

Espalhamento de Elétrons por Moléculas através de Pseudopotenciais “Local-Density”

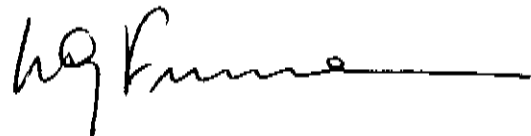
Márcio Henrique Franco Bettega

Orientador: *Prof. Dr. Luiz Guimarães Ferreira*

Co-orientador: *Prof. Dr. Marco Aurélio Pinheiro Lima*

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À REDAÇÃO
FINAL DA TESE DEFENDIDA PELO ALUNO MÁRCIO H.F. BETTEGA
APROVADA PELA COMISSÃO JULGADORA.

IFGW 17/05/93



Tese apresentada ao Instituto de Física “Gleb Wataghin”
da Universidade Estadual de Campinas como parte dos
requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em
Física - Unicamp - 1993

UNITARY	IF
NO	3466C
	19333
	261/93
	X
	C\$ 100,000.00
	08/06/93
NO	

M
 D/906/H/1700
 07/06/93

CM00045212-0

*Aos meus pais Francisco e Semíramis
e à minha avó Elora, por tudo*

*Àqueles que ainda lutam para o desenvolvimento
do ensino e da pesquisa num país chamado Brasil*

...Things on a very small scale behave like nothing that you have any direct experience about. They do not behave like waves, they do not behave like particles, they do not behave like clouds, or billiards balls, or weights on springs, or like anything that you have ever seen.

*Richard P. Feynman
em "The Feynman Lectures on Physics"*

Agradecimentos

Todas as pessoas incluídas nestes “Agradecimentos” tiveram uma participação importante durante o desenvolvimento desta tese, e portanto serão agradecidas nominalmente.

Agradeço:

- Ao prof. Luiz Guimarães Ferreira pela orientação deste trabalho, pela ajuda preciosa em momentos difíceis, pela sua paciência infinita e principalmente por ser uma grande figura humana
- Ao prof. Marco Aurélio P. Lima pela orientação deste trabalho, pelas dicas e ensinamentos valiosos e principalmente por ter sido sempre um grande otimista
- Ao prof. Fernando J. da Paixão pelos ensinamentos, pelos conselhos e pelas sugestões para a redação final desta tese
- Ao prof. Luiz Marco Brescansin, por ter acompanhado de perto todo o desenrolar do trabalho
- Ao prof. Manoel Lopes de Siqueira, da UFMG, pelas conversas agradáveis, pelas sugestões e principalmente por ter sido uma grande companhia em momentos difíceis
- Aos profs. Amir O. Caldeira e Luiz E. M. C. de Oliveira, pelos ensinamentos
- Ao Hélio, um grande amigo, pela sua grande sabedoria
- Ao *Thoroh* e ao Flávio, pelas lições de vida e pelos bons e maus momentos compartilhados na nossa república
- Ao Luis (Guilherme), por tudo
- Aos amigos Marcos (Cabrinha), Cristóvão, Marquinho (“big bróda”), Sieghard (aonde você Weinketz?), Marcos (Boiola) e Leandro, amigos de todas as horas e todas as cervejas

- Aos amigos, Mané (o gaúcho), Paulo Renato, Bajay, Giancarlo, João Paulo, Elis, Sandra, Balster, Barone, Kazuo, Edilson, Marcos (Figueira), Sócrates, Túlio, Tsuda, Toninho, Camilo, Dionei e Fausto, pela convivência agradável
- Às amigas Carla (Montes) e Valéria (da física) e Cristininha e Crica (da biologia), pela força
- Aos colegas do grupo de física atômica e molecular, Alexandra, Claudião, Silvério, Jorge, Euclimar, Osmar e Adriana, pela convivência agradável e pelas discussões
- Ao prof. Pedro Vazquez e ao Marcelo Giordan, do Instituto de Química da Unicamp, pelas bibliotecas remendo do fortran da sun, que foram de fundamental importância e pelas conversas
- Ao pessoal do CCJDR, por manter a rede no ar em momentos preciosos
- Ao pessoal da CPG, Maria Ignez, Cidinha e Armando, pela eficiência e pela simpatia
- Às secretárias do DFESCM
- Aos colegas do departamento de física da Universidade Federal do Paraná, Viana, Kremer, Cristiano, Paula, Ivo, Bicalho, Alcione, Odo, Cheng, Neide, Dante e Maurício, pelo apoio e incentivo
- À Déia, por tudo de belo que ela representa
- Ao CNPq e à UFPR pelo apoio financeiro

Resumo

Apresentamos neste trabalho a primeira aplicação de pseudopotenciais em cálculos *ab-initio* de seções de choque provenientes de espalhamento elástico e inelástico de elétrons por moléculas. Utilizamos o método multicanal de Schwinger (SMC) adaptado com os pseudopotenciais “Local-Density” “Norm-Conserving” de Bachelet, Hamann e Schlüter. Em nossa metodologia, os elétrons de caroço e os núcleos são substituídos por um operador pseudopotencial de uma partícula e não local e os elétrons de valência são tratados do ponto de vista de muitos corpos, como no método SMC. Nossos resultados, quando comparados aos resultados envolvendo todos os elétrons, mostram-se bastante satisfatórios.

Abstract

We present in this work the first application of pseudopotentials to *ab-initio* calculations of elastic and electronically inelastic electron-molecule collision cross sections. We use the Schwinger multichannel method (SMC) implemented with the local-density norm-conserving pseudopotentials of Bachelet, Hammann, and Schluter. In our procedure, the core electrons and protons are replaced by the non-local but single-particle pseudopotential, and the valence electrons are treated in a many-body framework, as in the SMC method. Our calculated integral and differential cross sections are in very good agreement with previous all-electron calculations.

Conteúdo

Agradecimentos	i
Resumo	iii
Abstract	iv
Conteúdo	v
1 Introdução	1
2 Teoria de colisões elétron-molécula	7
3 O princípio variacional de Schwinger	12
3.1 A equação de Lippmann-Schwinger	13
3.2 O princípio variacional de Schwinger	18
4 O método multicanal de Schwinger	21
4.1 O método multicanal de Schwinger	21
4.2 A descrição do alvo	30
4.3 A introdução dos pseudopotenciais de BIIS nos métodos HF e SMC	35
5 Cálculos de estrutura eletrônica	38
5.1 Pseudopotenciais em cálculos HF	38

6	Cálculos de espalhamento	42
6.1	CH_4 , SiH_4 e GeH_4	43
6.2	Si_2H_6	45
6.3	CH_2O	45
7	Conclusões e perspectivas futuras	65
A	O método do pseudopotencial	67
B	O pseudopotencial de Phillips e Kleinman	72
C	Os pseudopotenciais “Norm-Conserving”	75
D	A forma operacional de $f(\vec{k}_f, \vec{k}_i)$	78
E	O elemento de matriz $\langle \beta^b \hat{V}_{\text{PP}} \alpha^a \rangle$	81
E.1	O termo $\langle \beta^b \hat{V}_{\text{ion}} \alpha^a \rangle$	81
E.1.1	Cálculo dos fatores de estrutura $q(L, M, l, m, \lambda, \mu, \nu, \vec{a})$	84
E.1.2	Cálculo das integrais $J(N, \lambda, \lambda', A, B)$	85
E.2	O termo $\langle \beta^b \hat{V}_{\text{core}} \alpha^a \rangle$	86
E.2.1	As integrais $K(n, \lambda, X, Y)$	87
F	O elemento de matriz $\langle \vec{k} \hat{V}_{\text{PP}} \alpha^a \rangle$	89
F.1	O termo $\langle \vec{k} \hat{V}_{\text{ion}} \alpha^a \rangle$	89
F.2	O termo $\langle \vec{k} \hat{V}_{\text{core}} \alpha^a \rangle$	92
F.2.1	Cálculo de $F(\vec{k})$	94

Capítulo 1

Introdução

A Física de colisões, envolvendo elétrons de baixas energias e moléculas, passou a ser objeto de grande interesse com a recente aplicação de plasmas frios em tecnologia, em processos de etching de superfícies e deposição de átomos em superfícies. A descrição dos processos fundamentais que ocorrem nos plasmas, necessária para a modelagem numérica destes plasmas, está diretamente ligada ao conhecimento de seções de choque provenientes de colisões dos elétrons de baixas energias com as moléculas neutras existentes no gás[1]. Com isto, surgiu a necessidade da existência de uma grande variedade de seções de choque para os mais diversos tipos de moléculas, principalmente moléculas com muitos elétrons [2].

Para processos de etching e deposição, é de fundamental importância o conhecimento das seções de choque de dissociação molecular, que estão diretamente ligadas às excitações eletrônicas do alvo molecular através do impacto dos elétrons. Como a realização de experimentos envolvendo excitações eletrônicas é uma tarefa difícil, e devido a pequena gama de dados de seções de choque existentes na literatura, os cálculos teóricos passaram a ter um papel importante.

Do ponto de vista teórico, os problemas que envolvem muitos corpos não apresentam soluções exatas. A busca de aproximações e o desenvolvimento de métodos que forneçam boas soluções quantitativas tornam-se fundamentais. Neste sentido, se os métodos teóricos desenvolvidos para o estudo de colisões pretendem fornecer dados para uma diversidade de

moléculas, moléculas com centenas de elétrons deverão ser estudadas.

Cálculos de estrutura eletrônica molecular são feitos já há algum tempo com um alto grau de sofisticação, através de métodos *ab-initio* que vão além da aproximação de Hartree-Fock (HF) [3], e portanto levam em conta tanto os efeitos de troca como os efeitos de correlação. Em contraste, apenas na última década foram desenvolvidos métodos *ab-initio* para o estudo de espalhamento de elétrons de baixa energia por moléculas. Eles são o método multicanal de Schwinger (SMC) [4], o método variacional complexo de Kohn (CKVM) [5], o método da matriz R [6] e o método linear-algébrico [7], sendo que apenas o método SMC e o CKVM possibilitam o estudo de moléculas com geometria arbitrária. Embora estes métodos partam de diferentes princípios, eles têm uma característica comum que é o uso de funções de quadrado integrável (L^2) (o SMC utiliza exclusivamente funções L^2), o qual possibilita a utilização de algumas técnicas empregadas pelos químicos quânticos no cálculo de estados ligados.

Em comparação aos cálculos de estrutura eletrônica, os cálculos de espalhamento ainda estão em um estágio inicial. No entanto, já existem na literatura alguns “bench marks”¹ para espalhamento elástico no nível estático-troca para as moléculas de CH_4 [8, 9] e SiH_4 [10, 11], e espalhamento inelástico, para as moléculas de H_2 (2 canais) [5], [12]-[14] e CH_2O (3 canais) [15, 16]. Cálculos envolvendo polarização têm sido realizados, mostrando-se necessários na descrição dos efeitos que ocorrem nas regiões de baixas energias, como o mínimo de Ramsauer [11], [17]-[19].

A maior dificuldade encontrada na realização de cálculos de espalhamento elástico envolvendo moléculas com muitos elétrons ou em cálculos mais elaborados, como cálculos de excitações eletrônicas por impacto de elétrons e cálculos incluindo efeitos de polarização, deve-se ao grande esforço computacional exigido por estes métodos, pois além de utilizarem funções L^2 , é necessário a utilização de ondas planas para a descrição do elétron no contínuo.

¹*bench mark* - alguma coisa que pode ser utilizada como um padrão através do qual outras coisas são julgadas ou medidas

As funções L^2 nestes métodos tem um duplo papel. Além de serem utilizadas na descrição do alvo molecular (cálculo de estados ligados), elas representam também orbitais para o elétron no contínuo, e geralmente torna-se necessário um número maior de funções para os cálculos de espalhamento, em comparação aos cálculos de estados ligados.

No caso do método SMC, da maneira como está implementado hoje, o maior custo computacional fica por conta do cálculo das integrais primitivas envolvendo dois elétrons

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

as quais devem ser calculadas para todas as possíveis combinações das três funções Gaussianas Cartesianas α , β e γ e para vários módulos e direções do vetor de onda \vec{k} . O número destas integrais é dado por N^3 vezes o número de ondas planas, onde N é o número de funções Gaussianas Cartesianas utilizadas na base. O número de ondas planas é definido por uma quadratura numérica (usualmente são utilizados 14 pontos para θ , 14 pontos para ϕ e 28 pontos para k). Como exemplo, vamos considerar a molécula de CF_4 onde foi utilizada uma base composta de 110 funções [20]. Para este cálculo, o número de integrais $\langle \alpha\beta|V|\gamma\vec{k} \rangle$ é da ordem de 7×10^9 , para uma quadratura usual. Para sistemas com muitos elétrons, onde um grande número de funções de base torna-se necessário para uma boa descrição do alvo e da função de onda de espalhamento, o número destas integrais é muito grande e o cálculo de seções de choque torna-se impossível. Com a recente implementação do código SMC em computadores de arquitetura paralela, os quais permitem que grupos destas integrais sejam calculados simultaneamente, alguns cálculos envolvendo moléculas com um número maior de elétrons, como por exemplo GeH_4 , Si_2H_6 , C_2H_4 (excitação eletrônica) e C_3H_8 , foram realizados [21, 22, 23].

Em processos de colisão envolvendo elétrons de baixa energia (de 0 eV a 40 eV), apenas os elétrons de valência são importantes; os elétrons de caroço apenas contribuem com uma parcela para o potencial e para isto consomem um bom tempo de computação. A maneira

mais apropriada de se eliminar estes elétrons de caroço indesejáveis é feita através de pseudopotenciais (PP). Nesta metodologia, o espectro de autovalores de valência é reproduzido, e as funções de onda de valência, as pseudo funções de onda, são funções suaves e não possuem oscilações, podendo ser expandidas em conjuntos de base menores. A vantagem de se utilizar estes PP fica mais evidente no tratamento de sistemas com muitos elétrons. Como exemplo, vamos considerar moléculas como SiF_4 (50 elétrons), SiCl_4 (82 elétrons), SiBr_4 (154 elétrons) e SiI_4 (226 elétrons). Todas estas moléculas, assim como CF_4 (42 elétrons), possuem 32 elétrons de valência. Isto significa que com a utilização de PP em cálculos envolvendo estes sistemas, o custo computacional será o mesmo para todas.

Os pseudopotenciais foram obtidos pela primeira vez por Phillips e Kleinman [24] a partir de uma metodologia baseada no método OPW para cálculo de bandas de energia. No enfoque de Phillips e Kleinman existe o vínculo de ortogonalidade entre os estados de valência e de caroço, o qual leva a pseudopotenciais dependentes da energia e fortemente repulsivos em regiões próximas à origem. As funções de onda de valência obtidas desta forma diferem da função de onda usual fora da região do caroço, levando a uma descrição incorreta da densidade de carga e do potencial. Com o aparecimento dos pseudopotenciais *Norm-Conserving*, introduzidos por Hamann, Schlüter e Chiang [25], os problemas com a construção de Phillips e Kleinman foram solucionados, resultando em pseudopotenciais independentes da energia e suaves nas regiões próximas à origem. As funções de onda de valência são idênticas às funções de onda de todos os elétrons a partir de um raio escolhido r_c . Estes PP foram obtidos a partir de cálculos atômicos *ab-initio* realizados na *Local Density Approximation* (LDA). Bachelet, Hamann e Schlüter [26] aperfeiçoaram os pseudopotenciais de Hamann, Schlüter e Chiang incluindo efeitos relativísticos e ajustando os pseudopotenciais obtidos numericamente com funções analíticas (Gaussianas e função erro), as quais facilitam seu uso com bases envolvendo Gaussianas e ondas planas, permitindo que elementos de matriz dos PP nestas bases sejam calculados de forma fechada.

Uma vez que os PP são obtidos no nível atômico a partir de cálculos *ab-initio* para o estado fundamental realizados dentro da LDA, é natural perguntar se eles podem ser utilizados em cálculos envolvendo outros sistemas, como moléculas e sólidos, ou em cálculos feitos em outra metodologia, como Hartree-Fock (HF), ou ainda em cálculos de estrutura eletrônica fora do estado fundamental ou em cálculos de espalhamento de elétrons de baixa energia por átomos e moléculas. Estas questões lidam com a *transferibilidade* dos PP. *Transferibilidade* não pode ser provada; devemos testar os PP nos cálculos de interesse e verificar se os resultados obtidos com todos os elétrons são reproduzidos. Em relação a sólidos, existe uma vasta literatura a respeito da utilização destes pseudopotenciais em cálculos de estrutura de bandas de energia [27]- [30]. Podemos citar também cálculos de bandas [31] e estrutura eletrônica atômica [32] na aproximação de Hartree-Fock e cálculos de espalhamento de elétrons por átomos [33, 34].

É nosso objetivo neste trabalho verificar a *transferibilidade* dos pseudopotenciais de BHS nas seguintes situações: *i)* em cálculos moleculares usando o método de HF para o estado fundamental, estados excitados e íons e *ii)* em cálculos de espalhamento elástico e inelástico de elétrons por moléculas, verificando se as seções de choque obtidas da maneira usual (com todos os elétrons) são reproduzidas. Como em cálculos de espalhamento é necessária uma descrição da função de onda que seja capaz de manter o caráter de muitos corpos do problema e de descrever os estados excitados do alvo, utilizamos o método de HF; a LDA baseia-se na descrição do estado fundamental em termos da densidade eletrônica, sendo inadequada para uso em espalhamento.

No Cap. (2) apresentaremos brevemente a teoria de espalhamento de elétrons por moléculas, onde introduziremos a nomenclatura e alguns conceitos úteis [35]. No Cap. (3) falaremos a respeito da equação de Lippmann-Schwinger e do princípio variacional de Schwinger, considerando o espalhamento por um potencial, que é a maneira utilizada nos cursos de Mecânica Quântica. No Cap. (4) discutiremos o método SMC, que é uma ex-

tensão do princípio variacional de Schwinger apropriada para o estudo de colisões de elétrons com moléculas. Neste capítulo falaremos também sobre a aproximação de Hartree-Fock, utilizada para gerar os orbitais necessários para as descrições do alvo e do espalhamento. Ainda no Cap. (4), discutiremos a implementação dos pseudopotenciais de Bachelet, Hamann e Schlüter nas metodologias HF e SMC. Nos Caps. (5) e (6) apresentaremos os detalhes computacionais e os resultados para os cálculos de estrutura eletrônica e de espalhamento respectivamente. Finalizando, no Cap. (7) tiraremos nossas conclusões a respeito deste trabalho e discutiremos sobre as perspectivas futuras deste novo desenvolvimento dentro do método SMC.

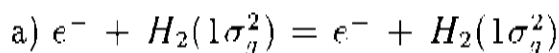
Com exceção do Cap. (3), nos demais capítulos utilizaremos unidades atômicas com $\hbar = m = e = 1$.

Capítulo 2

Teoria de colisões elétron-molécula

Vários fatores tornam o cálculo de espalhamento de elétrons por moléculas complexo. A quebra da simetria do alvo implica na perda de uma simplificação tremenda, sendo que no caso de sistemas lineares ainda é possível tirar proveito de sua simetria cilíndrica. Como se trata de um problema que envolve muitos elétrons (vamos considerar $(N+1)$ -elétrons, sendo que N pertencem ao alvo), a função de onda total de espalhamento deve ser antisimétrica, e assim satisfazer o princípio de exclusão. Além disso, dependendo da energia cinética do elétron incidente, diversos processos podem ocorrer, dentre os quais citamos: *i) espalhamento elástico*, onde após a colisão o elétron espalhado permanece com a mesma energia de incidência e o alvo se mantém em seu estado inicial; *ii) espalhamento inelástico*, onde parte da energia do elétron incidente é transferida para o alvo, ocorrendo excitações eletrônicas do alvo.

No espalhamento envolvendo um alvo com estrutura (núcleos e elétrons) surge o conceito de *canal*, que é um possível modo de fragmentação do sistema durante a colisão. Para exemplificar este conceito, vamos considerar o espalhamento de elétrons por moléculas de H_2 , inicialmente no estado fundamental. Tipicamente, os seguintes processos envolvendo a estrutura eletrônica podem ocorrer



$$b) e^- + H_2(1\sigma_g^2) = e^- + H_2(1\sigma_g 1\sigma_u)$$

$$c) e^- + H_2(1\sigma_g^2) = e^- + H_2(1\sigma_g 2\sigma_g)$$

$$d) e^- + H_2(1\sigma_g^2) = 2e^- + H_2(1\sigma_g)$$

Cada processo descrito acima representa um possível canal a ser aberto durante a colisão. O processo *a)* representa uma colisão elástica, os processos *b)* e *c)* representam colisões inelásticas e o processo *d)* representa ionização. Caso mais de um *canal* seja aberto durante a colisão, teremos um processo *multicanal*. Os métodos desenvolvidos para o estudo de espalhamento de elétrons por moléculas devem ser capazes de descrever estes processos multicanais.

Dentro da aproximação de Born-Oppenheimer (núcleos fixos), o Hamiltoniano que descreve um elétron incidindo em um alvo molecular composto por N elétrons e M núcleos é

$$H_{N+1} = (H_N + T_{N+1}) + V = H_0 + V \quad (2.1)$$

Na equação acima H_N é o hamiltoniano do alvo, T_{N+1} é o operador de energia cinética do elétron incidente e V é o potencial de interação entre o elétron incidente e o alvo, e são definidos por

$$H_N = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{r}_\alpha|} \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.2)$$

$$T_{N+1} = -\frac{\nabla_{N+1}^2}{2} \quad (2.3)$$

$$V = \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_{N+1}|} - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_\alpha - \vec{r}_{N+1}|} \quad (2.4)$$

Nas definições acima, o índice i se refere aos elétrons do alvo, o índice $N + 1$ se refere ao elétron no contínuo e o índice α se refere aos núcleos.

Para podermos descrever o processo de espalhamento, precisamos obter os estados estacionários de H_{N+1} para energias $E > 0$ que podem variar continuamente dentro do intervalo $(0, \infty)$, ou seja, queremos resolver a seguinte equação de Schrödinger

$$H_{N+1}\Psi(1, 2, \dots, N, N + 1) = E\Psi(1, 2, \dots, N, N + 1) \quad (2.5)$$

para autofunções possuindo o seguinte comportamento longe do alcance do potencial espalhador, ou seja, quando $r \rightarrow \infty$

$$\Psi(1, 2, \dots, N, N + 1) \rightarrow \Psi^{inc}(1, 2, \dots, N, N + 1) + \Psi^{scatt}(1, 2, \dots, N, N + 1) \quad (2.6)$$

Considerando que o alvo está inicialmente no canal Γ e após a colisão em algum dos canais Γ' permitidos pela conservação de energia, Ψ^{inc} representa uma solução de H_0 e Ψ^{scatt} representa uma superposição de ondas esféricas emergentes dadas por

$$\Psi^{inc}(1, 2, \dots, N, N + 1) = e^{i\vec{k}_\Gamma \cdot \vec{r}_{N+1}} \Phi_\Gamma(1, 2, \dots, N) \quad (2.7)$$

e

$$\Psi^{scatt}(1, 2, \dots, N, N + 1) = \sum_{\Gamma'} \frac{e^{ik_{\Gamma'} r}}{r} f(\vec{k}_{\Gamma'}, \vec{k}_\Gamma) \Phi_{\Gamma'}(1, 2, \dots, N) \quad (2.8)$$

onde k_Γ e $k_{\Gamma'}$ são os módulos dos momentos inicial e final do elétron espalhado respectivamente.

Pela lei de conservação da energia devemos ter

$$E = E_\Gamma + \frac{k_\Gamma^2}{2} = E_{\Gamma'} + \frac{k_{\Gamma'}^2}{2} \quad (2.9)$$

onde E é a energia total da colisão. O limiar (ou “threshold”) para a ocorrência de excitação eletrônica é

$$k_{\Gamma'}^2 = k_{\Gamma}^2 - 2(E_{\Gamma'} - E_{\Gamma}) \quad (2.10)$$

Caso $k_{\Gamma'}^2 > 0$, a excitação é possível pela conservação de energia e o canal Γ' está aberto, caso contrário o canal Γ' permanece fechado e a excitação não ocorre.

Os resultados dos processos de espalhamento são descritos em termos de seções de choque obtidas no referencial do laboratório. Para um processo geral (elástico e/ou inelástico), a seção de choque diferencial é definida em termos da amplitude de espalhamento como

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{k}_{\Gamma'}, \vec{k}_{\Gamma}) = \frac{k_{\Gamma'}}{k_{\Gamma}} |f(\hat{k}_{\Gamma'}, \hat{k}_{\Gamma})|^2 \quad (2.11)$$

que representa um processo no qual um elétron com momento \vec{k}_{Γ} incidindo em um alvo inicialmente no estado Φ_{Γ} , é espalhado e sai com momento $\vec{k}_{\Gamma'}$, deixando o alvo no estado $\Phi_{\Gamma'}$. Integrando a equação acima, obtemos a seção de choque integral correspondente a este processo

$$\sigma = \int dk_{\Gamma'} |f(\hat{k}_{\Gamma'}, \hat{k}_{\Gamma})|^2 \quad (2.12)$$

Uma das aproximações mais comumente utilizadas para se resolver a Eq. (2.5) é a aproximação estático-troca, na qual apenas o processo elástico é descrito e o único efeito levado em conta é a troca entre o elétron incidente e um dos elétrons do alvo. Nesta aproximação, a função de onda de espalhamento é escrita como

$$\Psi_{\Gamma}(1, 2, \dots, N, N+1) = A[\Phi_{\Gamma}\varphi] \quad (2.13)$$

onde Φ_{Γ} é o estado inicial (final) do alvo, $\varphi = \psi_{\sigma}(\sigma = \alpha, \beta)$ é um orbital representando o elétron no contínuo e A é o operador de antissimetriação para $(N+1)$ -partículas, definido

por

$$A = \frac{1}{\sqrt{(N+1)!}} \sum_{q=1}^{(N+1)!} \epsilon_q Q \quad (2.14)$$

onde ϵ_q é o sinal da permutação e Q é o operador de permutação.

Sem perda de generalidade, podemos considerar ψ ortogonal a todos os orbitais ϕ_i utilizados na construção de Φ_1 . Com isto, o potencial estático-troca V_{SE} é

$$V_{SE} = v_{ext} + 2\hat{J} - \hat{K} \quad (2.15)$$

onde v_{ext} representa a interação do elétron incidente (espalhado) com os núcleos do alvo dada por

$$v_{ext} = - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}_{\alpha} - \vec{r}_1|} \quad (2.16)$$

\hat{J} e \hat{K} são os operadores de Coulomb e de Exchange definidos por

$$\hat{J}\psi(\vec{r}_1) = \sum_i \int d\vec{r}_2 \phi_i^*(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \phi_i(\vec{r}_2) \psi(\vec{r}_1) \quad (2.17)$$

$$\hat{K}\psi(\vec{r}_1) = \sum_i \int d\vec{r}_2 \phi_i^*(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \psi(\vec{r}_2) \phi_i(\vec{r}_1) \quad (2.18)$$

onde os somatórios em i são sobre todos os estados ocupados do alvo.

Capítulo 3

O princípio variacional de Schwinger

A formulação apresentada no capítulo anterior baseia-se na solução da equação de Schrödinger para $(N+1)$ -elétrons, onde é necessário que a função de onda total de espalhamento satisfaça à condição de contorno exigida pela Eq. (2.6). Isto pode ser evitado se utilizarmos a versão integral da equação de Schrödinger, a equação de Lippmann-Schwinger (LS) [36], a qual já carrega a condição de contorno apropriada na função de Green. Isto permite que a função de onda de espalhamento seja descrita apenas na região onde o potencial é apreciável, podendo ser escrita em termos de uma base composta de funções de quadrado integrável (L^2).

Dentro desta formulação integral, é possível obtermos um princípio variacional para a amplitude de espalhamento, conhecido como *princípio variacional de Schwinger* (PVS) [36]¹. Ao contrário de outros princípios variacionais, o PVS não é um princípio de mínimo; ele apenas nos diz que a amplitude de espalhamento possui um extremo.

Neste capítulo vamos inicialmente falar sobre o PVS considerando o espalhamento por um potencial V [37, 38]. As equações aqui estarão escritas na notação usual, contendo as constantes m e \hbar . No capítulo seguinte iremos falar sobre a extensão multicanal do PVS, o método multicanal de Schwinger (SMC), apropriada para o estudo de espalhamento de elétrons por moléculas.

¹Da equação de Schrödinger obtém-se o princípio variacional de Kohn, no qual se baseia o CKVM

3.1 A equação de Lippmann-Schwinger

As autofunções do contínuo para um elétron, que é espalhado por um potencial V , são obtidas da solução da equação de Schrödinger

$$H|\Psi_{\vec{k}_i}\rangle = E|\Psi_{\vec{k}_i}\rangle \quad (3.1)$$

onde E é a energia total da colisão, que pode assumir qualquer valor no intervalo $(0, \infty)$, e

$$H = H_0 + V \quad (3.2)$$

com

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 \quad (3.3)$$

Podemos considerar o problema para uma partícula livre, do qual obtemos uma equação homogênea para o mesmo autovalor de energia E da Eq. (3.1), dada por

$$H_0|S_{\vec{k}_i}\rangle = E|S_{\vec{k}_i}\rangle \quad (3.4)$$

onde

$$\langle \vec{r} | S_{\vec{k}_i} \rangle = \frac{e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \quad (3.5)$$

No espalhamento por um potencial V não ocorrem processos multicanais, apenas processos elásticos, e temos

$$|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f| = k \quad (3.6)$$

Neste caso, a condição assintótica que deve ser satisfeita pela função de onda de espalhamento é

$$\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \left(e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + \frac{e^{ikr}}{r} f(\vec{k}_f, \vec{k}_i) \right) \quad (3.7)$$

Definindo os operadores \hat{H}_0 e \hat{H} como

$$\hat{H}_0 = E - H_0 \quad (3.8)$$

e

$$\hat{H} = E - H \quad (3.9)$$

podemos combinar as Eqs. (3.1) e (3.4) para obter

$$|\Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)}\rangle = |S_{\vec{k}_{i,f}}\rangle + G_0^{(\pm)} V |\Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)}\rangle \quad (3.10)$$

onde os sinais mais (+) e menos (-) correspondem aos índices \vec{k}_i e \vec{k}_f respectivamente. A equação acima representa uma solução do problema. Isso pode ser verificado aplicando o operador \hat{H}_0 sobre $|\Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)}\rangle$ dada pela Eq. (3.10); na ausência do potencial espalhador V , recuperamos a solução relativa à Eq. (3.4).

Uma forma alternativa para a Eq. (3.10) é obtida se a multiplicarmos por V . Isso resulta em

$$A^{(\pm)} |\Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)}\rangle = V |S_{\vec{k}_{i,f}}\rangle \quad (3.11)$$

com

$$A^{(\pm)} = V - V G_0^{(\pm)} V \quad (3.12)$$

onde o operador de Green $G_0^{(\pm)}$ para a partícula livre é definido como

$$G_0^{(\pm)} = \frac{\hbar^2}{2m} (E - H_0 \pm i\epsilon)^{-1} \quad (3.13)$$

A Eq. (3.10) (Eq. (3.11)) representa a forma integral da equação de Schrödinger (Eq.(3.1)) e é conhecida como equação de Lippmann-Schwinger.

As soluções $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$ e $|\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}\rangle$ possuem interpretações físicas diferentes, embora ambas sejam soluções aceitáveis do problema. $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$ ($|\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}\rangle$) representa a solução do problema no qual um elétron com momento \vec{k}_i (\vec{k}_f) incide em um alvo descrito pelo potencial V . Ondas esféricas saindo (entrando) do alvo fazem parte da condição de contorno embutida em $G_0^{(+)}$ ($G_0^{(-)}$).

Vamos agora escrever a Eq. (3.10) na representação de coordenadas. Para isto vamos projetá-la na base $|\vec{r}\rangle$, cuja relação de completeza é dada por

$$1 = \int d\vec{r} |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}| \quad (3.14)$$

Projetando a Eq. (3.10) em $\langle \vec{r}|$ e usando a relação de completeza à esquerda e à direita de $G_0^{(+)}$ temos

$$\langle \vec{r} | \Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)} \rangle = \langle \vec{r} | S_{\vec{k}_{i,f}} \rangle + \int d\vec{r}' \langle \vec{r} | G_0^{(\pm)} | \vec{r}' \rangle \langle \vec{r}' | V | \Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)} \rangle \quad (3.15)$$

Vamos agora obter a expressão para o operador de Green na representação de coordenadas. Temos

$$G_0^{(\pm)}(\vec{r}, \vec{r}') = \langle \vec{r} | G_0^{(\pm)} | \vec{r}' \rangle \quad (3.16)$$

que pode ser escrita como

$$G_0^{(\pm)}(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{\hbar^2}{2m} \langle \vec{r} | \frac{1}{E - H_0 \pm i\epsilon} | \vec{r}' \rangle \quad (3.17)$$

Utilizando a relação de completeza para ondas planas dada por

$$1 = \int d\vec{k} |\vec{k}\rangle \langle \vec{k}| \quad (3.18)$$

e o fato de que

$$H_0|\vec{k}\rangle = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}|\vec{k}\rangle \quad (3.19)$$

obtemos, após algumas manipulações

$$G_0^{(\pm)}(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{\hbar^2}{2m} \int \frac{d\vec{k}'}{(2\pi)^3} \frac{e^{i\vec{k}' \cdot (\vec{r} - \vec{r}')}}{\frac{\hbar^2 k'^2}{2m} - \frac{\hbar^2 k'^2}{2m} \pm i\epsilon} \quad (3.20)$$

cujas soluções são

$$G_0^{(\pm)}(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{\pm ik|\vec{r} - \vec{r}'|}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (3.21)$$

Substituindo a solução acima na Eq. (3.15) e considerando o caso de potenciais locais, ou seja, potenciais que satisfazem à relação

$$\langle \vec{r}|V|\vec{r}'\rangle = V(\vec{r}')\delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (3.22)$$

obtemos

$$\langle \vec{r}|\Psi_{\vec{k}_f}^{(\pm)}\rangle = \frac{e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} - \frac{2m}{\hbar^2} \int d\vec{r}' \frac{e^{\pm ik|\vec{r} - \vec{r}'|}}{4\pi|\vec{r} - \vec{r}'|} V(\vec{r}') \langle \vec{r}'|\Psi_{\vec{k}_f}^{(\pm)}\rangle \quad (3.23)$$

Estamos interessados no comportamento da Eq. (3.23) no limite em que $r \rightarrow \infty$ ou $|\vec{r}| \gg |\vec{r}'|$. Neste limite, podemos escrever

$$|\vec{r} - \vec{r}'| = r - \hat{r} \cdot \vec{r}' \quad (3.24)$$

Definindo \vec{k}_f como

$$\vec{k}_f = k\hat{r} \quad (3.25)$$

a função de Green fica

$$G_0^{(\pm)} = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{\pm ikr} e^{\mp i\vec{k}_f \cdot \vec{r}}}{r} \quad (3.26)$$

Considerando apenas a solução $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$ e usando a equação acima, podemos escrever a Eq. (3.23) como

$$\langle \vec{r} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle = \frac{e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} - \frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \frac{e^{ikr}}{r} \int d\vec{r}' e^{-i\vec{k}_f \cdot \vec{r}'} V(\vec{r}') \langle \vec{r}' | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \quad (3.27)$$

Comparando a equação acima com a Eq. (3.7), obtemos uma expressão para a amplitude de espalhamento $f(\vec{k}_f, \vec{k}_i)$ envolvendo $|S_{\vec{k}_f}\rangle$, o potencial de interação V e a função de onda de espalhamento $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$ dada por

$$f(\vec{k}_f, \vec{k}_i) = -\frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} (2\pi)^3 \langle S_{\vec{k}_f} | V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \quad (3.28)$$

com

$$\langle S_{\vec{k}_f} | \vec{r} \rangle = \frac{e^{-i\vec{k}_f \cdot \vec{r}}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \quad (3.29)$$

Uma forma alternativa para escrever $f(\vec{k}_f, \vec{k}_i)$, correspondente à solução $|\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}\rangle$ é

$$f(\vec{k}_f, \vec{k}_i) = -\frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} (2\pi)^3 \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle \quad (3.30)$$

Combinando as Eqs. (3.11) e (3.30), obtemos uma terceira expressão para $f(\vec{k}_f, \vec{k}_i)$ dada por

$$f(\vec{k}_f, \vec{k}_i) = -\frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} (2\pi)^3 \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \quad (3.31)$$

com $A^{(+)}$ definido pela Eq. (3.12).

3.2 O princípio variacional de Schwinger

Vamos escrever o princípio variacional para a amplitude de espalhamento $f(\vec{k}_f, \vec{k}_i)$ combinando suas três formas. Isto dá

$$[f(\vec{k}_f, \vec{k}_i)] = -\frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} (2\pi)^3 (\langle S_{\vec{k}_f} | V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle + \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle - \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle) \quad (3.32)$$

Se $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle$ e $\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} |$ forem exatas, a expressão acima fornece o valor correto para a amplitude de espalhamento.

Vamos mostrar agora que para pequenas variações arbitrárias do *ket*, $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle$, e do *bra*, $\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} |$, em torno de seus valores exatos, o funcional $f_{\vec{k}_f, \vec{k}_i} [|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle, \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} |]$ é estacionário. Fazendo primeiro variações no *ket*

$$|\tilde{\Psi}_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle = |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle + |\delta\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \quad (3.33)$$

e substituindo na Eq. (3.32) obtemos

$$\delta[f(\vec{k}_f, \vec{k}_i)] = -\frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} (2\pi)^3 (\langle S_{\vec{k}_f} | V + \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \delta\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle) \quad (3.34)$$

Como as variações $|\delta\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle$ são arbitrárias, se $\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} |$ satisfaz à equação de Lippmann-Schwinger e $A^{(+)\dagger} = A^{(-)}$ temos

$$\delta[f(\vec{k}_f, \vec{k}_i)] = 0 \quad (3.35)$$

Da mesma forma, fazendo variações arbitrárias no *bra*

$$\langle \tilde{\Psi}_{\vec{k}_f}^{(-)} | = \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | + \langle \delta\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | \quad (3.36)$$

chegamos a

$$\delta[f(\vec{k}_f, \vec{k}_i)] = -\frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} (2\pi)^3 (\langle \delta\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle - \langle \delta\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle) \quad (3.37)$$

Do mesmo modo, como as variações $\langle \delta\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} |$ são arbitrárias, se $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$ satisfaz à equação de Lippmann-Schwinger temos

$$\delta[f(\vec{k}_f, \vec{k}_i)] = 0 \quad (3.38)$$

As Eqs. (3.35) e (3.38) mostram que a amplitude de espalhamento é estacionária.

Vamos agora expandir $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$ e $\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}|$ em uma base conhecida χ_m

$$|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = \sum_m a_m^{(+)}(\vec{k}_i) |\chi_m\rangle \quad (3.39)$$

e

$$\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}| = \sum_m a_m^{(-)}(\vec{k}_f) \langle \chi_m| \quad (3.40)$$

Substituindo as Eqs. (3.39) e (3.40) na Eq. (3.32), impondo a condição de extremo na amplitude de espalhamento em relação aos coeficientes de expansão

$$\frac{\delta[f(\vec{k}_f, \vec{k}_i)]}{\delta a_m^{(+)}(\vec{k}_i)} = 0 \quad (3.41)$$

$$\frac{\delta[f(\vec{k}_f, \vec{k}_i)]}{\delta a_m^{(-)}(\vec{k}_f)^*} = 0 \quad (3.42)$$

e após algumas manipulações, obtemos finalmente uma expressão operacional para a amplitude de espalhamento dada por (ver Apêndice (D))

$$[f(\vec{k}_f, \vec{k}_i)] = -\frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} (2\pi)^3 \sum_{m,n} \langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_m \rangle (d^{-1})_{mn} \langle \chi_n | V | S_{\vec{k}_i} \rangle \quad (3.43)$$

com

$$d_{mn} = \langle \chi_m | A^{(+)} | \chi_n \rangle = \langle \chi_m | V - VG_0^{(+)}V | \chi_n \rangle \quad (3.44)$$

Convém notar que na Eq. (3.43) as funções χ_m sempre comparecem multiplicadas pelo potencial de interação V , e portanto só precisam ser descritas corretamente na região onde V é apreciável. Como consequência, o conjunto de base χ_m pode ser descrito em termos de funções de quadrado integrável (L^2). Isto tem consequências práticas na aplicação do princípio variacional de Schwinger no caso de espalhamento de elétrons por moléculas com geometria arbitrária, que será o assunto do próximo capítulo.

Capítulo 4

O método multicanal de Schwinger

Neste capítulo vamos falar do método SMC, de como descrevemos o alvo molecular utilizando a aproximação de HF e de como foi feita a implementação dos pseudopotenciais nos métodos SMC e HF.

4.1 O método multicanal de Schwinger

O método multicanal de Schwinger (SMC) é uma extensão do princípio variacional de Schwinger que leva em conta os efeitos multicanais, e foi desenvolvido para o estudo específico de espalhamento de elétrons de baixa energia (0 a 30 eV) por moléculas lineares e moléculas com geometria arbitrária [4]. O método SMC é *ab-initio* e portanto não utiliza nenhuma parametrização com a finalidade de reproduzir resultados experimentais. O termo de exchange (troca) é calculado diretamente; nenhuma aproximação local é utilizada. O método permite o estudo de excitações eletrônicas do alvo por impacto de elétrons [15] e a inclusão de efeitos de polarização do alvo [19], resultantes da distorção de sua nuvem eletrônica devido à presença do elétron incidente. Os efeitos de polarização são introduzidos através de excitações eletrônicas virtuais do alvo, onde os canais eletrônicos energeticamente fechados são incluídos na expansão da função de onda de espalhamento. Estes efeitos de polarização têm um papel fundamental na descrição das seções de choque, principalmente nas regiões de baixas energias, onde a nuvem eletrônica do alvo sente muito mais a presença do elétron incidente e também onde frequentemente aparece o mínimo de Ramsauer em

algumas moléculas. Posições de ressonâncias também são modificadas com a inclusão de polarização.

O ponto de partida do método SMC é a equação de Lippmann-Schwinger

$$\Psi_{\Gamma}^{(+)} = S_{\vec{k}_{\Gamma}} + G_0^{(+)} V \Psi_{\Gamma}^{(+)} \quad (4.1)$$

na qual $\Psi_{\Gamma}^{(+)}$ é a função de onda total de espalhamento para (N+1)-elétrons, $S_{\vec{k}_{\Gamma}}$ é o produto de um autoestado do alvo Φ_{Γ} e de uma onda plana $e^{i\vec{k}_{\Gamma} \cdot \vec{r}_{N+1}}$, $G_0^{(+)}$ é a função de Green para a partícula livre com a condição de contorno apropriada, V é o potencial de interação do elétron incidente com os N elétrons e M núcleos do alvo e Γ é o índice dos canais.

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

$$\hat{H} \Psi_{\Gamma}^{(+)} = 0 \quad (4.2)$$

onde

$$\hat{H} = E - H \quad (4.3)$$

com

$$H = H_{N+1} = (H_N + T_{N+1}) + V = H_0 + V \quad (4.4)$$

onde

$$H_0 = H_N + T_{N+1} \quad (4.5)$$

e

$$H_N \Phi_{\Gamma} = E_{\Gamma} \Phi_{\Gamma} \quad (4.6)$$

Os operadores H_N , T_{N+1} e V são definidos pelas Eqs. (2.2), (2.3) e (2.4) respectivamente.

De acordo com Geltman [39], para que o lado direito da Eq. (4.1) seja antissimétrico, uma vez que $\Psi_{\Gamma}^{(+)}$ o é, devemos incluir os estados contínuos do alvo na função de Green. Para evitar isto, definimos um operador de projeção P que atua sobre o espaço de canais abertos do alvo

$$P = \sum_{\Gamma'} |\Phi_{\Gamma'}(1, 2, \dots, N) \rangle \langle \Phi_{\Gamma'}(1, 2, \dots, N)| \quad (4.7)$$

e projetamos a Eq. (4.1) neste espaço

$$P\Psi_{\Gamma}^{(+)} = S_{\tilde{k}_{\Gamma}} + G_P^{(+)}V\Psi_{\Gamma}^{(+)} \quad (4.8)$$

onde

$$PS_{\tilde{k}_{\Gamma}} = S_{\tilde{k}_{\Gamma}} \quad (4.9)$$

e

$$G_P^{(+)} = PG_0^{(+)} \quad (4.10)$$

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

$$\Psi_{\Gamma}^{(+)} = aP\Psi_{\Gamma}^{(+)} + (1 - aP)\Psi_{\Gamma}^{(+)} \quad (4.11)$$

onde a é uma constante a ser determinada. Impomos agora que $\Psi_{\Gamma}^{(+)}$ satisfaça à Eq. (4.2)

$$\hat{H}[aP\Psi_{\Gamma}^{(+)} + (1 - aP)\Psi_{\Gamma}^{(+)}] = 0 \quad (4.12)$$

Substituindo a Eq. (4.8) na equação acima e usando as relações

$$[H_0, P] = 0 \quad (4.13)$$

e

$$\hat{H}P\Psi_{\Gamma}^{(+)} = \hat{H}_0P\Psi_{\Gamma}^{(+)} - VP\Psi_{\Gamma}^{(+)} = \frac{1}{2}[\hat{H}_0P + P\hat{H}_0]\Psi_{\Gamma}^{(+)} - V\Psi_{\Gamma}^{(+)} \quad (4.14)$$

onde

$$\hat{H}_0 = E - H_0 \quad (4.15)$$

chegamos a

$$A^{(+)}\Psi_{\Gamma}^{(+)} = VS_{\vec{k}_r} \quad (4.16)$$

com

$$A^{(+)} = \frac{(VP + PV)}{2} - VG_P^{(+)}V + \frac{1}{a}[\hat{H} - \frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H})] \quad (4.17)$$

Convém notar que o operador $A^{(+)}$ apropriado para o espalhamento de elétrons por moléculas é diferente do operador $A^{(+)}$ descrito no Cap. (3).

Como vimos no Cap. (3), a estabilidade variacional leva à equação de LS somente se a seguinte condição for satisfeita ¹

$$A^{(+)\dagger} = A^{(-)} \quad (4.19)$$

Para que isto ocorra, com exceção de $G_P^{(+)}$, os demais operadores devem ser hermitianos. Entretanto isto não é verdade para \hat{H} , caso funções, que não forem de quadrado integrável, sejam utilizadas, devido à presença do operador T_{N+1} . Isto explica o aparecimento do parâmetro a na teoria. Com a escolha $a = N + 1$, os elementos de matriz do operador

¹O termo *estabilidade variacional* significa que para a condição de extremo da amplitude de espalhamento ser satisfeita devemos obedecer às relações

$$A^{(\pm)}\Psi_{\Gamma}^{(\pm)} = VS_{\vec{k}_r} \quad (4.18)$$

$$\frac{1}{a}[\hat{H} - \frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H})] \quad (4.20)$$

são identicamente nulos para funções do contínuo, e a condição exigida pela Eq. (4.19) é satisfeita.

Finalmente podemos então escrever uma expressão variacional para a amplitude de espalhamento em sua versão multicanal análoga à Eq. (3.43) ²

$$[f(\vec{k}_{\Gamma'}, \vec{k}_{\Gamma})] = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle S_{\vec{k}_{\Gamma'}} | V | \chi_m \rangle (d^{-1})_{mn} \langle \chi_n | V | S_{\vec{k}_{\Gamma}} \rangle \quad (4.21)$$

com

$$d_{mn} = \langle \chi_m | A^{(+)} | \chi_n \rangle \quad (4.22)$$

sendo que agora $A^{(+)}$ é dado pela Eq. (4.17).

A expressão acima fornece a amplitude de espalhamento com respeito ao referencial da molécula (body-frame) f^B , que é definido pelos eixos principais de simetria da molécula. No entanto, para obtermos resultados que possam ser comparados àqueles obtidos experimentalmente, precisamos escrever a amplitude de espalhamento com respeito ao referencial do laboratório (lab-frame) f^L , no qual o eixo Z define a direção de incidência do feixe eletrônico. Com esta finalidade, primeiro expandimos f^B em uma série de ondas parciais

$$f^B(\vec{k}_{\Gamma'}, \vec{k}_{\Gamma}) = \sum_{\bar{l}, \bar{m}} F_{\bar{l}, \bar{m}}^B(k_{\Gamma'}, \vec{k}_{\Gamma}) Y_{\bar{l}}^{\bar{m}}(\hat{k}_{\Gamma'}) \quad (4.23)$$

onde $F_{\bar{l}, \bar{m}}^B$ é dado por

$$F_{\bar{l}, \bar{m}}^B(k_{\Gamma'}, \vec{k}_{\Gamma}) = \int d\hat{k}_{\Gamma'} Y_{\bar{l}}^{\bar{m}}(\hat{k}_{\Gamma'})^* f^B(\vec{k}_{\Gamma'}, \vec{k}_{\Gamma}) \quad (4.24)$$

²A amplitude de espalhamento no método SMC é obtida da Eq. (3.43), fazendo $h = m = 1$, e dividindo-a por $(2\pi)^3$

A quadratura de Gauss-Legendre é utilizada para realizar as integrações angulares; para dados $k_{\Gamma'}$ e k_{Γ} , f^B deve ser determinado para um conjunto apropriado de ângulos. Agora, o uso das matrizes de rotação de Wigner permite escrever f^L como uma série de ondas parciais descrita em relação aos ângulos do laboratório $\hat{k}_{\Gamma'}$, na forma

$$f^L(\vec{k}_{\Gamma'}, \vec{k}_{\Gamma}) = \sum_{\bar{l}, \bar{m}, \mu} F_{\bar{l}, \bar{m}}^B(k_{\Gamma'}, k_{\Gamma}) Y_{\bar{l}}^{\mu}(\hat{k}_{\Gamma'}) D_{\bar{\mu}, \bar{m}}^{\bar{l}}(0, \alpha, \beta) \quad (4.25)$$

Em um gás, as moléculas estão orientadas de forma aleatória. Isto é levado em conta fazendo uma integração sobre os ângulos \hat{k}_{Γ} . Isto é equivalente a mantermos a molécula fixa no espaço e considerarmos uma média sobre várias direções de incidência. Chamando os ângulos do referencial do laboratório $\hat{k}_{\Gamma'}$ de (θ', ϕ') , a seção de choque diferencial é escrita como

$$\sigma(\theta', \phi'; k_{\Gamma'}, k_{\Gamma}) = \frac{1}{4\pi} \int d\hat{k}_{\Gamma} |f^L(\vec{k}_{\Gamma'}, \vec{k}_{\Gamma})'|^2 \quad (4.26)$$

Novamente, uma quadratura de Gauss-Legendre é utilizada no cálculo das integrais angulares. Finalmente, as seções de choque fisicamente mensuráveis são obtidas fazendo-se uma média sobre o ângulo azimutal ϕ' , uma média sobre os spins do estado inicial e uma soma sobre os spins do estado final para as transições de interesse.

O conjunto de funções de base χ_m utilizado na expansão da função de onda de espalhamento $\Psi_{\Gamma}^{(\pm)}$ é formado por determinantes de Slater de $(N+1)$ -elétrons (configurações) obtidos através da relação

$$\chi_m = A[\Phi_{\Gamma} \varphi_m] \quad (4.27)$$

onde Φ_{Γ} é um autoestado do alvo (no caso de espalhamento elástico, Φ_{Γ} representa o estado fundamental do alvo), φ_m é um orbital do contínuo e A é o operador de antissimetriação para $(N+1)$ -partículas, definido pela Eq. (2.14).

A escolha de funções Gaussianas Cartesianas para representar os orbitais utilizados na construção das configurações e na descrição dos estados do alvo, permite que todos os elementos de matriz necessários para o cálculo da amplitude de espalhamento sejam obtidos analiticamente, com exceção do termo envolvendo a função de Green, $\langle \chi_m | V G_P^{(+)} V | \chi_n \rangle$, que é obtido através de uma quadratura numérica [40]. Originalmente este termo era calculado através da inserção de um operador identidade, construído com um certo número de funções Gaussianas Cartesianas, em ambos os lados da função de Green $G_P^{(+)}$, de tal forma que este elemento de matriz era calculado analiticamente. Como em certos casos era necessário um grande número de funções Gaussianas Cartesianas para a construção deste operador identidade [20], esta técnica tornou-se inviável. Além disso, a convergência das seções de choque não era garantida [40].

Vamos agora estudar um pouco mais detalhadamente o termo $\langle \chi_m | V G_P^{(+)} V | \chi_n \rangle$. A função de Green $G_P^{(+)}$ é

$$G_P^{(+)} = P G_0^{(+)} = \sum_{\Gamma'} |\Phi_{\Gamma'} \rangle \langle \Phi_{\Gamma'}| (E - H_N - T_{N+1} + i\epsilon)^{-1} \quad (4.28)$$

Como H_N é Hermiteano e $\Phi_{\Gamma'}$ é sua autofunção com autovalor $E_{\Gamma'}$, podemos escrever

$$G_P^{(+)} = \sum_{\Gamma'} \frac{|\Phi_{\Gamma'} \rangle \langle \Phi_{\Gamma'}|}{(E - E_{\Gamma'} - T_{N+1} + i\epsilon)} \quad (4.29)$$

Pela conservação da energia temos

$$k_{\Gamma'}^2 = 2(E - E_{\Gamma'}) \quad (4.30)$$

e podemos então escrever

$$G_P^{(+)} = \sum_{\Gamma'} \frac{|\Phi_{\Gamma'} \rangle \langle \Phi_{\Gamma'}|}{\left(\frac{k_{\Gamma'}^2}{2} - T_{N+1} + i\epsilon\right)} \quad (4.31)$$

Utilizando a relação de completeza para as ondas planas dada por

$$1 = \int d\vec{k} |\vec{k}\rangle \langle \vec{k}| \quad (4.32)$$

obtemos

$$G_P^{(+)} = \sum_{\Gamma'} \int d\vec{k} \frac{|\Phi_{\Gamma'} \vec{k}\rangle \langle \vec{k} \Phi_{\Gamma'}|}{\left(\frac{k_{\Gamma'}^2}{2} - \frac{k^2}{2} + i\epsilon\right)} \quad (4.33)$$

onde usamos o fato de que

$$T_{N+1} |\vec{k}\rangle = \frac{k^2}{2} |\vec{k}\rangle \quad (4.34)$$

Vamos agora separar a função de Green em seu resíduo (R) e seu valor principal (Pr) escrevendo

$$G_P^{(+)} = G_P^R + G_P^{Pr} \quad (4.35)$$

onde

$$G_P^R = i\pi \sum_{\Gamma'} k_{\Gamma'} \int d\hat{k}_{\Gamma'} |\Phi_{\Gamma'} \vec{k}_{\Gamma'}\rangle \langle \vec{k}_{\Gamma'} \Phi_{\Gamma'}| \quad (4.36)$$

e

$$G_P^{Pr} = \sum_{\Gamma'} Pr \int_0^\infty dk \frac{k^2}{\left(\frac{k_{\Gamma'}^2}{2} - \frac{k^2}{2}\right)} \int d\hat{k} |\Phi_{\Gamma'} \vec{k}\rangle \langle \vec{k} \Phi_{\Gamma'}| \quad (4.37)$$

Podemos agora escrever o elemento de matriz do termo $V G_P^{(+)} V$ de forma explícita

$$\langle \chi_m | V G_P^{(+)} V | \chi_n \rangle = \langle \chi_m | V G_P^R V | \chi_n \rangle + \langle \chi_m | V G_P^{Pr} V | \chi_n \rangle \quad (4.38)$$

onde

$$\langle \chi_m | V G_P^R V | \chi_n \rangle = i\pi \sum_{\Gamma'} k_{\Gamma'} g_{mn}^{\Gamma'}(k_{\Gamma'}) \quad (4.39)$$

$$\langle \chi_m | V G_P^{Pr} V | \chi_n \rangle = \sum_{\Gamma'} Pr \int_0^\infty dk \cdot \frac{k^2}{\left(\frac{k_{\Gamma'}^2}{2} - \frac{k^2}{2}\right)} g_{mn}^{\Gamma'}(k) \quad (4.40)$$

com

$$g_{mn}^{\Gamma'}(k) = \int d\hat{k} \langle \chi_m | V | \Phi_{\Gamma'} \vec{k} \rangle \langle \vec{k} \Phi_{\Gamma'} | V | \chi_n \rangle \quad (4.41)$$

Tanto o resíduo quanto o valor principal são calculados numericamente, o que demanda muito tempo computacional. O cálculo do valor principal Pr é o mais caro, pois para o cálculo das integrais angulares $g_{mn}^{\Gamma'}(k)$, é preciso definir uma quadratura nas variáveis angulares determinadas por $\hat{k}_{\Gamma'}$. A integração radial também é feita numericamente, sendo necessário definir uma rede de pontos k . As integrais $g_{mn}^{\Gamma'}(k)$ devem ser calculadas para cada ponto desta rede radial. Uma boa olhada na Eq. (4.40) pode ser bastante esclarecedora.

Os elementos de matriz que envolvem a função de Green, assim como aqueles que aparecem no numerador, podem ser escritos em termos das integrais primitivas de dois elétrons

$$\langle \alpha\beta | V | \gamma\vec{k} \rangle = \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \alpha(\vec{r}_1) \beta(\vec{r}_1) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \gamma(\vec{r}_2) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_2} \quad (4.42)$$

Estas integrais, por serem numerosas, é que tornam o método SMC caro. No caso de sistemas moleculares com muitos elétrons, torna-se necessário um grande número de Gaussianas para poder descrever o alvo e a função de onda de espalhamento e o número destas integrais cresce de uma maneira absurda. As quadraturas angulares utilizadas têm sido de 14x14 (14 pontos para θ e 14 pontos para ϕ) e o número de pontos na rede radial para a integração em k tem sido de 28 pontos. Estas quadraturas têm se mostrado suficientes na maioria dos casos.

Com as quadraturas se mantendo fixas, a única maneira de se reduzir o número das integrais dadas pela Eq. (4.42) é reduzindo o número de Gaussianas. É exatamente neste

ponto que fica evidente a importância dos pseudopotenciais, pois como o número de elétrons da molécula fica restrito ao número de seus elétrons de valência, o número de Gaussianas na base é menor, e sistemas com muitos elétrons poderão ser estudados.

4.2 A descrição do alvo

Como no método SMC a descrição do alvo molecular é feita ao nível Hartree-Fock, iremos agora fazer uma breve descrição desta metodologia [3], e mostrar como o método SMC utiliza os orbitais Hartree-Fock em seus cálculos.

Na aproximação de Hartree-Fock, o estado fundamental de uma molécula com camada fechada é descrito por um único determinante de Slater $\Phi_0(1, 2, \dots, N)$, construído a partir de orbitais de uma partícula $\varphi_i (= \psi_j \sigma (\sigma = \alpha, \beta))$

$$\Phi_0(1, 2, \dots, N) = A_N[\psi_1 \alpha \psi_1 \beta \psi_2 \alpha \psi_2 \beta \dots \psi_{\frac{N}{2}} \alpha \psi_{\frac{N}{2}} \beta] \quad (4.43)$$

onde A_N é o operador de antissimetriação para N elétrons. Os orbitais φ_i e ψ_j são denominados orbitais de spin e orbitais moleculares respectivamente e formam conjuntos ortonormais, isto é

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (4.44)$$

e

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (4.45)$$

A energia eletrônica total para o estado fundamental correspondente a Φ_0 é

$$E_0 = \langle \Phi_0 | H_N | \Phi_0 \rangle \quad (4.46)$$

onde H_N é o operador Hamiltoniano puramente eletrônico, definido pela Eq. (2.2). Em termos de elementos de matriz envolvendo os orbitais moleculares, E_0 é escrita como

$$E_0 = 2 \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} h_{ii} + \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{j=1}^{\frac{N}{2}} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (4.47)$$

onde o elemento h_{ii} envolve apenas operadores de uma partícula, e é definido como

$$h_{ii} = \int d\vec{r}_1 \psi_i^*(\vec{r}_1) \left[-\frac{\nabla_1^2}{2} - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_\alpha|} \right] \psi_i(\vec{r}_1) \quad (4.48)$$

J_{ij} e K_{ij} são as integrais de Coulomb (direta) e de Exchange (troca) que envolvem dois elétrons, e são definidas como

$$J_{ij} = \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \psi_i^*(\vec{r}_1) \psi_j^*(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \psi_i(\vec{r}_1) \psi_j(\vec{r}_2) \quad (4.49)$$

$$K_{ij} = \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \psi_i^*(\vec{r}_1) \psi_j^*(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \psi_i(\vec{r}_2) \psi_j(\vec{r}_1) \quad (4.50)$$

Para determinar o melhor conjunto de orbitais ψ_i que torne mínimo o valor de E_0 , utilizamos o princípio variacional, realizando pequenas variações arbitrárias $\delta\psi_i$ e $\delta\psi_i^*$ nos orbitais moleculares e impondo a condição de extremo ao funcional $E_0[\psi_i, \psi_i^*]$, dada por

$$\delta E_0 = 0 \quad (4.51)$$

Com o vínculo de que durante estas variações os orbitais ψ_i permaneçam ortonormais, chegamos a um conjunto de equações íntegro-diferenciais acopladas de uma partícula, que deve ser satisfeito pelos orbitais ψ_i , dado por

$$\hat{F}(1)\psi_i(1) = \epsilon_i\psi_i(1) \quad (4.52)$$

onde o operador de Fock $\hat{F}(1)$ é definido como

$$\hat{F}(1) = -\frac{\nabla^2}{2} - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_\alpha|} + \sum_{j=1}^{\frac{N}{2}} [2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)] \quad (4.53)$$

Os operadores de Coulomb \hat{J}_j e de Exchange \hat{K}_j são definidos como

$$\hat{J}_j(1)\psi_i(1) = \int d\vec{r}_2 \psi_j^*(2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \psi_j(2) \psi_i(1) \quad (4.54)$$

e

$$\hat{K}_j(1)\psi_i(1) = \int d\vec{r}_2 \psi_j^*(2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \psi_j(1) \psi_i(2) \quad (4.55)$$

Na notação acima, (1) e (2) representam as coordenadas espaciais dos elétrons 1 e 2 respectivamente.

Fodemos obter uma interpretação física para os autovalores correspondentes aos orbitais ocupados (ϵ_i) e desocupados (ϵ_m), calculando o potencial de ionização (IP) e a afinidade eletrônica (EA). Utilizando as definições de IP e EA obtemos

$$IP = E_0^{N-1} - E_0^N = -\epsilon_i \quad (4.56)$$

e

$$EA = E_0^N - E_0^{N+1} = -\epsilon_m \quad (4.57)$$

onde E_0^{N-1} e E_0^{N+1} são as energias totais da molécula com (N-1)-elétrons e (N+1)-elétrons respectivamente, obtidas com os mesmos orbitais utilizados no cálculo de E_0 . As Eqs. (4.56) e (4.57) são o teorema de Koopmans.

No caso de espalhamento elástico, onde precisamos descrever apenas o estado fundamental do alvo molecular, os orbitais virtuais (desocupados), que já são automaticamente ortogonais aos orbitais ocupados, são utilizados na construção das configurações tomadas como base para a expansão da função de onda de espalhamento. Uma configuração χ_m é escrita como um produto antissimetrizado do estado fundamental do alvo Φ_0 e de um orbital (de spin) virtual φ_m representando um orbital do contínuo. Temos então

$$\chi_m = A_{N+1}[\Phi_0 \varphi_m] \quad (4.58)$$

Se estivermos interessados no estudo de excitações eletrônicas, precisamos da descrição dos possíveis estados finais (estado fundamental e possíveis estados excitados) do alvo. Neste caso, os orbitais virtuais não são apropriados para uma descrição aproximada dos estados excitados, uma vez que foram obtidos no campo de N elétrons, sendo apropriados para descrever o íon molecular ($(N+1)$ -elétrons ligados). Recorremos então aos *Improved Virtual Orbitals* (IVO's) [41], que são obtidos através da diagonalização do potencial de $(N-1)$ -elétrons, V_{N-1} , onde são utilizados para isto os mesmos orbitais ocupados usados para descrever Φ_0 . O IVO nos fornece uma série de orbitais aproximados para os estados excitados da molécula, com os acoplamentos Singleto e Tripleto corretos. O operador de Fock para os IVO's é

$${}^{1,3}\hat{F}_l^{IVO}(1) = -\frac{\nabla_1^2}{2} - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_\alpha|} + \sum_{i \neq j}^N [2\hat{J}_i(1) - \hat{K}_i(1)] + 2\hat{J}_j(1) \pm \hat{K}_j(1) \quad (4.59)$$

com os sinais $+$ e $-$ para o Tripleto (3) e Singleto (1) respectivamente. O operador ${}^{1,3}\hat{F}_l^{IVO}$ representa a excitação de um elétron inicialmente ocupando o orbital ψ_j para o orbital ψ_l . A respectiva equação de autovalores é

$${}^{1,3}\hat{F}_l^{IVO}(1)\psi_l(1) = \epsilon_l\psi_l(1) \quad (4.60)$$

Para se obter a solução das equações de Hartree-Fock (e também para os IVO's), o que se faz tradicionalmente é expandir os orbitais moleculares em termos de um conjunto (não completo) de funções reais conhecidas ϕ_μ (orbitais atômicos)

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_\mu \quad (4.61)$$

Estas funções, no entanto, não são ortonormais, havendo entre elas um overlap $S_{\mu\nu}$ dado por

$$S_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi_\mu(1) \phi_\nu(1) \quad (4.62)$$

Os orbitais ϕ_μ são representados por funções Gaussianas Cartesianas (ou combinações lineares destas funções, as chamadas contrações) definidas por

$$\lambda_{lmn}^{(\alpha\vec{A})} = N_{lmn} (x - A_x)^l (y - A_y)^m (z - A_z)^n e^{-\alpha|\vec{r}-\vec{A}|^2} \quad (4.63)$$

Esta expansão em orbitais atômicos permite escrever as equações de HF em uma forma matricial, conhecida como equação de Hartree-Fock-Roothaan, onde as incógnitas passam a ser os coeficientes reais $C_{\mu i}$. A equação matricial é

$$\sum_{\nu=1}^K F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \epsilon_i \sum_{\nu=1}^K S_{\mu\nu} C_{\nu i} \quad (i = 1, 2, \dots, K) \quad (4.64)$$

onde os elementos de matriz que aparecem na equação acima são definidos como

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + G_{\mu\nu} \quad (4.65)$$

onde

$$H_{\mu\nu}^{core} = T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{core} \quad (4.66)$$

com

$$T_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi_\mu(1) \left[-\frac{\nabla_1^2}{2} \right] \phi_\nu(1) \quad (4.67)$$

$$V_{\mu\nu}^{core} = \int d\vec{r}_1 \phi_\mu(1) \left[\sum_{\alpha=1}^M -\frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_\alpha|} \right] \phi_\nu(1) \quad (4.68)$$

e

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu) \right] \quad (4.69)$$

Na equação acima definimos a matriz densidade, $P_{\lambda\sigma}$, escrita em termos dos coeficientes de expansão como

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} C_{\lambda i} C_{\sigma i} \quad (4.70)$$

As integrais $(\mu\nu|\sigma\lambda)$ são definidas como

$$(\mu\nu|\sigma\lambda) = \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_\mu(1) \phi_\nu(1) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \phi_\sigma(2) \phi_\lambda(2) \quad (4.71)$$

A matriz de Fock $F_{\mu\nu}$ é formada pela soma das matrizes $H_{\mu\nu}^{core}$ e $G_{\mu\nu}$. A matriz $H_{\mu\nu}^{core}$ se mantém fixa durante a autoconsistência, pois é formada por elementos de matriz de operadores de uma partícula, que são calculados apenas uma vez e armazenados. Já a matriz $G_{\mu\nu}$ deve ser recalculada a cada iteração, pois depende da matriz densidade $P_{\mu\nu}$. O cálculo dos IVO's é feito com o custo de apenas uma iteração, pois neste caso o operador de Fock independe dos orbitais que estão sendo calculados.

Para o cálculo de espalhamento, fornecemos ao método SMC os orbitais moleculares obtidos através de um cálculo HF. O método SMC constrói e diagonaliza a matriz de Fock e monta as configurações. Uma vez que estamos utilizando pseudopotenciais em cálculos de espalhamento, precisamos primeiramente implementar os pseudopotenciais no método HF com a finalidade de obter os orbitais (pseudo orbitais) de valência. A descrição da implementação dos pseudopotenciais nos métodos HF e SMC é o objetivo da próxima seção.

4.3 A introdução dos pseudopotenciais de BHS nos métodos HF e SMC

Os pseudopotenciais de BHS são representados por operadores não locais de uma partícula e possuem a seguinte forma analítica

$$\hat{V}_{PP} = \hat{V}_{core} + \hat{V}_{ion} \quad (4.72)$$

onde a parte local é dada por

$$\hat{V}_{core} = -\frac{Z_v}{r} \sum_{i=1}^2 c_i e r f(\rho_i^{1/2} r) \quad (4.73)$$

e a parte não local é escrita como

$$\hat{V}_{ion} = \sum_{n=0}^1 \sum_{j=1}^3 \sum_{l=0}^2 A_{njl} r^{2n} e^{-\sigma_{jl} r^2} \sum_{m=-l}^{+l} |lm\rangle \langle lm| \quad (4.74)$$

O conjunto de parâmetros A_{njl} , σ_{jl} , c_i e ρ_i estão tabelados no artigo de BIIS. Na parte local $c_1 + c_2 = 1$ de tal forma que, quando $r \rightarrow \infty$, seu comportamento é $\frac{-Z_v}{r}$. A parte não local contribui apenas na região próxima à origem, sendo de curto alcance.

No operador \hat{V}_{PP} estão contidas todas as interações do núcleo atômico e dos elétrons de caroço com os elétrons de valência. Na verdade, este operador representa o potencial produzido pelo átomo “despido” de seus elétrons de valência, descrito de forma apropriada. No Apêndice (A) discutimos brevemente a respeito da LDA e do método do pseudopotencial.

A introdução de \hat{V}_{PP} na metodologia HF é feita através da substituição das integrais de três centros do potencial nuclear entre dois orbitais atômicos

$$V_{\mu\nu}^{NUCL} = \int d\vec{r} \phi_\mu \left[-\frac{Z_C}{r} \right] \phi_\nu \quad (4.75)$$

pelas integrais de três centros do pseudopotencial entre dois orbitais atômicos

$$V_{\mu\nu}^{PP} = \int d\vec{r} \phi_\mu \hat{V}_{PP} \phi_\nu \quad (4.76)$$

De forma semelhante, no método SMC, as integrais híbridadas do potencial nuclear entre um orbital atômico e uma onda plana

$$V_{\vec{k}\nu}^{NUCL} = \int d\vec{r} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \left[-\frac{Z_C}{r}\right] \phi_\nu \quad (4.77)$$

são substituídas pelas integrais híbridas do pseudopotencial entre um orbital atômico e uma onda plana

$$V_{\vec{k}\nu}^{PP} = \int d\vec{r} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \hat{V}_{PP} \phi_\nu \quad (4.78)$$

Como mencionamos anteriormente, nestes métodos os orbitais atômicos são representados por funções Gaussianas Cartesianas, que permitem que o cálculo destas integrais seja feito analiticamente (ver Apêndices (E) e (F) e também a referência [42]).

Capítulo 5

Cálculos de estrutura eletrônica

Neste capítulo vamos falar a respeito dos cálculos de estrutura eletrônica, apresentando os critérios utilizados para escolher conjuntos de base a serem utilizados nos cálculos com pseudopotenciais e fazendo uma comparação dos resultados obtidos com todos os elétrons (AE) e com os pseudopotenciais.

5.1 Pseudopotenciais em cálculos HF

Realizamos cálculos de estrutura eletrônica com as seguintes moléculas: C_2 , N_2 , F_2 , BH, NH, HF, CO, BF, H_2O , CH_2O , CH_4 , NH_3 , C_2H_4 , SiH_4 , Si_2C , GeH_4 . Utilizamos nos cálculos AE a contração (9S/5P)/[4S/2P] de Dunning [43] para os átomos de C, N, F, B e O, a contração (4S)/[2S] também de Dunning para o átomo de H, as primitivas (11S7P2D) para o átomo de Si na molécula de SiH_4 , a contração (11S7P1D)/[6S4P1D] para o átomo de Si na molécula de Si_2C e finalmente a base STO-3G para os átomos de H e Ge na molécula de GeH_4 . Para os cálculos com PP escolhemos dois conjuntos de base: o primeiro, ao qual chamamos “PP full”, é o mesmo que o utilizado no cálculo AE; o segundo, ao qual batizamos “PP red”, é obtido a partir do “PP full” “jogando fora” as Gaussianas cujos expoentes α forem maiores do que 10.0 (13.0 para o F). O critério utilizado para definir a base “PP red” tem como justificativa o fato de que as pseudo funções de onda são funções suaves, podendo então ser descritas por Gaussianas que decaem lentamente. O expoente de corte $\alpha = 10.0$ foi obtido através de diversos testes. Na Tab. (5.4) apresentamos as Gaussianas

para o átomo de Oxigênio, onde os coeficientes entre parêntesis são igualados a zero na base “PP red”. De posse destas bases realizamos os cálculos HF obtendo autovalores para o estado fundamental, energias verticais de excitação e potenciais verticais de ionização. Tomamos como referência para a comparação os resultados AE. Nosso objetivo aqui não é obter resultados para serem comparados a possíveis resultados experimentais, mas sim verificar como os PP se comportam em cálculos HF em comparação ao cálculo AE, ou seja, *queremos verificar se estes PP são transferíveis para cálculos HF*.

Na Tab. (5.1) estão alguns resultados típicos para os autovalores do estado fundamental. Na coluna AE estão os resultados dos cálculos com todos os elétrons, nas colunas “PP full” e “PP red” estão os resultados para os cálculos com PP para as bases “PP full” e “PP red”. A concordância dos resultados é bastante boa, havendo diferenças entre as três colunas. Isto ocorre porque não atingimos o limite de HF, que seria a situação ideal para uma comparação precisa.

Nas Tabs. (5.2) e (5.3) apresentamos os resultados para as energias verticais de excitação e potenciais verticais de ionização, obtidos a partir de diferenças de energias totais calculadas através do processo autoconsistente. Nos cálculos com PP utilizamos apenas a base “PP red”, que mostrou ser suficiente para nosso objetivo. Embora as energias totais obtidas com os PP não tenham muito sentido, uma vez que estamos tratando apenas dos elétrons de valência, a diferença das energias totais que é necessária para cálculos de potenciais de ionização e energias de excitação fornece resultados bastante satisfatórios. O nosso interesse em saber se PP podem ser utilizados em cálculos de energias de excitação e potenciais de ionização está diretamente ligado à possibilidade de se realizar cálculos empregando PP de excitações eletrônicas por impacto de elétrons e fotoionização. As Tabs. (5.2) e (5.3) mostram que os PP fornecem resultados bastante próximos dos resultados obtidos com todos os elétrons.

Tabela 5.1: Autovalores do estado fundamental (Hartree)

	AE	PP full	PP red		AE	PP full	PP red
N ₂				H ₂ O			
2σ _g	-1.5282	-1.5263	-1.5315	2a ₁	-1.3613	-1.3536	-1.3561
2σ _u	-0.7723	-0.7638	-0.7688	1b ₂	-0.7165	-0.7166	-0.7111
1π _u	-0.6264	-0.6335	-0.6278	3a ₁	-0.5668	-0.5674	-0.5633
3σ _g	-0.6246	-0.6287	-0.6240	1b ₁	-0.5063	-0.5007	-0.4956
CO				C ₂ H ₄			
3σ	-1.5905	-1.5909	-1.5958	2a _g	-1.0584	-1.0541	-1.0625
4σ	-0.8017	-0.8018	-0.8005	2b _{1u}	-0.8068	-0.8019	-0.8056
1π	-0.6645	-0.6721	-0.6650	1b _{2u}	-0.6580	-0.6618	-0.6563
5σ	-0.5495	-0.5487	-0.5477	3a _g	-0.6018	-0.6060	-0.5998
CH ₄				1b _{3g}	-0.5134	-0.5175	-0.5138
2a ₁	-0.9582	-0.9570	-0.9621	1b _{3u}	-0.3808	-0.3825	-0.3766
1t ₂	-0.5509	-0.5528	-0.5485	Si ₂ C			
SiH ₄				6a ₁	-0.9052	-0.9027	-0.9074
3a ₁	-0.7376	-0.7418	-0.7406	5b ₂	-0.6269	-0.6349	-0.6325
2t ₂	-0.4859	-0.4879	-0.4871	7a ₁	-0.4407	-0.4434	-0.4446
GeH ₄				6b ₂	-0.3571	-0.3640	-0.3629
5a ₁	-0.7247	-0.7662	-0.7664	2b ₁	-0.3532	-0.3567	-0.3542
4t ₂	-0.4853	-0.4951	-0.4969	8a ₁	-0.3472	-0.3513	-0.3493

Tabela 5.2: Energias verticais de excitação (Hartree)

	state	AE	PP red
N ₂	³ Π _g	0.2782	0.2732
	¹ Π _g	0.3441	0.3407
H ₂ O	³ B ₁	0.2732	0.2741
	¹ B ₁	0.3027	0.3054
	³ A ₂	0.3610	0.3551
	¹ A ₂	0.3776	0.3719
SiH ₄	³ T ₂	0.3456	0.3483

Tabela 5.3: Potenciais verticais de ionização (Hartree)

	AE	PP red
N ₂	0.5806	0.5807
CO	0.4905	0.4878
H ₂ O	0.4072	0.3963
CH ₂ O	0.3574	0.3563
Si ₂ C	0.3025	0.3040
CH ₄	0.5067	0.5051
SiH ₄	0.4705	0.4722
GeH ₄	0.4726	0.4822

Tabela 5.4: Gaussianas Cartesianas - Oxigênio

tipo	expoente	coeficiente
S	7816.54	(0.002031)
	1175.82	(0.015436)
	273.188	(0.073771)
	81.1696	(0.247606)
	27.1836	(0.611832)
	3.4136	0.241205
S	9.5322	1.000000
S	0.9398	1.000000
S	0.2846	1.000000
P	35.1832	(0.019580)
	7.904	0.124189
	2.3051	0.394727
	0.7171	0.627375
P	0.2137	1.000000

Capítulo 6

Cálculos de espalhamento

Neste capítulo iremos discutir a respeito da utilização dos pseudopotenciais de BIIS em cálculos de espalhamento elástico e inelástico de elétrons por moléculas. Escolhemos para isto algumas moléculas que já foram estudadas tanto pelo método SMC como pelo CKVM. Queremos verificar se a Física contida nas seções de choque é reproduzida pelos PP. Não estaremos preocupados em reproduzir os resultados já existentes com 100% de precisão. Ficaremos satisfeitos se houver uma concordância em torno de 20 %.

Este capítulo foi dividido em três seções para facilitar a apresentação dos detalhes computacionais e dos resultados. Na Sec. (6.1) iremos discutir sobre três moléculas com simetria tetraédrica e com mesmo número de elétrons de valência. São elas: CH_4 (Metano), SiH_4 (Silano) e GeH_4 (Germano). Os cálculos realizados foram no nível estático-troca. Resultados experimentais mostram que as moléculas de Metano e Silano possuem, nas regiões de baixas energias, o mínimo de Ramsauer. É bem sabido, no entanto, que para reproduzir este efeito é necessário levar em conta os efeitos de polarização [11, 19]. De um modo geral, não esperamos obtê-lo na aproximação estático-troca.

Ainda no nível estático-troca, na Sec. (6.2) discutiremos sobre uma molécula com uma geometria mais complicada que é Si_2H_6 (di-Silano). Este será um bom teste, pois esta molécula possui dois átomos de Silício e teremos a oportunidade de testar os PP fora do centro. Na Sec. (6.3) trataremos de excitações eletrônicas da molécula de CH_2O (Formaldeído) ao nível de 3 canais. Este cálculo servirá como um primeiro teste para

colisões inelásticas.

A base para os PP foi escolhida seguindo o critério definido no capítulo anterior (“PP red”). Na Tab. (6.1) mostramos o número de elétrons (N_e) e o número de funções Gaussianas Cartesianas (N_{gc}) utilizados em cálculos de espalhamento para algumas moléculas quando todos os elétrons (AE) estão envolvidos e quando apenas os elétrons de valência são levados em conta.

6.1 CH₄, SiH₄ e GeH₄

Estas três moléculas possuem simetria tetraédrica, pertencendo ao grupo T_d . No entanto, os códigos HF e SMC utilizam um grupo de simetria menor para estas moléculas que é o grupo C_{2v} . Iremos então utilizar as simetrias deste grupo. As operações de simetria que nos interessam são as reflexões nos planos $XY(\sigma(XY))$ e $YZ(\sigma(YZ))$. Com o eixo Y sendo o eixo principal de simetria, os resultados das operações acima para as simetrias A_1 , B_1 , B_2 e A_2 aparecem na Tab. (6.2)

Os átomos de C, Si e Ge pertencem à mesma coluna da tabela periódica, tendo portanto o mesmo número de elétrons de valência (4). Isto também ocorre com estas moléculas. Todas possuem oito elétrons de valência distribuídos em dois orbitais a_1 , um orbital b_1 e um orbital b_2 . Na Tab. (6.3) mostramos os autovalores de valência apenas para as moléculas de SiH₄ e GeH₄. Uma boa olhada nesta tabela nos mostra que estas duas moléculas possuem uma valência bem parecida. Além disso, seus comprimentos de ligação experimentais também são da mesma ordem, com os valores 1.48 Å, para SiH₄ e 1.527 Å, para GeH₄. Para CH₄ o comprimento de ligação é de 1.085 Å.

A molécula escolhida para primeiro o teste dos PP em cálculos de espalhamento foi CH₄, para a qual realizamos também os cálculos AE. Escolhemos uma base pequena, composta de 27 funções, que serviu para a descrição do alvo e da função de onda de espalhamento. Não nos preocupamos, neste cálculo, em convergir os resultados, mas sim em testar nosso

código SMC com os PP. Com esta base não há contribuição da simetria A_2 para a seção de choque. Nas Tabs. (6.4) e (6.5) apresentamos as funções Gaussianas utilizadas. Os PP foram colocados apenas no Carbono substituindo o orbital $1s$.

Na Fig. (6.1) mostramos a seção de choque total elástica (SCTE) e observamos que a diferença entre as curvas é mínima. O importante é que as estruturas são reproduzidas exatamente. Na Fig. (6.3) mostramos uma seção de choque diferencial elástica (SCDE) a 7.5 eV. Novamente, a Física é inteiramente reproduzida pelos PP.

Subindo um pouco mais no número de elétrons, outra molécula estudada foi SiH_4 para a qual existem resultados do método SMC [10] e do CKVM [11]. Para este cálculo utilizamos a mesma base de Winstead e McKoy [10] e as Gaussianas aparecem na Tab. (6.6). Os PP foram colocados apenas no Silício, substituindo os orbitais $1s$, $2s$ e $2p$.

Na Fig. (6.2) mostramos nossos resultados da SCTE comparados aos de Winstead e McKoy e aos do CKVM. A concordância entre os resultados é bastante boa. Na Fig. (6.4) mostramos a SCDE também a 7.5 eV.

Uma molécula relativamente grande e estudada recentemente em computadores de arquitetura paralela por Winstead *et al.* [21] é GeH_4 . Com os PP no átomo de Germânio substituímos os orbitais $1s$, $2s$, $2p$, $3s$, $3p$ e $3d$.

Para esta molécula realizamos diversos cálculos, mas nenhum reproduz com exatidão os resultados AE. Utilizamos diversas bases diferentes compostas de 28, 34, 44 e 58 funções. Na Fig. (6.5) mostramos os resultados obtidos com 58 funções, que estão melhor convergidos. As Gaussianas utilizadas nesta base aparecem na Tab. (6.7). Na Fig. (6.6) mostramos a SCDE a 15 eV. Os diversos testes de convergência aparecem nas Figs. (6.7) e (6.8)

Como foi observado anteriormente, as valências de SiH_4 e GeH_4 são bastante semelhantes. Um elétron de baixa energia, que é espalhado principalmente pela valência, não deve ser capaz de diferenciar muito entre estas duas moléculas. Isto está mostrado na Fig. (6.9), onde aparecem as SCTE para SiH_4 e GeH_4 . A diferença entre os resultados é muito

pequena.

6.2 Si₂H₆

Utilizamos aqui a conformação eclipsada (“eclipsed”), ao invés da estrela (“staggered”) utilizada por Winstead *et al.* [21], por permitir a exploração de uma maior simetria pelos códigos HF e SMC.

O conjunto de base utilizado aparece na Tab. (6.8). Os comprimentos de ligação R_{Si-Si} e R_{Si-H} utilizados foram de 2.331 Å e 1.492 Å. O ângulo $SiHSi$ utilizado foi de 110.3°.

Na Fig. (6.10) apresentamos nosso resultado para a SCTE em comparação ao de Winstead *et al.* Acima de 5 eV as duas curvas apresentam a mesma forma. No entanto, a curva obtida com os PP, na região de baixa energia, apresenta uma estrutura dupla. Na Fig. (6.11) estão as curvas da SCDE para os cálculos AE e PP. A semelhança entre as curvas é grande, ambas apresentando as mesmas estruturas. Na Fig. (6.12) mostramos SCDE para 5, 10, 25 e 30 eV, resultados do cálculo com PP.

6.3 CH₂O

Para o Formaldeído, que pertence ao grupo de ponto C_{2v} , calculamos a excitação eletrônica dos estados ($^{1,3}A_2$) ($n \rightarrow \pi^*$) por impacto de elétrons ao nível de 3 canais. Para esta molécula existem resultados teóricos recentes obtidos com o método SMC e com o CKVM. Colocamos os PP no Carbono e no Oxigênio, substituindo seus orbitais 1s.

O estado fundamental do CH₂O, 1A_1 , possui a seguinte configuração eletrônica

$$3a_1^2 4a_1^2 1b_2^2 5a_1^2 1b_1^2 2b_2^2$$

onde os orbitais $1a_1$ e $2a_1$ foram substituídos pelos PP. O primeiro estado excitado é obtido fazendo um buraco no orbital $2b_2$ (n) e colocando a partícula no orbital $2b_1$ (π^*), o que dá origem aos estados 3A_2 e 1A_2 cuja configuração eletrônica é.

$$3a_1^2 4a_1^2 1b_2^2 5a_1^2 1b_1^2 2b_2 2b_1$$

Os comprimentos de ligação R_{C-O} e R_{C-H} utilizados foram de 1.206 Å e 1.117 Å respectivamente. O ângulo HCH foi de 115.83°.

Utilizamos para este cálculo uma base pequena, composta de 50 funções, sem funções adicionais para espalhamento, que mostrou ser suficiente para descrever os estados fundamental e excitados e o espalhamento acima de 10 eV. As Gaussianas utilizadas aparecem na Tab. (6.9). Com esta base aparece uma ressonância espúria em torno de 5.5 eV. Isto foi observado em cálculos preliminares utilizando o próprio SMC. A maneira encontrada para fazer sumir esta ressonância foi aumentar o número de funções. Como estamos realizando cálculos para testar o nosso procedimento, optamos por utilizar a base pequena e comparar os resultados apenas para energias acima de 10 eV. Os IVO's obtidos com esta base aparecem na Tab. (6.10), em comparação às energias de excitação experimentais e aos IVO's obtidos nos cálculos AE.

Nas Figs. (6.13) (a), (b), (c) e (d) aparecem as seções de choque diferenciais para 15, 20, 25 e 30 eV. Nossos resultados estão em excelente acordo aos demais resultados [16, 15]. Esta é uma excelente indicação de que estes PP podem ser utilizados em cálculos de espalhamento inelástico. No entanto, um estudo mais detalhado deve ser realizado.

Tabela 6.1: Número de Elétrons (N_e) e de Gaussianas Cartesianas (N_{gc})

	N_e		N_{gc}	
	AE	PP	AE	PP
CH ₄	10	8	40	32
CH ₂ O	16	12	68	52
SiH ₄	18	8	72	49
Si ₂ H ₆	34	14	136	84
GeH ₄	36	8	93	62

Tabela 6.2: Grupo C_{2v}

	$\sigma(XY)$	$\sigma(YZ)$
A_1	+1	+1
B_1	+1	-1
B_2	-1	+1
A_2	-1	-1

Tabela 6.3: Valência de SiH₄ e GeH₄

	a_1	a_1	b_1	b_2
SiH ₄	-0.7394	-0.4860	-0.4860	-0.4860
GeH ₄	-0.7595	-0.4743	-0.4743	-0.4743

Tabela 6.4: Gaussianas Cartesianas - AE - CH₄

centro	tipo	expoente	coeficiente
C	S	4232.610	0.006228
	S	634.8820	0.047676
	S	146.0970	0.231439
	S	42.49740	0.789108
C	S	14.18920	0.791751
	S	1.966600	0.321870
C	S	5.147700	1.000000
C	S	0.496200	1.000000
C	S	0.153300	1.000000
C	P	18.15570	0.039196
	P	3.986400	0.244144
	P	1.142900	0.816775
C	P	0.359400	1.000000
C	P	0.114600	1.000000
H	S	13.36150	0.130844
	S	2.013300	0.921539
H	S	0.453800	1.000000
H	S	0.123300	1.000000

Tabela 6.5: Gaussianas Cartesianas - CH₄

centro	tipo	expoente	coeficiente
C	S	5.14773	1.000000
C	S	1.9666	1.000000
C	S	0.4962	1.000000
C	S	0.1533	1.000000
C	P	3.9864	0.244144
	P	1.1429	0.816775
C	P	0.3594	1.000000
C	P	0.1146	1.000000
H	S	13.3615	0.130844
	S	2.0133	0.921539
H	S	0.4538	1.000000
H	S	0.1233	1.000000

Tabela 6.6: Gaussianas Cartesianas - SiH₄

centro	tipo	expoente	coeficiente
SI	S	3.9271	1.000000
SI	S	1.4522	1.000000
SI	S	0.2576	1.000000
SI	S	0.0944	1.000000
SI	S	0.0500	1.000000
SI	S	0.0200	1.000000
SI	P	4.0417	1.000000
SI	P	1.4615	1.000000
SI	P	0.3302	1.000000
SI	P	0.0952	1.000000
SI	P	0.0500	1.000000
SI	D	0.2000	1.000000
SI	D	0.0700	1.000000
H	S	13.0134	0.019678
	S	1.9625	0.137952
H	S	0.4446	1.000000
H	S	0.1220	1.000000

Tabela 6.7: Gaussianas Cartesianas - GeH₄

centro	tipo	expoente	coeficiente
GE	S	3.9271	1.000000
GE	S	1.4522	1.000000
GE	S	0.2576	1.000000
GE	S	0.0944	1.000000
GE	P	4.0417	1.000000
GE	P	1.4615	1.000000
GE	P	0.3302	1.000000
GE	P	0.0952	1.000000
GE	D	0.3200	1.000000
GE	D	0.1280	1.000000
GE	D	0.0512	1.000000
H	S	13.0134	0.019678
	S	1.9625	0.137952
H	S	0.4446	1.000000
H	S	0.1220	1.000000
H	P	0.7500	1.000000

Tabela 6.8: Gaussianas Cartesianas - Si_2H_6

centro	tipo	expoente	coeficiente
SI	S	3.9271	1.000000
SI	S	1.4522	1.000000
SI	S	0.2576	1.000000
SI	S	0.0944	1.000000
SI	S	0.0500	1.000000
SI	S	0.0200	1.000000
SI	P	4.0417	1.000000
SI	P	1.4615	1.000000
SI	P	0.3302	1.000000
SI	P	0.0600	1.000000
SI	D	0.2000	1.000000
SI	D	0.0700	1.000000
H	S	13.0134	0.019678
	S	1.9625	0.137952
H	S	0.4446	1.000000
H	S	0.1220	1.000000

Tabela 6.9: Gaussianas Cartesianas - CH₂O

centro	tipo	expoente	coeficiente
C	S	5.1477	1.000000
C	S	1.9666	1.000000
C	S	0.4962	1.000000
C	S	0.1533	1.000000
C	P	3.9864	1.000000
C	P	1.1429	1.000000
C	P	0.3594	1.000000
C	P	0.1146	1.000000
C	D	0.7500	1.000000
O	S	9.5322	1.000000
O	S	3.4136	1.000000
O	S	0.9398	1.000000
O	S	0.2846	1.000000
O	P	7.9040	1.000000
O	P	2.3051	1.000000
O	P	0.7171	1.000000
O	P	0.2137	1.000000
O	D	0.8500	1.000000
H	S	13.3615	0.130844
	S	2.0133	0.921539
H	S	0.4538	1.000000
H	S	0.1233	1.000000

Tabela 6.10: IVO's para o CH₂O

	experimental	CKVM	AE-SMC	PP-SMC
¹ A ₂	4.26	4.85	4.801	4.786
³ A ₂	3.54	4.14	4.077	4.067

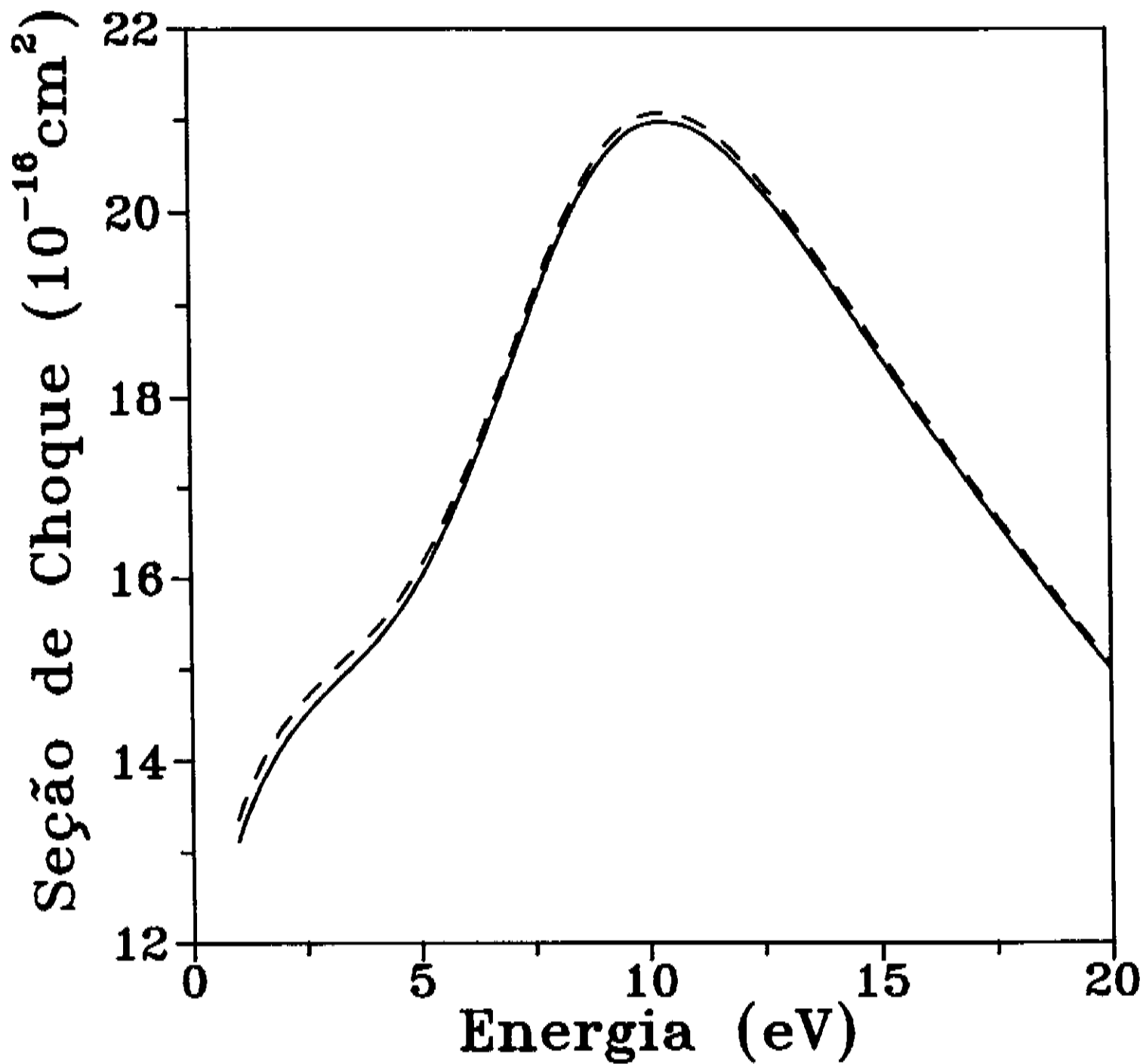


Figura 6.1: CH₄ - seção de choque integral elástica. Curva sólida, resultado do SMC com pseudopotencial; curva tracejada, resultado do SMC com todos os elétrons.

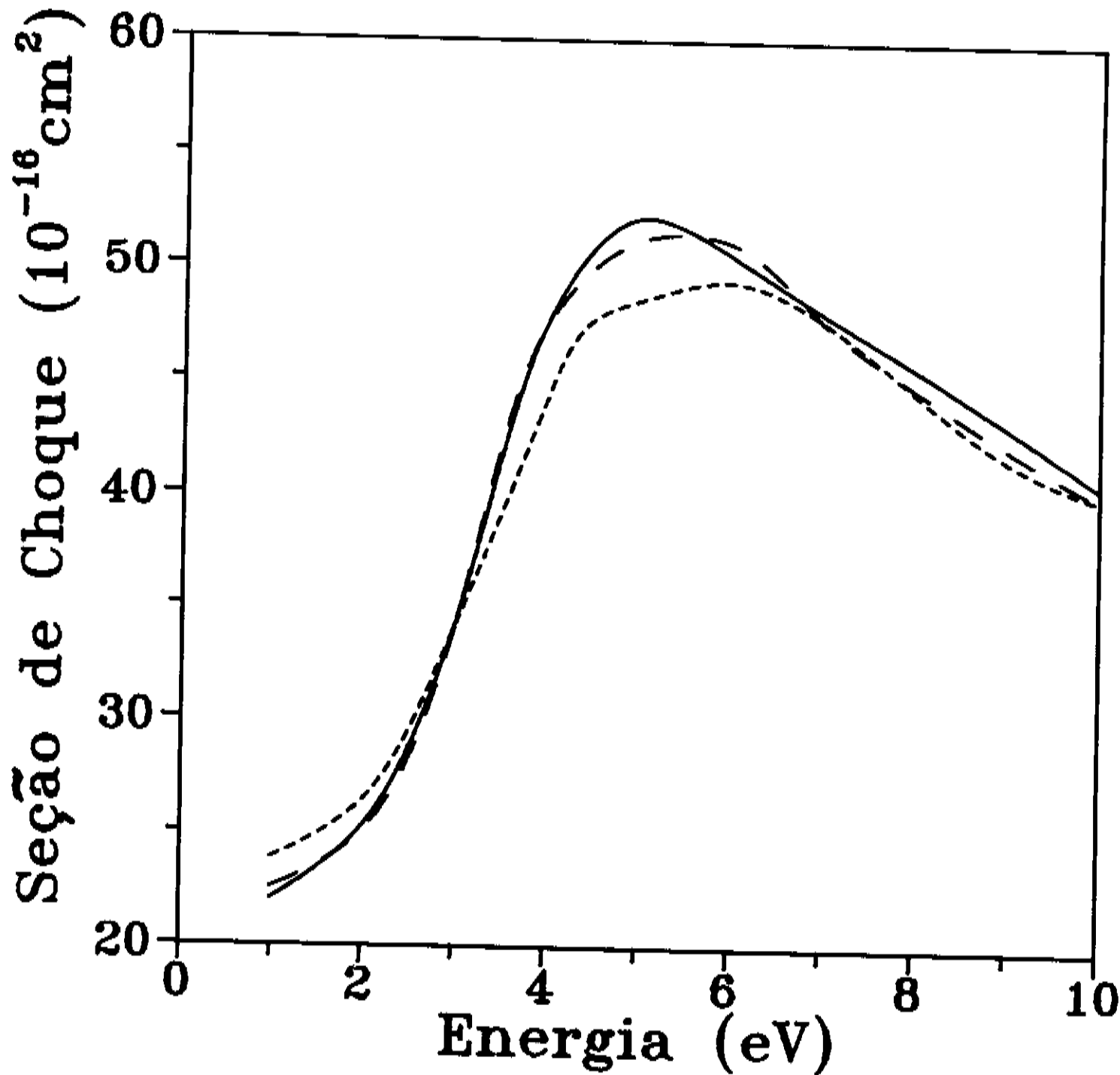


Figura 6.2: SiH₄ - seção de choque integral elástica. Curva sólida, resultado do SMC com pseudopotencial; curva com traços longos, resultado do SMC com todos os elétrons; curva com traços curtos, resultado do método de Kohn.

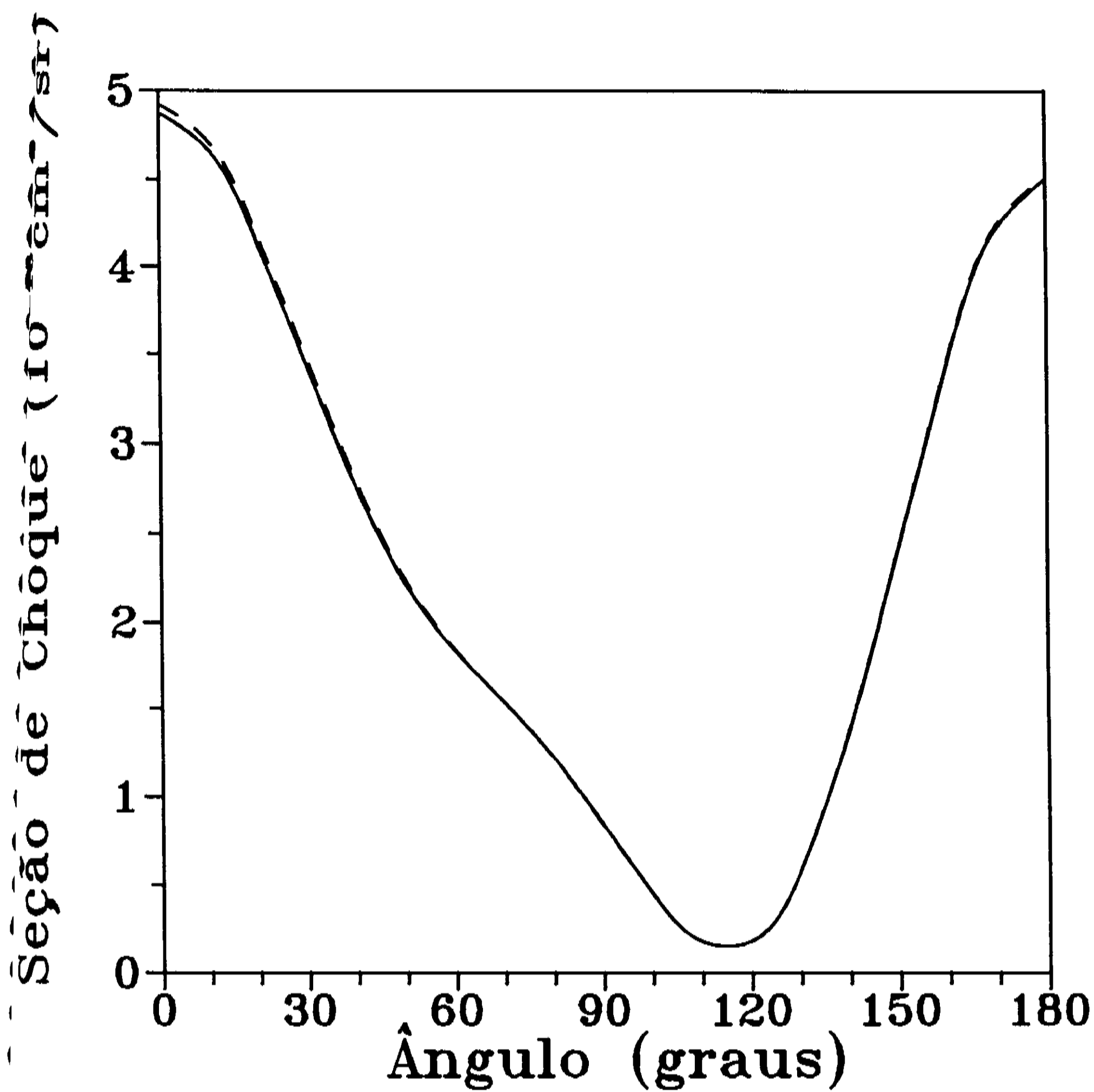


Figura 6.3: CH_4 - seção de choque diferencial elástica a 7.5 eV. Curva sólida, resultado do SMC com pseudopotencial; curva tracejada, resultado do SMC em todos os elétrons.

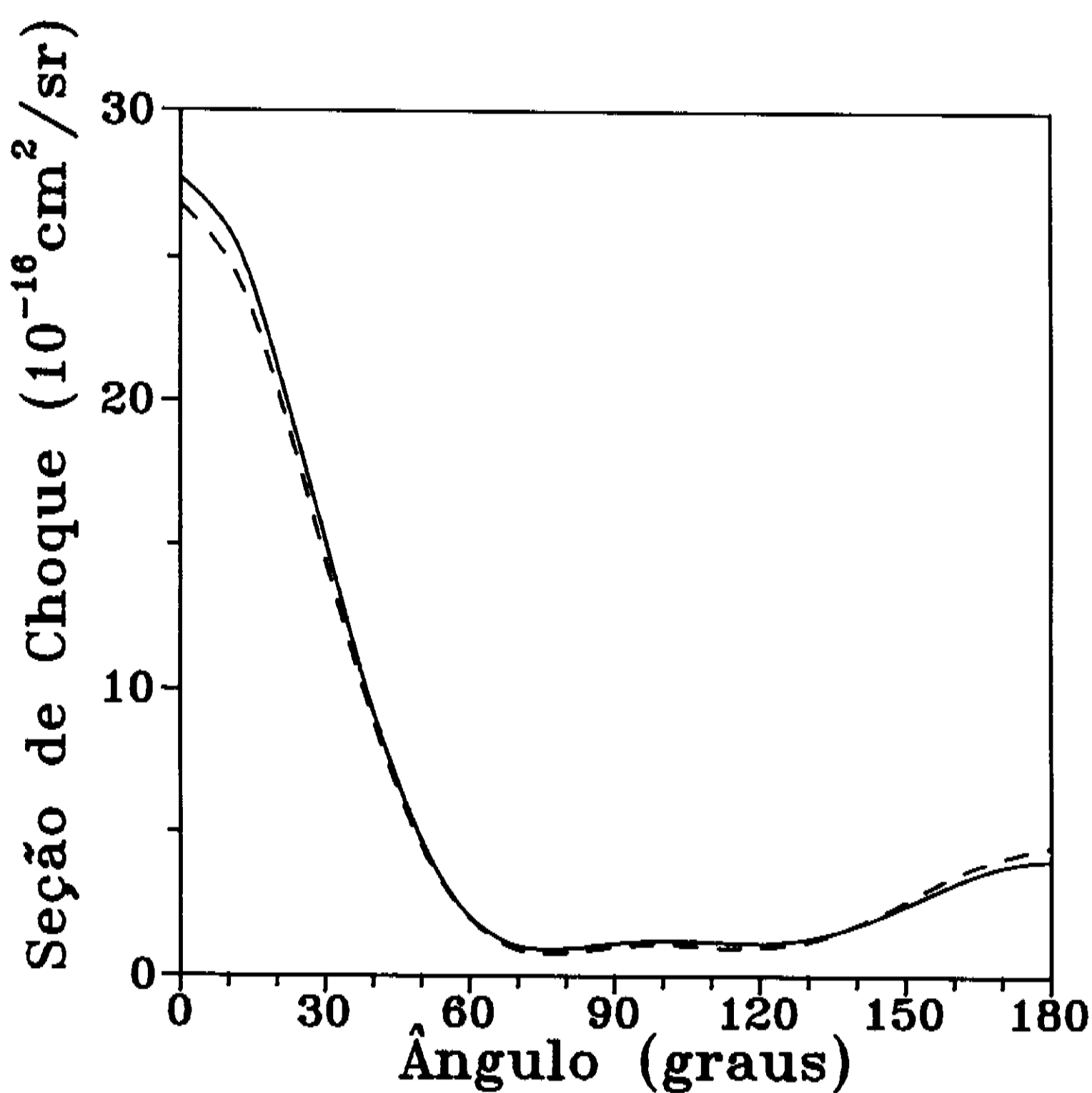


Figura 6.4: SiH₄ - seção de choque diferencial elástica a 7.5 eV. Curva sólida, resultado do SMC com pseudopotencial; curva tracejada, resultado do SMC com todos os elétrons.

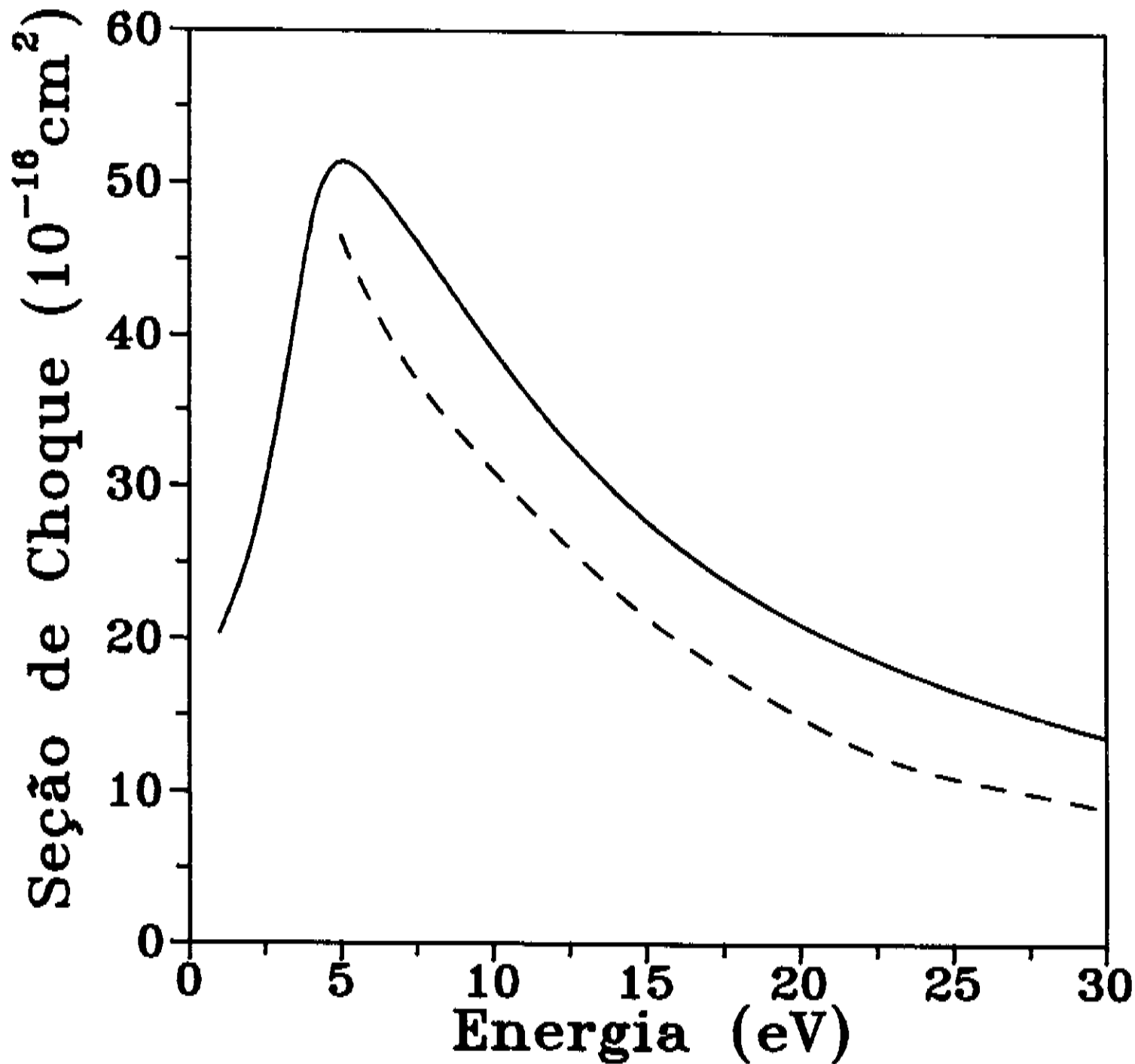


Figura 6.5: GeH₄ - seção de choque integral elástica. Curva sólida, resultado do SMC com pseudopotencial; curva tracejada, resultado do SMC com todos os elétrons.

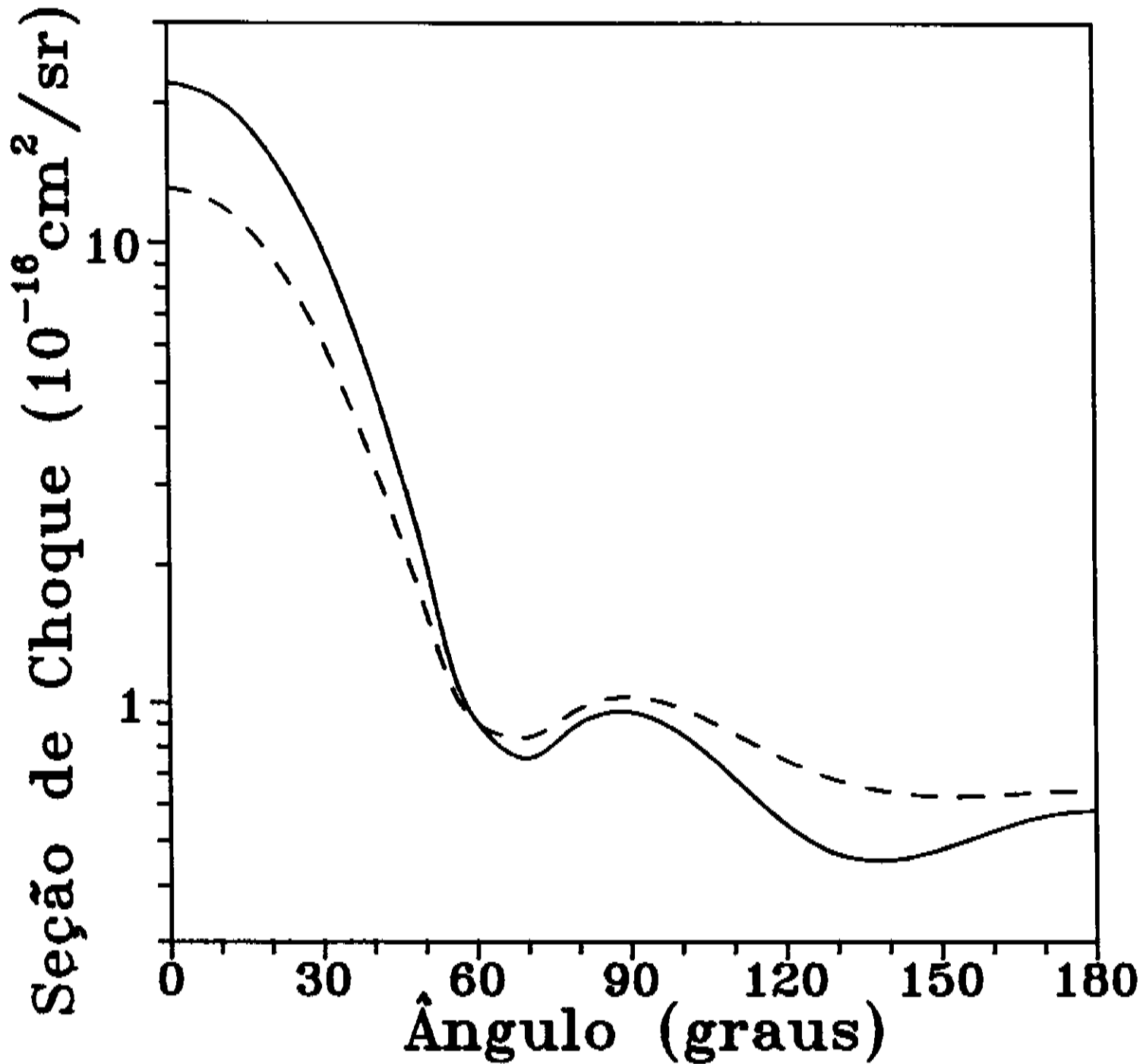


Figura 6.6: GeH₄ - seção de choque diferencial elástica a 15 eV. Curva sólida, resultado do SMC com pseudopotencial; curva tracejada, resultado do SMC com todos os elétrons.

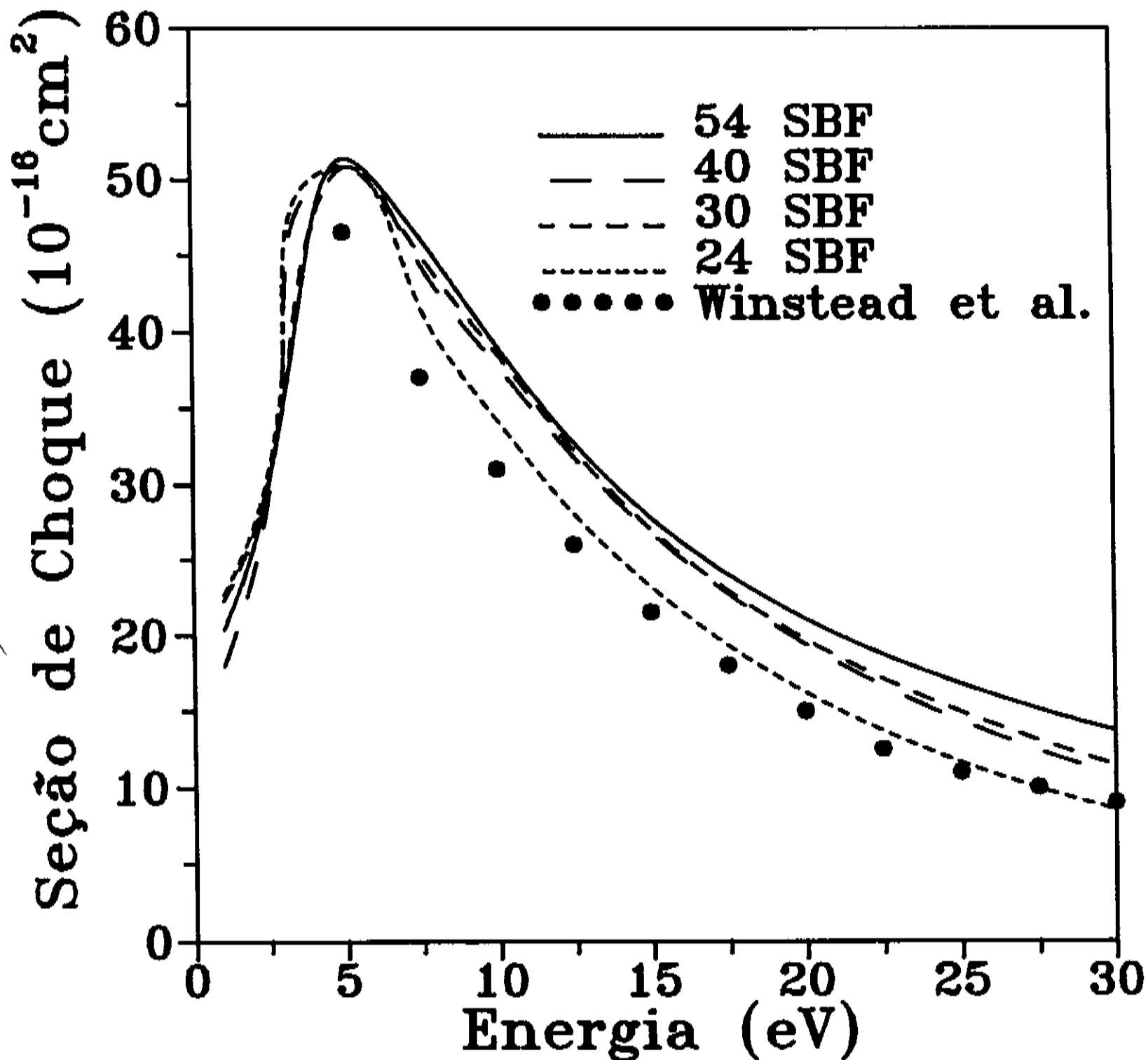


Figura 6.7: GeH_4 - seção de choque integral elástica. Curva sólida, 54 funções de espalhamento; curva com traços longos, 40 funções de espalhamento; curva tracejada, 30 funções de espalhamento; curva com traços curtos, 24 funções de espalhamento; círculos, resultado do SMC com todos os elétrons.

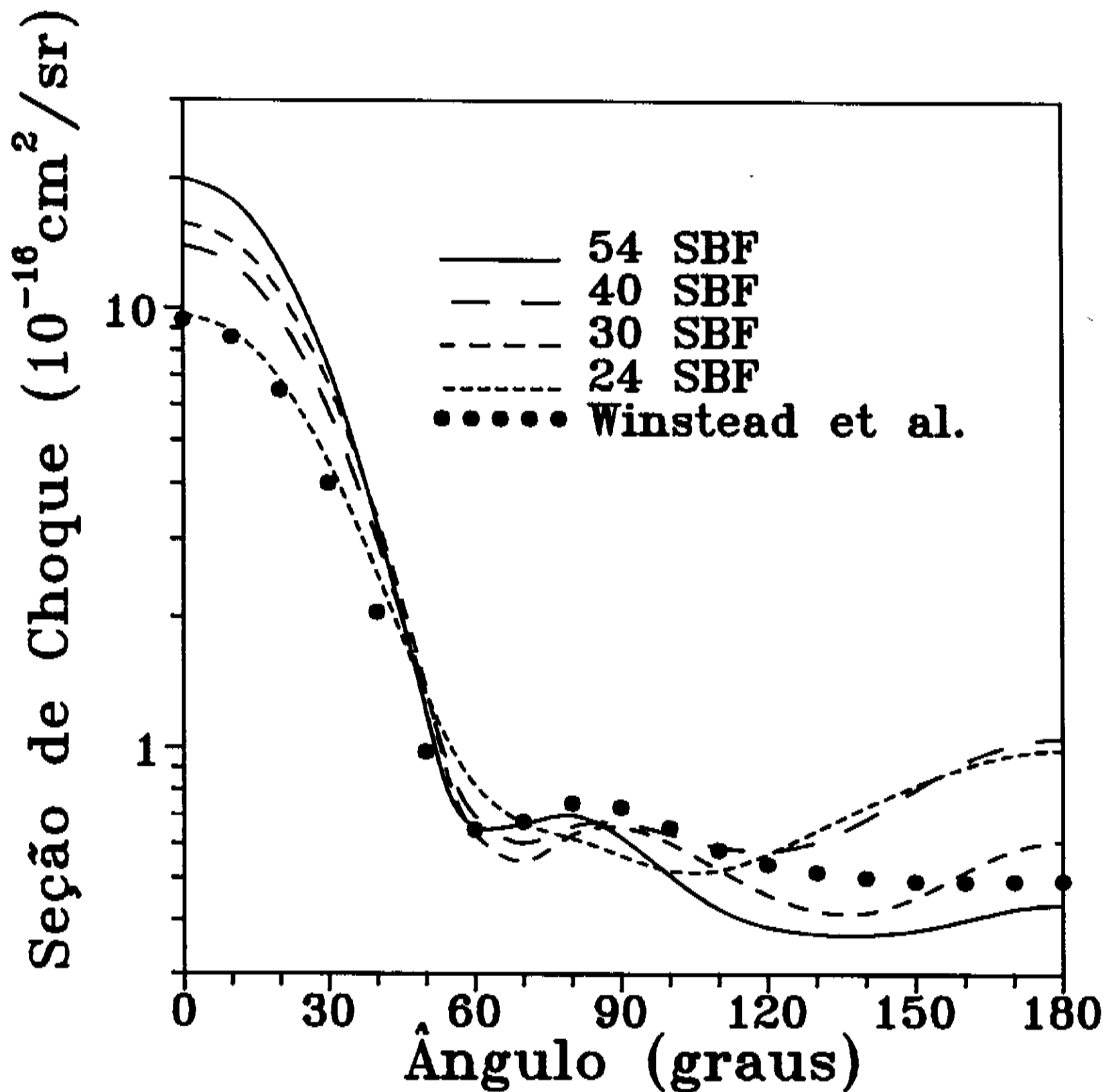


Figura 6.8: GeH_4 - seção de choque diferencial elástica a 20 eV. Curva sólida, 54 funções de espalhamento; curva com traços longos, 40 funções de espalhamento; curva tracejada, 30 funções de espalhamento; curva com traços curtos, 24 funções de espalhamento; círculos, resultado do SMC com todos os elétrons.

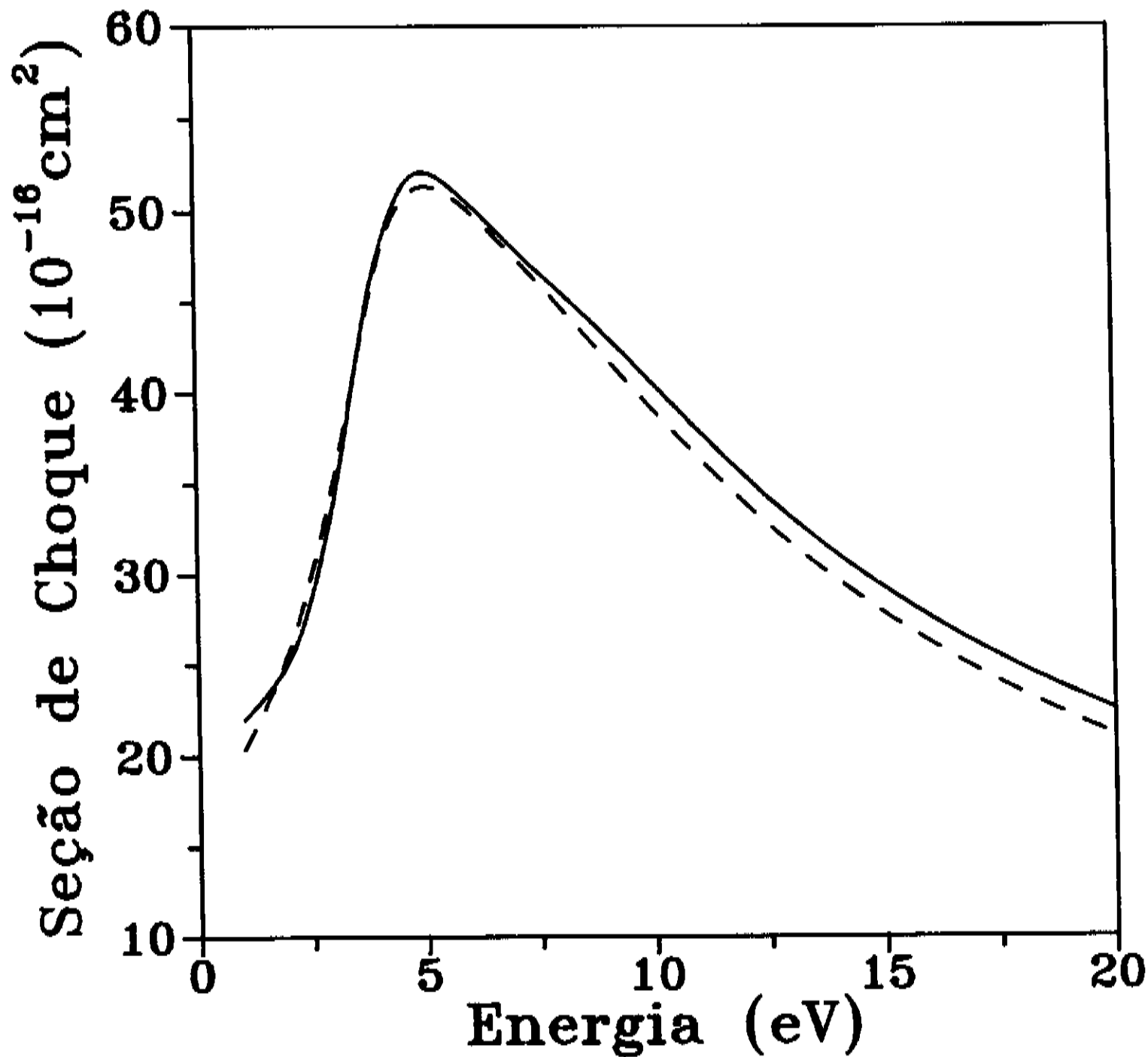


Figura 6.9: Seção de choque integral elástica para SiH₄ e GeH₄. Curva sólida, SiH₄; curva tracejada, GeH₄

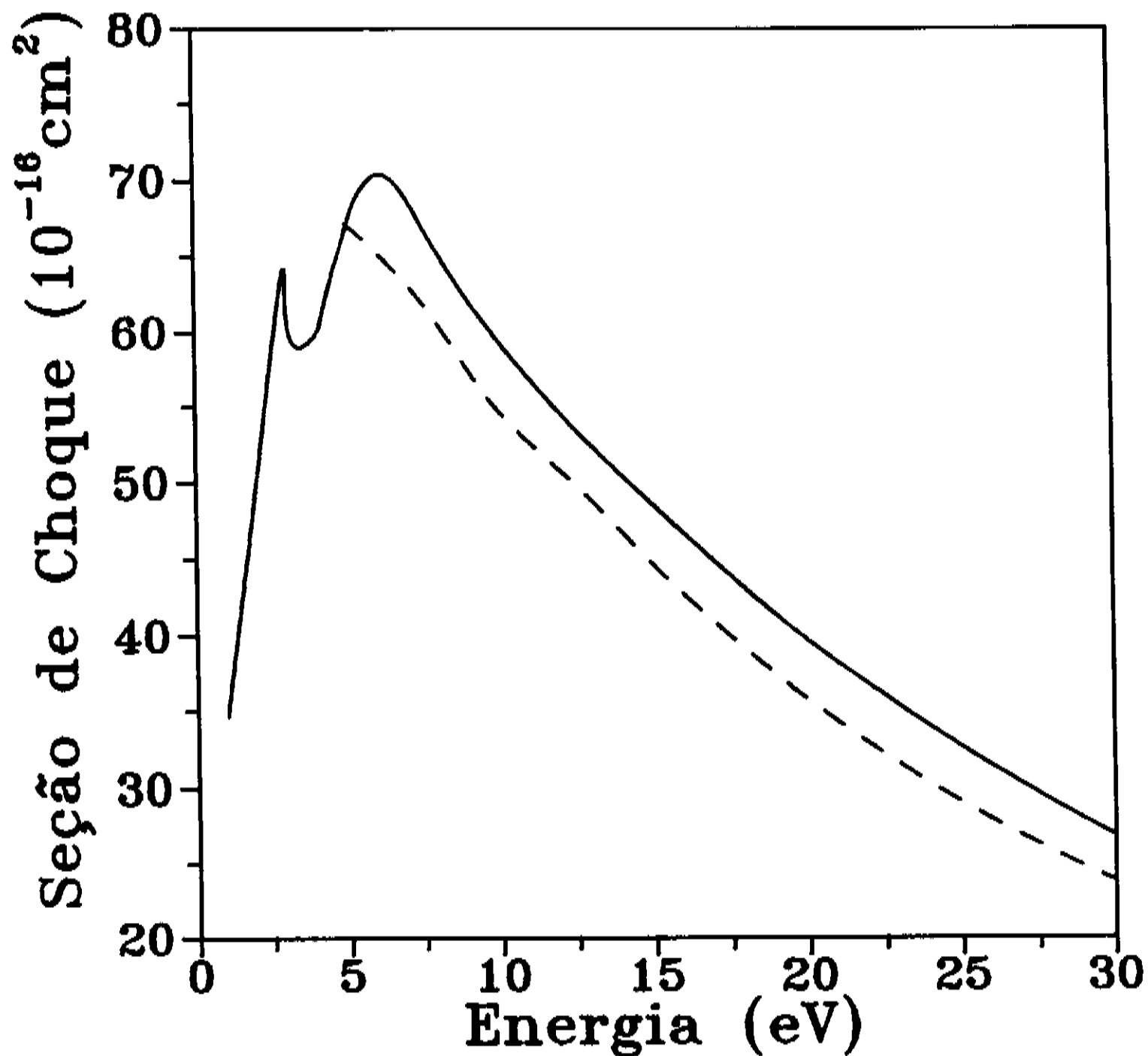


Figura 6.10: Si₂H₆ - seção de choque integral elástica. Curva sólida, resultado do SMC com pseudopotencial; curva tracejada, resultado do SMC com todos os elétrons.

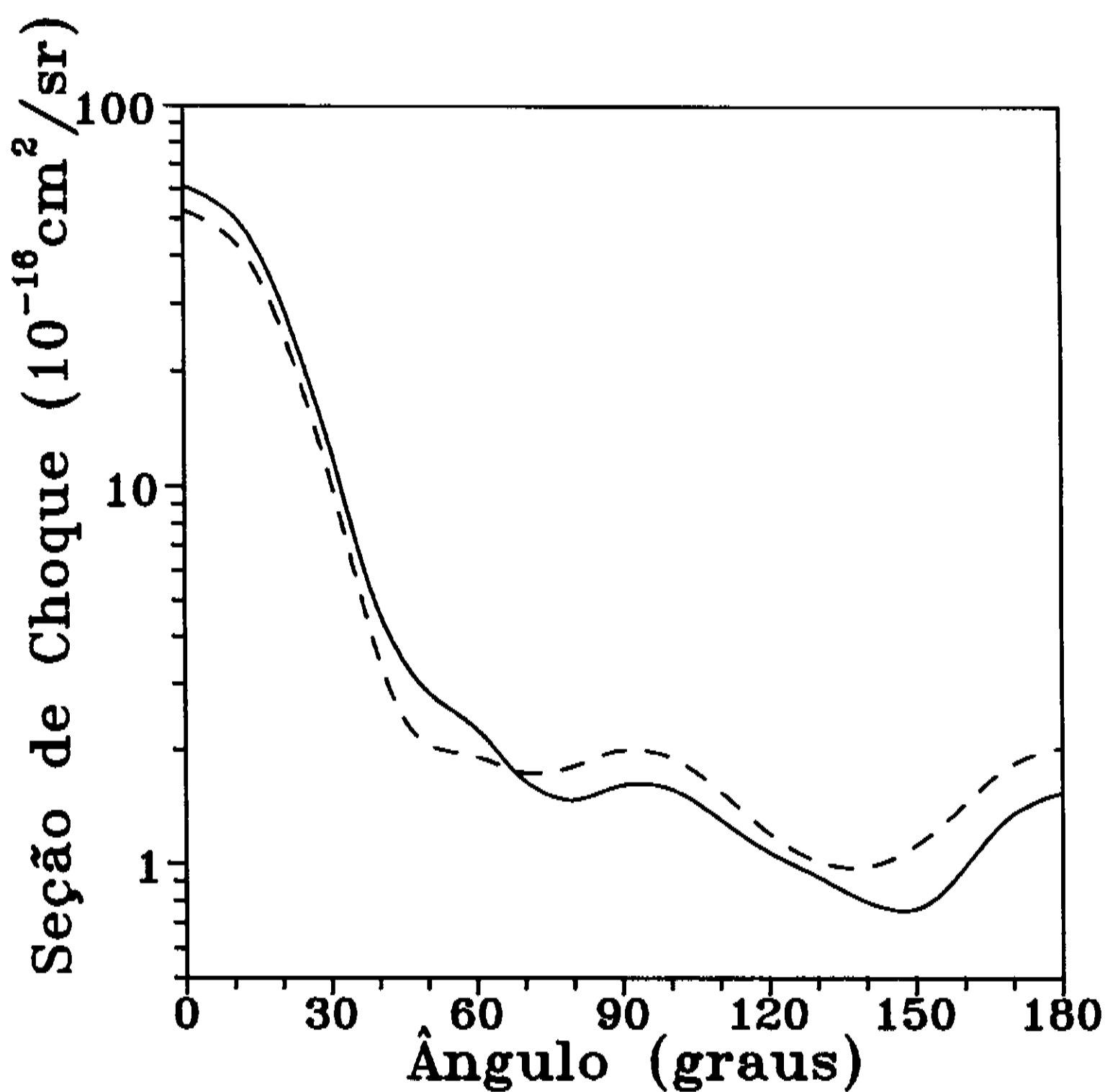


Figura 6.11: Si_2H_6 - seção de choque diferencial elástica a 15 eV. Curva sólida, resultado do SMC com pseudopotencial; curva tracejada, resultado do SMC com todos os elétrons.

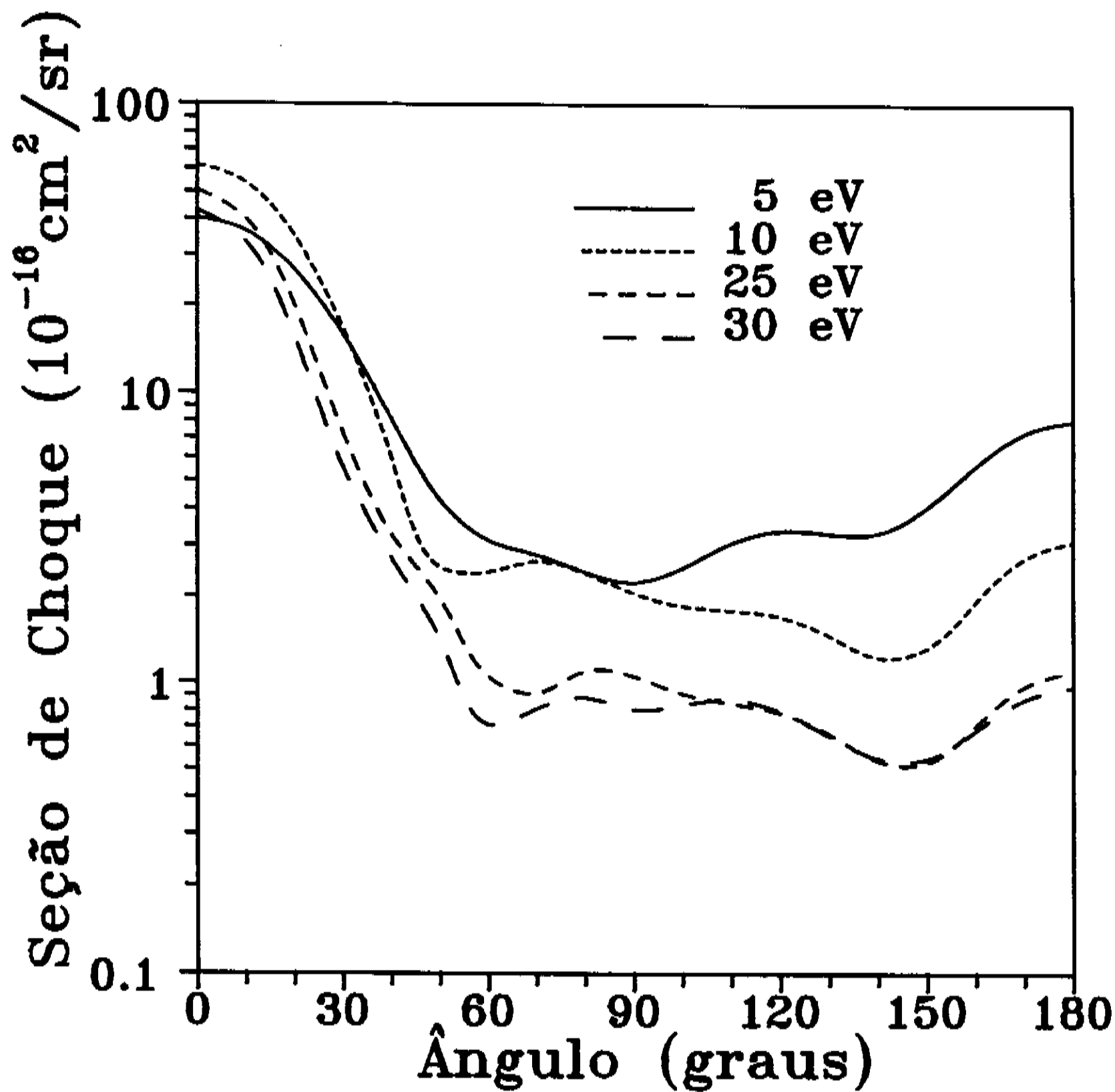


Figura 6.12: Seção de choque diferencial elástica para Si_2H_6 a 5 eV (curva sólida), 10 eV (curva com traços curtos), 25 eV (curva tracejada) e 30 eV (curva com traços longos)

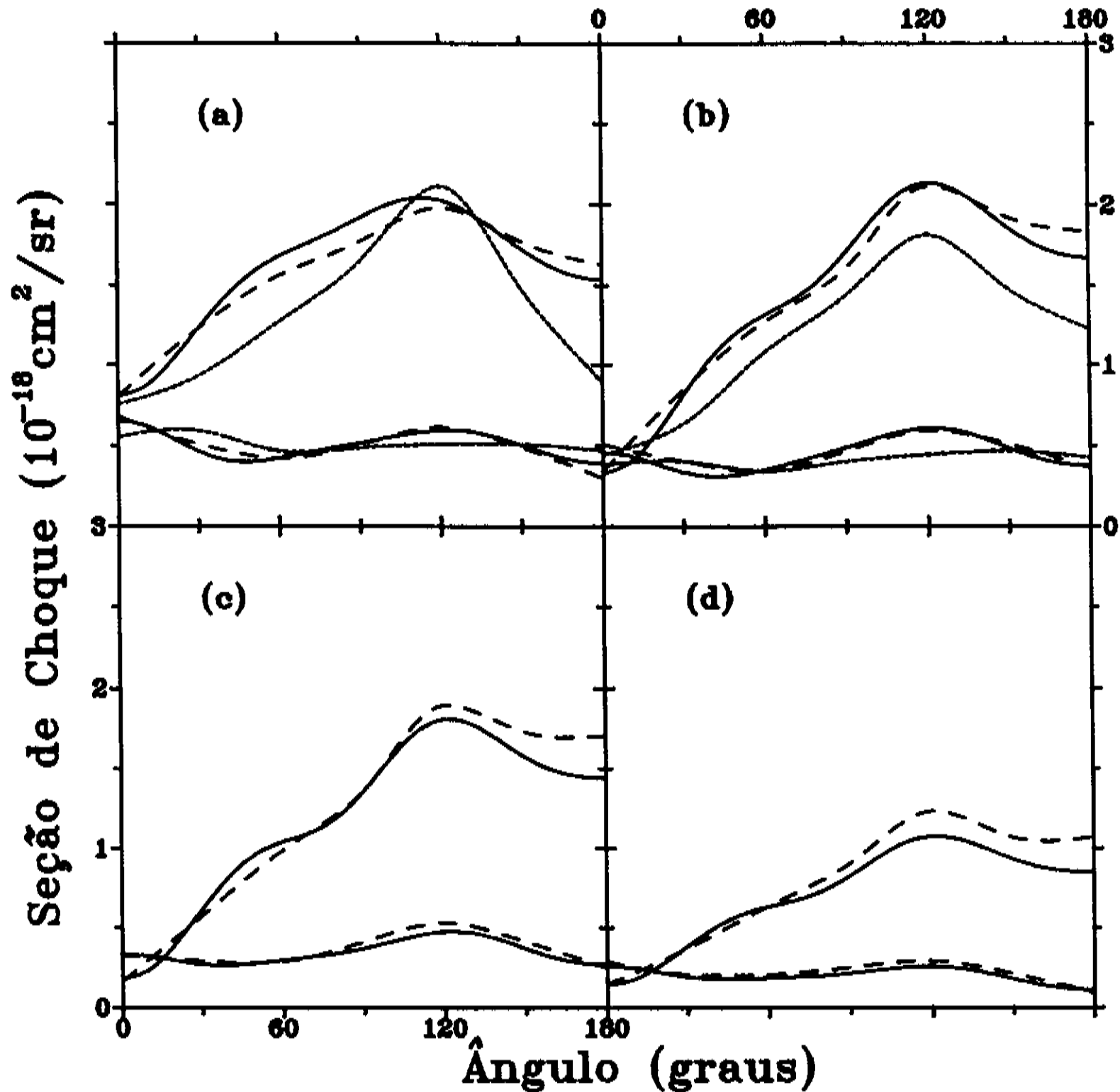


Figura 6.13: Seção de choque diferencial de excitação dos estados 3A_2 (curvas superiores) e 1A_2 (curvas inferiores) do CH_2O . (a) 15 eV Curva sólida, resultado para o SMC com pseudopotencial, curva tracejada, resultado para o SMC com todos os elétrons; curva com traços curtos, resultados para o método de Kohn; (b) como em (a) para 20 eV; (c) como em (a) para 25 eV, exceto por não haver resultados para o método de Kohn; (d) como em (c) para 30 eV

Capítulo 7

Conclusões e perspectivas futuras

Utilizamos os pseudopotenciais de Bachelet, Hamann e Schlüter em cálculos de estrutura eletrônica de moléculas utilizando a aproximação de Hartree-Fock e em cálculos de espalhamento elástico e inelástico de elétrons por moléculas utilizando o método SMC, com a finalidade de verificar a *transferibilidade* destes pseudopotenciais *Norm-Conserving* para estes cálculos. Os resultados obtidos, tanto para a estrutura eletrônica como para o espalhamento, mostram que estes pseudopotenciais são altamente transferíveis, confirmando assim a expectativa de BHS.

Embora não existam na literatura conjuntos de base com funções Gaussianas desenvolvidas para estes PP, mostramos ser possível elaborar um critério que permite utilizar bases já existentes, no qual o número de funções primitivas é reduzido. Esta redução no número de funções de base permite que cálculos de espalhamento envolvendo moléculas com vários elétrons, antes realizados em computadores de arquitetura paralela, possam ser realizados em estações de trabalho.

Cálculos a nível estático-troca para moléculas envolvendo muitos elétrons ($\text{CF}_4, \dots, \text{SiI}_4$) já estão sendo realizados [44], onde estão sendo estudadas a convergência das seções de choque com relação às quadraturas utilizadas no cálculo do termo VGV e com relação aos comprimentos de ligação das moléculas e ainda a utilização simultânea de pseudopotenciais em vários centros.

Mesmo os resultados obtidos para excitações eletrônicas por impacto de elétrons sendo

animadores, é necessário que mais testes sejam realizados, com o intuito de reproduzir os resultados já existentes (seções de choque integrais e diferenciais) para as moléculas de CH_2O [15, 16], C_2H_4 [23, 46] e CH_4 [47].

Falando ainda em espalhamento de elétrons por moléculas, existe a possibilidade da utilização dos PP em cálculos envolvendo sistemas com camadas abertas [45], cujo estudo está ainda em fase inicial.

O método SMC foi recentemente adaptado para permitir o estudo de espalhamento de pósitrons por moléculas [48]. Neste campo, as moléculas de interesse possuem muitos elétrons, e a utilização dos PP torna-se atraente. No entanto, cálculos preliminares indicam que os PP devem ser adaptados para pósitrons.

Estudos de fotoionização de valência têm sido realizados com uma outra versão do método SMC [49]. Aqui também os PP podem ser de grande utilidade. Finalmente, mais uma possível aplicação dos PP é em espalhamento de elétrons por moléculas adsorvidas em superfícies [50].

Com esta nova implementação dentro do método SMC, esperamos ter contribuído para o desenvolvimento da área de espalhamento.

Apêndice A

O método do pseudopotencial

Falamos ao longo deste trabalho a respeito de pseudopotenciais e da LDA. Vamos, neste apêndice, dar uma idéia a respeito da LDA e falar sobre o método do pseudopotencial.

De acordo com Hohenberg e Kohn [51], a energia total E_0 do estado fundamental de um sistema de elétrons com densidade $n(\vec{r})$ que interagem entre si e sujeitos a ação de um potencial externo, $v_{ext}(\vec{r})$, pode ser escrita como sendo um funcional da densidade eletrônica $n(\vec{r})$

$$E_0[n] = T[n] + E_{ext}[n] + E_{ee}[n] + E_{xc}[n] \quad (\text{A.1})$$

Na equação acima, $T[n]$ é energia cinética dos elétrons não interagentes, $E_{ext}[n]$ é a energia de interação dos elétrons com o potencial externo, $E_{ee}[n]$ é a energia de interação coulombiana entre os elétrons e, finalmente, $E_{xc}[n]$ é a energia de exchange-correlação. E_{ext} e E_{ee} são escritas em termos da densidade n como

$$E_{ext}[n] = \int d\vec{r} v_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) \quad (\text{A.2})$$

e:

$$E_{ee}[n] = \int \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (\text{A.3})$$

A forma do funcional $E_{xc}[n]$ é desconhecida, mas dentro de uma aproximação local ele pode

ser escrito na forma

$$E_{xc}[n] = \int d\vec{r} \epsilon_{xc}(n(\vec{r}))n(\vec{r}) \quad (\text{A.4})$$

onde $\epsilon_{xc}(n(\vec{r}))$, função da densidade eletrônica n , é a densidade de energia de exchange-correlação de um gás de elétrons com densidade homogênea n . A escolha de uma boa aproximação para ϵ_{xc} é de fundamental importância. Várias aproximações foram propostas sendo que a mais utilizada hoje em dia é aquela obtida por Ceperley e Alder [52] e posteriormente parametrizada por Perdew e Zunger [53].

Segundo Kohn e Sham [54], uma solução variacional para a Eq. (A.1) é obtida através da solução de um conjunto de equações tipo Schrödinger para uma partícula por um processo autoconsistente. Esta conjunto de equações é

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_{ext}(\vec{r}) + V_{bl}(\vec{r})\right]\psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (\text{A.5})$$

com:

$$V_{bl}(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \mu_{xc}(n(\vec{r})) \quad (\text{A.6})$$

e:

$$n(\vec{r}) = \sum_i^{\text{oc}} \omega_i |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{A.7})$$

Nas equações acima ω_i é o número de ocupação do i -ésimo estado, ϵ_i seu autovalor e ψ_i sua autofunção. O potencial V_{bl} se refere ao potencial de blindagem eletrônica. O termo μ_{xc} é o potencial de exchange-correlação e se relaciona com $n(\vec{r})$ através de

$$\mu_{xc}(n(\vec{r})) = \frac{d(n\epsilon_{xc})}{dn} \quad (\text{A.8})$$

Vamos agora particularizar o nosso sistema de elétrons considerando um átomo isolado. O potencial externo passa a ser o potencial de interação dos elétrons com o núcleo atômico contendo Z prótons

$$v_{ext}(\vec{r}) = -\frac{Z}{r} \quad (\text{A.9})$$

Podemos obter a solução das Eqs. (A.5)-(A.7) considerando todos os elétrons (caroço + valência) ou considerando apenas os elétrons de valência, com o potencial devido ao núcleo e aos elétrons de caroço sendo substituído por um pseudopotencial. Quando atacamos o problema considerando todos os elétrons, o potencial efetivo que atua sobre um elétron fica sendo a soma do potencial externo, devido ao núcleo, mais o potencial devido aos outros elétrons (blindagem):

$$V_{ef}^{te} = v_{ext} + V_{bl}^{c,v} \quad (\text{A.10})$$

com o potencial externo sendo dado por:

$$v_{ext} = -\frac{Z_c + Z_v}{r}, \quad Z = Z_v + Z_c \quad (\text{A.11})$$

Na Eq. (A.11), Z_c e Z_v são os números de elétrons do caroço e de valência respectivamente. O índice te do potencial efetivo que aparece na Eq. (A.10) se refere a todos os elétrons. O potencial $V_{bl}^{c,v}$, onde os índices v e c indicam que estamos tratando de valência e caroço, é um funcional da densidade eletrônica total $n(\vec{r})$ ($n_c + n_v$) e inclui, além da interação eletrônica coulombiana, termos de exchange-correlação sendo definido pela Eq. (A.6). O hamiltoniano de uma partícula para o problema envolvendo todos os elétrons fica sendo:

$$H_{te} = -\frac{\nabla^2}{2} + V_{ef}^{te} \quad (\text{A.12})$$

As autofunções ψ_i deste hamiltoniano possuem uma estrutura oscilante e formam a base para a construção da densidade eletrônica total $n(\vec{r})$, que por sua vez é utilizada no cálculo

do potencial de blindagem e da energia total.

Podemos, no entanto, obter uma simplificação se apenas os elétrons de valência forem relevantes para o problema, com o emprego da aproximação do pseudopotencial. Para isto, substituímos o átomo com todos os elétrons por um “pseudo átomo” contendo Z_v elétrons (de valência) e com uma “pseudodensidade” eletrônica $\bar{n}(\vec{r})$. O potencial efetivo agora é:

$$V_{ef}^{pp} = \hat{V}_{PP} + V_{bl}^v \quad (\text{A.13})$$

onde substituímos o potencial externo por um pseudopotencial \hat{V}_{PP} , cuja forma é

$$\hat{V}_{PP} = v_{ext}^v(r) + \sum_{l=0}^{lmax} v_l(r) \sum_{m=-l}^{+l} |lm\rangle\langle lm| \quad (\text{A.14})$$

onde v_{ext}^v é dado por

$$v_{ext}^v = -\frac{Z_v}{r} \quad (\text{A.15})$$

O potencial de blindagem V_{bl}^v , agora devido apenas a valência v , da mesma forma que $V_{bl}^{c,v}$ é também um funcional da densidade eletrônica (pseudodensidade) \bar{n} . O hamiltoniano de uma partícula para o pseudopotencial é

$$H_{pp} = -\frac{\nabla^2}{2} + V_{ef}^{pp} \quad (\text{A.16})$$

cujas autofunções $\bar{\psi}_i$, que agora são funções suaves e sem nós, formam a base para o cálculo da pseudodensidade $\bar{n}(\vec{r})$ autoconsistente. A energia total do pseudo átomo é dada pela Eq. (A.1), onde a densidade n é substituída pela densidade \bar{n} e o potencial externo pelo pseudopotencial. O conjunto de equações autoconsistentes para o pseudopotencial análogo às Eqs. (A.5)-(A.7) fica

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + \hat{V}_{PP} + V_{bl}^v(\vec{r})\right]\psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\bar{\psi}_i(\vec{r}) \quad (\text{A.17})$$

com:

$$V_{bl}^v(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \frac{\bar{n}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \bar{\mu}_{xc}(\bar{n}(\vec{r})) \quad (\text{A.18})$$

e:

$$\bar{n}(\vec{r}) = \sum_i^{oc} \bar{\omega}_i |\bar{\psi}_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{A.19})$$

Em geral, os pseudopotenciais possuem algumas propriedades que são *i)* $\bar{\epsilon}_i = \epsilon_i$ para os orbitais de valência, *ii)* $\bar{\psi}_i$ são normalizadas e suaves para os elétrons de valência na configuração do estado fundamental, *iii)* $\bar{\psi}_i$ e ψ_i são idênticas além de um raio r_c e *iv)* As integrais de 0 a r das pseudodensidade e da densidade de carga são iguais para cada estado de valência para $r > r_c$. As duas últimas propriedades são exclusivas de pseudopotenciais *Norm-Conserving* e independem da metodologia (HF ou LDA) na qual o pseudopotencial é obtido. Dentro da aproximação de HF, a conservação da norma foi introduzida por Redondo *et al.* [55] para o átomo de silício, de tal forma que o pseudopotencial tornou-se dependente da base utilizada. Foi também utilizada por Christiansen *et al.* [70]. Hay e Wadt [56] obtiveram pseudopotenciais com conservação da norma relativísticos para vários elementos da tabela periódica.

A idéia de conservação da norma foi utilizada pela primeira vez por Topp e Hopfield [57] no desenvolvimento de um pseudopotencial (local) semi-empírico que desse uma descrição física da densidade de carga de valência.

Podemos encontrar na literatura mais recente uma grande quantidade de pseudopotenciais para aplicações em cálculos de estado sólido que são extensões dos trabalhos de HISC [25] e BHS [26]. Dentre eles podemos citar os trabalhos de Kerker [58], Kleinman e Bylander [59], Blöchl [60], Rappe *et al.* [61], Vanderbilt [62], Shirley *et al.* [63], Chou [64] e Saito *et al.* [65]. Todos estes trabalhos visam, principalmente, aplicações dentro do método de Car e Parrinello [66].

Apêndice B

O pseudopotencial de Phillips e Kleinman

Foi com o trabalho de Phillips e Kleinman (PK) [24], que o conceito de pseudopotencial se difundiu na física do estado sólido. Eles se basearam no método OPW para cálculos de banda, chegando a uma expressão analítica para um potencial repulsivo ao qual chamaram pseudopotencial. Esta foi a primeira metodologia que permitiu obter um pseudopotencial através de um processo *ab-initio*. Este procedimento foi seguido por muitos químicos teóricos para obter pseudopotenciais para serem empregados em cálculos de estrutura eletrônica de moléculas dentro da aproximação de Hartree-Fock [67, 68, 69, 70] e também em cálculos de espalhamento de elétrons por átomos de Hélio [73, 74] e por moléculas de Nitrogênio [75]. Mais tarde o procedimento de PK foi utilizado dentro da LDA [71, 72].

A essência do trabalho de PK é a seguinte. Para um elétron de valência, a função de onda é escrita como:

$$|\psi_v\rangle = |\phi_v\rangle + \sum_c a_c |\psi_c\rangle \quad (\text{B.1})$$

sujeita à condição,

$$\langle \psi_c | \psi_v \rangle = 0 \quad (\text{B.2})$$

que permite que a Eq. (B.1) seja escrita como:

$$|\psi_v \rangle = |\phi_v \rangle + \sum_c |\psi_c \rangle \langle \psi_c | \phi_v \rangle \quad (\text{B.3})$$

ou:

$$|\psi_v \rangle = (1 - P) |\phi_v \rangle \quad (\text{B.4})$$

onde:

$$P = \sum_c |\psi_c \rangle \langle \psi_c| \quad (\text{B.5})$$

As funções $|\psi_v \rangle$ e $|\psi_c \rangle$ satisfazem a equação de Schrödinger monoelétrica:

$$H|\psi_i \rangle = \epsilon_i |\psi_i \rangle, \quad i = v, c \quad (\text{B.6})$$

Usando as equações (B.3) e (B.6) é possível obter uma equação para a função $|\phi_v \rangle$. Isto dá

$$(H + V_R^{PK}) |\phi_v \rangle = \epsilon_v |\phi_v \rangle \quad (\text{B.7})$$

com:

$$V_R^{PK} = \sum_c (\epsilon_v - \epsilon_c) |\psi_c \rangle \langle \psi_c| \quad (\text{B.8})$$

Aplicando o operador $(H + V_R^{PK})$ sobre a função $|\psi_c \rangle$ temos:

$$(H + V_R^{PK}) |\psi_c \rangle = \epsilon_v |\psi_c \rangle \quad (\text{B.9})$$

O que podemos concluir das Eqs. (B.7) e (B.9) é que o espectro de autovalores do operador $H + V_R^{PK}$ inclui somente os autovalores de valência. Isto decorre da forma do operador V_R^{PK} . Da Eq. (B.8) vemos que V_R^{PK} é um operador não local e como $(\epsilon_v - \epsilon_c)$ é positivo, é um potencial repulsivo. Com isto, acontece um cancelamento entre os potenciais $V(\vec{r})$

e V_R^{PK} , resultando em um potencial efetivo fraco. Como o pseudopotencial depende do autovalor ϵ_v que queremos calcular, ele deve ser obtido por um processo autoconsistente.

A condição dada pela Eq. (B.2) imposta sobre $|\psi_v\rangle$ lhe confere oscilações na região do caroço. No entanto, esta condição é substituída, em $|\phi_v\rangle$, pela adição do pseudopotencial no Hamiltoniano e $|\phi_v\rangle$ passa a ser uma função sem oscilações.

As autofunções $|\psi_v\rangle$ e $|\phi_v\rangle$, embora tenham a mesma forma fora da região do caroço, diferem por um fator de normalização. Isto pode ser visto facilmente se tomarmos o produto escalar da Eq. (B.3) com $\langle\psi_v|$, que dá

$$\langle\psi_v|\psi_v\rangle = \langle\phi_v|\phi_v\rangle - \langle\phi_v|P|\phi_v\rangle \quad (\text{B.10})$$

A Eq. (B.10) mostra que se $|\psi_v\rangle$ for normalizada, $|\phi_v\rangle$ não o será e vice-versa. Isto implica em uma má descrição da densidade de carga de valência e conseqüentemente no potencial autoconsistente.

Recentemente Bylander e Kleinman propuseram uma nova versão deste pseudopotencial baseada em um outro operador de projeção P [76].

Apêndice C

Os pseudopotenciais “Norm-Conserving”

O procedimento para a obtenção de pseudopotenciais *Norm-Conserving*, desenvolvido por Hamann, Schlüter e Chiang [25], inicia com a solução da equação radial de Schrödinger para todos os elétrons

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

O potencial autoconsistente $V(r)$ em uma primeira etapa é modificado, resultando em um potencial $V_{1l}(r)$, não singular, dado por

$$V_{1l}(r) = \left[1 - f_l \left(\frac{r}{r_{cl}} \right) \right] V(r) + c_l f_l \left(\frac{r}{r_{cl}} \right) \quad (\text{C.2})$$

onde

$$f_l \left(\frac{r}{r_{cl}} \right) = \exp \left[- \left(\frac{r}{r_{cl}} \right)^\lambda \right] \quad (\text{C.3})$$

Nas equações acima, r_{cl} é o raio onde a função $u_l(r)$ tem seu máximo mais externo, e define a região do caroço. Para os orbitais de valência, as pseudofunções de onda (já sem nós) são obtidas com o ajuste da constante c_l que aparece na Eq. (C.2), de tal forma que os autovalores ϵ_{1l} sejam iguais aos autovalores de valência obtidos com a solução da Eq. (C.1), através da solução de

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + V_{1l}(r) + \frac{l(l+1)}{2r^2} \right] w_{1l}(r) = \epsilon_{1l} w_{1l}(r) \quad (\text{C.4})$$

onde

$$\gamma_l w_{1l}(r) = u_l(r) ; r > r_{cl} \quad (\text{C.5})$$

A constante γ_l é obtida da relação

$$\gamma_l = \frac{u_l(r_{cl})}{w_{1l}(r_{cl})} \quad (\text{C.6})$$

Na segunda etapa, as pseudofunções $w_{1l}(r)$ são modificadas e dão origem às funções $w_{2l}(r)$

$$w_{2l}(r) = \gamma_l \left[w_{1l}(r) + \delta_l g_l \left(\frac{r}{r_{cl}} \right) \right] \quad (\text{C.7})$$

onde

$$g_l \left(\frac{r}{r_{cl}} \right) = r^{l+1} f_l \left(\frac{r}{r_{cl}} \right) \quad (\text{C.8})$$

A constante δ_l é obtida pela normalização de $w_{2l}(r)$

$$\gamma_l^2 \int_0^\infty \left[w_{1l}(r) + \delta_l g_l \left(\frac{r}{r_{cl}} \right) \right]^2 dr = 1 \quad (\text{C.9})$$

O pseudopotencial final $V_{2l}(r)$ é obtido através da inversão de

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + V_{2l}(r) + \frac{l(l+1)}{2r^2} \right] w_{2l}(r) = \epsilon_{2l} w_{2l}(r) \quad (\text{C.10})$$

que fornece

$$V_{2l}(r) = V_{1l}(r) + \frac{\gamma_l \delta_l r^{l+1} f_l \left(\frac{r}{r_{cl}} \right)}{2w_{2l}(r)} \times \\ \times \left[\frac{\lambda^2}{r^2} \left(\frac{r}{r_{cl}} \right)^{2\lambda} - \frac{2\lambda l + \lambda(\lambda+1)}{r^2} \left(\frac{r}{r_{cl}} \right)^\lambda + 2\epsilon_{2l} - 2V_{1l}(r) \right] \quad (\text{C.11})$$

O pseudopotencial “desblindado” é obtido através de

$$V_l^{ion}(r) = V_{2l}(r) - \frac{4\pi}{r} \int_0^r \rho(r') r'^2 dr' - 4\pi \int_r^\infty \rho(r') r' dr' - \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (C.12)$$

onde

$$\rho(r) = \sum_l \bar{\omega}_l \left[\frac{w_{2l}(r)}{r} \right]^2 \quad (C.13)$$

Kleinman [77] propôs uma maneira de se estender o procedimento de HSC para incluir correções relativísticas. Bachelet e Schlüter [78] e posteriormente BHS [26] colocaram esta sugestão em prática. Hamann [79] generalizou estes PP para energias arbitrárias (não somente ligadas).

Apêndice D

A forma operacional de $f(\vec{k}_f, \vec{k}_i)$

Vamos aqui obter a forma operacional para a amplitude de espalhamento. A expressão para $f(\vec{k}_f, \vec{k}_i)$ é

$$f(\vec{k}_f, \vec{k}_i) = -\frac{1}{2\pi} (\langle S_{\vec{k}_f} | V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle + \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle - \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle) \quad (D.1)$$

Utilizando as expansões

$$|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle = \sum_m a_m^{(+)}(\vec{k}_i) |\chi_m \rangle \quad (D.2)$$

e

$$|\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} \rangle = \sum_m a_m^{(-)}(\vec{k}_f) |\chi_m \rangle \quad (D.3)$$

chegamos a

$$f(\vec{k}_f, \vec{k}_i) = -\frac{1}{2\pi} \left[\sum_n a_n^{(+)}(\vec{k}_i) b_n^\dagger(\vec{k}_f) + \sum_m a_m^{(-)}(\vec{k}_f)^* b_m(\vec{k}_i) - \sum_m \sum_n a_m^{(-)}(\vec{k}_f)^* a_n^{(+)}(\vec{k}_i) d_{mn} \right] \quad (D.4)$$

onde definimos os elementos de matriz $b_m^\dagger(\vec{k}_f)$, $b_n(\vec{k}_i)$ e d_{mn} como

$$b_m^\dagger(\vec{k}_f) = \langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_m \rangle \quad (D.5)$$

$$b_n(\vec{k}_i) = \langle \chi_n | V | S_{\vec{k}_i} \rangle \quad (\text{D.6})$$

$$d_{mn} = \langle \chi_m | A^{(+)} | \chi_n \rangle \quad (\text{D.7})$$

Impondo a condição de extremo em relação aos coeficientes de expansão

$$\frac{\delta[f(\vec{k}_f, \vec{k}_i)]}{\delta a_m^{(+)}(\vec{k}_i)} = 0 \quad (\text{D.8})$$

$$\frac{\delta[f(\vec{k}_f, \vec{k}_i)]}{\delta a_m^{(-)}(\vec{k}_f)^*} = 0 \quad (\text{D.9})$$

obtemos da Eq. (D.8)

$$\sum_l a_l^{(-)}(\vec{k}_f)^* d_{lm} = b_l^\dagger(\vec{k}_f) \quad (\text{D.10})$$

e da Eq. (D.9)

$$\sum_l a_l^{(+)}(\vec{k}_i) d_{ml} = b_l(\vec{k}_i) \quad (\text{D.11})$$

Multiplicando ambos os lados da Eq. (D.10) por $(d^{-1})_{mn}$ e somando em m obtemos

$$a_n^{(-)}(\vec{k}_f)^* = \sum_l b_l^\dagger(\vec{k}_f) (d^{-1})_{ln} \quad (\text{D.12})$$

onde utilizamos o fato de que $\sum_m d_{lm} (d^{-1})_{mn} = \delta_{ln}$. Do mesmo modo, multiplicando ambos os lados da Eq. (D.11) por $(d^{-1})_{nm}$ e somando em m obtemos

$$a_n^{(+)}(\vec{k}_i) = \sum_l (d^{-1})_{nl} b_l(\vec{k}_i) \quad (\text{D.13})$$

Substituindo os coeficientes acima na Eq. (D.4) chegamos finalmente a

$$f(\vec{k}_f, \vec{k}_i) = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} b_m^\dagger(\vec{k}_f) (d^{-1})_{mn} b_n(\vec{k}_i) \quad (\text{D.14})$$

ou, na forma mais popular

$$f(\vec{k}_f, \vec{k}_i) = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_m \rangle (d^{-1})_{mn} \langle \chi_n | V | S_{\vec{k}_i} \rangle \quad (\text{D.15})$$

que é a expressão operacional desejada.

Apêndice E

O elemento de matriz $\langle \beta^{\mathbf{b}} | \hat{V}_{PP} | \alpha^{\mathbf{a}} \rangle$

Dados:

$$|\vec{k}\rangle = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (\text{E.1})$$

$$|\alpha^{\mathbf{a}}\rangle = (x - a_x)^l (y - a_y)^m (z - a_z)^n e^{-\alpha|\vec{r}-\vec{a}|^2} \quad (\text{E.2})$$

ou

$$|\alpha^{\mathbf{a}}\rangle = Q_{LM}(\vec{r} - \vec{a}) e^{-\alpha|\vec{r}-\vec{a}|^2} \quad (\text{E.3})$$

onde $Q_{LM}(\vec{r} - \vec{a})$ são polinômios em $(\vec{r} - \vec{a})$. O pseudopotencial é dado por

$$\hat{V}_{PP} = \hat{V}_{core} + \hat{V}_{ion} \quad (\text{E.4})$$

Queremos obter o elemento de matriz do pseudopotencial \hat{V}_{PP} entre duas funções Gaussianas Cartesianas $|\alpha^{\mathbf{a}}\rangle$ e $|\beta^{\mathbf{b}}\rangle$. Vamos considerar o pseudopotencial centrado na origem.

E.1 O termo $\langle \beta^{\mathbf{b}} | \hat{V}_{ion} | \alpha^{\mathbf{a}} \rangle$

Seja:

$$\hat{V}_{ion} = \sum_{n=0}^1 \sum_{j=1}^3 \sum_{l=0}^2 A_{njl} r^{2n} e^{-\sigma_{jl} r^2} \sum_{m=-l}^{+l} Y_l^m(\hat{r}) \int d\hat{r}' Y_l^m(\hat{r}') \quad (\text{E.5})$$

Primeiramente vamos calcular a integral angular

$$\int d\hat{r} Y_l^m(\hat{r}) Q_{LM}(\vec{r} - \vec{a}) e^{-\alpha|\vec{r}-\vec{a}|^2} \quad (\text{E.6})$$

que poder ser escrita como

$$e^{-\alpha(r^2-a^2)} \int d\hat{r} Y_l^m(\hat{r}) Q_{LM}(\vec{r} - \vec{a}) e^{2\alpha\vec{a}\cdot\vec{r}} \quad (\text{E.7})$$

Da expansão

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = 4\pi \sum_{l,m} i^l j_l(kr) Y_l^m(\hat{k}) Y_l^m(\hat{r}) \quad (\text{E.8})$$

tira-se a expansão

$$e^{i\vec{a}\cdot\vec{r}} = 4\pi \sum_{l,m} i_l(ur) Y_l^m(\hat{u}) Y_l^m(\hat{r}) \quad (\text{E.9})$$

onde $i_l(x)$ é a função de Bessel esférica para argumento imaginário dada por

$$i_l(x) = i^l j_l(-ix) \quad (\text{E.10})$$

Estamos usando harmônicas esféricas reais.

Das relações de recorrência para as funções esféricas de Bessel, obtemos as seguintes relações de recorrência para as funções $i_l(x)$

$$i_{l+1} = \frac{di_l(x)}{dx} - \frac{l}{x} i_l(x) \quad (\text{E.11})$$

$$i_{l-1} = \frac{di_l(x)}{dx} + \frac{l+1}{x} i_l(x) \quad (\text{E.12})$$

Para $l = 0$ e $l = -1$ temos

$$i_0(x) = \frac{\text{senhx}}{x} \quad (\text{E.13})$$

$$i_{-1}(x) = \frac{\cosh x}{x} \quad (\text{E.14})$$

Definimos agora os fatores estruturais $q(L, M, l, m, \lambda, \mu, \nu, \vec{a})$ por

$$Y_l^m(\hat{r})Q_{LM}(\vec{r} - \vec{a}) = \sum_{\lambda=0}^{L+l} \sum_{\mu=-\lambda}^{+\lambda} \sum_{\nu=|\lambda-l|}^L q(L, M, l, m, \lambda, \mu, \nu, \vec{a}) r^\nu Y_\lambda^\mu(\hat{r}) \quad (\text{E.15})$$

onde devemos obedecer à restrição de que $\nu + l + \lambda$ seja par.

Obtemos então, para o elemento de matriz

$$\begin{aligned} \langle \beta^b | \hat{V}_{ion} | \alpha^a \rangle &= (4\pi)^2 e^{-(\alpha a^2 + \beta b^2)} \sum_{njl} A_{njl} \sum_{\lambda'=0}^{L'+l} \sum_{\lambda=0}^{L+l} \sum_{\nu'=|\lambda'-l|}^{L'} \sum_{\nu=|\lambda-l|}^L \times \\ &\times \int_0^\infty r^{2+2n+\nu+\nu'} e^{-(\alpha+\beta+\sigma_{jl})r^2} i_\lambda(2\alpha ar) i_{\lambda'}(2\beta br) dr \times \\ &\times \sum_{\mu'=-\lambda'}^{+\lambda'} \sum_{\mu=-\lambda}^{+\lambda} Y_\lambda^\mu(\hat{a}) Y_{\lambda'}^{\mu'}(\hat{b}) \times \\ &\times \sum_{m=-l}^{+l} q(L, M, l, m, \lambda, \mu, \nu, \vec{a}) q(L', M', l, m, \lambda', \mu', \nu', \vec{b}) \quad (\text{E.16}) \end{aligned}$$

com as restrições de que $\nu + l + \lambda$ e $\nu' + l + \lambda'$ sejam pares.

Definimos as integrais $J(N, \lambda, \lambda', A, B)$ por

$$J(N, \lambda, \lambda', A, B) = e^{\frac{-(A+B)^2}{4}} \int_0^\infty r^{2+N} e^{-r^2} i_\lambda(Ar) i_{\lambda'}(Br) dr \quad (\text{E.17})$$

e notamos que as integrais dependem apenas de $s = \nu + \nu'$, em vez de depender de ν e ν' separadamente.

A expressão final para o elemento de matriz fica

$$\langle \beta^b | \hat{V}_{ion} | \alpha^a \rangle = (4\pi)^2 \sum_{jl} e^{-(\alpha a^2 + \beta b^2) + \frac{(\alpha a + \beta b)^2}{\alpha + \beta + \sigma_{jl}}} \sum_{\lambda'=0}^{L'+l} \sum_{\lambda=0}^{L+l} \sum_{s=|\lambda'-l|+|\lambda-l|}^{L+L'} \times$$

$$\begin{aligned}
& \times \left[\sum_n A_{njl} (\alpha + \beta + \sigma_{jl})^{-\frac{3+2n+s}{2}} J \left(2n + s, \lambda, \lambda', \frac{2\alpha a}{\alpha + \beta + \sigma_{jl}^{\frac{1}{2}}}, \frac{2\beta b}{\alpha + \beta + \sigma_{jl}^{\frac{1}{2}}} \right) \right] \times \\
& \times \sum_{\mu'=-\lambda'}^{+\lambda'} \sum_{\mu=-\lambda}^{+\lambda} Y_{\lambda}^{\mu}(\hat{a}) Y_{\lambda'}^{\mu'}(\hat{b}) \sum_{\nu=|\lambda-l|, s-L'}^{L, s-|\lambda'-l|} \sum_{m=-l}^{+l} \times \\
& \times q(L, M, l, m, \lambda, \mu, \nu, \vec{a}) q(L', M', l, m, \lambda', \mu', s - \nu, \vec{b}) \tag{E.18}
\end{aligned}$$

onde no somatório em ν devemos escolher como limite inferior o maior entre os valores $|\lambda - l|, s - L'$ e como limite superior o menor entre os valores $L, s - |\lambda' - l|$.

E.1.1 Cálculo dos fatores de estrutura $q(L, M, l, m, \lambda, \mu, \nu, \vec{a})$

Considere a definição dos fatores de estrutura

$$Y_l^m(\hat{r}) Q_{LM}(\vec{r} - \vec{a}) = \sum_{\lambda=0}^{L+l} \sum_{\mu=-\lambda}^{+\lambda} \sum_{\nu=|\lambda-l|}^L q(L, M, l, m, \lambda, \mu, \nu, \vec{a}) r^{\nu} Y_{\lambda}^{\mu}(\hat{r}) \tag{E.19}$$

Se fizermos a inversão

$$\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$$

$$\vec{a} \rightarrow -\vec{a}$$

descobrimos que

$$q(L, M, l, m, \lambda, \mu, \nu, -\vec{a}) = (-1)^{L+l+\lambda} q(L, M, l, m, \lambda, \mu, \nu, \vec{a})$$

que é a única operação de simetria sendo usada.

Há $(L + l + 1)^2$ harmônicas esféricas Y_{λ}^{μ} envolvidas. Vamos considerar $(L + l + 1)^2$ vetores unitários \hat{r}_i escolhidos por sorteio. A matriz quadrada $Y_{\lambda}^{\mu}(\hat{r}_i)$ pode ser invertida para obtermos

$$\sum_i Y_l^m(\hat{r}_i) Q_{LM}(r\hat{r}_i - \vec{a}) [Y_{\lambda}^{\mu}(\hat{r}_i)]^{-1} = \sum_{\nu=|\lambda-l|}^L q(L, M, l, m, \lambda, \mu, \nu, \vec{a}) r^{\nu} \tag{E.20}$$

Esta relação é usada em alguns poucos raios r_j para obter

$$\sum_j \sum_i Y_l^m(\hat{r}_i) Q_{LM}(r_j \hat{r}_i - \vec{a}) [Y_\lambda^\mu(\hat{r}_i)]^{-1} [r_j^\nu]^{-1} = q(L, M, l, m, \lambda, \mu, \nu, \vec{a}) \quad (\text{E.21})$$

Este método dispensa os coeficientes de Clebsch-Gordan e só exige uma sub-rotina para inverter matrizes e uma para calcular harmônicas esféricas.

E.1.2 Cálculo das integrais $J(N, \lambda, \lambda', A, B)$

Considere a definição das integrais $J(N, \lambda, \lambda', A, B)$

$$J(N, \lambda, \lambda', A, B) = e^{\frac{-(A+B)^2}{4}} \int_0^\infty r^{2+N} e^{-r^2} i_\lambda(Ar) i_{\lambda'}(Br) dr \quad (\text{E.22})$$

A partir das relações de recorrência das funções $i_\lambda(x)$ dadas pelas Eqs. (E.11) e (E.12) obtemos

$$J(N, \lambda, \lambda', A, B) = J(N, \lambda - 2, \lambda', A, B) - \frac{2\lambda - 1}{A} J(N - 1, \lambda - 1, \lambda', A, B) \quad (\text{E.23})$$

e

$$J(N, \lambda, \lambda', A, B) = J(N, \lambda, \lambda' - 2, A, B) - \frac{2\lambda' - 1}{B} J(N - 1, \lambda, \lambda' - 1, A, B) \quad (\text{E.24})$$

Além disso, uma integração por partes leva à

$$\begin{aligned} (N - \lambda - \lambda' + 1)J(N, \lambda, \lambda', A, B) &= 2J(N + 2, \lambda, \lambda', A, B) - \\ &- AJ(N + 1, \lambda - 1, \lambda', A, B) - \\ &- BJ(N + 1, \lambda, \lambda' - 1, A, B) \end{aligned} \quad (\text{E.25})$$

E.2 O termo $\langle \beta^b | \hat{V}_{core} | \alpha^a \rangle$

Seja:

$$\hat{V}_{core} = -\frac{Z_v}{r} \sum_{i=1}^2 c_i \operatorname{erf}(\rho_i^{1/2} r) \quad (\text{E.26})$$

queremos calcular a integral

$$\begin{aligned} \langle \beta^b | \hat{V}_{core} | \alpha^a \rangle &= -Z_v \sum_{i=1}^2 \int d\vec{r} Q_{LM}(\vec{r} - \vec{a}) Q_{L'M'}(\vec{r} - \vec{b}) \times \\ &\quad \times e^{-\alpha(\vec{r}-\vec{a})^2 - \beta(\vec{r}-\vec{b})^2} \frac{c_i}{r} \operatorname{erf}(\rho_i^{1/2} r) \end{aligned} \quad (\text{E.27})$$

que pode ser reescrita como

$$\begin{aligned} \langle \beta^b | \hat{V}_{core} | \alpha^a \rangle &= -Z_v e^{-\alpha a^2 - \beta b^2} \sum_{i=1}^2 c_i \int_0^\infty dr r \operatorname{erf}(\rho_i^{1/2} r) e^{-(\alpha+\beta)r^2} \times \\ &\quad \times \int d\hat{r} Q_{LM}(r\hat{r} - \vec{a}) Q_{L'M'}(r\hat{r} - \vec{b}) e^{2(\alpha\vec{a} + \beta\vec{b}) \cdot r\hat{r}} \end{aligned} \quad (\text{E.28})$$

Definimos os fatores de estrutura $r(L, M, L', M', n, \lambda, \mu, \vec{a}, \vec{b})$ por

$$\begin{aligned} Q_{LM}(r\hat{r} - \vec{a}) Q_{L'M'}(r\hat{r} - \vec{b}) &= \sum_{\lambda=0}^{L+L'} \sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda} \sum_{n=\lambda}^{\frac{(L+L'+\lambda)}{2}} r^{2n-\lambda} Y_{\lambda}^{\mu}(\hat{r}) \times \\ &\quad \times r(L, M, L', M', n, \lambda, \mu, \vec{a}, \vec{b}) \end{aligned} \quad (\text{E.29})$$

e definimos as integrais radiais $K(n, \lambda, X, Y)$ por

$$K(n, \lambda, X, Y) = \int_0^\infty dr r^{2n-\lambda+1} \operatorname{erf}(X^{1/2} r) e^{-r^2} i_{\lambda}(Yr) \quad (\text{E.30})$$

cuja relação de recorrência é

$$K(n, \lambda, X, Y) = K(n-1, \lambda-2, X, Y) - \frac{2\lambda-1}{Y} K(n-1, \lambda-1, X, Y) \quad (\text{E.31})$$

Com isto, a forma final do elemento de matriz é

$$\begin{aligned}
\langle \beta^b | \hat{V}_{core} | \alpha^a \rangle &= -4\pi Z_\nu e^{-(\alpha a^2 + \beta b^2)} \sum_{i=1}^2 c_i \sum_{\lambda=0}^{L+L'} \sum_{n=\lambda}^{\frac{(L+L'+\lambda)}{2}} \times \\
&\times (\alpha + \beta)^{\frac{(\lambda-2n-2)}{2}} K \left(n, \lambda, \frac{\rho_i}{\alpha + \beta}, \frac{2|\alpha \vec{a} + \beta \vec{b}|}{(\alpha + \beta)^{\frac{1}{2}}} \right) \times \\
&\times \sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda} r(L, M, L', M', n, \lambda, \mu, \vec{a}, \vec{b}) Y_\lambda^\mu \left(\frac{\alpha \vec{a} + \beta \vec{b}}{|\alpha \vec{a} + \beta \vec{b}|} \right) \quad (E.32)
\end{aligned}$$

Os fatores de estrutura $r(L, M, L', M', n, \lambda, \mu, \vec{a}, \vec{b})$ são calculados da mesma maneira que os fatores de estrutura $q(L, M, l, m, \lambda, \mu, \nu, \vec{a})$.

E.2.1 As integrais $K(n, \lambda, X, Y)$

A definição das integrais $K(n, \lambda, X, Y)$ é

$$K(n, \lambda, X, Y) = \int_0^\infty dr r^{2n-\lambda+1} \operatorname{erf}(X^{\frac{1}{2}}r) e^{-r^2} i_\lambda(Yr) \quad (E.33)$$

É conveniente definir a função $\bar{K}(n, \lambda, X, Y)$ por

$$\bar{K}(n, \lambda, X, Y) = e^{-\frac{Y^2}{4}} K(n, \lambda, X, Y) \quad (E.34)$$

A regra de recorrência para $\bar{K}(n, \lambda, X, Y)$ é

$$\begin{aligned}
\bar{K}(n, \lambda, X, Y) &= \frac{2}{Y} \bar{K}(n-1, \lambda-2, X, Y) - \frac{2n}{Y} \bar{K}(n-1, \lambda-1, X, Y) - \\
&- \frac{X^{\frac{1}{2}}}{\pi^{\frac{1}{2}} Y} \bar{F}(n, \lambda, X, Y) \quad (E.35)
\end{aligned}$$

para

$$1 \leq \lambda \leq L + L' ; \lambda \leq n \leq L + L'$$

onde

$$\bar{F}(n, \lambda, X, Y) = e^{-\frac{Y^2}{4}} \int_{-\infty}^{+\infty} dr r^{2n-\lambda+1} e^{-(1+X)r^2} i_{\lambda-1}(Yr) \quad (\text{E.36})$$

cuja regra de recorrência obtida por integração por partes é

$$F(n+1, \lambda+1, X, Y) = \frac{2(1+X)}{Y} \bar{F}(n+1, \lambda, X, Y) - \frac{2n+1}{Y} \bar{F}(n, \lambda, X, Y) \quad (\text{E.37})$$

Apêndice F

O elemento de matriz $\langle \vec{k} | \hat{V}_{PP} | \alpha^a \rangle$

Dados:

$$|\vec{k}\rangle = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (\text{F.1})$$

$$|\alpha^a\rangle = (x - a_x)^l (y - a_y)^m (z - a_z)^n e^{-\alpha|\vec{r}-\vec{a}|^2} \quad (\text{F.2})$$

ou

$$|\alpha^a\rangle = Q_{LM}(\vec{r} - \vec{a}) e^{-\alpha|\vec{r}-\vec{a}|^2} \quad (\text{F.3})$$

Queremos calcular o elemento de matriz do pseudopotencial entre uma onda plana $|\vec{k}\rangle$ e uma função Gaussiana Cartesiana $|\alpha^a\rangle$. Como foi feito no apêndice anterior o centro do pseudopotencial é colocado na origem.

F.1 O termo $\langle \vec{k} | \hat{V}_{ion} | \alpha^a \rangle$

O termo iônico do pseudopotencial é

$$\hat{V}_{ion} = \sum_{n=0}^1 \sum_{j=1}^3 \sum_{l=0}^2 A_{njl} r^{2n} e^{-\sigma_j r^2} \sum_{m=-l}^{+l} Y_l^m(\hat{r}) \int d\hat{r}' Y_l^m(\hat{r}') \quad (\text{F.4})$$

Vamos considerar a integral angular

$$\int d\hat{r} Y_l^m(\hat{r}) Q_{LM}(\vec{r} - \vec{a}) e^{-\alpha|\vec{r}-\vec{a}|^2} \quad (\text{F.5})$$

Repetindo o procedimento do apêndice anterior a integral acima fica

$$4\pi e^{-\alpha(r^2+a^2)} \sum_{\lambda=0}^{l+L} \sum_{\nu=|\lambda-l|}^L i_\lambda(2\alpha ar) r^\nu \sum_{\mu=-\lambda}^{+\lambda} q(L, M, l, m, \lambda, \mu, \nu, \vec{a}) Y_\lambda^\mu(\hat{a}) \quad (\text{F.6})$$

onde $i_\lambda(x)$ é a função de Bessel para argumento imaginário, definida no apêndice anterior.

O elemento de matriz agora fica

$$\begin{aligned} \langle \vec{k} | \hat{V}_{ion} | \alpha^a \rangle &= 4\pi e^{-\alpha a^2} \sum_{n=0}^1 \sum_{j=1}^3 \sum_{l=0}^2 A_{njl} \sum_{\lambda=0}^{l+L} \sum_{\nu=|\lambda-l|}^L \sum_{m=-l}^{+l} \times \\ &\times \int_0^\infty dr r^{2n+\nu+2} e^{-(\sigma_{jl}+\alpha)r^2} i_\lambda(2\alpha ar) \int d\hat{r} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} Y_l^m(\hat{r}) \times \\ &\times \sum_{\mu=-\lambda}^{+\lambda} q(L, M, l, m, \lambda, \mu, \nu, \vec{a}) Y_\lambda^\mu(\hat{a}) \end{aligned} \quad (\text{F.7})$$

onde vale a restrição de que $\nu + \lambda + l$ seja par.

Utilizando a expansão de ondas planas em harmônicas esféricas, a integral angular

$$\int d\hat{r} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} Y_l^m(\hat{r}) \quad (\text{F.8})$$

fica

$$4\pi (-i)^l j_l(kr) Y_l^m(\hat{k}) \quad (\text{F.9})$$

onde $j_l(x)$ é a função esférica de Bessel. O elemento de matriz então fica

$$\begin{aligned} \langle \vec{k} | \hat{V}_{ion} | \alpha^a \rangle &= (4\pi)^2 e^{-\alpha a^2} \sum_{n=0}^1 \sum_{j=1}^3 \sum_{l=0}^2 (-i)^l A_{njl} \sum_{\lambda=0}^{l+L} \sum_{\nu=|\lambda-l|}^L \times \\ &\times \int_0^\infty dr r^{2n+\nu+2} e^{-(\sigma_{jl}+\alpha)r^2} i_\lambda(2\alpha ar) j_l(kr) \times \\ &\times \sum_{m=-l}^{+l} Y_l^m(\hat{k}) \sum_{\mu=-\lambda}^{+\lambda} q(L, M, l, m, \lambda, \mu, \nu, \vec{a}) Y_\lambda^\mu(\hat{a}) \end{aligned} \quad (\text{F.10})$$

Vamos definir agora as integrais radiais $G(N, \lambda, l, A, B)$ por

$$G(N, \lambda, l, A, B) = e^{-\frac{(A^2 - B^2)}{4}} \int_0^\infty dr r^{N+2} e^{-r^2} i_\lambda(Ar) j_l(Br) \quad (\text{F.11})$$

Utilizando as relações de recorrência para as funções $i_\lambda(x)$ e $j_l(x)$, obtemos as seguintes relações de recorrência para as integrais $G(N, \lambda, l, A, B)$

$$G(N, \lambda, l, A, B) = G(N, \lambda - 2, l, A, B) - \frac{2\lambda - 1}{A} G(N - 1, \lambda - 1, l, A, B) \quad (\text{F.12})$$

$$G(N, \lambda, l, A, B) = \frac{2l - 1}{B} G(N - 1, \lambda, l - 1, A, B) - G(N, \lambda, l - 2, A, B) \quad (\text{F.13})$$

Fazendo uma integração por partes, obtemos mais duas relações de recorrência

$$\begin{aligned} (N - \lambda - l + 1)G(N, \lambda, l, A, B) &= 2G(N + 2, \lambda, l, A, B) - \\ &- AG(N + 1, \lambda - 1, l, A, B) - \\ &- BG(N + 1, \lambda, l - 1, A, B) \end{aligned} \quad (\text{F.14})$$

$$\begin{aligned} (N + \lambda + l + 3)G(N, \lambda, l, A, B) &= 2G(N + 2, \lambda, l, A, B) - \\ &- AG(N + 1, \lambda + 1, l, A, B) - \\ &- BG(N + 1, \lambda, l + 1, A, B) \end{aligned} \quad (\text{F.15})$$

Podemos agora escrever a forma final do elemento de matriz. Ela é

$$\langle \vec{k} | \hat{V}_{ion} | \alpha^a \rangle = (4\pi)^2 \sum_{l=0}^2 (-i)^l \sum_{\lambda=0}^{l+L} \sum_{\nu=|\lambda-l|}^L \times$$

$$\begin{aligned} & \times \left[\sum_{j=1}^3 e^{-\frac{\alpha\sigma_{jl}a^2 + \frac{k^2}{4}}{\alpha + \sigma_{jl}}} \sum_{n=0}^1 \frac{A_{njl}}{(\sigma_{jl} + \alpha)^{\frac{2n+\nu+3}{2}}} G \left(2n + \nu, \lambda, l, \frac{2\alpha a}{(\alpha + \sigma_{jl})^{\frac{1}{2}}}, \frac{k}{(\alpha + \sigma_{jl})^{\frac{1}{2}}} \right) \right] \times \\ & \times \left[\sum_{m=-l}^{+l} Y_l^m(\hat{k}) \sum_{\mu=-\lambda}^{+\lambda} q(L, M, l, m, \lambda, \mu, \nu, \vec{a}) Y_\lambda^\mu(\hat{a}) \right] \end{aligned} \quad (\text{F.16})$$

Aqui também deve ser obedecida a condição de que $\nu + l + \lambda$ seja par.

F.2 O termo $\langle \vec{k} | \hat{V}_{core} | \alpha^a \rangle$

O termo local do pseudopotencial é

$$\hat{V}_{core} = -\frac{Z_v}{r} \sum_{i=1}^2 c_i \text{erf}(\rho_i^{1/2} r) \quad (\text{F.17})$$

Se escrevermos

$$Q_{LM}(\vec{r} - \vec{a}) = Q_{LM}(i\vec{\nabla}_{\vec{k}}) \quad (\text{F.18})$$

o elemento de matriz fica

$$\langle \vec{k} | \hat{V}_{core} | \alpha^a \rangle = -Z_v e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}} Q_{LM}(i\vec{\nabla}_{\vec{k}}) \sum_{m=1}^2 c_m H_m(\vec{k}, \vec{a}) \quad (\text{F.19})$$

onde

$$H_m(\vec{k}, \vec{a}) = \int d\vec{r} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{a})} \frac{1}{r} \text{erf}[\rho_m^{1/2} r] e^{-\alpha|\vec{r} - \vec{a}|^2} \quad (\text{F.20})$$

Pelo teorema da convolução

$$H(\vec{k}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{k}' F(\vec{k}') G(\vec{k} - \vec{k}') \quad (\text{F.21})$$

onde

$$F(\vec{k}) = \int d\vec{r} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} f(\vec{r}) \quad (\text{F.22})$$

$$G(\vec{k}) = \int d\vec{r} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} g(\vec{r}) \quad (\text{F.23})$$

No nosso caso

$$H_m(\vec{k}, \vec{a}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}} \int d\vec{r} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} f(\vec{r}) g(\vec{r}) \quad (\text{F.24})$$

com

$$f(\vec{r}) = \frac{1}{r} e r f[\rho_m^{\frac{1}{2}} r] \quad (\text{F.25})$$

e

$$g(\vec{r}) = e^{-\alpha|\vec{r}-\vec{a}|^2} \quad (\text{F.26})$$

onde

$$F(\vec{k}) = \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\rho_m}} \quad (\text{F.27})$$

e

$$G(\vec{k}) = \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{a}} e^{-\frac{k^2}{4\alpha}} \quad (\text{F.28})$$

Temos então

$$H_m(\vec{k}, \vec{a}) = \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{k^2}{4\alpha}} \int d\vec{k}' \frac{1}{k'^2} e^{-\gamma_m k'^2} e^{i\vec{k}'\cdot\vec{a}} e^{\frac{\vec{k}}{2\alpha}\cdot\vec{k}'} \quad (\text{F.29})$$

onde definimos

$$\gamma_m = \frac{1}{4} \left(\frac{\rho_m + \alpha}{\rho_m \alpha} \right) \quad (\text{F.30})$$

Vamos considerar a seguinte relação

$$e^{i\vec{a}\cdot\vec{k}} e^{\vec{b}\cdot\vec{k}} = e^{\frac{\vec{b}}{i}\cdot\vec{\nabla}_a} e^{i\vec{a}\cdot\vec{k}} = e^{i\left(\vec{a} + \frac{\vec{b}}{i}\right)\cdot\vec{k}} \quad (\text{F.31})$$

então

$$\int d\vec{k}' f(\vec{k}') e^{\frac{\vec{b}}{i}\cdot\vec{\nabla}_a} e^{i\vec{a}\cdot\vec{k}'} = e^{\frac{\vec{b}}{i}\cdot\vec{\nabla}_a} \int d\vec{k}' f(\vec{k}') e^{i\vec{a}\cdot\vec{k}'} = e^{\frac{\vec{b}}{i}\cdot\vec{\nabla}_a} F(\vec{a}) = F\left(\vec{a} + \frac{\vec{b}}{i}\right) \quad (\text{F.32})$$

Usando isto em $H_m(\vec{k}, \vec{a})$ obtemos

$$H_m(\vec{k}, \vec{a}) = \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{k^2}{4\alpha}} \frac{1}{|\vec{a} + \frac{\vec{k}}{i2\alpha}|} \text{erf}\left[\frac{|\vec{a} + \frac{\vec{k}}{i2\alpha}|}{2\gamma_m^{\frac{1}{2}}}\right] \quad (\text{F.33})$$

que fornece a seguinte forma final para o elemento de matriz

$$\begin{aligned} \langle \vec{k} | \hat{V}_{core} | \alpha^a \rangle &= -Z_v \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{a}} \sum_{m=1}^2 c_m Q_{LM}(i\vec{\nabla}_{\vec{k}}) \times \\ &\times \left[e^{-\frac{k^2}{4\alpha}} \frac{1}{|\vec{a} + \frac{\vec{k}}{i2\alpha}|} \text{erf}\left(\frac{|\vec{a} + \frac{\vec{k}}{i2\alpha}|}{2\gamma_m^{\frac{1}{2}}}\right) \right] \end{aligned} \quad (\text{F.34})$$

F.2.1 Cálculo de $F(\vec{k})$

Seja

$$F(\vec{k}) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{r} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \frac{1}{r} \text{erf}[\rho_m^{\frac{1}{2}} r] \quad (\text{F.35})$$

onde

$$\text{erf}[\rho_m^{\frac{1}{2}} r] = 1 - \text{erfc}[\rho_m^{\frac{1}{2}} r] \quad (\text{F.36})$$

e

$$\text{erf}(0) = 0, \text{erf}(\infty) = 1; \text{erfc}(0) = 1, \text{erfc}(\infty) = 0 \quad (\text{F.37})$$

além disso

$$\frac{der f(x)}{dx} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2} \quad (\text{F.38})$$

e

$$\frac{der fc(x)}{dx} = -\frac{der f(x)}{dx} \quad (\text{F.39})$$

Com isto $F(\vec{k})$ fica

$$F(\vec{k}) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{r} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \frac{1}{r} \left(1 - erfc[\rho_m^{\frac{1}{2}} r] \right) \quad (\text{F.40})$$

ou

$$F(\vec{k}) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{r} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \frac{1}{r} - \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{r} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} erfc[\rho_m^{\frac{1}{2}} r] \quad (\text{F.41})$$

Para o cálculo da transformada de Fourier do potencial Coulombiano usa-se o artifício de calcular a transformada de Fourier do potencial Coulombiano blindado dado por

$$\frac{e^{-\epsilon r}}{r} \quad (\text{F.42})$$

e depois tomar o limite quando ϵ tende a zero. Isto fornece

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{r} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \frac{e^{-\epsilon r}}{r} = \frac{4\pi}{k^2} \quad (\text{F.43})$$

A outra integral é facilmente calculada resultando em

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{r} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} erfc[\rho_m^{\frac{1}{2}} r] = \frac{4\pi}{k^2} \left(1 - e^{-\frac{k^2}{4\rho_m}} \right) \quad (\text{F.44})$$

Logo

$$F(\vec{k}) = \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\rho_m}} \quad (\text{F.45})$$

Bibliografia

- [1] A. Garscadden, *Z. Phys. D* **24**, 97 (1992)
- [2] X. H. Wan, J. H. Moore e J. A. Tossel, *J. Chem. Phys.* **91**, 7340 (1989)
- [3] A. Szabo e N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, McGraw-Hill Publishing Company, Primeira Edição Revisada, 1989
- [4] K. Takatsuka e V. McKoy, *Phys. Rev. A* **24**, 2473 (1981); K. Takatsuka e V. McKoy, *Phys. Rev. A* **30**, 1734 (1984); M. A. P. Lima e V. McKoy, *Phys. Rev. A* **30**, 501 (1988)
- [5] B. I. Schneider e T. N. Rescigno, *Phys. Rev. A* **37**, 3749 (1988)
- [6] P. G. Burke, I. Mackey e I. Shimamura, *J. Phys. B* **10**, 2497 (1977)
- [7] B. I. Schneider e L. A. Collins, *J. Phys. B* **14**, L101 (1981)
- [8] M. A. P. Lima, T. L. Gibson, W. Huo e V. McKoy, *Phys. Rev. A* **32**, 2696 (1985)
- [9] C. W. McCurdy e T. N. Rescigno, *Phys. Rev. A* **39**, 4487 (1989)
- [10] C. Winstead e V. McKoy, *Phys. Rev. A* **42**, 5357 (1990)
- [11] W. Sun, C. W. McCurdy e B. H. Lengsfeld III, *Phys. Rev. A* **45**, 6323 (1992)
- [12] M. A. P. Lima, T. L. Gibson, W. M. Huo e V. McKoy, *J. Phys. B* **18**, L865 (1985)
- [13] K. L. Baluja, C. J. Noble e J. Tennyson, *J. Phys. B* **18**, L851 (1985)

- [14] B. I. Schneider e L. A. Collins, J. Phys. B **18**, L857 (1985)
- [15] Q. Sun, C. Winstead, V. McKoy, J. S. E. Germano e M. A. P. Lima, Phys. Rev. A **46**, 2462 (1992)
- [16] T. N. Rescigno, B. H. Lengsfeld III e C. W. McCurdy, Phys. Rev. A **41**, 2462 (1990)
- [17] T. N. Rescigno, C. W. McCurdy e B. I. Schneider, Phys. Rev. Lett. **63**, 248 (1989)
- [18] B. I. Schneider, T. N. Rescigno, B. H. Lengsfeld III e C. W. McCurdy, Phys. Rev. Lett. **66**, 2728 (1991)
- [19] M. A. P. Lima, K. Watari e V. McKoy, Phys. Rev. A **39**, 4312 (1989)
- [20] W. M. Huo, Phys. Rev. A **38**, 3303 (1988)
- [21] C. Winstead, P. G. Hipes, M. A. P. Lima e V. McKoy, J. Chem. Phys. **94**, 5455 (1991)
- [22] Q. Sun, C. Winstead, V. McKoy e M. A. P. Lima, J. Chem. Phys. **96**, 3531 (1992)
- [23] C. Winstead, Q. Sun e V. McKoy, J. Chem. Phys. **96**, 4246 (1992)
- [24] J. C. Phillips e L. Kleinman, Phys. Rev. **116**, 287 (1959)
- [25] D. R. Hamann, M. Schlüter e C. Chiang, Phys. Rev. Lett. **43**, 1494 (1979)
- [26] G. B. Bachelet, D. R. Hamann e M. Schlüter, Phys. Rev. B **26**, 4199 (1982)
- [27] G. B. Bachelet, H. S. Greenside, G. A. Baraff e M. Schlüter, Phys. Rev. B **24**, 4745 (1981)
- [28] J. E. Northrup, J. Ihm e M. L. Cohen, Phys. Rev. Lett. **47**, 1910 (1981); M. T. Yin e M. L. Cohen, Phys. Rev. B **24**, 6121 (1981)
- [29] S. Saito e A. Oshiyama, Phys. Rev. Lett. **66**, 2367 (1991); Q.-M. Zhang, J.-Y. Yi e J. Bernholc, *ibid.* **66**, 2633 (1991)

- [30] J. Ihm e J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* **24**, 4191 (1981)
- [31] F. Gygi e A. Baldereschi, *Phys. Rev. B* **34**, 4405 (1986)
- [32] C. Woodward e A. B. Kunz, *Phys. Rev. B* **37**, 2674 (1988-I)
- [33] B. Plenkiewicz, P. Plenkiewicz, P. Baillargeon e J. -P. Jay-Gerin, *Phys. Rev. A* **36**, 2002 (1987)
- [34] M. H. F. Bettega, Tese de Mestrado, Universidade de São Paulo, (1990)
- [35] N. F. Lane, *Rev. Mod. Phys.* **52**, 29 (1980)
- [36] B. A. Lippmann e J. Schwinger, *Phys. Rev. A* **79**, 469 (1950)
- [37] C. J. Joachain, *Quantum Collision Theory*, North Holland, 1975
- [38] J. J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*, Adisson-Wesley Publishing Company Inc., 1985
- [39] S. Geltman, *Topics in Atomic Collision Theory*, Academic Press (New York and London), pg. 99
- [40] M. A. P. Lima, L. M. Brescansin, A. J. R. da Silva, C. Winstead e V. McKoy, *Phys. Rev. A* **41**, 327 (1990)
- [41] W. J. Hunt e W. A. Goddard III, *Chem. Phys. Lett.* **3**, 414 (1969)
- [42] R. Piccolo, *Phys. Rev. A* **41**, 4704 (1990)
- [43] T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **53**, 2823 (1970)
- [44] Tese de mestrado de Alexandra P. Policastro, sob a orientação dos profs. Drs. Marco A. P. Lima e Luiz G. Ferreira
- [45] F. J. da Paixão, M. A. P. Lima e V. McKoy, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1698 (1992)

- [46] T. N. Rescigno e B. I. Schneider, *Phys. Rev. A* **45**, 2894 (1992)
- [47] C. Winstead, Q. Sun, V. McKoy, J. L. da Silva Lino e M. A. P. Lima, *Z. Phys. D* **24**, 141 (1992)
- [48] J. S. E. Germano e M. A. P. Lima, submetido ao *Phys. Rev. A*
- [49] M. Braustein, V. McKoy, L. E. Machado, L. M. Brescansin e M. A. P. Lima, *J. Chem. Phys.* **89**, 2998 (1988)
- [50] S. Nagano, Z. -P. Luo, H. Metiu, W. M. Huo, M. A. P. Lima e V. McKoy, *J. Chem. Phys.* **85**, 6153 (1986); *Surf., Sci. Lett.* **186**, L548 (1987)
- [51] P. Hohenberg e W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964)
- [52] D. M. Ceperley e B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980)
- [53] J. Perdew e A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981)
- [54] W. Kohn e L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965)
- [55] A. Redondo, W. A. Goddard III e T. C. McGill, *Phys. Rev. B* **15**, 5038 (1977)
- [56] P. J. Hay e W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **82**, 270 (1985); W. R. Wadt e P. J. Hay, *ibid* **82**, 284 (1985); P. J. Hay e W. R. Wadt, *ibid* **82**, 299 (1985)
- [57] W. C. Topp e J. J. Hopfield, *Phys. Rev. B* **7**, 1295 (1973)
- [58] G. P. Kerker, *J. Phys. C* **13**, L189 (1980)
- [59] L. Kleinman e D. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1425 (1982)
- [60] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **41**, 5414 (1990-I)
- [61] A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras e J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* **41**, 1227 (1990-I)

- [62] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **32**, 8412 (1985); *ibid* **41**, 7892 (1990-I)
- [63] E. L. Shirley, D. C. Allan, R. M. Martin e J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B **40**, 3652 (1989)
- [64] M. Y. Chou, Phys. Rev. B **45**, 11465 (1992-II)
- [65] M. Saito, O. Sugino e A. Oshiyama, Phys. Rev. B **46**, 2606 (1992-II)
- [66] R. Car e M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. **55**, 2471 (1985)
- [67] L. R. Kahn e W. A. Goddard III, J. Chem. Phys. **56**, 2685 (1972)
- [68] C. F. Melius e W. A. Goddard III, Phys. Rev. A **10**, 1528 (1974)
- [69] L. R. Kahn, P. Baybutt e D. G. Truhlar, J. Chem. Phys. **65**, 3826 (1976)
- [70] P. A. Christiansen, Y. S. Lee e K. S. Pitzer, J. Chem. Phys. **71**, 4445 (1979)
- [71] S. Topiol, A. Zunger e M. A. Ratner, Chem. Phys. Lett **49**, 367 (1977)
- [72] A. Zunger, J. Vac. Sci. Technol. **16**, 1337 (1979)
- [73] N. R. Kestner, J. Jortner, M. H. Cohen e S. A. Rice, Phys. Rev. **140**, A56 (1965)
- [74] J. C. Tully, Phys. Rev. **181**, 7 (1969)
- [75] P. G. Burke e N. Chandra, J. Phys. B **5**, 1696 (1972); N. Chandra e P. G. Burke *ibid*, **6**, 2355 (1973)
- [76] D. M. Bylander e L. Kleinman, Phys. Rev. B **46**, 9837 (1992-I)
- [77] L. Kleinman, Phys. Rev. B **21**, 2630 (1980)
- [78] G. B. Bachelet e M. Schlüter, Phys. Rev. B **25**, 2103 (1982)
- [79] D. R. Hamann, Phys. Rev. B **40**, 2980 (1989-I)