} \psi \right]_{r=r_c} = \int_0^{r_c} \psi^2 r^2 dr, \quad (\text{A.17})$$

ou:

$$- \frac{1}{2} \left[(r\psi)^2 \frac{d}{dE} \frac{d}{dr} \ln \psi \right]_{r=r_c} = \int_0^{r_c} \psi^2 r^2 dr, \quad (\text{A.18})$$

que é a equação 2.1.

Apêndice B

Tabelas de Seções de Choque

Tabela B.1: CFCl_3 - Seção de Choque Diferencial Elástica na Aproximação Estático-troca (10^{-16} cm^2)

Ângulo (graus)	Energia (eV)										
	2	5	6	7	8	9	10	15	20	25	30
0	6.69	14.24	15.97	17.72	18.26	21.50	26.95	52.67	54.28	50.46	50.83
10	6.47	13.28	14.74	16.13	16.45	19.03	23.36	42.58	42.21	37.86	36.57
20	5.86	10.79	11.61	12.19	12.10	13.24	15.21	21.88	19.04	15.21	12.91
30	4.98	7.70	7.86	7.76	7.44	7.46	7.64	6.82	4.69	3.29	2.76
40	3.99	4.98	4.75	4.40	4.12	3.84	3.55	2.22	1.81	1.81	2.06
50	3.02	3.19	2.87	2.59	2.42	2.31	2.26	2.23	2.03	1.89	1.63
60	2.21	2.35	2.11	1.96	1.76	1.78	1.90	2.04	1.62	1.46	1.20
70	1.60	2.11	1.99	1.88	1.59	1.58	1.66	1.69	1.56	1.46	1.24
80	1.22	2.07	2.03	1.94	1.68	1.63	1.68	2.05	2.01	1.62	1.32
90	1.05	1.99	2.00	1.99	1.91	1.89	1.99	2.59	2.29	1.73	1.65
100	1.06	1.83	1.87	1.97	2.13	2.15	2.28	2.63	2.25	1.83	1.81
110	1.20	1.69	1.73	1.89	2.20	2.20	2.25	2.24	1.97	1.68	1.43
120	1.44	1.68	1.71	1.80	2.07	2.03	1.97	1.73	1.45	1.26	0.91
130	1.79	1.89	1.90	1.84	1.81	1.74	1.62	1.23	0.96	0.92	0.79
140	2.22	2.32	2.36	2.14	1.61	1.50	1.38	0.90	0.97	1.02	1.20
150	2.71	2.90	3.03	2.77	1.67	1.48	1.37	1.19	1.67	1.64	1.94
160	3.18	3.50	3.77	3.63	2.04	1.75	1.65	2.26	2.78	2.56	2.90
170	3.52	3.96	4.36	4.39	2.51	2.13	2.05	3.56	3.71	3.40	3.88
180	3.65	4.14	4.58	4.70	2.72	2.31	2.24	4.14	4.06	3.74	4.32

Tabela B.2: CF_2Cl_2 - Seção de Choque Diferencial Elástica na Aproximação Estático-troca (10^{-16} cm^2)

Ângulo (graus)	Energia (eV)													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20	25	30
0	7.43	7.44	6.73	10.05	8.66	13.58	20.66	22.23	22.20	24.63	35.19	36.85	37.12	37.34
10	7.26	7.26	6.57	9.50	8.18	12.54	18.81	20.14	19.93	21.68	29.84	30.04	29.26	28.40
20	6.78	6.74	6.12	8.05	6.90	9.93	14.25	15.02	14.48	14.84	18.01	16.05	14.06	12.13
30	6.04	5.92	5.45	6.16	5.29	6.86	9.07	9.33	8.72	8.12	7.65	5.71	4.28	3.18
40	5.14	4.90	4.62	4.36	3.80	4.31	5.03	5.04	4.69	4.05	2.70	2.18	1.82	1.74
50	4.16	3.78	3.69	2.98	2.67	2.70	2.72	2.68	2.67	2.49	1.64	1.79	1.71	1.69
60	3.21	2.70	2.76	2.11	1.98	1.92	1.79	1.78	1.94	2.09	1.67	1.62	1.47	1.30
70	2.37	1.75	1.94	1.67	1.64	1.68	1.65	1.67	1.81	1.99	1.62	1.47	1.36	1.17
80	1.66	1.03	1.32	1.50	1.52	1.71	1.81	1.83	1.88	1.99	1.61	1.56	1.45	1.27
90	1.12	0.55	0.99	1.46	1.48	1.77	1.96	1.95	1.93	2.02	1.77	1.68	1.53	1.42
100	0.74	0.31	0.90	1.44	1.44	1.77	1.95	1.90	1.84	1.95	1.94	1.66	1.51	1.40
110	0.50	0.25	0.97	1.40	1.39	1.71	1.85	1.75	1.67	1.75	1.90	1.51	1.31	1.10
120	0.37	0.31	1.10	1.35	1.37	1.70	1.83	1.66	1.53	1.54	1.61	1.21	0.95	0.74
130	0.31	0.45	1.26	1.36	1.47	1.86	2.01	1.72	1.49	1.41	1.23	0.86	0.68	0.65
140	0.31	0.61	1.50	1.54	1.78	2.27	2.42	1.94	1.55	1.41	1.05	0.76	0.73	0.90
150	0.33	0.78	1.83	1.93	2.28	2.95	3.08	2.37	1.77	1.62	1.33	1.16	1.20	1.41
160	0.36	0.92	2.22	2.46	2.89	3.76	3.89	2.97	2.20	2.08	2.09	2.01	1.96	2.17
170	0.38	1.02	2.54	2.92	3.40	4.46	4.61	3.54	2.67	2.62	2.94	2.87	2.64	2.89
180	0.39	1.05	2.66	3.10	3.60	4.74	4.90	3.79	2.88	2.86	3.30	3.24	2.89	3.18

Tabela B.3: CF_3Cl - Seção de Choque Diferencial Elástica na Aproximação Estático-troca (10^{-16} cm^2)

Ângulo (graus)	Energia (eV)													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20	25	30
0	6.38	5.61	6.52	8.44	6.17	6.93	8.22	8.94	12.16	13.37	17.42	19.31	17.81	21.86
10	6.32	5.52	6.39	8.19	5.91	6.63	7.87	8.47	11.32	12.36	15.74	16.87	15.13	17.98
20	6.15	5.23	6.00	7.47	5.22	5.79	6.91	7.18	9.16	9.76	11.57	11.23	9.28	9.97
30	5.89	4.79	5.38	6.40	4.28	4.62	5.56	5.47	6.44	6.60	6.88	5.70	4.21	3.89
40	5.55	4.24	4.60	5.15	3.30	3.39	4.10	3.77	3.98	3.88	3.31	2.35	1.75	1.61
50	5.17	3.64	3.74	3.92	2.46	2.31	2.81	2.40	2.25	2.08	1.41	1.07	1.08	1.24
60	4.77	3.04	2.90	2.84	1.85	1.52	1.82	1.49	1.30	1.18	0.81	0.82	0.94	1.10
70	4.40	2.52	2.17	2.01	1.47	1.03	1.17	1.01	0.93	0.87	0.85	0.85	0.86	0.93
80	4.06	2.11	1.61	1.42	1.26	0.79	0.78	0.79	0.85	0.85	1.01	0.93	0.85	0.87
90	3.79	1.85	1.25	1.05	1.15	0.70	0.57	0.67	0.84	0.90	1.07	1.03	0.94	0.89
100	3.59	1.73	1.08	0.85	1.10	0.71	0.48	0.58	0.79	0.93	1.03	1.10	1.01	0.89
110	3.47	1.75	1.08	0.78	1.07	0.77	0.48	0.56	0.76	0.96	0.96	1.10	0.99	0.81
120	3.41	1.87	1.20	0.85	1.07	0.89	0.63	0.70	0.87	1.06	0.93	1.02	0.88	0.71
130	3.42	2.06	1.41	1.07	1.12	1.09	0.92	1.09	1.23	1.33	0.99	0.93	0.78	0.67
140	3.45	2.28	1.64	1.43	1.24	1.36	1.37	1.75	1.92	1.81	1.20	0.98	0.79	0.76
150	3.51	2.50	1.87	1.87	1.41	1.68	1.90	2.61	2.87	2.49	1.57	1.24	0.96	1.01
160	3.56	2.67	2.06	2.31	1.59	2.01	2.43	3.48	3.87	3.25	2.06	1.70	1.28	1.36
170	3.60	2.79	2.19	2.64	1.73	2.25	2.81	4.13	4.65	3.86	2.50	2.16	1.59	1.68
180	3.62	2.83	2.23	2.76	1.79	2.33	2.96	4.38	4.95	4.09	2.68	2.35	1.73	1.82

Tabela B.4: CH_2Cl_2 - Seção de Choque Diferencial Elástica na Aproximação Estático-troca (10^{-16} cm^2)

Ângulo (graus)	Energia (eV)										
	1.5	5	6	7	8	9	10	15	20	25	30
0	2.69	21.63	17.22	17.93	21.09	24.93	27.97	29.50	23.74	18.82	16.50
10	2.80	19.47	15.79	16.41	19.05	22.16	24.50	25.01	19.55	15.17	13.11
20	3.10	14.28	12.22	12.65	14.11	15.64	16.49	15.22	10.94	7.98	6.60
30	3.47	8.89	8.17	8.41	8.81	8.99	8.74	6.91	4.54	3.09	2.43
40	3.78	5.37	5.07	5.19	5.06	4.71	4.23	3.15	2.23	1.57	1.29
50	3.86	3.92	3.37	3.41	3.20	2.89	2.62	2.38	1.82	1.31	1.11
60	3.65	3.48	2.66	2.60	2.47	2.31	2.21	2.22	1.48	1.03	0.89
70	3.16	3.08	2.31	2.16	2.10	2.02	1.96	1.85	1.05	0.74	0.66
80	2.53	2.53	1.96	1.79	1.78	1.80	1.79	1.47	0.76	0.56	0.50
90	1.91	2.06	1.61	1.47	1.54	1.67	1.75	1.21	0.65	0.48	0.40
100	1.42	1.86	1.40	1.31	1.42	1.60	1.71	1.02	0.66	0.53	0.41
110	1.11	1.90	1.41	1.31	1.41	1.53	1.58	0.88	0.74	0.68	0.58
120	0.95	2.05	1.54	1.40	1.44	1.46	1.44	0.86	0.90	0.93	0.85
130	0.89	2.26	1.72	1.49	1.47	1.45	1.41	1.06	1.22	1.26	1.15
140	0.92	2.51	1.92	1.60	1.54	1.52	1.53	1.44	1.71	1.64	1.48
150	1.01	2.83	2.25	1.79	1.72	1.77	1.87	1.95	2.28	2.05	1.89
160	1.15	3.20	2.74	2.12	2.05	2.22	2.47	2.62	2.86	2.48	2.34
170	1.27	3.53	3.23	2.46	2.42	2.70	3.10	3.27	3.33	2.80	2.63
180	1.32	3.67	3.44	2.60	2.58	2.92	3.38	3.56	3.52	2.91	2.71

Tabela B.5: CH_3Cl - Seção de Choque Diferencial Elástica na Aproximação Estático-troca (10^{-16} cm^2)

Ângulo (graus)	Energia (eV)													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20	25	30
0	1.62	2.29	2.89	3.56	5.42	9.22	12.33	14.44	16.34	18.04	25.02	26.24	25.07	23.34
10	1.70	2.38	2.96	3.57	5.23	8.67	11.51	13.39	15.02	16.45	22.20	22.85	21.41	19.63
20	1.93	2.60	3.11	3.55	4.72	7.26	9.39	10.69	11.69	12.49	15.46	15.04	13.30	11.62
30	2.24	2.86	3.24	3.46	4.05	5.50	6.78	7.43	7.79	7.98	8.46	7.51	6.13	5.01
40	2.54	3.01	3.21	3.23	3.34	3.91	4.47	4.64	4.61	4.48	3.85	3.12	2.54	2.12
50	2.75	2.97	2.97	2.83	2.68	2.74	2.85	2.79	2.66	2.50	1.89	1.54	1.46	1.39
60	2.83	2.72	2.53	2.31	2.08	1.98	1.91	1.80	1.71	1.65	1.38	1.14	1.07	0.98
70	2.76	2.31	2.00	1.78	1.61	1.54	1.45	1.34	1.30	1.30	1.18	0.92	0.73	0.59
80	2.56	1.83	1.49	1.34	1.30	1.33	1.25	1.15	1.11	1.09	0.93	0.73	0.59	0.52
90	2.28	1.37	1.09	1.06	1.17	1.28	1.18	1.08	1.01	0.96	0.70	0.63	0.63	0.66
100	1.97	1.01	0.82	0.92	1.17	1.33	1.19	1.08	1.00	0.94	0.65	0.62	0.69	0.73
110	1.69	0.76	0.68	0.87	1.21	1.40	1.24	1.12	1.07	1.02	0.76	0.67	0.67	0.65
120	1.46	0.63	0.61	0.83	1.21	1.44	1.32	1.22	1.19	1.16	0.94	0.75	0.65	0.56
130	1.29	0.58	0.58	0.80	1.17	1.47	1.45	1.40	1.38	1.35	1.12	0.86	0.68	0.53
140	1.19	0.58	0.58	0.78	1.15	1.55	1.69	1.70	1.69	1.66	1.37	1.05	0.81	0.61
150	1.13	0.61	0.59	0.79	1.20	1.73	2.05	2.14	2.17	2.15	1.86	1.43	1.05	0.79
160	1.11	0.65	0.61	0.83	1.30	1.99	2.46	2.65	2.73	2.78	2.59	2.00	1.40	1.04
170	1.10	0.67	0.63	0.87	1.41	2.23	2.81	3.06	3.21	3.34	3.31	2.56	1.73	1.28
180	1.10	0.68	0.63	0.89	1.46	2.32	2.94	3.22	3.40	3.56	3.61	2.80	1.88	1.38

Tabela B.6: CHF₃ - Seção de Choque Diferencial Elástica na Aproximação Estático-troca (10⁻¹⁶ cm²)

Ângulo (graus)	Energia (eV)													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20	25	30
0	5.57	4.79	9.61	6.48	5.50	5.52	6.58	7.99	8.38	8.33	13.06	13.15	15.79	18.45
10	5.74	4.88	9.10	6.23	5.31	5.31	6.30	7.60	7.95	7.86	11.61	11.42	13.00	14.62
20	6.17	5.13	8.02	5.69	4.91	4.84	5.60	6.63	6.87	6.73	8.75	8.21	8.55	8.82
30	6.61	5.27	6.67	4.93	4.31	4.16	4.63	5.30	5.40	5.21	5.51	4.77	4.29	3.86
40	6.75	5.06	5.36	4.05	3.55	3.33	3.54	3.88	3.85	3.64	2.96	2.34	1.89	1.53
50	6.46	4.48	4.29	3.23	2.79	2.54	2.56	2.66	2.55	2.35	1.55	1.24	1.16	1.14
60	5.72	3.63	3.43	2.49	2.11	1.86	1.80	1.79	1.66	1.48	0.99	0.94	1.15	1.21
70	4.74	2.77	2.84	1.93	1.58	1.38	1.32	1.30	1.19	1.05	0.91	0.93	1.06	1.02
80	3.71	2.06	2.48	1.51	1.24	1.10	1.08	1.09	1.04	0.94	1.01	0.91	0.87	0.73
90	2.84	1.59	2.27	1.22	1.02	0.95	0.96	1.01	1.02	0.98	1.10	0.83	0.67	0.54
100	2.22	1.32	2.12	1.02	0.89	0.88	0.91	0.97	1.02	1.01	1.11	0.74	0.56	0.48
110	1.83	1.17	1.96	0.87	0.81	0.84	0.85	0.89	0.94	0.96	1.02	0.67	0.54	0.51
120	1.62	1.07	1.80	0.79	0.79	0.84	0.83	0.81	0.83	0.85	0.92	0.68	0.62	0.59
130	1.53	0.98	1.66	0.80	0.85	0.90	0.87	0.79	0.75	0.76	0.83	0.73	0.68	0.65
140	1.51	0.91	1.65	0.93	1.03	1.08	1.03	0.90	0.77	0.75	0.85	0.86	0.81	0.82
150	1.52	0.86	1.87	1.21	1.32	1.36	1.31	1.14	0.93	0.88	1.00	1.02	0.96	0.98
160	1.56	0.83	2.36	1.57	1.69	1.70	1.67	1.47	1.18	1.08	1.29	1.24	1.23	1.29
170	1.59	0.82	2.87	1.88	1.99	1.98	1.96	1.73	1.39	1.26	1.54	1.42	1.46	1.53
180	1.60	0.82	3.14	2.03	2.12	2.11	2.10	1.87	1.52	1.38	1.74	1.54	1.59	1.66

Tabela B.7: CH_2F_2 - Seção de Choque Diferencial Elástica na Aproximação Estático-troca (10^{-16} cm^2)

Ângulo (graus)	Energia (eV)													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20	25	30
0	2.41	3.35	4.01	6.43	6.28	6.08	6.39	6.81	7.05	8.06	11.53	12.68	13.27	12.23
10	2.48	3.39	3.98	6.20	6.05	5.85	6.11	6.45	6.62	7.43	10.55	11.32	11.60	10.62
20	2.68	3.49	3.88	5.59	5.44	5.22	5.35	5.53	5.53	5.89	8.11	8.06	7.73	6.93
30	2.94	3.57	3.69	4.74	4.60	4.36	4.34	4.34	4.19	4.13	5.27	4.66	3.97	3.41
40	3.20	3.56	3.40	3.83	3.68	3.44	3.32	3.19	2.97	2.72	2.97	2.34	1.78	1.44
50	3.36	3.41	3.02	3.00	2.84	2.61	2.44	2.27	2.06	1.82	1.59	1.25	1.05	0.88
60	3.40	3.12	2.59	2.35	2.17	1.94	1.77	1.61	1.46	1.31	0.98	0.90	0.92	0.83
70	3.30	2.72	2.17	1.92	1.69	1.47	1.32	1.20	1.11	1.09	0.83	0.83	0.82	0.73
80	3.08	2.27	1.80	1.68	1.39	1.18	1.06	0.99	0.95	1.06	0.86	0.81	0.68	0.54
90	2.77	1.85	1.52	1.57	1.25	1.04	0.95	0.91	0.92	1.11	0.90	0.79	0.60	0.41
100	2.44	1.50	1.33	1.54	1.18	0.99	0.93	0.91	0.95	1.16	0.88	0.76	0.59	0.39
110	2.13	1.24	1.22	1.51	1.14	0.99	0.95	0.96	1.00	1.16	0.83	0.72	0.61	0.46
120	1.85	1.07	1.15	1.45	1.08	0.98	0.98	0.99	1.03	1.13	0.78	0.71	0.65	0.57
130	1.64	0.97	1.11	1.36	0.98	0.92	0.96	1.00	1.05	1.11	0.76	0.74	0.74	0.72
140	1.50	0.91	1.08	1.27	0.86	0.84	0.90	0.98	1.07	1.12	0.79	0.82	0.88	0.93
150	1.40	0.89	1.07	1.20	0.76	0.75	0.86	0.99	1.13	1.21	0.89	0.96	1.13	1.21
160	1.35	0.88	1.06	1.18	0.71	0.72	0.86	1.04	1.24	1.37	1.03	1.17	1.48	1.56
170	1.32	0.88	1.07	1.19	0.71	0.73	0.90	1.12	1.37	1.54	1.17	1.37	1.82	1.89
180	1.31	0.88	1.07	1.19	0.71	0.74	0.92	1.16	1.42	1.61	1.23	1.46	1.96	2.03

Tabela B.8: CH_3F - Seção de Choque Diferencial Elástica na Aproximação Estático-troca (10^{-16} cm^2)

Ângulo (graus)	Energia (eV)													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20	25	30
0	5.66	1.17	1.36	7.38	6.03	6.05	6.56	7.25	7.96	8.56	13.75	11.14	10.03	9.28
10	5.55	1.18	1.40	7.04	5.82	5.82	6.27	6.89	7.53	8.05	12.59	10.17	9.07	8.31
20	5.23	1.22	1.50	6.15	5.22	5.19	5.49	5.93	6.36	6.69	9.63	7.70	6.68	5.95
30	4.77	1.28	1.66	4.99	4.37	4.28	4.39	4.59	4.78	4.90	6.10	4.80	3.98	3.40
40	4.24	1.34	1.81	3.85	3.43	3.27	3.21	3.20	3.20	3.17	3.20	2.47	1.96	1.62
50	3.73	1.41	1.90	2.91	2.56	2.35	2.18	2.04	1.94	1.85	1.50	1.18	0.96	0.82
60	3.31	1.46	1.87	2.20	1.88	1.67	1.46	1.29	1.16	1.07	0.85	0.74	0.68	0.63
70	3.03	1.48	1.71	1.70	1.42	1.26	1.08	0.93	0.83	0.78	0.78	0.70	0.66	0.60
80	2.90	1.45	1.45	1.35	1.17	1.09	0.98	0.88	0.81	0.79	0.87	0.69	0.59	0.50
90	2.91	1.38	1.13	1.12	1.05	1.07	1.02	0.96	0.92	0.90	0.93	0.61	0.47	0.36
100	3.02	1.26	0.84	0.99	0.99	1.08	1.09	1.05	1.02	1.00	0.96	0.54	0.38	0.28
110	3.20	1.11	0.63	0.93	0.95	1.08	1.13	1.11	1.08	1.04	0.97	0.53	0.40	0.32
120	3.43	0.96	0.51	0.94	0.93	1.07	1.15	1.16	1.12	1.07	0.95	0.60	0.50	0.44
130	3.66	0.83	0.50	1.08	1.01	1.14	1.24	1.26	1.22	1.15	0.91	0.68	0.62	0.58
140	3.88	0.75	0.56	1.46	1.27	1.36	1.46	1.49	1.44	1.35	0.87	0.79	0.75	0.73
150	4.07	0.71	0.68	2.11	1.72	1.75	1.84	1.86	1.78	1.67	0.93	0.94	0.91	0.89
160	4.22	0.71	0.81	2.92	2.28	2.24	2.29	2.29	2.19	2.03	1.13	1.15	1.10	1.05
170	4.31	0.72	0.92	3.61	2.74	2.64	2.67	2.64	2.52	2.33	1.37	1.35	1.27	1.19
180	4.35	0.72	0.96	3.88	2.92	2.80	2.81	2.78	2.65	2.45	1.48	1.43	1.34	1.24

Tabela B.9: H_2 - Seção de Choque Integral de Excitação Eletrônica dos Estados $b^3\Sigma_u^+$, $a^3\Sigma_g^+$, $c^3\Pi_u$ e $d^3\Pi_u$ na Aproximação de 2 Canais

Energia (eV)	Seção de Choque (10^{-18} cm^2)			
	$b^3\Sigma_u^+$	$a^3\Sigma_g^+$	$c^3\Pi_u$	$d^3\Pi_u$
10.1	4.82	-	-	-
10.5	25.53	-	-	-
11.0	39.00	-	-	-
12.0	53.14	-	-	-
12.4	-	3.78	7.58	-
12.5	-	3.93	12.82	-
12.7	-	4.49	23.71	-
13.0	58.90	5.97	39.25	-
14.0	60.37	15.88	76.07	-
15.0	59.40	15.86	86.52	17.41
16.0	57.24	14.06	84.32	19.77
17.0	54.52	13.17	77.99	18.60
18.0	51.46	12.47	70.06	16.11
19.0	48.21	11.70	61.51	13.69
20.0	44.92	10.88	54.03	12.10
21.0	41.69	10.06	47.86	10.82
22.0	38.56	9.27	42.53	9.41
23.0	35.55	8.54	37.67	7.96
24.0	32.69	7.87	33.18	6.67
25.0	30.03	7.27	29.11	5.64
26.0	27.60	6.72	25.50	4.84
27.0	25.42	6.22	22.34	4.24
28.0	23.48	5.75	19.58	3.78
29.0	21.78	5.31	17.20	3.41
30.0	20.26	4.89	15.16	3.11
31.0	18.90	4.49	13.40	2.84
32.0	17.67	4.11	11.90	2.59
33.0	16.55	3.76	10.61	2.37
34.0	15.51	3.43	9.51	2.15

Tabela B.10: Na_2 - Seção de Choque Total na Aproximação de 25 Estados (10^{-16} cm^2)

Energia	Seção de Choque
0.10	753.90
0.20	403.88
0.40	273.15
0.45	299.05
0.50	328.46
0.60	284.30
0.70	249.92
0.80	228.99
1.10	181.52
1.30	188.52
1.50	173.93
1.70	165.91
1.80	179.93
2.10	174.78
2.40	168.55
2.50	174.16
2.80	180.21
2.85	163.35
2.90	153.35
2.99	152.73
3.00	153.01
3.07	275.00
3.20	264.47
3.28	234.12
3.29	232.08
3.30	230.28
3.31	228.58
3.32	226.89
3.33	183.52
3.34	182.55
3.35	181.58
3.37	181.07
3.39	177.78
3.43	172.75
3.44	180.11
3.45	178.76
3.46	177.96
3.51	171.97
3.52	173.39
3.58	166.92
3.60	146.38
4.00	144.12
6.00	87.38
8.00	62.59
9.00	54.23
10.00	45.95

Tabela B.11: Na₂ - Seção de Choque de Excitação Eletrônica na Aproximação de 25 Estados (10^{-16} cm²)

Energia	Seção de Choque
0.45	4.56
0.50	29.97
0.60	53.80
0.70	51.43
0.80	47.39
1.10	39.99
1.30	60.91
1.50	52.54
1.70	45.99
1.80	55.14
2.10	44.77
2.40	39.57
2.50	38.95
2.80	44.23
2.85	46.47
2.90	45.86
2.99	40.40
3.00	40.58
3.07	60.07
3.20	58.65
3.28	59.61
3.29	59.43
3.30	59.36
3.31	59.40
3.32	59.54
3.33	57.41
3.34	65.06
3.35	64.89
3.37	64.77
3.39	64.35
3.43	63.88
3.44	64.75
3.45	64.86
3.46	65.89
3.51	67.06
3.52	65.20
3.58	65.77
3.60	62.91
4.00	64.60
6.00	44.52
8.00	31.56
9.00	28.39
10.00	25.73

Tabela B.12: Na_2 - Seção de Choque Integral Elástica na Aproximação de 25 Estados (10^{-16} cm^2)

Energia	Seção de Choque
0.10	753.90
0.20	403.88
0.40	273.15
0.45	294.49
0.50	298.50
0.60	230.50
0.70	198.49
0.80	181.59
1.10	141.53
1.30	127.61
1.50	121.39
1.70	119.92
1.80	124.79
2.10	130.01
2.40	128.98
2.50	135.21
2.80	135.98
2.85	116.88
2.90	107.49
2.99	112.33
3.00	112.43
3.07	214.94
3.20	205.82
3.28	174.51
3.29	172.65
3.30	170.92
3.31	169.17
3.32	167.35
3.33	126.11
3.34	117.49
3.35	116.69
3.37	116.30
3.39	113.43
3.43	108.88
3.44	115.36
3.45	113.91
3.46	112.08
3.51	104.90
3.52	108.19
3.58	101.15
3.60	83.47
4.00	79.53
6.00	42.86
8.00	31.03
9.00	25.84
10.00	20.22

Tabela B.13: Na₂ - Seção de Choque na Aproximação Estático-troca (10⁻¹⁶ cm²)

Energia	Seção de Choque
0.1	238.75
0.4	172.44
0.6	174.97
0.8	165.64
1.0	151.68
1.5	116.37
2.0	90.18
2.5	73.45
3.0	63.01
3.5	56.28
4.0	51.16
4.5	46.39
5.0	41.55
5.5	36.73
6.0	32.19
6.5	28.21
7.0	24.94
7.5	22.38
8.0	20.46
9.0	18.10
10.0	16.83

Apêndice C

Produção Científica

RAPID COMMUNICATIONS

The Rapid Communications section is intended for the accelerated publication of important new results. Since manuscripts submitted to this section are given priority treatment both in the editorial office and in production, authors should explain in their submittal letter why the work justifies this special handling. A Rapid Communication should be no longer than 4 printed pages and must be accompanied by an abstract. Page proofs are sent to authors.

Low-energy electron scattering by CF_4 , CCl_4 , SiCl_4 , SiBr_4 , and SiI_4

Alexandra P. P. Natalense, Márcio H. F. Bettega,* Luiz G. Ferreira, and Marco A. P. Lima

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

(Received 1 March 1994; revised manuscript received 30 September 1994)

Ab initio cross-section calculations of low-energy e^- -molecule scattering have been limited to molecular targets composed of atoms with few electrons. We use soft norm-conserving pseudopotentials in both the target description and the scattering calculations to study molecules with hundreds of electrons. Comparison with all-electron calculations and crossed-beam experiments for the smallest molecule proves the high quality of the combined pseudopotential-*ab initio* technique. Our results for all other molecules compared to experimental data indicate that we have a very promising technique.

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

We present calculated cross sections for elastic scattering of low-energy electrons by a series of large molecules: F_4 , CCl_4 , SiCl_4 , SiBr_4 , and SiI_4 (42, 74, 82, 154, and 226 electrons, respectively). Among these molecules, only the smallest (CF_4) has been calculated by *ab initio* all-electron methods [1-3]. The computational difficulty is easy to understand: for SiI_4 , for example, a simple Hartree-Fock description of the target requires a very large basis set (made of Cartesian Gaussian functions) to describe appropriately the nodes of 113 molecular orbitals and assure their orthogonality. This procedure usually requires many more functions (even when contracted) than the number of orbitals to be described. The size of this basis then strongly hinders the scattering calculations by all-electron methods.

To simplify the problem we used soft norm-conserving pseudopotentials in both the target description and the scattering calculations. The chosen sets of molecules have very different sizes, but the same number of valence electrons (32). As a result, when we use pseudopotentials they are all equivalent from a computational point of view, i.e., the computational effort in the calculation of the cross sections for all these molecules is the same.

Norm-conserving pseudopotentials (PP's) were first introduced by Hamann, Schlüter, and Chiang (HSC) [4]. They were obtained from all-electron calculations made in the local-density approximation (LDA) and produce pseudowave-functions that are identical to the true valence wave functions beyond some core radius r_c . Bachelet, Hamann, and Schlüter (BHS) [5] extended the HSC pseudopotentials to include relativistic effects and tabulated the PP's for all elements in the periodic table. Other pseudopotentials are available in the literature [6], which are even softer, but we use the BHS ones because they became classic and they are tabulated for ready use with plane waves and Gaussian bases.

We have shown earlier for simpler molecular systems that these PP's can be transferred to bound-state and scattering calculations, producing very good results [7]. In this method, we replace the core electrons of each atom of the target by the corresponding BHS pseudopotential and describe the valence electron within a quantum chemistry framework (Hartree-Fock approximation or configuration-interaction theory, if necessary). To date, this is the only *ab initio* method available in the literature that can be used to study the electron scattering problem by molecules with hundreds of electrons.

In our procedures we use the Schwinger multichannel (SMC) method [8,9] with BHS pseudopotentials [7]. The

*Present address: Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, CP19081, 81531-970 Curitiba, Paraná, Brazil.

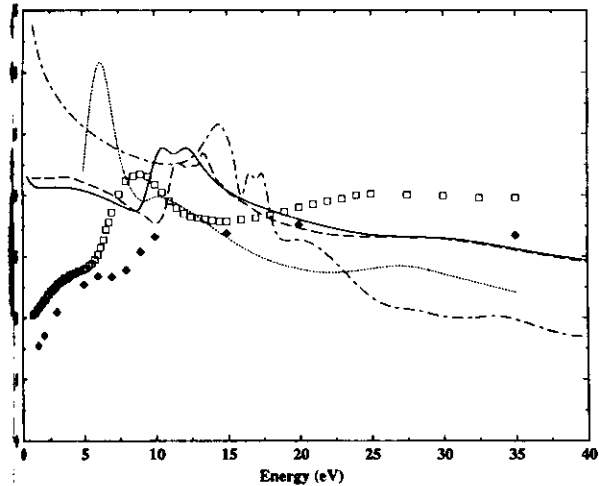


FIG. 1. Integral elastic cross sections for e^- - CF_4 scattering. Solid line: present pseudopotential calculation. Dashed line: all-electron calculation [1]. Dotted line: all-electron calculation [2]. Dash-dotted line: calculation of Ref. [3]. Diamonds: experiment [12] (total elastic cross section). Squares: experiment [13] (total cross section).

This method is known to be very reliable for scattering calculations and will not be reviewed here. In that method, the difficulty in the calculation of cross sections for large systems is due primarily to the computational effort in the evaluation of the primitive two-electron integrals

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

Using three Cartesian Gaussian (CG) functions and a plane wave, which must be evaluated for all possible combinations of α , β , and γ and for several directions and magnitudes of \vec{k} . The use of pseudopotentials reduces the number of two-electron integrals in two ways: first because the basis set size

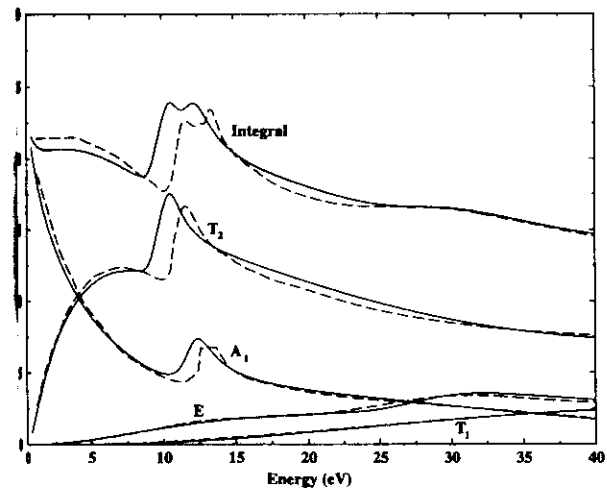


FIG. 2. Partial and integral elastic cross sections for e^- - CF_4 scattering. Solid line: present pseudopotential calculation. Dashed line: all-electron calculation [1].

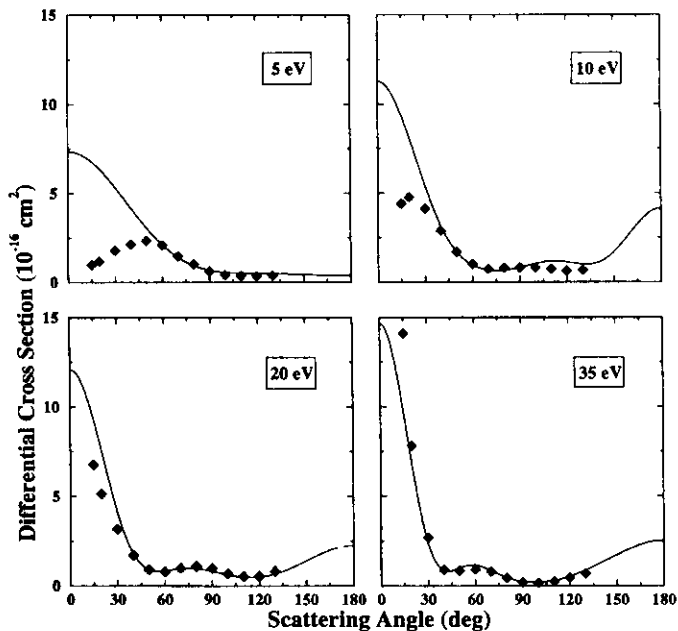


FIG. 3. Differential elastic cross sections for e^- - CF_4 scattering. Solid line: present pseudopotential calculation. Diamonds: experiment [12].

can be reduced since it needs to describe only the valence orbitals. Large CG exponents for core orbitals are no longer necessary. A second and more important reason is that norm-conserving pseudopotentials produce smooth nodeless pseudo-wave-functions, so that a small basis set can be used to describe the valence orbital successfully. Avoiding a description of nodes is very important since they usually require large combinations of CG functions. This essential feature of the pseudopotential method can reduce drastically the computational effort of the problem.

The counterpart of reducing the number of two-electron

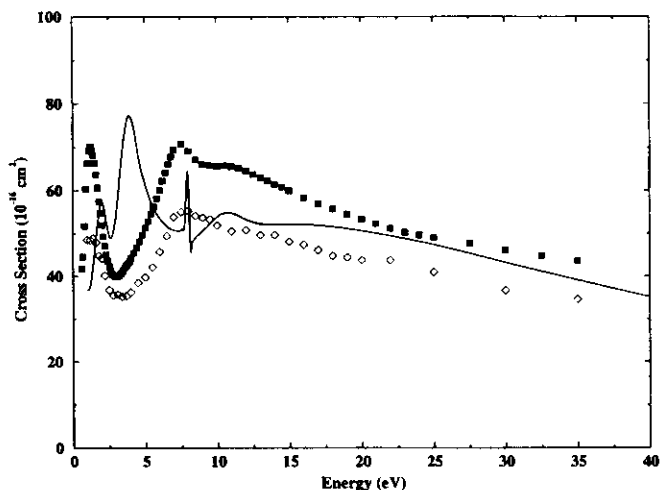


FIG. 4. e^- - CCl_4 scattering. Solid line: present pseudopotential calculation (integral elastic cross section). Squares: experiment [13] (total cross section). Diamonds: experiment [14] (total cross section).

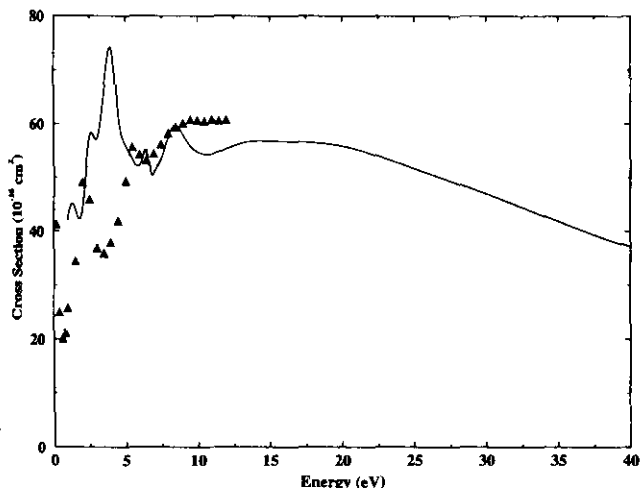


FIG. 5. e^- -SiCl₄ scattering. Solid line: present pseudopotential calculation (integral elastic cross section). Triangles: experiment [15] (total cross section).

integrals is that now we have to evaluate one-electron integrals of the type

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

One-electron integrals are also part of the calculations in the all-electron SMC method to describe electron-nucleus interactions. The integrals given by Eq. (2) are more complex than those involving the nuclei [7], but they appear in a smaller number due to the reduction in the number of basis functions (their number is proportional to N_f , the number of functions in the basis). They also can be calculated analytically if the pseudopotential is expanded as in Ref. [5]. The overall computational saving of our method is very meaningful since the evaluation of two-electron integrals is still the most intensive step of the procedures, and their number is drastically reduced once it grows with N_f^3 .

We used 111 CG functions for all molecules ($5s4p1d$ for Si, and C; $4s4p1d$ for F, Cl, Br, and I). The exponents were

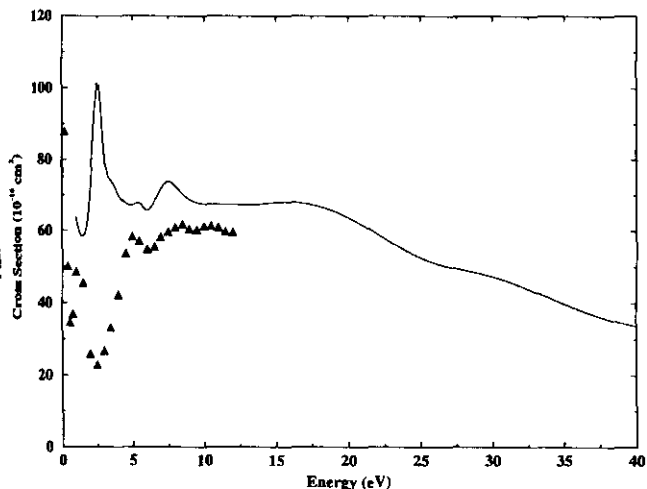


FIG. 6. Same as in Fig. 5, but for e^- -SiBr₄ scattering.

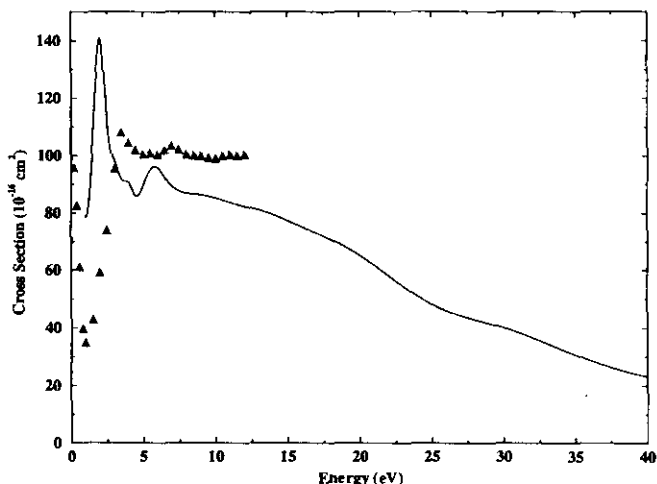


FIG. 7. Same as in Fig. 5, but for e^- -SiI₄ scattering.

chosen to fit the LDA ground-state wave functions [10]. Diffuse functions were added for a better description of the scattering process. Our results for CF₄, CCl₄, SiCl₄, SiBr₄, and SiI₄, evaluated at the static-exchange approximation in a RISC system/6000 IBM cluster, are shown below.

Figure 1 shows four theoretical elastic integral cross sections for CF₄ in the static-exchange approximation. Three of them were calculated with the SMC method: the all-electron calculation [2], with the Green's function treated by a CG insertion technique; and two others where the Green's function is evaluated numerically [11], the all-electron calculation [1] and the present application being obtained with the SMC with pseudopotentials. Figure 1 also shows the results of Ref. [3]. Our results are in excellent agreement with those of Ref. [1]. The differences with respect to Refs. [2] and [3] remain to be explained. The experimental data are measurements of integral elastic cross sections [12] and total cross sections [13].

As seen in Fig. 2, our partial cross sections for CF₄ are also in excellent agreement with Ref. [1]. It is important to note that we used 111 uncontracted CG functions against 198 functions contracted to 140 of the all-electron calculation. So, even for the smallest molecule of the series, there is an important savings with the use of pseudopotentials.

Figure 3 compares the elastic differential cross sections (DCS's) of CF₄ at 5, 10, 20, and 35 eV with experiment [12]. The agreement is excellent, especially for higher energies where polarization effects are not important. These DCS's confirm that the agreement seen between our integral cross sections and the crossed-beam experiment of [12] in Fig. 1 is not fortuitous.

The quality of the CF₄ results motivated us to study other systems that have never been studied before. Figures 4–7 show our integral cross sections for CCl₄, SiCl₄, SiBr₄, and SiI₄, respectively. The experimental data for these molecules refer to total cross sections, i.e., they include all inelastic processes allowed in the studied energy range. Our results show only the elastic process. This fact may be responsible for some of the discrepancies above 7.5 eV. Note, however, the large discrepancy among different experimental data for CCl₄. Similarities in the shapes of the curves may suggest

that the criteria of normalization to obtain absolute cross sections may also be the origin of the discrepancies. Our calculations were made in the static-exchange approximation so that polarization effects, which are very important for lower energies, were not taken into account. The Ramsauer minima, present in the experimental data, are not seen in our calculations since they usually are governed by these effects. In spite of that, we can see structures very similar to the ones shown by the experiments. These shape resonances appear in our calculation a few eV above the measured results and are supposed to go down in energy when polarization is considered.

In general, our results are in very good agreement with

the available experimental data for energies above 7.5 eV. The differences are only of about 20% and the shapes of the curves are reasonably similar. We therefore conclude, through the present application, that the Schwinger multi-channel method with pseudopotentials is a powerful technique to study low-energy electron scattering by molecules with heavy atoms (and, to date, is the only available one). The next challenging step is the application of the method to more complex studies including electronic excitation (open channels) and polarization effects (closed channels).

The authors acknowledge partial support from the Brazilian agency, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

-
- [1] C. Winstead, Q. Sun, and V. McKoy, *J. Chem. Phys.* **98**, 1105 (1993).
 - [2] W. M. Huo, *Phys. Rev. A* **38**, 3303 (1988).
 - [3] F. A. Gianturco, R. R. Lucchese, and N. Sanna, *J. Chem. Phys.* **100**, 6464 (1994).
 - [4] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494 (1979).
 - [5] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter, *Phys. Rev. B* **26**, 4199 (1982).
 - [6] See, for example, N. Troullier and J. L. Martins, *Solid State Commun.* **74**, 613 (1990).
 - [7] M. H. F. Bettega, L. G. Ferreira, and M. A. P. Lima, *Phys. Rev. A* **47**, 1111 (1993).
 - [8] K. Takatsuka and V. McKoy, *Phys. Rev. A* **24**, 2473 (1981); **30**, 1734 (1984).
 - [9] M. A. P. Lima and V. McKoy, *Phys. Rev. A* **30**, 501 (1988).
 - [10] M. H. F. Bettega, A. P. P. Natalense, M. A. P. Lima, and L. G. Ferreira (unpublished).
 - [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] L. Boesten, H. Tanaka, A. Kobayashi, M. A. Dillon, and M. Kimura, *J. Phys. B* **25**, 1607 (1992).
 - [13] R. K. Jones, *J. Chem. Phys.* **84**, 813 (1986).
 - [14] O. Sueoka (private communication).
 - [15] Hai-Xing Wan, J. H. Moore, and J. A. Tossell, *J. Chem. Phys.* **91**, 7340 (1989).

Calculation of elastic scattering cross sections of low-energy electrons by PbH_4 and SnH_4

M. H. F. Bettega

Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná, Caixa Postal 19081, 81531-990 Curitiba, Paraná, Brazil

A. P. P. Natalense, M. A. P. Lima, and L. G. Ferreira

Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Caixa Postal 6165, 13083-970, Campinas, São Paulo, Brazil

(Received 2 June 1995; accepted 22 August 1995)

We report elastic integral, differential, and momentum transfer cross sections from 10 to 30 eV for electron scattering by SnH_4 and PbH_4 , obtained using the Schwinger Multichannel Method with Pseudopotentials [M. H. F. Bettega, L. G. Ferreira, and M. A. P. Lima, *Phys. Rev. A* **47**, 1111 (1993)]. With these molecules we close the series of XH_4 molecules, with $\text{X}=\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$. We compare the present results with those obtained previously for CH_4 , SiH_4 , and GeH_4 . We find similarities in the cross sections for SiH_4 , GeH_4 , SnH_4 , and PbH_4 and a distinctive behavior of CH_4 . We discuss the role of the center atom size in the scattering process. To our knowledge this is the first *ab initio* calculation of the SnH_4 and PbH_4 electron scattering cross sections. © 1995 American Institute of Physics.

INTRODUCTION

In these last few years, *ab initio* low-energy electron-molecule collision calculations using multiparticle theories^{1,2,3} have presented a great evolution. These close-coupling theories, specially designed to account for electronic excitations of the molecular targets, are computationally difficult to apply in cases of molecules with many-electron atoms. The reason for this is that these methods are used on quantum chemistry computational codes where the Cartesian Gaussian functions are used in the expansion of the wave function. The number of functions in the basis set can grow enormously when we study molecules containing atoms with many electrons, because a good description of the molecular orbitals require a great combination of these functions. The best argument for this is that the molecular orbitals have nodes, and in order to describe them properly we have to combine many Cartesian Gaussian functions. The resulting large basis set quickly leads the calculations to computational limitations. With the purpose of developing an *ab initio* method able to deal with this problem we have recently known that the Schwinger Multichannel Method (SMC) with norm-conserving pseudopotentials (PP) is a powerful technique to study low-energy electron scattering by large molecules.⁴

In the present work we report cross sections for scattering of low-energy electrons by SnH_4 and PbH_4 obtained using the Schwinger Multichannel Method with Pseudopotentials (SMCPP) at the static exchange (SE) approximation bearing in mind that this is the natural first step towards more elaborated calculations including polarization effects and electronic excitations processes. Usually the SE approximation agrees well with experiment in a region of energy from 0 to 30 eV. So, as a first step, we have chosen to do the calculation of cross sections of molecules never investigated before within the SE approximation and in this energy region. But even this first step is practically impossible if one

is dealing with molecules containing heavy atoms in all-electron calculations. Here lies the heart of the wedding between the SMC method and pseudopotentials. In the SMCPP method only the valence electrons are treated in a many-body framework. We can then deal with molecules with different sizes but equal valences in the same way.^{4,5} The wave functions produced by these pseudopotentials are nodeless and smooth, allowing an expansion of the target and scattering wave functions in much shorter basis than in the all-electron case. Further, for a molecule like PbH_4 , the relativistic corrections cannot be neglected and, while the all-electron SMC is based in the nonrelativistic Schrödinger equation, the pseudopotentials incorporate much of the important relativistic corrections.

The SnH_4 and PbH_4 cross sections are presented together with those previously obtained for CH_4 and SiH_4 . We present results for GeH_4 for which we have done new calculations with a new basis set developed by the authors.⁶ We also report momentum transfer cross sections for all the studied molecules.

II. THEORETICAL FORMULATION

The SMC (Refs. 1, 7) and SMCPP (Ref. 4) methods have been discussed in earlier works, and we will review here only some key steps of these methods. The SMC method is a multichannel extension of the Schwinger variational principle. Actually it is a variational approximation for the scattering amplitude, where the scattering wave function is expanded in a basis of $(N+1)$ -particle Slater determinants. The coefficients of this expansion are then variationally determined. The resulting expression for the scattering amplitude in the body frame is

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

where

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

and

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

In the above equations S_k , solution of the unperturbed Hamiltonian H_0 , is the product of a target state and a plane wave, V is the interaction potential between the incident electron and the target, χ_m is an $(N+1)$ -electron Slater determinant used in the expansion of the trial scattering wave function, $\hat{H} = E - H$ is the total energy of the collision minus the full Hamiltonian of the system, with $H = H_0 + V$, P is a projection operator onto the open-channel space defined by the target eigenfunctions, and $G_P^{(+)}$ is the free-particle Green's function projected on the P -space.

With the choice of Cartesian Gaussian functions to represent the molecular and scattering orbitals, all the matrix elements arising in Eq. (1) can be computed analytically, except those from $\langle \chi_m | VG_P^{(+)}V | \chi_n \rangle$ (VGV), that are evaluated by numerical quadrature.⁷

The numerical calculation of the matrix elements from VGV represent the more expensive step in the SMC code and demand almost the entire computational time of the scattering calculation. These matrix elements are reduced to a sum of primitives two-electron integrals involving a plane wave and three Cartesian Gaussians,

$$\langle \alpha\beta | V | \gamma\mathbf{k} \rangle = \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \alpha(\mathbf{r}_1) \beta(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \gamma(\mathbf{r}_2) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_2} \quad (4)$$

and must be evaluated for all possible combinations of α , β , and γ and for several directions and moduli of \mathbf{k} . Even for small molecules, a large number of these integrals must be evaluated. This limits the size of molecules in scattering calculations. In the SMCPP method we need shorter basis set to describe the target and scattering and consequently the number of two electron integrals is shorter than in the all-electron

TABLE I. Cartesian Gaussian functions^a for H.

Function type	Exponent	Coefficient ^b
s	13.3615	0.130 844
s	2.0133	0.921 539
s	0.4538	1.0
s	0.1233	1.0
p	0.75	1.0

^aCartesian Gaussian functions are defined by $\varphi_{lmn} = N_{lmn}(x-a_x)^l(y-a_y)^m(z-a_z)^n \exp(-\alpha|\mathbf{r}-\mathbf{a}|^2)$.

^bCoefficients different from 1.0 mean contracted functions.

case. The reduction in the number of these integrals allows the study of bigger molecules than those reachable by all-electron techniques.

III. COMPUTATIONAL PROCEDURES

The Cartesian Gaussian functions for hydrogen were those generated by Dunning,⁸ and are shown in Table I. The basis sets for the inner atoms are shown in Table II. The basis sets for Ge, Sn, and Pb, presented in Table II, were generated by fitting linear combinations of Cartesian Gaussian functions to the pseudo wave functions of the atoms. This procedure, appropriate for pseudopotential calculations, was found to give good results.⁵ For completeness, in Table II we also present the basis sets for carbon and silicon already used elsewhere.⁹

The cross sections were obtained in a fixed-nuclei SE approximation at the experimental geometries. The experimental bond lengths for all molecules are presented in Table III.

IV. RESULTS AND DISCUSSION

In Table III we compare the bond lengths obtained in the pseudopotential Hartree-Fock calculation (no correlation)

TABLE II. Cartesian Gaussian functions for the inner atoms.

Pb	Sn	Ge	Si	C	
Exponent	Exponent	Exponent	Exponent	Exponent	Coefficient ^a
s2.408 635	s3.297 555	s2.585 413	s3.927 1	s5.147 73	1.0
s0.781 023	s0.793 987	s1.142 609	s1.452 2	s1.966 6	1.0
s0.373 169	s0.533 845	s0.454 205	s0.257 6	s0.496 2	1.0
s0.167 333	s0.148 310	s0.182 815	s0.094 4	s0.153 3	1.0
s0.084 147	s0.039 620	s0.049 632	s0.05	p3.986 4	0.244 144
p1.610 152	p2.606 823	p1.028 43	s0.02	p1.142 9	0.816 775
p0.754 235	p0.533 912	p0.360 027	p4.041 7	p0.359 4	1.0
p0.385 990	p0.378 668	p0.125 626	p1.461 5	p0.114 6	1.0
p0.182 194	p0.114 711	p0.043 08	p0.330 2	d ^b 0.32	1.0
p0.053 023	p0.039 775	p0.007 811	p0.095 2	d ^b 0.128	1.0
d0.32	d0.32	d0.32	p0.05	d ^b 0.051 2	1.0
d0.128	d0.128	d0.128	d0.2		
d0.051 2	d0.051 2	d0.051 2	d0.07		

^aCoefficients different from 1.0 mean contracted functions.

^bAdditional functions for scattering calculations. We retained only those functions that contributed to the E symmetry.

TABLE III. Bond lengths for XH_4 (Å).

System	Experiment	Present theory
CH_4	1.085	1.078
SiH_4	1.480	1.475
GeH_4	1.527	1.481
SnH_4	1.711	1.649
PbH_4	1.754	1.685

with those of experiment. The bond length is a parameter very sensitive to the approximations made in the calculation, indicating that our technique is very satisfactory. The experimental bond lengths are systematically larger than the calculated values because the correlation missing in the Hartree-Fock theory makes the bonds weaker, and not because of any insufficiency of the pseudopotentials.¹⁰ For the reader unaware of theory or practice of pseudopotentials, we remark that, though the five atoms C, Si, Ge, Sn and Pb have the same valence electrons, their pseudopotentials are very different and leave their blueprints in the calculated results of Table III.

Figure 1 compares our calculated differential cross sections for 10 eV electrons against CH_4 and SiH_4 with experimental data.^{11,12} The excellent agreement shows that our assertion on the validity of the SE approximation for 10–30 eV energy region is correct.

In Fig. 2 and in Table IV we present the integral cross sections for CH_4 , SiH_4 , GeH_4 , SnH_4 , and PbH_4 from 10 to 30 eV. Among the heavier molecules, and at higher energies, the cross section decreases as the molecular size increases. The cross section of CH_4 is markedly smaller than those of the heavier molecules. To bar the possibility of attributing the singular behavior of CH_4 just to its smaller molecular

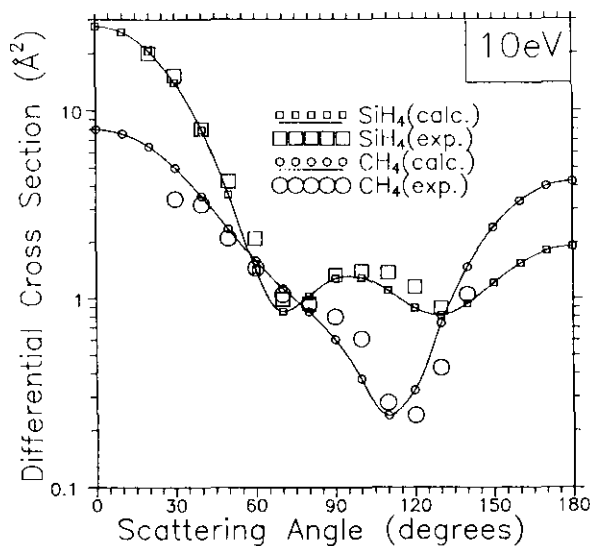


FIG. 1. Differential cross sections for CH_4 and SiH_4 at 10 eV impact energy compared with experimental results of Refs. 11 and 12.

size, we also present the cross sections of CH_4 at the bond lengths of the SiH_4 , GeH_4 , and SnH_4 . Surprisingly, the integral cross section of CH_4 has little to do with its molecular size, suggesting that the hydrogens are not determining the scattering but only the inner atom matters.

Figure 3 and Table IV show momentum transfer cross sections. In this case, the five molecules divide into two groups with distinctive behavior, the lighter group CH_4 and SiH_4 , and the heavier group GeH_4 , SnH_4 , and PbH_4 . Within each group the cross sections are not distinguishable.

TABLE IV. Calculated differential cross sections, integral cross sections, and momentum-transfer cross sections for the tetrahedral molecules XH_4 (Å²).

Ang	10 eV					20 eV					30 eV				
	Pb	Sn	Ge	Si	C	Pb	Sn	Ge	Si	C	Pb	Sn	Ge	Si	C
0	27.4	28.8	26.2	27.7	7.96	17.7	20.3	20.0	18.7	8.59	11.1	14.2	16.7	13.8	6.13
10	25.2	26.6	24.3	25.8	7.55	15.4	17.8	17.9	17.1	8.03	9.04	11.8	14.4	12.3	5.67
20	19.8	20.8	19.3	20.6	6.45	10.0	11.9	12.9	12.9	6.55	4.71	6.63	9.16	8.66	4.48
30	13.0	13.6	13.0	14.0	4.98	4.77	5.87	7.33	7.92	4.65	1.52	2.42	4.19	4.71	3.02
40	7.06	7.38	7.39	7.91	3.53	1.71	2.14	3.23	3.82	2.88	0.625	0.805	1.45	1.97	1.74
50	3.19	3.25	3.49	3.60	2.36	0.807	0.839	1.21	1.40	1.58	0.802	0.733	0.671	0.708	0.912
60	1.47	1.40	1.58	1.42	1.59	0.814	0.757	0.657	0.522	0.847	0.805	0.777	0.623	0.398	0.511
70	1.14	1.07	1.10	0.851	1.13	0.808	0.820	0.667	0.518	0.538	0.521	0.566	0.56	0.441	0.381
80	1.33	1.32	1.23	1.03	0.849	0.615	0.699	0.696	0.753	0.446	0.313	0.364	0.410	0.531	0.353
90	1.45	1.50	1.38	1.28	0.604	0.425	0.518	0.621	0.881	0.414	0.286	0.312	0.306	0.588	0.332
100	1.36	1.43	1.30	1.29	0.375	0.359	0.418	0.508	0.831	0.382	0.315	0.330	0.281	0.598	0.309
110	1.12	1.18	1.08	1.10	0.239	0.387	0.411	0.426	0.671	0.367	0.307	0.330	0.286	0.552	0.310
120	0.893	0.925	0.866	0.889	0.326	0.441	0.443	0.386	0.496	0.415	0.274	0.304	0.283	0.457	0.358
130	0.746	0.761	0.771	0.814	0.737	0.488	0.470	0.372	0.368	0.549	0.251	0.271	0.260	0.344	0.450
140	0.701	0.712	0.820	0.938	1.47	0.536	0.487	0.369	0.320	0.755	0.249	0.239	0.224	0.263	0.567
150	0.730	0.746	0.969	1.21	2.40	0.601	0.509	0.376	0.352	0.992	0.268	0.218	0.191	0.252	0.685
160	0.796	0.817	1.14	1.54	3.32	0.685	0.549	0.396	0.438	1.20	0.304	0.214	0.179	0.311	0.782
170	0.857	0.881	1.28	1.80	3.99	0.760	0.593	0.420	0.526	1.35	0.339	0.220	0.182	0.388	0.846
180	0.882	0.906	1.33	1.90	4.23	0.790	0.612	0.431	0.563	1.40	0.354	0.224	0.186	0.422	0.868
ICS	38.5	40.0	38.9	40.5	21.4	16.9	19.1	21.0	22.4	15.7	9.21	11.1	13.7	14.9	10.7
MCS	16.0	16.4	16.6	17.3	15.4	7.48	7.61	7.45	8.70	8.81	4.42	4.58	4.56	6.34	6.35

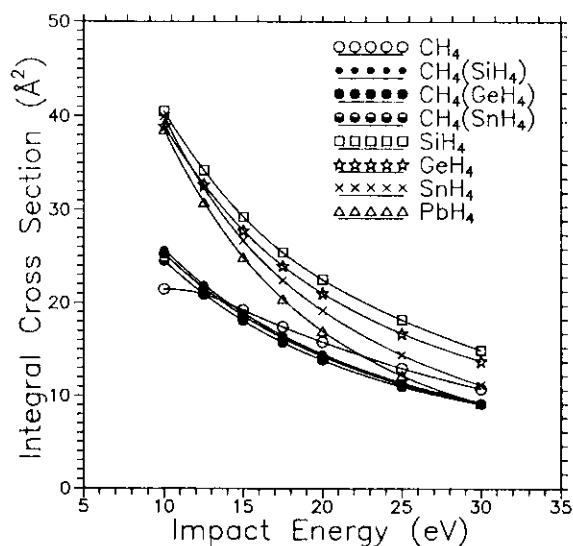


FIG. 2. Integral cross sections for CH_4 , SiH_4 , GeH_4 , SnH_4 , and PbH_4 . In the case of CH_4 , we also present the cross sections calculated at the bond lengths of the SiH_4 , GeH_4 , and SnH_4 .

Differential cross sections for 10, 15, 20, 25, and 30 eV are shown in Figs. 4, 5, 6, 7, and 8, respectively, and in Table IV. The five molecules present maximum scattering at 0 and 180° . SiH_4 , GeH_4 , SnH_4 , and PbH_4 have also maxima at intermediate angles near 90° , meaning that their central atoms are large enough to cause partial wave d -scattering. For energies larger than 20 eV, the heaviest molecules, SnH_4 and PbH_4 , present two maxima at intermediate angles, implying that their inner atoms are already large enough to cause f -scattering. This higher momentum scattering is barely seen for GeH_4 only at 30 eV and is completely absent for the two lighter molecules. Thus, in the case of the differential cross sections, the molecules are distinguishable by their amount of higher momentum scattering, which follows a clear pattern according to the size of the inner atom.

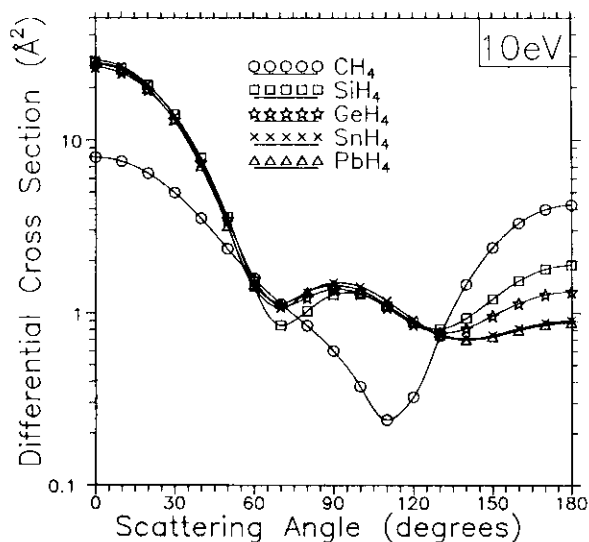


FIG. 4. Differential cross sections for CH_4 , SiH_4 , GeH_4 , SnH_4 , and PbH_4 at 10 eV.

V. CONCLUSIONS

In this paper we reported calculated integral, differential, and momentum transfer cross sections for scattering of low-energy electrons by XH_4 ($\text{X}=\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) at the static-exchange level of approximation. We have used the Schwinger multichannel method combined with pseudopotentials. This combination makes feasible the calculation of molecules with atoms as heavy as Sn and Pb, with most of the relativistic corrections included. The five molecules have the same valence electrons (orbitals s and p with no nodes in the pseudopotential framework) and yet they have different molecular sizes, due to the different inner atoms, and different scattering behaviors. Though the molecules scatter differently, only CH_4 is clearly distinguishable in the integral cross

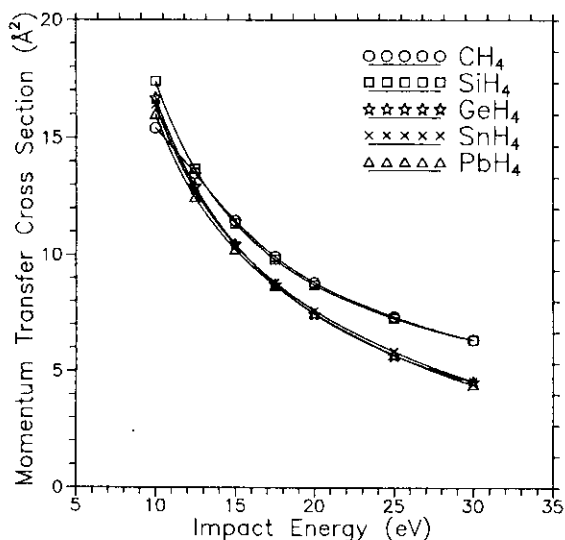


FIG. 3. Momentum transfer cross sections for CH_4 , SiH_4 , GeH_4 , SnH_4 , and PbH_4 .

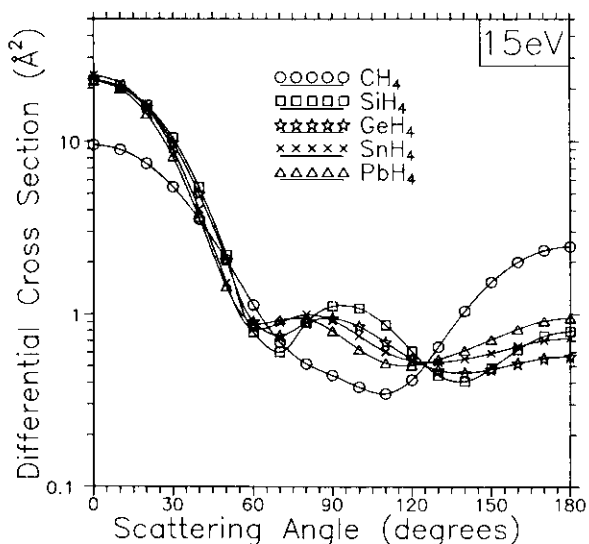


FIG. 5. As in Fig. 3 for 15 eV.

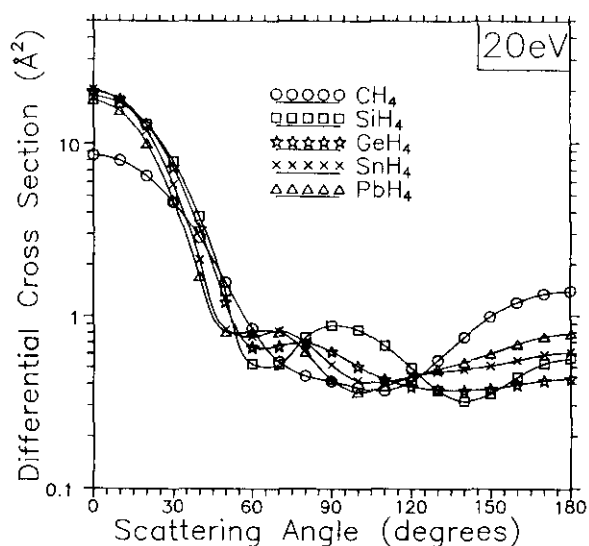


FIG. 6. As in Fig. 3 for 20 eV.

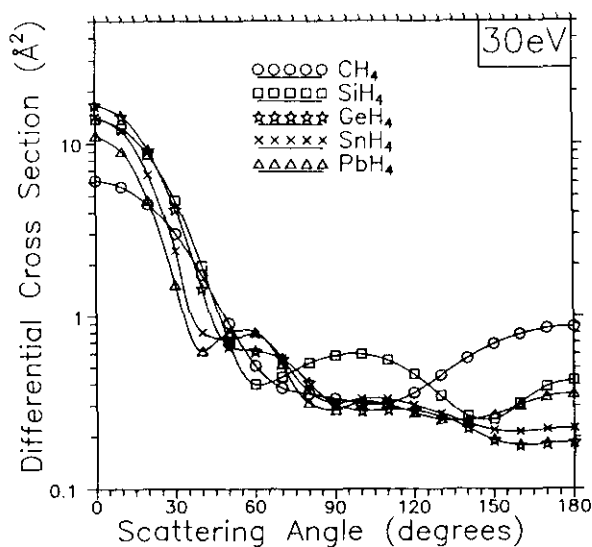


FIG. 8. As in Fig. 3 for 30 eV.

section plots. The scattering behavior of these molecules seems to be mostly determined by the inner atom, the hydrogens only playing a minor part. The heavier molecules are

distinguished in the differential cross section plots by the amount of f -scattering, which grows with the size of the central atom.

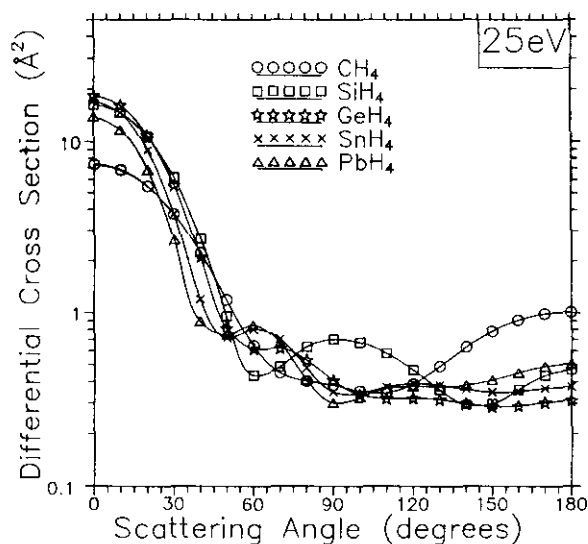


FIG. 7. As in Fig. 3 for 25 eV.

- ¹K. Takatsuka and V. McKoy, Phys. Rev. A **24**, 2473 (1981); **30**, 1734 (1984).
- ²C. J. Gillan, O. Nagy, P. G. Burke, L. A. Morgan, and C. J. Noble, J. Phys. B **20**, 4585 (1987).
- ³T. N. Rescigno and B. I. Schneider, Phys. Rev. A **37**, 3749 (1988).
- ⁴M. H. F. Bettge, L. G. Ferreira, and M. A. P. Lima, Phys. Rev. A **47**, 1111 (1993).
- ⁵A. P. P. Natalense, M. H. F. Bettge, L. G. Ferreira, and M. A. P. Lima, Phys. Rev. A **52**, R1 (1995).
- ⁶M. H. F. Bettge, A. P. P. Natalense, M. A. P. Lima, and L. G. Ferreira (unpublished).
- ⁷M. A. P. Lima and V. McKoy, Phys. Rev. A **30**, 501 (1988); M. A. P. Lima, L. M. Brescansin, A. J. R. da Silva, C. Winstead, and V. McKoy, *ibid.* **41**, 327 (1990).
- ⁸T. H. Dunning, Jr., J. Chem. Phys. **53**, 2823 (1970).
- ⁹These Cartesian Gaussians are those developed by Dunning (C) [T. H. Dunning, J. Chem. Phys. **53**, 2823 (1970)] and McLean and Chandler (Si) [A. D. McLean and G. S. Chandler, *ibid.* **72**, 5639 (1980)] used in all-electron calculations and in a previous pseudopotential calculations. We have cut off those exponents greater than 10.
- ¹⁰P. A. Christiansen, K. S. Pitzer, Y. S. Lee, J. H. Yates, W. C. Ermler, N. W. Winter, J. Chem. Phys. **75**, 5410 (1981).
- ¹¹P. J. Curry, W. R. Newell, and A. C. H. Smith, J. Phys. B **18**, 2303 (1985).
- ¹²H. Tanaka, L. Boesten, H. Sato, M. Kimura, M. A. Dillon, and D. Spence, J. Phys. B **23**, 577 (1990).

Note on the Generation of Gaussian Bases for Pseudopotential Calculations

MÁRCIO H. F. BETTEGA,* ALEXANDRA P. P. NATALENSE,
MARCO A. P. LIMA, AND LUIZ G. FERREIRA†

Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP 13083-970, Campinas, São Paulo, Brazil; e-mail for L.G.F.: guima@ifl.unicamp.br

Received November 22, 1994; revised manuscript received November 21, 1995; accepted November 22, 1995

ABSTRACT

We present a technique to generate Cartesian Gaussian bases for electronic configuration and cross-section calculations on molecules. The technique is specially useful for pseudopotential work, when the bases cannot be tabulated because they depend on the specific choice of the pseudopotential. © 1996 John Wiley & Sons, Inc.

Introduction

The advantages of pseudopotentials (or effective potentials) over all-electron calculations are twofold. First, with pseudopotentials, one avoids calculating core electrons which have little importance in chemistry. This reduction in the computational work is enormous when dealing with heavy atoms. Second, if one uses the so-called norm-conserving pseudopotentials [1]–[6], which are specially smooth functions (or integral operators) with no singularity at the nucleus, the resulting one-electron wave functions are also very smooth, with no nodes for the occupied valence states, and can be expanded in very small sets of Gaussian functions (three or four only). While for

all-electron work there are complete tabulations of Gaussian bases [7]–[10], for pseudopotentials no such tables are expected because there is no “best” pseudopotential and no unique way to define it. Thus, each pseudopotential user is entitled to personal preferences but must pay the price of generating his or her own Gaussian bases [11].

In this note we show a new and effective way to generate Gaussian bases for pseudopotential work. We mention that our motivation was the calculation of electron-molecule scattering cross sections with pseudopotentials [12]. In this process we developed a Gaussian basis generation scheme of very broad applicability.

The bases are generated in two steps:

1. We calculate the atom within the local-density approximation (LDA), using a standard approximation for exchange correlation, for example, that of Ref. [13] and the pseudopotential that is going to be used in the molecular calculation. The output of such calculations is the set of one-

* Present Address: Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná, Caixa Postal 19081, 81531-990 Curitiba, Paraná, Brazil.

† To whom correspondence should be addressed.

electron eigenfunctions numerically defined in a radial net. Of course, the code for the atomic calculations is not necessarily LDA based, but a restricted Hartree-Fock (RHF) code serves the purpose as well, the transferability of pseudopotentials and wave functions from the LDA and HF frameworks being a well-known fact.

2. Once the eigenfunctions are tabulated in a radial net, we proceeded with its matching by a series of Cartesian Gaussians. Our first attempt was to use a least-square fit of the LDA eigenfunction $u(r)$ by a series of Gaussians $\tilde{u}(r)$ [2]. That is,

$$Q[\tilde{u}] = \int r^2 [\tilde{u}(r) - u(r)]^2 dr = \text{minimum}, \quad (1)$$

where $\tilde{u}(r)$ is the series of Cartesian Gaussians:

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

In some instances (when the number of Gaussians was very small, in the order of 2 or 3), the least-square process lead to degenerate Gaussians (Gaussians with the same exponent γ_i) and a poor fit. The least-square process tries to match $\tilde{u}(r)$ to $u(r)$, while what is energetically important is not the wave function itself but its Laplacian. In other words, $\tilde{u}(r)$ and $u(r)$ may be very close, but, after two derivations, their difference may be substantial. What we tried next, with success, was to use a variational principle equivalent to the Poisson equation, imported from simple electrostatic theory.

Consider the following functional [14]

$$F[\tilde{S}] = \int d^3r (\nabla \tilde{S})^2 + 2 \int d^3r V(r) \tilde{S}(r) \quad (3)$$

whose minimum happens when

$$\nabla^2 \tilde{S} = V(r), \quad (4)$$

which is the Poisson equation. Let

$$U(r) = u(r) Y_{lm}(\hat{r}) \quad (5)$$

be the exact one-electron wave function where $u(r)$ is defined in the radial net; $u(r)$ will be matched by the series of Gaussians [Eq. (2)] and the wavefunction $U(r)$ will be matched by

$$\tilde{U}(r) = \tilde{u}(r) Y_{lm}(\hat{r}). \quad (6)$$

Then we set

$$V(r) = \nabla^2 U + KU(r), \quad (7)$$

where K is a constant that may be used to control the matching. To make the matching result from the minimization of the functional, it is then sufficient to set

$$\nabla^2 \tilde{S} = \nabla^2 \tilde{U} + K\tilde{U}(r) \quad (8)$$

with

$$\tilde{S}(r) = \tilde{s}(r) Y_{lm}(\hat{r}) \quad (9)$$

in which case, Eqs. (4), (7), and (8) lead to

$$\nabla^2 \tilde{U} + K\tilde{U}(r) = \nabla^2 U + KU(r). \quad (10)$$

Therefore, if $K = 0$, the functional Eq. (3) is minimized when the Laplacian of the Gaussian series $\tilde{U}(r)$ coincides with the Laplacian of the LDA eigenfunction $U(r)$. If $K = \infty$, the minimization is attained when $\tilde{U} = U$. Other values of K determine other matching types. For sufficiently long Gaussian series, the value of K does not matter.

Equation (8) is solved to give

$$\tilde{s}(r) = \sum_i D_i r^l \exp(-\gamma_i r^2) - \frac{1}{r^{l+1}} \sum_i \frac{KD_i}{2\gamma_i} \int_0^r r'^{2l} \exp(-\gamma_i r'^2) dr', \quad (11)$$

and the final expression for the functional becomes

$$F = \sum_{i,j} D\langle i | j \rangle D_j + 2 \sum_i D\langle i | u \rangle, \quad (12)$$

where the brackets are

$$\langle i | j \rangle = \frac{\pi^{1/2}}{2} \frac{(2l+1)!!}{(2l+1)2^l(\gamma_i + \gamma_j)^{l+1/2}} \times \left[\frac{K^2}{4\gamma_i\gamma_j} - \frac{(2l+1)K}{\gamma_i + \gamma_j} + \frac{(2l+1)(2l+3)\gamma_i\gamma_j}{(\gamma_i + \gamma_j)^2} \right] \quad (13)$$

$$\langle i | u \rangle = \int_0^\infty u(r) \left[-2\gamma_i(2l+3)r^{l+2} + 4\gamma_i^2 r^{l+4} + 2Kr^{l+2} \right] \exp(-\gamma_i r^2) dr - \frac{K^2}{2\gamma_i} \int_0^\infty r^{2l} \exp(-\gamma_i r^2) dr \int_r^\infty \frac{ru(r)}{r^i} dr. \quad (14)$$

The minimization of the functional with respect to the coefficients D_i is, of course, trivial. The brackets, though corresponding to Laplacians, require no numerical derivations but only integrations which are easy and precise. The minimization with respect to the exponents γ_i requires a better care, and we found that the method proposed in Ref. [15] is adequate.

From the expressions of the brackets above, one sees that the case of $K = \infty$ [fitting $\tilde{U}(r)$ to $U(r)$, not $\nabla^2\tilde{U}$ to ∇^2U] corresponds to a least-square fitting of the series

$$\sum_i \frac{D_i}{2\gamma_i} r^i \exp(-\gamma_i r^2) = r^i \int_r^\infty \frac{t\tilde{u}(t)}{t^i} dt$$

to the following transform of $u(r)$

$$r^i \int_r^\infty \frac{tu(t)}{t^i} dt.$$

Further, the derivatives of Eqs. (13) and (14) with respect to K , taken at $K = 0$, are exactly the equations obtained from the minimization of least-square functional [Eq. (1)]. Thus, the minimization of the Poisson functional [Eq. (3)] may lead to assorted fitting procedures. We found that, for small number of Gaussians, the best fitting happened at small values of K , around $K = 0$.

Test Case Calculations

Our double recipe for Gaussian bases generation [(1) LDA calculation of the atomic wave functions and (2) matching the Gaussian series to the LDA wave functions by means of the Poisson functional, Eq. (3)] is intended to be of wide applicability. We have been using the recipe for many atoms (C, F, Cl, Br, I, Si, [16] Ge, Sn, Pb, O, H, S, Li, Na, Ar) in connection with molecular cross-section calculations. We require that the basis is such that the one-electron energy eigenvalues are off the true LDA eigenvalues by no more than 0.001 Ryd. Usually, the resulting basis has 3 to 4 Gaussian exponents for s and 3 exponents for p .

In the case of Na, because we needed highly excited states in our study of the Na_2 molecule, we found an s -basis with 7 exponents and a p -basis with 5 exponents able to reproduce the one-electron energy eigenvalues with the precision shown in Table I. For the reader unaware of pseudopotential techniques, we mention that the wave

TABLE I
Energy eigenvalues (Ryd) for Na and a (7s, 5p) basis.

	(7s, 5p) basis	Exact
3s	-0.4008	-0.4017
4s	-0.1351	-0.1355
5s	-0.0494	-0.0495
6s	-0.0215	-0.0215
3p	-0.2428	-0.2429
4p	-0.0886	-0.0886
5p	-0.0209	-0.0324

function 3s has 0 nodes, 4s has 1 node, etc., and 3p has 0 nodes, 4p has 1 node, etc.

In the case of Ar we made pseudopotential Hartree-Fock total energy calculations. The pseudopotential used was that of Ref. [3]. First, we used a standard all-electron (10s, 6p) basis [10] to obtain a total energy of -41.766 Ryd. Then we used our recipe to generate a (4s4p) basis with which we obtained the lower energy -41.839 Ryd. By increasing this basis up to (10s10p) we estimate the Hartree-Fock limit to be -41.841 Ryd. Finally, to convince the reader not familiar with pseudopotential techniques of the broad applicability of our recipe, we also used it to generate bases for all-electron calculations. Thus we generated a (11s7p) basis and obtained a Hartree-Fock total energy of -1053.496 Ryd which is lower than the value for the standard (10s, 6p) basis (-1053.346 Ryd).

ACKNOWLEDGMENT

The authors acknowledge partial support from the Brazilian agency Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). One of us (M.H.F.B.) acknowledges partial support from the Departamento de Informática of the Universidade Federal do Paraná, Brazil.

References

1. P. A. Christiansen, Y. S. Lee, and K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.* **71**, 4445 (1979).
2. P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **82**, 270 (1985); 284 (1985); 299 (1985).
3. G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter, *Phys. Rev. B* **26**, 4199 (1982).
4. N. Troullier and J. L. Martins, *Sol. St. Comm.* **74**, 613 (1990).
5. G. P. Kerker, *J. Phys. C* **13**, L189 (1980).

6. D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **32**, 8412 (1985).
7. R. Poirier, R. Kari, and I. G. Csizmadia, *Handbook of Gaussian Basis Sets* (Elsevier, New York, 1985), *Physical Sciences Data*, Vol. 24; T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **53**, 2823 (1970).
8. S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.* **42**, 1293 (1965); S. Huzinaga and Y. Sakai, *J. Chem. Phys.* **50**, 1371 (1969); S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.* **66**, 4245 (1977).
9. A. J. H. Wachters, *J. Chem. Phys.* **52**, 1033 (1970); E. R. Davidson and D. Feller, *Chem. Rev.* **86**, 681 (1986).
10. B. Roos and P. Siegbahn, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **17**, 209 (1970).
11. M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, R. M. Pitzer, *J. Phys. Chem.* **97**, 5852 (1993); L. Seijo, Z. Barandiaran and S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.* **94**, 3762 (1991); W. J. Stevens, M. Krauss, H. Basch, and P. G. Jasien, *Can. J. Chem.* **70**, 612 (1992); Y. Hannachi, J. C. Barthelat, L.-H. Jolly, B. Silvi, and Y. Boutteiler, *Int. J. Quantum Chem.* **42**, 509 (1992); W. C. Ermler, R. B. Ross, and P. A. Christiansen, *Int. J. Quantum Chem.* **40**, 829 (1991); Y. Sakai, E. Miyoshi, M. Klobukowski, and S. Huzinaga, *J. Comp. Chem.* **8**, 226 (1987); *ibid.* 256 (1987); D. B. Cook, *Int. J. Quantum Chem.* **53**, 309 (1995).
12. M. H. F. Bettega, L. G. Ferreira, and M. A. P. Lima, *Phys. Rev. A* **47**, 1111 (1993).
13. D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980); J. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
14. See, for example, S. E. Koonin and D. C. Meredith, *Computational Physics-Fortran Version* (Addison-Wesley, 1990), pp. 147 and 148. L. E. Elsgolc, *Calculus of Variations* (Pergamon Press, 1961), p. 51.
15. W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, *Numerical Recipes in FORTRAN* (Cambridge University Press, Cambridge, 1992), p. 413.
16. A. P. P. Natalense, M. H. F. Bettega, L. G. Ferreira, and M. A. P. Lima, *Phys. Rev. A* **52**, R1 (1995).

Electronic excitation of H₂ by electron impact using soft norm-conserving pseudopotentials

Alexandra P. P. Natalense, Cláudio S. Sartori, Luiz G. Ferreira, and Marco A. P. Lima

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

(Received 26 April 1996)

We calculate electronic excitation cross sections for the $b^3\Sigma_u^+$, $a^3\Sigma_g^+$, $c^3\Pi_u$, and $d^3\Pi_u$ states of H₂ by electron impact. Our results were obtained with the Schwinger multichannel method with pseudopotentials and real potentials at the two-channel level of approximation. Pseudo-H atoms are used to generate H₂ molecules with almost the same low-energy spectrum as the real molecules. We show that the dynamics of the electronic excitation process of the pseudomolecules by electron impact is very similar to the real case. Our results support the idea that pseudopotentials can be used to obtain reliable molecular electronic excitation cross sections by low-energy electron impact, confirming the expectations of previous studies with CH₂O [Bettega *et al.*, Phys. Rev. A **25**, 1111 (1993)] and HBr [Rescigno, J. Chem. Phys. **104**, 125 (1996)]. [S1050-2947(96)02412-2]

PACS number(s): 34.80.Gs

In this paper, we calculate electronic excitation cross sections by electron impact for the $b^3\Sigma_u^+$, $a^3\Sigma_g^+$, $c^3\Pi_u$, and $d^3\Pi_u$ states of the H₂ molecule using the Schwinger multichannel method [1] with pseudopotentials (SMCPP) [2] and real potentials (SMC). The basic idea in the SMCPP method is to replace the real target by a pseudotarget where the core electrons and the nucleus of each atom in the molecule are replaced by the corresponding soft norm conserving pseudopotentials and the valence electrons (in the present implementation) are described in the Hartree-Fock approximation. The method keeps the many-body character of the scattering wave function and allows studies where this feature is of fundamental importance as in molecular electronic excitation by electron impact. In most of our applications of the SMCPP method we studied the elastic scattering of electrons by molecules described by pseudopotentials and in general we obtained very good results [3]. We have also studied the inelastic scattering of electrons by CH₂O [2] molecules. For this molecule, we have found very good agreement between the electronic excitation cross sections obtained with pseudo- and real potentials. More recently Rescigno and McCurdy [4] implemented norm-conserving pseudopotentials in the complex Kohn method. Rescigno [5] has shown the efficiency of their procedures in a study of electronic excitation of HBr by electron impact. In the present application, we have chosen to study the H₂ molecule because the hydrogen atom has no core electrons. Thus the pseudopotential, which is designed to be regular at the origin, replaces only the real potential $1/r$ of the nucleus. We can then compare the pseudopotential to the real potential of the nucleus and study the influence of removing the cusp of the $1/r$ potential on the excitation cross sections of H₂. Besides, although the H atom has no core electrons, its pseudopotential has general properties equivalent to those of any other atom, i.e., the pseudopotential bounds no core orbitals, it is soft, and it generates soft wave functions.

The so-called norm-conserving pseudopotentials [6,7] were derived from all-electron calculations and were designed to produce nodeless pseudo-wave-functions which, when normalized, are equal to the true valence wave functions beyond some core radius R_c . The integrals from 0 to

R of the real charge densities and pseudo-charge-densities are then the same for $R > R_c$ (norm conservation). They are also constructed to be identical to the real potential beyond R_c . The most relevant consequence of the norm conservation property can be expressed by the following equation (in atomic units—derived in Ref. [8]):

$$-2\pi \left[(r\phi)^2 \frac{d}{d\epsilon} \frac{d}{dr} \ln\phi \right]_R = 4\pi \int_0^R \phi^2 r^2 dr, \quad (1)$$

where ϕ is a solution of the radial Schrödinger-equation which is regular at the origin. The logarithm derivative of ϕ is related to the scattering phase shift. Thus since the integral that appears in the right hand side of Eq. (1) is the same for both cases, the scattering properties of the pseudopotential have the same variation with energy as the scattering properties of the real potential.

In this calculation we use, for each hydrogen atom, the pseudopotential of Bachelet, Hamann, and Schlüter [9], which is an extension of the pseudopotentials of Ref. [6] to include relativistic effects. It is decomposed into a long-range Coulomb part which is l independent [$\hat{V}_{\text{core}}(r)$], and a short-range l -dependent part [$\hat{V}_{\text{ion}}(r)$]:

$$\hat{V}_{\text{pp}}(r) = \hat{V}_{\text{core}}(r) + \hat{V}_{\text{ion}}(r), \quad (2)$$

with

$$\hat{V}_{\text{core}}(r) = -\frac{Z_v}{r} \left[\sum_{i=1}^2 c_i^{\text{core}} \text{erf}[(\alpha_i^{\text{core}})^{1/2} r] \right], \quad (3)$$

and

$$\hat{V}_{\text{ion}}(r) = \sum_{n=0}^1 \sum_{j=1}^3 \sum_{l=0}^2 A_{njl} r^{2n} e^{-\alpha_{jl} r^2} \sum_{m=-l}^{+l} |lm\rangle \langle lm|, \quad (4)$$

where Z_v is the valence charge of the atom and in this application it is equal to 1. The coefficients c_i^{core} , A_{njl} , and the decay constants α_i^{core} and α_{jl} are tabulated in Ref. [9].

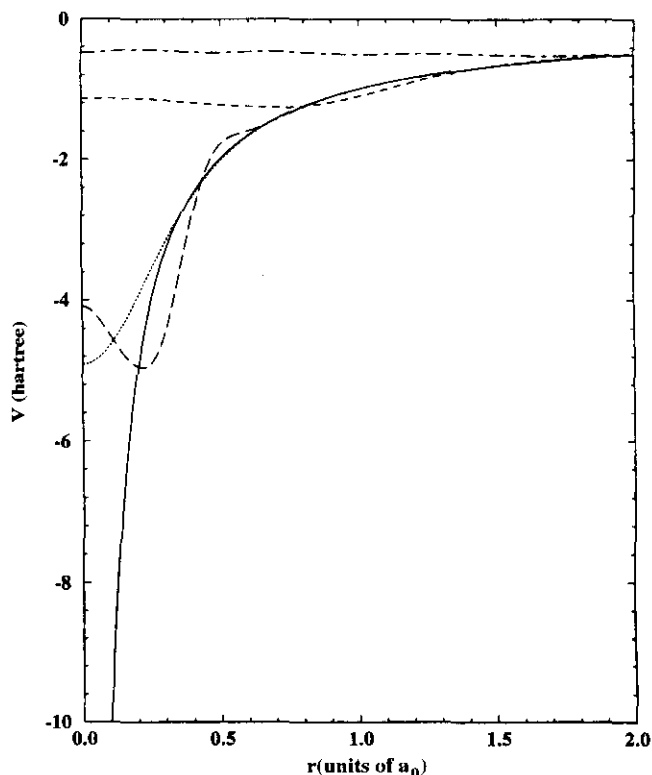


FIG. 1. Real potential and pseudopotentials for the hydrogen atom. Full line: real potential; long dashed line: pseudopotential for $l=0$; short dashed line: pseudopotential for $l=1$; dot-dashed line: pseudopotential for $l=2$; dotted line: $\hat{V}_{pp}(r)$ potential for $l \geq 3$.

The $\hat{V}_{core}(r)$ potential smoothly approaches a finite value for $r \rightarrow 0$. That is also the case for the l -dependent part, which goes to a different but finite value for each l . Figure 1 shows the real potential for the hydrogen atom compared to the corresponding pseudopotential $\hat{V}_{pp}(r)$. The core radius R_c depends on l and was chosen in Ref. [9] by an empirical rule. Note that the pseudopotentials for different partial waves are very different from each other and from the real potential inside the core region ($r < R_c$), but they all converge to the same curve ($1/r$) for large r 's. For $l \geq 3$ we have $\hat{V}_{pp}(r) = \hat{V}_{core}(r)$, which is l independent and accounts for the coupling of all partial waves with l higher than 2. In Fig. 1 we can clearly see that the net result of describing a hydrogen atom with pseudopotentials is to replace the cusp of the real potential $1/r$ at the origin by a set of pseudopotentials that are all finite. One should also note that a particle with a fixed value for its total energy would have lower kinetic energy when under the action of the pseudopotential than if it moves in the presence of the real potential. Therefore a particle in the pseudopotential would have, on average, a larger wavelength. Its pseudo-wave-function would be smoother than the real one, and therefore easier to describe.

As a first test of the H pseudopotential we have numerically solved the Schrödinger equation for the pseudo-H-atom up to the $n=5$ level. We have found an energy spectrum almost identical to the real one (the largest difference is 0.2% for the $1s$ level). Since all energies beyond the $n=5$ level are very close to each other, Eq. (1) indicates that the pseudopotential is, in fact, good for the whole bound state spectrum of the H atom.

TABLE I. Excitation thresholds (eV).

	$b \ ^3\Sigma_u^+$	$a \ ^3\Sigma_g^+$	$c \ ^3\Pi_u$	$d \ ^3\Pi_u$
Real potential	9.98	12.03	12.31	14.55
Pseudopotential	10.08	12.02	12.29	14.52
Other calculations	10.62 ^a	12.54 ^b	12.93 ^c	14.56 ^d

^aReference [12].

^bReference [13].

^cReference [14].

^dReference [15].

The self-consistent field wave function of the $X \ ^1\Sigma_g^+(1\sigma_g^2)$ state of the H_2 molecule was calculated using an uncontracted $9s6p$ Cartesian Gaussian basis set [10] (s : 39.186 359, 6.567 8062, 1.774 5375, 0.623 416 84, 0.235 659 27, 0.089 189 09, 0.036 337 81, 0.015 303 56, 0.005 615 93 and p : 1.475 4747, 0.339 955 51, 0.109 565 38, 0.042 477 76, 0.017 663 03, 0.006 933 56). The same basis set was used to represent the $b \ ^3\Sigma_u^+$, $a \ ^3\Sigma_g^+$, $c \ ^3\Pi_u$, and $d \ ^3\Pi_u$ states through a frozen core approximation [improved virtual orbitals [11] (IVO)]. We completed this basis set with $1d$ function (exponent: 0.3) and used the whole set as scattering basis. Table I compares the excitation thresholds of the $b \ ^3\Sigma_u^+$, $a \ ^3\Sigma_g^+$, $c \ ^3\Pi_u$, and $d \ ^3\Pi_u$ states of the H_2 molecule calculated with the real potential and pseudopotentials with some precise results of the literature [12–14] and with the IVO result of Ref. [15] for the $d \ ^3\Pi_u$ state. The spectra of the H_2 molecule are almost identical in the two cases (real and pseudopotential), indicating that even pseudopotentials generated for hydrogen atoms in the local-density approxi-

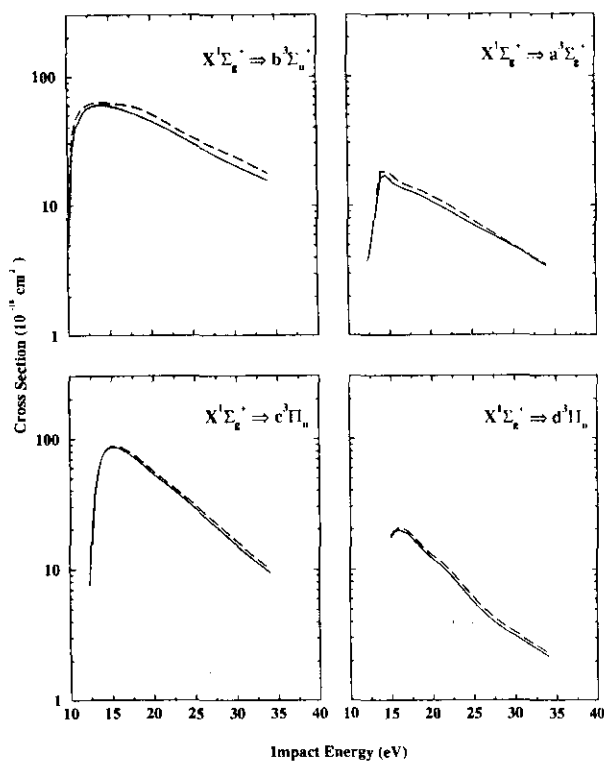


FIG. 2. Electronic excitation of the H_2 molecule by electron impact. Full lines: pseudopotential calculations; dashed lines: real potential calculations.

TABLE II. Integral cross sections calculated with pseudopotentials (10^{-18} cm^2).

Energy (eV)	$b^3\Sigma_u^+$	$a^3\Sigma_g^+$	$c^3\Pi_u$	$d^3\Pi_u$
10.1	4.820			
10.5	25.534			
11.0	39.005			
12.0	53.145			
12.5	56.733	3.926	12.819	
13.0	58.897	5.971	39.248	
14.0	60.372	15.876	76.073	
15.0	59.399	15.862	86.517	17.412
16.0	57.236	14.058	84.315	19.772
17.0	54.518	13.171	77.988	18.598
18.0	51.461	12.467	70.064	16.114
19.0	48.211	11.703	61.514	13.690
20.0	44.918	10.881	54.031	12.097
22.0	38.556	9.268	42.529	9.410
24.0	32.693	7.871	33.176	6.674
26.0	27.596	6.721	25.500	4.844
28.0	23.483	5.750	19.584	3.779
30.0	20.262	4.889	15.157	3.106
32.0	17.673	4.112	11.895	2.594
34.0	15.512	3.434	9.505	2.149

mation are transferrable to Hartree-Fock calculations.

Figure 2 shows electronic excitation cross sections for the $b^3\Sigma_u^+$, $a^3\Sigma_g^+$, $c^3\Pi_u$, and $d^3\Pi_u$ states of the H_2 molecule. Table II shows the pseudopotential results. All calculations were carried out in the two-channel static-exchange approxi-

mation. The excitation cross sections calculated with pseudopotentials agree perfectly well with those obtained with the real potential. Although not shown, the cross sections for the $b^3\Sigma_u^+$, $a^3\Sigma_g^+$, and $c^3\Pi_u$ states reproduce well those of Ref. [16], which are all-electron calculations using the SMC method. Therefore all comparisons with other theoretical calculations and experimental results made in that reference are appropriate for the present results. For the $d^3\Pi_u$ state our results do not agree with those of Ref. [15] obtained with a distorted wave approximation and the reason remains to be explained.

Our results show that the replacement of the real potential by these sets of soft norm-conserving pseudopotentials keeps the electronic excitation cross sections for the four studied states unchanged. Our conclusions may be summarized as follows: (1) Pseudo-H-atoms generate a pseudomolecule very similar to the real one (same electronic spectrum); (2) the scattering of electrons against this pseudomolecule (continuum states of the H_2^- system) is also equivalent to the real case, and as seen in Fig. 2, it gives rise to the same dynamics of electronic excitation by electron impact (the real molecules and pseudomolecules have the same electronic transition properties); (3) since the general properties of the H pseudopotential are the same as those of any other atom, the present work strongly supports the transferability of norm-conserving pseudopotentials to studies of electronic excitation of molecules by electron impact.

The authors acknowledge partial support from the Brazilian agency Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). A.P.P.N. acknowledges support from Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

- [1] K. Takatsuka and V. McKoy, Phys. Rev. A **24**, 2473 (1981); **30**, 1734 (1984).
- [2] M. H. F. Bettega, L. G. Ferreira, and M. A. P. Lima, Phys. Rev. A **47**, 1111 (1993).
- [3] A. P. P. Natalense, M. H. F. Bettega, L. G. Ferreira, and M. A. P. Lima, Phys. Rev. A **52**, R1 (1995); M. H. F. Bettega, A. P. P. Natalense, M. A. P. Lima, and L. G. Ferreira, J. Chem. Phys. **103**, 10 566 (1995).
- [4] T. N. Rescigno and C. W. McCurdy, J. Chem. Phys. **104**, 120 (1996).
- [5] T. N. Rescigno, J. Chem. Phys. **104**, 125 (1996).
- [6] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, Phys. Rev. Lett. **43**, 1494 (1979).
- [7] P. A. Christiansen, Y. S. Lee, and K. S. Pitzer, J. Chem. Phys. **71**, 4445 (1979).

- [8] W. C. Topp and J. J. Hopfield, Phys. Rev. B **7**, 1295 (1973).
- [9] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter, Phys. Rev. B **26**, 4199 (1982).
- [10] M. H. F. Bettega, A. P. P. Natalense, M. A. P. Lima, and L. G. Ferreira, Int. J. Quantum Chem. **60**, 821 (1996).
- [11] W. A. Goddard III and W. J. Hunt, Chem. Phys. Lett. **24**, 464 (1974).
- [12] W. Kolos and L. Wolniewicz, J. Chem. Phys. **43**, 2429 (1965).
- [13] W. Kolos and L. Wolniewicz, J. Chem. Phys. **48**, 3672 (1968).
- [14] J. C. Browne, J. Chem. Phys. **40**, 43 (1964).
- [15] M. T. Lee, L. E. Machado, L. M. Brescansin, and G. D. Meneses, J. Phys. B **24**, 509 (1991).
- [16] M. A. P. Lima, T. L. Gibson, V. McKoy, and W. M. Huo, Phys. Rev. A **38**, 4527 (1988), and references cited therein.

NORM-CONSERVING PSEUDOPOTENTIALS IN ELECTRONIC EXCITATION OF MOLECULES BY ELECTRON IMPACT

A. P. 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

Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, 13083-970 Campinas, SP, Brazil

**Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, CP19081, 81531-970*

Curitiba, PR, Brazil

e-mail: maplima@fi.unicamp.br

We discuss the most recent developments on the use of norm-conserving pseudopotentials in low-energy electron-molecule collisions. We show a collection of our most recent results concerning elastic and inelastic electron scattering by molecules in several levels of approximation using the Schwinger multichannel method with soft norm-conserving pseudopotentials. In general our results agree well with available all-electron calculations and with available experimental data.

1 Motivation

Inelastic collisions involving low-energy electrons and molecules are fundamental in the modeling of cold plasmas. These collisions can generate reactive fragments (ions, radicals and atoms), that are responsible for chemical processes such as etching, polymerization, nitriding etc. However, the theoretical study of electron-molecule scattering involves a lot of computational effort and most calculations are restricted to small systems.

To simplify calculations on electron-molecule collisions we have implemented the Schwinger multichannel method with soft norm-conserving pseudopotentials¹ (SMCPP). The basic idea of the SMCPP method is to replace the real target by a pseudo one, where the core electrons and the nucleus of each atom in the molecule are replaced by pseudopotentials. This method was applied to the study of elastic scattering of electrons by molecules,² rotational excitation of molecules by electron impact³ and electronic excitation of CH₂O¹ and H₂¹ with success. This idea motivated the implementation of pseudopotentials in other scattering formalisms such as the complex Kohn method, also yielding good results⁵. The successful use of pseudopotentials in scattering calculations amplifies the range of our computer codes towards applications involving molecular targets composed of any atom in the periodic table.

In what follows, we review our procedures and present new results in several levels of approximation (static-exchange, static-exchange with polarization effects, n -state coupling, n -state coupling with polarization effects).

* To be published in the proceedings of the XX. ICPEAC.

Most of the results shown by Prof. M. A. P. Lima in this invited talk were the results of my PhD thesis.

2 Theory

In the Schwinger multichannel method⁶ the $N + 1$ scattering wavefunction is expanded in Slater determinants:

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

where $a_m^{(\pm)}(\vec{k})$ are chosen by a variational method for the scattering amplitude. The $(N + 1)$ -particle functions $|\chi_m\rangle$ define the configuration space and the level in which polarization effects are taken into account. These functions are antisymmetric products of target states and 1-particle functions. The resulting expression for the scattering amplitude is

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

where

$$d_{mn} = \langle \chi_m | A^{(+)} | \chi_n \rangle \quad (3)$$

and

$$A^{(+)} = \frac{\hat{H}}{N+1} - \frac{(\hat{H}P + P\hat{H})}{2} + \frac{(VP + PV)}{2} - VG_P^{(+)}V. \quad (4)$$

In the above equations $S_{\vec{k}_i}$ is the product of a target state and a plane wave. V is the interaction potential between the incident electron and the target. $|\chi_m\rangle$ is a $(N + 1)$ -electron Slater determinant, \hat{H} is the total collision energy minus the full Hamiltonian of the system, $G_P^{(+)}$ is the free-particle Green's function projected onto the energetically open electronic states of the target through the projector P given by:

$$P = \sum_i^{open} |\phi_i\rangle \langle \phi_i|. \quad (5)$$

The projector P of equation 5 defines the channel coupling of the problem.

In our calculation we use the pseudopotentials of Ref. 7. They are smooth, finite at the origin, and equal to the real potential beyond a core radius R_c . They were designed to produce smooth nodeless valence pseudowavefunctions equal to the real ones beyond R_c . The integrals from 0 to R of the real and pseudo charge densities are the same for $R > R_c$ (norm conservation). As a consequence, the scattering properties of the pseudopotential have the same

variation with energy as the scattering properties of the real potential, as expressed by the following equation (in atomic units - derived in Ref. 8):

$$-2\pi \left[(r\phi)^2 \frac{d}{d\epsilon} \frac{d}{dr} \ln \phi \right]_R = 4\pi \int_0^R \phi^2 r^2 dr, \quad (6)$$

where ϕ is a solution of the radial Schrödinger equation which is regular at the origin. We have tested other norm-conserving pseudopotentials, some based in Hartree-Fock calculations and others based on local density approximation, and they produced equivalent results⁹.

The implementation of pseudopotentials in the SMC method is described in Ref. 1. The resulting SMCPP method require a smaller basis set, since we now have to describe only the valence electrons, and the pseudowavefunctions are smooth and nodeless. The final computational saving allows studies involving large molecular targets, as shown below.

3 Elastic and Rotationally Inelastic Cross Sections

Elastic electron scattering by molecules like CF_4 , CCl_4 , SiCl_4 , SiBr_4 and SiI_4 were calculated with the SMCPP method². For energies where polarization effects are not important, our results for CF_4 are in excellent agreement with experimental data and with some other theoretical data of the literature. We now show elastic electron scattering by CH_3Cl , CH_3Br , CH_3I , SiH_3Cl , SiH_3Br , SiH_3I , GeH_3Cl , GeH_3Br , SnH_3Br , CH_2F_2 , CHF_3 , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CF_2Cl_2 and CFC_3 . These calculations were performed in the static-exchange approximation. In this case, the projector of equation 5 has only one term, composed by the ground state of the molecule $|\phi_1\rangle$:

$$P = |\phi_1\rangle\langle\phi_1|. \quad (7)$$

The configuration space is:

$$\{|\chi_m\rangle\} \equiv \mathcal{A}|\phi_1\rangle|\varphi_i\rangle, \quad (8)$$

where $|\varphi_i\rangle$ is a 1-particle function represented by one molecular orbital and \mathcal{A} is an antisymmetrizer.

Figure 1 shows examples of our differential elastic cross sections for some of these molecules at different impact energies of the incident electron. Our results are in good agreement with available experimental data.

The SMCPP scattering amplitudes can be used to study the rotational excitation of molecules by electron impact. Our rotational excitation cross

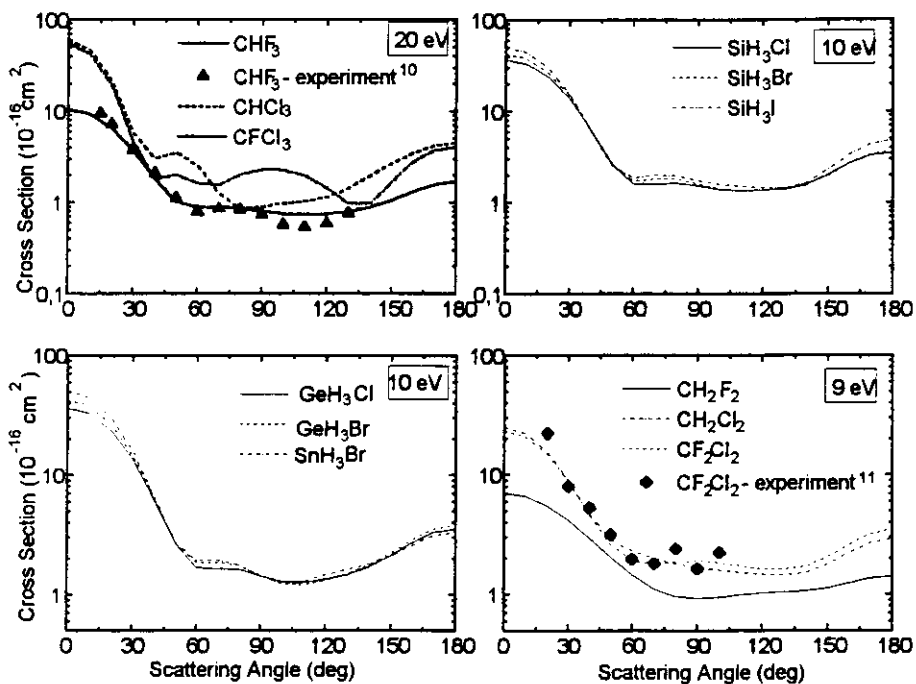


Figure 1: Differential elastic cross sections

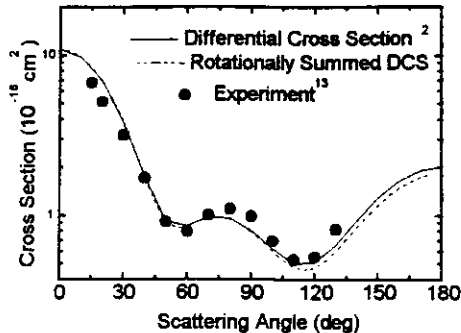


Figure 2: Differential cross sections for CF_4 at 20eV.

sections were calculated for T_d molecules (spherical tops)³ and C_{3v} molecules (symmetrical tops) in the adiabatic approximation. We describe our procedures in Ref. 3. For example, Fig. 2 shows good agreement between our rotationally unresolved differential cross section for CF_4 and our rotationally summed differential cross section for $J = 0$ up to $J' = 6$ for 20 eV. The knowledge of these first transitions can be used to obtain all other rotational excitation processes from any initial state J to a final state J' ¹².

4 Elastic Electron Scattering Calculations Including Polarization of the Molecular Target

The calculations of section 3 were made in the static-exchange approximation. Thus, they are not expected to be correct for low impact energies where polarization effects are known to be important. In our method, these effects are described in an entire *ab-initio* way, through virtual electronic excitations of the molecular target (closed channels). The projector P is the same of equation 7 but the configuration space is now defined by:

$$\{|\chi_m\rangle\} \equiv \begin{cases} \mathcal{A}|\phi_1\rangle|\varphi_i\rangle \\ \mathcal{A}|\phi_j\rangle|\varphi_k\rangle, j \geq 2. \end{cases} \quad (9)$$

In equation 9 $|\varphi_j\rangle, j \geq 2$ are virtual states obtained by single excitations of the molecular target.

Fig. 3 shows our results for elastic scattering of low energy electrons by CH_4 . This figure clearly shows that the inclusion of polarization effects in this calculation reproduces the minimum seen in the experimental data, which

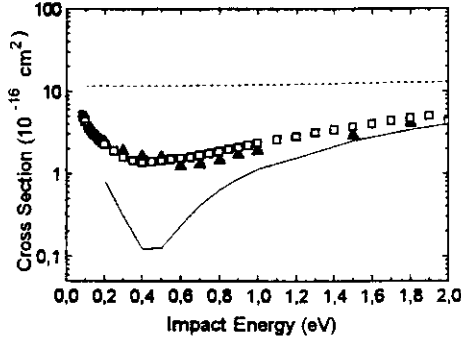


Figure 3: Elastic integral cross sections for CH_4 . Solid line: our calculation including 10823 virtual excitations; dashed line: our static-exchange result; triangles: experiment¹⁴; squares: experiment¹⁵.

is not shown in the static-exchange calculation. Fig. 4 shows our differential cross sections for 0.4 eV and 1.8 eV. For 1.8 eV our calculation is in very good agreement with experiment¹⁴. For 0.4 eV the importance of the polarization effects increases and our description is still underestimated.

Although not shown here, we have also applied our procedures to study the $^2\Pi_g$ shape resonance in $e^- - \text{N}_2$ scattering. Our static-exchange cross section and our static-exchange with polarization result place the resonance in the same position and with the same width as in our all-electron calculations.

5 Electronic Excitation of Molecules by Electron Impact: n -state Coupling Calculations

Electronic excitation by electron impact are described in our calculations by including in the projector P the n possible final states of the target:

$$P = \sum_{l=1}^n |\phi_l\rangle\langle\phi_l|. \quad (10)$$

The configuration space is given by:

$$\{|\chi_m\rangle\} \equiv \mathcal{A}|\phi_j\rangle|\varphi_i\rangle, j = 1, n. \quad (11)$$

In this approximation the distortion of the target is described only through the n studied open channels.

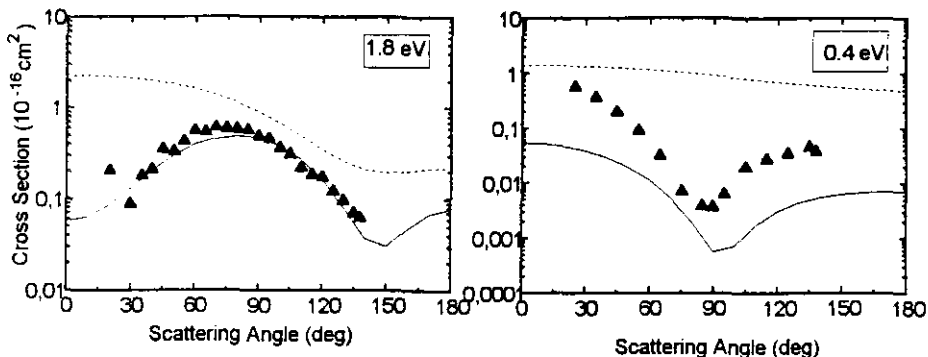


Figure 4: Elastic differential cross sections for CH_4 (same labels as Fig. 3)

We have already shown calculations for the $^1A_1 \rightarrow ^{1,3}A_2$ transitions of CH_2O ¹ in good agreement with other theoretical result. We also calculated the electronic excitation of the $b^3\Sigma_u^+$, $a^3\Sigma_g^+$, $c^3\Pi_u$ and $d^3\Pi_u$ states of H_2 by electron impact and our pseudopotential results are in excellent agreement with all-electron calculations in the 2-state approximation⁴. We now present some results of the application of the SMCPP method to electronic excitation of the first 3T_2 state of CH_4 , SiH_4 , GeH_4 , SnH_4 , and PbH_4 by electron impact.

Figures 5 and 6 show our differential cross sections for the transition $^1A_1 \rightarrow ^3T_2$ of CH_4 , SiH_4 , GeH_4 , SnH_4 , and PbH_4 in the 2-channel level of approximation. Our pseudopotential result is in very good agreement with the all electron calculation for CH_4 ¹⁶.

6 Electronic Excitation of Molecules by Electron Impact Including the Description of Polarization Effects

In these studies we include electronic excitations and polarization effects in the same calculation. The projector P is the same of equation 10 and the configuration space is:

$$\{|\chi_m\rangle\} \equiv \mathcal{A}|\phi_j\rangle|\varphi_i\rangle, \quad (12)$$

where now j can be greater than n . The distortion of the molecular target is described through open and closed channels.

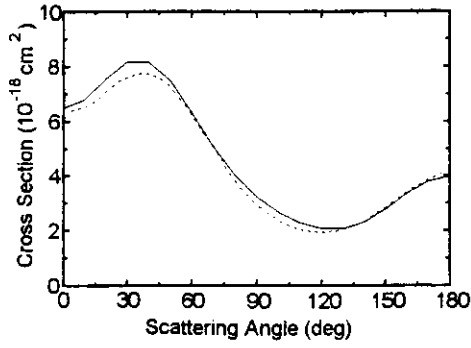


Figure 5: Differential excitation cross sections of the first 3T_2 state of CH_4 at 20 eV. Solid line: our pseudopotential results; dashed line: all electron results ¹⁶.

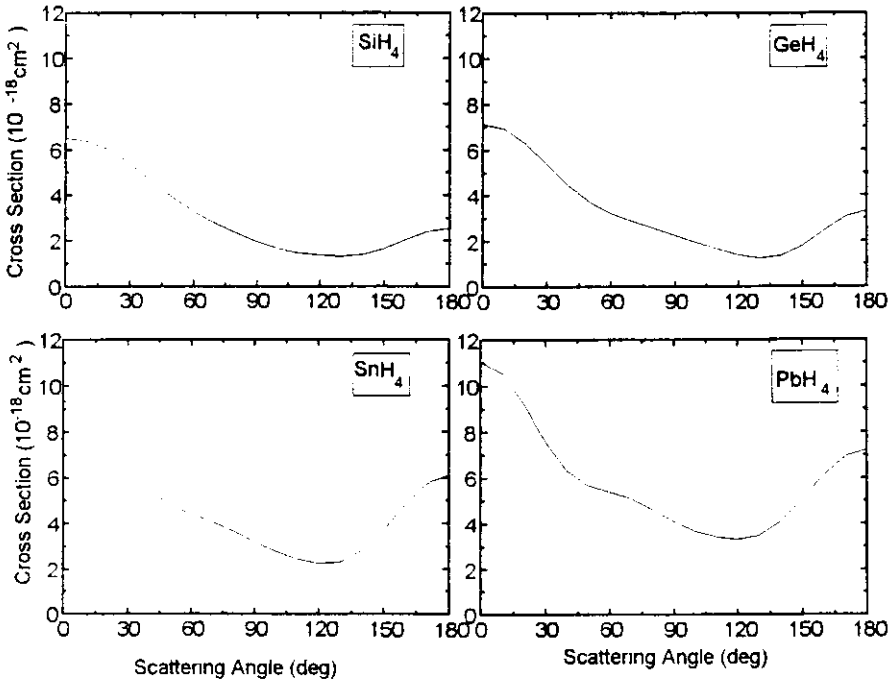


Figure 6: Differential cross sections for the excitation of the first 3T_2 state of SiH_4 , GeH_4 , SnH_4 , and PbH_4 at 20 eV.

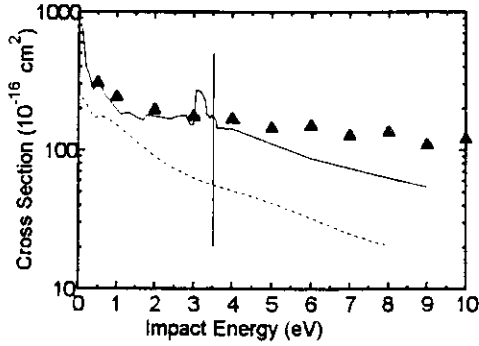


Figure 7: Na_2 molecule. Solid line: total cross section; dashed line: static-exchange approximation; triangles: experimental total cross section¹⁷. The vertical line indicates that, up to this energy, all electronic excited states of the molecule (in this approximation) are included as open channels.

We present a calculation for electron scattering by Na_2 including 2257 functions in the configuration space and up to 25 open channels. Na_2 is a molecule with a high density of low energy electronic states (over 30 open electronic triplet and singlet states for 4 eV electron impact energy). The vertical line in Fig. 7 is placed at 3.521 eV and indicates that, up to this energy, all electronic excited states of the molecule (in this approximation) are included as open channels. Above this energy our total cross section moves away from the experimental data, indicating that the molecular excited states which are not included in our calculation play a very important role.

7 Conclusion

Through applications in different levels of approximation and for several molecular targets, our results indicate that norm-conserving pseudopotentials can be used as an important tool to calculate low-energy electron-molecule scattering cross sections as reliably as in all-electron calculations.

Acknowledgments

In publishing this paper we would like to manifest our joy in celebrating the 60th birthday of Professor L. G. Ferreira who is a very important component of our group and to whom all of us are grateful.

The authors acknowledge the financial support from Brazilian agencies Fapesp, Finep and CNPq. MHFB acknowledges partial support from FUNPAR. These calculations were performed at CENAPAD-SP and at CCE-UFPR.

References

1. M. H. F. Bettega, L. G. Ferreira, and M. A. P. Lima, *Phys. Rev. A* **47**, 1111 (1993).
2. A. P. P. Natalense, M. H. F. Bettega, L. G. Ferreira, and M. A. P. Lima, *Phys. Rev. A* **52**, R1 (1995); M. H. F. Bettega, A. P. P. Natalense, M. A. P. Lima, and L. G. Ferreira, *J. Chem. Phys.* **103**, 10566 (1995); M. H. F. Bettega, M. A. P. Lima, and L. G. Ferreira *J. Chem. Phys.* **105**, 1029 (1996).
3. M. T. do N. Varella, M. H. F. Bettega, and M. A. P. Lima, *Z. Phys. D*, **39**, 59 (1997).
4. A. P. P. Natalense, C. S. Sartori, L. G. Ferreira, and M. A. P. Lima, *Phys. Rev. A*, **54**, 5435 (1996).
5. T. N. Rescigno and C. W. McCurdy, *J. Chem. Phys.* **104**, 120 (1996); T. N. Rescigno, *J. Chem. Phys.* **104**, 125 (1996).
6. K. Takatsuka and V. McKoy, *Phys. Rev. A* **30**, 1734 (1984).
7. G. Bachelet, D. R. Hamann and M. Schlüter, *Phys. Rev. B* **46**, 4199 (1982).
8. W. C. Topp, and J. J. Hopfield. *Phys. Rev. B* **7**, 1295 (1973).
9. A. J. Oliveira, M. A. P. Lima, and L. G. Ferreira. XX. ICPEAC. Abstract of Contributed Papers, **1**, WE080 (1997).
10. H. Tanaka. private communication.
11. A. Mann, and F. Linder, *J. Phys. B*, **25**, 1633 (1992).
12. A. Jain, *Z. Phys. D*, **21**, 153 (1991).
13. L. Boesten, H. Tanaka, A. Kobayashi M. A. Dillon, and M. Kimamura. *J. Phys. B*, **25**, 1607 (1992).
14. W. Sohn, K-H. Kochem, K-M. Scheuerlein, K. Jung, and H. Ehrhardt. *J. Phys. B* **19**, 3625 (1986).
15. J. Ferch, B. Granitza, and W. Raith, *J. Phys. B* **18**, L445 (1985).
16. C. Winstead, Q. Sun, V. McKoy, J. L. S. Lino, and M. A. P. Lima, *J. Chem. Phys.*, **98**, 2132 (1993).
17. T. M. Miller, and A. Kasdan, *J. Chem. Phys.*, **59**, 3913 (1973).