

Fotoionização de Átomos Relativísticos

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação devidamente corrigida e defendida por M. Glória O. Pinho e aprovada pela Banca Examinadora.

Campinas, 27 de junho de 2007.

Prof. Dr. Luiz Guimarães Ferreira (Orientador)

Prof. Dr. Marco Aurélio Pinheiro Lima
(Co-orientador)

Dissertação apresentada ao Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

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

P551f Pinho, Maria Glória de Oliveira
Fotoionização de átomos relativísticos / Maria Glória de
Oliveira Pinho. -- Campinas, SP : [s.n.], 2007.

Orientador: Luiz Guimarães Ferreira.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Parâmetro de assimetria. 2. Fotoionização relativística.
3. Mínimo de Cooper. 4. Seção de choque relativística. 5. Estado
de transição. I. Ferreira, Luiz Guimarães. II. Universidade
Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin".
III. Título.

(vsv/ifgw)

Título em inglês: Photoionization of relativistic atoms

Palavras-chave em inglês (Keywords):

1. Asymmetry parameter
2. Relativistic photoionization
3. Cooper minimum
4. Relativistic cross section
5. Transition state

Área de concentração: Física Atômica e Molecular

Titulação: Mestre em Física

Banca examinadora:

Prof. Luiz Guimarães Ferreira
Prof. Luiz Marco Brescansin
Prof. Antonio José Roque da Silva

Data da defesa: 27.06.2007

Programa de Pós-Graduação: Mestrado em Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE **MARIA GLÓRIA DE OLIVEIRA PINHO – RA 021871** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 27 / 06 / 2007.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Luiz Guimarães Ferreira (Orientador da Candidata) – IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Antônio José Roque da Silva – IF/USP

Prof. Dr. Luiz Marco Brescansin – DFM/IFGW/UNICAMP

Instituto de Física Gleb Wataghin
Universidade Estadual de Campinas

Fotoionização de Átomos Relativísticos

M. Glória O. Pinho

Março de 2008

Banca Examinadora

- Prof. Dr. Luiz Guimarães Ferreira (Orientador)
- Prof. Dr. Antônio José Roque da Silva
IF - USP
- Prof. Dr. Luiz Marco Brescansin
IFGW - UNICAMP

*Ao Beto e ao Pedro,
por tudo que eles representam para mim...*

*Aos meus pais,
por terem propiciado e incentivado o início dessa jornada...*

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todas aquelas pessoas que me ajudaram a trilhar o caminho, em especial

- Ao meu orientador, Prof. Luiz Guimarães Ferreira, pela paciência, pela imensa ajuda e por crer sempre que o objetivo seria atingido. Este trabalho não seria possível sem a sua participação.
- Ao Prof. Marco Aurélio Pinheiro Lima, exemplo de professor e pesquisador científico, meu muito obrigada por teimar em acreditar que seria possível, pelo incondicional apoio e incentivo, por seus ensinamentos e pela amizade. Gostaria de compartilhar com você esta conquista...
- Ao pessoal do grupo de Física Atômica e Molecular, que tão bem me acolheu, especialmente à Romarly por sua amizade sincera, seu enorme carinho e pela paciência e dedicação em repassar seus conhecimentos.
- À amiga Alexandra por seu carinho e presteza em todos os momentos críticos.
- Aos amigos Francis, Rose e Caio que agiram como catalisadores nesse meu retorno ao mundo acadêmico.
- Ao Instituto de Física pela oportunidade concedida.

O amigo justo estará presente como a árvore que floresce e anoitece.
- Porque o amigo passa não como amigo, mas na perfeição do seu intento.
Se um amigo for mais do que a palavra diz, for o aprendizado no seu signo de grandeza,
o aprendizado no poder permanece.

Lúcio Cardoso

Resumo

Apresentamos neste trabalho o estudo da fotoionização, incluindo os efeitos relativísticos, de elétrons das *camadas-s* mais externas dos átomos de Sódio, Potássio, Rubídio e Césio.

Tratamos do processo onde um átomo não polarizado é fotoionizado por luz incidente linearmente polarizada, utilizando o Estado de Transição de meia ocupação, sob a ótica da aproximação de dipolo elétrico e da Aproximação da Densidade Local (LDA).

Em nosso procedimento fazemos uso das equações de Dirac para o cálculo das funções de onda relativísticas, utilizadas para a obtenção das seções de choque totais de fotoionização e dos parâmetros de assimetria.

Mostramos as vantagens da utilização do Estado de Transição de meia ocupação e sua precisão numérica nos cálculos de grandezas físicas como o Potencial de Ionização dos átomos.

Através dos resultados obtidos, observamos a influência que os mínimos das seções de choque, chamados Mínimos de Cooper, exercem sobre os parâmetros de assimetria. Estes dados são comparados com cálculos efetuados através de outras formulações por outros autores e também com resultados experimentais encontrados na literatura.

Abstract

In this work we present photoionization results for the valence *s-electrons* of Sodium, Potassium, Rubidium and Cesium atoms including relativistic effects.

In our calculations we consider the photoionization of a non-polarized atom by linearly polarized light, using half occupation transition states, within the electric dipole approximation and the Local Density Approximation.

Our total photoionization cross sections and asymmetry parameters were calculated using relativistic wave functions obtained from Dirac's equations.

We show that the use of half occupation transition states improves the results, producing many advantages, such as numeric precision in the evaluation of the Ionization Potentials.

We have also studied the influence of the cross section minimum (Cooper Minimum) on the asymmetry parameters. We compare our results with experimental data and with other calculations from the literature.

Conteúdo

1	Introdução	7
1.1	Um breve Histórico	7
1.2	Motivação	8
1.3	Apresentação do Trabalho	10
2	Aspectos Teóricos	11
2.1	Mecânica Quântica Relativística	12
2.1.1	Sistemas de um elétron	12
2.1.2	Sistemas de muitos elétrons	16
2.2	Distribuição Angular dos Fotoelétrons	18
2.2.1	Representação dos orbitais	18
2.2.2	Seção de Choque de Fotoionização	20
2.2.3	Transições de dipolo elétrico	26
2.2.4	O Parâmetro de Assimetria β	28
3	Outros Conceitos	33
3.1	Aproximação da Densidade Local - LDA	33
3.2	Estado de Transição - Meia Ocupação	40
3.3	Mínimo de Copper	47
4	Resultados	51
4.1	Descrição do Problema	51
4.1.1	Comportamento da Função de Onda Radial no Infinito	52
4.1.2	Normalização da Função de Onda do Contínuo e Cálculo do <i>phase shift</i>	55

4.1.3	Considerações sobre a Programação	59
4.2	Resultados	61
4.2.1	Cálculo do Potencial de Ionização (IP)	63
4.2.2	Mínimos das Seções de Choque Total de Fotoionização - σ	64
4.2.3	Parâmetro de Assimetria β	74
5	Conclusão	83
A	Intervalo de Variação do Parâmetro de Assimetria β	85
B	A Distribuição Angular é independente de m_l	89
C	Provando que $\frac{\partial E}{\partial n_i} = \epsilon_i$	93

Lista de Figuras

3.1	Função de onda radial da camada de valência e ondas- d para $Ne(2p)$ e $Ar(3p)$, com energia cinética igual a zero (da referência [7]).	48
3.2	Elementos de matriz radial (R_{l+1}) para a transição $p \rightarrow d$, como função da energia do fotoelétron, para Ne e Ar (da referência [7]).	49
4.1	Espectro das curvas da Seção de Choque Total Relativística e Experimental.	67
4.2	Relação entre as curvas da Seção de Choque Relativística e não Relativística	68
4.3	Seção de choque para o Potássio: Nosso cálculo Relativístico, não Relativístico e cálculo “ <i>all-electron</i> ” de da Costa.	69
4.4	Comparação entre dados experimentais e calculados para a Seção de Choque do Sódio.	70
4.5	Comparação entre dados experimentais e calculados para a Seção de Choque do Potássio.	71
4.6	Comparação entre dados experimentais e calculados para a Seção de Choque do Rubídio.	72
4.7	Comparação entre dados experimentais e calculados para a Seção de Choque do Césio.	73
4.8	Comparação do Parâmetro de Assimetria para os Átomos estudados.	75
4.9	Verificação da variação do Parâmetro de Assimetria nas proximidades do Mínimo de Cooper.	76
4.10	Comparação do Parâmetro de Assimetria para o Sódio: Nosso Cálculo Relativístico vs cálculos DF e RRPA.	77
4.11	Comparação do Parâmetro de Assimetria para o Potássio: Nosso Cálculo Relativístico, com o dado Experimental existente, Cálculos Dirac-Fock e RRPA.	78
4.12	Comparação do Parâmetro de Assimetria para o Rubídio: Nosso Cálculo Relativístico, dados Experimentais existentes, Cálculos Dirac-Fock e RRPA.	79
4.13	Comparação do Parâmetro de Assimetria para o Césio: Nosso Cálculo Relativístico, dados Experimentais existentes e Cálculos Dirac-Fock e RRPA.	80

A.1	Intervalo de Variação de β :	$-1 \leq \beta \leq 2$.	87
-----	------------------------------------	--------------------------	----

Lista de Tabelas

2.1	Relação entre os números quânticos	15
2.2	Fatores que contribuem com a fotoionização de um estado n com $k = -1$	29
2.3	Fatores que contribuem com a fotoionização de um estado n com $k = -2$	30
4.1	Cálculo dos Potenciais de Ionização (IP) dos Átomos de Na, K, Rb e Cs versus medidas experimentais publicadas na Literatura.	63
4.2	Mínimo das Seções de Choque (Mb) nas curvas de fotoionização e suas energias(eV) utilizando meia ocupação.	65
4.3	Mínimo das Seções de Choque (Mb) nas curvas de fotoionização e suas energias(eV) utilizando meia ocupação no estado fundamental e variando a carga do íon para a definição do contínuo.	66

Capítulo 1

Introdução

1.1 Um breve Histórico

- *Efeitos Relativísticos nas Estruturas Atômicas*

Existem muitas evidências da importância dos efeitos relativísticos nas estruturas atômicas. Em 1916, Sommerfeld [1] explicou a estrutura fina do átomo de Hidrogênio como um efeito relativístico baseado na antiga teoria quântica. Dirac, em 1928, propôs outra formulação em vista da nova teoria quântica e mostrou que sua teoria conduzia à mesma fórmula para a estrutura fina. Entretanto, os problemas de estender tal formulação para sistemas de muitos elétrons eram desafiantes. No problema de um elétron, simples argumentos mostram que a energia de interação de um elétron não relativístico com uma carga nuclear Z é da ordem de Z^2 (em unidades atômicas). A repulsão eletrônica é da ordem de Z nas mesmas unidades. As correções relativísticas modificam estas energias com termos que são da ordem de $(v^2/c^2) \approx (\alpha^2 Z^2)$ dos termos principais, junto com termos de maior ordem. Era necessário então construir uma Hamiltoniana que levasse em conta corretamente as interações eletrônicas no mínimo até esta ordem. Breit [2], usando eletrodinâmica quântica, escreveu a Hamiltoniana para o Hélio como uma soma das Hamiltonianas de Dirac para os dois elétrons, junto com outros operadores que poderiam ser interpretados como interação magnética e como uma correção para o retardamento, ambos da ordem de (v^2/c^2) . Infelizmente, a formulação de Breit não era invariante mediante transformações de Lorentz (Lorentz-covariante) e sua utilização ficou restrita a átomos de baixo número atômico.

Em 1935, Swirles [3] iniciou as discussões sobre cálculos de campos auto-consistentes relativísticos. Ela mostrou que as equações de Dirac poderiam ser obtidas pelo princípio variacional e desenvolveu a versão relativística da equação Hartree-Fock (formulação de Fock e Slater), para uma configuração de camada fechada. O seu trabalho antecedeu os desenvolvimentos modernos iniciados por Grant [4] (1961) e [5] (1970), usando a álgebra dos operadores tensoriais de Racah [6], permitindo que a teoria fosse expressa numa forma mais simples e geral.

• *A Fotoionização*

O processo de fotoionização foi primeiro notado por Heinrich Hertz há mais de um século (1886). Ele descobriu que uma descarga elétrica entre dois eletrodos ocorre mais prontamente quando luz ultravioleta incide sobre um dos eletrodos. A partir desta descoberta, estudos sobre esses efeitos foram responsáveis por grandes avanços na história da ciência física. Um excelente exemplo foi o trabalho teórico, realizado por Einstein em 1905, sobre o efeito fotoelétrico, que o conduziu ao desenvolvimento da teoria quântica de fótons, teoria essa que viria a contribuir para seu prêmio Nobel em 1921. Dois anos mais tarde, Milliken foi condecorado com seu Prêmio Nobel pela confirmação experimental da teoria fotoelétrica de Einstein, desempenhando um importante papel na colocação dos alicerces da Mecânica Quântica. Desde então, o processo de fotoionização tem sido utilizado em pesquisas teóricas e aplicações em física, química, ciência dos materiais e muitos outros campos.

1.2 Motivação

O interesse no campo das colisões elétron-átomo e as interações fóton-átomo, abrange desde a ciência fundamental até as maiores indústrias. A interpretação de plasmas astrofísicos dependem de modo crítico do conhecimento dessas colisões e é particularmente importante no desenvolvimento dos telescópios baseados na terra e no espaço. Plasmas artificiais, como aqueles que ocorrem nas pesquisas de fusões ou na indústria de iluminação artificial, também requerem conhecimento de interações da luz com elétrons de alvos atômicos e iônicos pesados.

Com o advento da fonte de radiação Síncrotron e fontes de laser amplamente disponíveis, em conjunto com o desenvolvimento da extrema sensibilidade dos analisadores de energia dos elétrons, o conhecimento do processo de fotoionização de átomos, nas regiões de mais baixa energia, tem se tornado uma necessidade em pesquisa e desenvolvimento.

Técnicas experimentais envolvendo tais aparatos abriram vasta extensão de possibilidades para medir detalhes do processo de fotoionização atômica. Medidas de seções de choque parciais, isto é, aquelas que medem a distribuição angular das partículas ejetadas e da polarização de *spin* são particularmente importantes, já que fornecem dados não somente da magnitude das amplitudes de transição relevantes, mas também de suas fases relativas. Esses dados, adequadamente processados, contribuem para os estudos da distribuição angular, tanto experimental como teórico, que visam obter informações estatísticas dos estados inicial e final do alvo, como também informações dinâmicas do próprio processo de colisão.

Os estudos teóricos de fotoionização de sistemas de muitos elétrons deparam com duas grandes dificuldades. Primeiramente, a forte atração Coulombiana perto de núcleos pesados exige que seja levada em conta apropriadamente a interação *spin*-órbita, que é responsável pelo **Mínimo de Cooper** não zero [7] e a produção de fotoelétrons *spin*-polarizados. Em segundo lugar, com um número crescente de elétrons de caroço, efeitos de correlação eletrônica tornam-se cada vez mais importantes na determinação das propriedades dos átomos. Com o intuito de fazermos presentes em nossos cálculos todos esses efeitos, nos vimos motivados a estudar a fotoionização de átomos utilizando o formalismo da Mecânica Quântica Relativística.

Assim, nosso objetivo neste trabalho é investigar a fotoionização dos **elétrons-*s*** de valência dos Metais Alcalinos, do ponto de vista relativístico, que ocorre num processo de dipolo elétrico envolvendo luz linearmente polarizada, sob a ótica da Aproximação da Densidade Local (LDA) (Capítulo 3.1).

A importância deste estudo advém do fato de que, por utilizarmos funções de onda relativísticas poderemos levar em consideração efeitos que ocorrem na natureza, embora aproximações se façam necessárias para o tratamento matemático das grandezas aqui estudadas. Um outro fator preponderante situa-se na utilização da mesma Hamiltoniana para os estados fundamental e iônico, obtendo assim, um único valor para Seção de Choque de Total de Fotoionização, ao invés das formas distintas para “comprimento” e “velocidade”. Isto é possível através da utilização do Estado de Transição de meia ocupação (Capítulo 3.2) na Hamiltoniana “*all-electron*” de uma-partícula para ambos os estados inicial e final.

1.3 Apresentação do Trabalho

A apresentação deste trabalho está organizada como segue:

No Capítulo 2, faremos uma breve discussão sobre os conceitos fundamentais da Mecânica Quântica Relativística, que é o nosso modelamento teórico, e introduziremos as formulações, do ponto de vista relativístico, para a Seção de Choque de Fotoionização e o Parâmetro de Assimetria, que são as grandezas nas quais focamos nossos cálculos.

O Capítulo 3 será dedicado à introdução de alguns outros conceitos que foram utilizados no desenvolvimento do trabalho tais como a Aproximação da Densidade Local (LDA), o Estado de Transição de Slater (Meia Ocupação) e o Mínimo de Cooper.

No Capítulo 4 apresentamos e discutimos os resultados obtidos na fotoionização da *camada-s* de valência dos átomos de Sódio (Na), Potássio (K), Rubídio (Rb) e Césio (Cs). Descrevemos o problema com todas as suas condições de contorno e, em seguida, mostramos os resultados obtidos para o cálculo dos Potências de Ionização, os mínimos das Seções de Choque de Fotoionização e os Parâmetros de Assimetria, sempre levando em conta os efeitos relativísticos para cada um dos átomos estudados.

Um resumo de nossas conclusões, resultante da observação do comportamento dessas grandezas para os átomos estudados, será apresentado no Capítulo 5.

No Apêndice A discutimos o intervalo de variação do Parâmetro de Assimetria β , mostrando as razões pelas quais situa-se entre -1 e 2.

Já no Apêndice B, fazemos uma análise do porque a distribuição angular é independente da projeção do momento angular eletrônico do elétron fotoionizado no eixo z .

Finalmente, no Apêndice C, descrevemos o formalismo matemático que mostra que a derivada da energia total com respeito a ocupação de um orbital é igual ao autovalor da Hamiltoniana de um-elétron para esse dado orbital.

Capítulo 2

Aspectos Teóricos

O entendimento de uma variedade de importantes fenômenos físico-químicos está diretamente vinculado ao estudo dos processos de fotoionização. Conforme já mencionado, existem muitas evidências da importância dos efeitos relativísticos nas estruturas atômicas. A inclusão desses efeitos nos cálculos da seção de choque e do parâmetro de assimetria desses processos torna-se então relevante.

A seguir, pretendemos realizar uma breve apresentação dos conceitos básicos utilizados na descrição dos efeitos relativísticos que ocorrem quando, num processo de fotoionização, um fóton, advindo de um feixe de luz incidente, fornece energia suficiente para que um elétron seja arrancado de um alvo atômico e ejetado para a região do espectro contínuo de energias. Apresentaremos também a argumentação utilizada na obtenção da expressão geral para a seção de choque de fotoionização relativística, passando em seguida ao problema particular das transições de dipolo elétrico, no qual situam-se nossos cálculos, apresentando, por fim, a formulação para o parâmetro de assimetria β .

2.1 Mecânica Quântica Relativística

As funções de onda para átomos relativísticos são geralmente construídas a partir das soluções das equações de Dirac com potenciais esfericamente simétricos. Vamos então iniciar com uma breve apresentação da teoria relativística para o problema de um elétron nessas condições [8].

2.1.1 Sistemas de um elétron

A Hamiltoniana Relativística de Dirac para um elétron em um campo central, cujo potencial é $V(r)$, é

$$H = c\vec{\alpha} \cdot \vec{p} - \beta c^2 + V(\vec{r}) \quad (2.1)$$

em unidades atômicas [9], onde $\vec{r}$ é o vetor posição do elétron, $V(\vec{r})$ sua energia potencial, c a velocidade da luz e $\vec{p} \equiv -i\vec{\nabla}$ o operador de momento. Assim podemos reescrever (2.1) como

$$H = -ic\vec{\alpha} \cdot \vec{\nabla} - \beta c^2 + V(r) \quad (2.2)$$

Aqui $\vec{\alpha}$ e β são os operadores de Dirac e podem ser representados pelas matrizes

$$\vec{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{pmatrix} \quad \beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}$$

onde I é a matriz unidade 2x2 e σ representa as matrizes de Pauli

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

O *spin*-orbital é dado por

$$\chi_{k,m} = \sum_{\sigma=\pm\frac{1}{2}} C(l\frac{1}{2}j; m-\sigma, \sigma) Y_{m-\sigma}^l \Phi_{1/2}^\sigma \quad (2.3)$$

onde $C(l\frac{1}{2}j; m-\sigma, \sigma) = (-)^{l-\frac{1}{2}+m} \{2j+1\}^{1/2} \begin{pmatrix} l & \frac{1}{2} & j \\ m-\sigma & \sigma & m \end{pmatrix}$ representa os coeficientes Clebsch-Gordon para adição dos vetores dos dois momentos angulares, $Y_{m-\sigma}^l$ é o harmônico esférico e $\Phi_{1/2}^\sigma$ são as duas componentes dos *spinors* de Pauli que podem ser representadas pelas matrizes coluna

$$\Phi_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \Phi_{\frac{1}{2}}^{-\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

O *spin*-orbital $\chi_{k,m}$ satisfaz as relações

$$\left. \begin{aligned} J^2 \chi_{k,m} &= j(j+1) \chi_{k,m} \\ L^2 \chi_{k,m} &= l(l+1) \chi_{k,m}, \quad l = j \pm \frac{1}{2} \\ S^2 \chi_{k,m} &= \frac{3}{4} \chi_{k,m} \\ J_z \chi_{k,m} &= m \chi_{k,m} \end{aligned} \right\} \quad (2.4)$$

onde $k = -(j + \frac{1}{2})a$, $l = j - \frac{1}{2}a$ e $a = \pm 1$. Os operadores J^2, S^2, J_z comutam com a Hamiltoniana H , mas L^2 não. A função

$$\psi = \begin{pmatrix} -i\chi_{-k,m}f(r) \\ \chi_{k,m}g(r) \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

é uma autofunção de J^2, S^2 e J_z mas não de L^2 , desde que tomemos l como uma função de k com $l(k) \neq l(-k)$. Pode-se mostrar que ψ é também uma autofunção do operador

$$K = \beta(I + \sigma \cdot \mathbf{L})$$

com autovalor k , onde, nesse contexto, σ representa a matriz de iteração de Pauli

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma & 0 \\ 0 & \sigma \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

O operador K comuta com H , sendo assim ψ é também autofunção de H .

Vamos avaliar o valor esperado de H com a função de onda ψ . De acordo com a formulação desenvolvida por Rose [10], encontramos

$$H\psi = H \begin{pmatrix} -i\chi_{-k,m}f(r) \\ \chi_{k,m}g(r) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -i\chi_{-k,m} \left[-c \left(\frac{dg}{dr} + \frac{k+1}{r}g \right) - (V + c^2)f \right] \\ \chi_{k,m} \left[c \left(\frac{df}{dr} - \frac{k-1}{r}f \right) - (V - c^2)g \right] \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

Definimos as funções radiais P e Q por

$$f = \frac{Q}{r} \quad g = \frac{P}{r} \quad (2.8)$$

Se ψ é normalizada, então

$$N = \int \psi^* \psi d\tau = \int_0^\infty (P^2 + Q^2) dr = 1 \quad (2.9)$$

assim o valor esperado de H fica

$$I = \int \psi^* H \psi d\tau$$

$$= \int_0^\infty \left\{ P \left[c \left(\frac{dQ}{dr} - \frac{kQ}{r} \right) + (V - c^2) P \right] - Q \left[c \left(\frac{dP}{dr} + \frac{kP}{r} \right) - (V + c^2) Q \right] \right\} dr \quad (2.10)$$

Segundo o princípio variacional [9], a melhor aproximação para P e Q é obtida fazendo-se com que I seja estacionário para variações independentes de P e Q , sujeitas à condição de normalização dada pela Eq. (2.9). Se ΔP e ΔQ tendem a zero em $r = 0$ e $r = \infty$, e usando as relações

$$\int_0^\infty P \frac{d\Delta Q}{dr} = P \Delta Q \Big|_0^\infty - \int_0^\infty \Delta Q \frac{dP}{dr} dr = - \int_0^\infty \Delta Q \frac{dP}{dr} dr$$

então

$$\Delta I = 2 \int_0^\infty \left\{ \Delta P \left[c \left(\frac{dQ}{dr} - \frac{kQ}{r} \right) - (c^2 - V) P \right] - \Delta Q \left[c \left(\frac{dP}{dr} + \frac{kP}{r} \right) - (c^2 + V) Q \right] \right\} dr$$

$$\Delta N = 2 \int_0^\infty (P \Delta P + Q \Delta Q) dr \quad (2.11)$$

Introduzindo o multiplicador de Lagrange λ , vamos ter

$$\Delta I + \lambda \Delta N = 0$$

para variações arbitrárias de ΔP e ΔQ . Fazendo $\lambda = -c^2 + \epsilon$ encontramos

$$\frac{dP}{dr} + \frac{kP}{r} - \left(2c + \frac{V - \epsilon}{c} \right) Q = 0$$

$$\frac{dQ}{dr} - \frac{kQ}{r} + \left(\frac{V - \epsilon}{c} \right) P = 0 \quad (2.12)$$

Mais explicitamente, podemos escrever

$$\frac{dP_{nk}}{dr} + \frac{kP_{nk}}{r} - \left(2c + \frac{V - \epsilon_{nk}}{c} \right) Q_{nk} = 0$$

$$\frac{dQ_{nk}}{dr} - \frac{kQ_{nk}}{r} + \left(\frac{V - \epsilon_{nk}}{c} \right) P_{nk} = 0 \quad (2.13)$$

que são as [Equações de Dirac](#) [11] para as componentes radiais das funções de onda relativísticas, onde n é o número quântico principal, que caracteriza estados ligados de diferentes (k, m) , relacionado ao número de nós n_r na função radial $P_{nk}(r)$ por

$$n = n_r + |k|$$

Vamos agora usar essa formulação no limite não relativístico, quando $c \rightarrow \infty$ ¹. Podemos supor que $|(V - \epsilon)/c| \ll 2c$, então

$$\frac{dP}{dr} + \frac{kP}{r} - 2cQ \approx 0 \quad (2.14)$$

Diferenciando e substituindo Q e dQ/dr encontramos

$$\frac{1}{2c} \left(\frac{d^2 P_{nk}}{dr^2} - \frac{kP_{nk}}{r^2} + \frac{k}{r} \frac{dP_{nk}}{dr} - \frac{k}{r} \frac{dP_{nk}}{dr} - \frac{k^2 P_{nk}}{r^2} \right) + \frac{V(r)P_{nk}}{c} - \frac{\epsilon_{nk}P_{nk}}{c} = 0$$

ou

$$\frac{d^2 P_{nk}}{dr^2} - \frac{k(k+1)P_{nk}}{r^2} + 2V(r)P_{nk} = 2\epsilon_{nk}P_{nk} \quad (2.15)$$

ou ainda

$$\frac{d^2 P}{dr^2} - \frac{k(k+1)}{r^2}P + 2(V - \epsilon)P = 0 \quad (2.16)$$

No limite não relativístico $k(k+1) = l(l+1)$ então P se torna a função de onda não relativística de Schrödinger correspondendo ao autovalor 2ϵ , o que faz ϵ ser o autovalor em rydbergs. Convencionou-se chamar P de “grande” componente e Q como a “pequena” componente. A paridade, (Π) , de ψ_{nk} é o resultado de $(-1)^l$, e corresponde a paridade da respectiva função de onda não relativística.

A Tabela 2.1 traz a nomenclatura utilizada para descrever as soluções da equação de Dirac para um-elétron num campo central. A notação dos orbitais é dada na forma l_j e em seguida mostramos a introduzida por Swirls [3], $l, \bar{l}$, para descrever os dois possíveis estados com o mesmo l e $j = l + \frac{1}{2}, j = l - \frac{1}{2}$ respectivamente.

Orbital	$s_{1/2}$	$p_{1/2}$	$p_{3/2}$	$d_{3/2}$	$d_{5/2}$	$f_{5/2}$	$f_{7/2}$	...
	(s)	($\bar{p}$)	(p)	($\bar{d}$)	(d)	($\bar{f}$)	(f)	...
k	-1	+1	-2	+2	-3	+3	-4	...
l	0	1	1	2	2	3	3	...
a	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	...
j	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$	...
Paridade (Π)	+	-	-	+	+	-	-	...

Tabela 2.1: Relação entre os números quânticos

¹Isto deve-se ao fato de que a maioria das velocidades tratadas no caso clássico são tão pequenas em comparação com a velocidade da luz, que supor que esta última seja infinita praticamente não influi na precisão dos resultados.

2.1.2 Sistemas de muitos elétrons

Começemos com o problema de dois elétrons que pode ser considerado como o protótipo da Hamiltoniana para sistemas atômicos mais complexos. A derivação desse problema foi desenvolvida por Bethe and Salpeter [8]. A Hamiltoniana que descreve um átomo de dois elétrons pode ser escrita como

$$H' = H_D(1) + H_D(2) + \frac{1}{r_{12}} \quad (2.17)$$

onde $H_D(1), H_D(2)$ são Hamiltonianas de Dirac de um-elétron da forma

$$H_D(i) = \alpha(i) \cdot [\mathbf{c}\mathbf{p}(i) + \mathbf{A}(r_i)] + c^2\beta(i) - \phi(r_i) \quad (2.18)$$

Aqui ϕ e $\mathbf{A}$ são os potenciais escalar e vetorial de qualquer campo magnético atuando no elétron, incluindo o potencial nuclear. A Hamiltoniana (2.17) é suficiente para muitos propósitos, apesar da interação de Coulomb $1/r_{12}$ não ser nem mesmo aproximadamente invariante segundo transformações de Lorentz. Entretanto, a interação de Coulomb aparece como o principal termo na expansão da energia de interação na constante de estrutura fina obtida pelos métodos da eletrodinâmica quântica.

Esse problema foi inicialmente tratado por Breit [2]. Assumindo que um conjunto completo de autoestados $u_j(\vec{r})$ de um problema de um elétron

$$H_D u_j(\vec{r}) = \epsilon_j u_j(\vec{r}) \quad (2.19)$$

é conhecido, pode-se calcular a energia de dois elétrons interagindo com o campo magnético produzido pelo movimento das cargas. O principal termo de perturbação é de segunda ordem e, depois da utilização de várias aproximações a fim de tornar o problema tratável, obtém-se a Hamiltoniana

$$H = H' + B(1, 2) \quad (2.20)$$

onde

$$B(1, 2) = -\frac{1}{2r_{12}} \left[\alpha(1) \cdot \alpha(2) + \frac{(\alpha(1) \cdot r_{12})(\alpha(2) \cdot r_{12})}{r_{12}^2} \right] \quad (2.21)$$

é o chamado operador de Breit.

A interação mostrada em (2.21) é da ordem de $(\alpha Z)^2$ em relação à interação de Coulomb e as aproximações desprezaram os termos de maior ordem. O processo de radiação presente na Eq. (2.21) envolve a emissão de um fóton virtual por um elétron e sua absorção por outro. Se esses dois elétrons são o mesmo, estaremos tratando com a interação responsável pelo “*Lamb shift*”.

A generalização da Hamiltoniana de dois-elétrons para o caso de muitos-elétrons é obtida fazendo-se

$$H = H^{(1)} + H^{(2)} + \dots \quad (2.22)$$

onde $H^{(i)}$ é a soma das interações entre partículas de mesmo i . Para um sistema de N -elétrons

$$H^{(1)} = \sum_{i=1}^N H_D(i) \quad (2.23)$$

onde $H_D(i)$ é dado por (2.18) e

$$H^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^N H(i, j) \quad (2.24)$$

com

$$H(i, j) = \frac{1}{r_{ij}} + B(i, j) \quad (2.25)$$

Assumimos que interações envolvendo três ou mais partículas simultaneamente não contribuem e podemos tomar a interação de Breit $B(i, j)$ somente como uma perturbação de primeira ordem.

²Aqui α é a constante de estrutura fina.

2.2 Distribuição Angular dos Fotoelétrons

Sabe-se que, para fotoionização que ocorra por um processo de dipolo elétrico, envolvendo luz linearmente polarizada (*linpol*) incidindo num alvo não polarizado, a seção de choque diferencial tem a forma [12]

$$\left[\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right]_{linpol} = \frac{\sigma_{total}}{4\pi} [1 + \beta P_2(\cos\theta)] \quad (2.26)$$

- σ_{total} é a seção de choque total de fotoionização;
- β é o parâmetro de assimetria ;
- $P_2(\cos\theta) = \frac{1}{2} (3\cos^2\theta - 1)$ e
- θ é medido com respeito ao vetor de polarização da luz incidente.

Esta expressão, que também é válida para moléculas, foi derivada utilizando-se o acoplamento *LS* (Apêndice A). Aqui discutiremos a teoria da distribuição angular do fotoelétron com funções de onda relativísticas.

2.2.1 Representação dos orbitais

Conforme visto em (2.1.1), os orbitais da partícula simples podem ser classificados por seu momento angular total, j , e sua projeção no eixo z , m . A parte angular-*spin* é dada por

$$\langle \theta \phi | l j(k) m \rangle = \sum_{\sigma} (-)^{l-\frac{1}{2}+m} \{2j+1\}^{1/2} \begin{pmatrix} l & \frac{1}{2} & j \\ m-\sigma & \sigma & m \end{pmatrix} Y_{m-\sigma}^l(\theta, \phi) \Phi_{\sigma} \quad (2.27)$$

O número quântico $k = -(j + \frac{1}{2})a$, que caracteriza a simetria do orbital, obedece as relações:

- $a = +1$ para $l = j - \frac{1}{2}$
- $a = -1$ para $l = j + \frac{1}{2}$

Decompondo as 4-componentes dos *spinors* de Dirac em (2.5), podemos escrever

$$\psi_{nkm}(r) = \langle r | nkm \rangle = \begin{bmatrix} \langle r | nkm, \beta = -1 \rangle \\ \langle r | nkm, \beta = +1 \rangle \end{bmatrix} \quad (2.28)$$

onde

$$\langle r|nkm, \beta\rangle = \sum_l \langle r|nk\beta\rangle \langle \theta\phi|lj(k)m\rangle \delta_{l, j(k)+\frac{1}{2}a(k)\beta} \quad (2.29)$$

$|lj(k)m\rangle$ é um *spin*-orbital dado por

$$|lj(k)m\rangle = |lm - \sigma\rangle \left| \frac{1}{2}\sigma \right\rangle \left\langle lm - \sigma \left| \frac{1}{2}\sigma \right| l\frac{1}{2}jm \right\rangle \quad (2.30)$$

e

$$\langle r|nk\beta\rangle = \begin{cases} \frac{1}{r}P_{nk}(r) & \beta = -1 \\ \frac{i}{r}Q_{nk}(r) & \beta = +1 \end{cases} \quad (2.31)$$

$P_{nk}(r)$ e $Q_{nk}(r)$ são as componentes grande ($\beta = -1$) e pequena ($\beta = +1$) da função de onda, e são soluções de

$$\begin{aligned} \frac{dP_{nk}}{dr} + \frac{kP_{nk}}{r} - \left(2c + \frac{V - \epsilon_{nk}}{c} \right) Q_{nk} &= 0 \\ \frac{dQ_{nk}}{dr} - \frac{kQ_{nk}}{r} + \left(\frac{V - \epsilon_{nk}}{c} \right) P_{nk} &= 0 \end{aligned} \quad (2.32)$$

onde c é a velocidade da luz. O número quântico principal n , conforme já mencionado, se refere a um orbital ligado.

Os orbitais do contínuo, que aqui serão representados pelo número quântico principal p , são descritos de forma similar, através da soma sobre as ondas parciais com o comportamento assintótico apropriado [8], [13], ou seja

$$\langle r|pkm, \beta\rangle = e^{-i\delta_k} \sum_l \langle r|pk\beta\rangle \langle \theta\phi|lj(k)m\rangle \delta_{l, j(k)+\frac{1}{2}a(k)\beta} \quad (2.33)$$

e

$$\langle r|pk\beta\rangle = \begin{cases} \frac{1}{r}P_{pk}(r) & \beta = -1 \\ \frac{i}{r}Q_{pk}(r) & \beta = +1 \end{cases} \quad (2.34)$$

Para orbitais do contínuo a grande componente (P) deve ser normalizada de tal maneira que seja função do tipo seno que oscile no infinito com amplitude igual a um. No caso de o potencial não ser Coulombiano o seu comportamento é dado por [14], [15]

$$\frac{P_k(pr)}{r} = j_l(pr)\cos(\delta_k) - n_l(pr)\sin(\delta_k) \quad (2.35)$$

onde $j_l(pr)$ e $n_l(pr)$ são funções esféricas de Bessel e Neumann respectivamente e δ_k é o deslocamento de fase (*phase shift*).

2.2.2 Seção de Choque de Fotoionização

A seção de choque de fotoionização (σ), como uma função do ângulo sólido Ω , é dada por [16]

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = B \sum_k D_k^2 \quad (2.36)$$

onde B é uma constante que depende da frequência do fóton incidente e da escolha da normalização do orbital do contínuo. Na Eq. (2.36) $B = 2\pi\nu/\alpha$ e D é o elemento de matriz da interação com o campo eletro-magnético do fóton, entre os estados inicial e final.

$$D = \langle pkm | \vec{\alpha} \cdot \mathbf{A} | n' k' m' \rangle \quad \mathbf{A} = \vec{u}_q \exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}) \quad (2.37)$$

sendo $\vec{\alpha}$ a matriz de Dirac, $\vec{u}_q$ o vetor de polarização, $\vec{K}$ o vetor de propagação do fóton e q é a componente levada em consideração.

A fim de simplificarmos o problema, vamos escolher o eixo z na mesma direção de $\vec{K}$

$$\vec{K} = K \vec{e}_z \quad (2.38)$$

assim podemos escrever o vetor de polarização como

$$\vec{u}_q = \frac{1}{\sqrt{2}} [\vec{e}_x + iq\vec{e}_y] = -q\xi_q \quad q = \pm 1 \quad (2.39)$$

Sabendo que $\vec{\alpha} \cdot \xi_q = \alpha_q$, nosso problema é calcular os elementos de matriz de $\alpha_q \exp(i\vec{K} \cdot \vec{r})$. Vamos expandir a onda plana numa soma de harmônicos esféricos $C_0^l(\theta, \phi)$ na forma

$$\exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}) = \sum_l i^l [l] j_l(Kr) C_0^l(\theta, \phi) \quad (2.40)$$

onde os ângulos envolvidos estão em coordenadas polares esféricas, com $\vec{e}_z$ como eixo polar, e usamos a notação

$$[l_1, l_2, l_3 \dots] = [(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)(2l_3 + 1) \dots] \quad (2.41)$$

Sabemos que os operadores tensoriais podem ser escritos como [5]

$$\mathbf{A}. \quad \bar{X}_Q^{(K)} = \begin{bmatrix} X_Q^{(K)}(1) & 0 \\ 0 & X_Q^{(K)}(-1) \end{bmatrix} \quad (2.42)$$

$$\mathbf{B.} \quad \bar{X}_Q^{(K)} = \begin{bmatrix} 0 & X_Q^{(K)}(1) \\ X_Q^{(K)}(-1) & 0 \end{bmatrix} \quad (2.43)$$

onde $X_Q^{(K)}(\beta)$ atua no espaço das duas componentes do *spin*-orbital. Então, o elemento de matriz de um operador do tipo A pode ser escrito como

$$\langle pkm | \bar{X}_Q^{(K)} | n' k' m' \rangle = \sum_{\beta} \langle pkm\beta | \bar{X}_Q^{(K)}(\beta) | n' k' m' \beta \rangle \quad (2.44)$$

enquanto o do tipo B tem a forma

$$\langle pkm | \bar{X}_Q^{(K)} | n' k' m' \rangle = \sum_{\beta} \langle pkm\beta | \bar{X}_Q^{(K)}(\beta) | n' k' m', -\beta \rangle \quad (2.45)$$

Tomemos α_q como a componente- q de $\vec{\alpha}$, assim podemos construir o tensor irreduzível

$$\bar{X}_q^{((1l)L)} = [\vec{\alpha} \mathbf{C}^l]_q^L \quad (2.46)$$

de onde, por ortogonalidade dos símbolos-3j

$$\alpha_q C_0^l = \sum_{L=l-1}^{l+1} (-1)^{L+q} [L]^{1/2} \begin{pmatrix} l & 1 & L \\ 0 & -q & q \end{pmatrix} \bar{X}_q^{((1l)L)} \quad (2.47)$$

Levando em consideração (2.39), (2.40) e (2.47), a interação $\vec{\alpha} \cdot \mathbf{A}$ pode ser escrita como uma combinação linear de tensores

$$\vec{\alpha} \cdot \mathbf{A} = q \sum_{L=l}^{\infty} (-1)^L [L]^{1/2} \sum_{l=L-1}^{L+1} i^l [l] \begin{pmatrix} l & 1 & L \\ 0 & -q & q \end{pmatrix} \bar{X}_q^{((1l)L)} j_l(Kr) \quad (2.48)$$

Os tensores de ordem L caem em duas classes de paridades opostas, a saber

- $(-1)^l = (-1)^{L \pm 1}$ operador de polo- 2^L elétrico (e)
- $(-1)^l = (-1)^L$ operador de polo- 2^L magnético (m)

Substituindo os valores dos símbolos 3j, encontramos a seguinte expressão para os operadores de polo- 2^L elétrico (e) e de polo- 2^L magnético (m)

$$(\vec{\alpha} \cdot \mathbf{A})_q^L(e) = -q(i)^{L-1} \left\{ \left(\frac{(2L-1)(L+1)}{2} \right)^{1/2} \bar{X}_q^{((1,L-1)L)} j_{L-1}(Kr) - \left(\frac{(2L+3)L}{2} \right)^{1/2} \bar{X}_q^{((1,L+1)L)} j_{L+1}(Kr) \right\} \quad (2.49)$$

e

$$(\vec{\alpha} \cdot \mathbf{A})_q^L(m) = 2^{-1/2}(i)^L(2L+1)\bar{X}_q^{((1L)L)}j_L(Kr) \quad q \neq 0 \quad (2.50)$$

O elemento de matriz da Eq. (2.37) pode ser reescrito como uma soma sobre todos os multipolos, então

$$D = \langle pkm | \vec{\alpha} \cdot \mathbf{A} | n'k'm' \rangle = \sum_L \langle pkm | \vec{\alpha} \cdot \mathbf{A}^L | n'k'm' \rangle \quad (2.51)$$

Se esta expressão, junto com o orbital do contínuo definido em (2.33), forem substituídos em (2.36), podemos somar sobre todos os *spins* de elétrons finais [13] e obter

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_{m,m',m'',L,L''} \chi_{k'm'}^*(\vec{p}) \chi_{k''m''}(\vec{p}) [j]^{-1} \langle pk'j'm' | \vec{\alpha} \cdot \vec{A}_q^L | nkjm \rangle \langle pk''j''m'' | \vec{\alpha} \cdot \vec{A}^{L''} | nkjm \rangle^* \quad (2.52)$$

Aqui nós fizemos a média sobre todas as orientações iniciais e somamos sobre todos os estados finais. O número quântico j foi também explicitamente incluído nos vetores de estados.

Vamos escrever o termo característico como $a_{lL}(r)\bar{X}_q^{((1L)L)}$, que é um operador do tipo B , onde l pode ter os valores $L, L \pm 1$. Sendo assim os seus elementos de matriz são dados por

$$\begin{aligned} & \langle pkjm | a_{lL}(r)\bar{X}_q^{((1L)L)} | n'k'j'm' \rangle \\ &= \sum_{\beta} \langle pk\beta | a_{lL}(r) | n'k' - \beta \rangle \langle \lambda jm | \bar{X}_q^{((1L)L)} | \lambda'j'm' \rangle \\ & \quad \times \delta(\lambda, j + \frac{1}{2}a\beta) \delta(\lambda', j' - \frac{1}{2}a'\beta) \end{aligned} \quad (2.53)$$

onde

$$\begin{aligned} & \langle \lambda jm | \bar{X}_q^{((1L)L)} | \lambda'j'm' \rangle \\ &= (-1)^{j-m} \begin{pmatrix} j & L & j' \\ -m & q & m' \end{pmatrix} [j, L, j']^{1/2} \langle \lambda \| C^{(l)} \| \lambda' \rangle \\ & \quad \left\langle \frac{1}{2} \| \sigma \| \frac{1}{2} \right\rangle \begin{pmatrix} \lambda & \lambda' & l \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \\ j & j' & L \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.54)$$

Segundo Judd [17]

$$\langle \lambda \| \mathbf{C}^{(K)} \| \lambda' \rangle = (-1)^\lambda [\lambda, \lambda']^{1/2} \begin{pmatrix} \lambda & K & \lambda' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

e

$$\left\langle \frac{1}{2} \| \sigma \| \frac{1}{2} \right\rangle = \sqrt{6}$$

Substituindo esses resultados na Eq. (2.53), obteremos

$$\begin{aligned} \langle pkjm | a_{lL}(r) \bar{X}_q^{((1L)L)} | n' k' j' m' \rangle &= (-)^{j-m} \begin{pmatrix} j & L & j' \\ -m & q & m' \end{pmatrix} 6^{1/2} [j, L, j']^{1/2} \\ &\times \sum_{\beta} \langle pkj\beta | a_{lL}(r) | n' k' j' - \beta \rangle (-)^{\lambda} [\lambda, \lambda']^{1/2} \begin{Bmatrix} \lambda & \lambda' & l \\ 1/2 & 1/2 & 1 \\ j & j' & L \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} \lambda & l & \lambda' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ &\times \delta \left(\lambda, j + \frac{1}{2} a\beta \right) \delta \left(\lambda', j' - \frac{1}{2} a'\beta \right) \end{aligned} \quad (2.55)$$

Entretanto, isto ainda pode ser simplificado empregando-se identidades envolvendo produtos dos símbolos $3j$ e $6j$. Assim encontraremos para o termo magnético

$$\begin{aligned} \langle pkjm | \vec{\alpha} \cdot \mathbf{A}_q^L(m) | n' k' j' m' \rangle &= (-)^{m+1/2} [j, j']^{1/2} \begin{pmatrix} j & L & j' \\ -m & q & m' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j & L & j' \\ 1/2 & 0 & -1/2 \end{pmatrix} \\ &\times \sum_{\beta} (i)^L \frac{(2L+1)}{[2L(L+1)]^{1/2}} \beta(k' + k) \langle pkj\beta | j_L(Kr) | n' k' j' - \beta \rangle \\ &\times \delta \left(\lambda, j + \frac{1}{2} a\beta \right) \delta \left(\lambda', j' - \frac{1}{2} a'\beta \right) \end{aligned} \quad (2.56)$$

e para multipolos elétricos

$$\begin{aligned} \langle pkjm | \vec{\alpha} \cdot \mathbf{A}_q^L(e) | n' k' j' m' \rangle &= -q(-1)^{m+1/2} [j, j']^{1/2} \begin{pmatrix} j & L & j' \\ -m & q & m' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j & L & j' \\ 1/2 & 0 & -1/2 \end{pmatrix} \\ &\times (i)^{L-1} \sum_{\beta} \left\{ \left(\frac{(L+1)}{2L} \right)^{1/2} \{ \beta(k' - k) - L \} \langle pkj\beta | j_{L-1}(Kr) | n' k' j' - \beta \rangle \right. \\ &\quad \left. - \left(\frac{L}{2(L+1)} \right)^{1/2} \{ \beta(k' - k) + L + 1 \} \langle pkj\beta | j_{L+1}(Kr) | n' k' j' - \beta \rangle \right\} \\ &\times \delta \left(\lambda, j + \frac{1}{2} a\beta \right) \delta \left(\lambda', j' - \frac{1}{2} a'\beta \right) \end{aligned} \quad (2.57)$$

Devemos agora escrever a parte espacial do elemento de matriz, que é aquela que se encontra inserida na soma em β , como os elementos de matriz do operador $a_{lL}(r)$ introduzido acima. Embora estas expressões sejam consideravelmente mais simples do que aquelas dadas em (2.55), podemos incluir as regras de seleção originariamente contidas nos símbolos $3j\left(\begin{smallmatrix} \lambda & \Lambda & \lambda' \\ 0 & 0 & 0 \end{smallmatrix}\right)$ onde $\Lambda = L, L \pm 1$. Conforme nossa convenção de fase, a componente da função de onda para $\beta = +1$ é sempre complexa. Portanto os elementos de matriz da forma

$$\langle pk\beta = +1 | a_{lL}(r) | n'k'\beta' = -1 \rangle \text{ devem ser escritos como } -i \langle Q_{pk} | a_{lL}(r) | P_{n'k'} \rangle \text{ e}$$

$$\langle pk\beta = -1 | a_{lL}(r) | n'k'\beta' = +1 \rangle \text{ como } +i \langle P_{pk} | a_{lL}(r) | Q_{n'k'} \rangle, \text{ onde } P \text{ e } Q \text{ são as partes espa-}$$

ciais reais da grande e pequena componentes, respectivamente.

A soma sobre as funções *spin*-orbital em (2.52) pode ser realizada usando a ortogonalidade dos *spinors* de Pauli [13] e o teorema de adição para harmônicos esféricos [18], a saber

$$\begin{aligned} \chi_{k'm'}^*(\vec{p}) \chi_{k''m''}(\vec{p}) &= (-)^{m'-1/2} [j, j', \lambda', \lambda'']^{1/2} \sum_{\Lambda} \frac{[\Lambda]}{4\pi} \begin{pmatrix} \lambda' & \lambda'' & \Lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ &\times \begin{pmatrix} j'' & j' & \Lambda \\ -m' & m' & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} j'' & j' & \Lambda \\ \lambda'' & \lambda' & 1/2 \end{Bmatrix} P^{\Lambda}(\cos\theta) \end{aligned} \quad (2.58)$$

Podemos ainda simplificar esta expressão usando a identidade [18],

$$\begin{pmatrix} d & c & e \\ 1/2 & -1/2 & 0 \end{pmatrix} = -[a, b]^{1/2} \begin{Bmatrix} a & b & e \\ d & c & 1/2 \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} a & b & e \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.59)$$

a qual é válida quando $(a + b + e)$ é par. Disto resulta

$$\begin{aligned} \chi_{k'm'}^*(\vec{p}) \chi_{k''m''}(\vec{p}) &= (-)^{m'+1/2} \frac{[j', j'']^{1/2}}{4\pi} \sum_{\Lambda} [\Lambda] \begin{pmatrix} j'' & j' & \Lambda \\ -m' & m' & 0 \end{pmatrix} \\ &\times \begin{pmatrix} j' & j'' & \Lambda \\ 1/2 & -1/2 & 0 \end{pmatrix} P^{\Lambda}(\cos\theta) \end{aligned} \quad (2.60)$$

As Eqs. (2.56), (2.57) e (2.60) podem agora ser substituídas na Eq. (2.52).

Assim, obteremos a expressão final para a [Seção de Choque Diferencial Relativística](#)

$$\begin{aligned}
 \frac{d\sigma}{d\Omega} = & \sum_{L', L'', \Lambda} (-)^{j+\frac{1}{2}+\Lambda+q} \frac{[j', j'', \Lambda]}{4\pi} \begin{pmatrix} L' & L'' & \Lambda \\ -q & q & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j' & j'' & \Lambda \\ 1/2 & -1/2 & 0 \end{pmatrix} \\
 & \times \begin{pmatrix} j' & L' & j \\ 1/2 & 0 & -1/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j'' & L'' & j \\ 1/2 & 0 & -1/2 \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} L' & L'' & \Lambda \\ j'' & j' & j \end{matrix} \right\} \\
 & \times P^\Lambda(\cos\theta) \sum_{\beta', \beta''} \langle pk' j' \beta' | a_{L' L'}(r) | nkj - \beta' \rangle \times \langle pk'' j'' \beta'' | a_{L'' L''}(r) | nkj - \beta'' \rangle^* \quad (2.61)
 \end{aligned}$$

A Eq. (2.61) é permitida para transições de diferentes multipolos quando $\Lambda \neq 0$, e isto fará com que a distribuição angular seja mais complicada do que a simples expressão não relativística $1 + \beta P_2(\cos\theta)$ válida para transições de dipolo elétrico [12]. Pode-se também obter uma expressão para β quando o fóton tem polarização linear ao longo do eixo z . Esta expressão é particularmente apropriada para aplicações de espectroscopia fotoelétrica atômica.

2.2.3 Transições de dipolo elétrico

Vamos agora nos focar nas transições de dipolo elétrico. Para isso, façamos $\exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}) = 1$, que é equivalente a $L = 1, l = 0$. Então a Eq. (2.61) fica

$$\begin{aligned}
\frac{d\sigma}{d\Omega} = & \sum_{\Lambda} (-)^{j+\frac{1}{2}} \frac{[j', j'', \Lambda]}{4\pi} \begin{pmatrix} 1 & 1 & \Lambda \\ -q & q & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j' & j'' & \Lambda \\ 1/2 & -1/2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j' & 1 & j \\ 1/2 & 0 & -1/2 \end{pmatrix} \\
& \begin{pmatrix} j'' & 1 & j \\ 1/2 & 0 & -1/2 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & \Lambda \\ j'' & j' & j \end{Bmatrix} P^{\Lambda}(\cos\theta) \\
& \sum_{\beta', \beta''} \{ \beta'(k - k') - 1 \} \times \{ \beta''(k - k'') - 1 \} \langle pk' j' \beta' | nkj - \beta' \rangle \langle pk'' j'' \beta'' | nkj - \beta'' \rangle^* \\
& \times e^{i(\delta_{k'} - \delta_{k''})} \\
& \times \delta_{\Pi(k), -\Pi(k')} \delta_{\Pi(k), -\Pi(k'')} \delta_{\Pi(L), \Pi(k') \Pi(k'')}
\end{aligned} \tag{2.62}$$

onde utilizando a notação $j = j(k)$, $j' = j(k')$, $j'' = j(k'')$, $\Lambda = L$ e sabendo que Π significa a paridade, teremos também que $[j(k'), j(k''), L] = (2j(k') + 1)(2j(k'') + 1)(2L + 1)$ e para luz circularmente polarizada $q = \pm 1$, enquanto que para luz polarizada ao longo do eixo z , $q = 0$.

Como visto em 2.2.2, os elementos de matriz das funções radiais podem ser escritos como

$$\begin{aligned}
\langle pk' + 1 | nk - 1 \rangle &= -i \int_0^\infty Q_{pk'}(r) P_{nk}(r) dr \\
\langle pk' - 1 | nk + 1 \rangle &= i \int_0^\infty P_{pk'}(r) Q_{nk}(r) dr
\end{aligned}$$

Vamos definir $R_{k'}$, como o elemento de matriz radial dado por

$$R_{k'} = \sum_{\beta} \{ \beta(k - k') - 1 \} \langle pk' j' \beta | nkj - \beta \rangle \exp(i\delta_{k'}) \tag{2.63}$$

ou se escrevemos explicitamente em termos das componentes grande e pequena

$$R_{k'} = -i \{ (k - k' - 1) \langle Q_{pk'} | P_{nk} \rangle + (k - k' + 1) \langle P_{pk'} | Q_{nk} \rangle \} \exp(i\delta_{k'}) \tag{2.64}$$

onde omitimos no símbolo R os números n, k que caracterizam o orbital ligado e p que caracteriza o contínuo.

Assim podemos reescrever a Eq. (2.62) como

$$\begin{aligned}
 \frac{d\sigma}{d\Omega} = & \sum_L (-)^{j(k)+1/2} \sum_{k'k''} \frac{[j(k'), j(k''), L]}{4\pi} \begin{pmatrix} 1 & 1 & L \\ -q & q & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j(k') & j(k'') & L \\ 1/2 & -1/2 & 0 \end{pmatrix} \\
 & \times \begin{pmatrix} j(k') & 1 & j(k) \\ 1/2 & 0 & -1/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j(k'') & 1 & j(k) \\ 1/2 & 0 & -1/2 \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & L \\ j(k'') & j(k') & j(k) \end{matrix} \right\} \\
 & \times P_L(\cos \theta) R_{k'} R_{k''}^* \delta_{\Pi(k), -\Pi(k')} \delta_{\Pi(k), -\Pi(k'')} \delta_{\Pi(L), \Pi(k')\Pi(k'')} \quad (2.65)
 \end{aligned}$$

que é a equação da **Seção de Choque Diferencial Relativística** para transições de dipolo elétrico.

Substituindo os símbolos $3j \begin{pmatrix} 1 & 1 & L \\ -q & q & 0 \end{pmatrix}$ para $L = 0, 2$, quando $q = 1$ ou 0 , encontramos as expressões não relativísticas para a distribuição angular dos fotoelétrons:

1. Luz polarizada ao longo do eixo z

$$\left[\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right]_{linpol} = \frac{\sigma_{total}}{4\pi} [1 + \beta P_2(\cos \theta)]$$

2. Luz circularmente polarizada

$$\left[\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right]_{cirpol} = \frac{\sigma_{total}}{4\pi} \left[1 - \frac{1}{2} \beta P_2(\cos \theta) \right]$$

Em (1) o ângulo θ é aquele entre o vetor de polarização da luz incidente e a direção do elétron que sai e, em (2), θ é o ângulo entre o vetor de propagação da luz e a direção do elétron que sai.

2.2.4 O Parâmetro de Assimetria β

Vamos obter uma expressão para o Parâmetro de Assimetria β que nos permita utilizar as funções de onda relativísticas. Isto se dá pela substituição da formulação algébrica dos símbolos $3j$ e $6j$ em (2.65), encontrando

$$\beta = \left\{ \frac{(2j-3)(2j-1)}{48j^2} R_{j-1}^2 - \frac{(2j-1)(2j+3)}{48j^2(j+1)^2} R_j^2 + \frac{(2j+3)(2j+5)}{48(j+1)^2} R_{j+1}^2 \right. \\ \left. + \frac{(2j-1)}{8j^2(j+1)} |R_j R_{j-1}^*| + \frac{(2j+3)}{8j(j+1)^2} |R_j R_{j+1}^*| + \frac{(2j-1)(2j+3)}{8j(j+1)} |R_{j-1} R_{j+1}^*| \right\} \\ / \left\{ \frac{(2j-1)}{12j} R_{j-1}^2 + \frac{1}{12j(j+1)} R_j^2 + \frac{(2j+3)}{12(j+1)} R_{j+1}^2 \right\} \quad (2.66)$$

Esta é a formulação do **Parâmetro de Assimetria** β para as transições de dipolo elétrico.

Pela Eq. (2.66), podemos observar que o valor de β desviará daquele previsto pelas funções de onda não relativísticas somente quando os elementos de matriz e os *phaseshifts* relativos forem tais que $R_{j-1} \neq R_{j+1}$ e $\delta_{j-1} \neq \delta_{j+1}$ no cálculo relativístico. Um bom exemplo é o caso dos **elétrons-s** [19]. Substituindo $j = 1/2$ na Eq.(2.66) achamos que β é dado por

$$\beta = \frac{2R_p^2 + 4 |R_p R_{\bar{p}}^*|}{R_{\bar{p}}^2 + 2R_p^2} \quad (2.67)$$

onde foi usada a notação $\bar{p}$ para $p_{1/2}$ e, p para $p_{3/2}$.

Quando os dois elementos de matriz radial R_p e $R_{\bar{p}}$ são iguais e os *phaseshifts* idênticos para os dois orbitais do contínuo, recuperamos o valor não relativístico de $\beta = 2$. Entretanto, interessantes resultados ocorrem quando um ou outro desses elementos de matriz torna-se zero. Se isto acontecesse na mesma energia para ambos p e $\bar{p}$, β não teria nenhum significado a essa energia já que existiria uma seção de choque igual a zero. Mas sabe-se que os elementos de matriz vão a zero a energias levemente diferentes, e esta é a razão para o mínimo não-zero observado no **Mínimo de Cooper** (Capítulo 3) do espectro de fotoionização dos metais alcalinos [16]. Se fizermos $R_{\bar{p}} = 0$, encontraremos $\beta = 1$, enquanto se $R_p = 0$, então $\beta = 0$. Haverá uma rápida variação de β no mínimo não-zero, e grandes desvios da teoria não relativística serão observados.

A fim de ilustrar a obtenção da Eq. (2.66), com a utilização dos conceitos até aqui apresentados, vamos considerar a fotoionização de um estado n com $k = -1$. Neste caso, segundo a Tabela 2.1, $j = 1/2$, $\Pi = +1$. A Tabela 2.2 traz os valores dos fatores de $d\sigma/d\Omega$ que contribuem para esse processo.

k'	1	1	-2	-2	-2
k''	1	-2	1	-2	-2
L	0	2	2	0	2
$[j(k'), j(k''), L]$	4	40	40	16	80
$\begin{pmatrix} 1 & 1 & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$-\sqrt{\frac{1}{3}}$	$\sqrt{\frac{2}{15}}$	$\sqrt{\frac{2}{15}}$	$-\sqrt{\frac{1}{3}}$	$\sqrt{\frac{2}{15}}$
$\begin{pmatrix} j(k') & j(k'') & L \\ 1/2 & -1/2 & 0 \end{pmatrix}$	$\sqrt{\frac{1}{2}}$	$-\sqrt{\frac{1}{10}}$	$-\sqrt{\frac{1}{10}}$	$-\frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{1}{20}}$
$\begin{pmatrix} j(k') & 1 & j(k) \\ 1/2 & 0 & -1/2 \end{pmatrix}$	$\sqrt{\frac{1}{6}}$	$\sqrt{\frac{1}{6}}$	$\sqrt{\frac{1}{6}}$	$\sqrt{\frac{1}{6}}$	$\sqrt{\frac{1}{6}}$
$\begin{pmatrix} j(k'') & 1 & j(k) \\ 1/2 & 0 & -1/2 \end{pmatrix}$	$\sqrt{\frac{1}{6}}$	$\sqrt{\frac{1}{6}}$	$\sqrt{\frac{1}{6}}$	$\sqrt{\frac{1}{6}}$	$\sqrt{\frac{1}{6}}$
$\begin{Bmatrix} 1 & 1 & L \\ j(k'') & j(k') & j(k) \end{Bmatrix}$	$\sqrt{\frac{1}{6}}$	$\sqrt{\frac{1}{12}}$	$\sqrt{\frac{1}{12}}$	$-\sqrt{\frac{1}{12}}$	$-\sqrt{\frac{1}{24}}$

Tabela 2.2: Fatores que contribuem com a fotoionização de um estado n com $k = -1$.

Substituindo estes valores na Eq. (2.65), obteremos

$$4\pi \frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{1}{9}R_1R_1^* + \frac{2}{9}R_{-2}R_{-2}^*\right) + \left[\frac{2}{9}R_{-2}R_{-2}^* + \frac{2}{9}(R_1R_{-2}^* + R_{-2}R_1^*)\right]P_2(\cos\theta) \quad (2.68)$$

ou

$$\beta = 2 \frac{R_{-2}R_{-2}^* + (R_1R_{-2}^* + R_{-2}R_1^*)}{R_1R_1^* + 2R_{-2}R_{-2}^*} \quad (2.69)$$

Podemos escrever também como

$$\beta = 2 \frac{R_{3/2}^2 + 2R_{1/2}R_{3/2} \cos(\delta_{3/2} - \delta_{1/2})}{R_{1/2}^2 + 2R_{3/2}^2} \quad (2.70)$$

onde

$$\begin{aligned} R_1 &= ie^{i\delta_1}(3\langle Q_{p1}|P_{n-1}\rangle + \langle P_{p1}|Q_{n-1}\rangle) \\ R_{-2} &= -ie^{i\delta_{-2}}2\langle P_{p-2}|Q_{n-1}\rangle \end{aligned} \quad (2.71)$$

Vamos agora fazer os cálculos para $k = -2$. Neste caso os fatores de $d\sigma/d\Omega$ ficam

k'	-1	-1	-1	2	2	2	-3	-3
k''	-1	2	-3	2	2	-3	-3	-3
L	0	2	2	0	2	2	0	2
$[j(k'), j(k''), L]$	4	40	60	16	80	120	36	180
$\begin{pmatrix} 1 & 1 & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$-\sqrt{\frac{1}{3}}$	$\sqrt{\frac{2}{15}}$	$\sqrt{\frac{2}{15}}$	$-\sqrt{\frac{1}{3}}$	$\sqrt{\frac{2}{15}}$	$\sqrt{\frac{2}{15}}$	$-\sqrt{\frac{1}{3}}$	$\sqrt{\frac{2}{15}}$
$\begin{pmatrix} j(k') & j(k'') & L \\ 1/2 & -1/2 & 0 \end{pmatrix}$	$\sqrt{\frac{1}{2}}$	$-\sqrt{\frac{1}{10}}$	$\sqrt{\frac{1}{10}}$	$-\frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{1}{20}}$	$\sqrt{\frac{1}{70}}$	$\sqrt{\frac{1}{6}}$	$-\sqrt{\frac{4}{105}}$
$\begin{pmatrix} j(k') & 1 & j(k) \\ 1/2 & 0 & -1/2 \end{pmatrix}$	$\sqrt{\frac{1}{6}}$	$\sqrt{\frac{1}{6}}$	$\sqrt{\frac{1}{6}}$	$-\sqrt{\frac{1}{60}}$	$-\sqrt{\frac{1}{60}}$	$-\sqrt{\frac{1}{60}}$	$-\sqrt{\frac{1}{10}}$	$-\sqrt{\frac{1}{10}}$
$\begin{pmatrix} j(k'') & 1 & j(k) \\ 1/2 & 0 & -1/2 \end{pmatrix}$	$\sqrt{\frac{1}{6}}$	$-\sqrt{\frac{1}{60}}$	$-\sqrt{\frac{1}{10}}$	$-\sqrt{\frac{1}{60}}$	$-\sqrt{\frac{1}{60}}$	$-\sqrt{\frac{1}{10}}$	$-\sqrt{\frac{1}{10}}$	$-\sqrt{\frac{1}{10}}$
$\begin{Bmatrix} 1 & 1 & L \\ j(k'') & j(k') & j(k) \end{Bmatrix}$	$-\sqrt{\frac{1}{6}}$	$\sqrt{\frac{1}{120}}$	$-\sqrt{\frac{1}{20}}$	$\sqrt{\frac{1}{12}}$	$-\sqrt{\frac{2}{75}}$	$\sqrt{\frac{7}{200}}$	$-\sqrt{\frac{1}{18}}$	$-\sqrt{\frac{7}{450}}$

Tabela 2.3: Fatores que contribuem com a fotoionização de um estado n com $k = -2$.

e o parâmetro de assimetria β é dado por

$$\beta = \frac{\frac{1}{45}2\text{Re}(R_{-1}R_2) + \frac{1}{5}2\text{Re}(R_{-1}R_{-3}) + \frac{1}{25}2\text{Re}(R_2R_{-3}) - \frac{4}{225}|R_2|^2 + \frac{4}{25}|R_{-3}|^2}{\frac{1}{9}|R_{-1}|^2 + \frac{1}{45}|R_2|^2 + \frac{1}{5}|R_{-3}|^2} \quad (2.72)$$

ou em outra notação

$$\beta = \frac{\frac{1}{45}2|R_{3/2}R_{1/2}^*| + \frac{1}{5}2|R_{1/2}R_{5/2}^*| + \frac{1}{25}2|R_{3/2}R_{5/2}^*| - \frac{4}{225}R_{3/2}^2 + \frac{4}{25}R_{5/2}^2}{\frac{1}{9}R_{1/2}^2 + \frac{1}{45}R_{3/2}^2 + \frac{1}{5}R_{5/2}^2} \quad (2.73)$$

Podemos mostrar que a expressão para β , dada na Eq.(2.66), se reduz à aquela do limite não relativístico [12]. Para tanto, utilizamos o resultado obtido na Eq. (2.16), em que o limite não relativístico da grande componente P , é a função de onda radial não relativística, enquanto que a pequena componente, Q , se torna [5]

$$Q \rightarrow \frac{1}{2c} \left(\frac{d}{dr}P + \frac{kP}{r} \right) \quad (2.74)$$

Substituindo estes limites em (2.64), vemos que a menos de um fator de $1/c$ ($= \alpha$ em unidades atômicas), os elementos de matriz tendem aos equivalentes não relativísticos. O fator α^2 é devido à definição da seção de choque não relativística correspondente.

As relações entre os elementos de matriz radial relativísticos e não relativísticos são dadas por:

$$1. \text{ Para } a = -1 \quad R_{j-1} = R_j = -R_{l-1} \quad R_{j+1} = R_{l+1}$$

$$2. \text{ Para } a = +1 \quad R_{j-1} = -R_{l-1} \quad R_j = R_{j+1} = R_{l+1}$$

onde $R_{l\pm 1}$ são as integrais radiais definidas por Kennedy and Manson [20] envolvendo o operador de velocidade de dipolo

$$R_{l\pm 1} = \left\langle P_{l\pm 1}(r) \left| \mp \frac{d}{dr} + \frac{2l+1 \pm 1}{2r} \right| P_{nl}(r) \right\rangle \exp(i\delta_{l\pm 1}) \quad (2.75)$$

Substituindo (2.64), (2.74), (1) e (2) em (2.66), nós recuperamos a expressão não relativística para β dada por Cooper and Zare [12]

$$\beta = \frac{l(l-1)R_{l-1}^2 + (l+1)(l+2)R_{l+1}^2 - 6l(l+1)|R_{l-1}R_{l+1}^*|}{(2l+1)\{lR_{l-1}^2 + (l+1)R_{l+1}^2\}} \quad (2.76)$$

Isto demonstra que uma mudança no acoplamento não pode, por si só, modificar o valor de β para qualquer ionização particular. Ao considerarmos que a Eq. (2.76) é válida mesmo para átomos de camada aberta [12], deduzimos que a distribuição angular é independente de m_l e m_s , as projeções dos momentos angulares eletrônico e de *spin* no eixo z , desde que façamos a média sobre todas as polarizações dos fótons e estados finais (Apêndice B).

Uma outra forma de demonstrar o limite não relativístico do Parâmetro de Assimetria β se dá pela utilização de alguns resultados aqui obtidos, a saber:

- $P^{(l)}$ como solução da equação de Schrödinger (2.16) com momento angular l ,
- a condição da Eq. (2.74) e
- da Tabela 2.1.

Assim

$$\left\{ \begin{array}{l} P_{n-1} = P_n^{(0)} \\ Q_{n-1} = \frac{1}{2c} \frac{dP_n^{(0)}}{dr} - \frac{P_n^{(0)}}{2cr} \end{array} \right\} \quad \left\{ \begin{array}{l} P_{n1} = P_n^{(1)} \\ Q_{n1} = \frac{1}{2c} \frac{dP_n^{(1)}}{dr} + \frac{P_n^{(1)}}{2cr} \end{array} \right\} \quad \left\{ \begin{array}{l} P_{n-2} = P_n^{(1)} \\ Q_{n-2} = \frac{1}{2c} \frac{dP_n^{(1)}}{dr} - 2 \frac{P_n^{(1)}}{2cr} \end{array} \right\}$$

Calculemos agora, no limite $c \rightarrow \infty$, o seguinte termo de β do exemplo de fotoionização de um estado n com $k = -1$ (*elétron-s*)

$$3 \int_0^\infty Q_{p1} P_{n-1} dr + \int_0^\infty P_{p1} Q_{n-1} dr = \int_0^\infty dr \left\{ \left[\frac{3}{2c} \frac{dP_p^{(1)}}{dr} + \frac{3P_p^{(1)}}{2cr} \right] P_n^{(0)} + P_p^{(1)} \left[\frac{1}{2c} \frac{dP_n^{(0)}}{dr} - \frac{P_n^{(0)}}{2cr} \right] \right\}$$

As funções $P_n^{(l)}$ e $P_p^{(l)}$ são nulas na origem e no infinito. Assim integramos o primeiro termo por partes

$$= \int_0^\infty dr \left\{ -\frac{2}{2c} P_p^{(1)} \frac{dP_n^{(0)}}{dr} + \frac{2}{2cr} P_p^{(1)} P_n^{(0)} \right\} = -2 \int_0^\infty dr P_{p-2} Q_{n-1} \quad (2.77)$$

Fazendo a substituição chegamos a

$$\text{Se } c \rightarrow \infty \text{ então } \beta = 2$$

Capítulo 3

Outros Conceitos

3.1 Aproximação da Densidade Local - LDA

Um dos maiores problemas da teoria do estado sólido e química quântica é entender o comportamento dos vários elétrons interagindo via lei de Coulomb

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.1)$$

(Todas as equações estão em a.u., $\hbar = m = e^2 = 1$)

No início da teoria da Mecânica Quântica, Thomas [21] e Fermi [22] trocaram o valor esperado $\langle \hat{V}_{ee} \rangle$ da energia de Coulomb por um funcional do número de densidade eletrônica $n(\vec{r})$

$$U[n] = \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (3.2)$$

Em 1934, Fermi e Amaldi observaram o insucesso da equação acima em convergir para um sistema de um elétron, devido à auto-interação inerente a ele, e propuseram a primeira versão da *correção auto-interação*

$$\hat{V}_{ee} = U[n] - NU \left[\frac{n}{N} \right] \quad (3.3)$$

onde N é o número de elétrons do sistema. A aproximação de campo médio Hartree-Fock (HF) introduziu orbitais $\psi_{\alpha\sigma}(\vec{r})$ com números de ocupação $f_{\alpha\sigma}$ obedecendo à estatística de Fermi

$$n(\vec{r}) = \sum_{\alpha\sigma} n_{\alpha\sigma}(\vec{r}) \quad (3.4)$$

onde

$$n_{\alpha\sigma}(\vec{r}) = f_{\alpha\sigma} |\psi_{\alpha\sigma}(\vec{r})|^2 \quad (3.5)$$

é a densidade de um orbital com números quânticos α e σ , sendo que $\sigma = +\frac{1}{2}(\uparrow)$ ou $\sigma = -\frac{1}{2}(\downarrow)$ é o *spin*. Nesta aproximação, a energia intereletrônica total é dada pela soma das contribuições direta e de troca (*exchange*)

$$\hat{V}_{ee} = U[n] + E_t \quad (3.6)$$

onde a energia de troca é

$$E_t = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{\alpha, \alpha'} f_{\alpha\sigma} f_{\alpha'\sigma} \int d^3r \int d^3r' \frac{\psi_{\alpha\sigma}^*(\vec{r}) \psi_{\alpha'\sigma}^*(\vec{r}') \psi_{\alpha'\sigma}(\vec{r}) \psi_{\alpha\sigma}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (3.7)$$

Os termos $\alpha = \alpha'$ na Eq. (3.7) (a única considerada na aproximação de Hartree) constitui a energia de auto-troca (*self exchange*)

$$E_{at} = - \sum_{\alpha\sigma} U[n_{\alpha\sigma}] \quad (3.8)$$

a qual corretamente cancela a energia auto-Coulomb em $U[n]$ numa base de orbital-por-orbital.

Embora a aproximação HF produza somente um erro relativo muito pequeno na energia total dos átomos leves, isto não é adequado para a maioria das aplicações de estado sólido, de muitas moléculas e átomos pesados. A energia total é dominada pelos elétrons de alta densidade da camada interna que são bem descritos pela teoria Hartree-Fock, mas este não é o caso de elétrons de valência de baixa densidade, para os quais a correlação (negligenciada na teoria HF) pode ser tão importante quanto a troca. Adicionalmente, o longo alcance da interação de Coulomb produz características não realísticas nos autovalores HF de energia, já que implica que cada elétron irá interagir com todos os outros elétrons do sistema, o que resulta na natureza de muitos corpos do problema. Enquanto efeitos de correlação podem ser tratados através das correções de interação de configurações para o HF, a complexidade dessas correções, sua sensibilidade extraordinária à escolha das funções de base, e o esforço incremental necessário com a diminuição da distância entre os níveis de energia, impede aplicações para grandes sistemas. A *Teoria do Funcional da Densidade* fornece uma alternativa para essa questão.

• ***Teoria do Funcional da Densidade***

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT), do inglês *Density Functional Theory* como é conhecida, é uma abordagem para a estrutura eletrônica de átomos e moléculas que baseia-se na formulação apresentada por Hohenberg-Kohn [23], e mais tarde por Kohn-Sham [24], que diz que *a energia do estado fundamental de um sistema é um funcional da densidade de cargas*. Esta teoria está fundamentada nos seguintes teoremas:

- “a densidade do estado fundamental de um sistema interagente de elétrons ligado a um potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$ determina esse potencial e ele é único” e
- “a energia do estado fundamental do mesmo sistema é mínima para a densidade eletrônica exata ($E[n(\vec{r})]_{min} = E_0$)”.

A energia pode ser escrita como um funcional da densidade eletrônica $n(\vec{r})$

$$E[n(\vec{r})] = E_{ext}[n(\vec{r})] + F[n(\vec{r})] \quad (3.9)$$

onde

$$E_{ext}[n(\vec{r})] = \int d^3\vec{r} V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) \quad (3.10)$$

é a energia de interação dos elétrons com o potencial $V_{ext}(\vec{r})$ (devido, por exemplo, à interação com o núcleo, íons ou campos externos) e $F[n(\vec{r})]$ é um funcional universal da densidade.

Mais tarde, Kohn-Sham [24] sugeriram um método para resolver o teorema de Hohenberg-Kohn para sistemas de elétrons interagentes, de modo a estimar o funcional $F[n(\vec{r})]$. Eles postularam que este pode ser decomposto como a soma das seguintes contribuições

$$F[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + E_{ee}[n(\vec{r})] + E_{tc}[n(\vec{r})] \quad (3.11)$$

onde $T[n(\vec{r})]$ é a energia cinética de um sistema de elétrons não-interagentes com densidade eletrônica $n(\vec{r})$ e

$$E_{ee}[n(\vec{r})] = \frac{1}{2} \iint d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (3.12)$$

representa a interação Coulombiana elétron-elétron e, a última contribuição, $E_{tc}[n(\vec{r})]$, corresponde à energia de troca-correlação. A *DFT*, embora seja uma teoria formal e exata, que se

baseia em argumentos físicos, requer aproximações para o termo $E_{tc}[n(\vec{r})]$, a fim de permitir a sua aplicação. É neste termo que se encontra toda a aproximação da teoria.

A expressão geral para o funcional de energia $E[n(\vec{r})]$ pode ser, então, escrita como

$$\begin{aligned} E[n(\vec{r})] = & T[n(\vec{r})] + \int d^3\vec{r} V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r}) + \\ & + \iint d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + E_{tc}[n(\vec{r})] \end{aligned} \quad (3.13)$$

De acordo com a asserção de que as propriedades do estado fundamental de um sistema são determinadas pela densidade de cargas, precisamos escrever todos os termos da Eq. (3.13) em termos dessa densidade para finalmente minimizarmos a energia. De acordo com Hohenberg-Kohn, $E[n(\vec{r})]$ é estacionário em relação a variações na densidade eletrônica de carga, então

$$\begin{aligned} \frac{\delta E[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = & \int d^3\vec{r} \delta n(\vec{r}) \left[\frac{\delta T[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} + V_{ext}(\vec{r}) + \right. \\ & \left. + \int d^3\vec{r}' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + \frac{\delta E_{tc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \right] = 0 \end{aligned} \quad (3.14)$$

O princípio variacional do sistema prevê que o número total de partículas N não se altere

$$N = \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) \quad (3.15)$$

o que pode ser assegurado pela condição adicional

$$\int d^3\vec{r} \delta n(\vec{r}) = 0 \quad (3.16)$$

Fazendo

$$\frac{\delta T[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} + V_{ext}(\vec{r}) + \int d^3\vec{r}' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + \frac{\delta E_{tc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = \lambda \quad (3.17)$$

onde λ é o multiplicador de Lagrange associado à condição de número constante de partículas.

Substituindo em (3.14), obtemos

$$\int d^3\vec{r} \delta n(\vec{r}) \lambda = 0$$

e portanto,

$$\frac{\delta E[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = 0 \quad (3.18)$$

A densidade de carga num ponto $\vec{r}$ pode ser escrita, segundo a interpretação de Born, como a soma dos orbitais ocupados de um elétron

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{ocup} \omega_i |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.19)$$

Assim, podemos escrever

$$T[n(\vec{r})] = -2 \sum_{i=1}^{ocup} \int d^3\vec{r} \psi_i^*(\vec{r}) \frac{\nabla^2}{2} \psi_i(\vec{r}) \quad (3.20)$$

Como já mencionado, na teoria do funcional da densidade a energia deve ser minimizada com relação a densidade de carga, que é representada como a derivada de orbitais ortonormais, como proposto por Kohn e Sham [24]. O uso dos orbitais de Kohn-Sham permite que a energia seja minimizada na resolução de um conjunto de equações de um elétron, mas com a correlação eletrônica inclusa. Assim, as *Equações de Kohn-Sham* são

$$\left\{ -\frac{\nabla^2}{2} + V_{ext}(\vec{r}) + \int d^3\vec{r}' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{tc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \right\} \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (3.21)$$

onde

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{ocup} \omega_i |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.22)$$

com ω_i sendo o número de ocupação do i -ésimo estado.

Em resumo, o formalismo de Kohn-Sham expressa a densidade eletrônica $n(\vec{r})$ em termos de um conjunto de orbitais não-interagentes, permitindo que a energia e a densidade eletrônica do estado fundamental sejam obtidas, desde que exista uma aproximação razoável para a energia de troca-correlação $E_{tc}[n(\vec{r})]$.

A energia de troca-correlação $E_{tc}[n(\vec{r})]$ pode ser obtida, por exemplo, utilizando-se a aproximação da densidade local *LDA*.

• Aproximação da Densidade Local

A Aproximação da Densidade Local, *LDA*, do inglês *Local Density Approximation*, baseia-se no modelo do gás homogêneo de elétrons. O termo de troca-correlação $E_{tc}[n(\vec{r})]$ pode ser determinado supondo que a densidade de carga varia de maneira suave ao longo do sistema, de forma que em uma determinada região, essa densidade de carga se comporte como um gás homogêneo de elétrons. Podemos integrar a energia de troca-correlação, por partícula, em um gás de elétrons $\varepsilon_{tc}(n(\vec{r}))$ de forma a obter a energia total do sistema

$$E_{tc}[n(\vec{r})] = \int d^3\vec{r} \varepsilon_{tc}(n(\vec{r})) n(\vec{r}) \quad (3.23)$$

O potencial de troca-correlação, $V_{tc}(\vec{r})$, é a derivada da correspondente energia com relação a densidade

$$V_{tc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{tc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\delta [n(\vec{r}) \varepsilon_{tc}(n(\vec{r}))]}{\delta n(\vec{r})} \quad (3.24)$$

Na Aproximação da Densidade Local as contribuições de troca e de correlação são tratadas separadamente,

$$\varepsilon_{tc}[n(\vec{r})] = \varepsilon_t[n(\vec{r})] + \varepsilon_c[n(\vec{r})] \quad (3.25)$$

e

$$V_{tc}(\vec{r}) = V_t(\vec{r}) + V_c(\vec{r}) \quad (3.26)$$

Para um gás homogêneo de elétrons, a energia de troca é dada por

$$\varepsilon_t[n(\vec{r})] = -\frac{0.458}{r_s} \quad (3.27)$$

onde r_s é o raio em unidades atômicas de uma esfera que contém um elétron

$$\frac{4\pi}{3} n_o a_o^3 r_s^3 = 1 \quad (3.28)$$

onde a_o é o raio de Bohr. O parâmetro r_s é grande para um gás de baixa densidade e pequeno para um gás de alta densidade.

Uma das parametrizações mais utilizadas para a obtenção do termo de energia de correlação ε_c é a proposta por Perdew-Zunger [25], baseada em cálculos quânticos pelo método de Monte Carlo realizados por Ceperley-Alder [26] em gases homogêneos de elétrons a várias densidades. Ceperley-Alder obtiveram seus resultados baseados numa simulação, que tinha por objeto a aplicação do cálculo de probabilidades a dados estatísticos, de uma solução exata do gás de elétrons interagentes. Perdew-Zunger aplicaram interpolações de forma a fornecer os limites corretos para altas e baixas densidades.

Assim, a expressão para a energia de correlação por elétron para um gás de elétrons não-polarizado é

$$\varepsilon_c [n(\vec{r})] = \begin{cases} \frac{-0,2846}{(1+1,0529\sqrt{r_s}+0,3334r_s)} & , \quad r_s \geq 1 \\ -0,096 + 0,0622 \ln r_s - 0,0232r_s + 0,004r_s \ln r_s & , \quad r_s < 1 \end{cases} \quad (3.29)$$

onde

$$n(\vec{r}) = \left(\frac{4\pi}{3} r_s^3 \right)^{-1} \quad (3.30)$$

Lembrando que

$$V_c(\vec{r}) = \frac{\delta [n(\vec{r}) \varepsilon_c [n(\vec{r})]]}{\delta n(\vec{r})} = \varepsilon_c - \frac{r_s}{3} \frac{\partial \varepsilon_c}{\partial r_s} \quad (3.31)$$

temos

$$V_c(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{-(0,2846+0,3496\sqrt{r_s}+0,1265r_s)}{(1+1,0529\sqrt{r_s}+0,3334r_s)} & , \quad r_s \geq 1 \\ -0,1167 + 0,0622 \ln r_s - 0,0168r_s + 0,0027r_s \ln r_s & , \quad r_s < 1 \end{cases} \quad (3.32)$$

A Aproximação da Densidade Local, *LDA*, é muito precisa para os parâmetros de rede em sólidos, com precisão da ordem de 1%.

3.2 Estado de Transição - Meia Ocupação

Como vimos na seção 3.1, segundo a teoria do funcional da densidade (DFT), a energia total de um sistema é um funcional da densidade de cargas e é minimizada quando avaliada para a densidade eletrônica exata do estado fundamental. Este teorema foi provado somente para o estado fundamental e não se sabe se, ou quão bem, o formalismo do funcional da densidade aplica-se às propriedades do estado excitado. Entretanto, a teoria pode ser utilizada para calcular algumas energias de excitação; por exemplo, o Potencial de Ionização de um átomo (I), que é a diferença das energias dos estados fundamentais do átomo e do íon, ou seja

$$I = E(n_i) - E(n_i - 1) \quad (3.33)$$

onde $E(n_i)$ é a energia do estado fundamental do átomo e $E(n_i - 1)$ a energia do estado fundamental do íon obtido através da remoção de um elétron do orbital mais externo, cujo número de ocupação é n_i .

Supondo que os átomos aqui discutidos possuem um único elétron no orbital mais externo, podemos escrever

$$I = E(1) - E(0) \quad (3.34)$$

Conforme demonstrado por Leite e Ferreira [27] (1971) e posteriormente por Janak [28] (1978)¹, as derivadas parciais da energia total de um sistema, com respeito aos números de ocupação, são iguais aos correspondentes autovalores de energia para um determinado orbital, isto é

$$\frac{\partial}{\partial n_i} E = \epsilon_i(n_i) \quad (3.35)$$

onde E é a energia total do sistema.

Substituindo em (3.33), obteremos a energia de ionização em termos dos autovalores de energia ϵ_i

$$I = E(n_i) - E(n_i - 1) = \int_{n_i}^{n_i-1} \epsilon_i(n) dn = \int_1^0 \epsilon_i(n) dn \quad (3.36)$$

¹Um resumo destas demonstrações encontra-se no Apêndice C.

O que nos mostra que a energia total E é uma função contínua no intervalo entre zero e um, sem restrições a que os números de ocupação sejam fracionários.

Assim, aproximações baseadas em técnicas numéricas para executar integrais podem ser introduzidas; por exemplo, o Estado de Transição de Meia Ocupação definido por Slater [29] que corresponde à aproximação de menor ordem, calculando-se a função do integrando no ponto médio $n = 1/2$, como veremos adiante.

A energia total de um átomo E , como uma função do número de ocupação n_i , pode ser expandida em série de Taylor. Façamos, então, uma série de potências em $(n_i - n_{i1})$ onde n_{i1} é o número de ocupação de um estado base, em torno do qual a expansão acontecerá. Assim

$$\begin{aligned} E = & E_0 + \sum_i (n_i - n_{i1}) \left. \frac{\partial E}{\partial n_i} \right|_0 \\ & + \frac{1}{2!} \sum_i \sum_j (n_i - n_{i1})(n_j - n_{j1}) \left. \frac{\partial^2 E}{\partial n_i \partial n_j} \right|_0 \\ & + \frac{1}{3!} \sum_i \sum_j \sum_k (n_i - n_{i1})(n_j - n_{j1})(n_k - n_{k1}) \left. \frac{\partial^3 E}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k} \right|_0 + \dots \end{aligned} \quad (3.37)$$

onde o subscrito 0 indica o estado base para o qual as derivadas parciais são calculadas.

Tomemos o estado base E_0 como sendo o estado fundamental do átomo e vamos encontrar a energia do íon resultante da remoção de um elétron da i -ésima camada (no nosso caso, a camada de valência). Assim, supomos que somente $(n_i - n_{i1})$ é diferente de zero e igual a -1 . Então

$$I = E(n_i = n_{i1}) - E(n_i = n_{i1} - 1) = \left. \frac{\partial E}{\partial n_i} \right|_0 - \frac{1}{2!} \left. \frac{\partial^2 E}{\partial n_i^2} \right|_0 + \frac{1}{3!} \left. \frac{\partial^3 E}{\partial n_i^3} \right|_0 - \dots \quad (3.38)$$

Para o caso aqui estudado temos que $n_{i1} = 1$ e a Eq. (3.38) fica

$$I = E(n_i = 1) - E(n_i = 0) = \left. \frac{\partial E}{\partial n_i} \right|_0 - \frac{1}{2!} \left. \frac{\partial^2 E}{\partial n_i^2} \right|_0 + \frac{1}{3!} \left. \frac{\partial^3 E}{\partial n_i^3} \right|_0 - \dots \quad (3.39)$$

Vamos agora calcular a diferença de energia entre um estado inicial e um estado final, no qual n_i decresceu de uma unidade, n_j aumentou em uma unidade, de tal forma que um elétron teve uma transição do i -ésimo para o j -ésimo estado.

Tomando $n_i = n_{i1}$, $n_j = n_{j1}$ para o estado inicial, enquanto para o estado final $n_i = n_{i1} - 1$, $n_j = n_{j1} + 1$. Assim, utilizando a Eq. (3.37) podemos obter, através da diferença entre as energias do estado inicial e final, a energia de ionização. Então

$$\begin{aligned}
E(inicial) - E(final) &= E(n_{i1}, n_{j1}) - E(n_{i1} - 1, n_{j1} + 1) \\
&= (-1) \left\{ ((n_{i1} - 1) - n_{i1}) \frac{\partial E}{\partial n_i} \Big|_0 + ((n_{j1} + 1) - n_{j1}) \frac{\partial E}{\partial n_j} \Big|_0 \right. \\
&\quad + \frac{1}{2!} \left[((n_{i1} - 1) - n_{i1})^2 \frac{\partial^2 E}{\partial n_i^2} \Big|_0 \right. \\
&\quad + ((n_{i1} - 1) - n_{i1})((n_{j1} + 1) - n_{j1}) \frac{\partial^2 E}{\partial n_i \partial n_j} \Big|_0 \\
&\quad + ((n_{j1} + 1) - n_{j1})((n_{i1} - 1) - n_{i1}) \frac{\partial^2 E}{\partial n_j \partial n_i} \Big|_0 \\
&\quad \left. + ((n_{j1} + 1) - n_{j1})^2 \frac{\partial^2 E}{\partial n_j^2} \Big|_0 \right] \\
&\quad + \frac{1}{3!} \left[((n_{i1} - 1) - n_{i1})^3 \frac{\partial^3 E}{\partial n_i^3} \Big|_0 \right. \\
&\quad + 3((n_{i1} - 1) - n_{i1})^2((n_{j1} + 1) - n_{j1}) \frac{\partial^3 E}{\partial n_i^2 \partial n_j} \Big|_0 \\
&\quad + 3((n_{j1} + 1) - n_{j1})^2((n_{i1} - 1) - n_{i1}) \frac{\partial^3 E}{\partial n_j^2 \partial n_i} \Big|_0 \\
&\quad \left. + ((n_{j1} + 1) - n_{j1})^3 \frac{\partial^3 E}{\partial n_j^3} \Big|_0 \right] + \dots \left. \right\} \tag{3.40}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
E(inicial) - E(final) &= \frac{\partial E}{\partial n_i} \Big|_0 - \frac{\partial E}{\partial n_j} \Big|_0 \\
&\quad + \frac{1}{2} \left[- \frac{\partial^2 E}{\partial n_i^2} \Big|_0 + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial n_i \partial n_j} \Big|_0 - \frac{\partial^2 E}{\partial n_j^2} \Big|_0 \right] \\
&\quad + \frac{1}{6} \left[\frac{\partial^3 E}{\partial n_i^3} \Big|_0 - 3 \frac{\partial^3 E}{\partial n_i^2 \partial n_j} \Big|_0 + 3 \frac{\partial^3 E}{\partial n_j^2 \partial n_i} \Big|_0 - \frac{\partial^3 E}{\partial n_j^3} \Big|_0 \right] + \dots \tag{3.41}
\end{aligned}$$

Como já havíamos mencionado, esta discussão está baseada na premissa de que o estado base é o estado fundamental do sistema. Entretanto, podemos realizar esta mesma análise utilizando o *Estado de Transição de meia ocupação*, definido por Slater [29], que corresponde à uma situação intermediária entre os estados inicial e final. Neste caso, teremos

$$\begin{aligned} \textbf{Estado Inicial:} \quad n_i &= n_{i1} + \frac{1}{2} \quad , \quad n_j = n_{j1} - \frac{1}{2} \\ \textbf{Estado Final:} \quad n_i &= n_{i1} - \frac{1}{2} \quad , \quad n_j = n_{j1} + \frac{1}{2} \end{aligned}$$

Devemos então, fazer a expansão de cada um destes estados em relação ao estado fundamental $E(n_{i1}, n_{j1})$ e então, proceder ao cálculo do Potencial de Ionização.

- Para o Estado Inicial

$$\begin{aligned} E(n_{i1} + 1/2, n_{j1} - 1/2) &= E(n_{i1}, n_{j1}) \\ &+ ((n_{i1} + 1/2) - n_{i1}) \left. \frac{\partial E}{\partial n_i} \right|_0 + ((n_{j1} - 1/2) - n_{j1}) \left. \frac{\partial E}{\partial n_j} \right|_0 \\ &+ \frac{1}{2!} \left[((n_{i1} + 1/2) - n_{i1})^2 \left. \frac{\partial^2 E}{\partial n_i^2} \right|_0 \right. \\ &+ ((n_{i1} + 1/2) - n_{i1})((n_{j1} - 1/2) - n_{j1}) \left. \frac{\partial^2 E}{\partial n_i \partial n_j} \right|_0 \\ &+ ((n_{j1} - 1/2) - n_{j1})((n_{i1} + 1/2) - n_{i1}) \left. \frac{\partial^2 E}{\partial n_j \partial n_i} \right|_0 \\ &+ ((n_{j1} - 1/2) - n_{j1})^2 \left. \frac{\partial^2 E}{\partial n_j^2} \right|_0 \left. \right] \\ &+ \frac{1}{3!} \left[((n_{i1} + 1/2) - n_{i1})^3 \left. \frac{\partial^3 E}{\partial n_i^3} \right|_0 \right. \\ &+ 3((n_{i1} + 1/2) - n_{i1})^2((n_{j1} - 1/2) - n_{j1}) \left. \frac{\partial^3 E}{\partial n_i^2 \partial n_j} \right|_0 \\ &+ 3((n_{j1} - 1/2) - n_{j1})^2((n_{i1} + 1/2) - n_{i1}) \left. \frac{\partial^3 E}{\partial n_j^2 \partial n_i} \right|_0 \\ &+ ((n_{j1} - 1/2) - n_{j1})^3 \left. \frac{\partial^3 E}{\partial n_j^3} \right|_0 \left. \right] + \dots \end{aligned} \tag{3.42}$$

Assim,

$$\begin{aligned}
E(inicial) &= E(n_{i1}, n_{j1}) + \frac{1}{2} \frac{\partial E}{\partial n_i} \Big|_0 - \frac{1}{2} \frac{\partial E}{\partial n_j} \Big|_0 \\
&+ \frac{1}{8} \left[\frac{\partial^2 E}{\partial n_i^2} \Big|_0 - 2 \frac{\partial^2 E}{\partial n_i \partial n_j} \Big|_0 + \frac{\partial^2 E}{\partial n_j^2} \Big|_0 \right] \\
&+ \frac{1}{48} \left[\frac{\partial^3 E}{\partial n_i^3} \Big|_0 - 3 \frac{\partial^3 E}{\partial n_i^2 \partial n_j} \Big|_0 + 3 \frac{\partial^3 E}{\partial n_j^2 \partial n_i} \Big|_0 - \frac{\partial^3 E}{\partial n_j^3} \Big|_0 \right] + \dots \quad (3.43)
\end{aligned}$$

- Para o Estado Final

$$\begin{aligned}
E(n_{i1} - 1/2, n_{j1} + 1/2) &= E(n_{i1}, n_{j1}) \\
&+ ((n_{i1} - 1/2) - n_{i1}) \frac{\partial E}{\partial n_i} \Big|_0 + ((n_{j1} + 1/2) - n_{j1}) \frac{\partial E}{\partial n_j} \Big|_0 \\
&+ \frac{1}{2!} \left[((n_{i1} - 1/2) - n_{i1})^2 \frac{\partial^2 E}{\partial n_i^2} \Big|_0 \right. \\
&+ ((n_{i1} - 1/2) - n_{i1}) ((n_{j1} + 1/2) - n_{j1}) \frac{\partial^2 E}{\partial n_i \partial n_j} \Big|_0 \\
&+ ((n_{j1} + 1/2) - n_{j1}) ((n_{i1} - 1/2) - n_{i1}) \frac{\partial^2 E}{\partial n_j \partial n_i} \Big|_0 \\
&\left. + ((n_{j1} + 1/2) - n_{j1})^2 \frac{\partial^2 E}{\partial n_j^2} \Big|_0 \right] \\
&+ \frac{1}{3!} \left[((n_{i1} - 1/2) - n_{i1})^3 \frac{\partial^3 E}{\partial n_i^3} \Big|_0 \right. \\
&+ 3((n_{i1} - 1/2) - n_{i1})^2 ((n_{j1} + 1/2) - n_{j1}) \frac{\partial^3 E}{\partial n_i^2 \partial n_j} \Big|_0 \\
&+ 3((n_{j1} + 1/2) - n_{j1})^2 ((n_{i1} - 1/2) - n_{i1}) \frac{\partial^3 E}{\partial n_j^2 \partial n_i} \Big|_0 \\
&\left. + ((n_{j1} + 1/2) - n_{j1})^3 \frac{\partial^3 E}{\partial n_j^3} \Big|_0 \right] + \dots \quad (3.44)
\end{aligned}$$

Então,

$$\begin{aligned}
E(final) = & E(n_{i1}, n_{j1}) - \frac{1}{2} \frac{\partial E}{\partial n_i} \Big|_0 + \frac{1}{2} \frac{\partial E}{\partial n_j} \Big|_0 \\
& + \frac{1}{8} \left[\frac{\partial^2 E}{\partial n_i^2} \Big|_0 - 2 \frac{\partial^2 E}{\partial n_i \partial n_j} \Big|_0 + \frac{\partial^2 E}{\partial n_j^2} \Big|_0 \right] \\
& + \frac{1}{48} \left[- \frac{\partial^3 E}{\partial n_i^3} \Big|_0 + 3 \frac{\partial^3 E}{\partial n_i^2 \partial n_j} \Big|_0 - 3 \frac{\partial^3 E}{\partial n_j^2 \partial n_i} \Big|_0 + \frac{\partial^3 E}{\partial n_j^3} \Big|_0 \right] + \dots \quad (3.45)
\end{aligned}$$

Subtraindo a Eq.(3.45) da Eq.(3.43), obteremos

$$\begin{aligned}
E(inicial) - E(final) = & \frac{\partial E}{\partial n_i} \Big|_0 - \frac{\partial E}{\partial n_j} \Big|_0 \\
& + \frac{1}{24} \left[\frac{\partial^3 E}{\partial n_i^3} \Big|_0 - 3 \frac{\partial^3 E}{\partial n_i^2 \partial n_j} \Big|_0 + 3 \frac{\partial^3 E}{\partial n_j^2 \partial n_i} \Big|_0 - \frac{\partial^3 E}{\partial n_j^3} \Big|_0 \right] + \dots \quad (3.46)
\end{aligned}$$

Da comparação deste resultado com aquele obtido na Eq. (3.41), podemos observar que o termo de segunda ordem, que é o principal termo de correção em (3.41), desaparece e o termo de terceira ordem se reduz em um quarto. Chamamos este estado, no qual o elétron a ser ionizado é removido pela metade, *Estado de Transição de meia ocupação*.

Nos processos de fotoionização atômica o *Estado de Transição de meia ocupação* corresponde àquele em que o elétron está parcialmente no estado fundamental, do qual está sendo removido e parcialmente no estado do contínuo de energias onde a transição se completará. O autovalor de energia relativo a este último meio elétron não contribui para o sistema.

A título de ilustração, façamos a seguinte análise:

- Vamos supor uma transição do estado fundamental (n_i) para o estado ionizado (n_j) com número de ocupação igual a $n_{i1} = 1/2$

Substituindo na Eq. (3.46) das diferenças de energia para o estado de transição, teremos

$$\begin{aligned}
E(inicial) - E(final) &= E(n_{i1} + 1/2, n_{j1} - 1/2) - E(n_{i1} - 1/2, n_{j1} + 1/2) \\
&= E(1/2 + 1/2, 1/2 - 1/2) - E(1/2 - 1/2, 1/2 + 1/2) \\
&= E(1, 0) - E(0, 1) = \left. \frac{\partial E}{\partial n_i} \right|_{1/2} - \left. \frac{\partial E}{\partial n_j} \right|_{1/2} \\
&\quad + \frac{1}{24} \left[\left. \frac{\partial^3 E}{\partial n_i^3} \right|_{1/2} - 3 \left. \frac{\partial^3 E}{\partial n_i^2 \partial n_j} \right|_{1/2} + 3 \left. \frac{\partial^3 E}{\partial n_j^2 \partial n_i} \right|_{1/2} - \left. \frac{\partial^3 E}{\partial n_j^3} \right|_{1/2} \right] + \dots
\end{aligned}$$

Onde temos que

- $E(1,0)$ =energia total do estado fundamental do átomo;
- $E(0,1)$ =energia total do estado fundamental do íon;
- Os termos de terceira ordem são pequenos e podem ser desprezados;
- $\left. \frac{\partial E}{\partial n_j} \right|_{1/2}$ refere-se ao autovalor do limiar do estado do contínuo que não contribui para o sistema.

Então podemos escrever

$$I = \left. \frac{\partial E}{\partial n_i} \right|_{1/2}$$

Da Eq. (3.35)

$$\frac{\partial}{\partial n_i} E = \epsilon_i(n_i)$$

De onde concluímos que

$$I = \epsilon_i(n_i)$$

Assim mostramos que, para o Estado de Transição de meia ocupação, o Potencial de Ionização é igual ao autovalor de energia para um determinado orbital.

3.3 Mínimo de Cooper

Os processos de fotoionização podem ser bastante afetados pelo *Mínimo de Cooper* [7]. Sabe-se que as seções de choque, os parâmetros de assimetria e outras variáveis dinâmicas são influenciados pela sua presença. Em vista desses fatos, parece ser apropriado entender esse fenômeno e como ele poderá interferir nos resultados observados neste trabalho.

Os experimentos que revelaram a presença do *Mínimo de Cooper* foram as medidas da seção de choque para metais alcalinos, onde amplos mínimos foram observados como função da energia.

O entendimento deste fenômeno foi originalmente descrito por J.W.Cooper [7] para sistemas atômicos. A formulação que ele usou foi separar a função de onda em partes radial e angular e integrar sobre coordenadas angulares. Assim, o elemento de matriz radial de dipolo pode ser expresso por

$$R_{l\pm 1}(\epsilon) = \langle u_{\epsilon,l\pm 1}(r) | r | u_{nl}(r) \rangle \quad (3.47)$$

onde $u_{nl}(r)$ e $u_{\epsilon,l\pm 1}(r)$ são as funções de onda radiais do estado inicial e do contínuo.

Devido ao fato de que podem haver nós na função de onda radial do estado do contínuo, esta quantidade pode mudar o sinal quando a energia do fotoelétron é ajustada, de modo que a integral de superposição tenha contribuições opostas às da função de onda do estado inicial. A soma dessas contribuições pode resultar no elemento de matriz de dipolo tender a zero. Cooper mostrou que este cancelamento é um resultado geral, através do estudo das seções de choque de fotoionização de vários elementos entre eles os gases raros e alguns metais.

A fim de entendermos suas asserções, vamos considerar os exemplos de fotoionização dos orbitais de valência do Neônio e do Argônio . As funções de onda radiais do estado fundamental do Ne($2p$) e Ar($3p$) e a função de onda d para ionização perto do limiar (isto é, $u_{\epsilon,l}(r)$ para $\epsilon = 0$, $l = 2$) são apresentadas na Fig. (3.1).

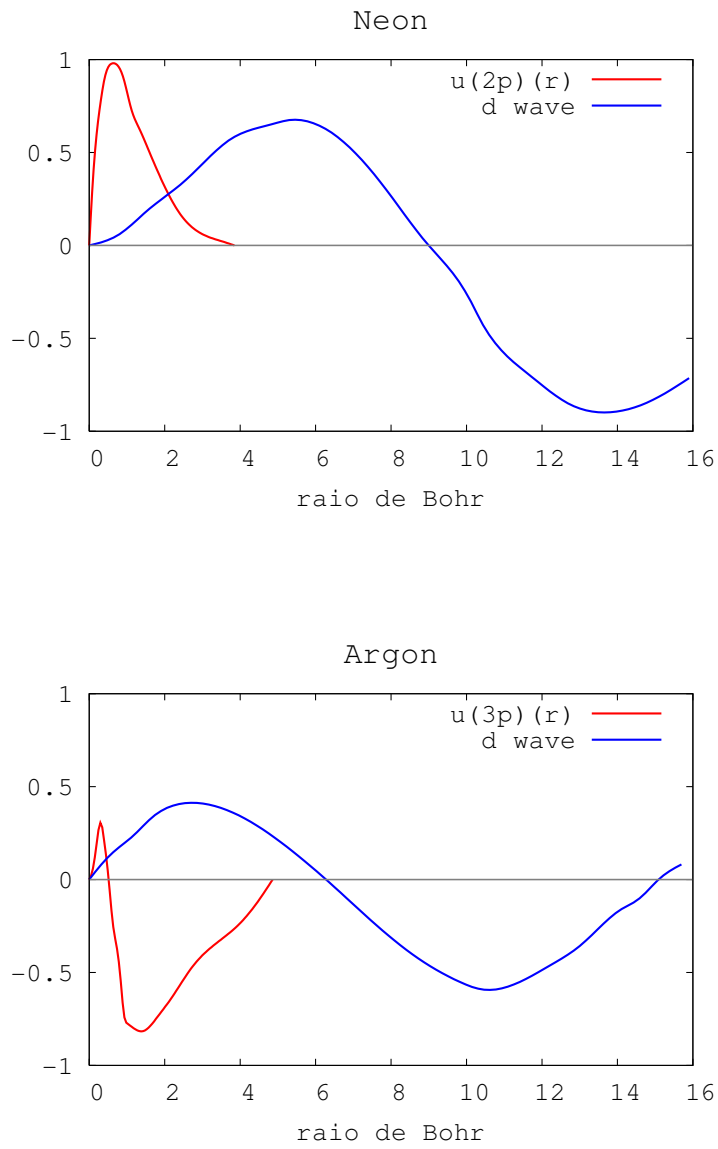


Figura 3.1: Função de onda radial da camada de valência e ondas- d para $Ne(2p)$ e $Ar(3p)$, com energia cinética igual a zero (da referência [7]).

O elemento de matriz da onda d é muitas vezes maior que o elemento de matriz da onda p para o Ne e Ar, para todas as energias, assim o comportamento do seu espectro determinará o comportamento do espectro da seção de choque. Vemos também, que o elemento de matriz da onda d para o Neônio é positivo enquanto para o Argônio é negativo, em $\epsilon = 0$. As funções de onda para o Ar têm sinais opostos na região da superposição.

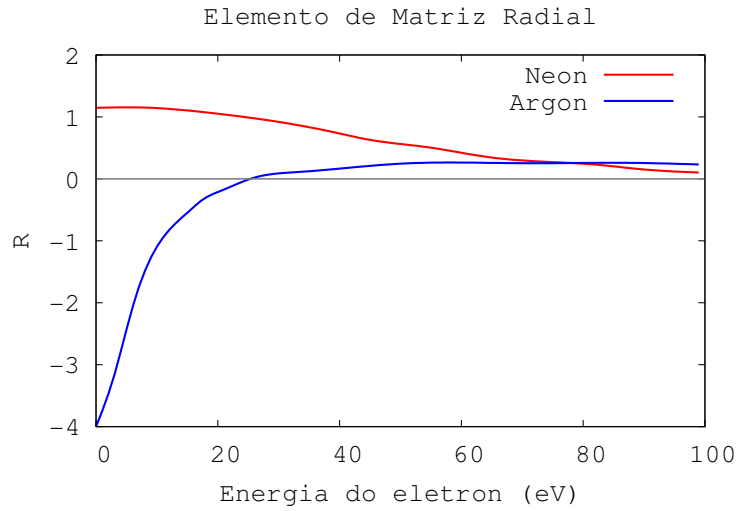


Figura 3.2: Elementos de matriz radial (R_{l+1}) para a transição $p \rightarrow d$, como função da energia do fotoelétron, para Ne e Ar (da referência [7]).

O gráfico da Fig. (3.2) mostra a integral R_{l+1} como uma função da energia cinética do fotoelétron para o Ne e o Ar.

À medida que a energia do elétron aumenta, os nós das ondas d em ambos os casos irão ocorrer mais próximos da origem. Para o Ne, isto causará um aumento na seção de choque no primeiro momento e depois, eventualmente, um decréscimo quando o primeiro nó dessa onda tiver se movido para perto da origem o suficiente para que as contribuições negativas do integrando tornem-se importantes, porém cálculos mostram que o elemento de matriz da onda d para o Neônio é sempre positivo. Como ele também deve continuar positivo no limite de mais altas energias, nenhuma troca de sinal do elemento de matriz é esperada.

Para o Ar, por outro lado, o elemento de matriz é negativo em $\epsilon = 0$ e irá decrescer com o aumento da energia, tornando-se zero quando as porções positivas e negativas do integrando forem iguais. Cooper mostrou que isto ocorre por volta de $\epsilon = 2$ para o Ar. A energias mais altas, o elemento de matriz será positivo. Como no caso do Neônio outras trocas de sinais, nessas energias, são improváveis. Para Neônio e Argônio, as ondas d são funções similares, apesar disso os estados iniciais são totalmente diferentes, $2p$ e $3p$, respectivamente.

Cooper estendeu seus cálculos a vários outros elementos chegando a resultados que o levaram à generalização de que as seções de choque de fotoionização de sub-camadas atômicas cujas funções de onda radial não têm nós têm, em geral, uma forma de espectro diferente daquelas advindas de sub-camadas cujas funções de onda radial têm nós. Espera-se então que as funções de onda do tipo $(1s)^n$, $(2p)^n$, $(3d)^n$, etc., pertençam à primeira categoria enquanto todas as outras pertençam à segunda.

Em outras palavras, para espécies atômicas, a parcela negativa na função de onda do estado inicial leva a uma mudança no sinal do elemento de matriz radial que, ao se repetir, conduz ao completo cancelamento do elemento de matriz de dipolo positivo como função da energia de excitação. À medida em que mais canais de excitação são abertos, o 'zero' de Cooper se torna o *Mínimo de Cooper* porque outros canais, que não tenham este efeito de cancelamento, podem contribuir para a seção de choque.

O *Mínimo de Cooper* pode afetar a distribuição angular do fotoelétron sobre amplo alcance das energias dos fótons. Isto foi observado na literatura para ambos, átomos e moléculas. No nosso trabalho, pudemos perceber claramente a influência deste fenômeno no parâmetro de Assimetria β e, portanto, na distribuição angular dos fotoelétrons.

Capítulo 4

Resultados

4.1 Descrição do Problema

De acordo com a teoria não relativística, em uma transição de dipolo elétrico, a absorção de um fóton por um *elétron-s*, pode levar tão somente a um único estado permitido p ($s \rightarrow p$). Assim, nenhuma interferência é possível e o Parâmetro de Assimetria β é igual a 2 e constante.

Sob a ótica da interação *spin*-órbita, entretanto, a transição pode se dar para um estado $p_{1/2}$ ou $p_{3/2}$, estados esses que podem interferir entre si e causar desvios em β do valor clássico 2. Aqui nos propomos a mostrar que essas interações estão sempre presentes, mesmo para átomos mais leves, e que, sistematicamente afetam o Parâmetro de Assimetria β fazendo-o variar com a energia do fóton no intervalo entre $-1 \leq \beta \leq 2$ ¹.

Os resultados aqui apresentados referem-se à fotoionização, do ponto de vista relativístico, dos elétrons das **camadas-s** de valência dos átomos de Sódio (Na), Potássio (K), Rubídio (Rb) e Césio (Cs), nas transições para os possíveis estados $p_{1/2}$ e $p_{3/2}$.

Trataremos da fotoionização de um alvo não polarizado, por luz incidente linearmente polarizada, sob a ótica da aproximação de dipolo elétrico e da LDA (Capítulo 3.1). Usaremos o cálculo “*all-electron*” e o Estado de Transição de meia ocupação (Capítulo 3.2) para o estado fundamental, calculando-se o átomo de forma auto-consistente com meio elétron arrancado do último nível ocupado e também algumas tentativas em que arrancamos frações diferentes de meio.

¹No Apêndice A encontra-se a discussão sobre este intervalo de variação.

No que segue, apresentaremos alguns aspectos da metodologia utilizada nas diversas fases da construção da solução do problema e, em seguida, discutiremos os resultados obtidos à luz de dados experimentais e cálculos executados por outros autores com metodologias distintas.

4.1.1 Comportamento da Função de Onda Radial no Infinito

Aqui, vamos fazer uma breve discussão sobre o comportamento da função de onda radial no infinito e definir os parâmetros que possam influenciá-la.

Segundo Bethe [8], as equações de Dirac são dadas por ²

$$\frac{dP}{dr} + \frac{kP}{r} - \frac{1}{\hbar c} (2mc^2 + \epsilon - V) Q = 0 \quad (4.1)$$

$$\frac{dQ}{dr} - \frac{kQ}{r} + \frac{1}{\hbar c} (\epsilon + V) P = 0 \quad (4.2)$$

para um potencial no infinito

$$V(r) = -\frac{Ie^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Conforme vimos no Capítulo 2.2.1, as funções grande (P) e pequena (Q) devem ter o comportamento senoidal com módulo igual a 1, ou seja

$$P(r) = A \sin(pr + b \ln r + \alpha) \quad (4.3)$$

$$Q(r) = D \cos(pr + b \ln r + \alpha) + \frac{E}{r} \sin(pr + b \ln r + \alpha) + \frac{H}{r} \cos(pr + b \ln r + \alpha) \quad (4.4)$$

Ao substituírmos estas funções nas equações diferenciais (4.1), (4.2), vamos desprezar sistematicamente os termos em $1/r^2$. Assim, fazendo $(pr + b \ln r + \alpha) = x$

$$\frac{dP}{dr} + \frac{k}{r} P = pA \cos(x) + \frac{bA}{r} \cos(x) \quad (4.5)$$

$$\frac{kP}{r} = \frac{kA}{r} \sin(x) \quad (4.6)$$

²A diferença de sinal aqui observada é devida à convenção utilizada no *spin*-orbital.

Substituindo (4.5) e (4.6) em (4.3), teremos

$$pA \cos(x) + \frac{bA}{r} \cos(x) + \frac{kA}{r} \sin(x) = \frac{2mc^2 + \epsilon - V}{\hbar c} Q \quad (4.7)$$

Agora, introduzindo neste resultado a Eq. (4.4)

$$\begin{aligned} & pA \cos(x) + \frac{bA}{r} \cos(x) + \frac{kA}{r} \sin(x) \\ = & \frac{2mc^2 + \epsilon}{\hbar c} D \cos(x) + \frac{2mc^2 + \epsilon}{\hbar c} \frac{E}{r} \sin(x) + \frac{2mc^2 + \epsilon}{\hbar c} \frac{H}{r} \cos(x) + \frac{Ie^2}{\hbar c 4\pi\epsilon_0} \frac{D}{r} \cos(x) \end{aligned} \quad (4.8)$$

Pela comparação entre os termos da igualdade acima, temos que

$$pA = \frac{2mc^2 + \epsilon}{\hbar c} D \quad (4.9)$$

$$bA = \frac{Ie^2}{\hbar c 4\pi\epsilon_0} D + \frac{2mc^2 + \epsilon}{\hbar c} H \quad (4.10)$$

$$kA = \frac{2mc^2 + \epsilon}{\hbar c} E \quad (4.11)$$

Usando a mesma sistemática agora partindo da Eq. (4.2), vamos obter

$$\frac{dQ}{dr} - \frac{k}{r} Q = -pD \sin(x) - \frac{b}{r} D \sin(x) + \frac{p}{r} E \cos(x) - \frac{p}{r} H \sin(x) - \frac{k}{r} D \cos(x)$$

e

$$\frac{-\epsilon + V}{\hbar c} P = -\frac{\epsilon}{\hbar c} A \sin(x) - \frac{Ie^2}{\hbar c 4\pi\epsilon_0 r} A \sin(x)$$

Assim,

$$pD = \frac{\epsilon A}{\hbar c} \quad (4.12)$$

$$bD + pH = \frac{Ie^2}{\hbar c 4\pi\epsilon_0} A \quad (4.13)$$

$$pE - kD = 0 \quad (4.14)$$

A solução deste sistema se dá através da utilização de pares de equações linearmente dependentes, partindo da escolha de um parâmetro (no nosso caso A), do qual todas as expressões serão

dependentes. Assim, utilizando as unidades atômicas do Rydberg, ou seja, $e = \sqrt{2}$, $\hbar = 1$, $m = 1/2$, $4\pi\epsilon_0 = 1$ e $c = 274.0720822$, obteremos

- Das Eqs. (4.9) e (4.12) determina-se p e D

$$p = \sqrt{\epsilon} \sqrt{1 + \epsilon/c^2}$$

$$D = \frac{\epsilon}{cp} A = \frac{\sqrt{\epsilon}}{c\sqrt{1 + \epsilon/c^2}} A$$

- Das Eqs. (4.10) e (4.13) determina-se b

$$b = \frac{I}{p} (1 + 2\epsilon/c^2)$$

que são os parâmetros que irão descrever o comportamento senoidal da função de onda no infinito.

4.1.2 Normalização da Função de Onda do Contínuo e Cálculo do *phase shift*

No Capítulo 2.2.2 vimos que a seção de choque de fotoionização

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = B \sum_k D_k^2 \quad (4.15)$$

depende dos elementos de matriz (D), resultantes da interação do elétron com o campo eletromagnético do fóton entre os estados inicial e final, e de uma constante (B) que é definida pela frequência do fóton incidente e a *escolha da normalização do orbital do contínuo*. No intuito de desenvolvermos uma metodologia para o cálculo dessa constante de normalização, passemos à análise que segue:

- **Diferença de fase (*phase shift*)**

Supomos que quando $r \rightarrow \infty$, para um potencial $V(r) = -2I/r$ onde I é a ionicidade do átomo, a função $P(r)$ (grande componente) deve se comportar como

$$P(r) \longrightarrow A \sin(pr - \frac{1}{2}l\pi + b \ln r + \delta_k) \quad (4.16)$$

onde agora definimos δ_k como a diferença de fase (*phase shift*) das amplitudes das funções de onda, que depende de k e não apenas de l .

Para normalizar a função $P(r)$ devemos trabalhar com um fator e^{-ar^4} para forçar a convergência da integral e tomar o limite de $a \rightarrow 0$. Assim calculamos

$$\int_0^\infty e^{-ar^4} P(r)^2 dr = \int_0^\infty e^{-ar^4} P(r)^2 \frac{dr}{dx} dx$$

Assim, para obter a diferença de fase (*phase-shift*) entre $P_1(r)$ e $P_2(r)$ podemos tomar o limite da razão de integrais

$$\frac{\int_0^\infty e^{-ar^4} P_1(r) P_2(r) dr}{\left(\int_0^\infty e^{-ar^4} P_1(r)^2 dr \right)^{1/2} \left(\int_0^\infty e^{-ar^4} P_2(r)^2 dr \right)^{1/2}}$$

- Verificação da constante de normalização

Vamos usar a fórmula do “comprimento” do limite clássico. Conforme vimos no Capítulo 2.2, num processo de fotoionização que ocorra numa transição de dipolo elétrico, a distribuição angular tem a forma

$$4\pi \frac{d\sigma}{d\Omega} = \sigma + \beta\sigma P_2(\cos\theta)$$

Também vimos em 2.2.4 que, do ponto de vista relativístico, para a fotoionização de um *elétron-s*, a distribuição angular é dada por

$$4\pi \frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{1}{9}R_1R_1^* + \frac{2}{9}R_{-2}R_{-2}^*\right) + \left[\frac{2}{9}R_{-2}R_{-2}^* + \frac{2}{9}(R_1R_{-2}^* + R_{-2}R_1^*)\right]P_2(\cos\theta) \quad (4.17)$$

Pela comparação destas duas equações, vem que

$$\sigma = \frac{1}{9}|R_1|^2 + \frac{2}{9}|R_{-2}|^2$$

Utilizando os elementos de matriz definidos em (2.71)

$$R_1 = ie^{i\delta_1}(3\langle Q_{p1}|P_{n-1}\rangle + \langle P_{p1}|Q_{n-1}\rangle)$$

$$R_{-2} = -ie^{i\delta_{-2}}2\langle P_{p-2}|Q_{n-1}\rangle$$

teremos

$$\sigma = \frac{4}{3} \left(\int_0^\infty dr P_{p-2} Q_{n-1} \right)^2$$

ou, usando agora a condição obtida em (2.77)

$$\sigma = \frac{4}{3c^2} \left[\int_0^\infty dr P_p^{(1)} \left(\frac{dP_n^{(0)}}{dr} - \frac{P_n^{(0)}}{r} \right) \right]^2 \quad (4.18)$$

A transformação desta fórmula em “comprimento” se faz considerando as duas Equações de Schrödinger

$$\begin{aligned} -\frac{d^2 P_n^{(0)}}{dr^2} + V P_n^{(0)}(r) &= E_n^{(0)} P_n^{(0)}(r) \\ -\frac{d^2 P_p^{(1)}}{dr^2} + \frac{2}{r^2} P_p^{(1)}(r) + V P_p^{(1)}(r) &= p^2 P_p^{(1)}(r) \end{aligned}$$

onde multiplicamos a primeira por $(-rP_p^{(1)})$, a segunda por $(+rP_n^{(0)})$ e, após manipulações algébricas, obtemos

$$(p^2 - E_n^{(0)}) \int_0^\infty r P_p^{(1)} P_n^{(0)} dr = 2 \int_0^\infty \frac{1}{r} P_p^{(1)} P_n^{(0)} dr + \int_0^\infty r \left(P_p^{(1)} \frac{d^2 P_n^{(0)}}{dr^2} - P_n^{(0)} \frac{d^2 P_p^{(1)}}{dr^2} \right) dr$$

Para resolvermos o último termo desta equação, devemos utilizar integrações por partes e, cabe lembrar, o fato de que P é nulo em zero e no infinito, assim

$$\begin{aligned} \int_0^\infty r \left(P_p^{(1)} \frac{d^2 P_n^{(0)}}{dr^2} - P_n^{(0)} \frac{d^2 P_p^{(1)}}{dr^2} \right) dr &= \int_0^\infty \left(-P_p^{(1)} \frac{dP_n^{(0)}}{dr} + P_n^{(0)} \frac{dP_p^{(1)}}{dr} \right) dr \\ &= -2 \int_0^\infty P_p^{(1)} \frac{dP_n^{(0)}}{dr} dr \end{aligned}$$

Então

$$(p^2 - E_n^{(0)}) \int_0^\infty r P_p^{(1)} P_n^{(0)} dr = 2 \int_0^\infty P_p^{(1)} \left(\frac{P_n^{(0)}}{r} - \frac{dP_n^{(0)}}{dr} \right) dr \quad (4.19)$$

Finalmente, podemos escrever a Seção de Choque na forma “comprimento” (*comp*)

$$\sigma_{comp} = \frac{(p^2 - E_n^{(0)})^2}{3c^2} \left(\int_0^\infty r P_p^{(1)} P_n^{(0)} dr \right)^2 \quad (4.20)$$

Agora, utilizando a formulação desenvolvida por Yeh [30], ou seja

$$\sigma_{Yeh} = \frac{4\pi^2\alpha_0 a_0^2}{3} \hbar\omega \left(\int_0^\infty r P_p^{(1)} P_n^{(0)} dr \right)^2$$

onde o autor normaliza a função do contínuo como

$$P_{nl} \rightarrow \sqrt{\pi/p} \sin(pr - \dots)$$

e incluindo o fator $((\pi p)^{-1/2})^2$, a fim de corrigirmos o que entendemos ter sido um erro, já que o correto seria

$$P_{nl} \rightarrow (\pi p)^{-1/2} \sin(pr - \dots)$$

obtemos

$$\sigma_{Yeh} = \frac{4\pi\alpha_0 a_0^2 \hbar\omega}{3p} \left(\int_0^\infty r P_p^{(1)} P_n^{(0)} dr \right)^2 \quad (4.21)$$

onde

- p é o momento do elétron,
- $\alpha_0 = \frac{e^2}{\hbar c}$ é a constante de estrutura fina e
- a_0 é o raio de Bohr.

Da igualdade das Eqs. (4.20) e (4.21), tem-se que

$$\frac{(p^2 - E_n^{(0)})^2}{3c^2} = \frac{4\pi\alpha_0 a_0^2 \hbar\omega}{3p}$$

Usando agora o sistema de unidades do Rydberg ($\hbar = 1$, $e = \sqrt{2}$, $a_0 = 1$, $\alpha_0 = 2/c$), a seção de choque que calculamos pela Eq. (2.65) deve ser multiplicada pela constante de normalização

$$\frac{8\pi c}{p\omega} \quad (4.22)$$

4.1.3 Considerações sobre a Programação

Neste trabalho fizemos uso do programa *ppgen.for*, de autoria de Troullier, Martins e Froyen [31], que utiliza as equações de Dirac para as componentes radiais das funções de onda relativísticas. Este programa pode calcular o átomo relativístico de forma auto-consistente e permite números de ocupação fracionários. Através dele obtivemos o Potencial de Ionização (IP) e os parâmetros que seriam posteriormente utilizados para o cálculo das funções radiais.

Os elementos de matriz das funções de onda radiais relativísticas P e Q e os *phase-shifts* foram calculados pelo programa *wavrel.for*, que permite o cálculo para várias energias, gerando novas redes radiais para estados do contínuo, de acordo com a parametrização estabelecida.

Definição dos Parâmetros

O programa *ppgen.for* gera o Potencial de Ionização (IP) auto-consistente numa rede radial dada por

$$r(i) = ae^{b(i-1)} - a$$

Embora forneça dados muito satisfatórios para estados fundamentais, para estados do contínuo esta rede não é suficiente porque termina muito cedo (num raio da ordem de 100a.u.) e tem ao final um passo muito grande. Para estes estados é necessário que utilizemos raios muito maiores, mantendo um passo relativamente pequeno. Assim, devemos adotar parâmetros que sejam capazes de gerar novas redes radiais que contemplem essas asserções.

Então tomemos

$$\frac{dr}{dx}(x) = \frac{p}{qe^{-bx} + 1}$$

onde

- para $x \rightarrow \infty$ o passo é p e
- para $x = 0$ escolhemos q de modo que o passo seja ab ou
 $q = \frac{p}{ab} - 1$.

Se definirmos

$$l = \frac{1}{b} \ln q = \frac{1}{b} \ln\left(\frac{p}{ab} - 1\right)$$

obteremos

$$\frac{dr}{dx}(x) = \frac{p}{e^{b(l-x)} + 1}$$

Ou seja, a nova rede radial será dada por

$$r(x) = \frac{p}{b} \ln \left[\frac{e^{b(x-l)} + 1}{e^{-bl} + 1} \right]$$

O programa *wavrel.for* utiliza essa formulação para o cálculo da nova rede radial e, através dela, calcula as componentes radiais das funções de onda P e Q , para as energias desejadas, assim como suas amplitudes e fases relativas (*phase-shift*). A partir desses dados podemos enfim, calcular a Seção de Choque de Fotoionização Relativística e o Parâmetro de Assimetria, como uma função da energia do fóton.

Para a verificação do aqui exposto, utilizamos o seguinte procedimento:

- Usamos a saída do programa *wavrel.for*.
- Numeramos os raios onde a função P mudava de sinal: 1, 2, 3, ... $\mathcal{N}$.
- Começando pelo ponto de mudança 2 e até o ponto $\mathcal{N} - 1$, fitamos a função P com $A \sin(pr + b \ln r + \alpha)$, ajustando os parâmetros A e α para erro quadrático mínimo. Os outros parâmetros são dependentes e seguem as fórmulas (4.9), (4.10), (4.11), (4.12), (4.13), (4.14).
- Então para cada mudança de sinal i , achamos r_i , A_i , α_i .
- Plotamos A_i versus $1/r_i^2$ e α_i versus r_i . Obtivemos retas porque desprezamos os termos $1/r^2$ nas amplitudes e $1/r$ nos argumentos.
- E finalmente, a extrapolação para $r_i = \infty$ ou $1/r_i = 0$ e $1/r_i^2 = 0$ nos forneceu o que desejávamos.

4.2 Resultados

Uma das maiores vantagens da utilização do Estado de Transição de meia ocupação é obtermos um único valor para as quantidades calculadas, ou seja, não termos valores distintos entre formulações de “comprimento” e “velocidade”. Isto ocorre porque os estados inicial e final são autofunções da mesma Hamiltoniana. Na análise que segue pretendemos justificar esta afirmação.

Vamos partir da equação geral para a seção de choque diferencial de fotoionização, na formulação “velocidade”, dentro da aproximação de dipolo elétrico, com as simplificações advindas do fato de que estamos tratando do problema de um único elétron de valência do átomo em seu estado fundamental e que escolhemos o eixo z como a direção de incidência do fóton $\hat{\epsilon}$. Assim, podemos escrever

$$\frac{d\sigma_{vel}}{d\Omega} = \frac{4\pi^2}{\omega c} k |\langle \psi_f | p_z | \psi_i \rangle|^2 \quad (4.23)$$

onde ψ_i e ψ_f são, respectivamente, os estados inicial e final e o elemento de matriz envolve o operador momento p_z .

A relação de comutação, envolvendo o Hamiltoniano H

$$p_z = -\frac{im}{\hbar} [z, H] \quad (4.24)$$

nos permite estabelecer uma relação entre o operador p_z e o operador z . Projetando estes operadores entre os estados inicial $|\psi_i\rangle$ e final $|\psi_f\rangle$, obtemos

$$\begin{aligned} \langle \psi_f | p_z | \psi_i \rangle &= -\frac{im}{\hbar} \langle \psi_f | [z, H] | \psi_i \rangle \\ &= -\frac{im}{\hbar} (\langle \psi_f | zH | \psi_i \rangle - \langle \psi_f | H z | \psi_i \rangle) \end{aligned} \quad (4.25)$$

No Estado de Transição de meia ocupação os estados $|\psi_i\rangle$ e $|\psi_f\rangle$ são ambos autoestados da mesma Hamiltoniana H , portanto satisfazem as relações:

$$\begin{aligned} H |\psi_i\rangle &= \epsilon_i |\psi_i\rangle \\ H |\psi_f\rangle &= \epsilon_f |\psi_f\rangle \end{aligned} \quad (4.26)$$

onde ϵ_i e ϵ_f são os autovalores de energia dos autoestados inicial e final, respectivamente. Substituindo (4.26) em (4.25), teremos

$$\langle \psi_f | p_z | \psi_i \rangle = -\frac{im}{\hbar}(\epsilon_f - \epsilon_i) \langle \psi_f | z | \psi_i \rangle \quad (4.27)$$

ou

$$\langle \psi_f | p_z | \psi_i \rangle = im\omega \langle \psi_f | z | \psi_i \rangle \quad (4.28)$$

Substituindo agora este resultado em (4.23), podemos escrever

$$\frac{d\sigma_{comp}}{d\Omega} = \frac{4\pi^2}{c} k\omega |\langle \psi_f | z | \psi_i \rangle|^2 \quad (4.29)$$

como a formulação alternativa da seção de choque diferencial de fotoionização na forma “comprimimento”.

Desta forma fica garantido que, pelo fato de que os estados inicial e final são autofunções da mesma Hamiltoniana, a relação de comutação de (4.24) garante que ambas as formulações forneçam o mesmo resultado.

No que segue, vamos apresentar os resultados que obtivemos para o Potencial de Ionização (**IP**), a Seção de Choque Total de Fotoionização (σ) e o Parâmetro de Assimetria (β).

Os gráficos que apresentaremos, têm como origem das abcissas o Potencial de Ionização (**IP**) de cada átomo estudado, ou seja, as curvas descrevem os cálculos e as medidas a partir do limiar da fotoionização, valor este que estará indicado em cada gráfico.

4.2.1 Cálculo do Potencial de Ionização (IP)

Como já mencionado no corpo deste trabalho, dentro da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), o Estado de Transição de meia ocupação é muito apropriado para o cálculo do Potencial de Ionização, já que este é o resultado da diferença entre as energias dos estados fundamentais do átomo e do íon resultante do processo de fotoionização. Para o cálculo do IP utilizamos a meia ocupação no estado fundamental e meio elétron no contínuo. É importante salientar que a densidade de carga do meio elétron do contínuo é *zero* e, portanto, não contribui para a Hamiltoniana.

Na Tabela 4.1 mostramos a comparação do nosso cálculo relativístico do potencial de ionização dos átomos de Sódio (Na), Potássio (K), Rubídio (Rb) e Césio (Cs) versus dados experimentais, publicados na literatura [32]. Entre parêntesis encontra-se o número atômico de cada elemento.

Cálculo do Potencial de Ionização (IP)

<i>Átomo</i>	<i>Relativístico</i> (<i>eV</i>)	<i>Experimental</i> (<i>eV</i>)	<i>Exp/calc</i> (%)
Na(11)	5.213	5.139	1.5
K(19)	4.425	4.341	1.9
Rb(37)	4.285	4.177	2.5
Cs(55)	4.002	3.894	2.7

Tabela 4.1: Cálculo dos Potenciais de Ionização (IP) dos Átomos de Na, K, Rb e Cs versus medidas experimentais publicadas na Literatura.

Como podemos observar, os resultados apresentam boa concordância com a experiência, mesmo para átomos mais pesados, com erro inferior a 3 por cento.

4.2.2 Mínimos das Seções de Choque Total de Fotoionização - σ

A seção de choque diferencial de fotoionização, para transições de dipolo elétrico, utilizando as Equações de Dirac (2.13), incluindo a constante de normalização, é dada por

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} = & \frac{8\pi c}{p\omega} \sum_L (-)^{j(k)+1/2} \sum_{k'k''} \frac{[j(k'), j(k''), L]}{4\pi} \begin{pmatrix} 1 & 1 & L \\ -q & q & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j(k') & j(k'') & L \\ 1/2 & -1/2 & 0 \end{pmatrix} \\ & \times \begin{pmatrix} j(k') & 1 & j(k) \\ 1/2 & 0 & -1/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j(k'') & 1 & j(k) \\ 1/2 & 0 & -1/2 \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & L \\ j(k'') & j(k') & j(k) \end{matrix} \right\} \\ & \times P_L(\cos \theta) R_{k'} R_{k''}^* \delta_{\Pi(k), -\Pi(k')} \delta_{\Pi(k), -\Pi(k'')} \delta_{\Pi(L), \Pi(k')\Pi(k'')} \end{aligned} \quad (4.30)$$

onde $[j(k'), j(k''), L] = (2j(k') + 1)(2j(k'') + 1)(2L + 1)$, Π significa a paridade, q depende da polarização da luz incidente e definimos

$$\begin{aligned} R_{k'} &= \sum_{\beta} \{ \beta(k - k') - 1 \} \langle pk' \beta | nk - \beta \rangle e^{i\delta_{k'}} \\ &= -ie^{i\delta_{k'}} \left[(k - k' - 1) \langle Q_{pk'} | P_{nk} \rangle + (k - k' + 1) \langle P_{pk'} | Q_{nk} \rangle \right] \end{aligned} \quad (4.31)$$

Os cálculos aqui apresentados referem-se a seção de choque total de fotoionização que, no nosso caso particular de elétrons da **camada-s** de valência, é dada somente pela contribuição de $L = 0$. Segundo as Tabelas 2.1 e 2.2, para este processo, os valores permitidos são:

- $l = 0$
- $k = -1$
- $j(k) = 1/2$
- $j(k') = 1$ e $j(k'') = -2$
- $j(k'') = 1$ e $j(k') = -2$
- $\Pi = +1$
- $q = 0$ para luz linearmente polarizada

Substituindo estes valores na equação acima, obtemos a expressão utilizada nos cálculos aqui apresentados, a saber

$$4\pi \frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{8\pi c}{p\omega} \left\{ \left(\frac{1}{9} R_1 R_1^* + \frac{2}{9} R_{-2} R_{-2}^* \right) + \left[\frac{2}{9} R_{-2} R_{-2}^* + \frac{2}{9} (R_1 R_{-2}^* + R_{-2} R_1^*) \right] P_2(\cos \theta) \right\} \quad (4.32)$$

com

$$\begin{aligned} R_1 &= ie^{i\delta_1} (3 \langle Q_{p1} | P_{n-1} \rangle + \langle P_{p1} | Q_{n-1} \rangle) \\ R_{-2} &= -ie^{i\delta_{-2}} 2 \langle P_{p-2} | Q_{n-1} \rangle \end{aligned} \quad (4.33)$$

Para o cálculo da Seção de Choque Total integramos sobre todos os ângulos sólidos ($d\Omega$).

Na Tabela 4.2 mostramos a comparação dos mínimos das seções de choque de fotoionização para os átomos de Sódio (Na), Potássio (K), Rubídio (Rb) e Césio (Cs) versus dados experimentais observados por Marr and Creek [33] e Hudson [34]. Nossos cálculos foram feitos com base na meia ocupação do estado fundamental e meio elétron arrancado do último nível ocupado.

Mínimos da Seção de Choque
Meia Ocupação

<i>Átomo</i>	$\sigma(calc)$ (Mb)	<i>Energia(calc)</i> (eV)	$\sigma(exp)$ (Mb)	<i>Energia(exp)</i> (eV)	$E_{exp} - E_{calc}$ (eV)
Na(11)	0.00003	6.79	0.00076	6.58 [34]	0.21
K(19)	0.00035	5.88	0.00391	4.51 [33]	1.37
Rb(37)	0.00326	8.03	0.00818	4.99 [33]	3.04
Cs(55)	0.01354	9.72	0.05976	4.69 [33]	5.03

Tabela 4.2: Mínimo das Seções de Choque (Mb) nas curvas de fotoionização e suas energias(eV) utilizando meia ocupação.

Pudemos observar que as diferenças de energia entre os nossos resultados e os dados experimentais são cada vez maiores à medida que o número atômico aumenta.

Fizemos então algumas simulações mantendo a meia ocupação para o estado fundamental e variando a carga do íon para a definição do contínuo. Na Tabela 4.3, mostramos os nossos resultados mais próximos aos dados experimentais.

Mínimos da Seção de Choque
Variação da Carga do Íon

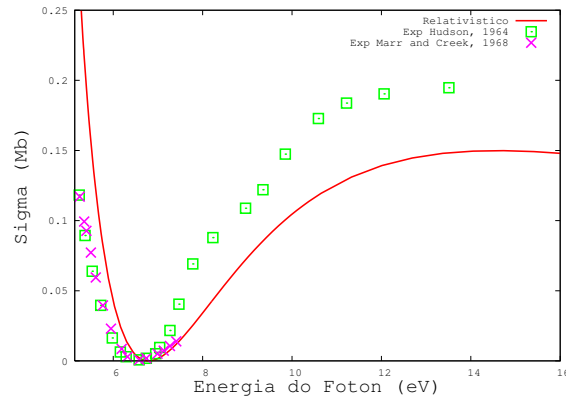
<i>Átomo</i>	$\sigma(calc)$ (Mb)	$Energia(calc)$ (eV)	$\acute{I}on$ Carga	$\sigma(exp)$ (Mb)	$Energia(exp)$ (eV)	$E_{exp} - E_{calc}$ (eV)
Na(11)	0.00003	6.57	0.53	0.00076	6.58 [34]	0.01
K(19)	0.00055	4.53	0.70	0.00391	4.51 [33]	0.02
Rb(37)	0.00766	4.97	0.90	0.00818	4.99 [33]	0.02
Cs(55)	0.04971	4.74	1.00	0.05976	4.69 [33]	0.05

Tabela 4.3: Mínimo das Seções de Choque (Mb) nas curvas de fotoionização e suas energias(eV) utilizando meia ocupação no estado fundamental e variando a carga do íon para a definição do contínuo.

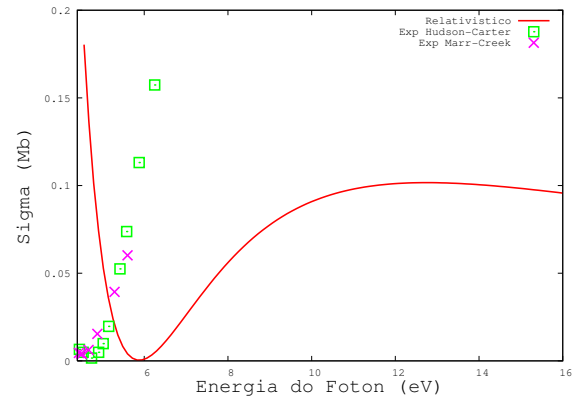
A magnitude da seção de choque também está em boa concordância com a experiência, haja visto a unidade utilizada (Mb).

Considerações sobre os Resultados Experimentais

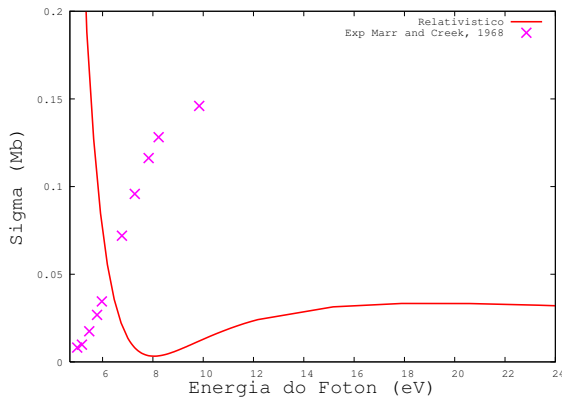
Sabemos que a forma das curvas da Seção de Choque de Fotoionização a baixas energias, a partir do limiar da fotoionização, deve decrescer com o aumento da energia, atingindo seu mínimo e voltando a crescer suavemente, para depois voltar a decrescer. Analisando a Fig. 4.1, podemos observar que todas as curvas experimentais apresentam um rápido crescimento logo após atingirem seu mínimo, mostrando assim que outros processos, que não somente a fotoionização, devem estar contribuindo para essas medidas (refs. [33], [34], [35] e [36]).



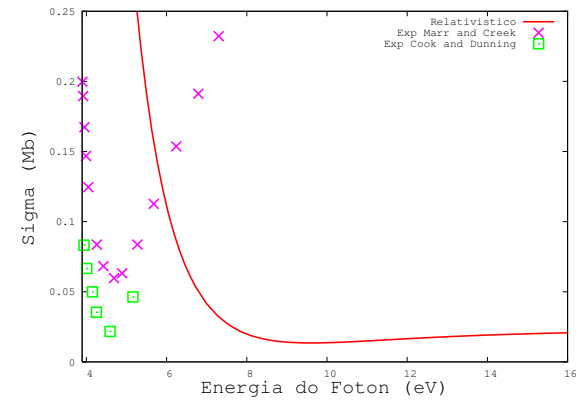
(a) Na (11) IP=5.139(eV)



(b) K (19) IP=4.341(eV)



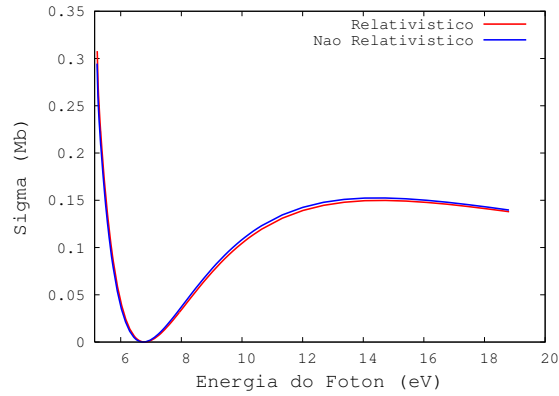
(c) Rb (37) IP=4.177(eV)



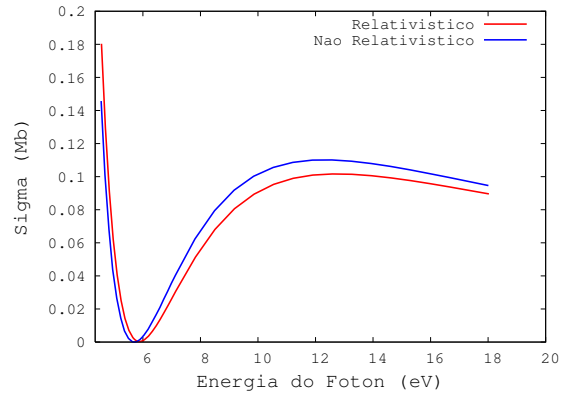
(d) Cs (55) IP=3.894(eV)

Figura 4.1: Espectro das curvas da Seção de Choque Total Relativística e Experimental.

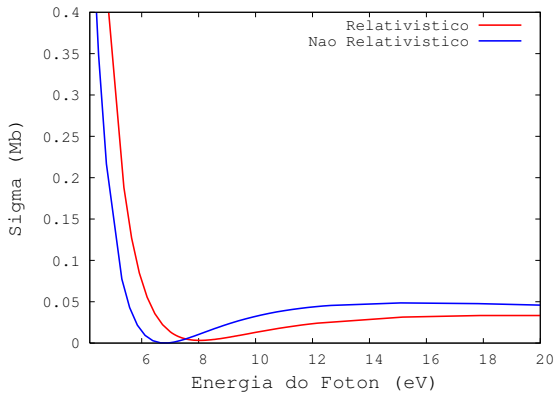
Analisando os gráficos da Fig. 4.2 podemos perceber que, como seria esperado, à medida que aumenta o número atômico dos elementos, tornam-se maiores as diferenças entre as curvas relativísticas e não relativísticas da seção de choque de fotoionização, ou seja, as interações *spin*-órbita e outras correlações ficam mais importantes. Porém, há que se salientar que essas interações também se fazem presentes nos átomos mais leves.



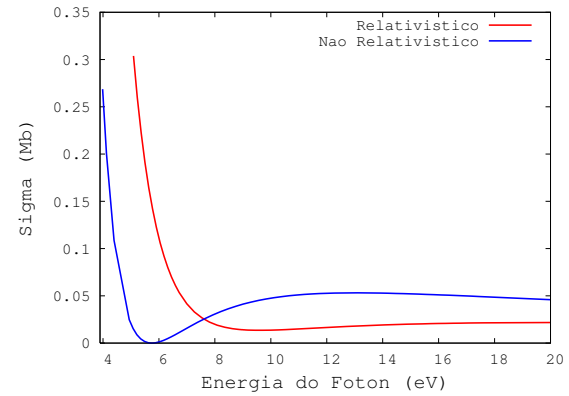
(a) Na (11) IP=5.139(eV)



(b) K (19) IP=4.341(eV)



(c) Rb (37) IP=4.177(eV)



(d) Cs (55) IP=3.894(eV)

Figura 4.2: Relação entre as curvas da Seção de Choque Relativística e não Relativística .

Vamos agora descrever os resultados que obtivemos para cada um dos átomos estudados (Na, K, Rb e CS) individualmente.

Os dados a seguir referem-se a cálculos utilizando meia ocupação tanto no estado fundamental quanto no espectro contínuo de energias. Antes porém, apresentamos na Fig. 4.3 o gráfico da comparação entre nossos cálculos Relativístico e não relativístico da Seção de Choque de Fotoionização do Potássio com os cálculos “*all-electron*”, utilizando meia ocupação (AEMO) na formulação advinda das Equações de Schrödinger, executados por Romarly da Costa [37] (1999).

Os resultados não relativísticos estão em excelente concordância, o que vem confirmar a legitimidade dos cálculos aqui executados através das Equações de Dirac.

Seção de Choque de Fotoionização do Potássio Relativístico

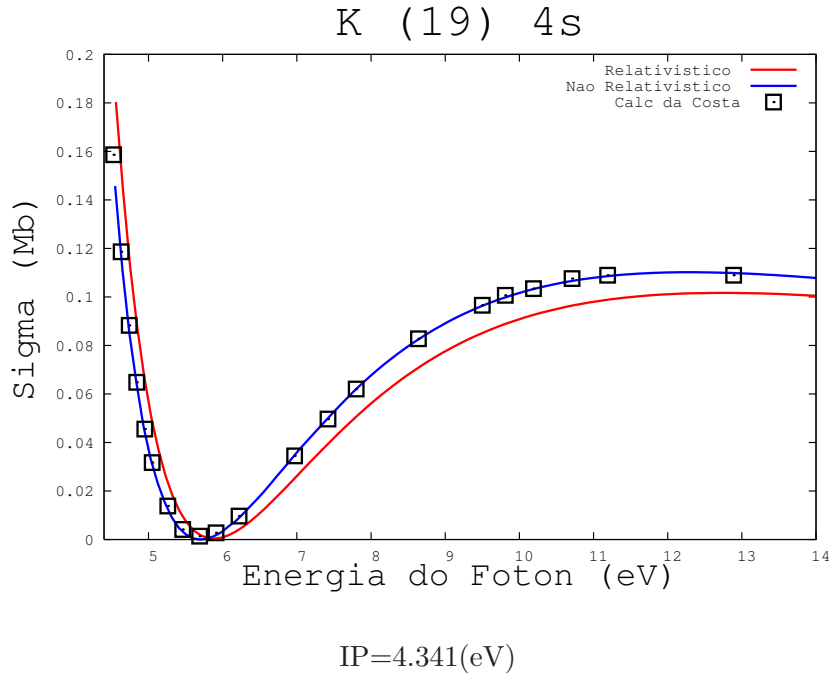


Figura 4.3: Seção de choque para o Potássio: Nosso cálculo Relativístico, não Relativístico e cálculo “*all-electron*” de da Costa.

Fotoionização do elétron da camada 3s do átomo de Sódio (Na 3s)

Sódio (Na) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

A Fig. 4.4 mostra a comparação entre as seções de choque para o Sódio: Relativística, Não Relativística, dados experimentais obtidos por Marr and Creek [33](1968) e Hudson [34](1964), e Cálculos “Relativistic Random-Phase-Approximation”(RRPA) efetuados por Fink and Johnson [39] (1986).

Seção de Choque de Fotoionização do Sódio Relativístico

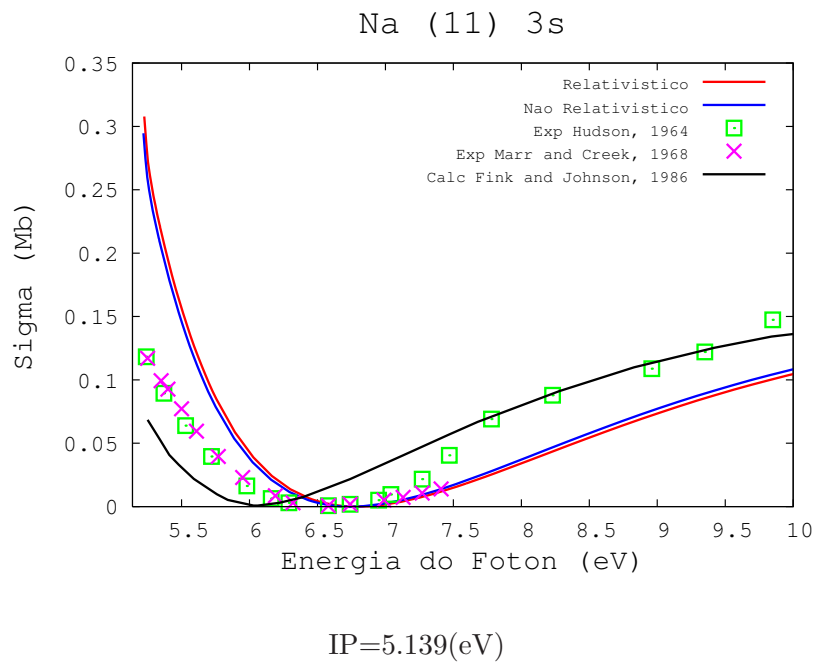


Figura 4.4: Comparação entre dados experimentais e calculados para a Seção de Choque do Sódio.

Podemos perceber que o mínimo da seção de choque do nosso resultado está quase equidistante da energia, em lados opostos, do mínimo experimental em relação àquele obtido por Fink and Johnson.

Fotoionização do elétron da camada 4s do átomo de Potássio(K 4s)

Potássio (K) $1s^2 \ 2s^2 \ 2p^6 \ 3s^2 \ 3p^6 \ 4s^1$

A Fig. 4.5 mostra a comparação da seção de choque para o Potássio: Relativística, Não Relativística, dados Experimentais obtidos por Marr and Creek [33] (1968) e Hudson and Carter [35] (1965), Cálculo efetuado por Weisheit and Dalgarno [41] (1971) e Cálculos RRPA executados por Fink and Johnson [39] (1986).

Seção de Choque de Fotoionização do Potássio Relativístico.

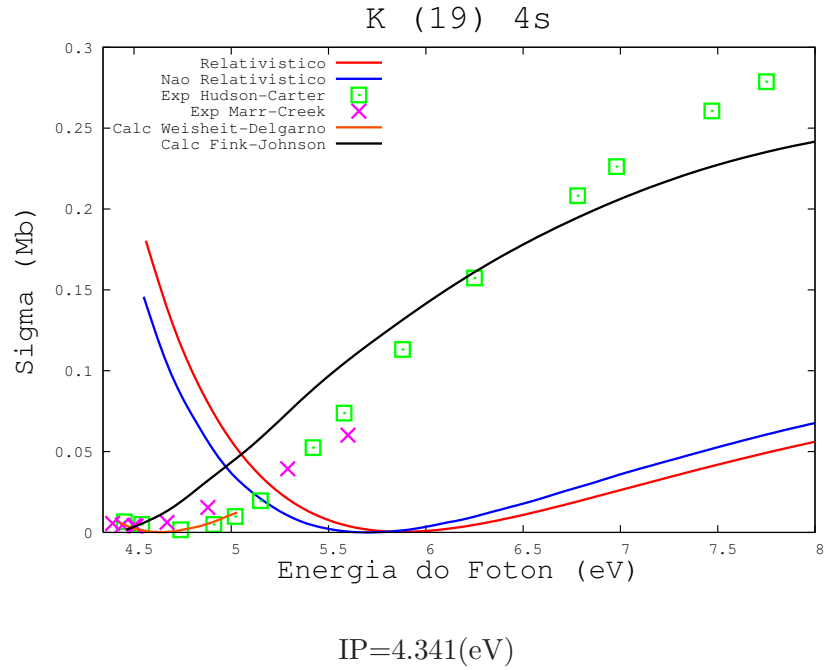


Figura 4.5: Comparação entre dados experimentais e calculados para a Seção de Choque do Potássio.

O mínimo está a aproximadamente 1 eV acima do mínimo experimental.

Fotoionização do elétron da camada 5s do átomo de Rubídio (Rb 5s)

Rubídio (Rb) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^1$

A Fig. 4.6 mostra a comparação da seção de choque para o Rubídio: Relativística, Não Relativística, dados Experimentais obtidos por Marr and Creek [33] (1968), Cálculo relativístico Hartree-Fock, que leva em conta interações *spin*-órbita, efetuado por Chang and Kelly [42] (1972) e Cálculos RRPA executados por Fink and Johnson [39] (1986).

Seção de Choque de Fotoionização do Rubídio Relativístico.

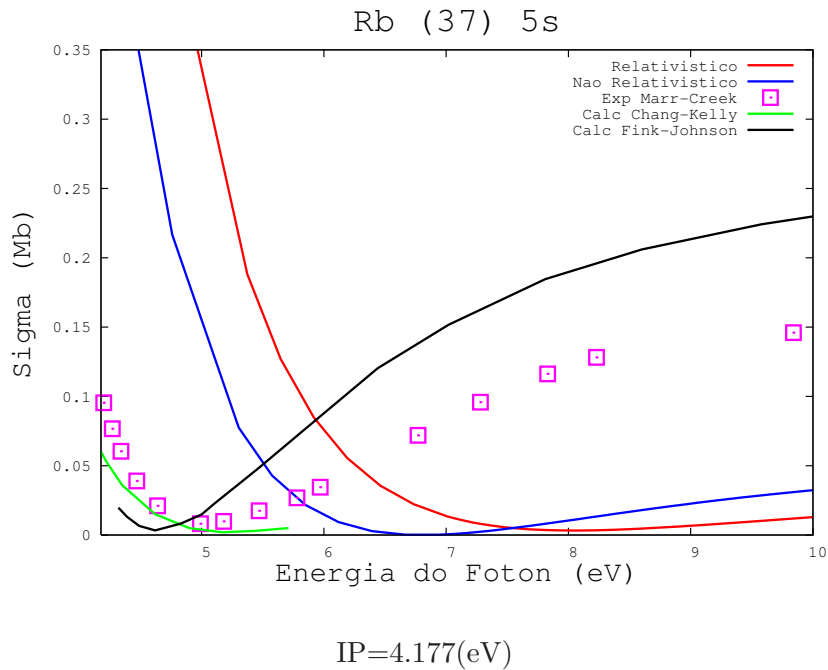


Figura 4.6: Comparação entre dados experimentais e calculados para a Seção de Choque do Rubídio.

Mínimo a aproximadamente 3 eV acima do dado experimental.

Fotoionização do elétron da camada 6s do átomo de Césio (Cs 6s)

Césio (Cs) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^1$

A Fig. 4.7 mostra a comparação da seção de choque para o Césio: Relativística, Não Relativística, dados Experimentais obtidos por Marr and Creek [33] (1968) e Cook and Dunning [36] (1977), Cálculo Relativístico de Chang and Kelly [42] (1972) e Cálculos RRPAs executados por Fink and Johnson [39] (1986).

Seção de Choque de Fotoionização do Césio Relativístico.

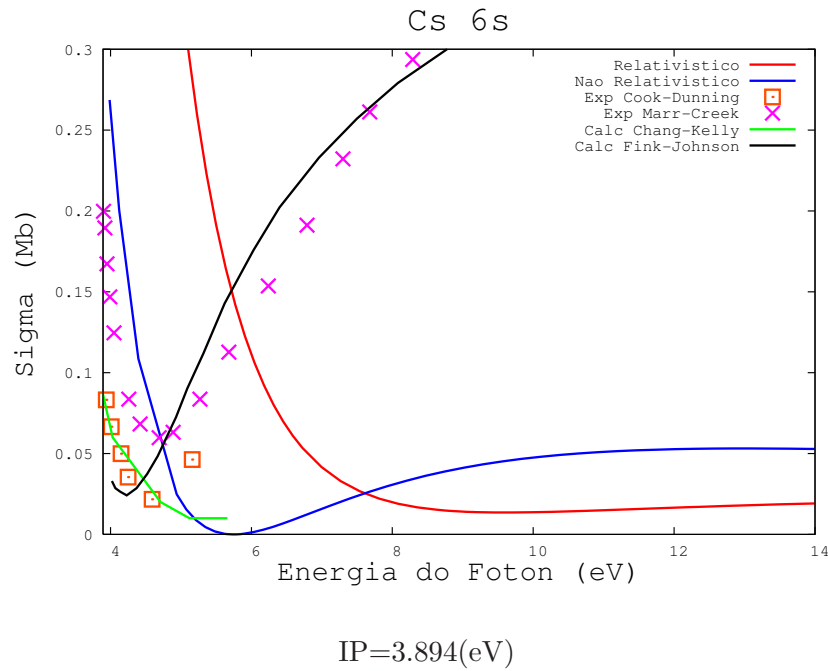


Figura 4.7: Comparação entre dados experimentais e calculados para a Seção de Choque do Césio.

Mínimo a aproximadamente 4 eV acima do dado experimental.

À medida que o número atômico aumenta, acentua-se a distância entre o nosso mínimo e o dos dados experimentais existentes.

4.2.3 Parâmetro de Assimetria β

No processo de fotoionização da *camada-s*, o fato de o parâmetro de assimetria poder ser dependente da energia não foi sempre bem entendido. Isto porque, pelo ponto de vista clássico, a distribuição angular de *elétrons-s* de um átomo, fotoionizados por radiação linearmente polarizada, é proporcional a $\cos^2\theta$, onde θ é medido com relação ao vetor elétrico da radiação incidente. Ou seja, espera-se que o fotoelétron seja ejetado preferencialmente ao longo do vetor elétrico incidente.

Quanticamente este mesmo resultado é obtido no modelo de aproximação do potencial central, no qual há somente um único canal de estado final $s \rightarrow p$ permitido, e corresponde a um parâmetro de assimetria $\beta = 2$ sem levar em consideração a energia do fóton.

Estudos teóricos e experimentais mostram que o parâmetro de assimetria β para fotoelétrons de *camada-s* não é sempre igual a dois e depende da energia do fóton. Essa dependência é devida às interações relativísticas elétron-íon (principalmente *spin*-órbita), que permitem no mínimo dois canais de estado final para o fotoelétron escapar. Ela é maior perto da seção de choque mínima, devido à rápidas mudanças nas magnitudes relativas das amplitudes para os vários canais. É maior, também, nas vizinhanças das ressonâncias, devido à interações de configurações.

Como vimos no Capítulo 2.2.4, para o processo aqui estudado a formulação para o **Parâmetro de Assimetria β** é dada por

$$\beta = 2 \frac{R_{-2}R_{-2}^* + (R_1R_{-2}^* + R_{-2}R_1^*)}{R_1R_1^* + 2R_{-2}R_{-2}^*} \quad (4.34)$$

onde

$$R_1 = ie^{i\delta_1}(3 \langle Q_{p1} | P_{n-1} \rangle + \langle P_{p1} | Q_{n-1} \rangle)$$

$$R_{-2} = -ie^{i\delta_{-2}} 2 \langle P_{p-2} | Q_{n-1} \rangle$$

Os resultados aqui apresentados mostram que o Parâmetro de Assimetria β varia com a energia do fotoelétron no intervalo $-1 \leq \beta \leq 2$ ³. O intervalo de energia desta variação é maior quanto maior é o número atômico do elemento químico, conforme podemos perceber na Fig. 4.8. Isto nos mostra que a intensidade das interações relativísticas torna-se mais importante com o aumento do número atômico.

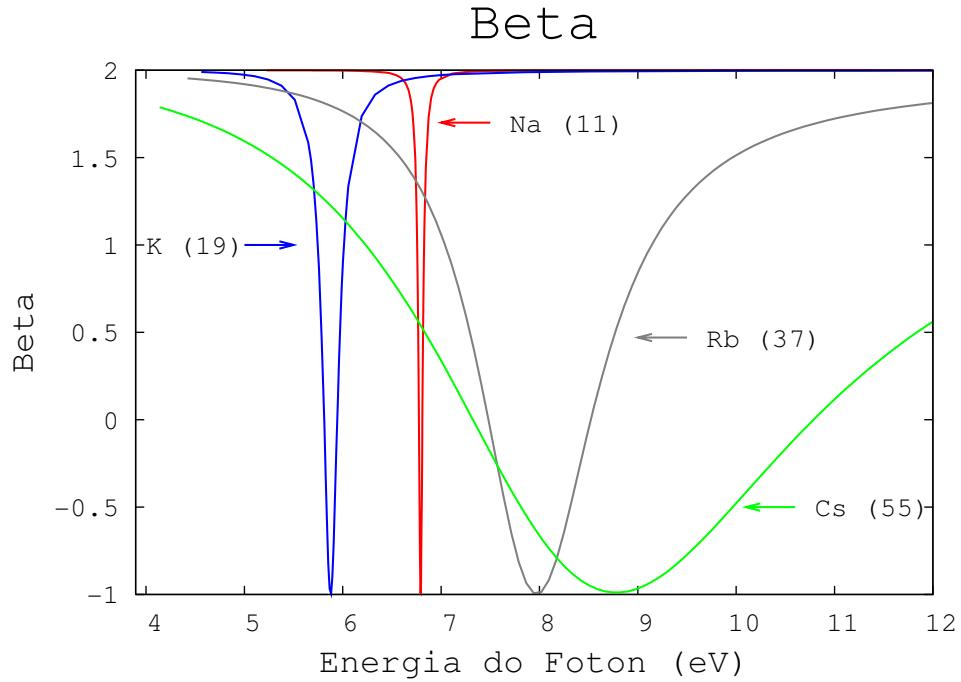
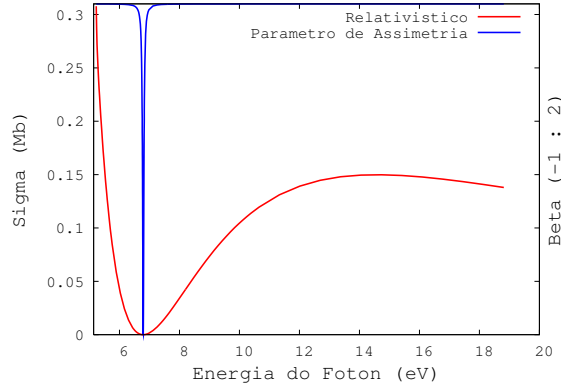


Figura 4.8: Comparação do Parâmetro de Assimetria para os Átomos estudados.

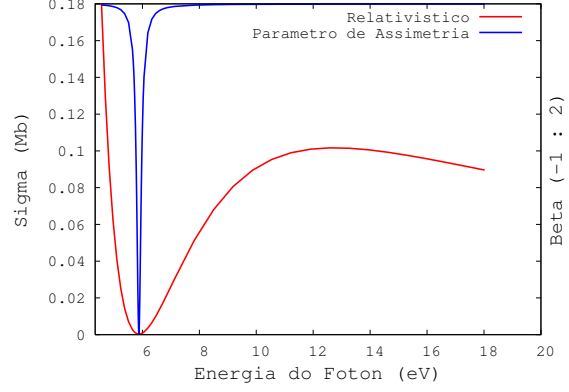
(Entre parêntesis encontra-se o número atômico de cada elemento.)

³No Apêndice A encontra-se a discussão sobre este intervalo de variação.

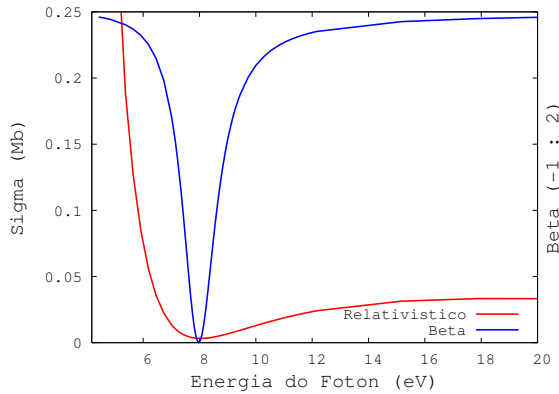
Através da Fig. 4.9, apresentamos os resultados da Seção de Choque Total de Fotoionização Relativística e do Parâmetro de Assimetria β para cada um dos elementos. Fica claro que a maior variação de β ocorre nas proximidades do Mínimo de Cooper (seção de choque total quase-zero), como havíamos discutido no Capítulo 3.3. Assim, nossos cálculos mostram que as interações relativísticas são mais acentuadas nesse intervalo de energia.



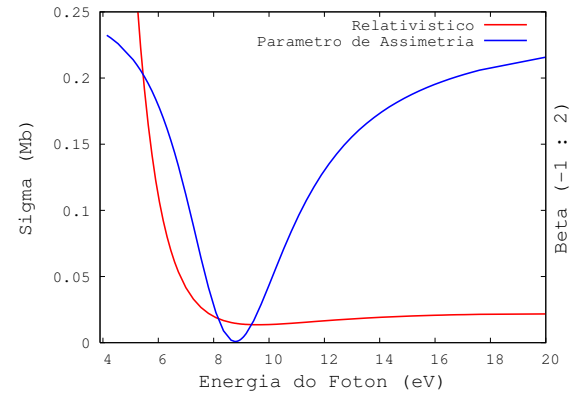
(a) Na (11) IP=5.139(eV)



(b) K (19) IP=4.341(eV)



(c) Rb (37) IP=4.177(eV)



(d) Cs (55) IP=3.894(eV)

Figura 4.9: Verificação da variação do Parâmetro de Assimetria nas proximidades do Mínimo de Cooper.

O gráfico da Fig. 4.10 faz uma comparação do nosso cálculo relativístico do Parâmetro de Assimetria do Sódio com Cálculos “Dirac-Fock”(DF) efetuados por Ong and Manson [43] (1978), [44] (1979) e Cálculos “Relativistic Random-Phase-Approximation”(RRPA) obtidos por Fink and Johnson [39] (1986). Nos vários cálculos os mínimos ocorrem em um intervalo de menos de 1 eV. Para o átomo de sódio, infelizmente, não encontramos na literatura nenhum dado experimental do Parâmetro de Assimetria.

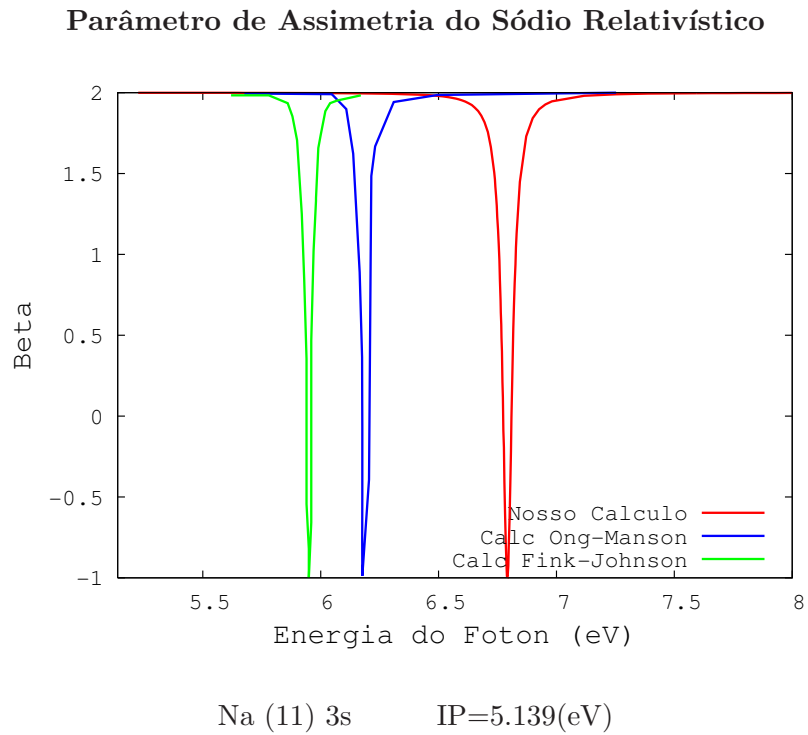


Figura 4.10: Comparação do Parâmetro de Assimetria para o Sódio: Nosso Cálculo Relativístico vs cálculos DF e RRPA.

O gráfico da Fig. 4.11 faz uma comparação do nosso Cálculo Relativístico para o Potássio com o cálculo Dirac-Fock (DF) efetuado por Ong and Manson [44] (1979), dado experimental obtido por Chaffee [45] (1931) e Cálculos RRPA executados por Fink and Johnson [39] (1986).

Novamente, nosso mínimo e o mínimo mostrado por Ong and Manson estão dentro de um intervalo de 1 eV. O dado experimental não nos fornece informações sobre o comportamento de β , pois trata-se de apenas um ponto.

O resultado de Fink and Johnson parece mais discrepante em relação aos dois outros cálculos. Notamos também que, dada a inclinação da curva apresentada por esses autores, o mínimo em $\beta = -1$ ocorreria a uma energia menor que o IP para o K, ou seja, antes do limiar da fotoionização.

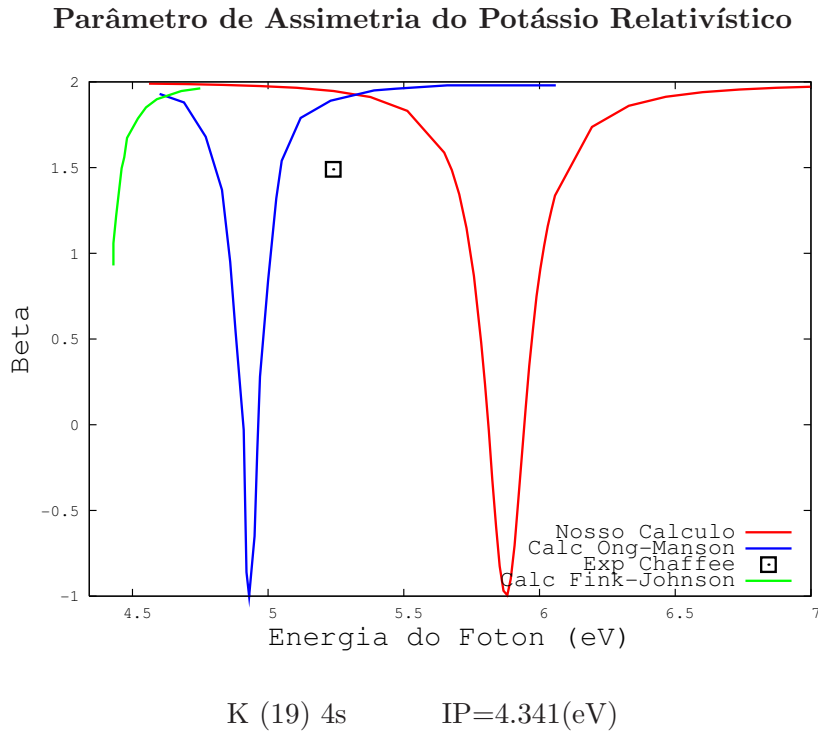


Figura 4.11: Comparação do Parâmetro de Assimetria para o Potássio: Nosso Cálculo Relativístico, com o dado Experimental existente, Cálculos Dirac-Fock e RRPA.

O gráfico da Fig. 4.12 faz uma comparação do Parâmetro de Assimetria para o Rubídio: Nosso Cálculo Relativístico, Cálculo Dirac-Fock (DF) efetuado por Ong and Manson [44] (1979), dados experimentais obtidos por Yin and Elliott [46] (1992) e Cálculos RRPA executados por Fink and Johnson [39] (1986).

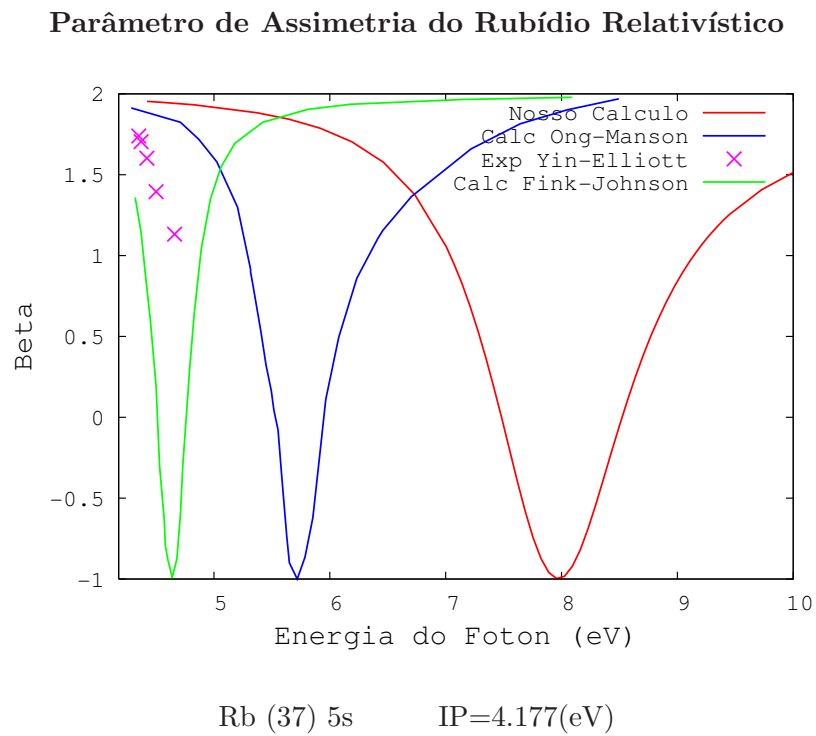


Figura 4.12: Comparação do Parâmetro de Assimetria para o Rubídio: Nosso Cálculo Relativístico, dados Experimentais existentes, Cálculos Dirac-Fock e RRPA.

O gráfico da Fig. 4.13 faz uma comparação do Parâmetro de Assimetria para o Césio: Nosso Cálculo Relativístico, Cálculo Dirac-Fock (DF) efetuado por Ong and Manson [44] (1979), dados “quasiexperimentais” ⁴ obtidos por Marr [47] (1974) e Cálculos RRPA executados por Fink and Johnson [39] (1986).

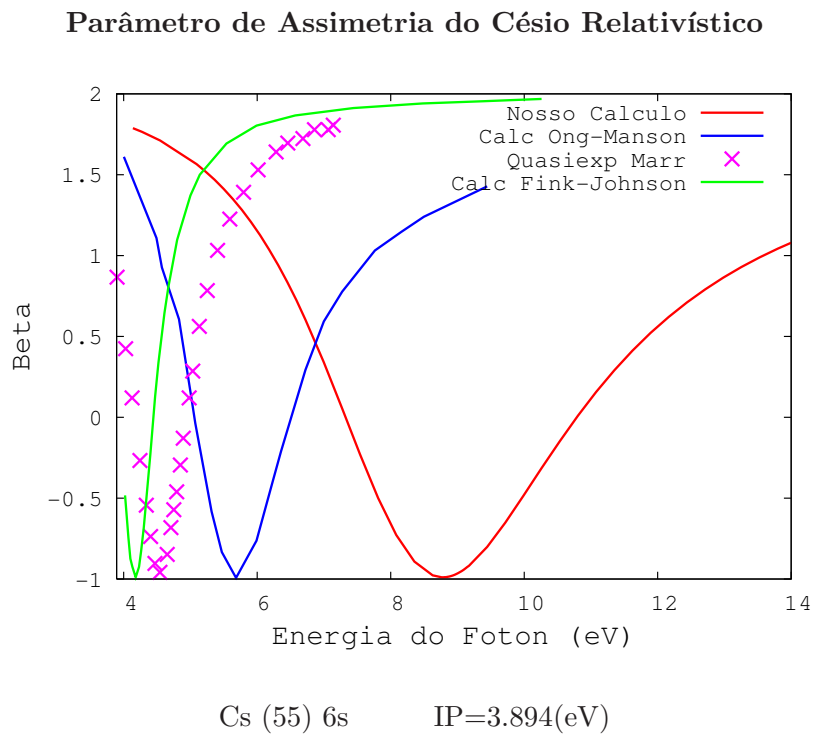


Figura 4.13: Comparação do Parâmetro de Assimetria para o Césio: Nosso Cálculo Relativístico, dados Experimentais existentes e Cálculos Dirac-Fock e RRPA.

⁴Na realidade a quantidade de medidas é bastante pequena e esta curva é resultado de extrapolações.

O Rb e o Cs são os átomos mais pesados estudados neste trabalho. Para estes átomos os efeitos relativísticos são importantes para um intervalo maior de energia, em comparação com os átomos mais leves (Na e K). Em função disso, as diferenças entre as aproximações utilizadas em diferentes cálculos tornam-se mais evidentes, como pode ser visto nas Figs. 4.12 e 4.13. Além disso, no caso do Rb, há poucos pontos experimentais, todos muito próximos do limiar da fotoionização, de forma que não se pode saber com certeza a posição do mínimo experimental.

Para o Césio, a curva destacada com cruzeiros mostra os resultados *quasi-experimentais*⁵ de G. V. Marr [47] que foram obtidos utilizando os dados experimentais de Baum *et al.* [48] para a função de perturbação *spin*-órbita dada por Fano [49], que neste caso é o único efeito relativístico considerado. Além disso, os cálculos foram feitos considerando luz circularmente polarizada enquanto utilizamos polarização linear para o fóton incidente.

⁵Resultados calculados a partir de dados experimentais.

Capítulo 5

Conclusão

Neste estudo apresentamos a Seção de Choque e o Parâmetro de Assimetria para os processos de fotoionização das camadas mais externas dos átomos de Sódio, Potássio, Rubídio e Césio. Incluímos os efeitos relativísticos na fotoionização que ocorre através de luz linearmente polarizada, numa transição de dipolo elétrico, sob a ótica da Aproximação da Densidade Local (LDA).

A utilização do Estado de Transição de meia ocupação trouxe o grande benefício de obtermos um único valor para as quantidades calculadas o que, além de propiciar resultados sem diferenças entre aqueles obtidos com base na “velocidade” ou “comprimento”, reduz a formulação necessária para os cálculos, requerendo assim, menor tempo de utilização de computadores.

Através dos resultados obtidos, pudemos observar que os Potenciais de Ionização (IP) estão em excelente concordância com a experiência, com erro menor que 3 %.

Nossos cálculos reproduzem os Mínimos de Cooper, que são característicos das Seções de Choque dos processos estudados. Da análise desses mínimos, pudemos observar a influência que eles exercem sobre o Parâmetro de Assimetria.

Os resultados mostram que os efeitos relativísticos se manifestam de forma mais expressiva na medida que aumentamos o número atômico, conforme o esperado. Este comportamento ficou mais evidente pela variação das curvas do Parâmetro de Assimetria, em relação à energia do fóton. Pudemos observar que o intervalo de energia desta variação é maior, quanto mais pesado é o átomo. Porém, há que se observar que mesmo para átomos mais leves, como por exemplo o

Sódio, estes efeitos se fazem presentes.

Da análise dos nossos cálculos, concluímos que a introdução dos efeitos relativísticos produz mínimos nas energias sistematicamente mais altas que as observadas na formulação não relativística. Além disso, as quantidades calculadas pela teoria não relativística já apresenta esses mínimos nas energias superiores às aquelas mostradas pelos dados experimentais. Percebemos, entretanto, que este fenômeno é comum também aos cálculos Dirac-Fock efetuados por Ong and Manson [44]. Existem algumas hipóteses para esse comportamento:

- As poucas experiências existentes podem estar contaminadas por outros processos que não somente a fotoionização ou ainda, pela utilização de outras teorias na manipulação dos dados, fazendo com que os mínimos situem-se em energias mais baixas;
- Considerando que nossos programas foram devidamente depurados, restam possíveis ajustes na formulação teórica.

De qualquer forma, o atual trabalho mostra que os estudos de fotoionização atômica são muito escassos e fragmentados e os resultados obtidos nesta tese servem como motivação para futuros desenvolvimentos, tanto experimentais como teóricos.

O problema aqui exposto é somente um dos muitos que poderiam ser estudados com as “ferramentas” utilizadas. Através destes mecanismos, poderíamos sugerir o estudo da fotoionização, do ponto de vista relativístico, de outras camadas de valência dos átomos, sejam eles de camada aberta ou não e também, os processos que envolvam elétrons de camadas atômicas internas.

Uma outra possibilidade seria a aplicação da teoria aqui desenvolvida para moléculas, porém neste caso, seria necessário o desenvolvimento de programação específica, já que a utilizada neste trabalho aplica-se somente a átomos.

Apêndice A

Intervalo de Variação do Parâmetro de Assimetria β

Neste apêndice vamos discutir alguns aspectos gerais da distribuição angular do fotoelêtron, tais como o intervalo de variação do Parâmetro de Assimetria β e sua dependência da energia [50].

Yong (1948) mostrou que quando um elétron interage com um alvo atômico ou molecular não polarizado na aproximação de dipolo elétrico (isto é, assumindo que o comprimento de onda do fóton é muito maior que as dimensões do alvo), a correlação angular entre o fóton incidente e qualquer partícula ejetada é proporcional a combinação de 1 e $\cos^2 \theta$, onde θ mede o ângulo da partícula que sai com respeito ao vetor de polarização do fóton incidente. O limite superior de 2 na potência de $\cos \theta$, que determina a distribuição angular, é fixado pelo momento angular orbital da unidade transmitida para o alvo pelo fóton absorvido, na aproximação de dipolo elétrico. A distribuição angular não tem termos lineares em $\cos \theta$ já que a paridade é conservada num processo de fotoabsorção.

Então, a Seção de Choque Diferencial para a Fotoionização de um alvo não polarizado por luz incidente linearmente polarizada (*linpol*) na aproximação de dipolo elétrico, pode ser escrita como [12], [51]

$$\left[\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right]_{linpol} = \frac{\sigma}{4\pi} [1 + \beta P_2(\cos\theta)] \quad (\text{A.1})$$

onde

σ é a seção de choque total de fotoionização;

β é o parâmetro de assimetria ;

$P_2(\cos\theta) = \frac{1}{2} (3\cos^2\theta - 1)$ e

θ é medido com respeito ao vetor de polarização da luz incidente.

A distribuição angular é totalmente determinada pelo parâmetro de assimetria β que inclui todas as informações relevantes. A seção de choque total σ determina a intensidade total do processo. Para obtermos o intervalo de variação permitido ao Parâmetro de Assimetria β , façamos a seguinte análise:

Sabemos que

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \geq 0$$

para todos os valores de θ , assim podemos escrever

$$\frac{\sigma}{4\pi} [1 + \beta P_2 \cos\theta] \geq 0$$

mas por definição temos que

$$\sigma \geq 0$$

de onde concluímos que

$$1 + \beta P_2 \cos\theta \geq 0$$

e como

$$P_2 \cos\theta = \frac{1}{2} (3\cos^2\theta - 1)$$

vem que

$$1 + \frac{\beta}{2} (3\cos^2\theta - 1) \geq 0$$

Agora fazendo $\cos \theta = x$, temos que

$$\frac{\beta}{2} (1 - 3x^2) \leq 1$$

então

- para $1 - 3x^2 > 0$ $x^2 < \frac{1}{3}$ $\beta \leq \frac{2}{1-3x^2}$
- para $1 - 3x^2 < 0$ $x^2 > \frac{1}{3}$ $\beta \geq -\frac{2}{3x^2-1}$

Variação do Parâmetro de Assimetria β

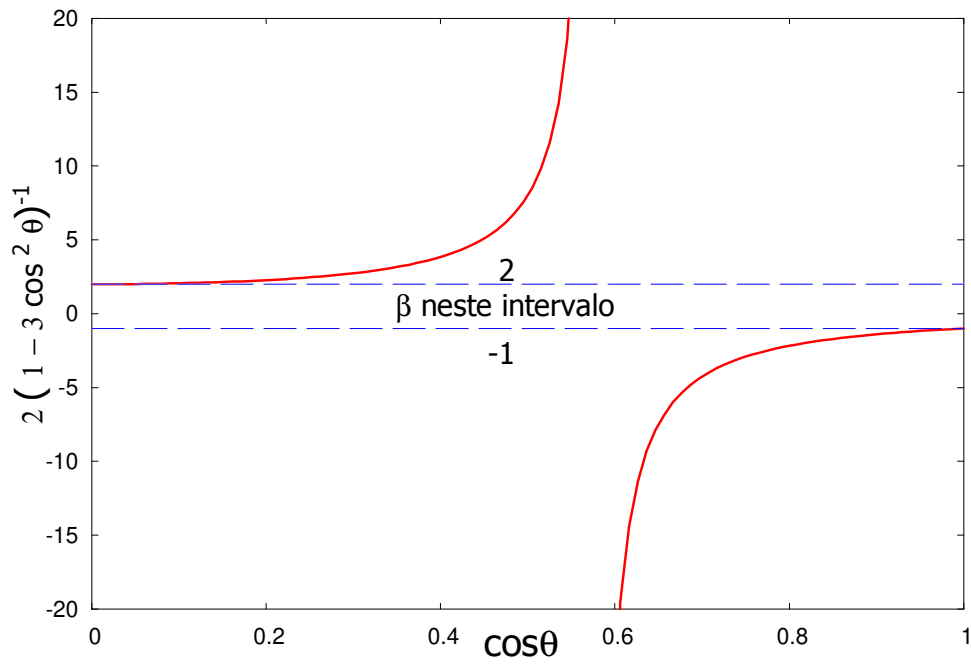


Figura A.1: Intervalo de Variação de β : $-1 \leq \beta \leq 2$.

Através da Fig. A.1, podemos perceber que o Parâmetro de Assimetria β só poderá assumir valores entre -1 e 2 já que, caso contrário, teríamos valores de seções de choque negativas, o que por definição não é permitido.

É importante salientar que polarizações alternativas da luz incidente não trazem informações dinâmicas adicionais ao processo de fotoionização, porque embora a seção de choque diferencial possa mudar, ela sempre poderá ser expressa em termos de σ e β .

No intuito de ilustrarmos esta asserção, tomemos como exemplo uma luz incidente não polarizada (*naopol*), que pode ser expressa pela combinação linear de dois feixes de luz linearmente polarizados sem ligação e de igual vibração ao longo do eixo ortogonal x e y

$$\left[\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right]_{naopol} = \frac{1}{2} \frac{\sigma}{4\pi} [1 + \beta P_2 \cos \theta_x] + \frac{1}{2} \frac{\sigma}{4\pi} [1 + \beta P_2 \cos \theta_y] \quad (\text{A.2})$$

Tomando o eixo z como direção do feixe de luz do fóton não polarizado incidente e usando

$$\cos^2 \theta_x + \cos^2 \theta_y + \cos^2 \theta_z = 1$$

e que

$$P_2 \cos \theta = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

teremos

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right]_{naopol} &= \frac{1}{2} \frac{\sigma}{4\pi} \left\{ \left[1 + \frac{1}{2} \beta (3 \cos^2 \theta_x - 1) \right] + \frac{1}{2} \frac{\sigma}{4\pi} \left[1 + \frac{1}{2} \beta (3 \cos^2 \theta_y - 1) \right] \right\} \\ \left[\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right]_{naopol} &= \frac{1}{2} \frac{\sigma}{4\pi} \left[2 + \frac{1}{2} \beta (-2 + 3 (\cos^2 \theta_x + \cos^2 \theta_y)) \right] \\ \left[\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right]_{naopol} &= \frac{1}{2} \frac{\sigma}{4\pi} \left[2 + \frac{1}{2} \beta (-2 + 3 (1 - \cos^2 \theta_z)) \right] \\ \left[\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right]_{naopol} &= \frac{1}{2} \frac{\sigma}{4\pi} \left[2 + \frac{1}{2} \beta (1 - 3 \cos^2 \theta_z) \right] \\ \left[\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right]_{naopol} &= \frac{1}{2} \frac{\sigma}{4\pi} [2 - \beta P_2 \cos \theta_z] \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Em todos os casos de polarização da luz incidente, toda informação dinâmica da distribuição angular do fotoelétron está contida no Parâmetro de Assimetria β .

Apêndice B

A Distribuição Angular é independente de m_l

Neste apêndice, damos uma prova de que a distribuição angular é independente de m_l , a projeção do momento angular eletrônico do elétron fotoionizado no eixo z [52].

Definimos $\Delta = M_f - M_i$, onde M_i e M_f são os valores iniciais e finais de M_L , a projeção do momento angular eletrônico total. A soma sobre todas as polarizações lineares (Q) é equivalente a soma sobre todas as orientações do átomo.

Segundo Tully [53], podemos escrever

$$\beta\sigma_{total} = \sum_{l\lambda m\mu Q} 5A_{lm}A_{\lambda\mu}^*(-)^{\Lambda}[l, \lambda]^{1/2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 \\ \Delta - m & \mu - \Delta & Q \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda & l & 2 \\ \mu & -m & Q \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \lambda & l & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B.1})$$

com

$$A_{lm} = \langle plm|r|n'l'm'\rangle = (-)^m[\lambda, l'] \begin{pmatrix} l & 1 & l' \\ -m & q & m' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & 1 & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} D_{lm} \quad (\text{B.2})$$

e

$$A_{\lambda\mu} = \langle p\lambda\mu|r|n'l'm'\rangle = (-)^{\mu}[\lambda, l'] \begin{pmatrix} \lambda & 1 & l' \\ -\mu & q' & m' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda & 1 & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} D_{\lambda\mu} \quad (\text{B.3})$$

Representamos o orbital contínuo com p (o momento linear) e l' é o momento angular eletrônico do elétron sendo ionizado. Precisamos provar que a distribuição angular é independente de Δ , já que $\Delta = m'$.

Substituindo as Eqs.(B.2) e (B.3) na Eq.(B.1)

$$\beta\sigma_{total} = \sum_{l\lambda} 5[l, \lambda, l'] \begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda & l & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & 1 & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda & l & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} S_{\lambda l} \quad (\text{B.4})$$

onde $S_{\lambda l}$ contém somente termos dependentes de m' e é dado por

$$S_{\lambda l} = \sum_{m\mu Q} (-)^{\Delta-m-\mu} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 \\ \Delta-m & \mu-\Delta & Q \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda & l & 2 \\ \mu & -m & Q \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda & 1 & l' \\ -m & q & \Delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda & l & l' \\ -\mu & q' & \Delta \end{pmatrix} S_{\lambda l} \quad (\text{B.5})$$

Temos que $q = m - \Delta$, e $q' = \mu - \Delta$ para os símbolos $3j$ não serem zero. Fazendo uso da identidade dada por Rotenberg [54] (pag. 17)

$$\sum_Q \begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 \\ q & q' & Q \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda & l & 2 \\ \mu & -m & Q \end{pmatrix} = \sum_{l''Q'} (-)^{l'-q-\mu}[l''] \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & 2 \\ \lambda & l & l'' \end{matrix} \right\} \begin{pmatrix} \lambda & l & l'' \\ -\mu & q' & Q' \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 1 & l & l'' \\ -q & m & -Q' \end{pmatrix} \quad (\text{B.6})$$

obtemos

$$S_{\lambda l} = \sum_{l'', m, \mu} (-)^{l''}[l''] \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & 2 \\ \lambda & l & l'' \end{matrix} \right\} \begin{pmatrix} \lambda & l & l'' \\ -\mu & q' & \Delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda & 1 & l' \\ -\mu & q' & \Delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & 1 & l'' \\ -m & q & \Delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & 1 & l' \\ -m & q & \Delta \end{pmatrix} \quad (\text{B.7})$$

onde escrevemos $Q' = \mu - q' = m - q = \Delta$.

Os valores de q e q' são determinados pelos símbolos $3j$, e podemos então somar sobre eles. Da ortogonalidade dos símbolos $3j$

$$\sum_{m,q} \begin{pmatrix} \lambda & l & l'' \\ -\mu & q' & \Delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda & 1 & l' \\ -\mu & q & \Delta \end{pmatrix} = \frac{\delta_{l'l''}}{2l'+1} etc \quad (\text{B.8})$$

encontramos

$$S_{\lambda l} = \frac{(-)^{l'}}{2l'+1} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & 2 \\ \lambda & l & l'' \end{Bmatrix} \quad (\text{B.9})$$

Então β é independente de Δ e de $m_{l'}$, sem levar em consideração o valor inicial de L .

Apêndice C

Provando que $\frac{\partial E}{\partial n_i} = \epsilon_i$

Neste Apêndice, que é baseado no trabalho de J. F. Janak [28], pretendemos demonstrar que a derivada da energia total com respeito a ocupação de um orbital é igual ao autovalor da Hamiltoniana de um-elétron para o orbital. Esta é a versão da Teoria do Funcional Densidade (DFT) do teorema originalmente provado por Slater [55], que o aplicou ao cálculo de energias de excitação pela introdução do “Estado de Transição” [29] (Capítulo 3.2). Como já tivemos oportunidade de ver, essa extensão do conceito de Estado de Transição para DFT tem aplicações para uma série de classes de problemas, tais como potenciais de ionização, afinidades de átomos e moléculas e a função trabalho de superfícies sólidas.

O procedimento que iremos adotar é o seguinte: primeiro damos um pequeno sumário da DFT introduzindo em seguida, uma generalização da energia total $\vec{E}$ que é definida por números totais de partículas fracionários. Isto nos permitirá analisar as derivadas de E com respeito ao número de ocupação e usaremos $\vec{E}$ para fazer uma ligação entre as energias dos estados fundamentais dos sistemas de N e $(N + 1)$ partículas.

Em DFT a energia total é um funcional da densidade eletrônica $n(\vec{r})$

$$E[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + E_{ee}[n(\vec{r})] + E_{tc}[n(\vec{r})] \quad (\text{C.1})$$

onde $T[n(\vec{r})]$ é a energia cinética de um sistema não interagente de elétrons com a mesma densidade de carga $n(\vec{r})$, $E_{ee}[n(\vec{r})]$ é a clássica energia de Coulomb e $E_{tc}[n(\vec{r})]$ é o funcional de troca e correlação. Como $E_{tc}[n(\vec{r})]$ não pode ser perfeitamente conhecido, a utilidade da DFT encontra-se no fato de que o funcional de troca-correlação pode ser amenizado por aproximações,

isto é, na teoria da densidade local, é tomado como sendo a integral sobre $\vec{r}$ da mesma função de $n(\vec{r})$ como se esta fosse a densidade de um gás homogêneo de elétrons [24]. A minimização da energia total com respeito a $n(\vec{r})$ leva à equação geral de uma partícula (em unidades do Rydberg)

$$[-\nabla^2 + V_{ee}(\vec{r}) + V_{tc}(\vec{r})] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (\text{C.2})$$

onde $V_{ee}(\vec{r}) \equiv \delta E_{ee} / \delta n(\vec{r})$ é o potencial clássico de Coulomb e $V_{tc} \equiv \delta E_{tc} / \delta n(\vec{r})$ é o potencial de troca e correlação. A Eq. (C.2) deve ser resolvida auto-consistentemente com a condição

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{C.3})$$

onde a soma se dá até o menor N das soluções normalizadas da Eq. (C.2) para um sistema de N -elétrons. Se V_{tc} fosse o potencial de correlação exato, a solução auto-consistente das Eqs. (C.2) e (C.3) poderia levar à densidade de carga exata do estado fundamental do sistema. Vamos introduzir a quantidade

$$t_i = \int \psi_i^* (-\nabla^2) \psi_i d\vec{r} = \epsilon_i - \int \psi_i^* (V_{ee} + V_{tc}) \psi_i d\vec{r} \quad (\text{C.4})$$

em termos da qual a energia cinética $T[n(\vec{r})]$ é definida como

$$T[n(\vec{r})] = \sum_{i=1}^N t_i \quad (\text{C.5})$$

para um sistema de N -elétrons (em outras palavras, dada a solução auto-consistente da Eq. (C.2) pode-se construir t_i da Eq. (C.4) e então construir $T[n(\vec{r})]$ pela soma dos t_i 's dos mais baixos N estados). É importante salientar que $T[n(\vec{r})]$ é definida somente em termos das menores N soluções da Eq. (C.2), sob a condição auto-consistente dada na Eq. (C.3).

A teoria mostrada abaixo aplica-se somente para o estado fundamental. Como o estado em que a ocupação de um dos estados de uma partícula simples foi infinitesimalmente mudado não é necessariamente um estado fundamental, esta teoria não pode ser usada diretamente para o cálculo de derivadas com respeito a ocupação. Entretanto, uma sutil generalização da teoria pode ser construída introduzindo números de ocupação n_i para cada um dos estados, e definindo a densidade de carga por

$$n(\vec{r}) = \sum_i n_i |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{C.6})$$

Se tomamos os n_i 's como parâmetros, fica claro que uma solução auto-consistente das Eqs. (C.2) e (C.6) pode ser encontrada para qualquer conjunto de n_i 's dado, incluindo valores não inteiros. Definimos

$$\bar{T} \equiv \sum_i n_i t_i \quad (\text{C.7})$$

Então, para um dado conjunto de n_i 's, a solução auto-consistente da Eqs. (C.2) e (C.6) fará

$$\bar{E} \equiv \bar{T} + E_{ee}[n(\vec{r})] + E_{tc}[n(\vec{r})] \quad (\text{C.8})$$

estacionário [E_{ee} e E_{tc} dependem dos n_i 's através da Eq. (C.6)].

Isto é facilmente provado variando $\bar{E}$ com relação a ψ_i^* , sob a condição de que todos os ψ_i são normalizados. Embora ele seja bem definido matematicamente, $\bar{E}$ não é igual a energia total E geral, porque $T[n(\vec{r})]$ não é igual a $\bar{T}$ para um conjunto arbitrário de n_i 's. Entretanto, quando os n_i 's têm a forma da distribuição de Fermi-Dirac, $\bar{E}$ é, por construção, numericamente igual a energia total E . Assim a Eq. (C.8) define uma quantidade que é uma função contínua de n_i , estacionária mediante variações na densidade eletrônica para um conjunto arbitrário de n_i 's (incluindo valores não inteiros), desde que as Eqs. (C.2) e (C.6) sejam satisfeitas e assumam valor igual a energia total, com os n_i 's assumindo a forma da distribuição de Fermi.

$\bar{E}$ desempenha um importante papel em qualquer problema no qual seja útil introduzir números de ocupação fracionários ou número total de elétrons fracionários (A energia total de Hohenberg-Kohn [23] é definida somente para números de elétrons totais inteiros). Por exemplo, $\bar{E}$ define uma função que pode ser usada para fazer uma conexão contínua entre as energias dos estados fundamentais de um sistema de N e $(N + 1)$ partículas, introduzindo um aumento fracionário gradual de um elétron no mais baixo nível desocupado do sistema de partícula N .

Como no “Estado de Transição” de Slater [29], uma aproximação “interpolada” para a diferença entre as energias dos estados fundamentais dos sistemas de N e $(N + 1)$ partículas, pode ser obtida das derivadas parciais de $\bar{E}$ calculadas a meio caminho do estado. Como $\bar{E}$ é uma quantidade matemática auxiliar, definida para ocupações fracionárias, este é um procedimento perfeitamente legítimo dentro do escopo da DFT.

Vamos agora provar propriedades úteis de $\bar{E}$. Considerando a variação de $\bar{E}$ com respeito a um dos n_i 's, permitindo que os orbitais relaxem, teremos a partir da Eq. (C.8)

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial n_i} = t_i + \sum_j n_j \frac{\partial t_j}{\partial n_i} + \int (V_{ee} + V_{tc}) \left(|\psi_i|^2 + \sum_j n_j \frac{\partial |\psi_j|^2}{\partial n_i} \right) d\vec{r} \quad (\text{C.9})$$

Introduzindo a segunda parte da Eq. (C.4)

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial n_i} = \epsilon_i + \sum_j n_j \left(\frac{\partial t_j}{\partial n_i} + \int (V_{ee} + V_{tc}) \frac{\partial |\psi_j|^2}{\partial n_i} d\vec{r} \right) \quad (\text{C.10})$$

Agora, de acordo com a primeira parte da Eq. (C.4)

$$\frac{\partial t_j}{\partial n_i} = \int \frac{\partial \psi_j^*}{\partial n_i} (-\nabla^2) \psi_j d\vec{r} + c.c. \quad (\text{C.11})$$

onde $c.c.$ é o complexo conjugado do termo anterior. Introduzindo isto na Eq. (C.10), encontramos

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial n_i} = \epsilon_i + \sum_j n_j \left(\int \frac{\partial \psi_j^*}{\partial n_i} (-\nabla^2 + V_{ee} + V_{tc}) \psi_j d\vec{r} + c.c. \right) \quad (\text{C.12})$$

Entretanto, de acordo com a Eq. (C.2), o último termo

$$\sum_j n_j \epsilon_j \frac{\partial}{\partial n_i} \int |\psi_j|^2 d\vec{r} = 0 \quad (\text{C.13})$$

porque ψ_i é normalizada. Então, obtemos

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial n_i} = \epsilon_i \quad (\text{C.14})$$

independente da forma detalhada de $E_{tc}[n(\vec{r})]$.

Uma alternativa de derivação deste resultado pode ser dada pensando em $\bar{E}$ como uma função dos n_i 's e como um funcional de $n(\vec{r})$. Assim, temos

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial n_i} = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial n_i} \right)_{n(\vec{r})} + \int \frac{\delta \bar{E}}{\delta n(\vec{r})} \frac{\partial n(\vec{r})}{\partial n_i} d\vec{r} \quad (\text{C.15})$$

Agora, $\bar{E}$ é estacionário com respeito a variações em $n(\vec{r})$ quando as Eqs. (C.2) e (C.3) são satisfeitas; segue que $\delta \bar{E} / \delta n(\vec{r}) = 0$. Então, somente o primeiro termo na Eq. (C.15) sobrevive e podemos mostrar, pelas Eqs. (C.9) e (C.12) ou através da teoria de perturbação de primeira ordem, que este termo é igual a ϵ_i . Como o teorema de Hohenberg-Khon aplica-se somente para variações nas quais o número total de partículas é fixo, esta derivação mostra explicitamente como a Eq. (C.14) é uma extensão da teoria de Hohenberg-Khon-Sham, porque o primeiro termo na Eq. (C.15) é a mudança em $\bar{E}$ devido à variação no número de partículas (o segundo termo em $\bar{E}$ é devido a variação na densidade de carga).

Vamos considerar, usando a Eq. (C.14), conectar os estados fundamentais dos sistemas de N e $(N+1)$ partículas, pela introdução de n ($0 \leq n \leq 1$) elétrons no mais baixo nível desocupado. Como $\bar{E}$ é igual a verdadeira energia total para $n = 0$ ou $n = 1$, temos exatamente

$$E_{N+1} - E_N = \int_0^1 \epsilon_i(n) dn \quad (\text{C.16})$$

Aproximações baseadas em técnicas numéricas para executar integrais podem ser introduzidas no cálculo de $\epsilon_i(n)$ para todos os valores de n entre 0 e 1. Por exemplo, o Estado de Transição [29] corresponde a aproximação de menor ordem da função dentro da integral, no ponto médio $n = 1/2$. Aproximações de maior ordem podem também ser usadas.

Bibliografia

- [1] A. Sommerfeld, *Ann. Phys. Lpz.***51**, 1 (1916); *Ibid.***51**, 44 (1916); *Ibid.***51**, 125 (1916)
- [2] G. Breit, *Phys. Rev.***34**, 553 (1929); *Ibid.***36**, 383 (1930); *Ibid.***39**, 616 (1932)
- [3] B. Swirles, *Proc. Roy. Soc. A* **152**, 625 (1935)
- [4] I. P. Grant, *Proc. Soc. A*, **262**, 555 (1961)
- [5] I. P. Grant, *Adv. Phys.*, **19**, 747 (1970)
- [6] G. Racah, *Phys. Rev.***62**, 438 (1942)
- [7] J. Cooper, *Phys. Rev.* **128**, 681 (1962)
- [8] H. A. Bethe and E. E. Salpeter , *Quantum Mechanics of One and Two Electron Systems*, (Berlim: Springer-Verlag) (1957)
- [9] D. R. Hartree, *The calculations of atomic structures*, (New York: John Willey) (1957)
- [10] M. E. Rose, *Elementary theory of angular momentum*, (New York: John Willey) (1957)
- [11] P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc. A* **117**, 610 (1928a); *Ibid.***118**, 31 (1928b); *Principles of Quantum Mechanics 4th edition*, (Oxford: Clarendon Press) (1958)
- [12] J. Cooper and R. N. Zare, *Lectures in Theoretical Physics* **XI-C**, 317 (1969)
- [13] W. R. Alling and W. R. Johnson, *Phys. Rev. A* **139**, 1050 (1965)
- [14] D. W. Walker, *Adv. Phys.* **20**, 260 (1971)
- [15] J. J. Matese and W. R. Johnson, *Phys. Rev. A* **140**, 1 (1965)

- [16] U. Fano and J. W. Cooper, *Rev. Mod. Phys.*, **40**, 441 (1968)
- [17] B. R. Judd, *Operator Techniques in Atomic Spectroscopy*, (New York:McGraw-Hill) (1963)
- [18] D. M. Brink and G. R. Satchler, *Angular Momentum*, London: Oxford University Press, (1968)
- [19] T. E. H. Walker and J. T. Waber, *Phys. Rev. Lett.* **30**, 307 (1973a)
- [20] D. J. Kennedy and S. T. Manson, *Phys. Rev. A* **5**, 227 (1972)
- [21] L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **23**, 542 (1927)
- [22] E. Fermi, *Z. Phys.* **48**, 73 (1928)
- [23] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964)
- [24] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A113 (1965)
- [25] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981)
- [26] D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980)
- [27] J. R. Leite and L. G. Ferreira, *Phys. Rev. A* **3**, 1224 (1971)
- [28] J. F. Janak, *Phys. Rev. B* **18**, 7165 (1978)
- [29] J. C. Slater, *Adv. Quantum Chem.* **6**, 1 (1972)
- [30] J. J. Yeh, *Atomic Calculation of Photoionization Cross-Sections and Asymmetry Parameters*, (New Jersey:Gordon and Breach Science Publishers) (1993)
- [31] Troullier, Martins and Froyen
- [32] *EnvironmentalChemistry.com* , (2004)
- [33] G. V. Marr and D.M. Creek, *Proc. Roy. Soc. A* **304**, 233 (1968)
- [34] R. D. Hudson, *Phys. Rev.* **135**, A1212 (1964)
- [35] R. D. Hudson and V. L. Carter, *Phys. Rev.* **139**, A1426 (1965)

- [36] T. B. Cooking and F. B. Dunning, *Phys. Rev. A* **15**, 1526 (1977)
- [37] R. F. da Costa, *Tese de Mestrado, Unicamp* (1999)
- [38] R. D. Hudson and V. L. Carter, *J. Opt. Soc. Am.* **57**, 651 (1967)
- [39] M. G. J. Fink and W. R. Johnson, *Phys. Rev. A* **34**, 3754 (1986)
- [40] R. D. Hudson and V. L. Carter, *J. Opt. Soc. Am.* **57**, 1471 (1967)
- [41] J. C. Weisheit and A. Dalgarno, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 701 (1971)
- [42] J. J. Chang and H. P. Kelly, *Phys. Rev. A* **5**, 1713 (1972)
- [43] W. Ong and S. T. Manson, *Phys. Lett. A* **66**, 17 (1978b)
- [44] W. Ong and S. T. Manson, *Phys. Rev. A* **20**, 2364 (1979b)
- [45] M. A. Chafee, *Phys. Rev.* **37**, 1233 (1931)
- [46] Yi-Yian Yin and D. S. Elliott, *Phys Rev. A* **45**, 281 (1992)
- [47] G. V. Marr, *J. Phys. B* **7**, L47 (1974)
- [48] G. Lubell M. S. and Raith W. , *Phys. Rev. A* **5**, 1073 (1972)
- [49] U. Fano, *Phys. Rev. A* **178**, 131 (1969)
- [50] S. T. Manson and A. F. Starace, *Rev. Mod. Phys.* **54**, 389 (1982)
- [51] J. Cooper and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **48**, 942 (1968)
- [52] T. E. H. Walker and J. T. Waber, *J. Phys. B* **6**, 1165 (1973b)
- [53] J. C. Tully, R. S. Berry and B. J. Dalton *Phys. Rev. A* **134**, 898 (1964)
- [54] M. Rotenberg, R. Bivins N. Metropolis and J.K. Wooten, *The 3j and 6j Symbols*, (Cambridge, Mass: MIT) (1959)
- [55] J. C. Slater and J. H. Wood, *Int. J. Quantum Chem. Suppl.*)**4**, 3 (1971)