
**ESTUDOS DE DIFERENTES
PSEUDOPOTENCIAIS DE NORMA
CONSERVADA EM CÁLCULO
DE ESPALHAMENTO
DE ELÉTRONS POR MOLÉCULA**

Antonio José Silva Oliveira

ESTUDOS DE DIFERENTES PSEUDOPOTENCIAIS DE NORMA CONSERVADA EM CÁLCULO DE ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS POR MOLÉCULA

ANTONIO JOSÉ SILVA OLIVEIRA

Orientador: Prof. Dr. LUIZ GUIMARÃES FERREIRA

Co-orientador: Prof. Dr. MARCO AURÉLIO P. LIMA

Tese apresentada ao Instituto de Física *Gleb Wataghin*

para obtenção do título de doutor em Física

Área: Física Atômica e Molecular

Campinas, UNICAMP, 1997.

PARECER :

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À REDAÇÃO FINAL
DA TESE DE DOUTORADO DEFENDIDA PELO SR.

ANTONIO JOSÉ SILVA OLIVEIRA E APROVADA
PELA COMISSÃO JULGADORA.

ANTONIO ' JOSÉ ' SILVA OLIVEIRA E APROVADA #
PELA COMISSÃO JULGADORA.

ANTONIO ' JOSÉ ' SILVA OLIVEIRA E APROVADA #



INSTITUTO DE FÍSICA
GLEB WATAGHIN

PARECER DE APROVAÇÃO
DEFESA DE TESE DE DOUTORADO
ANTONIO JOSÉ SILVA OLIVEIRA

DATA : 05 / 12 / 97

BANCA EXAMINADORA:

- Prof. Dr. Luiz Guimarães Ferreira (Orientador do Candidato)

- Prof. Dr. Armando Corbani Ferraz

- Prof. Dr. Luiz Eugênio Machado

- Prof. Dr. Alex Antonelli

- Prof. Dr. Marco Aurélio Pinheiro Lima

aos meus filhos

Clóvis, Thina e Rafael

À Concita

Agradecimentos

. Aos amigos do Departamento de Física da Universidade Federal do Maranhão pela confiança e oportunidade dada para realização deste trabalho.

. À Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

. Ao *Guima*, pelas sugestões, dedicação e eficiente orientação neste trabalho, bem como sua valiosa amizade.

. Ao *Marco*, pela amizade e co-orientação neste trabalho.

. Ao *Bresca e Marcio Bettega* pelas sugestões no decorrer deste trabalho.

. Ao pessoal da CPG: *Maria Ignês, Márcia e Armadinho* pelo serviço de secretaria.

. Aos colegas de grupo *David, Cláudio, Alexandra, Euclimar*.

. À *Manuel Quadros* e *Maria de Lourdes*; *José Augusto, Aidê, Pedro Henrique e Marquinho*; *Gerardo, Conceição, Leandro, Andreine, Carolina e Caroline*; *Manoel, Jesus, Leornado, Bruno, Romulo e Francineide*; *Pedro, Riba e Cristina*; *José Claudio, Evanir, Claudinho e Susana*; *Concita, Clóvis, Thina e Rafael* por esta família que formamos.

. À *Raul e Auréa Mendonça*, seus filhos, seus genros, netos e bisnetos pelo incentivo e paciente espera.

. À todos os colegas da pós-graduação que acompanharam o presente trabalho pelo incentivo e ajuda.

Este trabalho foi realizado com o apoio financeiro da CAPES e da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Maranhão (FAPEMA).

Resumo

Pseudopotenciais tem sido recentemente usados no cálculo de seção de choque no espalhamento de elétrons por molécula. As vantagens do pseudopotencial são dupla: eles substituem os elétrons do caroço e as funções de ondas são suaves. Então, não só eles simplificam os cálculos, reduzindo o número de elétrons, mas também permitem expansões menores às funções de ondas. Para moléculas feitas com átomos pesados, os pseudopotenciais permitem cálculos que não são possíveis através de métodos de todos os elétrons. Uma outra vantagem no uso de pseudopotenciais é que eles incluem efeitos de correlação eletrônica caroço-valência e também podem incluir correções relativísticas.

Entre os pseudopotenciais, reconhecemos que a classe *norm-conserving* é a melhor, porque eles são gerados de maneira que as pseudofunções de onda se igualam a função real. Desta forma, assegura a igualdade da derivada em relação a energia da derivada em relação a r do logaritmo da função de onda. Há muitas propostas para geração de pseudopotenciais *norm-conserving*. Em Física do Estado Sólido, nós usualmente usamos bases em ondas planas, assim nós estamos interessados em pseudopotenciais cuja transformada de Fourier caia rapidamente com o número de onda (pseudopotenciais *ultrasoft*). Em cálculos moleculares as bases Gaussianas são preferidas e o tamanho das expansões em funções de onda praticamente não depende da suavidade do pseudopotencial, contanto que seja de norma conservada. Neste caso nós só nos preocupamos com a precisão dos cálculos.

Nós calculamos seções de choque diferencial e total usando o método de multical de Schwinger com pseudopotenciais para as molécula de HBr (com resultados igual ao do método de Kohn), Si_2H_6 , PbH_4 , CH_4 , SiH_4 , and SnH_4 testando os pseudopotenciais da referência [2], [6] a [8]. O pseudopotencial [2] foi gerado a partir de cálculos moleculares, enquanto os outros foram gerados dentro da Física do Estado Sólido. O pseudopotencial da referência [7] é considerado *soft*. Então

nossos calculos mediram uma grande amostra de pseudopotenciais de norma conservada. Nossos códigos de computador requerem que os pseudopotenciais sejam finitos no núcleo. No caso do pseudopotencial da referência [2] tivemos que cortar sua divergência.

Nenhum pseudopotencial pode ser considerado claramente como o melhor. Em algumas energias de impacto é possível notar diferença, especialmente na região de alto ângulo. Nesta região, o elétron penetra mais profundamente na molécula, percebendo a diferença entre os pseudopotenciais.

Abstract

Pseudopotentials have been recently used with the calculation of electron-molecule cross sections by different methods. The advantages of the pseudopotentials are double: they avoid the core electrons and render the wavefunctions much slowly varying. Therefore, not only they simplify the calculations by reducing the number of electrons but they also allow much shorter expansions for the wavefunctions. For molecules made of heavier atoms, the pseudopotentials allow calculations that are not possible by all-electron methods. There are other side benefits in the pseudopotentials: to a large extent they include the effects of core-valence electronic correlation and may also include relativistic corrections.

Among the pseudopotentials, we now recognize that the class of *norm-conserving* em pseudopotentials is the best because they are generated in such a way that the norms of the pseudo wavefunctions equal those of the true wavefunctions. Of course, this equality assures the equality of the energy derivatives of the logarithm derivatives. There are many proposals for generation of *norm-conserving* pseudopotentials. In Solid State Physics, we usually use bases of plane waves so we are interested in pseudopotentials whose Fourier transforms decay fast with wavenumber (*ultrasoft* pseudopotentials). In molecular calculations the Gaussian bases are preferred and the size of the wavefunction expansions practically has no dependence on the "softness" of the pseudopotential, as long as it is *norm-conserving*. In this case we are concerned only with the precision of the calculation.

We calculated cross sections of electron-molecule scattering using the pseudopotential Schwinger Multichannel Method for the molecules *HBr* (with results equal to those of a complex Kohn calculation⁴⁰), *Si₂H₆*, *PbH₄*, *CH₄*, *SiH₄*, and *SnH₄* testing the pseudopotentials of refs. [2], [6] to [8]. The pseudopotential of ref. [2] was generated aiming at molecular calculations, while the other were generated within Solid State Physics. The pseudopotential of ref. [7] may be considered *ultrasoft*.

Therefore our calculations span a large sample of *norm-conserving* pseudopotentials. Our computer code requires that the pseudo-potential remains finite at the nucleus. In the case of the pseudopotential of ref. [2] we had to cut its divergence.

No pseudopotential can be clearly pointed out as the best. For some special impact energies it is possible to notice differences, specially in the back scattering region. In the back scattering regime, the electron penetrates more deeply into the atoms where it enhances the differences between the many pseudopotentials.

Índice

1	Introdução	3
2	Formalismo de Diferentes Pseudopotenciais	7
2.1	Método de Hamann, Schlüter e Chiang (HSC)	8
2.2	Método de Bachelet, Hamman e Schlüter (BHS)	11
2.3	Método de Vanderbilt (Van)	12
2.4	Método de Kerker (Ker)	14
2.5	Método de Troullier e Martins (TAM)	16
2.6	Método de Wadt e Hay (WH)	17
3	Procedimento Computacional.	20
4	Cálculos de Estrutura Eletrônica.	36
5	Método Multicanal de Schwinger	42
5.1	Equações de Espalhamento	43
5.2	Princípio Variacional de Schwinger	46

5.3	Método Multicanal de Schwinger	50
6	Cálculo de Espalhamento	57
6.1	HBr	57
6.2	C ₂ H ₆	70
6.3	Si ₂ H ₆	74
6.4	SiH ₄ , SnH ₄ e PbH ₄	81
6.5	Teste de convergência na base da Função de Espalhamento	91
7	Conclusão	101

Capítulo 1

Introdução

O Método de pseudopotencial é uma grande ferramenta no estudo de propriedades de átomos pesados e suas moléculas. Nesta aproximação somente os elétrons de valência são tratados explicitamente, substituindo-se os elétrons do caroço por um pseudopotencial. Uma justificativa para a introdução deste método vem do fato que a maioria das propriedades químicas e físicas importantes em moléculas e materiais são determinadas pelos elétrons da camada de valência. Os elétrons da camada interna atuam simplesmente como um campo médio para os elétrons de valência, independentemente do ambiente químico no qual o átomo se encontra [1]. Desta forma as propriedades dos elétrons de caroço podem ser extraídas a partir dos cálculos de todos os elétrons¹ do sistema mais simples - o átomo isolado. Portanto, o método de pseudopotencial levou à eliminação dos estados de

¹O problema de todos os elétrons leva em consideração os elétrons de caroço e de valência em sua resolução.

caroço, apresentando sucessos consideráveis na descrição de estrutura de faixa de energia de semicondutores, metais e aplicação em teoria quântica molecular. Uma vantagem imediata do uso de pseudopotencial é o custo computacional. Hoje a aplicação de cálculos de estrutura eletrônica *ab-initio* em problemas moleculares se restringe aos elementos leves da primeira linha da tabela periódica. Esta restrição vem do fato que em cálculos moleculares o acréscimo computacional cresce com a quarta potência do número de elétrons que são tratados explicitamente[2]. Além disso, para átomos pesados ($Z > 54$) teremos que levar em conta efeitos relativísticos que podem ter uma influência substancial nos elétrons de valência. O esforço envolvendo o cálculo Dirac-Hartree-Fock está restrito à aplicação em moléculas diatômicas [3] ou em moléculas poliatômicas envolvendo expansão em 1 centro [4] . Por esta razão uma variedade de aproximações [2, 5, 6, 7, 8, 9] foi desenvolvida para substituir os elétrons do caroço por um potencial efetivo e então reduzir os cálculos para um problema computacionalmente mais exequível. Tais procedimentos vão desde potenciais derivados empiricamente até a aproximação de primeiros princípios. Eles sempre procuram reproduzir os resultados *ab-initio* de todos elétrons. Com isto, conseguem obter a mesma energia e distribuição espacial dos orbitais de valência, as mesmas curvas de energia potencial do estado fundamental e excitado de moléculas e as mesmas geometria e energia relativa de várias estruturas moleculares.

Em contraste com o que foi aplicado em cálculos de estrutura eletrônica,

esta técnica tem recebido pouca atenção no estudo de espalhamento de elétrons por molécula, principalmente para o espalhamento no regime de baixa energia (≤ 30 eV), onde métodos perturbativos não são empregados e colisões podem ser dominadas por processo ressonantes. Ainda mais, nesta região de energia, o elétron incidente não tem energia suficiente para excitar os elétrons de caroço. Com isto esperamos que a dinâmica de colisão possa ser determinada totalmente pela interação do elétron incidente com os elétrons de valência e, portanto, seja insensível a uma descrição mais detalhada dos elétrons de caroço.

Vários métodos *ab-initio* para espalhamento de elétrons por molécula foram desenvolvidos nos últimos anos para nos prover a capacidade de calcular com exatidão seções de choque no regime de baixa energia em moléculas poliatômicas. Eles são o método multicanal de Schwinger(SMC) [11, 12, 13], o método variacional Complexo de Kohn(CKVM) [14], método da matriz R[15] e o método linear-algébrico [16]. 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 que possibilita a utilização de algumas técnicas empregadas pelos químicos quânticos no cálculo de estados ligados. O interesse pelos cálculos de espalhamento vem sendo motivado porque as seções de choque são uma chave importante em vários processos tecnológicos, tais como os plasmas frios. Muitos destes processos envolvem um ou mais átomos de Cloro, Silício, Bromo, Germânio, Carbono, etc., para os quais dados experimentais são praticamente inexistentes. Estas espécies reativas podem ser formadas

por colisões de elétrons em gases ou como subproduto de processos químicos de *etching*.

A necessidade deste tipo de dados nos levou a incorporar aos cálculos os bem desenvolvidos métodos de pseudopotencial *Norm Conserving* no formalismo de espalhamento de elétrons por molécula que atualmente estamos usando [10]. Desta forma o propósito do presente trabalho é comparar as diferentes aproximações de pseudopotencial. Os modelos de pseudopotenciais estudados para esta comparação foram o de BHS [6], Troullier e Martins (TAM) [7], Vanderbilt(VAN) [9] e Wadt e Hay(WH) [2]. As seções de choque total e diferencial, no intervalo de energia de 0 a 30 eV, para espalhamento de elétrons pelas diferentes moléculas, foram obtidas utilizando a método de multicanal de Schwinger (*SMC*) e o método de multicanal de Schwinger com pseudopotencial (*SMCPP*) [10].

Capítulo 2

Formalismo de Diferentes

Pseudopotenciais

Os pseudopotenciais foram obtidos pela primeira vez por Phillips e Kleimann [17] a partir de uma metodologia baseada no método OPW [18] para cálculos de banda de energia. Esta metodologia foi a primeira a gerar um pseudopotencial através de um processo *ab-initio*. Deste procedimento foram obtidos vários pseudopotenciais que foram empregados em cálculos de estrutura eletrônica de moléculas dentro da aproximação Hartree-Fock [5, 19, 20, 21] e também em cálculos de espalhamento de elétrons por átomo de Hélio [22, 23] e por moléculas de Nitrogênio [24].

Basicamente o trabalho de Phillips e Kleimann se baseia na combinação de pseudo-funções de onda de valência com funções de onda de caroço sujeita à condição que cada função de base seja ortogonal ao estado de caroço, ou seja:

$$|\psi_v\rangle = |\phi_v\rangle + \sum_c a_c |\psi_c\rangle \quad (2.1)$$

$$\langle \psi_c | \psi_v \rangle = 0 \quad (2.2)$$

A partir da proposição inicial de Phillips e Kleinman [17] vários autores fizeram modificações [26] que culminaram com as propostas *norm-conserving* que têm as seguintes propriedades básicas:

- 1 autovalores de valência real e pseudoautovalores concordam para uma determinada configuração eletrônica;
- 2 a função de onda real e pseudofunção de onda concordam a partir de um raio de corte r_{c_i} ;
- 3 as integrais da densidade de carga e da pseudodensidade de carga concordam entre si para $r < r_{c_i}$ em cada estado de valência, e como consequência:
- 4 a derivada em relação à energia da derivada logarítmica da função real e da pseudo-função de onda concordam para $r > r_{c_i}$.

2.1 Método de Hamann, Schlüter e Chiang (HSC)

Os pseudopotenciais *Norm-Conserving*, desenvolvidos por Hamann, Schlüter e Chiang [27], foram obtidos a partir de cálculos de todos os elétrons que se iniciam

com a solução da equação de Kohn e Sham

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + V(r) + \frac{l(l+1)}{2r^2}\right) u_l^{ae}(r) = \varepsilon_l u_l^{ae}(r) \quad (2.3)$$

onde o sobrescrito *ae* se refere a *all-electron*. O potencial total $V(r)$ é modificado segundo as seguintes etapas. Primeiro, corta-se a singularidade do potencial em $r = 0$ com uma função de corte f_l ,

$$V_{1l}(r) = \left[1 - f_l\left(\frac{r}{r_{c_l}}\right)\right] V(r) + c_l f_l\left(\frac{r}{r_{c_l}}\right) \quad (2.4)$$

com $f_l\left(\frac{r}{r_{c_l}}\right) \rightarrow 0$ quando $r \rightarrow \infty$, caindo rapidamente a partir de $r \cong r_{c_l}$ e que se aproxima de 1 quando $r \rightarrow 0$. Nestas equações $r_{c_l} = \frac{r_{\max}}{cc}$, onde r_{\max} é o raio onde a função $u_l^{ae}(r)$ tem seu máximo mais externo e cc é uma constante que varia de 1.5 a 2.0. r_{c_l} define a região do caroço e a qualidade do pseudopotencial. A constante c_l contida na equação (2.4) é ajustada para que a menor solução sem nós ε_{1l} da equação radial de Schrödinger contendo $V_{1l}(r)$

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + V_{1l}(r) + \frac{l(l+1)}{2r^2}\right) \omega_{1l}(r) = \varepsilon_{1l} \omega_{1l}(r) \quad (2.5)$$

seja igual aos autovalores de valência obtidos com a da equação (2.3). As soluções normalizadas de (2.3) e (2.5) satisfazem a

$$\gamma_l \omega_{1l}(r) = u_l(r); \quad r > r_{c_l} \quad (2.6)$$

onde a constante γ_l é obtida da relação

$$\gamma_l = \frac{u_l(r_{cl})}{\omega_{1l}(r_{cl})} \quad (2.7)$$

A função de corte

$$f_l\left(\frac{r}{r_{cl}}\right) = \exp\left[-\left(\frac{r}{r_{cl}}\right)^\lambda\right] \quad (2.8)$$

com $\lambda = 4$ foi obtida por HSC [27] otimizando resultados para diversos átomos.

Numa segunda etapa, as pseudofunções de onda $\omega_{1l}(r)$ são modificadas dando origem às funções de ondas $\omega_{2l}(r)$

$$\omega_{2l}(r) = \gamma_l \left[\omega_{1l}(r) + \delta_l g_l\left(\frac{r}{r_{cl}}\right) \right] \quad (2.9)$$

onde

$$g_l\left(\frac{r}{r_{cl}}\right) = r^{l+1} f_l\left(\frac{r}{r_{cl}}\right) \quad (2.10)$$

A constante δ_l é obtida normalizando-se $\omega_{2l}(r)$

$$\gamma_l^2 \int_0^\infty \left[\omega_{1l}(r) + \delta_l g_l\left(\frac{r}{r_{cl}}\right) \right]^2 dr = 1 \quad (2.11)$$

Esta normalização se faz necessária para que a função $\omega_{2l}(r)$ concorde com a função de onda de todos os elétrons em $r > r_{cl}$.

O pseudopotencial final $V_{2l}(r)$ é obtido invertendo a equação

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + V_{2l}(r) + \frac{l(l+1)}{2r^2}\right) \omega_{2l}(r) = \varepsilon_{1l} \omega_{2l}(r) \quad (2.12)$$

com isto obtemos

$$V_{2l}(r) = V_{1l}(r) + \frac{\gamma_l \delta_l r^{l+1} f_l\left(\frac{r}{r_{cl}}\right)}{2\omega_{2l}(r)} \cdot \left[\frac{\lambda^2}{r^2} \left(\frac{r}{r_{cl}}\right)^{2\lambda} - \frac{2\lambda l + \lambda(\lambda+1)}{r^2} \left(\frac{r}{r_{cl}}\right)^2 + 2\varepsilon_{1l} - 2V_{1l}(r)\right]^2 \quad (2.13)$$

O pseudopotencial "desblindado" é obtido subtraindo os potenciais de Coulomb e de troca de $V_{2l}(r)$,

$$V_i^{pp} = V_{2l}(r) - VC(\rho) - \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (2.14)$$

onde

$$\rho(r) = \sum_{\substack{\text{estados} \\ \text{de valência}}} \omega_l \left[\frac{\omega_{2l}(r)}{r}\right]^2 \quad (2.15)$$

2.2 Método de Bachelet, Hamman e Schlüter (BHS)

A construção deste método é idêntica ao método de HSC com uma diferença de que o expoente da função de corte λ muda de $\lambda = 4$ para $\lambda = 3.5$ [6], que também

foi obtido em testes empíricos para uma grande variedade de átomos e visando a garantia de pseudopotenciais não singulares em $r=0$.

2.3 Método de Vanderbilt (Van)

O método de obtenção do pseudopotencial proposto por Vanderbilt [9] utiliza a mesma metodologia de HSC, mas optando por outro procedimento que consiste simplesmente em substituir o potencial total por um polinômio dentro da região de raio r_{c1} . Ele usou

$$P_n(r) = b_0 + b_2r^2 + b_4r^4 \quad (2.16)$$

ficando a equação (2.4) na seguinte forma

$$V_{1l}(r) = b_0 + b_2r^2 + b_4r^4 + c_1f_2\left(\frac{r}{r_{c1}}\right) \quad (2.17)$$

onde f_2 é uma função de corte com a mesma característica da função definida em (2.8). Os coeficientes b_n são determinados pela condição de continuidade do potencial e suas derivadas em $r = r_{c1}$. r_{c1} é definido da mesma maneira que em HSC. Vanderbilt optou pela função de corte

$$f_2 = h_b(x) = 100^{-\sinh^2(bx/1.5)/\sinh^2(b)} \quad (2.18)$$

O parâmetro $b = 1$ foi determinado após ajustes. Portanto

$$f_2 = h_1(x) = 100^{-\sinh^2(x/1.5)/\sinh^2(1)} \quad (2.19)$$

Numa etapa seguinte Vanderbilt definiu a pseudofunção de onda da mesma forma que (2.9)

$$\omega_l^{ps}(r) = \gamma_l \left[\omega_{1l}(r) + \delta_l y_l \left(\frac{r}{r_{cl}} \right) \right] \quad (2.20)$$

onde

$$y_l = r^{l+1} h_1 \left(\frac{r}{r_{cl}} \right) \quad (2.21)$$

encontrando o potencial a partir da inversão da equação de Schrödinger

$$V_l^{ps} = V_{1l} + \frac{\delta_l \gamma_l y_l}{\omega_l^{ps}} \left[\epsilon_l - V_{1l}(r) - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{y_l''}{y_l} \right] \quad (2.22)$$

Quando o pseudopotencial for repulsivo na região de caroço substituímos a equação (2.22) por

$$y_l = \omega_{1l}(r) h_1 \left(\frac{r}{r_{cl}} \right). \quad (2.23)$$

Isto evita que o pseudopotencial adquira um largo pico repulsivo na origem. Isto introduziria componentes de Fourier de ordem superior. O gráfico das funções de corte utilizadas por HSC, BHS e VAN é mostrado na figura (2.1).

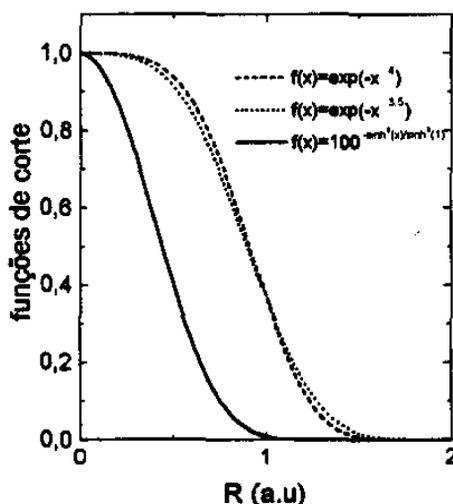


Figura 2.1: Gráfico das funções de corte usadas nos modelos de HSC, BHS e Van. Linha tracejada, função de corte HSC; linha pontilhada, função de corte BHS e linha cheia, função de corte Van.

2.4 Método de Kerker (Ker)

Para obter pseudopotenciais de mesma qualidade, Kerker [8] apresentou uma alternativa na construção do pseudopotencial proposto por HSC [27] onde ele impõe condição não via corte no potencial, mas sim modificando diretamente a função de onda. As autofunções foram determinadas via cálculos auto-consistentes de todos os elétrons para uma configuração atômica de referência. A primeira etapa consiste em manter a pseudofunção de onda como uma função analítica dentro do raio de corte r_{ci} , de modo a se comportar como r^l para r pequeno e sem nós. Kerker então definiu a pseudofunção de onda para uma dada configuração como

$$R_i^{PP}(r) = \begin{cases} R_i^{AE}(r) & , \quad r \geq r_{ci} \\ r^l \exp[p(r)] & , \quad r \leq r_{ci} \end{cases} \quad (2.24)$$

onde $p(r)$ é um polinômio de 4º grau,

$$p(r) = a_0 + a_1 r + a_2 r^2 + a_3 r^3 + a_4 r^4. \quad (2.25)$$

O pseudopotencial é obtido pelo método padrão de inversão da equação de Schrödinger:

$$V_i^{PP}(r) = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{1}{r R_i^{PP}(r)} \frac{d^2}{dr^2} r R_i^{PP}(r) \quad (2.26)$$

e o pseudopotencial “desblindado” é obtido subtraindo os potenciais de Coulomb e o de troca e correlação de $V_i^{PP}(r)$.

Os cinco coeficientes do polinômio $p(r)$ são unicamente determinados aplicando-se as seguintes condições:

- 1 O pseudopotencial é finito em $r=0$;
- 2 A carga dentro do raio de corte é conservada;

$$\int dr |R_i^{PP}(r)|^2 r^2 = \int_0^{r_{ci}} dr |R_i^{ae}(r)|^2 r^2 \quad (2.27)$$

- 3 Continuidade da pseudofunção de onda $R_i^{PP}(r)$ e de suas duas primeiras derivadas

em $r=r_{c_1}$.

Com estas condições, o pseudopotencial de Kerker é completamente determinado escolhendo o raio do caroço r_{c_1} e a configuração atômica de referência.

2.5 Método de Troullier e Martins (TAM)

Troullier e Martins [7] generalizaram o método de Kerker no sentido de obter pseudopotenciais nos quais a transformada de Fourier decaia rapidamente com o número de onda (pseudopotencial *ultrasoft*). Da mesma forma que Kerker, as funções de onda são obtidas por um processo auto-consistente a partir da função de ondas de todos elétrons para uma determinada configuração atômica. A pseudofunção de onda é definida como na equação (2.24), onde $p(r)$ é agora um polinômio de 8º grau,

$$\begin{aligned} p(r) = & a_0 + a_1r + a_2r^2 + a_3r^3 + a_4r^4 \\ & + a_5r^5 + a_6r^6 + a_7r^7 + a_8r^8 \end{aligned} \quad (2.28)$$

Os coeficientes são determinados a partir das seguintes condições:

1 Não singularidade do pseudopotencial na origem,

$$a_1 = 0; \quad (2.29)$$

2 Conservação da carga dentro do raio de caroço r_{c1} ;

3 Continuidade das pseudofunções de ondas e de suas cinco primeiras derivadas em $r=r_{c1}$;

4 Analiticidade do pseudopotencial na origem,

$$a_3 = 0; \tag{2.30}$$

5 Curvatura zero para o pseudopotencial blindado na origem,

$$(a_2)^2 + a_4 (2l + 1) = 0 \tag{2.31}$$

Todos os métodos de pseudopotenciais acima foram feitos dentro da aproximação de densidade local (LDA) [29, 30].

2.6 Método de Wadt e Hay (WH)

O ponto de partida para geração de potenciais efetivos (ECP) desenvolvidos por Wadt e Hay [2] é o cálculo *ab initio* de funções de ondas numéricas da equação Hartree-Fock, relativística e não relativística, para todos os elétrons. No caso relativístico as funções de onda de Cowan e Griffin [28] são empregadas. As funções de ondas de todos os elétrons são particionadas em região de valência e de caroço utilizando a receita básica de Christiansen, Lee, e Pitzer [21] da

seguinte forma:

$$\omega_l(r) = u_l^{ae}(r); \quad r > r_{c_l} \quad (2.32)$$

onde r_{c_l} é escolhido próximo ao máximo mais externo de $u_l^{ae}(r)$. Na região de caroço

$$\omega_l(r) = r^b f_n(r); \quad r < r_{c_l} \quad (2.33)$$

onde $f_n(r)$ é um polinômio

$$f_n(r) = a_0 + a_1 r + a_2 r^2 + a_3 r^3 + a_4 r^4 \quad (2.34)$$

Normalmente $f_n(r)$ é tomado como um polinômio de grau 5, $b = l+3$ no caso não relativístico, e $b = \lambda + 2$ no caso relativístico,

$$\lambda + 1 = \frac{1}{2} (1 - \delta_{0,l}) + \sqrt{l(l+1) + \frac{1}{4} (1 + \delta_{l,0})^2 + (\alpha Z)^2} \quad (2.35)$$

e α é a constante de estrutura fina. Os coeficientes são determinados pelas condições de continuidade da função de onda e pseudofunção de onda em $r = r_{c_l}$ e suas derivadas bem como a permanência da normalização da pseudofunção de onda. A escolha de r_{c_l} , como sendo próximo ao máximo mais externo de $u_l^{ae}(r)$, é feito de tal maneira que

- 1 $\omega_l(r)$ não tenha nós;
- 2 $\omega_l(r)$ tenha dois pontos de inflexão (onde $\omega_l''(r) = 0$);

3 $\omega_l''(r)$ tenha somente dois extremos.

As três condições acima permitem escrever o potencial $V_l(r)$ em termos de $u_l^{oe}(r)$ e $\omega_l''(r)$,

$$V_l^{ps}(r) = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{Z}{r} + \frac{\omega_l''(r)}{2u_l^{oe}(r)} - \frac{V_{val}\omega_l(r)}{u_l^{oe}(r)} \quad (2.36)$$

A primeira condição evita singularidades no potencial onde $\omega_l(r) = 0$ fora da origem, e as últimas duas asseguram a suavidade do potencial.

Para os elétrons de valência as pseudofunções de onda são ajustadas por funções Gaussianas na forma de

$$\Phi_l = \sum_i C_i r^l \exp(-\alpha_i r^2) \quad (2.37)$$

usando o procedimento básico de mínimos quadrados.

O pseudopotencial $V_l^{ps}(r)$ é então gerado numericamente para cada l invertendo a equação de Schrödinger monoelétrica para $\omega_l(r)$ e exigindo que $\omega_l(r)$ no campo $V_l^{ps}(r)$ tenha a mesma energia, ε_l , que $u_l^{oe}(r)$

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} + V_l^{ps}(r) + V_{val} \right) \omega_l(r) = \varepsilon_l \omega_l(r) \quad (2.38)$$

Capítulo 3

Procedimento Computacional.

Para fazer a investigação dos diferentes pseudopotenciais foi preciso colocar todos eles em uma forma analítica. Isto nos exigiu o desenvolvimento de códigos que permitiram colocar todos eles em forma adequada ao nosso código Hartree-Fock. Para tanto resolvemos adotar a forma parametrizada utilizada por BHS. Os pseudopotenciais de BHS são representados por operadores não locais de uma partícula e têm a seguinte forma analítica:

$$V_i^{pp} = V^{core} + \Delta V_i^{ion} \quad (3.1)$$

onde a parte local que representa o caroço é dada por

$$V^{core}(r) = -\frac{Z_v}{r} \left[\sum_{i=1}^2 c_i^{core} \operatorname{erf} \left[(\alpha_i^{core})^{1/2} r \right] \right] \quad (3.2)$$

que se aproxima suavemente para $-\frac{Z_u}{r}$ quando $r \rightarrow \infty$, significando que $c_1^{core} + c_2^{core} = 1$. Z_v significa a carga de valência. O restante do potencial é expandido em funções tipo Gaussianas,

$$\Delta V_i^{ion} = \sum_{i=1}^3 (A_i + r^2 \cdot A_{i+3}) e^{-\alpha_i r^2}. \quad (3.3)$$

Para geração dos vários pseudopotenciais LDA [6, 9, 8, 7] usamos um programa de Trouiller que gera pseudopotenciais numa rede numérica para qualquer raio de corte. Para estes pseudopotenciais usamos como potencial $V^{core}(r)$ o tabelado por BHS [6]. O potencial do íon

$$\Delta V_i^{ion}(r) = V_i^{pp}(r) - V_c(r), \quad (3.4)$$

definido numa rede numérica foi ajustado pela expressão

$$\sum_{i=1}^3 (A_i + r^2 \cdot A_{i+3}) e^{-\alpha_i r^2}, \quad (3.5)$$

usando-se mínimos quadrados.

Nós testamos os resultados de geração de pseudopotenciais e ajustes para diferentes átomos. Como resultados mostramos os átomos de Oxigênio, de Carbono, de Silício e de Tungstênio. Para o átomo de Oxigênio a configuração do estado fundamental de valência foi $2s^2 2p^4$. Para a camada não local $3d$ usamos a ocupação eletrônica sugerida na tabela II do artigo do BHS [6]. Os raios de corte

para os modelos de BHS e Van e camada $3d$ para o de TAM seguiram o procedimento usado na tabela I do artigo do BHS [6]. Para o modelo de TAM usamos na camada s e p , $r_{c_s} = r_{c_p} = 1.45a_0$, como sugerido em seu artigo [7]. Nas figuras (3.1), (3.2) e (3.3) mostramos os resultados da geração do pseudopotencial para o átomo de Oxigênio com os ajustes. As linhas cheias são o resultado da geração do pseudopotencial, os triângulos o resultado do ajuste, a linha pontilhada mostra $-Z_v/r$ e a tracejada $V^{core}(r)$ como definido na equação (3.2).

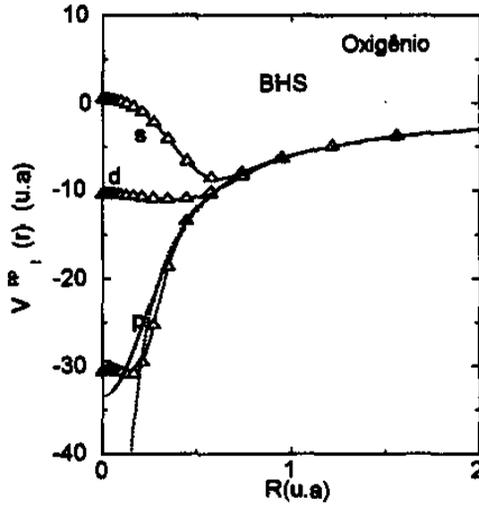


Figura 3.1: Pseudopotenciais BHS em linha cheia e ajuste (Δ) para o átomo de Oxigênio. Linha pontilhada mostra $-Z_v/r$ e linha tracejada V^{core} como definido na equação (3.2)

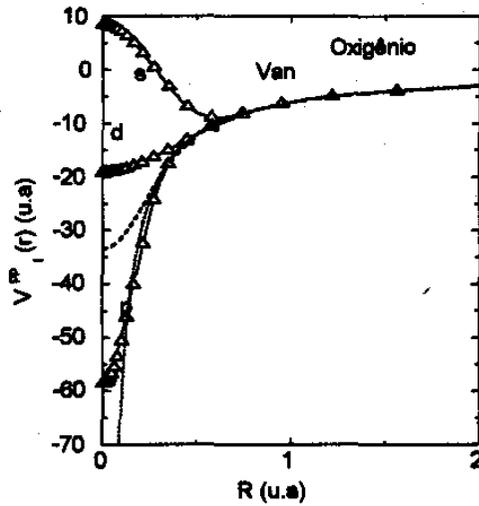


Figura 3.2: Pseudopotenciais Van em linha cheia e ajuste (Δ) para o átomo de Oxigênio. Linha pontilhada mostra $-Z_v/r$ e linha tracejada V^{core} como definido na equação (3.2)

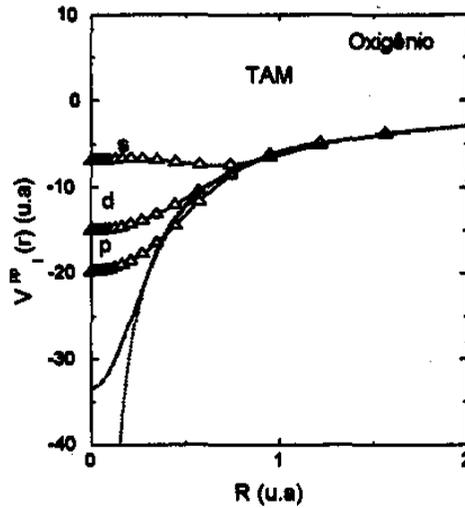


Figura 3.3: Pseudopotenciais TAM em linha cheia e ajuste (Δ) para o átomo de Oxigênio. Linha pontilhada mostra $-Z_v/r$ e linha tracejada como V^{core} definido na equação (3.2)

Mostramos na figura (3.4) os resultados publicados em [7] para o átomo de Carbono onde o autor compara diferentes pseudopotenciais. Nossos resultados estão na figura (3.5), (3.6) e (3.7). A configuração do estado fundamental foi $2s^2 2p^2$. Da mesma forma para a camada $3d$ usamos ocupação eletrônica sugerida por BHS, não mostrada na figura (3.4). Os raios de corte foram $r_{c_s} = 1.50a_0$ e $r_{c_p} = 1.54a_0$ para TAM, $r_{c_s} = 1.43a_0$ e $r_{c_p} = 1.47a_0$ para Kerker. Para o de Vanderbilt e camada $3d$ usamos o raio sugerido por BHS. Nas figura (3.5), (3.6) e (3.7) mostramos os resultados da geração do pseudopotencial para o átomo de Carbono com os ajustes. As linhas cheias são o resultado da geração do pseudopotencial e os triângulos o do ajuste. Comparando as figuras (3.4) com (3.5), (3.6) e (3.7) observamos que nossos resultados de geração e de ajuste estão bons.

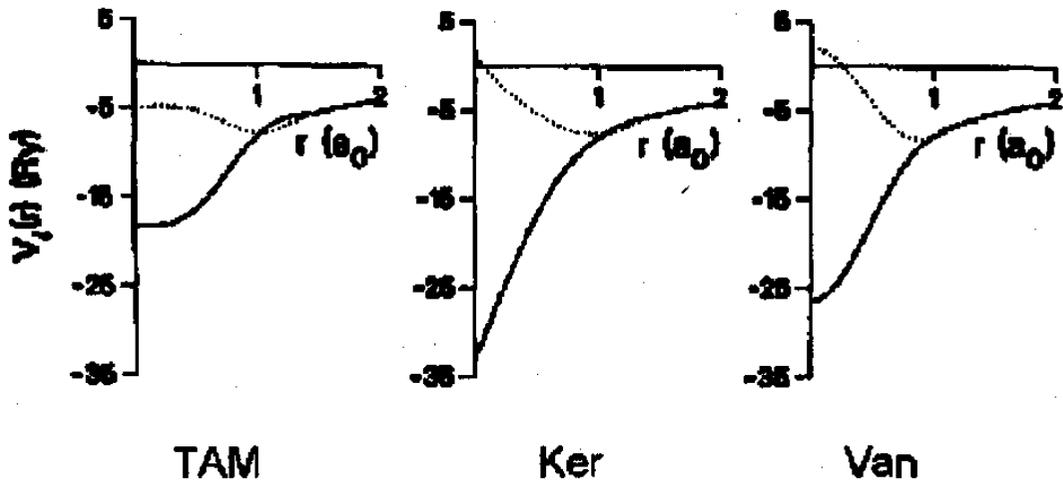


Figura 3.4: Comparação de diferentes pseudopotenciais para o átomo de Carbono²

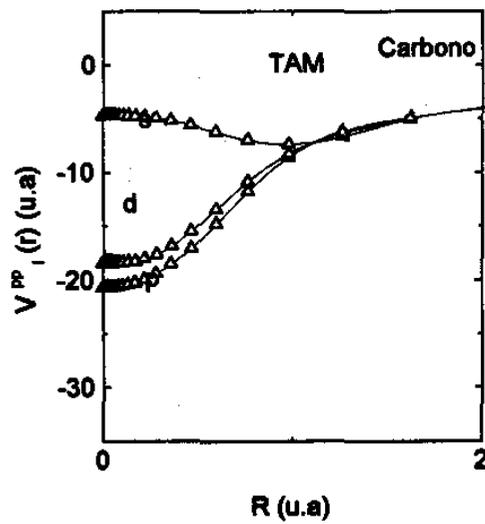


Figura 3.5: Pseudopotenciais TAM em linha cheia e ajuste (Δ) para o átomo de carbono.

²Este resultado foi publicado na ref. [7]

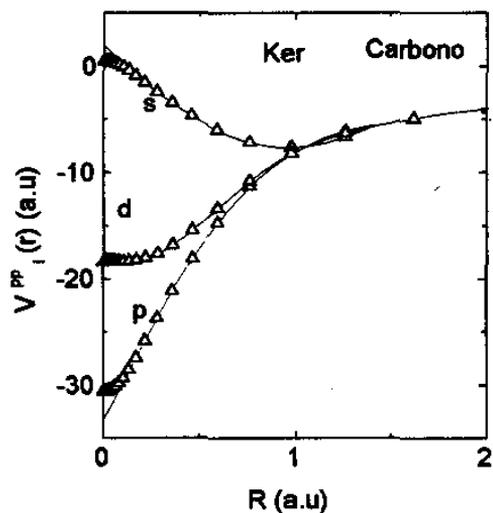


Figura 3.6: Pseudopotenciais Ker em linha cheia e ajuste (Δ) para o átomo de carbono.

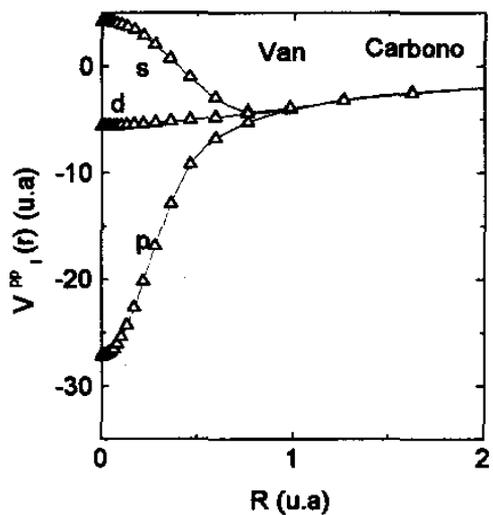


Figura 3.7: Pseudopotenciais Van em linha cheia e ajuste (Δ) para o átomo de carbono.

Vamos discutir um pouco o pseudopotencial de Wadt e Hay [2, 46]. Estes pseudopotenciais foram construídos a partir de orbitais numéricos de Hartree-Fock que geram pseudo-orbitais que obedecem a receita básica de Christiansen, Lee e Pitzer [21]. Um potencial numérico é então definido a partir destes pseudo-orbitais e então ajustados de forma analítica por funções Gaussianas. As funções Gaussianas têm a seguinte forma

$$\sum_k d_k r^{n_k} \exp(-\zeta_k r^2), \quad (3.6)$$

onde $n_k = 0, 1$, ou 2 . Os parâmetros d_k e ζ_k para cada n_k foram tabelados nas referências [2, 46] para todos os elementos da tabela periódica com $Z > 11$. Como resultado apresentamos na figura (3.8) estes pseudopotenciais para o átomo de Tungstênio: a linha cheia para a camada s ; a linha pontilhada para a camada p e linha tracejada para a camada d .

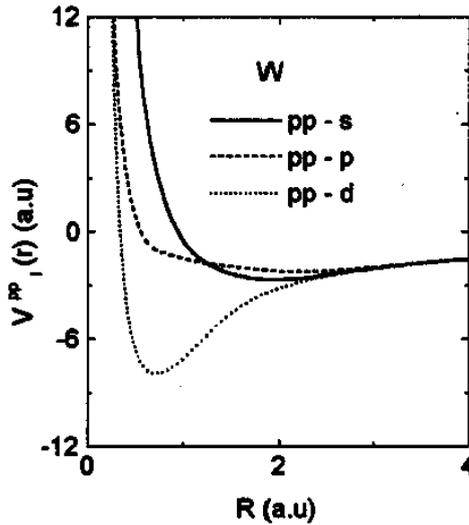


Figura 3.8: Pseudopotenciais s , p e d para o átomo de Tungstênio. Linha cheia s ; linha pontilhada p e linha tracejada d .

Podemos observar na figura (3.8) que quando $r \rightarrow 0$ $V_i^{pp}(r) \rightarrow \infty$, diferentemente dos pseudopotenciais LDA descritos anteriormente, que tendem para um valor finito nesta região. Na figura (3.9), (3.10) e (3.11) fazemos uma comparação do pseudopotencial para o átomo de Tungstênio gerado no modelo de WH com os outros. Nossos códigos requerem que os pseudopotenciais sejam finitos no núcleo. Então no caso dos pseudopotenciais de WH tivemos que eliminar sua divergência. Para isto optamos pela função de corte usada no método de HSC e BHS. Foram feitos vários testes em vários átomos para diferentes r_{ci} . Bons resultados foram calculados no intervalo de $r_{ci} = 0.2$ a $r_{ci} = \frac{r_{max}}{cc}$, onde este extremo já foi definido no método de HSC.

Mostramos na figuras (3.12), (3.13) e (3.14) a função de onda real e a pseudo-função de onda para o átomo de tungstênio após o procedimento do corte e do ajuste do pseudopotencial no nosso código. As pseudofunções de onda concordam com a mostrada na referência [2].

Na figura (3.15) mostramos os pseudopotenciais cortados do átomo de Bromo e seu ajuste. Na figuras (3.16), (3.17) e (3.18) mostramos as funções de ondas e pseudofunções de onda para este potencial. Para finalizar esta parte, mostramos nas figuras (3.19), (3.20) e (3.21) as funções de ondas e pseudofunções de onda para o átomo de Silício geradas a partir dos pseudopotenciais de BHS, Van, TAM e WH.

Como conclusão desta seção achamos que nosso procedimento computacional está excelente, conseguindo reproduzir vários resultados da literatura.

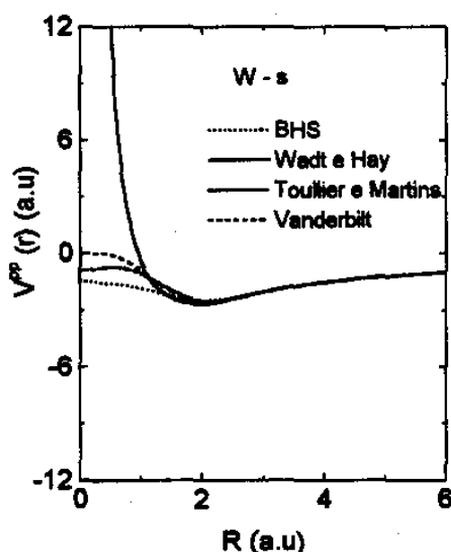


Figura 3.9: Diferentes pseudopotenciais s para o átomo de Tungstênio.

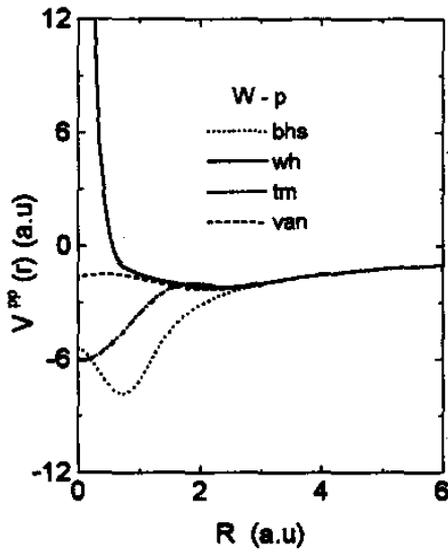


Figura 3.10: Diferentes pseudopotenciais p para o átomo de Tungstênio.

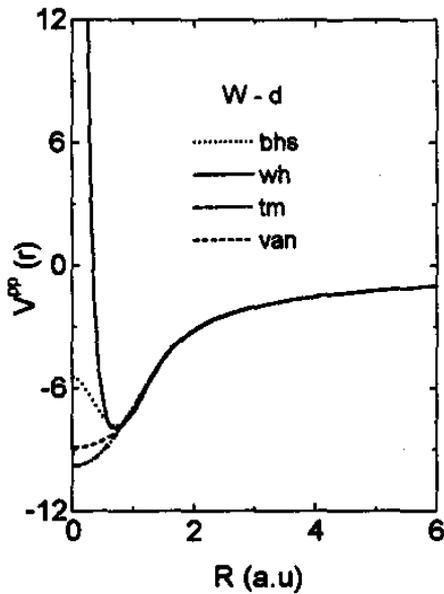


Figura 3.11: Diferentes pseudopotenciais d para o átomo de Tungstênio.

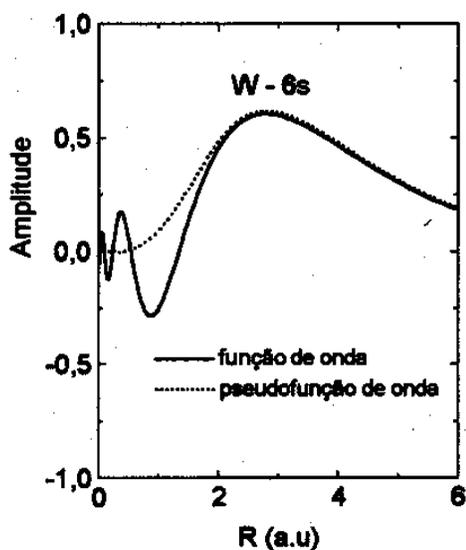


Figura 3.12: Função de onda em linha cheia e pseudofunção de onda em linha tracejada para o átomo de Tungstênio. Pseudopotencial de Wadt e Hay. Camada 6s.

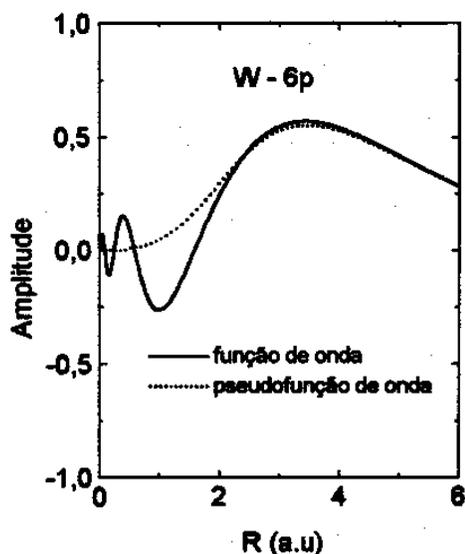


Figura 3.13: Função de onda em linha cheia e pseudofunção de onda em linha tracejada para o átomo de Tungstênio. Pseudopotencial de Wadt e Hay. Camada 6p.

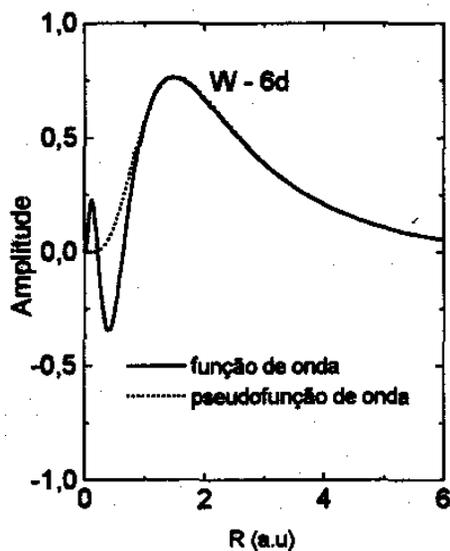


Figura 3.14: Função de onda em linha cheia e pseudofunção de onda em linha tracejada para o átomo de Tungstênio. Pseudopotencial de Wadt e Hay. Camada 6d.

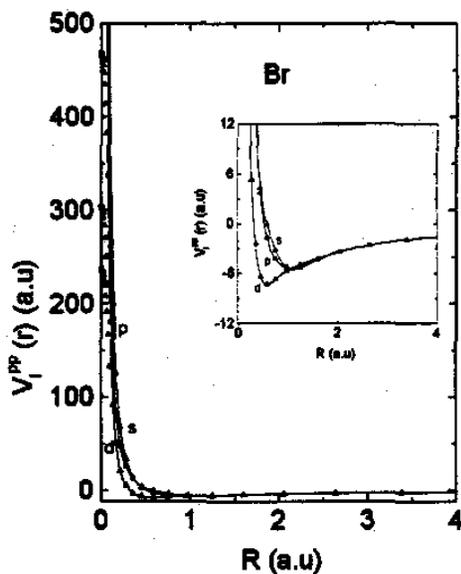


Figura 3.15: Pseudopotencial Wadt e Hay e *fitting* (Δ) para o átomo de bromo após procedimento de corte. Detalhe da região próximo ao núcleo.

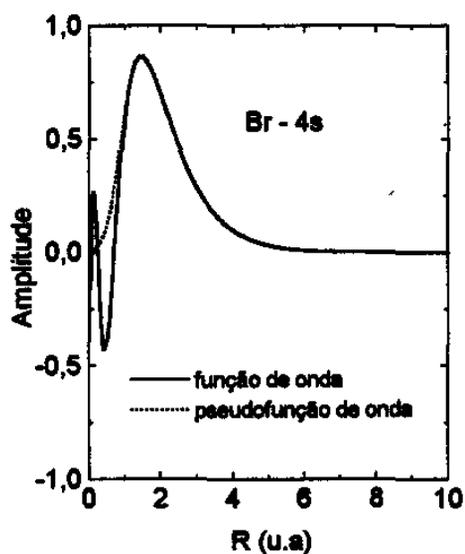


Figura 3.16: Função de onda em linha cheia e pseudofunção de onda em linha tracejada para o átomo de Bromo. Pseudopotencial de Wadt e Hay. Camada 4s.

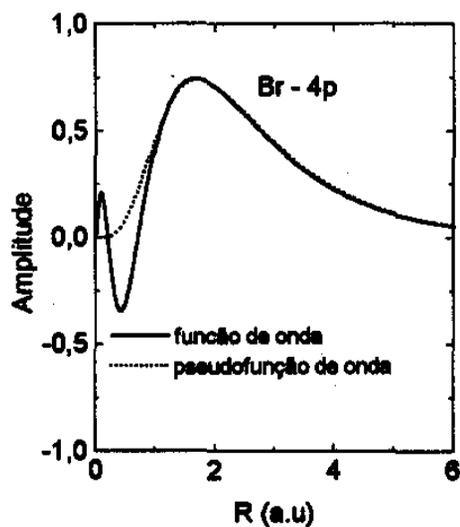


Figura 3.17: Função de onda em linha cheia e pseudofunção de onda em linha tracejada para o átomo de Bromo. Pseudopotencial de Wadt e Hay. Camada 4p.

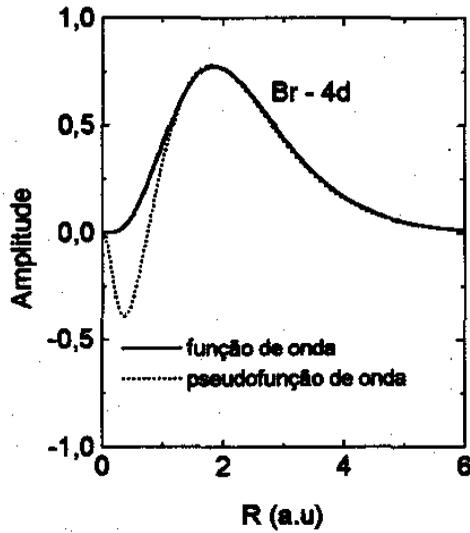


Figura 3.18: Função de onda em linha cheia e pseudofunção de onda em linha tracejada para o átomo de Bromo. Pseudopotencial de Wadt e Hay. Camada 4d.

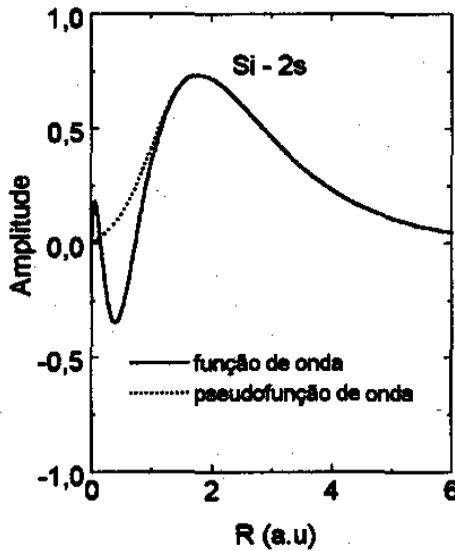


Figura 3.19: Função de onda em linha cheia e pseudofunção de onda em linha tracejada para o átomo de Silício. Pseudopotencial de Wadt e Hay. Camada 4s.

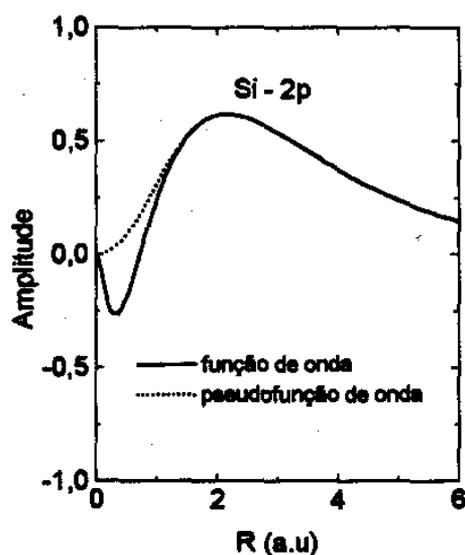


Figura 3.20: Função de onda em linha cheia e pseudofunção de onda em linha tracejada para o átomo de Silício. Pseudopotencial de Wadt e Hay. Camada 4p.

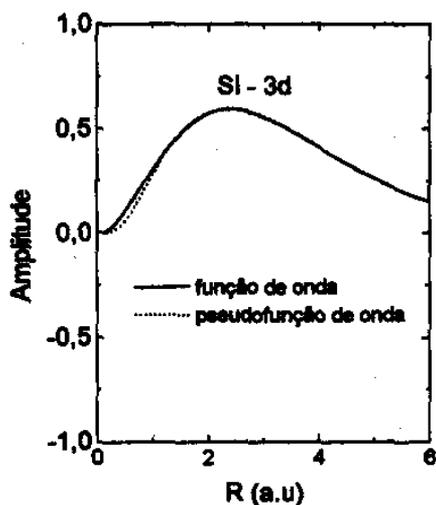


Figura 3.21: Função de onda em linha cheia e pseudofunção de onda em linha tracejada para o átomo de Silício. Pseudopotencial de Wadt e Hay. Camada 4d.

Capítulo 4

Cálculos de Estrutura Eletrônica.

Realizamos cálculos de estrutura eletrônica com as seguintes moléculas: CH_4 , HBr , SiH_4 , Si_2H_6 , PbH_4 , SnH_4 e C_2H_6 com os diferentes pseudopotenciais. Nos nossos cálculos utilizamos três conjuntos de expansão em bases Gaussianas. Nos cálculos para todos os elétrons (*ae*) usamos a contração (9S/5P)/[4S/2P] de Dunning [31] para os átomos de Carbono, a contração (4S)/[2S] também de Dunning para o átomo de Hidrogênio e as primitivas (9S5P) para o átomo de Silício [41].

Para os cálculos com pseudopotenciais escolhemos três conjuntos de base : o primeiro, que denominamos de base completa “bc”, é o mesmo que usamos nos cálculos de todos os elétrons; o segundo, que chamamos de base reduzida “br”, é obtido a partir do “bc”, descartando as Gaussianas cujos expoentes são maiores que 10.0 (13.0 para o Si). O critério utilizado para definir a base “bc” tem como justificativa o fato de que as pseudofunções de onda são funções suaves,

podendo então ser descritas por Gaussianas que decaem lentamente. O expoente $\alpha = 10.0$ foi obtido através de vários testes [32]. O terceiro que chamamos de base gerada "bg" foi obtido fazendo-se o ajuste de um conjunto de Gaussianas às pseudofunções LDA [33]. Para cada tipo de pseudopotencial foi feito um ajuste por um conjunto de Gaussianas.

Na tabela (4.4) apresentamos as Gaussianas Cartesianas para o átomo de Carbono, onde os coeficientes entre parêntesis são iguados a zero na base "br". Com estas bases realizamos os cálculos HF obtendo autovalores do estado fundamental para a molécula de CH_4 e diferentes pseudopotenciais.

Na tabela (4.1) estão os autovalores do estado fundamental para a molécula de CH_4 . No cálculo de todos os elétrons (ae) usamos a base tabelada na tabela (4.4) para o carbono e a tabelada na tabela (4.3) para o hidrogênio. Neste caso foram testados três modelos de pseudopotencial¹: O BHS, TAM e Van. O pseudopotencial de BHS foi feito de duas maneiras. A coluna BHS das tabelas se refere ao pseudopotencial gerado a partir dos coeficientes e expoentes tabelados no artigo do BHS [6]. A coluna FBHS significa que o pseudopotencial foi gerado a partir do programa de Trouillier e feito o ajuste com os nossos códigos. A concordância entre os diversos resultados é bastante boa.

Na tabela (4.2) estão os autovalores do estado fundamental para a molécula de SiH_4 . Para o cálculo de todos os elétrons (ae) usamos as bases tabelada na

¹Não testamos o pseudopotencial de Wadt e Hay para o átomo de carbono porque estes não tabelam átomos da primeira linha da tabela periódica.

tabela (4.5). Neste caso foram testados quatro modelos de pseudopotenciais: o BHS, TAM, Van e Wadt e Hay (WH). Novamente as abreviaturas significam as mesmas definidas para a molécula CH_4 . A concordância também é bastante boa para os quatro pseudopotenciais.

Tabela 4.1 - Autovalores do estado fundamental para molécula de CH_4 (Hartre).

	ae	base	BHS	FBHS	TAM	VAN
		bc	-0.941134	-0.941348	-0.959670	-0.944973
$2a_1$	-0.946744	br	-0.945105	-0.945897	-0.939900	-0.924972
		bg	-0.946983	-0.946983	-0.939648	-0.939395
		bc	-0.547722	-0.547345	-0.566205	-0.568706
$2t_2$	-0.545368	br	-0.545160	-0.541245	-0.539957	-0.542742
		bg	-0.543785	-0.545289	-0.539931	-0.543750

**Tabela 4.2 - Autovalores do estado fundamental para
molécula de SiH₄ (Hartree).**

ae	base	BHS	FBHS	TAM	Van	WH	
	bc	-0.740365	-0.742272	-0.741086	-0.740872	-0.732661	
3a ₁	-0.739120	br	-0.740215	-0.732353	-0.740870	-0.740803	-0.732574
	bg	-0.733300	-0.740282	-0.734467	-0.733766	-0.730820	
	bc	-0.489526	-0.489703	-0.489477	-0.489529	-0.490891	
2t ₂	-0.488118	br	-0.489616	-0.485130	-0.489617	-0.489583	-0.490958
	bg	-0.489950	-0.489950	-0.484610	-0.484610	-0.486991	

Tabela 4.3 - Funções Cartesianas para o H.

tipo de função	expoente	coeficiente
s	13.3615	0.130844
s	2.0133	0.921539
s	0.4538	1.0
s	0.1233	1.0

Tabela 4.4 - Funções Gaussianas Cartesianas para molécula de CH₄ - ae

centro	tipo	expoente	coeficiente
C	<i>s</i>	4232.610	(0.006228)
	<i>s</i>	634.8820	(0.047676)
	<i>s</i>	146.0970	(0,231439)
	<i>s</i>	42.49740	(0.789108)
	<i>s</i>	14.18920	(0.791751)
	<i>s</i>	1.966600	0.321870
	<i>s</i>	5.147700	1.000000
	<i>s</i>	0.496200	1.000000
	<i>s</i>	0.153300	1.000000
C	<i>p</i>	18.15570	(0.039196)
	<i>p</i>	3.986400	0.244144
	<i>p</i>	1.142900	0.816775
	<i>p</i>	0.359400	1.000000
	<i>p</i>	0.114600	1.000000

Tabela 4.5 - Funções Gaussianas Cartesianas para a molécula de SiH₄ - ae.

centro	tipo	expoente	coeficiente
Si	<i>s</i>	26740.00	0.002583
	<i>s</i>	4076.000	(0.019237)
	<i>s</i>	953.3000	(0.093843)
	<i>s</i>	274.6000	(0.341235)
	<i>s</i>	90.68000	(0.641675)
	<i>s</i>	90.68000	(0.121439)
	<i>s</i>	33.53000	(0.653143)
	<i>s</i>	13.46000	0.277624
	<i>s</i>	4.051000	1.000000
	<i>s</i>	1.484000	1.000000
	<i>s</i>	0.270400	1.000000
	<i>s</i>	0.099320	1.000000
	Si	<i>p</i>	163.7000
<i>p</i>		38.35000	0.077726
<i>p</i>		12.02000	0.263595
<i>p</i>		4.185000	0.758269
<i>p</i>		4.185000	-1.173045
<i>p</i>		1.483000	1.438335
<i>p</i>		0.335000	1.000000
<i>p</i>		0.096990	1.000000
Si	<i>d</i>	0.200000	1.000000
H	<i>s</i>	13.01340	0.019678
	<i>s</i>	1.962500	0.137952
	<i>s</i>	0.444600	1.000000
	<i>s</i>	0.122000	1.000000

Capítulo 5

Método Multicanal de Schwinger

A formulação SMC (Schwinger Multichannel Method) é, como mencionado na Introdução, uma expressão para a amplitude de espalhamento associada a um determinado processo elástico ou inelástico. O módulo quadrado da amplitude de espalhamento é a seção de choque, que é uma quantidade fisicamente observável. Neste capítulo, nós mostraremos como o SMC é formulado, descrevendo os aspectos que são relevantes para o cálculo de espalhamento de elétrons por molécula no regime de baixa energia e a implementação dos pseudopotenciais no SMC (SMCPP).

5.1 Equações de Espalhamento

Vamos começar com a equação de Schrödinger para $(N+1)$ elétrons para descrever o problema de um elétron incidente em um sistema de N elétrons e M núcleos,

$$\hat{H} \Psi = 0 \quad (5.1)$$

onde $\hat{H} = E - H$, com H o Hamiltoniano do sistema. Podemos separar H em duas partes. Uma, H_0 , que descreve o alvo de N -elétrons e o elétron livre, sem interação entre eles. Outra, V , um termo de interação entre o elétron incidente e o alvo. Estes termos são definidos por:

$$H_0 = \sum_{j=1}^{N+1} -\frac{1}{2} \nabla_j^2 - \sum_{j=1}^N \sum_{\mu=1}^M \frac{Z_\mu}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_\mu|} + \sum_{j=1}^N \sum_{\kappa=j+1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_\kappa|}, \quad (5.2)$$

$$V = - \sum_{\mu=1}^M \frac{Z_\mu}{|\mathbf{r}_{N+1} - \mathbf{R}_\mu|} + \sum_{j=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_{N+1} - \mathbf{r}_j|}. \quad (5.3)$$

Nas equações (5.2) e (5.3), Z_μ é a carga do núcleo μ , \mathbf{R}_μ sua posição, e M o número de núcleos; \mathbf{r}_j são as coordenadas dos elétrons. As unidades atômicas ($\hbar = e = m = 1$) são usadas aqui. Com esta separação podemos escrever a equação (5.1) como:

$$\hat{H}_0 \Psi = V \Psi \quad (5.4)$$

com $\hat{H}_0 = E - H_0$. A solução formal da equação (5.4) é dada por:

$$\Psi^{(+)} = S + G^{(+)}V\Psi^{(+)} \quad (5.5)$$

onde

$$S = S(l, \mathbf{k}) = \Phi_l(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{N+1}). \quad (5.6)$$

é solução da equação homogênea $\hat{H}_0 S = 0$. Φ_l é um autoestado do alvo com energia E_l e $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{N+1})$ é uma onda plana que descreve a propagação dos elétrons livres na direção \mathbf{k} . E

$$G^{(+)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} (E - \hat{H}_0 + i\epsilon)^{-1} \quad (5.7)$$

é o operador de Green para a partícula livre. Com a restrição $E_l + \frac{1}{2}k^2 = E$, é fácil ver que $S(l, \mathbf{k})$ satisfaz $\hat{H}_0 S = 0$. O segundo termo da equação (5.5) garante que a componente de $\Psi^{(+)}$ consistirá exclusivamente de ondas esféricas emergentes. Sob estas condições, a solução da equação (5.5), que é conhecida como equação de Lippmann-Schwinger [43], é uma autoestado de H correspondente ao espalhamento de um elétron com momentum incidente \mathbf{k} .

A amplitude de espalhamento, que determina a seção de choque de espalhamento, é dada por

$$f(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) = -\frac{1}{2\pi} \langle S_f(\mathbf{k}_f) | V | \Psi^{(+)}(\mathbf{k}_i) \rangle \quad (5.8)$$

ou por

$$f(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) = -\frac{1}{2\pi} \langle \Psi^{(-)}(\mathbf{k}_f) | V | S_i(\mathbf{k}_i) \rangle \quad (5.9)$$

ou também por

$$f(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) = -\frac{1}{2\pi} \langle \Psi^{(-)}(\mathbf{k}_f) | V - VG^{(+)}V | \Psi^{(+)}(\mathbf{k}_i) \rangle \quad (5.10)$$

Nestas equações $\Psi^{(-)}(\mathbf{k}_f)$ é a solução da equação (5.5) com $G^{(+)}$ substituído por $G^{(-)}$, ou seja, substituindo $i\epsilon$ por $-i\epsilon$ na equação (5.7). A forma alternativa da solução (5.10) é obtida se multiplicarmos a equação (5.5) por V .

A partir da amplitude de espalhamento f , a seção de choque diferencial é dada por

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) = |f(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f)|^2, \quad (5.11)$$

onde $d\Omega$ é o elemento infinitesimal do ângulo sólido na direção \mathbf{k}_f . Em comparação com o experimento, entretanto, estamos interessados em um espalhamento médio para uma grande coleção de moléculas orientadas aleatoriamente (gás). Neste caso, deverá ser feita uma média na equação (5.11) sobre todas as possíveis orientações que a molécula poderá assumir com respeito a $\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f$, ou equivalente, sobre todas as orientações $\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f$ com respeito ao alvo molecular, mantendo suas orientações relativas fixas. Portanto

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\Theta) = \frac{1}{4\pi} \int d\hat{\mathbf{k}}_i \frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f), \quad (5.12)$$

onde a integração está sujeita à restrição $\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{k}_f = \cos \Theta$. A correspondente seção de choque total pode ser obtida com a receita “média sobre os estados iniciais, soma sobre os estados finais”, ou seja, integrando (5.12) em \mathbf{k}_i e \mathbf{k}_f e dividindo por 4π ou integrando (5.12) em Θ e multiplicando por 2π .

5.2 Princípio Variacional de Schwinger

O princípio variacional de Schwinger utiliza a amplitude de espalhamento $f(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f)$ na seguinte forma alternativa

$$f(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) = -\frac{1}{2\pi} [\langle \Psi^{(-)}(\mathbf{k}_f) | V | S_i(\mathbf{k}_i) \rangle + \langle S_f(\mathbf{k}_f) | V | \Psi^{(+)}(\mathbf{k}_i) \rangle - \langle \Psi^{(-)}(\mathbf{k}_f) | V - VG^{(+)}V | \Psi^{(+)}(\mathbf{k}_i) \rangle]. \quad (5.13)$$

Esta forma é facilmente deduzida. Basta somar as equações (5.8) e (5.9) e subtrair (5.10). A expressão (5.13) é estável variacionalmente com respeito a aproximação de primeira ordem para $\Psi^{(+)}$ e $\Psi^{(-)}$. Para mostrar isto vamos fazer uma pequena variação em $\Psi^{(+)}$ e $\Psi^{(-)}$.

$$\tilde{\Psi}^{(+)} = \Psi^{(+)} + \delta\Psi^{(+)} \quad (5.14)$$

e

$$\tilde{\Psi}^{(-)} = \Psi^{(-)} + \delta\Psi^{(-)} \quad (5.15)$$

Substituindo (5.14) em (5.13), obtemos

$$\delta f(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) = -\frac{1}{2\pi} [\langle S_f(\mathbf{k}_f) | V | \delta\Psi^{(+)} \rangle - \langle \Psi^{(-)} | V - VG^{(+)} | \delta\Psi^{(+)} \rangle] \quad (5.16)$$

como a variação $\delta\Psi^{(+)}$ é arbitrária, $\langle \Psi^{(-)} |$ satisfaz à equação de Lipmann-Schwinger e $G^{(+)\dagger} = G^-$ e temos

$$\delta f(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) = 0 \quad (5.17)$$

Da mesma forma substituindo (5.15) em (5.13), obtemos:

$$\delta f(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) = -\frac{1}{2\pi} [\langle \delta\Psi^{(-)} | V | S_f(\mathbf{k}_f) \rangle - \langle \delta\Psi^{(+)} | V - VG^{(+)} | \Psi^{(+)} \rangle] \quad (5.18)$$

Do mesmo modo, como a variação $\delta\Psi^{(-)}$ é arbitrária, $|\Psi^{(+)}\rangle$ satisfaz à equação de Lipmann-Schwinger e temos

$$\delta f(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) = 0. \quad (5.19)$$

As equações (5.17) e (5.19) mostram que a forma de Schwinger para a amplitude de espalhamento é estacionária.

Agora vamos expandir $\Psi^{(+)}$ e $\Psi^{(-)}$ em uma base χ_i :

$$\Psi^{(+)} = \sum_{i=1}^{N_\phi} x_i \chi_i \quad (5.20)$$

e

$$\Psi^{(-)} = \sum_{i=1}^{N_\phi} y_i \chi_i \quad (5.21)$$

onde $x_i = x_i(\mathbf{k}_i)$ e $y_i = y_i(\mathbf{k}_f)$. Inserindo as expansões (5.20) e (5.21) na equação (5.13) temos

$$\begin{aligned} f(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) = & -\frac{1}{2\pi} \left[\left\langle \sum_{i=1}^{N_\phi} y_i \chi_i \middle| V \middle| S_i(\mathbf{k}_i) \right\rangle + \left\langle S_f(\mathbf{k}_f) \middle| V \middle| \sum_{i=1}^{N_\phi} x_i \chi_i \right\rangle \right. \\ & \left. - \left\langle \sum_{i=1}^{N_\phi} y_i \chi_i \middle| V - VG^{(+)}V \middle| \sum_{i=1}^{N_\phi} x_i \chi_i \right\rangle \right]. \end{aligned} \quad (5.22)$$

ou

$$f(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) = -\frac{1}{2\pi} \left[\sum_{i=1}^{N_\phi} y_i^* b_i + \sum_{j=1}^{N_\phi} x_j b_j^\dagger - \sum_i \sum_j x_j y_i^* d_{i,j} \right] \quad (5.23)$$

onde definimos os elementos de matriz b_j^\dagger , b_i e $d_{i,j}$ como

$$\begin{aligned} b_j^\dagger(\mathbf{k}_f) &= \langle S_f(\mathbf{k}_f) | V | \chi_j \rangle \\ b_i(\mathbf{k}_i) &= \langle \chi_i | V | S_i(\mathbf{k}_i) \rangle \\ d_{i,j} &= \langle \chi_j | V - VG^{(+)}V | \chi_i \rangle = \langle \chi_j | A^{(+)} | \chi_i \rangle \end{aligned} \quad (5.24)$$

impondo a condição de extremo

$$\frac{\delta f}{\delta x_j} = \frac{\delta f}{\delta y_i^*} = 0, \text{ para todo } i, j \quad (5.25)$$

obtemos

$$b_i^\dagger(\mathbf{k}_f) = \sum_l y_l^* d_{lm} \quad (5.26)$$

e

$$b_i(\mathbf{k}_i) = \sum_l x_l d_{lm} \quad (5.27)$$

Multiplicando ambos os lados da equação (5.26) por $(d^{-1})_{mn}$ e somando em m obtemos

$$y_i^* = \sum_l b_i^\dagger(\mathbf{k}_f) (d^{-1})_{ln} \quad (5.28)$$

onde usamos o fato de que $\sum_m d_{im} \cdot (d^{-1})_{mn} = \delta_{in}$. Do mesmo modo, multiplicando ambos os lados da equação (5.27) por a equação $(d^{-1})_{nm}$ e somando em m temos

$$x_i = \sum_l (d^{-1})_{nl} b_l(\mathbf{k}_i) \quad (5.29)$$

Substituindo os coeficientes (5.28) e (5.29) na equação (5.23), chegamos finalmente a

$$f(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n}^{N_\phi} b_m^\dagger(\mathbf{k}_f) (d^{-1})_{mn} b_n(\mathbf{k}_i) \quad (5.30)$$

ou na forma mais comum

$$f(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle S_i(\mathbf{k}_f) | V | \chi_m \rangle (d^{-1})_{mn} \langle \chi_n | V | S_i(\mathbf{k}_i) \rangle. \quad (5.31)$$

onde

$$d_{mn} = \langle \chi_m | A^{(+)} | \chi_n \rangle \quad (5.32)$$

5.3 Método Multicanal de Schwinger

Para espalhamento por potencial, incluindo espalhamento na aproximação estático-troca, o princípio de Schwinger pode ser aplicado sem modificações. Entretanto, o problema se torna um pouco mais complicado quando consideramos o caso de mais de um canal. O ponto de partida do método SMC é equação (5.5) de Lippman-Schwinger

$$\Psi_{\Gamma}^{(+)} = S_{k_{\Gamma}} + G_0^{(+)} V \Psi_{\Gamma}^{(+)} \quad (5.33)$$

onde $\Psi_{\Gamma}^{(+)}$ é a função de onda total de espalhamento para $(N + 1)$ elétrons, $S_{k_{\Gamma}}$ é o produto de um autoestado do alvo Φ_{Γ} e de uma onda plana $e^{i\mathbf{k}_{\Gamma} \cdot \mathbf{r}_{N+1}}$, $G_0^{(+)}$ é a função de Green para a partícula livre com a condição de contorno adequada, 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.

Vamos reescrever a equação (5.2) como:

$$H_0 = H_N + T_{N+1}, \quad (5.34)$$

onde

$$H_N = \sum_{j=1}^N -\frac{1}{2} \nabla_j^2 - \sum_{j=1}^N \sum_{\mu=1}^M \frac{Z_{\mu}}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_{\mu}|} + \sum_{j=1}^N \sum_{\kappa=j+1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{\kappa}|} \quad (5.35)$$

e

$$T_{N+1} = -\frac{1}{2}\nabla_{N+1}^2. \quad (5.36)$$

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

$$\hat{H}\Psi_{\Gamma}^{(+)} = 0 \quad (5.37)$$

onde

$$\hat{H} = E - H \quad (5.38)$$

com

$$H = H_{N+1} = (H_N + T_{N+1}) + V = H_0 + V \quad (5.39)$$

e

$$H_N\Phi_{\Gamma} = E_{\Gamma}\Phi_{\Gamma}. \quad (5.40)$$

O operador V é definido na equação (5.3).

A dificuldade é que um tratamento adequado para a função de Green requer a inclusão do estado do contínuo. Segundo Geltman [42], para que o lado direito da equação (5.33) 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 sobre o espaço dos canais abertos do alvo

$$P = \sum_{\Gamma'} |\Phi_{\Gamma'}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)\rangle \langle \Phi_{\Gamma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)| \quad (5.41)$$

Projetando a equação (5.33) neste espaço

$$P\Psi_{\Gamma}^{(+)} = PS_{k_{\Gamma}} + PG_0^{(+)}V\Psi_{\Gamma}^{(+)}, \quad (5.42)$$

Como $S_{k_{\Gamma}}$ está no espaço dos canais abertos, então

$$PS_{k_{\Gamma}} = S_{k_{\Gamma}} \quad (5.43)$$

e definindo $PG_0^{(+)} = G_P^{(+)}$ obtemos

$$P\Psi_{\Gamma}^{(+)} = S_{k_{\Gamma}} + G_P^{(+)}V\Psi_{\Gamma}^{(+)} \quad (5.44)$$

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

$$\Psi_{\Gamma}^{(+)} = aP\Psi_{\Gamma}^{(+)} + (1 - aP)\Psi_{\Gamma}^{(+)} \quad (5.45)$$

onde a é uma constante a ser determinada. Impomos agora que $\Psi_{\Gamma}^{(+)}$ satisfaça a equação (5.37)

$$\hat{H}[aP\Psi_{\Gamma}^{(+)} + (1 - aP)\Psi_{\Gamma}^{(+)}] = 0. \quad (5.46)$$

Substituindo a equação (5.44) na equação (5.46) e usando as relações

$$[H_0, P] = 0 \quad (5.47)$$

$$\hat{H}P\Psi_{\Gamma}^{(+)} = \hat{H}_0P\Psi_{\Gamma}^{(+)} - VP\Psi_{\Gamma}^{(+)} = \frac{1}{2}[\hat{H}_0P + P\hat{H}_0]\Psi_{\Gamma}^{(+)} - VP\Psi_{\Gamma}^{(+)} \quad (5.48)$$

onde

$$\hat{H}_0 = E - H_0 \quad (5.49)$$

chegamos a

$$A^{(+)}\Psi_{\Gamma}^{(+)} = VS_{kr} \quad (5.50)$$

com

$$A^{(+)} = \frac{(VP + PV)}{2} - VG_P^{(+)}V + \frac{1}{a}[H - \frac{a}{2}(P\hat{H} + \hat{H}P)] \quad (5.51)$$

Convém notar que o operador $A^{(+)}$ apropriado para o espalhamento de elétrons por molécula é diferente do operador $A^{(+)}$ descrito na equação (5.24).

Como demonstramos na seção (5.2), a estabilidade variacional leva a equação de Lipmann-Schwinger somente se a seguinte condição for satisfeita

$$A^{(+)\dagger} = A^{(+)} \quad (5.52)$$

Para que isto ocorra, com exceção de $G_P^{(+)}$, os demais operadores de $A^{(+)}$ 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} . Com a escolha $a = N + 1$, os elementos de matriz do operador

$$\frac{1}{a} \left[H - \frac{a}{2} (P\hat{H} + \hat{H}P) \right] \quad (5.53)$$

são identicamente nulos para funções do contínuo, e a condição exigida pela equação (5.52) é satisfeita.

Finalmente podemos então escrever uma expressão variacional para a amplitude de espalhamento em sua versão multicanal análoga à eq. (5.31)

$$f(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle S_{\mathbf{k}_f} | V | \chi_m \rangle (d^{-1})_{mn} \langle \chi_n | V | S_{\mathbf{k}_i} \rangle. \quad (5.54)$$

onde

$$d_{mn} = \langle \chi_m | A^{(+)} | \chi_n \rangle. \quad (5.55)$$

sendo que agora $A^{(+)}$ agora é dado por (5.51)

Com a escolha de funções Guassianas Cartesianas para representar os orbitais utilizados na construção das configurações na descrição do estado do alvo, todos os elementos de matriz da equação (5.54) podem ser calculados analiticamente, com exceção do termo envolvendo a função de Green, $\langle \chi_m | V G_P^{(+)} V | \chi_n \rangle$ (VGV), que é obtido através de uma quadratura numérica [50]

Os elementos de matriz que envolvem a função de Green podem ser escritos

em termos das integrais primitivas de dois elétrons

$$\langle \alpha\beta | V | \gamma\vec{k} \rangle = \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \alpha(\vec{r}_1) \beta(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \gamma(\vec{r}_2) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_2} \quad (5.56)$$

que devem ser calculados para todas as possíveis combinações de α , β e γ e para várias direções e módulos de \vec{k} . Estas integrais, mesmo para pequenas moléculas, são numerosas. É exatamente neste ponto que fica evidente a importância dos pseudopotenciais, pois como as pseudofunções de onda são suaves e sem nós, o número de Gaussianas na base é menor, e sistemas com muitos elétrons poderão ser estudados.

A implementação dos pseudopotenciais no método SMC [10] foi feita por operadores não locais de uma partícula e possuem a seguinte forma analítica

$$\hat{V}_{pp} = \hat{V}_{core} + \hat{V}_{ion} \quad (5.57)$$

onde a parte local é dada por

$$\hat{V}_{core} = -\frac{Z_v}{r} \sum_{i=1}^2 c_e \operatorname{erf}(\rho^{1/2} r) \quad (5.58)$$

e a parte não local é escrita como

$$\hat{V}_{ion} = \sum_{n=0}^1 \sum_{j=1}^3 \sum_{l=0}^2 A_{njl} r^{2n} e^{-\sigma_{jl} r^2} \sum_{m=-l}^{m=l} |lm\rangle \langle lm| \quad (5.59)$$

conforme descrito no capítulo 3.

Capítulo 6

Cálculo de Espalhamento

Neste capítulo iremos fazer a comparação dos diferentes pseudopotenciais em cálculo de espalhamento elástico de elétrons por moléculas. Escolhemos algumas moléculas que já foram estudadas pelo método de SMC e método de Kohn e que tenham dados experimentais.

6.1 HBr

HBr é um caso interessante para teste de pseudopotenciais por várias razões. Do ponto de vista computacional podemos fazer a substituição dos 28 elétrons do caroço do átomo de bromo por um potencial efetivo. Por outro lado, *HBr* ainda apresenta um caso bastante simples em que o cálculo de todos elétrons é possível, feitos com funções de onda teste que permitem polarização do alvo e/ou processos inelásticos.

Espalhamento de elétrons por HBr é também de interesse experimental. No início dos anos 70, estudos experimentais de espalhamento de elétrons por haletos de hidrogênio revelaram a presença de um pico estreito na seção de choque de excitação. Este pico foi qualitativamente descrito [34] como *resonância de Feshbach* de primeira ordem.

Nesta seção faremos um estudo de comparação dos nossos resultados com os obtidos nos trabalhos de Malegat e LeDourneuf [35], Fandreyer *et al* [36] e T.N. Rescigno [39]. Em todos os cálculos nós usamos a distância internuclear de equilíbrio $r = 2.673a_0$ [37].

Nos nossos cálculos de todos os elétrons utilizamos dois tipos de base Gaussianas para o átomo de bromo. A primeira é a base de Werner e Rosmus [38], com pequenas modificações feitas por Banichevic *et al* [44] e aumentada por uma função s ($\alpha = 0.015$), uma função p ($\alpha = 0.015$) e duas funções d ($\alpha = 0.7, 0.1$) por T.N. Rescigno [39]. Esta base é a mesma usada em [39] nos seus cálculos de todos os elétrons para as propriedades do estado fundamental da molécula de HBr . A segunda é a primitiva (*19S9P5D*) [41] acrescida pelas funções s , p e d citadas acima. Em ambos os casos não usamos as funções Gaussianas para a camada f . Para o átomo de Hidrogênio usamos a base contraída de Huzinaga ($4s$) [45] com uma função p ($\alpha = 0.75$). Estes conjuntos de bases estão nas tabelas (6.5) e (6.6). O conjunto de funções de base produz um total de 86 orbitais moleculares para a primeira base e 91 orbitais moleculares para a segunda.

A energia do estado fundamental SCF com a primeira base foi de -2572.45729

Hartree, comparável com -2572.45893 Hartree calculada por Rescigno ([39]) usando a função f . Werner e Rosmus encontraram -2572.37999 Hartree. Para a segunda base a energia foi de -2572.89120 Hartree. O valor do momento de dipolo SCF calculado por Rescigno foi de 0.961 D e o calculado com a primitiva foi de 0.967 D. Werner e Rosmus acharam 0.927 D. Estes resultados estão apresentados na tabela (6.1) juntamente com nossos resultados dos autovalores do estado fundamental para todos elétrons.

Tabela 6.1: Propriedades eletrônica do estado fundamental da molécula de HBr - ae (energia em Hartree).

	ref[39]	primeira base	segunda base
energia do estado fundamental	-2572.458	-2572.457	-2572.891
momento de dipolo	0.961 D	0.975 D	0.967 D
a_1	-	-1.036	-1.031
b_1	-	-0.435	-0.429
b_2	-	-0.435	-0.429
a_2	-	-0.584	-0.579

– o autor não tabela estes valores.

O resultado experimental para o momento de dipolo é de 0.826 D[40].

Para o cálculo com pseudopotencial usamos dois tipos de bases. As bases

geradas “bg” obtidas a partir de pseudopotenciais de BHS e WH, este último já adequado aos nossos códigos HF. Estas bases estão na tabela (6.8) e (6.9). A outra base, “br”, que é a mesma segunda base [tabela 6.6] só que cortamos os expoentes maiores que 16. Para o átomo de Hidrogênio usamos a base de Huzinaga[45].

Mostramos na tabela (6.2) os autovalores para o estado fundamental da molécula de *HBr* utilizando pseudopotenciais BHS, WH e TAM. Para efeito de comparação os autovalores da coluna *ae* da tabela (6.2) são os resultados da conta com a base primitiva (*13S9P5D*).

**Tabela 6.2: Autovalores do estado fundamental
para a molécula de HBr - pp (Hartree).**

	<i>ae</i>	bases	BHS	WH	TAM
<i>a</i> ₁	-1.031	bg	-1.030	-1.012	-1.017
		br	-1.037	-1.019	
<i>b</i> ₁	-0.429	bg	-0.429	-0.422	-0.436
		br	-0.434	-0.427	
<i>b</i> ₂	-0.429	bg	-0.429	-0.422	-0.436
		br	-0.434	-0.427	
<i>a</i> ₂	-0.579	bg	-0.578	-0.573	-0.583
		br	-0.583	-0.578	

Na tabela (6.3) mostramos os resultados obtidos usando pseudopotenciais para o momento de dipolo e comparamos com os obtidos nos cálculos de *ae* e com o obtido na referência [40]. Na tabela (6.4) fazemos também comparação entre as energias verticais de excitação utilizando os pseudopotenciais de BHS, WH e TAM com o resultado tabelado na referência [40]

Tabela 6.3: Momento de dipolo para a molécula de HBr - pp.

	<i>ae</i>	ref. [39]	bhs(bg)	wh(bg)	tam(bg)	experimental ^[40]
momento de dipolo	0.967	0.922 D	0.998 D	0.939 D	1.099D	0.826 D

Tabela 6.4: Energia Vertical de Excitação para molécula de HBr - pp (Hartree).

	<i>ae</i>	ref. [39]	bhs(bg)	wh(bg)	tam(bg)	experimental ^[40]
³ Π	6.56	6.43	6.50	6.49	6.62	Absorção contínua
¹ Π	7.50	7.43	7.49	7.46	7.47	centrada em 7 eV
³ Σ	13.37	12.90	13.00	12.97	13.02	

Com estes, resultados partimos para o cálculo do espalhamento. Mostramos na figura (6.1) a seção de choque diferencial elástica a 10 eV. O resultado (∇) foi obtido por Rescigno [39] utilizando o método de Kohn. Neste cálculo ele utilizou as funções Gaussianas para o átomo de Bromo tabeladas na ref. [46], acrescidas pelas funções *s*, *p* e *d*, totalizando um total de 62 orbitais moleculares.

Mostramos na tabela (6.7) este conjunto de bases. Nos nossos cálculos usamos, para os pseudopotenciais de BHS, WH e TAM, um conjunto de bases (*5S5P4D*) geradas a partir de cada pseudopotencial, totalizando 49 orbitais moleculares. Mostramos na tabela (6.8) e (6.9) estes conjuntos de bases.

Nossos resultados para a seção de choque diferencial elástica a 10 eV utilizando SMC são mostrados na figura (6.1). O símbolo (Δ) se refere ao resultado com pseudopotencial BHS e (\circ) ao resultado com pseudopotencial de WH. O símbolo (∇) se refere ao resultado com pseudopotencial WH com método de Kohn[39] e o símbolo (\square) se refere ao resultado de todos os elétrons utilizando funções Gaussianas da tabela (6.5).

Mostramos nas figuras (6.2) e (6.3) os resultados da seção de choque diferencial elástica a 15 e 25 eV para a molécula de *HBr* usando SMC. Os quadrados (\square) se referem ao resultado de todos elétrons utilizando funções Gaussianas da tabela (6.5) para o átomo de bromo, (\circ) ao resultado com o pseudopotencial WH usando as funções Gaussianas da tabela (6.9), (Δ) ao resultado usando pseudopotencial de BHS com as funções Gaussianas da tabela (6.8), (∇) ao resultado usando pseudopotencial de TAM usando uma base gerada. O resultado (*) se refere a um cálculo onde foi feito um corte nas funções Gaussianas da tabela (6.7) para mostrar a divergência em baixos ângulos e em altos ângulos com os resultados calculados com os pseudopotenciais.

Como conclusão para esta molécula, podemos dizer que nossos resultados estão em boa concordância com o apresentado na literatura para a molécula de

HBr, considerando o cálculo de todos elétrons e os com os pseudopotenciais de BHS, WH e TAM. A discordância com o resultado de todos elétrons se deve a escolha da base.

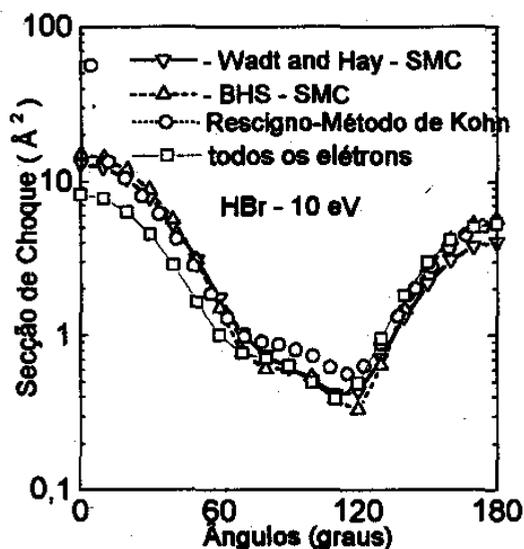


Figura 6.1: Seção de choque diferencial elástica a 10 eV para a molécula de HBr. (∇) o resultado do método de Kohn; (Δ) resultado do pseudopotencial BHS usando SMC; (\circ) resultado usando pseudopotencial de WH; (\square) o resultado para todos os elétrons. Para o resultado (∇) foram usados 62 orbitais moleculares, para (Δ) e (\circ) 49 orbitais moleculares e para (\square) 86 orbitais moleculares.

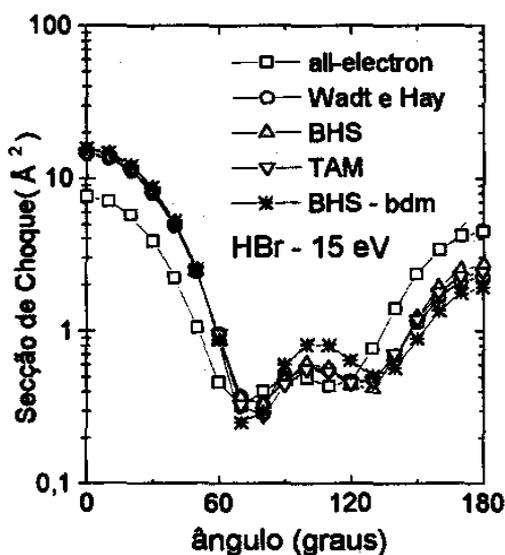


Figura 6.2: Seção de choque diferencial elástica a 15 eV para a molécula de HBr. (□) o resultado para todos os elétrons; (○) resultado do pseudopotencial de WH; (△) resultado do pseudopotencial BHS; (▽) resultado de TAM..

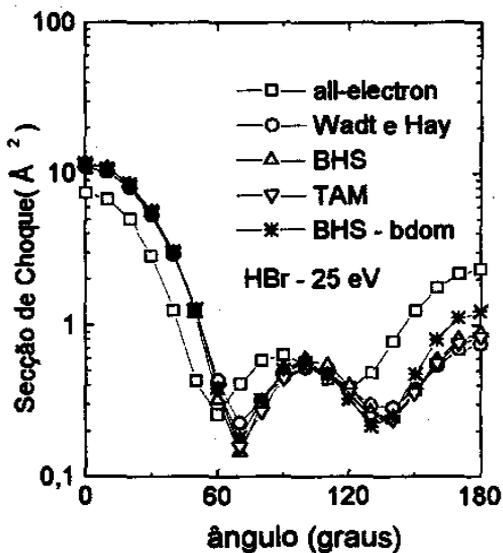


Figura 6.3: Seção de choque diferencial elástica a 25 eV para a molécula de HBr. (□) o resultado para todos os elétrons; (○) resultado do pseudopotencial de WH; (△) resultado do pseudopotencial BHS; (▽) resultado de TAM..

Tabela 6.5 - Funções Gaussianas para o átomo de Bromo - ae
Ref. [38], [44] e [39]

<i>s</i>		<i>p</i>		<i>d</i>	
expoente	coef.	expoente.	coef.	expoente.	coef.
455736.0	0.000303	3309.000	0.002289	81.70000	0.042000
68282.00	0.002351	789.0000	0.018733	18.30000	0.298000
15554.00	0.012160	253.8000	0.090530	5.100000	1.0
4421.000	0.048450	94.80000	1.0	1.520000	1.0
1456.000	0.015026	38.00000	1.0	0.700000	1.0
533.6000	0.332440	15.60000	1.0	0.400000	1.0
212.5000	1.0	5.480000	1.0	0.100000	1.0
89.00000	1.0	2.060000	1.0		
32.10000	1.0	0.655000	1.0		
12.50000	1.0	0.207000	1.0		
4.370000	1.0	0.106000	1.0		
1.540000	1.0	0.300000	1.0		
0.660000	1.0	0.015000	1.0		
0.250000	1.0				
0.095000	1.0				
0.037000	1.0				
0.015000	1.0				

**Tabela 6.6 - Funções Gaussianas para o átomo de Bromo - ae
Ref.[41]**

<i>s</i>		<i>p</i>		<i>d</i>	
expoente	coef.	expoente.	coef.	expoente.	coef.
2744000.	1.0	1836.000	1.0	108.4000	0.042000
41070.00	1.0	433.2000	1.0	30.71000	0.298000
9449.000	1.0	135.1000	1.0	10.66000	1.0
2695.000	1.0	48.93000	1.0	3.851000	1.0
891.5000	1.0	19.36000	1.0	1.317000	1.0
333.0000	1.0	6.614000	1.0	0.700000	1.0
129.2000	1.0	2.446000	1.0	0.100000	1.0
37.14000	1.0	0.549700	1.0		
16.05000	1.0	0.164900	1.0		
4.887000	1.0	0.015000	1.0		
2.130000	1.0				
0.448000	1.0				
0.164100	1.0				
0.015000	1.0				

Tabela 6.7: Funções Gaussianas para o átomo de Br
ref. [46], [39].

tipo de função	expoente	coeficiente
<i>s</i>	1.159000	-0.869134
	0.710700	0.964261
	0.190500	0.773809
	0.435000	1.000000*
	0.096000	1.000000
	0.058000	1.000000
	0.035000	1.000000
	0.015000	1.000000
<i>p</i>	2.691000	-0.067338
	0.444600	0.589984
	0.137700	0.525115
	1.500000	1.000000*
	0.250000	1.000000
	0.060000	1.000000
	0.030000	1.000000
	0.015000	1.000000
<i>d</i>	1.500000	1.000000*
	0.700000	1.000000
	0.400000	1.000000
	0.100000	1.000000

* expoente adicionado na ref.[39].

**Tabela 6.8: Funções Gaussianas para o átomo o Br
pp BHS.**

tipo de função	expoente	coeficiente
<i>s</i>	11.998700	1.000000
	5.000197	1.000000
	1.238213	1.000000
	0.558721	1.000000
	0.145603	1.000000
<i>p</i>	10.99951	1.000000
	3.995899	1.000000
	1.214934	1.000000
	0.554457	1.000000
	0.162145	1.000000
<i>d</i>	2.011815	1.000000
	0.933430	1.000000
	0.423566	1.000000
	0.194268	1.000000

**Tabela 6.9: Funções Gaussianas para o átomo o Br
pp WH.**

tipo de função	expoente	coeficiente
<i>s</i>	6.454328	1.000000
	3.605628	1.000000
	2.377669	1.000000
	0.424350	1.000000
	0.178715	1.000000
<i>p</i>	7.821532	1.000000
	3.995899	1.000000
	1.214934	1.000000
	0.554457	1.000000
	0.162145	1.000000
<i>d</i>	2.011815	1.000000
	0.933430	1.000000
	0.423566	1.000000
	0.194268	1.000000

6.2 C₂H₆

Para a molécula de etano nós comparamos os resultados das seções de choques diferencial e seções de choque total dos pseudopotenciais de BHS e TAM com resultados experimentais ([48],[51] e [52]) e de todos elétrons [47].

A geometria usada foi a conformação eclipsada (*eclipsed*) e os comprimentos das ligações R_{C-C} e R_{C-H} foram 1.455 Å e 1,116 Å. O ângulo CHC usado foi de 108.21°. Nos nossos cálculos usamos as bases geradas (*6S4P2D*) para os pseudopotenciais de BHS e TAM para o átomo de Carbono. Estas bases estão na tabela (6.10). Para o átomo de Hidrogênio usamos a base de Dunning tabelada na tabela (4.3). Nas figuras (6.14) e (6.15) comparamos os resultados da seção de choque diferencial usando os pseudopotenciais de BHS (Δ) e TAM (∇) com o resultados de todos os elétrons (\circ) [47] e com os experimentais (\square) [52]. Na figura (6.6) nós comparamos a seção de choque total. O símbolo (Δ) representa o resultado com pseudopotencial BHS; o símbolo (∇) o resultado com pseudopotencial TAM; o (\square) o resultado experimental da referência [51]; o (\circ) o resultado experimental da referência [52]; o resultado (\diamond) o resultado experimental da referência [48] e o símbolo (*) representa o resultado de todos os elétrons da referência [47].

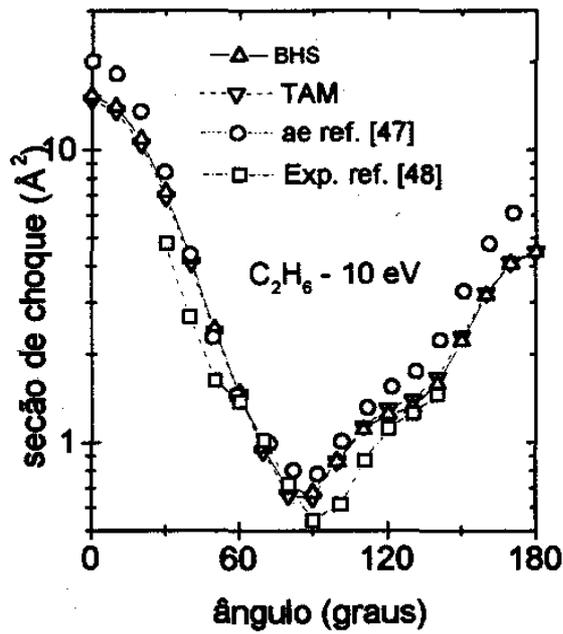


Figura 6.4: Seção de choque diferencial elástica a 10 eV para a molécula de C_2H_6 .

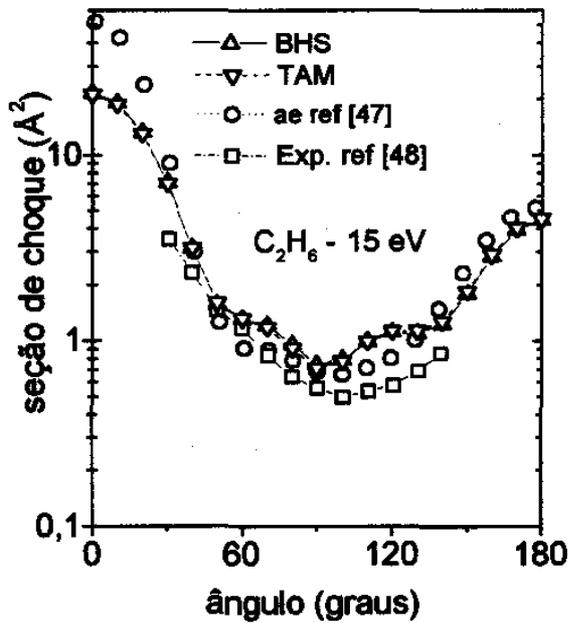


Figura 6.5: Seção de choque diferencial elástica a 15 eV para a molécula de C_2H_6 .

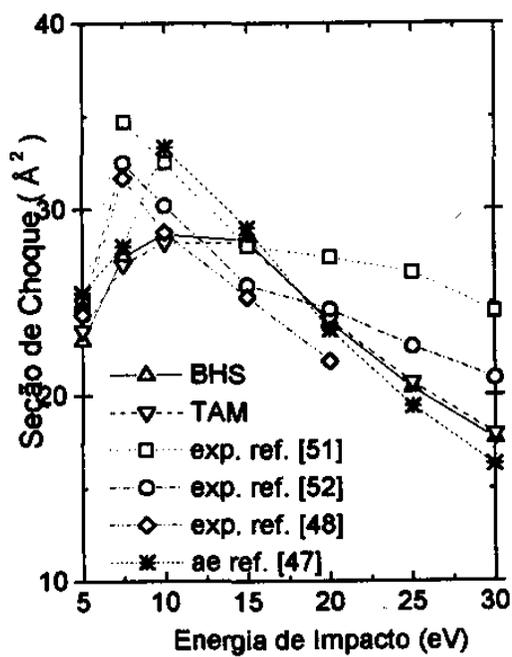


Figura 6.6: Seção de choque total para a molécula de C_2H_6 .

Tabela 6.18 - Funções Guassianas para o átomo C - pp

	<i>s</i>		<i>p</i>		<i>d</i>	
	exp.	coef.	exp.	coef.	exp.	coef.
BHS	7.776303	1.0	4.782479	1.0	0.410931	1.0
	3.354515	1.0	1.335552	1.0	0.09825	1.0
	1.450000	1.0	0.408421	1.0		1.0
	0.624250	1.0	0.118409	1.0		
	0.268656	1.0		1.0		
	0.107848	1.0		1.0		1.0
TAM	6.757983	1.0	2.891413	1.0	0.520423	1.0
	2.464158	1.0	0.930869	1.0	0.102490	1.0
	1.915660	1.0	0.311112	1.0		1.0
	1.028731	1.0	0.098043	1.0		
	0.376955	1.0				
	0.132779	1.0				

6.3 Si_2H_6

Outra molécula interessante para teste dos pseudopotenciais é a Si_2H_6 . Ela é uma molécula razoavelmente grande, com o total de 30 elétrons. Utilizamos aqui a conformação eclipsada (*eclipsed*), ao invés da estrela (*staggered*) utilizada por Winstead *et al* [47].

Os comprimentos das ligações $R_{\text{Si}-\text{Si}}$ e $R_{\text{Si}-\text{H}}$ foram escolhidos 2.331 Å e 1.492 Å. O ângulo SiHSi utilizado foi de 110.3°. Nos nossos cálculos usamos uma base “bg” para os pseudopotenciais de Van, BHS e WH (*6S4P2D*) para o átomo de Silício. Estas bases estão nas tabelas (6.11), (6.12) e (6.13). Para o átomo de Hidrogênio usamos a da tabela (4.3).

Na figura (6.9) nós comparamos nossos resultados de seção de choque diferencial elástica a 15 eV para Si_2H_6 . (Δ) pseudopotencial BHS; (\circ) pseudopotencial WH; (∇) pseudopotencial Van; (\square) resultado experimental ref. [53]; (*) resultado de todos elétrons ref. [47]. Mostramos ainda nas figuras (6.7), (6.8), (6.10) as seções de choque diferencial elástica para 5, 10 e 20 eV para Si_2H_6 . (Δ) pseudopotencial BHS; (∇) pseudopotencial WH; (∇) pseudopotencial Van; (\circ) resultados experimentais ref. [53]. Na figura (6.11) a seção de choque total. (Δ) pseudopotencial BHS; (\circ) pseudopotencial WH; (∇) pseudopotencial Van; (\square) resultado experimental ref. [53]; (*) resultado de todos elétrons ref. [47] Os cálculos para a conformação estrela (*staggered*) foram feito por M. H. F. Bettega *et al* [49] utilizando pseudopotencial BHS. Foi concluído que para energia acima de 10 eV

as posições relativas dos hidrogênio têm pouco efeito na seção de choque diferencial. Como resultado desta seção observamos que a semelhança entre as curvas é grande. Elas apresentam a mesma estrutura quando comparadas com todos elétrons e com os dois modelos de pseudopotenciais, bem como com os dados experimentais.

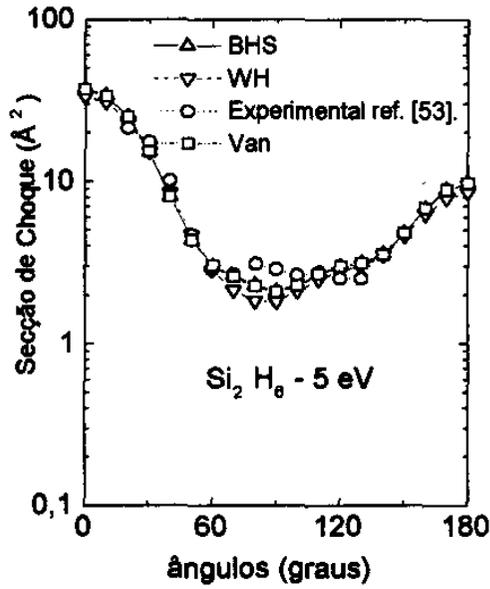


Figura 6.7: Seção de choque diferencial elástica a 5 eV para a molécula de Si_2H_6 .

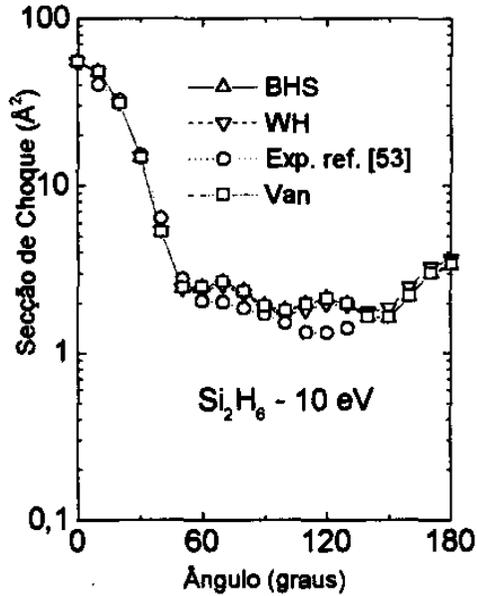


Figura 6.8: Seção de choque diferencial elástica a 10 eV para a molécula de Si_2H_6 .

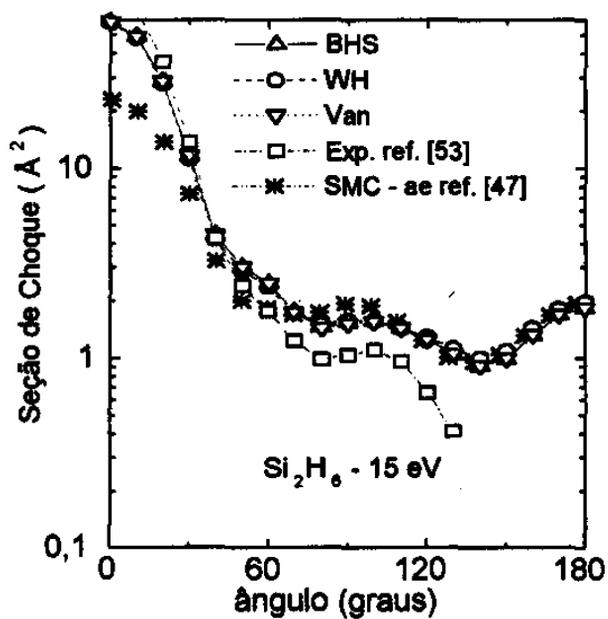


Figura 6.9: Seção de choque diferencial elástica a 15 eV para a molécula de Si_2H_6 .

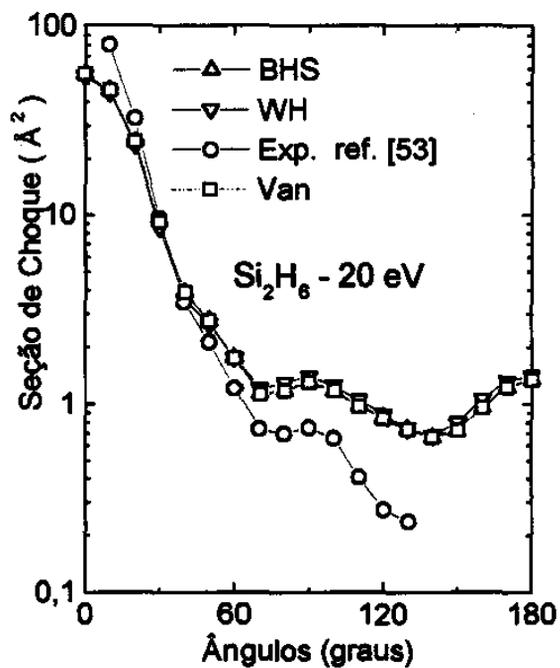


Figura 6.10: Seção de choque diferencial elástica a 20 eV para a molécula de Si_2H_6 .

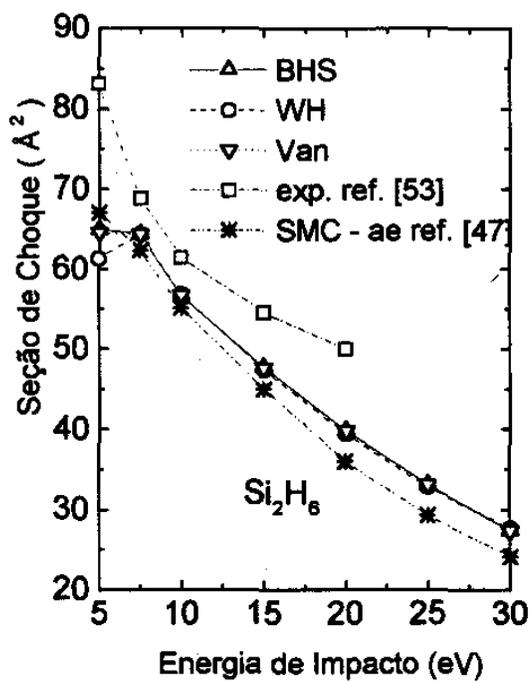


Figura 6.11: Seção de choque total para a molécula de Si₂H₆.

Tabela 6.11: Tabela de Funções Gaussianas para o átomo de Silício em Si₂H₆ - Van.

tipo de função	expoente	coeficiente
<i>s</i>	4.724100	1.000000
	2.228911	1.000000
	0.897645	1.000000
	0.234563	1.000000
	0.119087	1.000000
	0.080000	1.000000
<i>p</i>	7.560900	1.000000
	3.256709	1.000000
	1.541098	1.000000
	0.678543	1.000000
<i>d</i>	0.200000	1.000000
	0.070000	1.000000

Tabela 6.12: Tabela de Funções Gaussianas para o átomo de Silício em Si₂H₆ - BHS.

tipo de função	expoente	coeficiente
<i>s</i>	3.927100	1.000000
	1.452200	1.000000
	0.257600	1.000000
	0.094400	1.000000
	0.050000	1.000000
	0.020000	1.000000
<i>p</i>	4.041700	1.000000
	1.461500	1.000000
	0.330200	1.000000
	0.060000	1.000000
<i>d</i>	0.200000	1.000000
	0.070000	1.000000

Tabela 6.13: Tabela de Funções Gaussianas para o átomo de Silício em Si_2H_6 - WH.

tipo de função	expoente	coeficiente
<i>s</i>	7.077538	1.000000
	2.023902	1.000000
	1.098433	1.000000
	0.269860	1.000000
	0.122692	1.000000
	0.056056	1.000000
<i>p</i>	2.245184	1.000000
	0.373339	1.000000
	0.142074	1.000000
	0.052187	1.000000
<i>d</i>	0.309268	1.000000
	0.097263	1.000000

6.4 SiH_4 , SnH_4 e PbH_4

Outras moléculas objetos de comparação foram o SiH_4 , SnH_4 e PbH_4 . Todas elas têm geometria tetraédrica e quatro elétrons na camada de valência. Os comprimentos das ligações destas moléculas estão apresentadas na tabela (6.14).

Tabela 6.14 - Comprimentos das ligações (Å).

SiH_4	1.475
SnH_4	1.649
PbH_4	1.685

Em moléculas como o PbH_4 as correções relativística não podem ser negligenciadas. O SMC é baseado na equação de Schrödinger não relativística, mas os pseudopotenciais incorporam tais importantes correções. Os resultados da estrutura eletrônica estado fundamental para o SiH_4 estão no capítulo 3. Vamos nos limitar nesta seção a um estudo detalhado das moléculas de PbH_4 e SnH_4 . O átomo de chumbo tem 82 elétrons com 4 elétrons na camada de valência. As bases Gaussianas geradas para o Pb com diferentes pseudopotenciais, com correções relativísticas, foram ($5S5P3D$). Estas bases estão tabeladas na tabela (6.18). Para o Hidrogênio usamos a base de Dunning [31] acrescentando uma função p ($\alpha = 0.75$)(tabela (6.17). Mostramos na tabela (6.15) os autovalores do estado fundamental para a molécula de PbH_4 . O átomo de estanho Sn tem 50

elétrons com 4 elétrons na camada de valência. As bases bg para o Sn , para os pseudopotenciais BHS, Van e WH, foram (5S5P3D). Estas bases estão tabeladas na tabela (6.19). Para o Hidrogênio foi usada a da tabela (6.17). Mostramos na tabela (6.16) os autovalores do estado fundamental para a molécula de SnH_4 .

Mostramos nas figuras (6.12), (6.13) e (6.14) as seções de choque diferencial elástica para 10, 15 e 25 eV para o PbH_4 . Na figura (6.15) mostramos a seção de choque total. Os triângulos (Δ) se refere ao resultado usando pseudopotencial de BHS. (\circ) ao resultado usando pseudopotencial de WH. (∇) ao resultado usando pseudopotencial TAM. (+) ao resultado usando pseudopotencial de Van. (\square) ao resultado usando pseudopotencial de Kerker.

Nas figuras (6.16), (6.17), (6.18) e (6.19) mostramos as seções de choque diferencial elástica para 5, 10, 20 e 30 eV para o SnH_4 . Na figura (6.20) mostramos a seção de choque total. O simbolo triângulos (Δ) se refere ao resultado usando pseudopotencial de BHS. O (∇) ao resultado usando pseudopotencial de TAM. O (\circ) ao resultado usando pseudopotencial de WH.

**Tabela 6.15 - Autovalores do estado fundamental para
molécula de PbH₄ (Hartree).**

	BHS	WadtHay	TAM	Van	Ker
a ₁	-0.723	-0.731	-0.741	-0.728	-0.728
t _d	-0.438	-0.434	-0.425	-0.438	-0.433

**Tabela 6.16 - Autovalores do estado fundamental para
molécula de SnH₄ (Hartree).**

	BHS	WadtHay	Van	TAM
a ₁	-0.689	-0.671	-0.688	-0.666
t _d	-0.450	-0.451	-0.449	-0.449

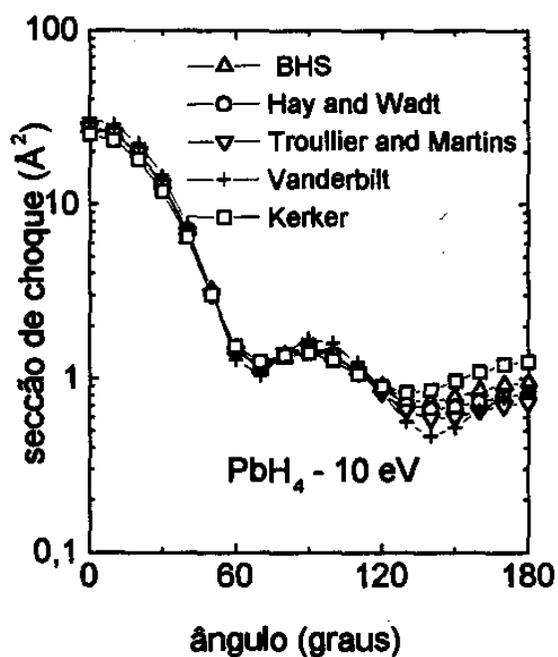


Figura 6.12: Seção de choque diferencial elástica a 10 eV para a molécula de PbH_4 .

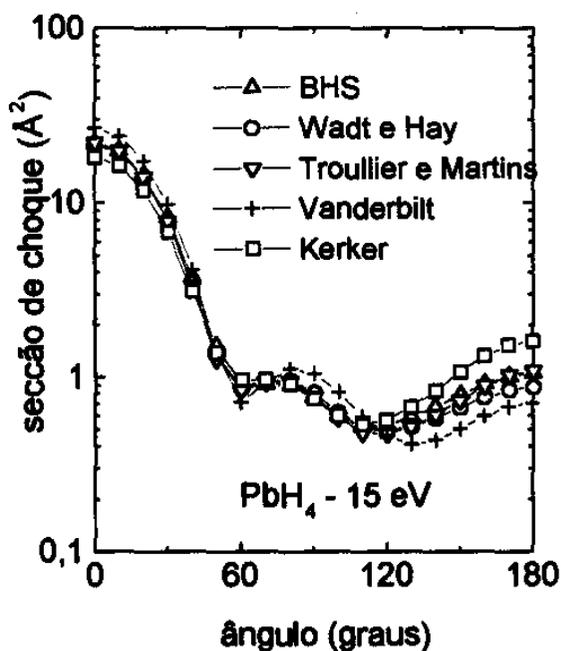


Figura 6.13: Seção de choque diferencial elástica a 15 eV para a molécula de PbH_4 .

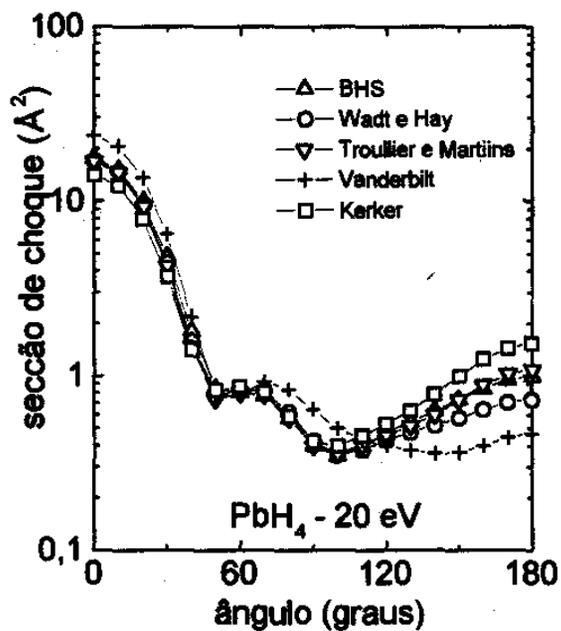


Figura 6.14: Seção de choque diferencial elástica a 20 eV para a molécula de PbH₄.

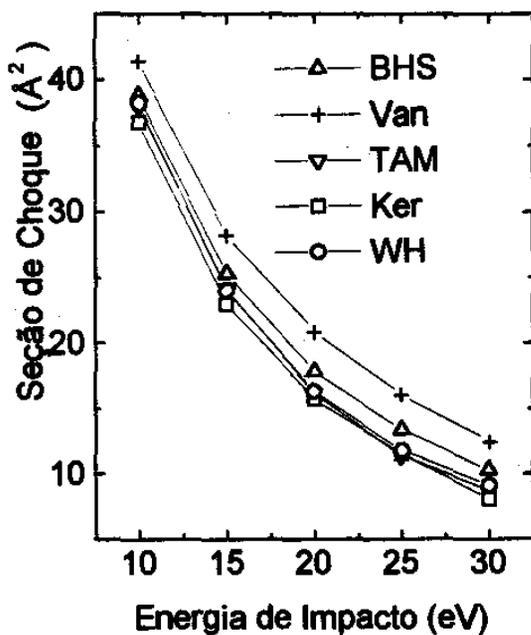


Figura 6.15: Seção de choque total a molécula de PbH₄.

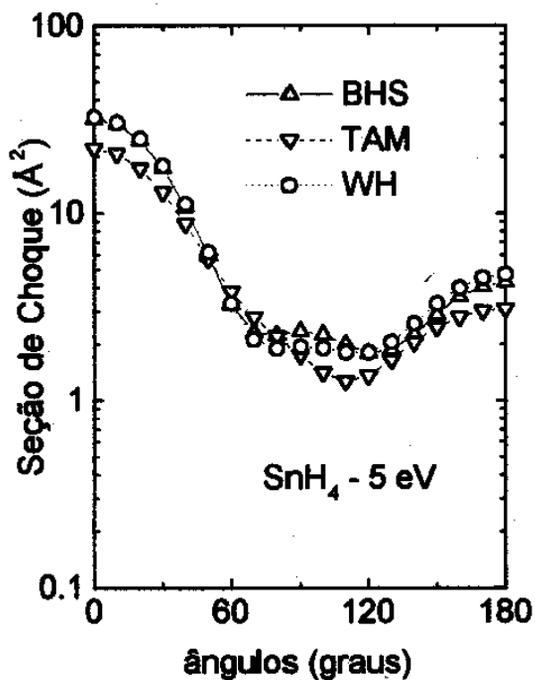


Figura 6.16: Seção de choque diferencial elástica a 5 eV para a molécula de SnH₄.

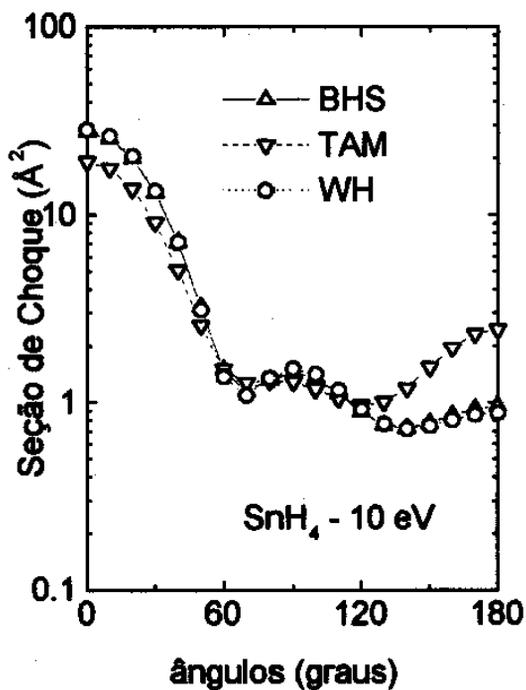


Figura 6.17: Seção de choque diferencial elástica a 10 eV para a molécula de SnH₄.

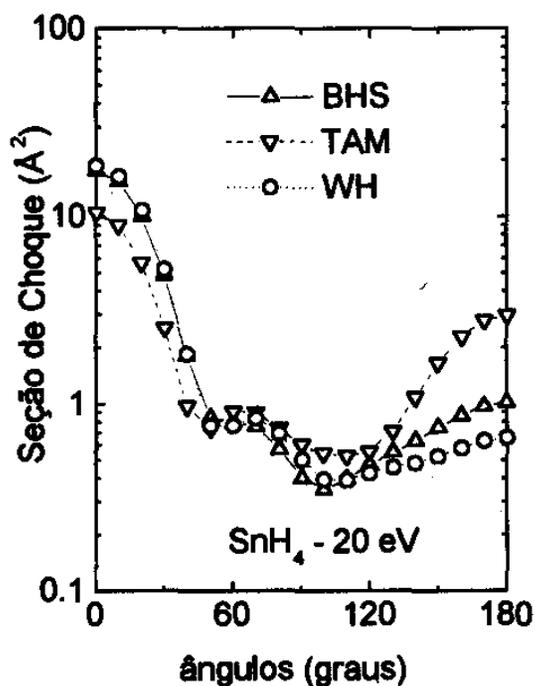


Figura 6.18: Seção de choque diferencial elástica a 20 eV para a molécula de SnH_4 .

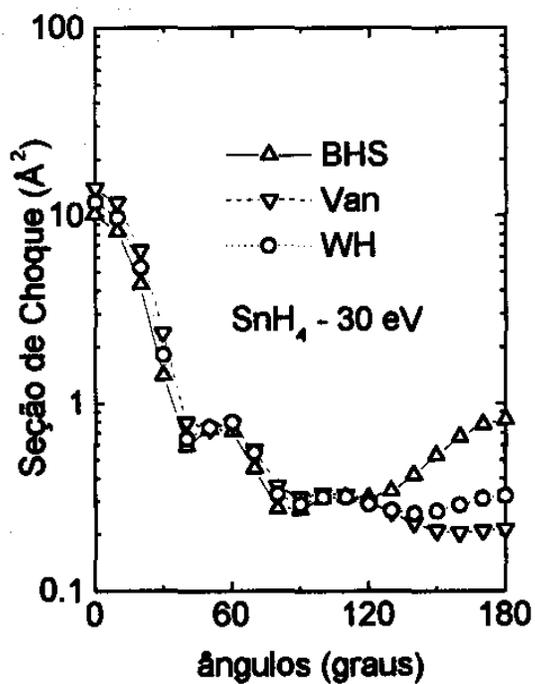


Figura 6.19: Seção de choque diferencial elástica a 30 eV para a molécula de SnH_4 .

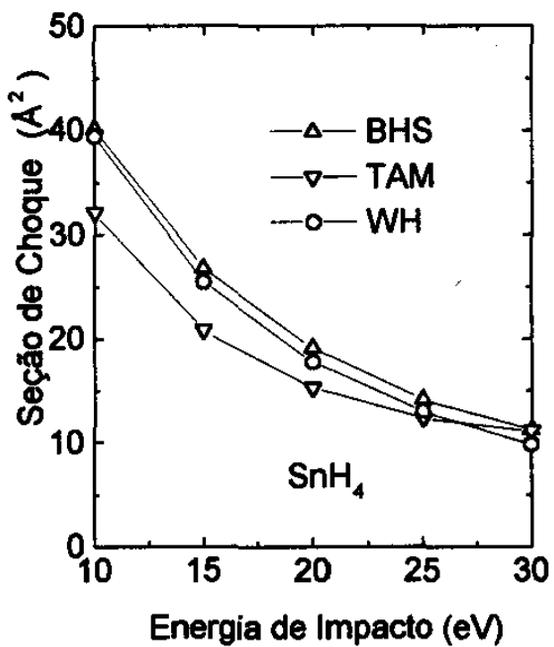


Figura 6.20: Seção de choque total para a molécula de SnH₄.

Tabela 6.17 - Funções Cartesianas para o H.

tipo de função	expoente	coeficiente
<i>s</i>	13.3615	0.130844
<i>s</i>	2.0133	0.921539
<i>s</i>	0.4538	1.0
<i>s</i>	0.1233	1.0
<i>p</i>	0.7500	1.0

Tabela 6.18 - Funções Guassianas para o *Pb* - pp

	<i>s</i>		<i>p</i>		<i>d</i>	
	exp.	coef.	exp.	coef.	exp.	coef.
BHS	4.500000	1.0	6.849983	1.0	0.550364	1.0
	2.000000	1.0	2.066129	1.0	0.162122	1.0
	0.663690	1.0	0.815203	1.0	0.062465	1.0
	0.272706	1.0	0.184677	1.0		
	0.085706	1.0	0.060854	1.0		
WH	2.408635	1.0	1.610152	1.0	0.320000	1.0
	0.781023	1.0	0.754235	1.0	0.128000	1.0
	0.373169	1.0	0.385990	1.0	0.051200	1.0
	0.167333	1.0	0.182194	1.0		
	0.084147	1.0	0.053023	1.0		
TAM	2.695780	1.0	2.275318	1.0	0.440568	1.0
	1.500000	1.0	0.700000	1.0	0.153957	1.0
	1.163969	1.0	0.332010	1.0	0.057541	1.0
	0.600000	1.0	0.100000	1.0		
	0.143733	1.0	0.032311	1.0		
Van	3.845000	1.0	1.502624	1.0	1.157802	1.0
	1.500000	1.0	0.843865	1.0	0.228567	1.0
	0.500000	1.0	0.356056	1.0	0.081867	1.0
	0.204373	1.0	0.134578	1.0		
	0.082023	1.0	0.04978	1.0		
Ker	4.500000	1.0	4.996808	1.0	4.317460	1.0
	2.058429	1.0	1.991345	1.0	0.123407	1.0
	0.964006	1.0	1.032434	1.0	0.048658	1.0
	0.427316	1.0	0.245947	1.0		
	0.130109	1.0	0.079147	1.0		

Tabela 6.19 - Funções Guassianas para o S_n - pp

	<i>s</i>		<i>p</i>		<i>d</i>	
	exp.	coef.	exp.	coef.	exp.	coef.
BHS	2.301693	1.0	1.646658	1.0	1.746064	1.0
	0.996646	1.0	0.650000	1.0	0.183708	1.0
	0.450142	1.0	0.302252	1.0	0.069508	1.0
	0.216818	1.0	0.121192	1.0		
	0.077808	1.0	0.046346	1.0		
WH	6.500000	1.0	4.340290	1.0	0.670250	1.0
	2.500000	1.0	2.387621	1.0	0.284098	1.0
	1.063610	1.0	1.203456	1.0	0.020976	1.0
	0.492500	1.0	0.645897	1.0		
	0.167200	1.0	0.054204	1.0		
Van	4.000000	1.0	1.200000	1.0	0.759820	1.0
	1.829410	1.0	0.536510	1.0	0.177790	1.0
	0.683860	1.0	0.286380	1.0	0.066890	1.0
	0.213480	1.0	0.116360	1.0		
	0.084420	1.0	0.045090	1.0		

6.5 Teste de convergência na base da Função de Espalhamento

Com o objetivo de se determinar quais dos pseudopotenciais é o melhor, ou seja, quais deles mantem a seção de choque quando retiramos do alvo original funções de onda de espalhamento, fizemos o seguinte procedimento no cálculo de espalhamento de elétrons por moléculas. Escolhemos dois sistemas estudados, o C_2H_6 e o Si_2H_6 . Para estes dois sistemas os alvos foram representados por 6 funções s , 4 funções p e 2 funções d para o Carbono e Silício e para os hidrogênios usamos a base da tabela (4.3). O total é de 78 funções de base para os cálculos com os pseudopotenciais. Destas 78 funções de base, 7 delas representam os estados ocupados, enquanto as outras 71 são funções de espalhamento que determinam os estados não ocupados, ou seja, os estados do ânion. No sentido de degradar o alvo retiramos funções de onda de duas formas. Na primeira começamos a retirar estados de energia mais alta até o primeiro estado não ocupado, isto é, no sentido decrescente de energia, para cada representação. Na segunda retiramos funções de onda a partir do primeiro estado não ocupado até o de energia mais alta na representação.

No primeiro caso não houve mudança significativa nas seções de choques dos dois sistemas, utilizando diferentes pseudopotenciais quando retiramos até 70% das funções de espalhamento. Mostramos nas figuras (6.21), (6.22), (6.23), (6.24), (6.25) e (6.26) estes resultados.

No segundo caso as mudanças nas seções de choque começam a ocorrer quando retiramos 50% das funções sendo este percentual menor quando usamos o pseudopotencial WH. Mostramos nas figuras (6.27), (6.28), (6.29), (6.30), (6.31), (6.32), (6.33), (6.34), (6.35) e (6.36) estes resultados.

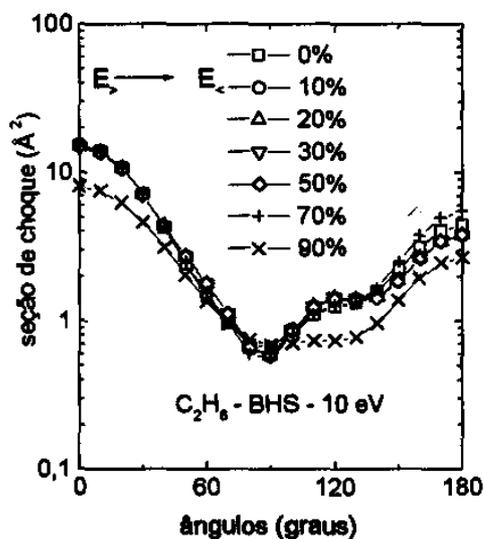


Figura 6.21 - Seção de choque diferencial para o C_2H_6 a 10 eV utilizando pseudopotencial BHS. Retiramos funções de ondas no sentido decrescente de energia. Os símbolos representam o percentual de subtração de funções de onda.

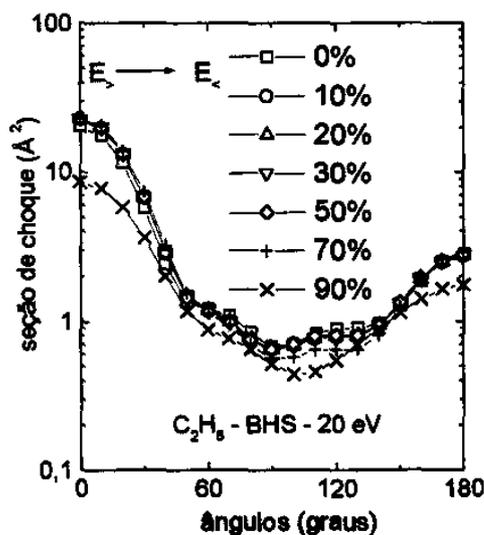


Figura 6.22 - Seção de choque diferencial para o C_2H_6 a 20 eV utilizando pseudopotencial BHS. Retiramos funções de ondas no sentido decrescente de energia. Os símbolos representam o percentual de subtração de funções de onda.

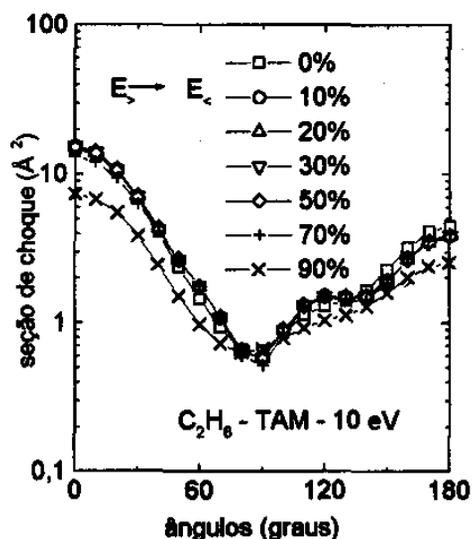


Figura 6.23 - Seção de choque diferencial para o C_2H_6 a 10 eV utilizando pseudopotencial TAM. Retiramos funções de ondas no sentido decrescente de energia. Os símbolos representam o percentual de subtração de funções de onda.

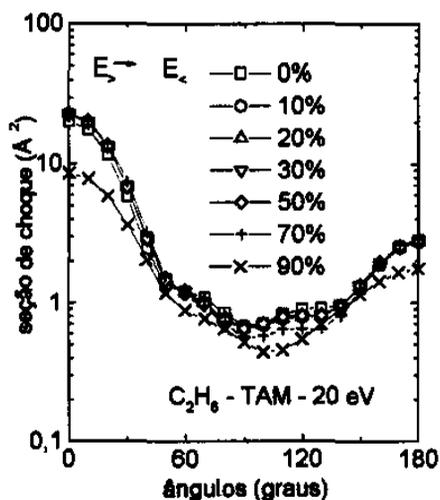


Figura 6.24 - Seção de choque diferencial para o C_2H_6 a 20 eV utilizando pseudopotencial TAM. Retiramos funções de ondas no sentido decrescente de energia. Os símbolos representam o percentual de subtração de funções de onda.

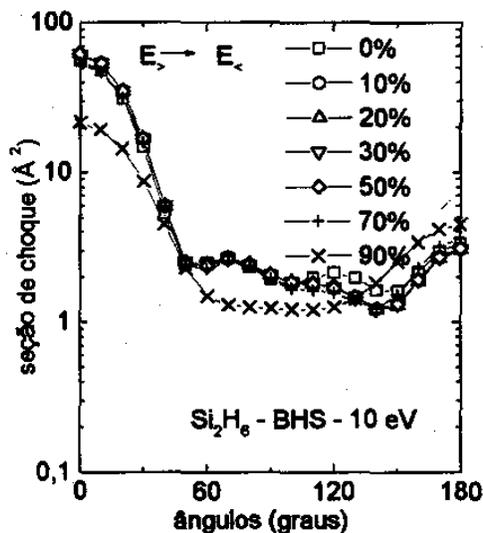


Figura 6.25 - Seção de choque diferencial para o Si_2H_6 a 10 eV utilizando pseudopotencial BHS. Retiramos funções de ondas no sentido decrescente de energia. Os símbolos representam o percentual de subtração de funções de onda.

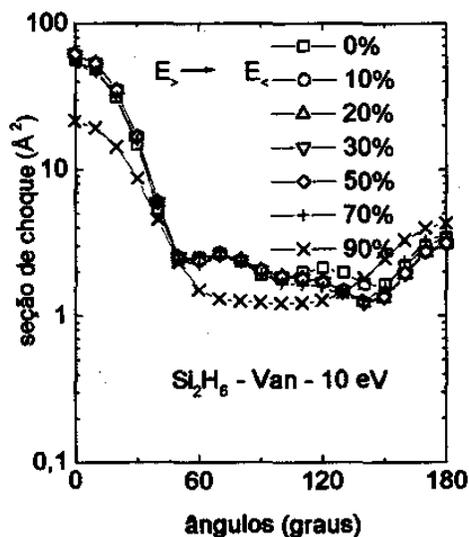


Figura 6.26 - Seção de choque diferencial para o Si_2H_6 a 10 eV utilizando pseudopotencial Van. Retiramos funções de ondas no sentido decrescente de energia. Os símbolos representam o percentual de subtração de funções de onda.

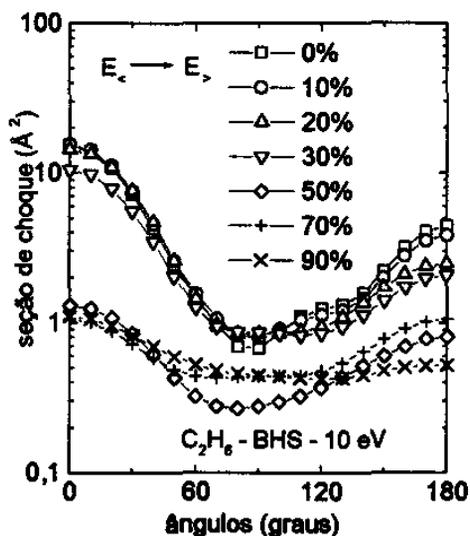


Figura 6.27 - Seção de choque diferencial para o C_2H_6 a 10 eV utilizando pseudopotencial BHS. Retiramos funções de ondas no sentido crescente de energia. Os símbolos representam o percentual de subtração de funções de onda.

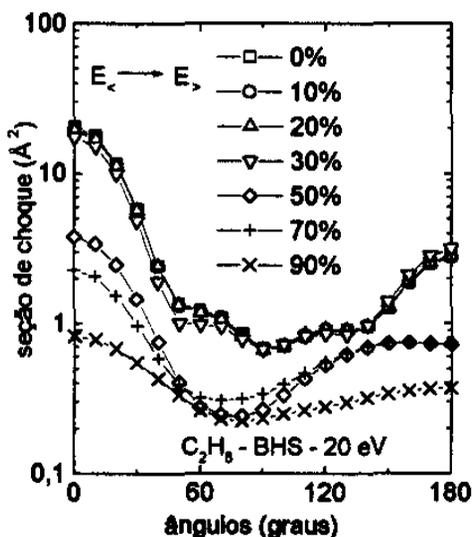


Figura 6.28 - Seção de choque diferencial para o C_2H_6 a 20 eV utilizando pseudopotencial BHS. Retiramos funções de ondas no sentido crescente de energia. Os símbolos representam o percentual de subtração de funções de onda.

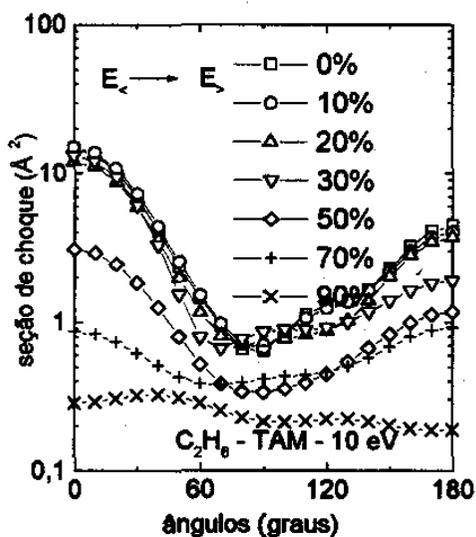


Figura 6.29 - Seção de choque diferencial para o C_2H_6 a 10 eV utilizando pseudopotencial TAM. Retiramos funções de ondas no sentido crescente de energia. Os símbolos representam o percentual de subtração de funções de onda.

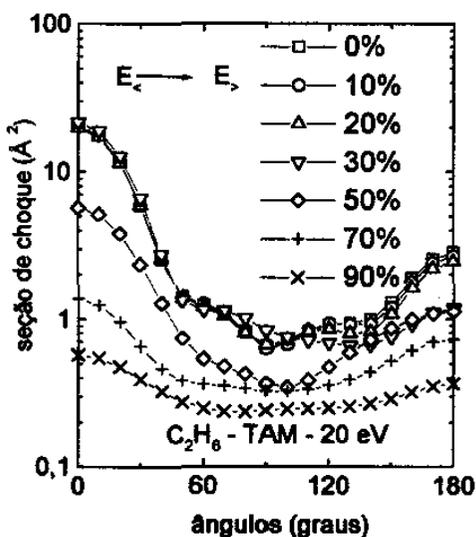


Figura 6.30 - Seção de choque diferencial para o C_2H_6 a 20 eV utilizando pseudopotencial TAM. Retiramos funções de ondas no sentido crescente de energia. Os símbolos representam o percentual de subtração de funções de onda.

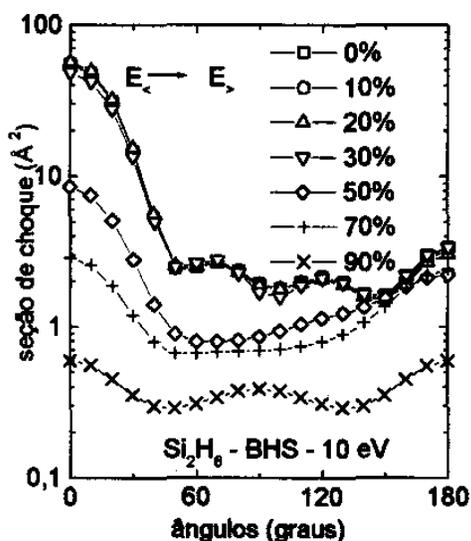


Figura 6.31 - Seção de choque diferencial para o Si_2H_6 a 10 eV utilizando pseudopotencial BHS. Retiramos funções de ondas no sentido crescente de energia. Os símbolos representam o percentual de subtração de funções de onda.

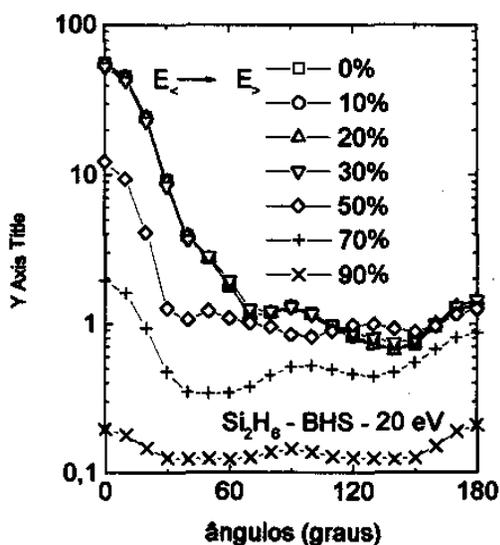


Figura 6.32 - Seção de choque diferencial para o Si_2H_6 a 20 eV utilizando pseudopotencial BHS. Retiramos funções de ondas no sentido crescente de energia. Os símbolos representam o percentual de subtração de funções de onda.

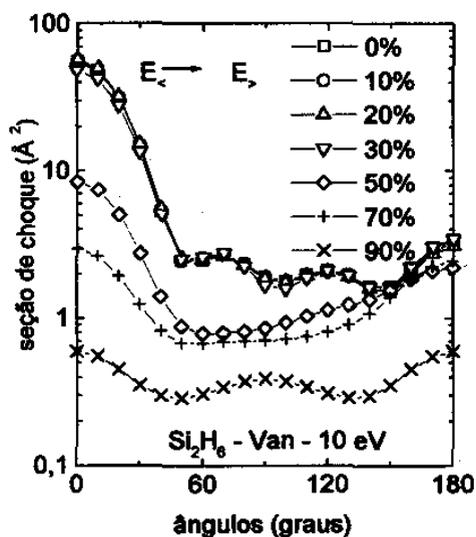


Figura 6.33 - Seção de choque diferencial para o Si_2H_6 a 10 eV utilizando pseudopotencial Van. Retiramos funções de ondas no sentido crescente de energia. Os símbolos representam o percentual de subtração de funções de onda.

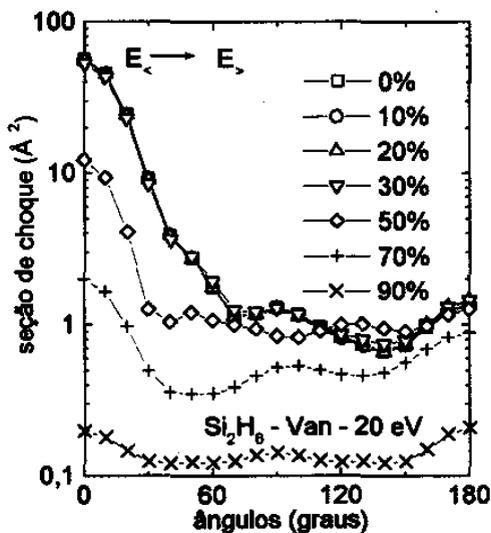


Figura 6.34 - Seção de choque diferencial para o Si_2H_6 a 20 eV utilizando pseudopotencial Van. Retiramos funções de ondas no sentido crescente de energia. Os símbolos representam o percentual de subtração de funções de onda.

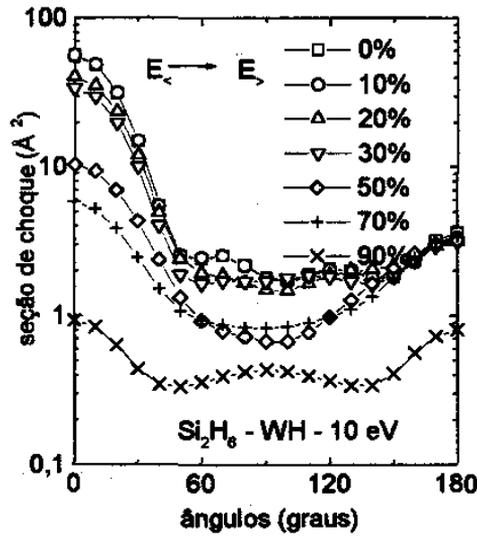


Figura 6.35 - Seção de choque diferencial para o Si_2H_6 a 10 eV utilizando pseudopotencial WH. Retiramos funções de ondas no sentido crescente de energia. Os símbolos representam o percentual de subtração de funções de onda.

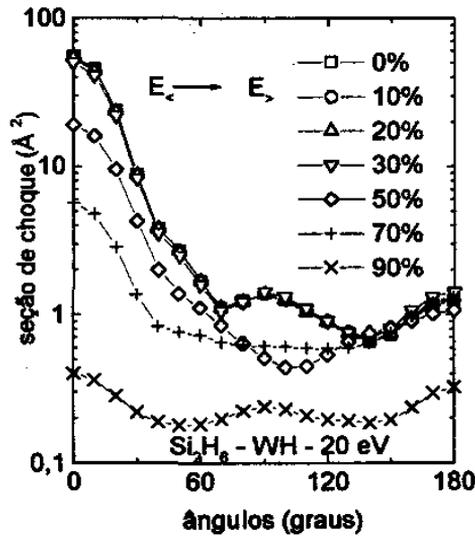


Figura 6.36 - Seção de choque diferencial para o Si_2H_6 a 20 eV utilizando pseudopotencial WH. Retiramos funções de ondas no sentido crescente de energia. Os símbolos representam o percentual de subtração de funções de onda.

Capítulo 7

Conclusão

Neste trabalho fizemos uma investigação sistemática de diferentes pseudopotenciais de norma conservada em cálculos de estrutura eletrônica utilizando a aproximação de Hartree-Fock e em cálculos de espalhamento elástico de elétrons por moléculas utilizando o método SMC. Procuramos descobrir quais dos pseudopotenciais é melhor, isto é, qual deles tem melhor transferibilidade para problema de espalhamento e cálculos de estrutura Hartree-Fock. Os pseudopotenciais estudados foram o modelo de Bachelet, Hamman e Schlüter, o modelo de Troullier e Martins, o modelo de Vanderbilt, o modelo de Kerker e o modelos dos químicos Wadt e Hay. Nos cálculos de estrutura eletrônica e seções de choque diferencial e total nós testamos os diferentes pseudopotenciais nas moléculas de HBr , Si_2H_6 , SiH_4 , PbH_4 , SnH_4 , CH_4 e C_2H_6 .

Nenhum pseudopotencial pode ser considerado claramente como o melhor. Para algumas energias de impacto é possível notar diferença entre os pseudopo-

tenciais, especialmente na região de alto ângulo. Nesta região, o elétron penetra mais profundamente na molécula, percebendo a diferença entre os pseudopotenciais. Outro estudo feito foi quanto a degradação da função de espalhamento apresentado na seção 6.5. Novamente vimos que não houve diferença substancial quando escolhemos para um sistema um pseudopotencial. Como consequência disto concluímos que desde que o alvo seja bem definido todos os pseudopotenciais são bons no cálculo de espalhamento. Com isto esperamos ter respondido a uma pergunta que os pesquisadores da área de espalhamento sempre se fazem quando a escolha do pseudopotencial a ser usado.

Bibliografia

- [1] A. Zunger e MC. Cohen, *Phys. Rev. B* **18**, 5449 (1978)
- [2] P. Jeffrey Hay e Williard R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **82**(1), 270 (1985)
- [3] Y.S.Lee e A.D.Maclean, *J.Chem. Phys.* **76**, 735 (1982)
- [4] J.P.Desclaux e P.Pyykko, *Chem. Phys. Letter* **29**, 534 (1974)
- [5] L.R.Kann, P.Baybutt, and D.G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **65**, 3826 (1976)
- [6] G.B.Bachelet, D.R. Hamann, and M. Schlüter, *Phys. Rev. B* **26**(8), 4199 (1982)
- [7] N. Troullier and José Luís Martins, *Phys. Rev. B* **43**(3), 1993 (1991)
- [8] G.P. Kerker, *J. Phys. C* **13**, L189 (1980)
- [9] David Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **32**(12), 8412 (1985).
- [10] M.H.F. Bettega, L.G.Ferreira e M.A.P. Lima, *Phys. Rev. A* **47**, 1111 (1993).
- [11] K.Takatsuca and V. Mckoy, *Phys. Rev. A* **24**, 2473 (1981)

- [12] K. Takatsuka and V. Mackoy, *Phys. Rev. A* **30**, 1734 (1984)
- [13] M.A.P. Lima and V. Mckoy, *Phys. Rev. A* **30**, 501 (1988)
- [14] B.I. Schneider e T.N. Rescigno, *Phys. Rev. A* **37**, 3749 (1988)
- [15] P.G. Burke, I.Mackey and I.Schimamura, *J. Phys. B* **10**, 2497 (1977)
- [16] B.I.Schneider and L.A. Collins, *J. Phys. B* **14**, L101 (1981)
- [17] J.C. Phillips and L. Kleimann, *Phys. Rev.* **116**, 257 (1959)
- [18] C.Hering, *Phys.Rev.* **57**, 1169 (1940)
- [19] L.R. Kahn and W.A. Goddard III, *J. Chem. Phys.* **56**, 2685 (1972)
- [20] C.F.Melius and W.A.Goddard III, *Phys. Rev. A* **10**, 1528 (1974)
- [21] P.A.Christiansen, Y.S.Lee and K.S.Pitzer, *J.Chem. Phys.* **71**, 4445 (1979)
- [22] N.R. Kestner, J.Jortner, M.H. Cohen e S.A. Rice, *Phys. Rev.* **140**, A56 (1965)
- [23] J.C. Tully, *Phys. Rev.* **181**, 7 (1969)
- [24] P.G.Burke and N.Chandra, *J. Phys. B* **5**, 1696 (1972); N. Chandra e P.G. Burbe *ibid*, **6**, 2355 (1973)
- [25] D.M.Bylander e L. Kleinman, *Phys.Rev. B* **46**, 9837 (1992-I)
- [26] J. Callaway, *Quantum Theory of the Solid States*, student edition (1970)

- [27] D.R.Hamann, M. Schlütter e C. Chiang, *Phys. Rev. Letter*, **43**, 1494 (1979)
- [28] R.W. Cowan e D.C. Griffin, *J. Opt. Soc. Am.* **66**, 1010 (1976).
- [29] P.Hohenberg and W.Kohn, *Phys.Rev.* **136**, B864 (1964).
- [30] W. Kohn e L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, a1133 (1965).
- [31] T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **53**, 2823 (1970).
- [32] Márcio H.F. Bettega, *Espalhamento de Elétrons por Moléculas através de Pseudopotenciais "Local-Density"*. Tese de Doutorado - IFGW - Unicamp (1993).
- [33] Márcio H.F. Bettega, Alexandra Pardo P.P. Natalense, Marco A.P. Lima, e Luiz G. Ferreira, *Int. Journal of Quantum Chem.* **60**, 821 (1996)
- [34] L.A. Morgan and P.G.Burke, *J. Phys. B* **21**, 2091 (1988).
- [35] L.Malegat e M. LeDourneuf, *J. Phys. B* **23**, 527 (1990).
- [36] R. Fandreyer, P.G. Burke, L.A. Morgan, e C.J. Gillan, *J. Phys. B* **26**, 3265 (1990).
- [37] *Molecular Spectra and Molecular Structure IV: Constants of Diatomic Molecules* (Van Nostrand Reinhold, Dordrecht, 1979).
- [38] H.J.Werner e P.Rosmus, *J. Chem. Phys.* **73**, 2319 (1980).
- [39] T.N. Rescigno, *J.Chem.Phys.* **104** (1), 125 (1996) .

- [40] O.B. Dabousi, W.L.Meerts, F.H. de Leeuw, e A.Dymanus, *Chem. Phys.* **2**, 473 (1973).
- [41] Raymond Poirier, Roy Kari e Imre G. Csizmadia, *Handbook of Gaussian basis set. A Compedium for ab-initio Molecular Orbital Calculations*. Tabela 35.3.1, *Physical Sciences data* **24** (1985).
- [42] S. Geltman, *Topics in Atomic Collision Theory* (ACADEMIC, New York, 1969, pp.95-102.
- [43] B.A. Lippmann e J. Schwinger, *Phys. Rev.* **79**, 469 (1950).
- [44] A. Banichevic, S. D. Peyerimhoff, B. A. Hess, e M.C. van Hemert, *Chem Phys.* **154**, 199 (1991).
- [45] S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.* **52**, 1293 (1965).
- [46] Willard R. Wadt e P. Jeffrey Hay, *J. Chem Phys.* **82** (1), 284 (1985).
- [47] C. Winstead, P.G. Hipes, M.A.P. Lima, e V.Mckoy, *J. Chem. Phys.*, **94** (8), 5455 (1991).
- [48] H. Tanaka, L. Boesten, H. Sato, D. Matsunaga e T. Kudo *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **21** 1255 (1988).
- [49] M. H. F. Bettega, A.J.S. Oliveira, A.P.P. Natalense, M.A.P. Lima, e L.G.Ferreira, *Z. Phys. D*, submetido para publicação.

- [50] M.A.P. Lima, L.M. Brescansin, A.J.R. da Silva, C. Winstead e V. Mackoy, *Phys. Rev. A* **41**, 327 (1990).
- [51] Czeslaw Szmytkoski e Andrzej M Krzysztofowicz, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **28** 4291 (1995).
- [52] O. Sueoka e S. Mori, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **19** 4035 (1986).
- [53] M.A. Dillon, L. Boesten, H. Tanaka, M. Kimura e H.Sato, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **27** 1209 (1994).