

Seção de choque de fotoionização de átomos via Aproximação  
da Densidade Local e Pseudopotenciais

Romarly Fernandes da Costa

13 de Dezembro de 1999

# Conteúdo

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>9</b>
1.1	O problema da fotoionização situado no contexto geral dos processos de espalhamento . . . . .	10
1.2	Motivação do trabalho . . . . .	10
1.3	Organização do trabalho . . . . .	14
<b>2</b>	<b>Aspectos Teóricos</b>	<b>15</b>
2.1	Átomos num campo eletromagnético . . . . .	15
2.2	O campo eletromagnético . . . . .	18
2.3	A seção de choque diferencial de fotoionização . . . . .	21
2.4	Expressões alternativas para o elemento de matriz de transição . . . . .	23
<b>3</b>	<b>A Aproximação da Densidade Local</b>	<b>25</b>
3.1	Introdução . . . . .	25
3.2	A Teoria do Funcional da Densidade . . . . .	27
3.3	A Aproximação da Densidade Local . . . . .	31
<b>4</b>	<b>Pseudopotenciais</b>	<b>34</b>
4.1	Os Pseudopotenciais de Phillips-Kleinman . . . . .	35
4.2	Construção dos Pseudopotenciais BHS . . . . .	39
<b>5</b>	<b>Formulação Geral para o Problema de Fotoionização</b>	<b>44</b>
5.1	Introdução . . . . .	44

5.1.1	O cálculo <i>all-electron</i> . . . . .	45
5.1.2	O cálculo com pseudopotenciais . . . . .	46
5.2	Expressão analítica para as autofunções ligadas do sistema . . . . .	47
5.3	O problema de espalhamento associado à fotoionização . . . . .	49
<b>6</b>	<b>A Seção de Choque de Fotoionização</b>	<b>54</b>
<b>7</b>	<b>Resultados</b>	<b>59</b>
7.1	Cálculos de Configuração Eletrônica . . . . .	61
7.2	Átomo de Lítio . . . . .	64
7.2.1	Função de Onda Radial . . . . .	64
7.2.2	Integrando do Elemento de Matriz . . . . .	66
7.2.3	Seção de Choque de Fotoionização . . . . .	70
7.3	Átomo de Lítio - Pseudopotencial Modificado . . . . .	79
7.4	Demais Átomos . . . . .	83
7.4.1	A Função de Onda Radial . . . . .	83
7.4.2	Seção de Choque de Fotoionização . . . . .	86
<b>8</b>	<b>Conclusões</b>	<b>97</b>
<b>A</b>	<b>Estados de transição de Meia Ocupação</b>	<b>98</b>
A.1	Energia de um Átomo como função dos Números de Ocupação . . . . .	98
A.2	Autovalores de Energia para os Orbitais de Kohn-Sham . . . . .	100
A.3	Expansão da Energia Total em termos dos Números de Ocupação . . . . .	101

# Lista de Figuras

1.1	Seção de choque de fotoionização na aproximação hidrogenóide (Representação esquemática). $\sigma$ é a seção de choque medida em unidades arbitrárias e $I_1, I_2, I_3$ são potenciais de ionização.	11
1.2	Seção de choque de fotoionização do Criptônio. Resultados Experimentais: $\circ$ [3] ; $\bullet$ [4]. Cálculo Teórico: – Aproximação hidrogenóide.	12
4.1	Potencial real e pseudopotencial para o átomo de Hidrogênio	43
7.1	Potencial de Ionização ( $I$ ) e Autovalores para os Orbitais de Valência dos Átomos Alcalino-Metálicos [mais corretamente, apresentamos neste gráfico o módulo destes autovalores de modo a tornar possível a comparação com os respectivos potenciais de ionização (vide discussão no texto)]. Comparação entre os resultados numéricos e os dados disponíveis na literatura.	62
7.2	Função de onda radial para o nível 2s do átomo de Lítio (estado fundamental). Comparação entre os cálculos <i>all-electron</i> (AE) e pseudopotencial (PS). Raio de corte $r_c = 1.71$ Bohr . . .	65
7.3	Função de onda radial para o estado do contínuo correspondente à energia $E = 2.7$ eV. Comparação entre os resultados (AE) e (PS). Raio de corte $r_c = 1.06$ Bohr . . . . .	65
7.4	Integrando do elemento de matriz com o operador $r$ . Comparação entre os resultados AE (linha em preto) e PS (linha em vermelho). . . . .	67
7.5	Integrando do elemento de matriz com o operador $r$ . Comparação entre os resultados AE (linha em preto) e PS (linha em vermelho). . . . .	67
7.6	Integrando do elemento de matriz com o operador $r$ . Comparação entre os resultados AE (linha em preto) e PS (linha em vermelho). . . . .	68
7.7	Integrando do elemento de matriz com o operador $p$ . Comparação entre os resultados AE (linha em preto) e PS (linha em vermelho). . . . .	68

7.8	Integrando do elemento de matriz com o operador $p$ . Comparação entre os resultados AE (linha em preto) e PS (linha em vermelho). . . . .	69
7.9	Integrando do elemento de matriz com o operador $p$ . Comparação entre os resultados AE (linha em preto) e PS (linha em vermelho). . . . .	69
7.10	Seção de choque de fotoionização para o átomo de Lítio. Comparação entre os resultados obtidos a partir dos cálculos <i>all-electron</i> (AEOT) e com pseudopotenciais (PSOT). Ambos os cálculos utilizam os estados de ocupação total na descrição dos orbitais atômicos. O resultado experimental corresponde às medidas realizadas por G.V. Marr [55]. . . . .	71
7.11	Razão entre os elementos de matriz de transição na forma velocidade e comprimento. . . . .	72
7.12	Seção de choque de fotoionização para o átomo de Lítio. Comparação entre os resultados obtidos a partir dos cálculos <i>all-electron</i> (AEMO) e com pseudopotenciais (PSMO). Neste caso os cálculos utilizam os estados de transição de meia ocupação na descrição dos orbitais atômicos. O resultado experimental corresponde às medidas realizadas por G. V. Marr [55]. . . . .	75
7.13	Representação esquemática para o cálculo do elemento de matriz que entra na definição da seção de choque de fotoionização. . . . .	76
7.14	Seção de choque de fotoionização para o átomo de Lítio. Comparação entre os resultados obtidos a partir dos cálculos com os pseudopotenciais BHS, Modificado 1 (M1) e Modificado 2 (M2). Todos os cálculos utilizam os estados de transição de meia ocupação na descrição dos orbitais atômicos. O resultado experimental corresponde às medidas realizadas por G.V. Marr [55]. . . . .	82
7.15	Função de onda radial para o nível 3s do átomo de Sódio (estado fundamental). Comparação entre os cálculos <i>all-electron</i> (AE) e pseudopotencial (PS). Raio de corte $r_c = 1.74$ Bohr . . . . .	85
7.16	Função de onda radial para o nível 6s do átomo de Césio (estado fundamental). Comparação entre os cálculos <i>all-electron</i> (AE) e pseudopotencial (PS). Raio de corte $r_c = 4.66$ Bohr . . . . .	85

7.17	Seção de choque de fotoionização para o átomo de Sódio. Comparação entre os resultados obtidos a partir dos cálculos <i>all-electron</i> e com pseudopotencial BHS. Todos os cálculos utilizam os estados de transição de meia ocupação na descrição dos orbitais atômicos. Os resultados experimentais correspondem às medidas realizadas por G.V. Marr [55] (quadrados) e por Hudson e Carter [56] (linha pontilhada). . . . .	89
7.18	Seção de choque de fotoionização para o átomo de Sódio. Comparação entre os resultados obtidos a partir dos cálculos <i>all-electron</i> e com pseudopotencial Modificado. Todos os cálculos utilizam os estados de transição de meia ocupação na descrição dos orbitais atômicos. Os resultados experimentais correspondem às medidas realizadas por G.V. Marr [55] (quadrados) e por Hudson e Carter [56] (linha pontilhada). . . . .	90
7.19	Seção de choque de fotoionização para o átomo de Potássio. Comparação entre os resultados obtidos a partir dos cálculos <i>all-electron</i> e com pseudopotencial BHS. Todos os cálculos utilizam os estados de transição de meia ocupação na descrição dos orbitais atômicos. Os resultados experimentais correspondem às medidas realizadas por G.V. Marr [55] (quadrados) e por Hudson e Carter [56] (linha pontilhada). . . . .	93
7.20	Seção de choque de fotoionização para o átomo de Potássio. Comparação entre os resultados obtidos a partir dos cálculos <i>all-electron</i> e com o pseudopotencial Modificado. Todos os cálculos utilizam os estados de transição de meia ocupação na descrição dos orbitais atômicos. Os resultados experimentais correspondem às medidas realizadas por G.V. Marr [55] (quadrados) e por Hudson e Carter [56] (linha pontilhada). . . . .	94
7.21	Seção de choque de fotoionização para o átomo de Rubídio. Comparação entre os resultados obtidos a partir dos cálculos <i>all-electron</i> e com pseudopotencial BHS. Todos os cálculos utilizam os estados de transição de meia ocupação na descrição dos orbitais atômicos. O resultado experimental corresponde às medidas realizadas por G.V. Marr [55]. . . . .	95

7.22 Seção de choque de fotoionização para o átomo de Rubídio. Comparação entre os resultados obtidos a partir dos cálculos *all-electron* e com o pseudopotencial Modificado. Todos os cálculos utilizam os estados de transição de meia ocupação na descrição dos orbitais atômicos. O resultado experimental corresponde às medidas realizadas por G.V. Marr [55]. . . . . 96

# Lista de Tabelas

7.1	Configuração de referência dos estados excitados ( $l=1, 2$ e $3$ ) utilizadas na construção dos pseudopotenciais BHS para os átomos alcalino-metálicos. . . . .	60
7.2	Nível de cálculo . . . . .	60
7.3	Potencial de Ionização e Autovalores para os Orbitais de Valência dos Átomos Alcalino-Metálicos. Comparação entre os resultados numéricos e os dados disponíveis na literatura. . . . .	61
7.4	Cálculo da área total que corresponde à integral do elemento de matriz de transição. Comparação entre os resultados obtidos a partir dos cálculos <i>all-electron</i> (AEMO) e com pseudopotenciais (PSMO), que utilizam os estados de transição de meia ocupação na descrição do orbital atômico de valência. . . . .	77
7.5	Comparação entre a diferença percentual para o quadrado do elemento de matriz de transição e para a seção de choque de fotoionização na forma comprimento, obtidos a partir dos cálculos AEMO e PSMO. . . . .	78
7.6	Comparação entre a diferença percentual para o quadrado do elemento de matriz de transição e para a seção de choque de fotoionização na forma velocidade, obtidos a partir dos cálculos AEMO e PSMO. . . . .	78
7.7	Raio de corte $r_c$ para as funções de onda que descrevem o estado fundamental ( $l = 0$ ) e os estados do contínuo ( $l = 1$ ) na fotoionização do átomo de Lítio. Comparação entre os resultados obtidos a partir do cálculo com os pseudopotenciais BHS, Modificado 1 (M1) e Modificado 2 (M2). . . . .	80
7.8	Seção de choque de fotoionização (SCF) do átomo de Lítio (forma comprimento). Comparação entre os resultados obtidos a partir dos cálculos <i>all-electron</i> e com o pseudopotencial modificado M1. . . . .	81

7.9	Seção de choque de fotoionização (SCF) do átomo de Lítio (forma comprimento). Comparação entre os resultados obtidos a partir dos cálculos <i>all-electron</i> e com o pseudopotencial modificado M2. . . . .	81
7.10	Raio de corte para a função de onda do orbital de valência (estado fundamental) dos átomos alcalino-metálicos. . . . .	84
7.11	Raio de corte $r_c$ para as funções de onda que descrevem o estado fundamental ( $l = 0$ ) e os estados do contínuo ( $l = 1$ ) na fotoionização dos átomos de Sódio, Potássio, Rubídio, Césio e Frâncio. . . . .	86
7.12	Seção de choque de fotoionização (SCF) do átomo de Sódio (forma comprimento). Comparação entre os resultados obtidos a partir dos cálculos <i>all-electron</i> e com o pseudopotencial BHS. . . . .	91
7.13	Seção de choque de fotoionização (SCF) do átomo de Sódio (forma comprimento). Comparação entre os resultados obtidos a partir dos cálculos <i>all-electron</i> e com o pseudopotencial Modificado. . . . .	91
7.14	Seção de choque de fotoionização (SCF) do átomo de Sódio (forma velocidade). Comparação entre os resultados obtidos a partir dos cálculos <i>all-electron</i> e com o pseudopotencial BHS. . . . .	92
7.15	Seção de choque de fotoionização (SCF) do átomo de Sódio (forma velocidade). Comparação entre os resultados obtidos a partir dos cálculos <i>all-electron</i> e com o pseudopotencial Modificado. . . . .	92

# Capítulo 1

## Introdução

O estudo dos processos de espalhamento têm desempenhado um papel central em praticamente todas as investigações sobre a estrutura da matéria em escala microscópica. De fato, grande parte do conhecimento que temos a respeito da interação entre partículas, e até mesmo a descoberta da existência de muitas partículas elementares, provém da análise e interpretação dos resultados obtidos a partir de experimentos deste tipo.

Desde o século passado, quando as experiências de Rutherford levaram à formulação da Teoria Nuclear do Átomo e à revolução nos conceitos fundamentais da Física, até os dias de hoje onde experimentos de ponta realizados em gigantescos aceleradores permitem o estudo de uma multidão de fenômenos importantíssimos, os progressos na área de espalhamento de partículas têm promovido uma verdadeira efervescência em termos de produção científica. Como conseqüência direta do extraordinário crescimento nesta área de pesquisa, observa-se uma imensa contribuição à ciência na forma de novas formulações teóricas e técnicas experimentais, cujas aplicações tecnológicas proporcionam desenvolvimento e benefícios à humanidade.

Esta breve exposição torna clara a importância do entendimento dos processos de espalhamento e a relevância de uma discussão um pouco mais detalhada do assunto.

## 1.1 O problema da fotoionização situado no contexto geral dos processos de espalhamento

Numa experiência típica de espalhamento um feixe de partículas (produzido, por exemplo, por um acelerador ou pelo decaimento de uma fonte radiativa) colide com um alvo, formado também por uma ou mais partículas, e estes interagem entre si. As partículas eventualmente espalhadas são detectadas e suas características (energia, distribuição angular, polarização, etc.... ) são, então, medidas.

Pode-se inferir, a partir destas características, a natureza das forças que, durante o processo de colisão, atuaram entre as partículas do feixe incidente e as do alvo. Em muitos casos pode-se também obter informações valiosas sobre o alvo espalhador, tais como os possíveis níveis de energia, a vida média de seus estados excitados, e assim por diante.

Um caso de especial interesse é aquele no qual um feixe de radiação eletromagnética incide sobre um alvo atômico ou molecular. Em tais processos podem ocorrer uma variedade de fenômenos. Quando a frequência da radiação eletromagnética situa-se na região do infravermelho do espectro, a troca de quanta discretos de energia caracteriza a interação. Neste caso, a absorção de um fóton leva à formação de um estado excitado da molécula ou átomo, o qual retorna rapidamente ao seu estado fundamental emitindo um fóton com a mesma energia do absorvido. Em outra situação, quando os fótons incidentes são mais energéticos, a interação pode resultar na ionização do átomo ou molécula. Ou seja, neste caso o campo de radiação eletromagnética fornece energia suficiente para que um elétron seja arrancado do sistema e espalhado para a região do contínuo de energias.

É neste particular processo de espalhamento, chamado de fotoionização, que estamos interessados.

## 1.2 Motivação do trabalho

Até o início dos anos 60, os experimentos de espectroscopia atômica e molecular envolvendo o estudo da dinâmica de fotoelétrons eram bastante escassos e limitados. A limitação decorria, sobretudo, em virtude da utilização de fontes tradicionais de luz (*DC glow discharge*, *Spark discharge*), as quais se mostravam incapazes de varrer uma gama contínua de energias

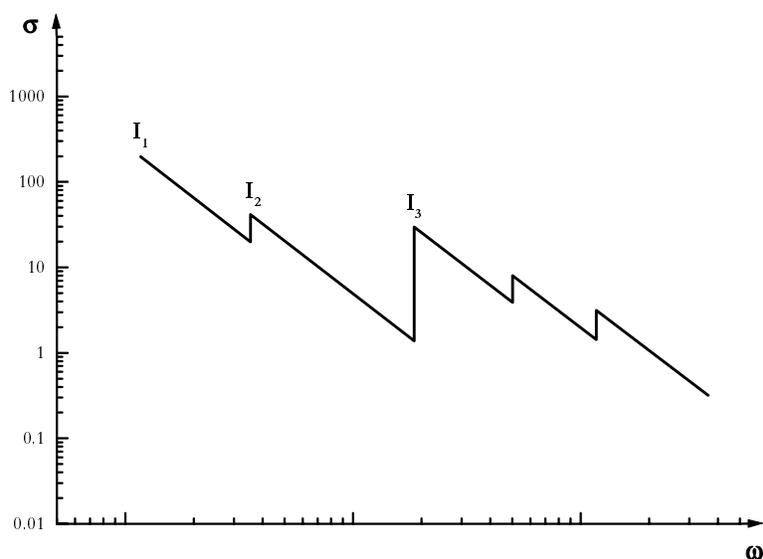


Figura 1.1: Seção de choque de fotoionização na aproximação hidrogenóide (Representação esquemática).  $\sigma$  é a seção de choque medida em unidades arbitrárias e  $I_1$ ,  $I_2$ ,  $I_3$  são potenciais de ionização.

fotônicas.

A análise do número reduzido de dados experimentais disponíveis na literatura fornece, então, uma impressão de completeza no estudo do problema geral da fotoionização. Acreditava-se na época que seria possível utilizar a formulação teórica existente para o átomo de hidrogênio no entendimento dos mecanismos que descrevem o processo de fotoionização no caso de sistemas multieletrônicos. Por exemplo, durante muitos anos considerou-se que a seção de choque de fotoionização para átomos com muitos elétrons deveria apresentar um comportamento em função da energia do fóton incidente, similar ao da seção de choque do átomo de hidrogênio. Ou seja, um salto finito a cada novo *threshold*, correspondendo à ionização de cada um dos elétrons removidos, seguido de um rápido decréscimo em função do aumento da energia a cada novo intervalo [Figura 1.1].

Felizmente, a natureza provou ser algo mais complexa e infinitamente mais interessante !!!!!

Já em fins da década de 60, o aperfeiçoamento nas técnicas experimentais proporcionou um avanço significativo no entendimento do problema de fotoionização, uma vez que tornou possível a obtenção de resultados mais precisos e o aumento do número de espécies estudadas.

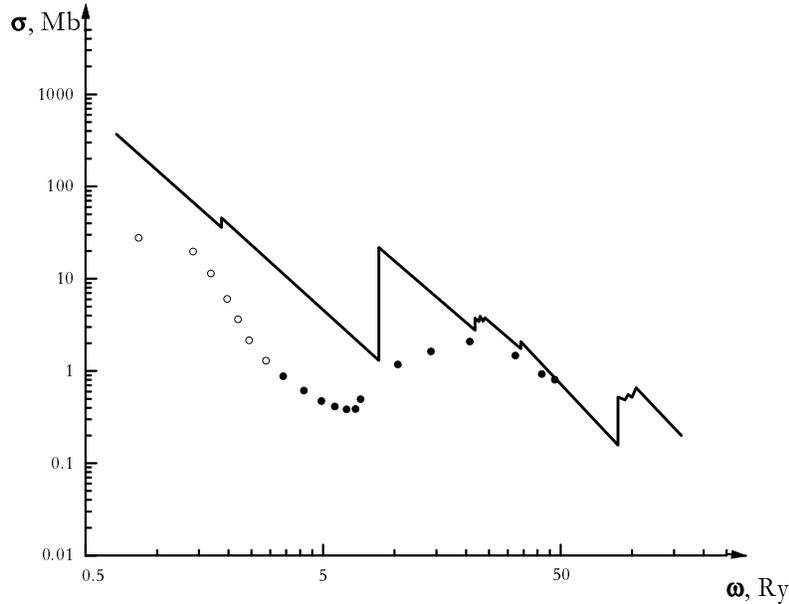


Figura 1.2: Seção de choque de fotoionização do Criptônio. Resultados Experimentais:  $\circ$  [3] ;  $\bullet$  [4]. Cálculo Teórico: – Aproximação hidrogenóide.

Investigações experimentais da absorção de radiação eletromagnética nas regiões de baixa e média energia do fóton demonstraram, por exemplo, que as seções de choque para átomos com muitos elétrons diferiam, não apenas quantitativamente [1], mas também qualitativamente [2] da seção de choque para o átomo de hidrogênio.

Em alguns casos [Figura 1.2], a seção de choque apresentava mínimos (atualmente conhecidos como mínimos de Cooper) e para altas energias atingiam um segundo valor máximo, não associado a qualquer *threshold* de ionização. Estes dados contradiziam as predições e demonstravam a inadequação do modelo hidrogenóide.

Mais recentemente, graças ao fenomenal desenvolvimento de novas fontes de radiação eletromagnética de espectro contínuo, como radiação de síncrotron, fontes de microondas, etc. (cobrindo um vasto intervalo de frequências, a partir de radiofrequências até o ultravioleta distante), tornou-se possível a investigação altamente detalhada da dinâmica dos elétrons de átomos e moléculas, nos processos de interação com a radiação eletromagnética. Atualmente as pesquisas experimentais nesta área envolvem desde os átomos mais simples até as maiores moléculas, examinando um amplo conjunto de fenômenos físico-químicos. Estes últimos por sua vez, mostram estar fortemente vinculados ao desenvolvimento de setores muito impor-

tantes da pesquisa aplicada, tais como: o modelamento de lasers moleculares [5], o estudo da separação de isótopos [6] e as perdas de energia em plasmas confinados [7], para mencionar apenas alguns deles.

Enfim, o grande progresso na área experimental e as importantes aplicações na área tecnológica estimularam um considerável interesse por estudos teóricos de fotoionização atômica e molecular.

Do ponto de vista contemporâneo o modelamento teórico do mecanismo de interação entre radiação eletromagnética e sistemas multieletrônicos é tratado através do uso do aparato matemático fornecido pela Teoria de Muitos Corpos. Entretanto, a aplicação deste formalismo depende, muitas vezes, da utilização concomitante de métodos de aproximação que simplifiquem a descrição do problema físico sob consideração e possibilitem a obtenção dos parâmetros que caracterizam tal processo (por exemplo, energias eletrônicas, seção de choque, parâmetro angular de assimetria). Os resultados obtidos devem, ainda, ser criticamente comparados ao conjunto de dados teóricos e experimentais disponíveis na literatura.

Outra limitação, inerente aos estudos teóricos de simulação para problemas de espalhamento envolvendo sistemas multieletrônicos, diz respeito ao custo da implementação computacional. Este aspecto apresenta em muitos casos um caráter delimitante, uma vez que o aumento do esforço computacional está diretamente relacionado ao número de elétrons do sistema que devem ser explicitamente incluídos no cálculo.

Neste contexto, nos motivamos a realizar o estudo do problema de fotoionização através da utilização do formalismo dos Pseudopotenciais. A grande vantagem destes pseudopotenciais é que eles substituem o núcleo e os elétrons de caroço de modo que apenas a dinâmica dos elétrons de valência necessita ser descrita no escopo da Teoria de Muitos Corpos. Isto reduz drasticamente a complexidade do problema a ser analisado e possibilita o estudo de átomos e moléculas maiores.

Este formalismo já vem sendo usado, com considerável sucesso, no estudo de diversos problemas relacionados aos processos de espalhamento em geral [8], dos quais a fotoionização é um caso particular.

Neste trabalho visamos verificar a viabilidade da utilização do formalismo dos Pseudopotenciais, de maneira a estabelecer a transferibilidade dos mesmos, para o cálculo da seção de choque de fotoionização de átomos com um elétron de valência, via Aproximação da

Densidade Local. Para tanto utilizaremos os pseudopotenciais inicialmente introduzidos por Bachelet, Hamann e Schlüter [9], comparando os resultados obtidos com aqueles fornecidos por um cálculo *all-electron*. A equivalência entre os resultados definirá a viabilidade da utilização destes pseudopotenciais no entendimento dos processos de interação de átomos e moléculas com a radiação eletromagnética.

### 1.3 Organização do trabalho

O trabalho será dividido da seguinte maneira. No capítulo 2 discutimos os aspectos teóricos utilizados na descrição geral do problema de acoplamento entre a radiação eletromagnética e um átomo multieletrônico. A seção de choque diferencial de fotoionização obtida na aproximação de dipolo elétrico, é apresentada nas formas velocidade e comprimento.

O capítulo 3 é dedicado à discussão dos aspectos mais importantes relacionados à Teoria do Funcional da Densidade e à Aproximação da Densidade Local. Através do uso destas teorias, obtivemos um conjunto de equações do tipo Schrödinger, com as quais calculamos os autoestados que descrevem o sistema no processo de fotoionização.

No capítulo 4 apresentamos a formulação básica do Método dos Pseudopotenciais, introduzindo a nomenclatura e alguns conceitos úteis relacionados a este formalismo. Discutimos também o procedimento que leva à obtenção dos Pseudopotenciais “Norm Conserving”, bem como suas principais características.

Nos capítulos 5 e 6 utilizamos os resultados obtidos a partir da Teoria do Funcional da Densidade (Aproximação da Densidade Local) e do Método dos Pseudopotenciais para derivar as expressões gerais para a seção de choque de fotoionização no caso particular de átomos com um elétron de valência.

No capítulo 7 apresentamos e discutimos os resultados obtidos a partir da implementação numérica.

Finalmente no Apêndice A realizamos uma breve apresentação da teoria relacionada aos Estados de Transição de Meia Ocupação.

## Capítulo 2

# Aspectos Teóricos

Conforme mencionado anteriormente, o entendimento de uma variedade de importantes fenômenos físico-químicos está diretamente vinculado ao estudo dos processos de fotoionização. Em tais processos um feixe de radiação eletromagnética incide sobre um sistema atômico ou molecular com energia suficiente para ionizá-lo. Uma das medidas de grande interesse neste caso, é a da seção de choque de fotoionização.

No que segue, pretendemos realizar uma breve discussão da teoria que descreve o acoplamento da radiação eletromagnética com um átomo multieletrônico. Também discutiremos os argumentos usados na obtenção da expressão geral para a seção de choque de fotoionização na aproximação de dipolo elétrico. Finalmente, apresentaremos uma forma alternativa para a seção de choque com a qual também realizaremos nossos cálculos.

### 2.1 Átomos num campo eletromagnético

Um átomo multieletrônico ( $N$ -elétrons) e com carga nuclear  $Ze$  pode ser descrito pelo seguinte Hamiltoniano não-relativístico:

$$H = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{p_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} \right] + \sum_{i>j=1}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.1)$$

Nesta expressão o termo entre parênteses descreve as energias cinética e potencial de cada um dos elétrons no campo Coulombiano atrativo do núcleo e o último termo descreve a energia potencial de repulsão eletrostática inter-eletrônica.

A interação deste átomo com a radiação eletromagnética é descrita pelos termos adicionais obtidos pela substituição [10]:

$$p_i \rightarrow p_i - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}_i, t) \quad (2.2)$$

onde  $\vec{A}(\vec{r}_i, t)$  é o potencial vetor para o campo de radiação incidente, e pelo termo adicional:

$$H_{int}^{(spin)} = - \sum_{i=1}^N \frac{e\hbar}{2mc} \vec{\sigma}_i \cdot [\vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r}_i, t)] \quad (2.3)$$

que representa a interação do momento magnético de spin de cada um dos elétrons com o campo magnético oscilante da radiação eletromagnética.

A expressão para o Hamiltoniano total pode, então, ser reescrita da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} H_{tot} = & \sum_{i=1}^N \left[ \frac{p_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} - \frac{e}{2mc} (\vec{p}_i \cdot \vec{A}(\vec{r}_i, t) + \vec{A}(\vec{r}_i, t) \cdot \vec{p}_i) + \right. \\ & \left. + \frac{e^2}{2mc^2} |\vec{A}(\vec{r}_i, t)|^2 - \frac{e\hbar}{2mc} \vec{\sigma}_i \cdot [\vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r}_i, t)] \right] + \\ & + \sum_{i>j=1}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \end{aligned} \quad (2.4)$$

Observamos agora que se o potencial vetor é definido no *gauge* de Coulomb, no qual  $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$ , então  $\vec{p}_i$  e  $\vec{A}(\vec{r}_i, t)$  comutam e os dois termos entre parênteses na equação (2.4) podem ser combinados. Assim, obtemos:

$$H_{tot} = H + H_{int} \quad (2.5)$$

onde  $H$  é o Hamiltoniano atômico da equação (2.1) e:

$$\begin{aligned} H_{int} = & \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{e}{mc} \vec{p}_i \cdot \vec{A}(\vec{r}_i, t) + -\frac{e\hbar}{2mc} \vec{\sigma}_i \cdot [\vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r}_i, t)] \right. \\ & \left. + \frac{e^2}{2mc^2} |\vec{A}(\vec{r}_i, t)|^2 \right] \end{aligned} \quad (2.6)$$

é o Hamiltoniano que representa a interação entre a radiação eletromagnética e o sistema atômico sob consideração.

O Hamiltoniano de interação  $H_{int}$  pode ser ainda mais simplificado se adotarmos as seguintes aproximações:

(i) Como veremos mais adiante a quantidade  $e\vec{A}(\vec{r}_i, t)/c$  será tratada como uma pequena perturbação, assim o último termo na equação (2.6) pode ser desprezado em primeira ordem, uma vez que é quadrático em  $\vec{A}(\vec{r}_i, t)$ .

(ii) Os dois termos restantes em (2.6) podem ser aproximados por:

$$H_{int}^{(1)} = -\frac{e}{mc} \sum_{i=1}^N \vec{p}_i \cdot \vec{A}(\vec{r}_i, t) \approx \frac{e}{mc} p |A| \quad (2.7)$$

$$H_{int}^{(2)} = -\frac{e\hbar}{2mc} \sum_{i=1}^N \vec{\sigma}_i \cdot [\vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r}_i, t)] \approx \frac{e\hbar}{2mc} k |A| \quad (2.8)$$

Podemos, então, estimar a ordem de grandeza da razão entre estas duas contribuições, a saber:

$$\frac{H_{int}^{(2)}}{H_{int}^{(1)}} \approx \frac{\hbar k}{p} \quad (2.9)$$

Segundo o princípio da incerteza de Heisenberg, a razão  $\hbar/p$  deve ser pelo menos da ordem de dimensões atômicas (caracterizadas pelo raio de Bohr  $a_0$ ). O módulo do vetor de onda  $k$  é igual a  $2\pi/\lambda$ , onde  $\lambda$  é o comprimento de onda associado à radiação eletromagnética incidente. Nos domínios espectrais usados em física atômica  $\lambda$  é tipicamente da ordem de centenas de angstroms enquanto que o raio atômico é da ordem de um angstrom. Disto resulta que:

$$\frac{H_{int}^{(2)}}{H_{int}^{(1)}} \approx \frac{a_0}{\lambda} \ll 1 \quad (2.10)$$

Portanto, podemos também desprezar os pequenos termos de dependência com o spin do elétron.

O Hamiltoniano resultante das aproximações discutidas acima é, então, dado por:

$$H_{tot} = H + H_{int}(t) \quad (2.11)$$

onde:

$$H = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{p_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} \right] + \sum_{i>j=1}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.12)$$

e:

$$H_{int}(t) = -\frac{e}{mc} \sum_{i=1}^N \vec{p}_i \cdot \vec{A}(\vec{r}_i, t) \quad (2.13)$$

Como mencionado anteriormente, o termo  $H_{int}(t)$  será tratado como uma pequena perturbação dependente do tempo em relação a  $H$ .

Resta agora determinarmos a forma do potencial vetor  $\vec{A}(\vec{r}, t)$  que descreve o campo de radiação incidente.

## 2.2 O campo eletromagnético

Num tratamento rigoroso deveríamos usar a eletrodinâmica quântica para descrever o campo eletromagnético em termos dos seus quanta, os fótons. Iremos proceder aqui usando um modelo semi-clássico no qual o campo de radiação eletromagnética é tratado classicamente.

O campo eletromagnético clássico é descrito pelos vetores campo elétrico  $\vec{E}$  e campo magnético  $\vec{B}$  os quais satisfazem as equações de Maxwell, e podem ser gerados a partir dos potenciais escalar  $\varphi(\vec{r}, t)$  e vetor  $\vec{A}(\vec{r}, t)$ :

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = -\vec{\nabla}\varphi(\vec{r}, t) - \frac{\partial}{\partial t}\vec{A}(\vec{r}, t) \quad (2.14)$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r}, t) \quad (2.15)$$

Estes potenciais não são completamente definidos pelas equações (2.14) e (2.15). Em particular  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  e  $\vec{B}(\vec{r}, t)$  permanecem inalterados pela substituição  $\vec{A} \rightarrow \vec{A} + \vec{\nabla}\xi$ , onde  $\xi$  é um campo escalar qualquer. Esta propriedade, denominada invariância de *gauge*, permite-nos impor uma condição de contorno sobre  $\vec{A}(\vec{r}, t)$ , a qual escolhemos como sendo:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A}(\vec{r}, t) = 0 \quad (2.16)$$

caso no qual dizemos estar usando o *gauge* de Coulomb. A partir das equações de Maxwell pode-se mostrar que  $\vec{A}(\vec{r}, t)$  satisfaz à seguinte equação de onda:

$$\nabla^2 \vec{A}(\vec{r}, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{A}(\vec{r}, t) = 0 \quad (2.17)$$

Uma solução desta equação que satisfaz à condição (2.16) é a onda eletromagnética plana, monocromática e polarizada, descrita por:

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \hat{\varepsilon} \left[ A_o(\omega) e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} + A_o^*(\omega) e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \right] \quad (2.18)$$

onde  $\hat{\epsilon}$  é o vetor de polarização,  $\omega$  é a frequência angular e  $\vec{k}$  é o vetor de onda de propagação da onda eletromagnética.

Os campos elétrico e magnético associados ao potencial vetor da expressão (2.18) são obtidos a partir das equações (2.14) e (2.15):

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = i\omega\hat{\epsilon} \left[ A_o(\omega)e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)} + A_o^*(\omega)e^{-i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)} \right] \quad (2.19)$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = i(\vec{k} \times \hat{\epsilon}) \left[ A_o(\omega)e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)} + A_o^*(\omega)e^{-i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)} \right] \quad (2.20)$$

Se escolhermos a origem dos tempos de tal maneira que  $A_o(\omega)$  seja imaginário puro, obtemos:

$$i\omega A_o(\omega) = \frac{E}{2} \quad e \quad ikA_o(\omega) = \frac{B}{2} \quad (2.21)$$

onde  $E$  e  $B$  são duas quantidades reais, tais que:

$$\frac{E}{B} = \frac{\omega}{k} = c \quad (2.22)$$

sendo  $c$  a velocidade da luz no vácuo. Disto resulta que:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = E\hat{\epsilon} \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \quad (2.23)$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = B(\vec{k} \times \hat{\epsilon}) \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \quad (2.24)$$

donde vemos que  $E$  e  $B$  são, respectivamente, as amplitudes dos campos elétrico e magnético da onda eletromagnética considerada.

A intensidade  $I(\omega)$  associada à onda plana (2.18) é obtida calculando a média, sobre um período  $2\pi/\omega$ , da magnitude do vetor de Poynting  $\epsilon_o c^2 (\vec{E} \times \vec{B})$ , ou seja:

$$I(\omega) = \epsilon_o c^2 EB \left\langle \cos^2(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \right\rangle = \frac{\epsilon_o c}{2} E^2 \quad (2.25)$$

onde  $\epsilon_o$  é a permissividade do vácuo.

Fazendo agora a expansão das exponenciais na equação (2.18) em uma série de potências em  $\vec{k} \cdot \vec{r}$ , obtemos:

$$\begin{aligned} \vec{A}(\vec{r}, t) &= \hat{\epsilon} \left[ \left( A_o(\omega)e^{-i\omega t} + A_o^*(\omega)e^{i\omega t} \right) + i\vec{k} \cdot \vec{r} \left( A_o(\omega)e^{-i\omega t} - A_o^*(\omega)e^{i\omega t} \right) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2}(\vec{k} \cdot \vec{r})^2 \left( A_o(\omega)e^{-i\omega t} + A_o^*(\omega)e^{i\omega t} \right) + \dots \right] \end{aligned} \quad (2.26)$$

mas, já que  $A_0(\omega) = E/2i\omega$  [cf. equação (2.21)], resulta:

$$A_o(\omega)e^{-i\omega t} + A_o^*(\omega)e^{i\omega t} = \frac{E}{2i\omega} (e^{-i\omega t} - e^{i\omega t}) = -\frac{E}{\omega} \text{sen}\omega t \quad (2.27)$$

$$A_o(\omega)e^{-i\omega t} - A_o^*(\omega)e^{i\omega t} = \frac{E}{2i\omega} (e^{-i\omega t} + e^{i\omega t}) = \frac{E}{i\omega} \cos\omega t \quad (2.28)$$

Assim, podemos reescrever a equação (2.18) na forma:

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = -\frac{E}{\omega} \hat{\epsilon} \left[ \text{sen}\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r} \cos\omega t - \frac{1}{2} (\vec{k} \cdot \vec{r})^2 \text{sen}\omega t + \dots \right] \quad (2.29)$$

Numa transição típica o comprimento de onda do fóton absorvido é muito maior do que as dimensões lineares do átomo. Então, resulta novamente a condição:

$$\vec{k} \cdot \vec{r} \approx \frac{a_o}{\lambda} \ll 1 \quad (2.30)$$

Desta maneira, obtemos uma boa aproximação para o potencial vetor  $\vec{A}(\vec{r}, t)$  mantendo apenas o primeiro termo da expansão (2.29):

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = -\frac{E}{\omega} \hat{\epsilon} \text{sen}\omega t \quad (2.31)$$

Finalmente, podemos reescrever o Hamiltoniano perturbativo da seguinte maneira:

$$H_{int}(t) = -\frac{e}{mc} \sum_{i=1}^N \vec{p}_i \cdot \vec{A}(\vec{r}_i, t) = -\frac{eE}{m\omega c} \sum_{i=1}^N \vec{p}_i \cdot \hat{\epsilon} \text{sen}\omega t \quad (2.32)$$

que, nesta aproximação, é chamado de Hamiltoniano de dipolo elétrico.

Por conveniência vamos escrever a expressão anterior da seguinte maneira:

$$H_{int}(t) = \hat{H}_{int} \text{sen}\omega t \quad (2.33)$$

onde:

$$\hat{H}_{int} = -\frac{eE}{m\omega c} \sum_{i=1}^N \vec{p}_i \cdot \hat{\epsilon} \quad (2.34)$$

pode ser tratado como uma observável independente do tempo.

## 2.3 A seção de choque diferencial de fotoionização

O processo de fotoionização envolve intensidades de energia tais que, da interação entre a radiação eletromagnética e o sistema atômico, resulta a ionização deste último. Ou seja, o campo de radiação (ou mais precisamente os fótons que o compõe) fornece energia suficiente para que um elétron do sistema seja arrancado e ejetado para a região do espectro contínuo de energias. O fenômeno físico a ser descrito é, então, a transição entre um estado inicial (que, em geral, representa um átomo neutro) e um estado final que representa o comportamento do fotoelétron ejetado no campo de interação de um íon residual positivo.

A seção de choque diferencial é definida como o número de fotoelétrons que atingem, por unidade de tempo, um detector postado a uma certa distância do alvo (longe o suficiente para estar fora do alcance do potencial iônico) que subentende um ângulo infinitesimal  $d\Omega$ , dividido pelo fluxo de fótons incidente. Esta medida está, portanto, diretamente relacionada à probabilidade de transição entre os estados inicial  $|\psi_o\rangle$ , e final  $|\psi_k\rangle$  (no qual o fotoelétron tem vetor de onda  $\vec{k}$ ) definidos no parágrafo acima. Estes estados são caracterizados pelas energias  $E_o$  (energia de ligação do elétron ejetado) e  $E_k$  (energia cinética do fotoelétron), que satisfazem à seguinte relação:

$$E_k = E_o + \hbar\omega \quad (2.35)$$

sendo que  $\hbar\omega$  é a energia da radiação eletromagnética incidente.

O Hamiltoniano de interação  $H_{int}(t)$ , equação (2.32), é o responsável pelo acoplamento do estado inicial  $|\psi_o\rangle$ , autoestado do Hamiltoniano de  $N$ -corpos não-perturbado  $H$ , a um contínuo de estados  $|\psi_k\rangle$  situados num intervalo de energia  $E_o + \hbar\omega \leq E_k \leq E_o + \hbar(\omega + d\omega)$ .

A teoria de perturbação dependente do tempo mostra que a probabilidade de transição por unidade de tempo e por unidade de ângulo sólido na direção do vetor de onda  $\vec{k}$  do fotoelétron é dada, em primeira ordem, por [10]:

$$\begin{aligned} W &= \frac{\pi}{2\hbar} |\langle \psi_k | \hat{H}_{int} | \psi_o \rangle|^2 \rho(E_k = E_o + \hbar\omega) = \\ &= \frac{\pi}{2\hbar} \left| -\frac{eE}{m\omega c} \langle \psi_k | \sum_{i=1}^N \vec{p}_i \cdot \hat{\epsilon} | \psi_o \rangle \right|^2 \rho(E_k = E_o + \hbar\omega) \end{aligned} \quad (2.36)$$

resultado este conhecido como “Regra de Ouro de Fermi”.

Nesta equação  $\rho(E_k)$  representa a densidade de estados finais por unidade de energia e

ângulo sólido na direção de  $\vec{k}$ . Da definição:

$$d\vec{k} = \rho(E_k) dE_k d\Omega \quad (2.37)$$

segue que:

$$\rho(E_k) = k^2 \frac{dk}{dE_k} \quad (2.38)$$

Lembrando que as quantidades  $k$  e  $E_k$  estão relacionadas pela expressão que fornece a energia cinética do fotoelétron:

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2.39)$$

resulta que:

$$\frac{dk}{dE_k} = \frac{1}{2\hbar} \left[ \frac{2m}{E_k} \right]^{1/2} = \frac{m}{\hbar^2 k} \quad (2.40)$$

e, portanto:

$$\rho(E_k) = \frac{mk}{\hbar^2} \quad (2.41)$$

Obtemos assim, a seguinte expressão para a probabilidade de transição:

$$W = \frac{\pi e^2 E^2}{2\hbar^3 m \omega^2} k |\langle \psi_k | \sum_{i=1}^N \vec{p}_i \cdot \hat{\varepsilon} | \psi_o \rangle|^2 \quad (2.42)$$

Finalmente, lembremos que o fluxo de fótons é igual à intensidade de radiação incidente  $I(\omega)$  [cf. equação (2.25)] dividida pela energia  $\hbar\omega$  de cada fóton:

$$F = \frac{I(\omega)}{\hbar\omega} = \frac{\epsilon_o c E^2}{2\hbar\omega} \quad (2.43)$$

Utilizando estes dois últimos resultados temos que a seção de choque diferencial de fotoionização pode ser escrita como:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{W}{F} = \left[ \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o \hbar^2 m} \right] \frac{4\pi^2}{\omega c} k |\langle \psi_k | \sum_{i=1}^N \vec{p}_i \cdot \hat{\varepsilon} | \psi_o \rangle|^2 \quad (2.44)$$

sendo a função de onda final normalizada de acordo com a relação:

$$\int d^3\vec{r} \psi_k^*(\vec{r}) \psi_{k'}(\vec{r}) = \delta(\vec{k} - \vec{k}') \quad (2.45)$$

## 2.4 Expressões alternativas para o elemento de matriz de transição

A fórmula geral para a seção de choque diferencial de fotoionização, equação (2.44), é escrita em termos do elemento de matriz de transição envolvendo o operador momentum,  $\sum_{i=1}^N \vec{p}_i$ . Podemos obter uma expressão alternativa para este elemento de matriz considerando a seguinte relação de comutação envolvendo o Hamiltoniano atômico genérico  $H$ :

$$\sum_{i=1}^N \vec{p}_i = - \frac{im}{\hbar} \left[ \sum_{i=1}^N \vec{r}_i, H \right] \quad (2.46)$$

Tomando o elemento de matriz desta igualdade entre os estados inicial  $|\psi_o\rangle$  e final  $|\psi_k\rangle$  que caracterizam o sistema, obtemos:

$$\begin{aligned} \langle \psi_k | \sum_{i=1}^N \vec{p}_i | \psi_o \rangle &= - \frac{im}{\hbar} \langle \psi_k | \left[ \sum_{i=1}^N \vec{r}_i, H \right] | \psi_o \rangle = \\ &= - \frac{im}{\hbar} \left\{ \langle \psi_k | \sum_{i=1}^N \vec{r}_i H | \psi_o \rangle - \langle \psi_k | H \sum_{i=1}^N \vec{r}_i | \psi_o \rangle \right\} \end{aligned} \quad (2.47)$$

Agora, desde que os estados  $|\psi_o\rangle$  e  $|\psi_k\rangle$  sejam ambos autoestados do Hamiltoniano  $H$ , as seguintes relações são válidas:

$$H|\psi_o\rangle = E_o|\psi_o\rangle \quad (2.48)$$

e

$$H|\psi_k\rangle = E_k|\psi_k\rangle \quad (2.49)$$

onde  $E_o$  e  $E_k$  são os autovalores de energia correspondentes aos respectivos autoestados.

Utilizando então esta propriedade dos autoestados  $|\psi_o\rangle$  e  $|\psi_k\rangle$ , podemos reescrever a equação (2.47) da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} \langle \psi_k | \sum_{i=1}^N \vec{p}_i | \psi_o \rangle &= - \frac{im}{\hbar} \left\{ \langle \psi_k | \sum_{i=1}^N \vec{r}_i E_o | \psi_o \rangle - \langle \psi_k | E_k \sum_{i=1}^N \vec{r}_i | \psi_o \rangle \right\} \\ &= \frac{im}{\hbar} (E_k - E_o) \langle \psi_k | \sum_{i=1}^N \vec{r}_i | \psi_o \rangle \end{aligned} \quad (2.50)$$

ou seja:

$$\langle \psi_k | \sum_{i=1}^N \vec{p}_i | \psi_o \rangle = im \omega \langle \psi_k | \sum_{i=1}^N \vec{r}_i | \psi_o \rangle \quad (2.51)$$

onde  $\omega$  é a frequência angular de Bohr, proporcional à energia  $\hbar\omega$  da radiação incidente [cf. equação (2.35)]. Com isto, obtemos uma representação alternativa para a seção de choque de fotoionização, a saber:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left[ \frac{e^2 m}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} \right] \frac{4\pi^2}{c} k\omega |\langle \psi_k | \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \hat{\epsilon} | \psi_o \rangle|^2 \quad (2.52)$$

As expressões (2.44) e (2.52) são conhecidas, respectivamente, como as formas velocidade e comprimento da seção de choque diferencial de fotoionização.

A igualdade (2.51) é válida quando  $|\psi_k\rangle$  e  $|\psi_o\rangle$  são autoestados do mesmo Hamiltoniano  $H$ .

## Capítulo 3

# A Aproximação da Densidade Local

### 3.1 Introdução

O objetivo deste trabalho é verificar a adequação do uso do formalismo dos Pseudopotenciais no estudo do problema de fotoionização.

É importante observar que a viabilidade da utilização deste método na solução de um determinado problema, ou mais apropriadamente, a sua transferibilidade, deve ser calibrada observando a habilidade do formalismo em reproduzir os resultados de um cálculo *all-electron*. O método deve ainda aplicar-se a um conjunto representativo de sistemas de modo a garantir efetivamente a sua transferibilidade. Particularmente neste trabalho estamos interessados em calcular as seções de choque de fotoionização para átomos com um elétron de valência, os quais representam os sistemas multieletrônicos mais simples para a implementação computacional do Método dos Pseudopotenciais.

Vimos no capítulo anterior que a determinação da seção de choque de fotoionização depende da obtenção das funções de onda, inicial e final, as quais são autoestados de Hamiltonianos atômicos do tipo [cf. equação (2.1)]:

$$H = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{p_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} \right] + \sum_{i>j=1}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.1)$$

A menos que  $N$  na expressão anterior seja um número pequeno, a resolução direta do Hamiltoniano  $H$  torna-se um problema bastante complicado. Conclui-se, portanto, que mesmo

o cálculo *all-electron* deve ser realizado através da escolha de algum método de aproximação que permita obter os parâmetros de interesse.

A maior dificuldade na resolução do Hamiltoniano  $H$  descrito acima é o tratamento adequado das interações intereletrônicas, uma vez que o caráter de longo alcance da repulsão Coulombiana assegura que cada elétron interage com todos os outros elétrons do sistema. Este fato colabora decisivamente para a natureza de muitos corpos do problema, aumentando a complexidade dos cálculos a serem efetuados.

Uma maneira de contornar esta dificuldade é tentar substituir a forte interação entre elétrons por um potencial que represente um campo de interação médio.

Historicamente, as aproximações Hartree [11] e Hartree-Fock [12] representaram as primeiras tentativas a obter sucesso significativo nesta direção. Existem muitas outras aproximações e extensões desenvolvidas a partir destas teorias, como por exemplo o método  $X\alpha$  [13], os métodos Rootham-Hartree-Fock (RHF) e Rootham-Hartree-Fock para camadas abertas (ROHF) [14], o método de Configurações de Interação (CI) [15] e tantos outros. Alguns destes métodos são ainda hoje bastante utilizados, principalmente em cálculos de Química Quântica. Em especial destacamos a importância do método CI, o qual tem se mostrado uma ferramenta poderosa no cálculo de propriedades de sistemas multieletrônicos. Entretanto, a implementação numérica deste método implica num alto custo computacional, já que as teorias de múltiplos determinantes deste tipo exigem conjuntos de base muito grandes para obtenção de resultados precisos.

Atualmente o conjunto de aproximações de campo médio melhor sucedidas são aquelas obtidas a partir da Teoria do Funcional da Densidade, que apresentam logo de início a grande vantagem de fornecer resultados bastante precisos com conjuntos de base relativamente pequenos. Dentre as mais utilizadas, tanto em Química quanto em Física da Matéria Condensada, podemos citar a Aproximação da Densidade Local e suas variações: a Aproximação da Densidade de Spin Local [16] e as Aproximações da Densidade Local Relativística [17] e Relativística Escalar [18].

A escolha de uma destas aproximações em particular depende do sistema físico que pretendemos descrever, das intensidades de energia envolvidas nos processos aos quais o sistema é submetido, etc.

Neste trabalho utilizaremos a Aproximação da Densidade Local para estudar os sistemas

atômicos de interesse. A escolha se deve ao fato de que a descrição dos estados de spin dos átomos que iremos estudar não é relevante [basta lembrar que o termo de dependência com o spin dos elétrons foi desprezado no Hamiltoniano que descreve a interação entre o sistema atômico e o campo de radiação eletromagnética, conforme discutido na seção (2.2)]. Além disso, as energias envolvidas nos processos de fotoionização que pretendemos descrever estão situadas na faixa de baixa energia do fóton ( $E \leq 30 \text{ eV}$ ). Portanto, não há necessidade de incluir efeitos relativísticos, que só se manifestam para valores de energia muito maiores.

A Teoria do Funcional da Densidade e a Aproximação da Densidade Local têm uma longa história. Os primeiros funcionais de densidade foram propostos por Thomas [19], Fermi [20] e Dirac [21], e podem ser considerados como a versão mais simples desta teoria. Muito embora estas aproximações tenham obtido um êxito apenas limitado na descrição de sistemas reais, serviram como um protótipo para as subseqüentes teorias baseadas em funcionais da densidade eletrônica. O desenvolvimento de uma formulação teórica mais adequada para o tratamento de sistemas eletronicamente interagentes através da densidade eletrônica iniciou-se com os trabalhos de Hohenberg-Kohn [22] e Kohn-Sham [23]. Suas idéias resultaram num formalismo imensamente bem sucedido, que tem sido utilizado no cálculo de uma variedade de fenômenos físicos e químicos, não só no estudo de átomos, mas também de sistemas poliatômicos (moléculas, sólidos, estruturas biológicas, etc.).

A discussão que segue pretende apenas expor os aspectos mais importantes da teoria relacionada a este formalismo, de maneira a situar o leitor no contexto do que será discutido posteriormente. Uma abordagem mais formal e completa pode ser obtida nas referências originais [22] e [23] ou nos artigos de revisão [24], [25] e [26].

## 3.2 A Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade é um método bastante elegante que baseia-se no uso da densidade eletrônica de carga como parâmetro variacional fundamental, ao contrário dos métodos usuais que tomam a função de onda do estado fundamental como parâmetro de variação.

O método, da maneira como é utilizado e implementado atualmente, fundamenta-se em dois teoremas matemáticos, rigorosamente demonstrados no trabalho de Hohenberg-Kohn

[22], cuja essência pode ser resumida pelas seguintes asserções:

(i) A energia total de um sistema multieletrônico na presença de um potencial externo  $V_{ext}(\vec{r})$  pode ser escrita como um funcional da densidade eletrônica  $n(\vec{r})$ :

$$E[n(\vec{r})] = E_{ext}[n(\vec{r})] + F[n(\vec{r})] \quad (3.2)$$

onde:

$$E_{ext}[n(\vec{r})] = \int d^3\vec{r} V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) \quad (3.3)$$

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.

(ii) O funcional  $E[n(\vec{r})]$  é minimizado pela densidade eletrônica do estado fundamental. Além disso, o valor mínimo de  $E[n(\vec{r})]$  é  $E_0$ , a energia do estado fundamental. Este é um resultado exato e, a princípio, implica que a energia e a densidade do estado fundamental podem ser obtidas através de um processo de minimização variacional sobre a densidade eletrônica de carga  $n(\vec{r})$ .

Observamos de passagem que a prova do teorema de Hohenberg-Kohn não inclui uma representação explícita para o termo  $F[n(\vec{r})]$  e permanece, portanto, determinar uma forma para este funcional.

O segundo marco no desenvolvimento da Teoria do Funcional da Densidade foi o artigo publicado em 1965 por Kohn-Sham [23]. De modo a estimar o funcional  $F[n(\vec{r})]$  eles postularam que este último pode ser decomposto como a soma das seguintes contribuições:

$$F[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + E_{ee}[n(\vec{r})] + E_{xc}[n(\vec{r})] \quad (3.4)$$

Na expressão acima, o primeiro termo  $T[n(\vec{r})]$  é a energia cinética de um sistema de elétrons não-interagentes com densidade eletrônica  $n(\vec{r})$  e o segundo termo:

$$E_{ee}[n(\vec{r})] = \frac{e^2}{2} \iint d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (3.5)$$

representa a interação Coulombiana elétron-elétron. A última contribuição,  $E_{xc}[n(\vec{r})]$ , corresponde à energia de *exchange*-correlação e resulta das seguintes considerações:

(1) O termo de *exchange* fornece a correção para o potencial visto por um elétron devido ao princípio de exclusão de Pauli. Ou seja, se um elétron com um dado spin encontra-se numa

posição  $\vec{r}$  nenhum outro elétron de mesmo spin pode situar-se neste ponto, simplesmente devido à propriedade de anti-simetria das funções de onda que representam os mesmos. Este fato desempenha um papel importante na distribuição dos elétrons e dá origem à interação de *exchange*.

(2) A outra contribuição vem da correção devido ao movimento correlacionado dos elétrons, daí o nome de energia de correlação.

Não há uma expressão única e simples para o termo de *exchange*-correlação. Na prática, como veremos mais adiante, o que se faz é obter uma expressão adequada para  $E_{xc}[n(\vec{r})]$ . Entretanto, no que segue, não há necessidade de especificar uma forma para este funcional.

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

$$E[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + \int d^3\vec{r} V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r}) + \frac{e^2}{2} \iint d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + E_{xc}[n(\vec{r})] \quad (3.6)$$

De acordo com o teorema de Hohenberg-Kohn, o funcional de energia  $E[n(\vec{r})]$ , dado pela equação acima, é estacionário com respeito a variações na densidade eletrônica de carga, ou seja, é sujeito à condição:

$$\frac{\delta E[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = \int d^3\vec{r} \delta n(\vec{r}) \left[ \frac{\delta T[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} + V_{ext}(\vec{r}) + \frac{e^2}{2} \int d^3\vec{r}' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \right] = 0 \quad (3.7)$$

Existe também a exigência de que a variação na densidade eletrônica de carga não altere o número total de partículas  $N$ , onde:

$$N = \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) \quad (3.8)$$

Isto pode ser assegurado pela condição adicional:

$$\int d^3\vec{r} \delta n(\vec{r}) = 0 \quad (3.9)$$

Aplicando este resultado à equação (3.7), obtemos:

$$\begin{aligned} \frac{\delta E[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} &= \frac{\delta T[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} + V_{ext}(\vec{r}) + \\ &+ \frac{e^2}{2} \int d^3 \vec{r}' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = \lambda \end{aligned} \quad (3.10)$$

onde  $\lambda$  é o multiplicador de Lagrange associado à condição de número constante de partículas.

Em geral, é muito difícil calcular a equação (3.6) diretamente em função da densidade eletrônica de carga  $n(\vec{r})$ , principalmente devido ao termo de energia cinética  $T[n(\vec{r})]$ .

Para contornar esta questão, é usual introduzir orbitais de uma partícula  $\psi_i(\vec{r})$ , de modo que o operador de energia cinética pode ser expresso em função de tais estados:

$$T[n(\vec{r})] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{ocup} \int d^3 \vec{r} \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) \quad (3.11)$$

Segue que a solução do problema pode ser encontrada resolvendo um conjunto de equações do tipo Schrödinger para as partículas não interagentes sob a influência de um potencial  $V_{tot}(\vec{r})$ :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{tot}(\vec{r}) \right\} \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (3.12)$$

onde:

$$V_{tot}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{e^2}{2} \int d^3 \vec{r}' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \quad (3.13)$$

e:

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{ocup} \omega_i |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.14)$$

com  $\omega_i$  sendo o número de ocupação do  $i$ -ésimo estado.

A implementação deste método leva, portanto, a um conjunto de equações integro-diferenciais acopladas não-lineares. A origem desta não-linearidade é devida ao fato de que  $V_{tot}(\vec{r})$  na equação (3.13) depende de  $n(\vec{r})$ , que depende dos autoestados  $\psi_i(\vec{r})$  que por sua vez dependem de  $V_{tot}(\vec{r})$  e assim por diante. A solução para este sistema de equações deve, por conseguinte, ser obtida da maneira usual por um processo de iteração autoconsistente.

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 (e prática) para a energia de *exchange*-correlação  $E_{xc}[n(\vec{r})]$ . É importante salientar o fato de que não

existe uma maneira sistemática para encontrar ou determinar a forma de um funcional de densidade. O caminho mais adequado a seguir é, então, obter a solução exata para um sistema de referência e considerar que o sistema de interesse apresenta um comportamento similar. Este é o procedimento usualmente adotado, conforme veremos na discussão que segue.

### 3.3 A Aproximação da Densidade Local

Ao buscar uma solução para o sistema de equações (3.12-3.14), observamos de início que todas as quantidades são representadas como funcionais da densidade eletrônica de carga. Notamos ainda que uma maneira de simplificar a resolução deste sistema de equações é tratar o problema através de uma aproximação tal que o potencial total possa ser descrito como uma função da densidade local  $n(\vec{r})$  no ponto  $\vec{r}$ . Ou seja, o potencial  $V_{tot}(\vec{r})$  deve ser obtido de acordo com a conhecida Aproximação da Densidade Local. Nesta aproximação  $E_{xc}[n(\vec{r})]$  é obtida assumindo que a energia de *exchange*-correlação por elétron em um ponto  $\vec{r}$  num gás de elétrons,  $\varepsilon_{xc}(n(\vec{r}))$ , é igual à correspondente energia num gás homogêneo de elétrons que tem a mesma densidade no ponto  $\vec{r}$ . Segue que:

$$E_{xc}[n(\vec{r})] = \int d^3\vec{r} \varepsilon_{xc}(n(\vec{r})) n(\vec{r}) \quad (3.15)$$

Temos ainda que o potencial de *exchange*-correlação é uma derivada funcional da correspondente energia, de modo que:

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\delta [n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(n(\vec{r}))]}{\delta n(\vec{r})} \quad (3.16)$$

A escolha de uma boa aproximação para  $\varepsilon_{xc}(n(\vec{r}))$  é essencial para o sucesso do método. Na Aproximação da Densidade Local as contribuições de *exchange* e de correlação são tratadas separadamente, ou seja:

$$\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})] = \varepsilon_x[n(\vec{r})] + \varepsilon_c[n(\vec{r})] \quad (3.17)$$

e:

$$V_{xc}(\vec{r}) = V_x(\vec{r}) + V_c(\vec{r}) \quad (3.18)$$

Consideremos primeiro a energia de *exchange*. Ela geralmente é obtida realizando uma média da auto-energia de cada elétron sobre o conjunto de estados ocupados pela distribuição

de elétrons [27]:

$$\varepsilon_x = \frac{1}{2\Omega} \sum_{\vec{k}} n_{\vec{k}} \sum_x (k) = -\frac{3e^2 k_F}{4\pi} \quad (3.19)$$

O fator meio leva em conta o fato de que a energia de *exchange* é mediada entre pares de elétrons, assegurando que cada elétron seja contado apenas uma vez.

A densidade eletrônica de um gás homogêneo é usualmente caracterizada pelo parâmetro  $r_s$ , o raio em unidades atômicas de uma esfera que engloba uma unidade de carga eletrônica:

$$\frac{4\pi}{3} n_o a_o^3 r_s^3 = 1 \quad (3.20)$$

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. O vetor de onda do nível de Fermi  $k_F$  e a energia de *exchange* por elétron podem ser escritos em termos de  $r_s$ :

$$k_F a_o = \left(3\pi^2 n_o\right)^{1/3} a_o = \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} \frac{1}{r_s} \quad (3.21)$$

$$\varepsilon_x [n(\vec{r})] = -\frac{3}{2\pi} k_F a_o = -\frac{3}{2\pi} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} \frac{1}{r_s} = -\frac{0,91633}{r_s} \quad (3.22)$$

e também:

$$V_x(\vec{r}) = -\frac{2}{\pi} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} \frac{1}{r_s} = -\frac{1,2218}{r_s} \quad (3.23)$$

Existem várias propostas para a obtenção do termo de energia de correlação  $\varepsilon_c$ , vide por exemplo [28], [29] e [30]. Uma das mais utilizadas é a parametrização proposta por Perdew-Zunger [31], baseada em cálculos quânticos pelo método de Monte Carlo realizados por Ceperley-Alder [32] em gases de elétron homogêneos a várias densidades.

A escolha particular é motivada por vários fatores, dentre os quais destacamos: (i) os resultados de Ceperley-Alder são baseados numa simulação estocástica de uma solução exata do gás de elétrons interagentes; (ii) a interpolação de Perdew-Zunger é realizada de forma a fornecer os limites corretos para altas e baixas densidades.

A expressão para a energia de correlação por elétron para um gás de elétrons não-polarizado é, então, dada por:

$$\varepsilon_c [n(\vec{r})] = \begin{cases} \frac{-0,2846}{(1+1,0529\sqrt{r_s}+0,3334r_s)} & , \quad r_s \geq 1 \\ -0,096 + 0,0622 \ln r_s - 0,0232r_s + 0,004r_s \ln r_s & , \quad r_s < 1 \end{cases} \quad (3.24)$$

com:

$$n(\vec{r}) = \frac{4\pi}{3} r_s^3 \quad (3.25)$$

Lembrando, então, que:

$$V_c(\vec{r}) = \frac{\delta [n(\vec{r}) \varepsilon_c [n(\vec{r})]]}{\delta n(\vec{r})} = \varepsilon_c - \frac{r_s}{3} \frac{\partial \varepsilon_c}{\partial r_s} \quad (3.26)$$

resulta:

$$V_c(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{-(0,2846+0,3496\sqrt{r_s}+0,1265r_s)}{(1+1,0529\sqrt{r_s}+0,3334r_s)} & , \quad r_s \geq 1 \\ -0,1167 + 0,0622 \ln r_s - 0,0168r_s + 0,0027r_s \ln r_s & , \quad r_s < 1 \end{cases} \quad (3.27)$$

A Aproximação da Densidade Local e suas variantes são extensamente utilizadas em cálculos de estrutura da matéria, fornecendo uma descrição adequada das propriedades eletrônicas de átomos, moléculas e sólidos. Apesar de sua simplicidade, o método mostra a capacidade de reproduzir resultados que, no que diz respeito à previsão de valores para o estado fundamental, são totalmente competitivos com os melhores métodos tradicionais de Química Quântica.

## Capítulo 4

# Pseudopotenciais

Conforme discutido anteriormente, as formulações de campo médio baseadas na Teoria do Funcional da Densidade são atualmente bastante utilizadas em cálculos de Química Quântica e Física da Matéria Condensada, tratando as interações elétron-elétron na Aproximação da Densidade Local.

Uma aproximação adicional freqüentemente realizada em cálculos que envolvem sistemas multiatômicos (moléculas, sólidos e superfícies) é a utilização dos pseudopotenciais, os quais substituem a parte iônica do Hamiltoniano que descreve o sistema, de modo a evitar o cálculo explícito dos elétrons de caroço.

A justificativa para a utilização do Método dos Pseudopotenciais vem da constatação de que as energias quimicamente interessantes correspondem apenas a uma pequena fração da energia total do sistema. Quantidades tais como a energia de ligação dependem, principalmente, das propriedades dos elétrons de valência. Nesta situação os elétrons de camada interna, ou elétrons de caroço, atuam simplesmente como um campo médio para os elétrons de valência, independente do ambiente químico no qual o átomo se encontra.

Além disso, as energias envolvidas no processo de fotoionização que pretendemos descrever ( $E \leq 30 \text{ eV}$ ) não são suficientes para excitar os elétrons de caroço. Com isto, esperamos que a dinâmica da colisão possa ser totalmente descrita pela interação da radiação eletromagnética incidente com os elétrons de valência e, portanto, seja insensível a uma descrição mais detalhada dos elétrons internos.

Portanto seria bastante útil (e praticamente indispensável) separar os elétrons de caroço

e de valência e substituir os graus de liberdade do caroço (núcleo + elétrons de caroço) por um pseudopotencial.

Além disso, como veremos mais adiante, as pseudofunções de onda correspondentes a este potencial modificado são suaves e não apresentam nós na região próxima à origem. Com isto, podem ser expandidas com bases muito menores, o que implica numa redução ainda maior do esforço computacional.

Em um sistema simples, tal como o átomo de hidrogênio, o cálculo das propriedades de interesse (como por exemplo a seção de choque de fotoionização) pode ser realizado sem a utilização dos pseudopotenciais, ou mesmo da Aproximação da Densidade Local. Entretanto quando consideramos sistemas mais complexos, este tipo de aproximação é praticamente inevitável. Sobretudo do ponto de vista de esforço computacional, esta questão é determinante, definindo até mesmo, em muitos casos, se a solução do problema é exequível ou não.

Esta é a motivação geral deste estudo comparando a aproximação dos pseudopotenciais com o cálculo *all-electron* da resposta atômica.

Devido à relevância para o entendimento de alguns conceitos fundamentais do Método dos Pseudopotenciais, iremos discutir brevemente as idéias introduzidas pelo trabalho de Phillips-Kleinman [26].

## 4.1 Os Pseudopotenciais de Phillips-Kleinman

Os pseudopotenciais foram originalmente introduzidos na Física do Estado Sólido de modo a simplificar os cálculos de estrutura eletrônica de bandas, eliminando a necessidade de descrever os estados de caroço.

A utilização do formalismo dos pseudopotenciais tornou-se amplamente difundida após o trabalho de Phillips-Kleinman [33], publicado no final da década de 50. Suas idéias baseavam-se no Método das Ondas Planas Ortogonalizadas de Herring [34] no qual a ortogonalização de cada onda plana com respeito aos estados de caroço leva a uma expansão rapidamente convergente do autoestado do elétron. Phillips e Kleinman notaram que esta ortogonalização tinha o efeito de um potencial repulsivo a ser adicionado ao potencial cristalino real. Seus cálculos foram, então, baseados neste potencial efetivo, que passou a ser denominado de pseudopotencial.

O conteúdo principal do método desenvolvido por Phillips-Kleinman pode ser resumido como segue.

Assim como no Método das Ondas Planas Ortogonalizadas, a função de onda para um elétron de valência é decomposta em termos de estados de valência (sub-índice  $v$ ) e estados de caroço (sub-índice  $c$ ):

$$|\psi_v\rangle = |\phi_v\rangle + \sum_c a_c |\psi_c\rangle \quad (4.1)$$

Esta função de onda deve, ainda, ser ortogonal aos estados de caroço. Isto é assegurado pela condição:

$$\langle \psi_c | \psi_v \rangle = 0 \quad (4.2)$$

Desta condição resultam os coeficientes  $a_c$ , a saber:

$$a_c = - \langle \psi_c | \phi_v \rangle \quad (4.3)$$

de modo que a equação (4.1) pode ser escrita como:

$$|\psi_v\rangle = |\phi_v\rangle - \sum_c |\psi_c\rangle \langle \psi_c | \phi_v \rangle \quad (4.4)$$

É também bastante conveniente neste ponto abreviar ainda mais a notação utilizando o seguinte operador de projeção:

$$P \equiv \sum_c |\psi_c\rangle \langle \psi_c| \quad (4.5)$$

Notamos que  $P$  projeta qualquer função de onda sobre os estados de caroço. Em termos deste operador de projeção, a função de onda de valência toma a forma:

$$|\psi_v\rangle = (1 - P) |\phi_v\rangle \quad (4.6)$$

O passo seguinte é utilizar a equação de Schrödinger satisfeita pelas autofunções  $|\psi_c\rangle$  e  $|\psi_v\rangle$ , obtidas na aproximação de campo autoconsistente [cf. equação (3.12)]. Seja  $V(\vec{r})$  o potencial autoconsistente visto por cada elétron, então:

$$H |\psi_i\rangle = [T + V(\vec{r})] |\psi_i\rangle = \epsilon_i |\psi_i\rangle \quad , \quad i = v, c \quad (4.7)$$

onde  $T = -\hbar^2 \nabla^2 / 2m$  é a energia cinética e  $\epsilon_i$  é o autovalor de energia do  $i$ -ésimo estado.

Substituindo a equação acima, com  $i = v$ , na equação (4.4) e rearranjando os termos, obtemos:

$$H |\phi_v\rangle - \sum_c H |\psi_c\rangle \langle \psi_c | \phi_v\rangle + \sum_c \varepsilon_v |\psi_c\rangle \langle \psi_c | \phi_v\rangle = \varepsilon_v |\phi_v\rangle \quad (4.8)$$

e, utilizando novamente a equação (4.7), com  $i = c$ , resulta após alguma manipulação:

$$(H + V^{PK}) |\phi_v\rangle = [T + V^{PK} + V(\vec{r})] |\phi_v\rangle = \varepsilon_v |\phi_v\rangle \quad (4.9)$$

com:

$$V^{PK} = \sum_c (\varepsilon_v - \varepsilon_c) |\psi_c\rangle \langle \psi_c| \quad (4.10)$$

onde o termo  $V^{PS} = V^{PK} + V(\vec{r})$  é o chamado pseudopotencial.

Até este ponto da discussão nenhuma aproximação foi efetuada. O efeito do processo de ortogonalização, que aparece aqui como um operador de projeção, entra como uma contribuição para o potencial total que atua na partícula. Phillips-Kleinman observaram, como mencionado antes, que o efeito deste operador  $V^{PK}$  é equivalente ao de um potencial repulsivo, uma vez que  $(\varepsilon_v - \varepsilon_c)$  é positivo. Com isso, o termo tende a cancelar o forte potencial atrativo  $V(\vec{r})$ , resultando num potencial efetivo mais fraco.

Além da natureza não-local do pseudopotencial  $V^{PS}$ , este apresenta a característica peculiar de que o autovalor  $\varepsilon_v$  que, em princípio desejamos determinar, aparece explicitamente na expressão do pseudopotencial. Portanto, o próprio pseudopotencial depende da solução do problema de autovalores que queremos resolver e precisa, por isso, ser obtido autoconsistentemente.

Vamos agora aplicar o operador  $(H + V^{PK})$  à função de onda que representa os estados de caroço:

$$\begin{aligned} (H + V^{PK}) |\psi_c\rangle &= H |\psi_c\rangle + \sum_c (\varepsilon_v - \varepsilon_c) |\psi_c\rangle \langle \psi_c | \psi_c\rangle = \\ &= \varepsilon_c |\psi_c\rangle + \sum_c (\varepsilon_v - \varepsilon_c) |\psi_c\rangle \end{aligned} \quad (4.11)$$

ou seja:

$$(H + V^{PK}) |\psi_c\rangle = \varepsilon_v |\psi_c\rangle \quad (4.12)$$

Procedendo de maneira análoga para a função de onda de valência, temos que:

$$(H + V^{PK}) |\psi_v\rangle = H |\psi_v\rangle + \sum_c (\varepsilon_v - \varepsilon_c) |\psi_c\rangle \langle \psi_c | \psi_v\rangle = \varepsilon_v |\psi_v\rangle \quad (4.13)$$

onde usamos a condição de ortogonalidade (4.2).

Observando as equações (4.8), (4.12) e (4.13) concluímos que o espectro de autovalores do operador  $(H + V^{PK})$  inclui apenas os autovalores de valência  $\varepsilon_v$ .

Esta metodologia representa a primeira tentativa a gerar pseudopotenciais a partir de um processo *ab-initio*.

Entretanto, os pseudopotenciais de Phillips-Kleinman apresentam um problema. Embora a pseudofunção de onda  $\phi_v(\vec{r})$  normalizada e a autofunção de valência  $\psi_v(\vec{r})$  normalizada tenham o mesmo formato na região fora do caroço, apresentam, contudo, amplitudes diferentes. Tal resultado pode ser visualizado se tomarmos o produto escalar da equação (4.4) com o bra  $\langle \psi_v |$ :

$$\begin{aligned} \langle \psi_v | \psi_v \rangle &= \langle \psi_v | \phi_v \rangle - \sum_c \langle \psi_v | \psi_c \rangle \langle \psi_c | \phi_v \rangle = \\ &= (\langle \phi_v | - \sum_c \langle \phi_v | \psi_c \rangle \langle \psi_c |) | \phi_v \rangle \end{aligned} \quad (4.14)$$

ou seja:

$$\langle \psi_v | \psi_v \rangle = \langle \phi_v | \phi_v \rangle - \langle \phi_v | P | \phi_v \rangle \quad (4.15)$$

Este resultado mostra que se  $|\psi_v\rangle$  for normalizada, então  $|\phi_v\rangle$  não será e vice-versa. A pseudofunção de onda é tipicamente menor do que a função de onda real de valência, pois não é sujeita à condição de ortogonalidade (4.2). Com isto uma grande parte da sua carga total é distribuída na região de caroço. Este fato pode gerar um problema muito sério no caso de um cálculo autoconsistente, desde que a distribuição incorreta da carga de valência nas regiões de caroço e valência podem causar erros no potencial Coulombiano e, portanto, na descrição do problema.

Torna-se assim bastante desejável contornar esta dificuldade, de modo que a pseudofunção do átomo seja compatível com nossas intenções. Ou seja, ela não deve apresentar nós e deve, quando normalizada, ser idêntica à função de onda de valência a partir de um certo raio  $r_c$ , que caracteriza a região de caroço.

Nos últimos quarenta anos foram propostos, pelo menos, uma dezena de métodos para gerar pseudopotenciais que possuam estas características. Dentre os vários pseudopotenciais disponíveis na literatura, vide por exemplo [35], [36], [37], [38] e [39], optamos pela utilização dos pseudopotenciais calculados pelo procedimento desenvolvido por Hamann-Schlüter-

Chiang [40] e posteriormente estendidos por Bachelet-Hamann-Schlüter [9], de modo a incluir efeitos relativísticos.

O motivo desta escolha tornar-se-á evidente na medida em que discutirmos as propriedades destes pseudopotenciais, o que faremos na próxima seção.

## 4.2 Construção dos Pseudopotenciais BHS

Os pseudopotenciais desenvolvidos por Bachelet, Hamann e Schlüter (BHS) são obtidos a partir de um procedimento que pode ser descrito em cinco etapas:

(i) O processo para obtenção dos pseudopotenciais inicia-se com a solução da equação de Kohn-Sham:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} \right] u_l(l) = \epsilon_l u_l(r) \quad (4.16)$$

que é a equação radial do tipo Schrödinger para um átomo na configuração do estado fundamental, considerando todos os elétrons. O cálculo é realizado de modo autoconsistente utilizando a Aproximação da Densidade Local. Como resultado obtém-se um conjunto de autovalores  $\epsilon_l$  e autofunções normalizadas  $u_l(r)$  para os estados de valência, assim como os correspondentes potenciais autoconsistentes, os quais são tomados como ponto de partida na construção dos pseudopotenciais e pseudofunções de onda. O procedimento subsequente é realizado independentemente para cada um dos estados quânticos de momento angular  $l$ .

(ii) A seguir o potencial original  $V(r)$  é substituído por:

$$V_{1l}(r) = \left[ 1 - f_l \left( \frac{r}{r_{c_l}} \right) \right] V(r) + c_l f_l \left( \frac{r}{r_{c_l}} \right) \quad (4.17)$$

onde  $f_l(r/r_{c_l})$  é uma função analítica de corte, dada por:

$$f_l \left( \frac{r}{r_{c_l}} \right) = \exp \left[ - \left( \frac{r}{r_{c_l}} \right)^\lambda \right] \quad (4.18)$$

O raio de corte  $r_{c_l}$  é tipicamente 0,5 a 1,0 vezes o raio do pico mais externo da função de onda radial  $u_l(r)$ , e define a região de caroço.

Esta modificação é introduzida de tal modo que o potencial  $V_{1l}(r)$  não apresente singularidade na origem. Nota-se ainda que  $V_{1l}(r)$  tende a  $V(r)$  para  $r > r_{c_l}$ .

A constante  $c_l$  funciona como um parâmetro de ajuste, de forma que a solução da equação de Schrödinger para o potencial modificado  $V_{1l}(r)$ , a saber:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + V_{1l}(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} \right] \omega_{1l}(r) = \epsilon_{1l}(r) \omega_{1l}(r) \quad (4.19)$$

resulte o mesmo autovalor de energia de valência original, fornecido pela equação (4.16) anterior, ou seja,  $\epsilon_{1l} = \epsilon_l$ .

Uma vez que o potencial  $V_{1l}(r)$  é finito na origem, a função de onda normalizada  $\omega_{1l}(r)$ , correspondente à solução da equação radial acima, não apresenta nós na região do caroço. Além disso, a função  $\omega_{1l}(r)$  é igual à função de onda de valência real  $u_l(r)$  para  $r > r_{c_l}$ , a menos de uma constante multiplicativa:

$$\gamma_l \omega_{1l}(r) = u_l(r) \quad , \quad r > r_{c_l} \quad (4.20)$$

já que ambas satisfazem à mesma equação diferencial e mesmas condições de contorno na região fora do caroço.

(iii) A etapa seguinte envolve a modificação da pseudofunção de onda intermediária  $\omega_{1l}$  para:

$$\omega_{2l}(r) = \gamma_l \left[ \omega_{1l}(r) + \delta_l g_l \left( \frac{r}{r_{c_l}} \right) \right] \quad (4.21)$$

onde a função de corte  $g_l(r/r_{c_l})$  é tal que:

$$g_l \left( \frac{r}{r_{c_l}} \right) = r^{l+1} f \left( \frac{r}{r_{c_l}} \right) \quad (4.22)$$

O parâmetro  $\delta_l$ , que aparece na equação (4.22), corresponde à menor solução da equação quadrática:

$$\gamma_l^2 \int_0^\infty \left[ \omega_{1l}(r) + \delta_l g_l \left( \frac{r}{r_{c_l}} \right) \right]^2 dr = 1 \quad (4.23)$$

que garante a normalização de  $\omega_{2l}$ .

Com isto, a pseudofunção de onda normalizada  $\omega_{2l}$  torna-se idêntica à função de onda de valência real  $u_l(r)$ , para  $r > r_{c_l}$ .

(iv) O pseudopotencial  $V_{2l}(r)$  corresponde à equação radial do tipo Schrödinger:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + V_{2l}(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} \right] \omega_{2l}(r) = \epsilon_{2l}(r) \omega_{2l}(r) \quad (4.24)$$

com autovalor de energia correto, ou seja, com  $\epsilon_{2l} = \epsilon_l$ . Este pseudopotencial é, então, obtido diretamente da inversão da equação acima e da substituição dos resultados (4.17) e (4.22). Como resultado desta álgebra, obtemos:

$$\begin{aligned} V_{2l}(r) = & V_{1l}(r) + \frac{\gamma_l \delta^{l+1} f_l(r/r_{cl})}{2\omega_{2l}(r)} \times \\ & \times \left[ \frac{\lambda^2}{r^2} \left( \frac{r}{r_{cl}} \right)^{2\lambda} - \frac{2\lambda + \lambda(\lambda + 1)}{r^2} \left( \frac{r}{r_{cl}} \right)^\lambda + 2\epsilon_l - 2V_{1l}(r) \right] \end{aligned} \quad (4.25)$$

(v) Finalmente, de modo a obter o pseudopotencial iônico despido de seus elétrons de valência procede-se da seguinte maneira: em primeiro lugar calcula-se a pseudodensidade de carga a partir das pseudofunções de onda  $\omega_{2l}$ :

$$\tilde{n}(r) = \sum_{i=1}^{est.val.ocup.} \tilde{\omega}_i \left| \frac{\omega_{2l}(r)}{r} \right|^2 \quad (4.26)$$

Em seguida os potenciais de Coulomb e de *exchange*-correlação devidos a esta pseudodensidade de carga são calculados e posteriormente subtraídos do potencial  $V_{2l}(r)$ . Assim, o pseudopotencial que será usado para substituir o caroço do átomo é dado por:

$$\begin{aligned} V_l^{ion}(r) = & V_{2l}(r) - \frac{4\pi}{r} \int_0^r dr' r'^2 \tilde{n}(r') - \\ & - 4\pi \int_r^\infty dr' r' \tilde{n}(r') - \frac{\delta E_{xc}[\tilde{n}(r')]}{\delta \tilde{n}(r)} \end{aligned} \quad (4.27)$$

A partir do processo desenvolvido por BHS, obtém-se um conjunto de pseudopotenciais com as seguintes características:

- 1) O pseudoautovalor de energia e o autovalor de energia real, para uma dada configuração de referência, são iguais;
- 2) A pseudofunção de onda e a função de onda real são idênticas a partir de um certo raio de corte  $r_{cl}$ , desde que ambas sejam normalizadas;
- 3) As integrais de 0 a  $r$  da pseudodensidade de carga e da densidade de carga devida a todos os elétrons concordam para  $r > r_{cl}$ , para cada um dos estados de valência;

Esta última propriedade, conhecida como “Conservação da Norma”, resulta em conseqüências muito importantes no que diz respeito à transferibilidade dos pseudopotenciais no estudo dos problemas de espalhamento.

A conseqüência mais relevante pode ser determinada a partir da seguinte relação (formalmente deduzida na ref.[41]):

$$-\frac{1}{2} \left[ (r\psi)^2 \frac{d}{dE} \frac{d}{dr} \ln \psi(\vec{r}) \right]_r = \int_0^r dr r^2 |\psi(\vec{r})|^2 \quad (4.28)$$

onde as autofunções  $\psi$  podem representar tanto as funções de onda obtidas a partir do cálculo *all-electron*,  $\psi^{all}(\vec{r})$ , quanto as pseudofunções de onda,  $\psi^{ps}(\vec{r})$ .

Através da propriedade de “Conservação da Norma”, esta relação garante que a derivada primeira em relação à energia da derivada logarítmica  $(d/dr)\ln\psi$  é idêntica para as funções de onda real e pseudo.

Uma vez que a derivada logarítmica de  $\psi(\vec{r})$  está diretamente relacionada aos deslocamentos de fase em processos de espalhamento, a conclusão imediata é que para raios  $r > r_{c_i}$  os deslocamentos de fase, e portanto as propriedades de espalhamento do pseudopotencial, têm o mesmo comportamento em relação à autoenergia (valor e inclinação) que as do potencial devido a todos os elétrons.

De modo a viabilizar a sua utilização para a implementação numérica, os pseudopotenciais BHS foram ajustados por funções do tipo erro e gaussianas e representados pela seguinte forma analítica:

$$\hat{V}_l^{ion}(r) = \hat{V}_{core}(r) + \Delta \hat{V}_l^{ion}(r) \quad (4.29)$$

apresentada como uma soma de uma contribuição Coulombiana de longo alcance independente de  $l$ :

$$\hat{V}_{core}(r) = -\frac{Z_v}{r} \left[ \sum_{i=1}^2 c_i^{core} \operatorname{erf} \left[ (\alpha_i^{core})^{1/2} r \right] \right] \quad (4.30)$$

e uma contribuição de curto alcance dependente de  $l$ :

$$\Delta \hat{V}_l^{ion}(r) = \sum_{n=0}^1 \sum_{j=1}^3 \sum_{l=0}^2 A_{njl} r^{2n} e^{-\alpha_j r^2} \sum_{m=-l}^{+l} |lm\rangle \langle lm| \quad (4.31)$$

onde  $Z_v$  é a carga de valência do átomo. Os coeficientes  $c_i^{core}$ ,  $A_{njl}$  e as constantes de decaimento  $\alpha_i^{core}$  e  $\alpha_{jl}$  são tabeladas no artigo BHS [9].

Para ilustrar as características gerais dos pseudopotenciais apresentamos uma comparação entre o potencial real do átomo de Hidrogênio e o respectivo potencial  $\hat{V}_l^{ion}(r)$ , para  $l = 0, 1, 2$ .

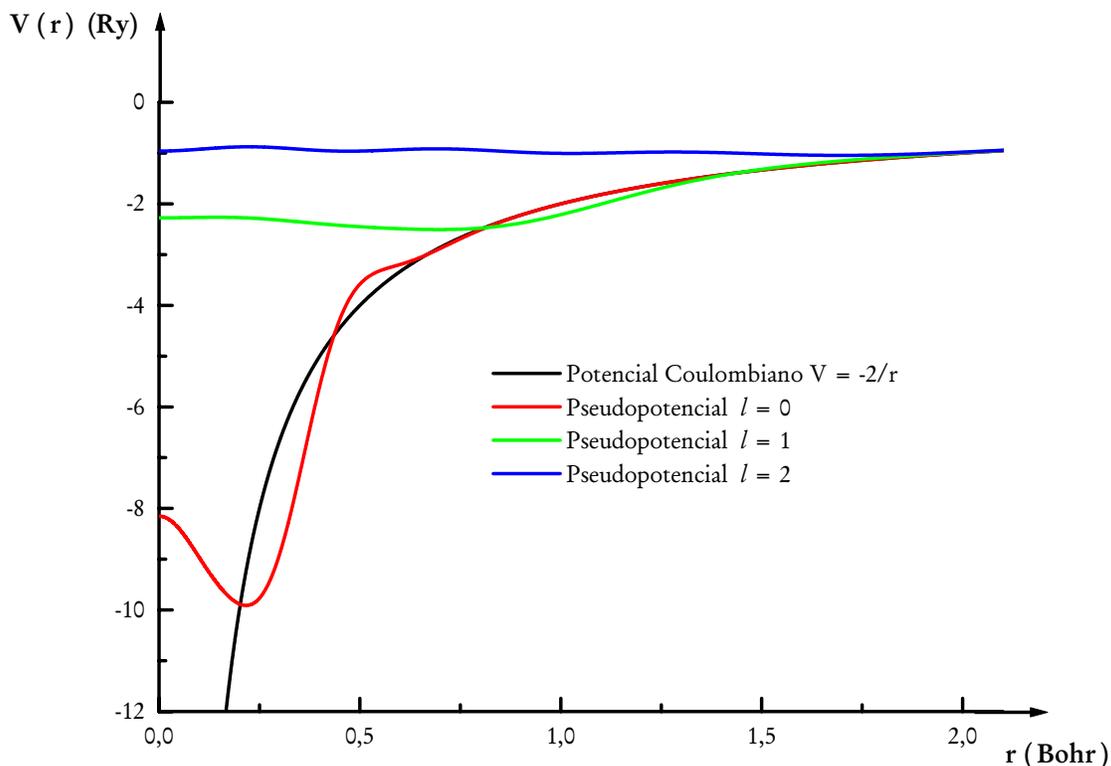


Figura 4.1: Potencial real e pseudopotencial para o átomo de Hidrogênio

Podemos observar na Figura (4.1) que o pseudopotencial é finito na origem e tende a um valor constante diferente para cada componente do momento angular  $l$ . Entretanto, apesar de serem diferentes entre si e diferentes do potencial real na região que define o caroço, os pseudopotenciais convergem, em todos os casos, para o potencial real para grandes valores de  $r$ .

## Capítulo 5

# Formulação Geral para o Problema de Fotoionização

### 5.1 Introdução

Nos dois últimos capítulos discutimos alguns aspectos da teoria relacionada aos métodos de aproximação usualmente utilizados para tratar o problema de muitos corpos, correspondente à descrição adequada de um sistema atômico sujeito a um potencial total  $V_{tot}(\vec{r})$ .

Até aqui todas as discussões apresentaram um caráter bastante geral, no sentido de que representam uma ferramenta matemática que pode ser utilizada na descrição de uma variedade de problemas envolvendo um átomo multieletrônico.

No caso particular deste trabalho desejamos estudar o processo de fotoionização para átomos com um elétron de valência.

De acordo com o que foi discutido anteriormente, a solução do problema pode ser obtida resolvendo o sistema de equações de Kohn-Sham, tanto no caso do cálculo *all-electron* (considerando elétrons de caroço e de valência) quanto do cálculo com pseudopotenciais (considerando apenas os elétrons de valência, com o potencial devido ao núcleo e aos elétrons de caroço sendo substituído por um pseudopotencial).

Como ambas as formulações baseiam-se na Aproximação da Densidade Local, a implementação numérica nos dois casos deve ser bastante semelhante e os resultados, por sua vez, passíveis de comparação.

Através destas aproximações somos capazes de obter as funções de onda que descrevem os estados do sistema durante o processo de fotoionização. Com isto, atingimos a meta inicial deste projeto que é o cálculo das seções de choque correspondentes a tal processo.

### 5.1.1 O cálculo *all-electron*

Na situação em que todos os elétrons do sistema atômico são considerados, o conjunto de equações a ser resolvido é aquele dado pelas equações (3.12), (3.13) e (3.14) do capítulo anterior. Por questão de completeza vamos rerepresentá-las a seguir:

$$H^{(all)} \psi_i^{(all)}(\vec{r}) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{tot}^{(all)}(\vec{r}) \right\} \psi_i^{(all)}(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i^{(all)}(\vec{r}) \quad (5.1)$$

onde:

$$V_{tot}^{(all)}(\vec{r}) = V_{ext}^{(all)}(\vec{r}) + \int d^3 \vec{r}' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \quad (5.2)$$

e:

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{ocup.} \omega_i \left| \psi_i^{(all)}(\vec{r}) \right|^2 \quad (5.3)$$

O potencial total  $V_{tot}^{(all)}(\vec{r})$  que atua sobre um elétron é, neste caso, representado pela soma do potencial externo devido ao núcleo atômico:

$$V_{ext}(\vec{r}) = -\frac{Ze^2}{r} \quad (5.4)$$

e do potencial de blindagem devido aos demais elétrons [dois últimos termos na equação (5.2)]. Este potencial de blindagem inclui os efeitos devido tanto aos elétrons de caroço quanto aos elétrons de valência e é um funcional da densidade eletrônica total  $n(\vec{r})$ .

As autofunções  $\psi_i^{(all)}(\vec{r})$ , que correspondem ao conjunto de soluções do Hamiltoniano  $H^{(all)}$ , apresentam um comportamento oscilante na região do caroço, devido ao forte campo de interação do núcleo.

É importante, neste ponto, notar que o caráter oscilante das funções de onda  $\psi_i^{(all)}(\vec{r})$ , juntamente com a condição usual de ortogonalidade entre diferentes estados, implicam em sérias desvantagens no que diz respeito à implementação numérica. Isto ocorre porque o conjunto de base (por exemplo, ondas planas, gaussianas) utilizado para expandir tais funções deve ser extremamente grande, de modo a garantir uma descrição suficientemente precisa dos

nós destas funções. Com isto, aumenta demasiadamente o custo computacional tornando-o, em muitos casos, proibitivo.

Uma maneira de resolver esta dificuldade é introduzir uma simplificação nos cálculos, através do uso do Método dos Pseudopotenciais.

### 5.1.2 O cálculo com pseudopotenciais

Já havíamos justificado a utilização dos pseudopotenciais no cálculo de propriedades físico-químicas de sistemas multieletrônicos, relevando o alto grau de participação dos elétrons de valência (quando comparados aos elétrons de caroço) nos processos de interação que envolvem tais sistemas.

Nesta situação o conjunto de equações a ser resolvido é dado pelas seguintes expressões:

$$H^{(ps)} \psi_i^{(ps)}(\vec{r}) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{tot}^{(ps)}(\vec{r}) \right\} \psi_i^{(ps)}(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i^{(ps)}(\vec{r}) \quad (5.5)$$

onde:

$$V_{tot}^{(ps)}(\vec{r}) = V_{ext}^{(ps)}(\vec{r}) + \int d^3 \vec{r}' \frac{\tilde{n}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[\tilde{n}(\vec{r})]}{\delta \tilde{n}(\vec{r})} \quad (5.6)$$

e:

$$\tilde{n}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{est.val.ocup.} \tilde{\omega}_i \left| \psi_i^{(ps)}(\vec{r}) \right|^2 \quad (5.7)$$

Neste caso, portanto, substituímos o potencial externo por um pseudopotencial que apresenta a seguinte forma [cf. equação (4.29)]:

$$V_{ext}^{(ps)}(\vec{r}) = \hat{V}_l^{ion}(r) = \hat{V}_{core}(r) + \Delta \hat{V}_l^{ion}(r) \quad (5.8)$$

O potencial de blindagem [dois últimos termos na equação (5.6)] é devido apenas aos elétrons de valência e é um funcional da pseudodensidade de carga  $\tilde{n}(\vec{r})$ .

As pseudofunções de onda  $\psi_i^{(ps)}(\vec{r})$  que correspondem ao potencial modificado  $V_{tot}^{(ps)}(\vec{r})$ , e que são autoestados do Hamiltoniano de uma partícula  $H^{(ps)}$ , são funções suaves e sem nós. Elas não exibem o comportamento oscilante das autofunções  $\psi_i^{(all)}(\vec{r})$  do Hamiltoniano *all-electron*, o que reduz drasticamente o tamanho do conjunto de base necessário para

representá-las. Além disso, os cálculos realizados com o pseudopotencial consideram explicitamente apenas os elétrons de valência, o que resulta em ainda mais economia no esforço computacional.

## 5.2 Expressão analítica para as autofunções ligadas do sistema

O problema a ser resolvido agora é o de encontrar a solução autoconsistente dos sistemas de equações (5.1)-(5.3) e (5.5)-(5.7), de modo a determinar as respectivas autofunções,  $\psi_i^{(all)}(\vec{r})$  e  $\psi_i^{(ps)}(\vec{r})$ , e autovalores  $\epsilon_i$ , para cada um dos orbitais atômicos ocupados (orbitais de caroço e de valência no caso *all-electron* e orbitais de valência apenas no caso do pseudopotencial). Em ambas situações, podemos nos restringir à solução da seguinte equação do tipo Schrödinger:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{tot}(\vec{r}) \right\} \psi(\vec{r}) = \epsilon\psi(\vec{r}) \quad (5.9)$$

De modo a descrever o processo de fotoionização em questão, estamos interessados em obter as funções  $\psi(\vec{r})$  que representem cada uma das seguintes situações: um estado inicial correspondente a um átomo neutro e um estado final que descreva o comportamento do fotoelétron ejetado no campo de um íon residual positivo.

Vamos tratar nesta seção da obtenção da função de onda para o estado inicial. O sistema atômico sob consideração é, então, um átomo neutro e isolado. Por conseguinte, o potencial total  $V_{tot}(\vec{r})$  depende apenas da magnitude do vetor  $\vec{r}$  e o problema apresenta simetria esférica. Neste caso, podemos efetuar uma separação de variáveis em coordenadas esféricas, escrevendo  $\psi(\vec{r})$  como o produto de uma função  $R_{n,l}(r)$  do raio  $r$  e uma função  $F_l^m(\theta, \varphi)$ , onde  $\theta$  e  $\varphi$  são os ângulos em coordenadas esféricas, ou seja:

$$\psi_{n,l,m}(\vec{r}) = R_{n,l}(r)F_l^m(\theta, \varphi) \quad (5.10)$$

onde  $n$ ,  $l$  e  $m$  são os números quânticos principal, momentum angular e momentum magnético de spin, respectivamente.

Esta separação de variáveis resulta da forma do operador Laplaciano em coordenadas esféricas:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (5.11)$$

Agora, substituindo as equações (5.10) e (5.11) em (5.9), multiplicando por  $r^2$  e, dividindo por  $R_{n,l}(r)F_l^m(\theta, \varphi)$ , obtemos:

$$\begin{aligned} & \frac{\hbar^2}{2mR_{n,l}(r)} \left[ \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR_{n,l}(r)}{dr} \right) + (\epsilon + V_{tot}(r))r^2 R_{n,l}(r) \right] = \\ & = \frac{\hbar^2}{2mF_l^m(\theta, \varphi)} \left[ \frac{1}{\text{sen}\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left( \text{sen}\theta \frac{\partial F_l^m(\theta, \varphi)}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\text{sen}^2\theta} \frac{\partial^2 F_l^m(\theta, \varphi)}{\partial\varphi^2} \right] = \\ & = \text{cte} \end{aligned} \quad (5.12)$$

No lado esquerdo da equação acima temos uma função de  $r$  apenas e, no lado direito uma função dos ângulos  $\theta$  e  $\varphi$  apenas. De acordo com o método da separação das variáveis cada um dos membros deve, então, ser igual a uma constante.

Sabemos que os harmônicos esféricos são funções de  $\theta$  e  $\varphi$  que satisfazem à equação:

$$\frac{1}{\text{sen}\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left( \text{sen}\theta \frac{\partial Y_l^m(\theta, \varphi)}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\text{sen}^2\theta} \frac{\partial^2 Y_l^m(\theta, \varphi)}{\partial\varphi^2} + l(l+1)Y_l^m(\theta, \varphi) = 0 \quad (5.13)$$

onde  $l$  e  $m$  são inteiros.

Assim, se escrevermos o valor constante em cada lado da equação (5.12) na forma  $l(l+1)$ , vemos que a função  $F_l^m(\theta, \varphi)$  será um harmônico esférico. A parte angular da função de onda apresenta, portanto, uma solução bem determinada e conhecida. Já a função de onda radial  $R_{n,l}(r)$  deve satisfazer a seguinte equação:

$$\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR_{n,l}(r)}{dr} \right) + \left[ \epsilon_n + V_{tot}(r) - \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} \right] R_{n,l}(r) = 0 \quad (5.14)$$

O primeiro passo na resolução da equação acima é realizar a substituição:

$$R_{n,l}(r) \longrightarrow \frac{u_{n,l}(r)}{r} \quad (5.15)$$

de modo que obtemos a correspondente equação simplificada:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} u_{n,l}(r) = \left[ \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} + V_{tot}(r) - \epsilon_n \right] u_{n,l}(r) \quad (5.16)$$

Na Aproximação da Densidade Local o cálculo é realizado sobre orbitais ocupados os quais, no caso de um átomo neutro e isolado, são ligados. Os autovalores  $\epsilon_n$  de interesse,

neste caso, são todos negativos e pertencem a um espectro discreto de energias. Para estados ligados a função de onda radial  $u_{n,l}(r)$  satisfaz às seguintes condições de contorno:

$$\lim_{r \rightarrow 0} u_{n,l}(r) = 0 \quad (5.17)$$

e:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} u_{n,l}(r) = 0 \quad (5.18)$$

As autofunções de Kohn-Sham  $\psi_{n,l,m}(\vec{r})$  são obtidas a partir da expressão:

$$\psi_{n,l,m}(\vec{r}) = \frac{1}{r} u_{n,l}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (5.19)$$

onde a função  $u_{n,l}(r)$  é solução da equação (5.16) sujeitas às condições (5.17) e (5.18).

Existem alguns casos especiais para os quais a equação (5.16) pode ser resolvida exatamente, como por exemplo, no caso trivial em que o potencial  $V_{tot}(\vec{r})$  é nulo, ou no caso do átomo de hidrogênio. A parte destes casos não há disponível um método analítico geral de resolução e a maneira usual de solucionar esta equação é através de um cálculo numérico.

Neste trabalho utilizamos o método numérico Numerov para resolver a equação diferencial do tipo Schrödinger (5.16).

### 5.3 O problema de espalhamento associado à fotoionização

Resta-nos, enfim, obter uma expressão para a função de onda  $\psi_k(\vec{r})$  que representa o estado final do sistema atômico [descrito pelo Hamiltoniano (2.1)] num processo de fotoionização. Este estado corresponde à descrição do elétron espalhado pelo potencial  $V_{tot}(\vec{r})$  [dado pela equação (5.2) no caso do cálculo *all-electron* e (5.6) no caso do cálculo com pseudopotenciais] que, no problema sob consideração, envolve a resultante de todas as interações entre o fotoelétron ejetado e o íon residual positivo.

A princípio o conjunto de equações a ser resolvido, tanto no cálculo *all-electron* [equações (5.1)-(5.3)] quanto no cálculo com pseudopotencial [equações (5.5)-(5.7)], mantém a mesma forma. Entretanto, é importante notar que no caso dos processos de ionização, a função de onda  $\psi_k(\vec{r})$  deve satisfazer uma condição de contorno particular, conhecida como condição de contorno de ondas esféricas *incoming*:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \psi_{\vec{k}}^{(-)}(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \left[ \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) + f^{(-)}(\vec{k}, \vec{k}') \frac{\exp(-ikr)}{r} \right] \quad (5.20)$$

ou seja, para grandes valores de  $r$  a função de onda final tem a forma de uma onda plana mais ondas esféricas *incoming*.

Contudo, o potencial  $V_{ext}(\vec{r})$  que aparece na definição do potencial total representa a atração Coulombiana que o fotoelétron experimenta devido ao excesso de carga positiva no íon residual e possui o caráter intrínseco de ser um potencial de longo alcance. Como resultado desta propriedade observa-se que o fotoelétron sempre experimenta a interação devida a este campo, mesmo para distâncias muito grandes ( $r \rightarrow \infty$ ). O comportamento assintótico da função de onda  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  é, portanto, sempre dominado pelo termo Coulombiano  $V_{ext}(\vec{r})$ .

Devido às características descritas acima, o problema de determinar uma expressão analítica para a função de onda que descreve o espalhamento do elétron num processo de fotoionização torna-se uma tarefa algo mais complicada.

Iremos discutir aqui apenas os principais resultados obtidos a partir da teoria de espalhamento, sem nos preocuparmos em fornecer a demonstração rigorosa das expressões utilizadas.

No caso de um elétron movendo-se no campo de um potencial com caráter Coulombiano, a generalização da condição de contorno de ondas *incoming* [equação (5.20)] é dada por [43]:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \psi_{\vec{k}}^{(-)}(\vec{r}) = \psi_{\vec{k}}^c(\vec{r}) + \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} f^{(-)}(\vec{k}, \vec{k}') \frac{\exp[-i(kr - \gamma \log 2kr)]}{r} \quad (5.21)$$

As modificações introduzidas resultam como consequência do fato de que o fotoelétron sempre experimenta a interação devida ao campo Coulombiano e, por isso, não é apropriadamente descrito por uma onda plana, mesmo para distâncias muito grandes. Por esta razão, o comportamento assintótico do estado  $\psi_{\vec{k}}^{(-)}(\vec{r})$  na equação (5.20) é modificado pela substituição da onda plana  $(2\pi)^{-3/2} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$  por uma onda Coulombiana  $\psi_{\vec{k}}^c(\vec{r})$ . Além disso, a própria onda Coulombiana deve ser normalizada de acordo com a condição de ondas *incoming*, de modo que apresente o seguinte comportamento assintótico:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \psi_{\vec{k}}^c(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \left\{ \exp\{i[\vec{k} \cdot \vec{r} - \gamma \log(kr + \vec{k} \cdot \vec{r})]\} \left( 1 + \frac{i\gamma^2}{kr + \vec{k} \cdot \vec{r}} + \dots \right) + \right.$$

$$+ f_c(\theta) \frac{\exp[-i(kr - \gamma \log 2kr)]}{r} \left( 1 + \frac{i(1-\gamma)^2}{kr + \vec{k} \cdot \vec{r}} + \dots \right) \} \quad (5.22)$$

onde:

$$\gamma \equiv \frac{Ze^2}{\hbar^2 k} \quad (5.23)$$

$$f_c(\theta) \equiv \frac{-\gamma \exp(-2i\sigma_o) \exp[i\gamma \log(\cos \theta^2/2)]}{2k \cos \theta^2/2} \quad (5.24)$$

$$\exp(-2i\sigma_o) \equiv \frac{\tau(1-i\gamma)}{\tau(1+i\gamma)} \quad (5.25)$$

$$\sigma_o \equiv \arg \tau(1+i\gamma) \quad (5.26)$$

O primeiro termo na equação (5.22) corresponde a uma onda plana modificada pelo fator de fase logarítmico que caracteriza o caráter de longo alcance do potencial Coulombiano. O segundo termo nesta equação corresponde às ondas esféricas *incoming* que também contém uma contribuição logarítmica adicional em sua fase.

Desde que os elementos de matriz do Hamiltoniano de interação  $H_{int}$  [cf. equação (2.13)] são mais facilmente calculados usando autoestados de momento angular, consideramos agora a forma da condição de contorno de ondas esféricas *incoming* quando a função de onda final é expandida em ondas parciais.

A expansão em ondas parciais da função de onda Coulombiana  $\psi_{\vec{k}}^c(\vec{r})$  é dada por:

$$\psi_{\vec{k}}^c(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \frac{1}{kr} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l e^{-i\sigma_l} F_l(k, r) P_l(\cos\theta) \quad (5.27)$$

Nesta expressão  $\theta$  é o ângulo entre  $\hat{r}$  e  $\vec{k}$ , e  $F_l(k, r)$  é a função esférica Coulombiana regular na origem  $r = 0$ . A forma assintótica desta função é:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} F_l(k, r) = \text{sen} \left( kr - \frac{l\pi}{2} - \gamma \log 2kr + \sigma_l \right) \quad (5.28)$$

onde o deslocamento de fase Coulombiano é igual à:

$$\sigma_l = \arg \tau(l+1+i\gamma) \quad (5.29)$$

A função de onda final  $\psi_{\vec{k}}^{(-)}(\vec{r})$ , por outro lado, pode sempre ser expandida como:

$$\psi_{\vec{k}}^{(-)}(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} C_l R_{k,l}(r) P_l(\cos\theta) \quad (5.30)$$

onde  $R_{k,l}(r)$  tem o seguinte comportamento assintótico:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} R_{k,l}(r) = \frac{1}{r} \left( \frac{2}{\pi k} \right)^{1/2} \text{sen} \left( kr - \frac{l\pi}{2} - \gamma \log 2kr + \sigma_l + \delta_l \right) \quad (5.31)$$

Aqui  $\delta_l$  representa o  $l$ -ésimo deslocamento de fase (com respeito às ondas Coulombianas) devido à parte de curto alcance do potencial. A amplitude  $(2/\pi k)^{1/2}$  assegura a normalização por unidade de energia:

$$\int R_{k,l}(r) R_{k',l}(r) r^2 dr = \delta(k - k') \quad (5.32)$$

Substituindo a equação (5.31) na expansão (5.30) e igualando com o membro direito da expressão que resulta da substituição das equações (5.27) e (5.28) na expressão (5.21), podemos obter os coeficientes  $C_l$ . Para isto, expressamos as funções seno que aparecem nas equações (5.28) e (5.31) em termos de exponenciais positivas e negativas e comparamos os coeficientes das exponenciais positivas em ambos os membros da equação (5.21). Como resultado desta álgebra, obtemos:

$$C_l = \frac{(2l+1) i^l \exp(\sigma_l + \delta_l)}{4\pi k^{1/2}} \quad (5.33)$$

Substituindo a equação (5.33) na expansão da função de onda final e utilizando a expansão para os polinômios de Legendre:

$$P_l(\cos\theta) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^{+l} Y_l^m(\theta, \varphi) Y_l^{m*}(\hat{k}) \quad (5.34)$$

resulta finalmente que:

$$\psi_{\vec{k}}^{(-)}(\vec{r}) = \frac{1}{k^{1/2} r} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} i^l e^{-i(\sigma_l + \delta_l)} u_{k,l}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) Y_l^{m*}(\hat{k}) \quad (5.35)$$

onde fizemos:

$$R_{k,l}(r) = \frac{u_{k,l}(r)}{r} \quad (5.36)$$

Cada um dos termos que aparecem no somatório da expressão acima podem ser interpretados da seguinte maneira: a contribuição  $R_{k,l}(r)Y_l^m(\theta, \varphi)$  é a função de onda normalizada correspondente ao estado de momento angular  $(l, m)$ . O harmônico esférico  $Y_l^m(\hat{k})$  fornece a amplitude de probabilidade de que um elétron no estado de momento angular  $(l, m)$  tenha direção de propagação  $\hat{k}$ . Finalmente o fator  $i^l e^{-i(\sigma_l + \delta_l)}/k^{1/2}$  assegura que a condição de contorno em (5.21) seja satisfeita.

Como anteriormente, a função radial  $u_{k,l}(\vec{r})$  é solução da equação diferencial de segunda ordem:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} u_{k,l}(r) = \left[ \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} + V_{tot}(r) - \epsilon_k \right] u_{k,l}(r) \quad (5.37)$$

e que satisfaz às seguintes condições assintóticas:

$$\lim_{r \rightarrow 0} u_{k,l}(r) = r^{l+1} \quad (5.38)$$

e:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} u_{k,l}(r) = \text{sen} \left( kr - \frac{l\pi}{2} - \gamma \log 2kr + \sigma_l + \delta_l \right) \quad (5.39)$$

Os autovalores  $\epsilon_k$  são, neste caso, positivos e pertencem a um espectro contínuo de energias.

Novamente, a maneira de resolver a equação diferencial (5.25) é através da implementação do método numérico Numerov.

## Capítulo 6

# A Seção de Choque de Fotoionização

As discussões realizadas nos capítulos precedentes nos permitem, enfim, obter a expressão final para a seção de choque de fotoionização.

No que concerne a unidades, em todos os capítulos anteriores indicamos explicitamente as constantes físicas, de modo a evitar qualquer tipo de confusão. Neste capítulo, entretanto, vamos simplificar a notação adotando as unidades atômicas, a saber:

$$\begin{aligned}\hbar &= 1 \\ e^2 &= 1 \\ m &= 1 \\ 4\pi\epsilon_0 &= 1\end{aligned}\tag{6.1}$$

Realizaremos aqui uma breve revisão dos principais resultados obtidos anteriormente e, em seguida, iremos utilizá-los no cálculo da seção de choque total de fotoionização. No capítulo 2 examinamos o acoplamento da radiação eletromagnética a um átomo multieletrônico. Deste estudo, obtivemos a fórmula geral para a seção de choque de fotoionização, na aproximação de dipolo elétrico:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{4\pi^2}{\omega c} k |\langle \psi_k | \sum_{i=1}^N \vec{p}_i \cdot \hat{\epsilon} | \psi_o \rangle|^2\tag{6.2}$$

Nesta situação a representação da seção de choque está na forma velocidade. No en-

tanto, existe uma representação alternativa para o elemento de matriz, que leva à forma comprimento:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{4\pi^2}{c} k\omega |\langle \psi_k | \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \hat{\varepsilon} | \psi_o \rangle|^2 \quad (6.3)$$

Uma redução ainda maior das equações (6.2) e (6.3) exigiu a especificação das funções de onda do estado inicial  $\psi_o(\vec{r})$  e do estado final  $\psi_k(\vec{r})$ . Desde que a interação, representada pelo Hamiltoniano  $H_{int}$  [cf. equação (2.13)], é tratada apenas em primeira ordem estas funções de onda foram obtidas como autoestados de um Hamiltoniano aproximado, usando a Teoria do Funcional da Densidade para a função de onda do estado inicial e a teoria de espalhamento para a função de onda do estado final. Destas considerações, obtivemos os seguintes resultados:

$$\psi_o(\vec{r}) = \psi_{n_o, l_o, m_o}(\vec{r}) = \frac{1}{r} u_{n_o, l_o}(r) Y_{l_o}^{m_o}(\theta, \varphi) \quad (6.4)$$

$$\begin{aligned} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) &= \psi_{k, l_f, m_f}^{(-)}(\vec{r}) = \\ &= \frac{4\pi}{(2\pi)^{3/2}} \frac{1}{kr} \sum_{l_f=0}^{\infty} \sum_{m_f=-l_f}^{+l_f} i^{l_f} e^{-i(\sigma_{l_f} + \delta_{l_f})} u_{k, l_f}(r) Y_{l_f}^{m_f}(\theta, \varphi) Y_{l_f}^{m_f*}(\hat{k}) \end{aligned} \quad (6.5)$$

A princípio o problema da determinação da expressão para a seção de choque está resolvido. Basta para isto apenas substituir as expressões (6.4) e (6.5) em uma das equações (6.2) ou (6.3).

Contudo, é importante notar que a função de onda  $\psi_{\vec{k}}^{(-)}(\vec{r})$  não é quadraticamente integrável, já que representa um autoestado do espectro contínuo de energias.

Sabemos, no entanto, que a função de onda radial  $u_{k, l}(\vec{r})$  deve satisfazer à condição assintótica [cf. equação (5.27)]:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} u_{k, l_f}(r) = \text{sen} \left( kr - \frac{l_f \pi}{2} - \gamma \log 2kr + \sigma_{l_f} + \delta_{l_f} \right) \quad (6.6)$$

ou seja, esta função deve oscilar no infinito como uma senóide de amplitude um.

A idéia, então, é tomar a solução  $u_{k, l}^{(num)}(\vec{r})$  obtida numericamente, determinar o valor da sua amplitude máxima de oscilação, que denotaremos por  $A_{max}$ , e dividir toda a função por este valor. Ou seja, em símbolos:

$$u_{k, l_f}^{(norm)}(r) = \frac{u_{k, l_f}^{(num)}(r)}{A_{max}} \quad (6.7)$$

Desta forma a função de onda radial passa a oscilar no infinito com amplitude unitária, satisfazendo à condição (6.6).

Antes de prosseguir, lembramos que o processo de fotoionização que queremos solucionar consiste na excitação de um único elétron de valência de um átomo inicialmente em seu estado fundamental. Portanto o somatório em “ $i$ ”, que descreve um processo de múltipla ionização, é desnecessário.

Além disso, vamos simplificar o problema um pouco mais, escolhendo o eixo  $z$  como direção de incidência da radiação eletromagnética. Isto leva a uma simetria azimutal no problema, que passa a ser independente da coordenada  $\varphi$ . Assim, podemos reescrever as expressões (6.2) e (6.3) na forma:

$$\frac{d\sigma^{veloc.}}{d\Omega} = \frac{4\pi^2}{\omega c} k |\langle \psi_k | p_z | \psi_o \rangle|^2 \quad (6.8)$$

e:

$$\frac{d\sigma^{comp.}}{d\Omega} = \frac{4\pi^2}{c} k\omega |\langle \psi_k | z | \psi_o \rangle|^2 \quad (6.9)$$

Projetando os elementos de matriz, que aparecem nas equações acima, na representação das coordenadas  $\vec{r}$ , conseguimos escrevê-las em termos das funções de onda inicial, equação (6.4), e final, equação (6.5). Realizamos, então, algumas manipulações algébricas e utilizamos as seguintes propriedades dos harmônicos esféricos [44]:

$$\cos\theta Y_l^m(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{l^2 - m^2}{4l^2 - 1}} Y_{l-1}^m(\theta, \varphi) + \sqrt{\frac{(l+1)^2 - m^2}{4(l+1)^2 - 1}} Y_{l+1}^m(\theta, \varphi) \quad (6.10)$$

$$\begin{aligned} -\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} Y_l^m(\theta, \varphi) &= \sqrt{\frac{(l-m)(l+m)}{(2l-1)(2l+1)}} (l+1) Y_{l-1}^m(\theta, \varphi) - \\ &- \sqrt{\frac{(l+m+1)(l-m+1)}{(2l+1)(2l+3)}} l Y_{l+1}^m(\theta, \varphi) \end{aligned} \quad (6.11)$$

$$Y_l^{m*}(\theta, \varphi) = (-1)^m Y_l^{-m}(\theta, \varphi) \quad (6.12)$$

e a relação de ortogonalidade dos mesmos:

$$\int d\Omega Y_{l'}^{m'}(\theta, \varphi) Y_l^m(\theta, \varphi) = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'} \quad (6.13)$$

de modo que obtemos os resultados:

$$\begin{aligned}
\frac{d\sigma^{veloc.}}{d\Omega} &= \frac{8\pi}{3\omega ck} \left| \sum_{l_f=0}^{\infty} \sum_{m_f=-l_f}^{+l_f} (-i)^{l_f} e^{-i\delta_{l_f}} Y_{l_f}^{m_f}(\hat{k}) \times \right. \\
&\times \left\{ \int dr \frac{u_{k,l_f}^*(r) u_{n_o,l_o}(r)}{r} (-1)^{m_f} \delta_{-m_f,m_o} \times \right. \\
&\times \left[ \sqrt{\frac{l_o^2 - m_o^2}{4l_o^2 - 1}} l_o \delta_{l_f,l_o-1} - \sqrt{\frac{(l_o+1)^2 - m_o^2}{4(l_o+1)^2 - 1}} (l_o+1) \delta_{l_f,l_o+1} \right] + \\
&\quad \left. + \int dr u_{k,l_f}^*(r) u'_{n_o,l_o}(r) \times \right. \\
&\times \left. \left[ \sqrt{\frac{l_o^2 - m_o^2}{4l_o^2 - 1}} \delta_{l_f,l_o-1} + \sqrt{\frac{(l_o+1)^2 - m_o^2}{4(l_o+1)^2 - 1}} \delta_{l_f,l_o+1} \right] \right\}^2 \quad (6.14)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\sigma^{comp.}}{d\Omega} &= \frac{8\pi\omega}{3ck} \left| \sum_{l_f=0}^{\infty} \sum_{m_f=-l_f}^{+l_f} (-i)^{l_f} e^{-i\delta_{l_f}} Y_{l_f}^{m_f}(\hat{k}) (-1)^{m_f} \delta_{-m_f,m_o} \times \right. \\
&\times \int dr u_{k,l_f}^*(r) u_{n_o,l_o}(r) \times \\
&\times \left. \left[ \sqrt{\frac{l_o^2 - m_o^2}{4l_o^2 - 1}} \delta_{l_f,l_o-1} - \sqrt{\frac{(l_o+1)^2 - m_o^2}{4(l_o+1)^2 - 1}} \delta_{l_f,l_o+1} \right] \right\}^2 \quad (6.15)
\end{aligned}$$

Finalmente, lembramos que os átomos que estamos interessados em estudar (átomos da primeira coluna da tabela periódica) têm o elétron de valência situado sempre numa camada tipo  $s$ . Desta forma os números quânticos que descrevem o estado fundamental de tais sistemas são:

$$\begin{aligned}
n_o &= \text{inteiro de 1 a 7} \\
l_o &= 0 \\
m_o &= 0
\end{aligned} \quad (6.16)$$

Então, as regras de seleção nos fornecem os seguintes resultados para os números quânticos que caracterizam o estado final:

$$\begin{aligned}
k &= \text{real de 0 a } \infty \\
l_f &= 0 \\
m_f &= 0
\end{aligned} \quad (6.17)$$

Adicionando a estes resultados o fato de que o harmônico esférico, relacionado à direção do vetor  $\vec{k}$  do fotoelétron, é igual à:

$$Y_{l_f}^{m_f}(\hat{k}) = Y_1^0(\hat{k}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta_k \quad (6.18)$$

obtemos as seguintes expressões para a seção de choque diferencial de fotoionização:

$$\frac{d\sigma^{veloc.}}{d\Omega} = \frac{2}{\omega ck} \cos^2 \theta_k \left| \int dr u_{k,1,0}^*(r) \left[ \frac{u_{n,1,0}(r)}{r} - u'_{n,1,0}(r) \right] \right|^2 \quad (6.19)$$

$$\frac{d\sigma^{comp.}}{d\Omega} = \frac{2\omega}{ck} \cos^2 \theta_k \left| \int dr u_{k,1,0}^*(r) u_{n,1,0}(r) \right|^2 \quad (6.20)$$

Para determinarmos a seção de choque total de fotoionização, devemos realizar uma integração sobre todos os ângulos sólidos  $d\Omega$  que descrevem as possíveis direções do vetor  $\vec{k}$  do fotoelétron espalhado. Ou seja:

$$\sigma_{tot} = \int d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega} = \int_0^{2\pi} d\varphi_k \int_0^\pi d\theta_k \sin \theta_k \frac{d\sigma}{d\Omega} \quad (6.21)$$

Assim, resulta:

$$\sigma_{tot}^{veloc.} = \frac{8\pi}{3\omega ck} \left| \int dr u_{k,1,0}^*(r) \left[ \frac{u_{n,1,0}(r)}{r} - u'_{n,1,0}(r) \right] \right|^2 \quad (6.22)$$

$$\sigma_{tot}^{comp.} = \frac{8\pi\omega}{3ck} \left| \int dr u_{k,1,0}^*(r) u_{n,1,0}(r) \right|^2 \quad (6.23)$$

## Capítulo 7

# Resultados

Neste capítulo apresentamos os resultados para o problema da fotoionização de átomos com um elétron na camada de valência, mais precisamente, os elementos da coluna 1A da tabela periódica: Lítio (Li), Sódio (Na), Potássio (K), Rubídio (Rb), Césio (Cs) e Frâncio (Fr).

O estudo realizado neste trabalho compreende a comparação direta entre os resultados obtidos a partir de um cálculo onde todos os elétrons são explicitamente considerados (cálculo *all-electron*) e um cálculo realizado com os pseudopotenciais BHS, ambos implementados no mesmo nível de aproximação, a saber, a Aproximação da Densidade Local.

O grau de equivalência entre os resultados definirá a transferibilidade dos pseudopotenciais BHS no estudo do problema geral da fotoionização de sistemas multieletrônicos.

Já havíamos visto anteriormente que os pseudopotenciais são construídos de maneira independente para cada componente do momento angular  $l$  [cf. seção (4.2)]. O conjunto de dados obtidos inicialmente compreende a utilização dos pseudopotenciais calculados a partir das configurações atômicas de referência propostas no artigo BHS [9]. Na Tabela (7.1) reproduzimos apenas as configurações de referência dos átomos que iremos considerar neste estudo.

A configuração do estado fundamental ( $l = 0$ ) é derivada a partir da Tabela Periódica dos Elementos de Sargent-Welch [46]. A configuração dos estados excitados proposta tem como objetivo, segundo os autores, aumentar a localização das funções de onda e, conseqüentemente, otimizar a transferibilidade dos pseudopotenciais.

Elementos	Momento Angular		
	$l=1$	$l=2$	$l=3$
${}_3\text{Li}$	$p^{0.25}d^{0.25}$	$p^{0.25}d^{0.25}$	
${}_{11}\text{Na}$	$p^{0.25}d^{0.25}$	$p^{0.25}d^{0.25}$	
${}_{19}\text{K}$	$p^{0.25}$	$d^{0.25}$	
${}_{37}\text{Rb}$	$p^{0.25}$	$d^{0.25}$	
${}_{55}\text{Cs}$	$p^{0.25}$	$d^{0.25}$	$f^{0.25}$
${}_{87}\text{Fr}$	$p^{0.25}$	$d^{0.25}$	$f^{0.25}$

Tabela 7.1: Configuração de referência dos estados excitados ( $l=1, 2$  e  $3$ ) utilizadas na construção dos pseudopotenciais BHS para os átomos alcalino-metálicos.

Paralelamente realizamos um estudo da influência da utilização dos estados de transição de meia ocupação (vide discussão no Apêndice A) comparados àqueles usualmente empregados em cálculos de transição atômica, aos quais faremos referência daqui por diante como estados de ocupação total.

A implementação numérica foi, então, realizada em quatro diferentes níveis de cálculo, a saber:

Cálculo	Ocupação do estado de valência do átomo	Abreviação
<i>All-electron</i>	Estado de ocupação total	AEOT
<i>All-electron</i>	Estado de transição de meia ocupação	AEMO
Pseudopotencial	Estado de ocupação total	PSOT
Pseudopotencial	Estado de transição de meia ocupação	PSMO

Tabela 7.2: Nível de cálculo

Os resultados obtidos a partir desta metodologia são também, sempre que possível, criticamente comparados aos dados teóricos e experimentais disponíveis na literatura.

## 7.1 Cálculos de Configuração Eletrônica

Apresentamos nesta seção alguns resultados obtidos a partir do conjunto de dados correspondente ao cálculo numérico da configuração eletrônica dos átomos da coluna 1A e dos íons positivos resultantes da remoção do elétron da camada  $s$  de valência do respectivo átomo.

Este estudo proporciona um primeiro teste comparativo entre os cálculos *all-electron* (AE) e com pseudopotenciais (PS), avaliando a confiabilidade deste último.

A Tabela (7.3) fornece os potenciais de ionização dos átomos alcalino-metálicos comparados aos dados disponíveis na literatura. O potencial de ionização ( $I$ ) é obtido como a diferença entre as energias totais do estado fundamental, do átomo e do íon positivo, calculadas numericamente a partir dos estados de ocupação total. Apresentamos também, por conveniência, os autovalores de energia dos orbitais de valência obtidos nos diferentes níveis de cálculo realizados [discriminados na Tabela (7.2)].

Átomo	Autovalor de Energia (eV)				Potencial de Ionização (eV)		
	AEOT	PSOT	AEMO	PSMO	AE	PS	Exp
<sub>3</sub> Li	-2.877	-2.875	-5.321	-5.285	5.239	5.163	5.392 <sup>[48]</sup>
<sub>11</sub> Na	-2.819	-2.819	-5.209	-5.139	5.167	5.017	5.139 <sup>[49]</sup>
<sub>19</sub> K	-2.421	-2.427	-4.411	-4.340	4.385	4.230	4.341 <sup>[50]</sup>
<sub>37</sub> Rb	-2.327	-2.361	-4.218	-4.188	4.208	4.081	4.177 <sup>[51]</sup>
<sub>55</sub> Cs	-2.145	-2.220	-3.853	-3.899	3.890	3.796	3.894 <sup>[52]</sup>
<sub>87</sub> Fr	-2.076	-2.325	-3.715	-4.054	3.784	3.948	4.073 <sup>[53]</sup>

Tabela 7.3: Potencial de Ionização e Autovalores para os Orbitais de Valência dos Átomos Alcalino-Metálicos. Comparação entre os resultados numéricos e os dados disponíveis na literatura.

Vamos realizar a análise destes resultados por etapas e, de modo a facilitar a discussão, vamos apresentá-los numa representação gráfica em função do número atômico dos sistemas

estudados.

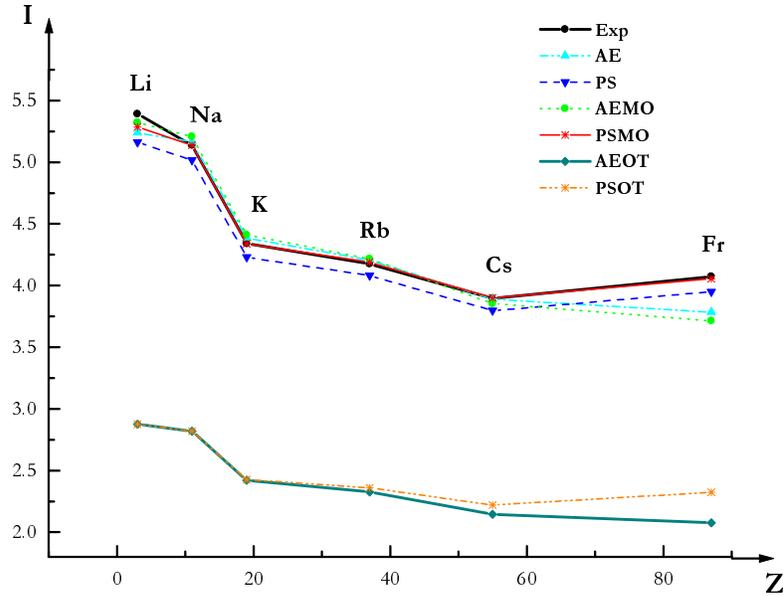


Figura 7.1: Potencial de Ionização ( $I$ ) e Autovalores para os Orbitais de Valência dos Átomos Alcalino-Metálicos [mais corretamente, apresentamos neste gráfico o módulo destes autovalores de modo a tornar possível a comparação com os respectivos potenciais de ionização (vide discussão no texto)]. Comparação entre os resultados numéricos e os dados disponíveis na literatura.

A comparação entre os resultados obtidos numericamente nos correspondentes níveis de cálculo (ou seja,  $AEOT \longleftrightarrow PSOT$ ,  $AEMO \longleftrightarrow PSMO$ ), mostra uma concordância muito boa para os átomos mais leves Li, Na e K. A diferença entre os resultados torna-se gradualmente mais acentuada para os átomos mais pesados Rb, Cs e Fr, na medida em que aumenta o número atômico.

Não é difícil explicar esta discrepância entre os resultados AE e PS para os átomos mais pesados se lembrarmos que na resolução do problema da fotoionização consideramos uma aproximação não-relativística para o Hamiltoniano atômico [cf. seção (2.1)]. Entretanto, os pseudopotenciais BHS já incluem em sua formulação a correção devido aos efeitos relativísticos e devem, por conseguinte, fornecer resultados fisicamente mais corretos para estes átomos.

A comparação entre os autovalores de energia, obtidos nos diferentes níveis de cálculo, nos permite ainda concluir que os cálculos obtidos a partir dos estados de transição de meia

ocupação (AEMO e PSMO) fornecem valores muito mais próximos aos potenciais de ionização calculados numericamente e aos resultados experimentais.

Para a análise deste resultado é bastante útil lembrarmos que existe uma relação bem definida entre a diferença de energias totais, a partir da qual obtemos o potencial de ionização, e os autovalores de energia do orbital de valência [cf. equação (A.10)]:

$$I = E_{tot}^{ion} - E_{tot}^{átomo} = \epsilon_i^{valência} - \Delta \quad (7.1)$$

onde  $\Delta$  inclui todas as correções de ordem superior na energia do orbital de valência que correspondem à descrição dos efeitos de relaxação do sistema.

Segundo a argumentação desenvolvida no Apêndice A, no caso dos estados de transição a contribuição do termo de segunda ordem é cancelada, enquanto que para o cálculo a partir dos estados de ocupação total a contribuição desta ordem está presente. Além disso, o termo seguinte na correção é diminuído, no caso dos estados de transição, por um fator quatro quando comparado ao termo correspondente no cálculo a partir dos estados de ocupação total [cf. equações (A.13) e (A.18)]. Em outras palavras, os autovalores de energia do orbital de valência obtidos a partir dos cálculos de meia ocupação já incluem, em primeira ordem na expansão da energia, parte significativa dos efeitos de relaxação do sistema. A situação é bem distinta para os autovalores de energia obtidos a partir dos cálculos de ocupação total, os quais necessitam das correções de ordem superior para descrição correta do processo físico em questão.

Desta forma justificamos a não-equivalência entre os resultados para o autovalor de energia do orbital de valência a partir dos cálculos de meia ocupação e ocupação total. Além disso, obtemos uma estimativa da correção devida aos termos de ordem superior que, em média, representa 45% do valor relativo da energia do orbital. Este número nos dá uma boa idéia da importância da inclusão dos efeitos de relaxação do sistema, pelo menos no que diz respeito à correção nos autovalores de energia do orbital de valência obtidos a partir de cálculos de ocupação total.

Além disso, uma vez que a resolução numérica do problema é realizada de modo auto-consistente e inclui o autovalor de energia dos orbitais como parte da solução da equação de Schrödinger, esperamos que a manifestação dos efeitos de relaxação do átomo em resposta à

remoção do elétron da camada de valência se reflita também no cálculo de outras propriedades do sistema, como por exemplo, no cálculo da seção de choque de fotoionização.

No que segue, pretendemos apresentar uma discussão detalhada dos resultados referentes ao átomo de Lítio.

## 7.2 Átomo de Lítio

O objetivo principal deste trabalho é avaliar as seções de choque de fotoionização obtidas a partir do cálculo com pseudopotenciais (PS) através da comparação com os resultados obtidos a partir do cálculo com todos os elétrons (AE).

Entretanto, antes de analisar os resultados para a seção de choque propriamente dita, consideramos que seja útil introduzir algumas discussões preliminares que tornem mais clara a interpretação destes últimos.

### 7.2.1 Função de Onda Radial

As representações obtidas para a seção de choque de fotoionização incluem a utilização das funções de onda numéricas que descrevem os estados, inicial e final, envolvidos na transição do elétron de valência [cf. equações (2.44) e (2.52)]. É interessante, portanto, verificar a compatibilidade das funções de onda que resultam dos cálculos AE e PS.

Apresentamos aqui dois exemplos representativos das funções de onda radiais obtidas a partir da resolução numérica do conjunto de equações autoconsistentes (5.1)-(5.3) para o cálculo *all-electron* e (5.5)-(5.7) para o cálculo com pseudopotenciais.

Na Figura (7.2) apresentamos os resultados numéricos para a função de onda radial que representa o estado inicial ligado do sistema no processo de fotoionização [Função radial para o nível 2s do átomo de Lítio].

A função de onda radial que aparece na Figura (7.3) corresponde a um dos possíveis estados do contínuo que representam o estado final do sistema sob consideração.

Concluimos que a concordância entre os resultados apresentados é muito boa e está de acordo com as propriedades do pseudopotencial BHS, ou seja, é mantido o compromisso de que a pseudofunção de onda seja igual à função de onda *all-electron* a partir de um certo raio de corte  $r_c$ , que caracteriza a região do caroço.

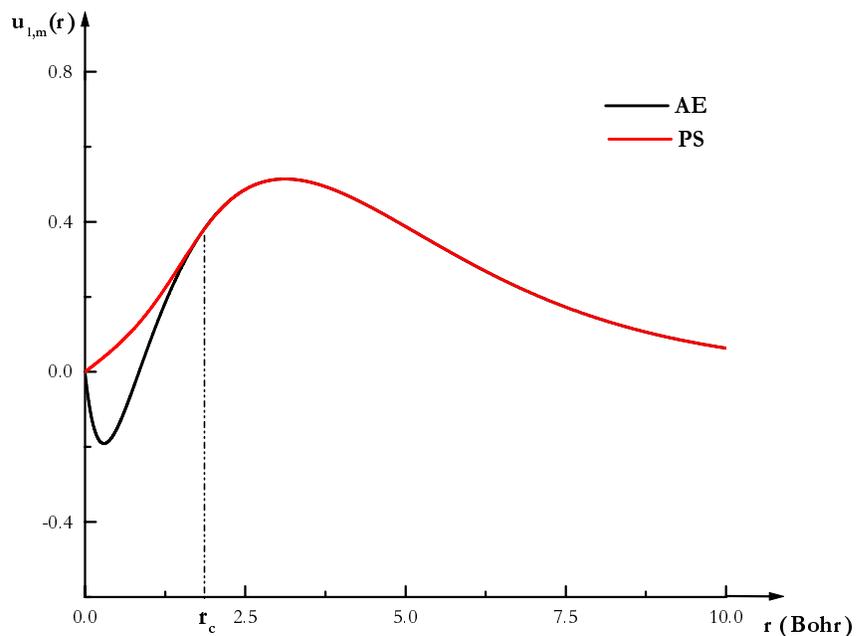


Figura 7.2: Função de onda radial para o nível 2s do átomo de Lítio (estado fundamental). Comparação entre os cálculos *all-electron* (AE) e pseudopotencial (PS). Raio de corte  $r_c = 1.71$  Bohr .

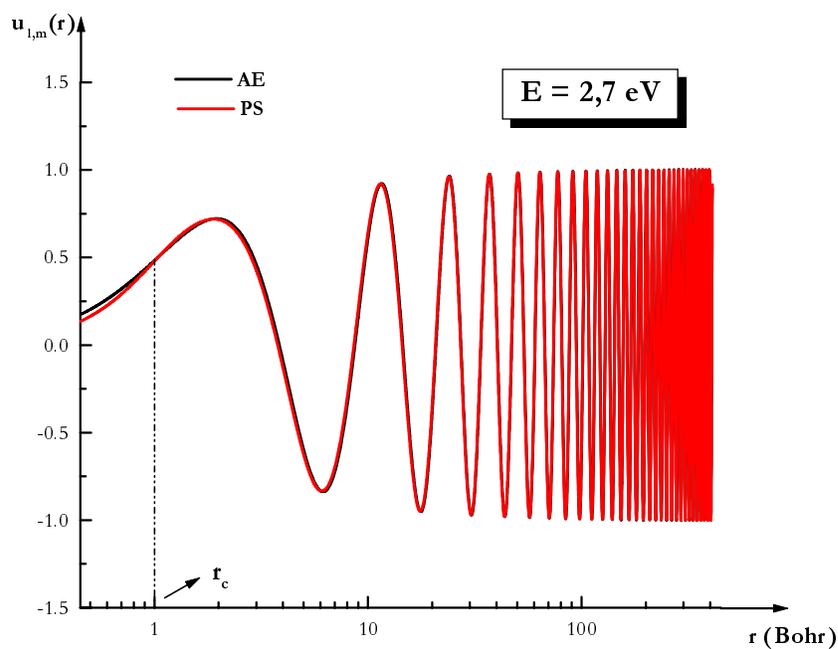


Figura 7.3: Função de onda radial para o estado do contínuo correspondente à energia  $E = 2.7$  eV. Comparação entre os resultados (AE) e (PS). Raio de corte  $r_c = 1.06$  Bohr .

### 7.2.2 Integrando do Elemento de Matriz

No tratamento não-relativístico do problema da fotoionização atômica realizado neste trabalho, obtivemos duas representações diferentes para a seção de choque: a forma velocidade [equação (2.44)] e a forma comprimento [equação (2.52)].

No que segue, apresentamos os resultados para o integrando do elemento de matriz com o operador  $r$ , correspondente, portanto, à forma comprimento para a seção de choque de fotoionização [Figuras (7.4), (7.5) e (7.6)].

Novamente observamos muito boa concordância entre os resultados obtidos a partir dos cálculos AE e PS. Além deste, um outro fator muito importante é o de que esta concordância se manifesta para valores situados em diferentes regiões do espectro de energia.

Entretanto, quando observamos os resultados para o integrando do elemento de matriz com o operador  $p$  (relacionado à forma velocidade da seção de choque de fotoionização), podemos visualizar uma diferença bastante mais acentuada entre os resultados AE e PS, justamente na região que define o caroço, ou seja, para raios tais que  $r \sim 2$  Bohr [Figuras (7.7), (7.8) e (7.9)].

Não é difícil entender porque esta diferença é tão mais nítida no caso do elemento de matriz que utiliza o operador  $p$  do que naquele que utiliza o operador  $r$ . Este fato está de acordo com a intuição física de que na região próxima ao núcleo o elétron deve apresentar uma velocidade maior, de modo a não colapsar sobre o mesmo, a qual diminui na medida em que o elétron se afasta do caroço. A forma velocidade do elemento de matriz tem, portanto, um peso maior para raios pequenos de modo que qualquer discrepância entre os resultados dos cálculos AE e PS será ressaltada nesta região.

O comportamento observado nos gráficos anteriores confirmam esta interpretação, pois notamos que a diferença entre os resultados AE e PS é tanto mais acentuada quanto maior é a energia  $e$ , conseqüentemente, a velocidade do fotoelétron.

Finalmente, é importante lembrar que a seção de choque é proporcional ao quadrado destes elementos de matriz e o comportamento qualitativo ilustrado nos gráficos apresentados nesta sub-seção deve se refletir nos resultados para a seção de choque de fotoionização.

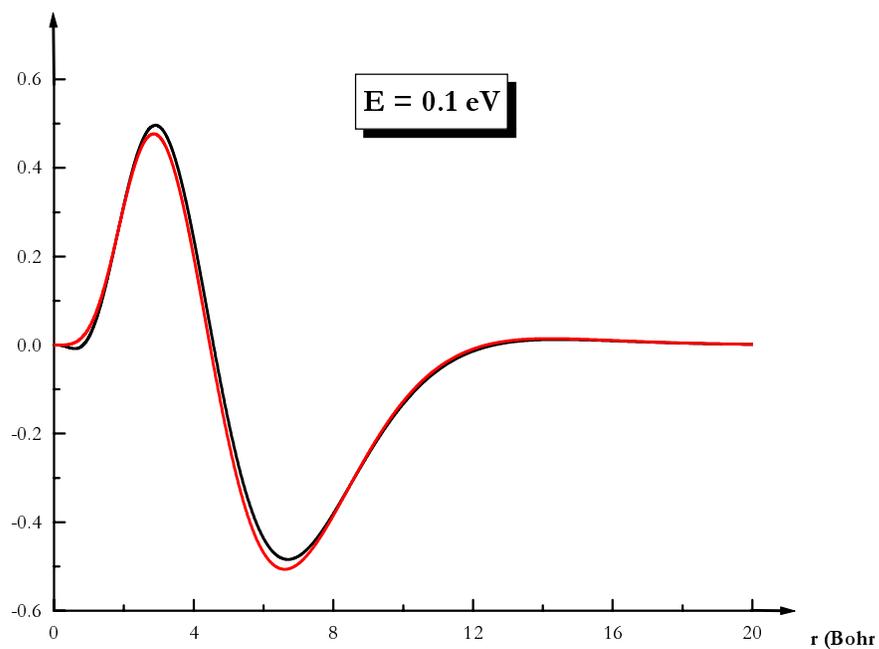


Figura 7.4: Integrando do elemento de matriz com o operador  $r$ . Comparação entre os resultados AE (linha em preto) e PS (linha em vermelho).

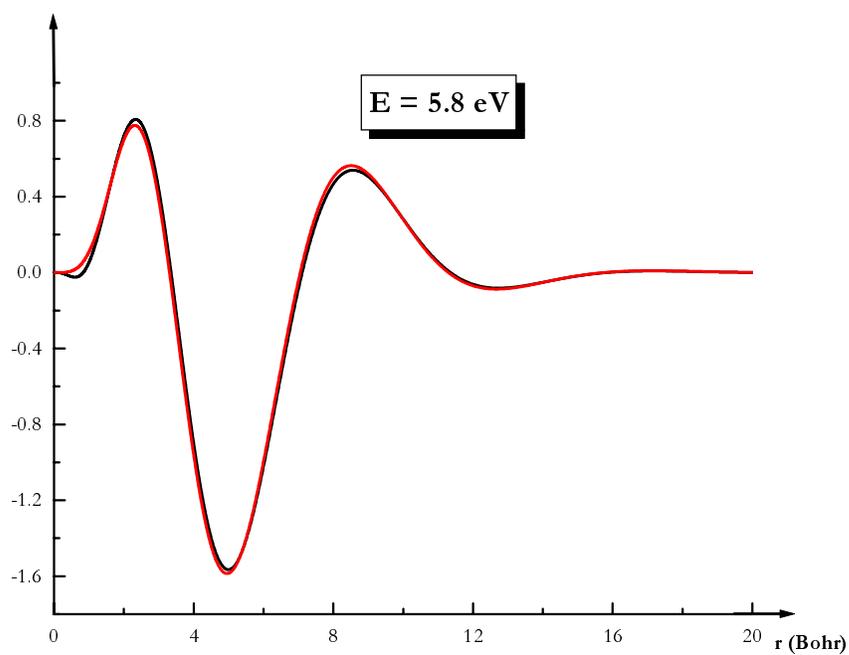


Figura 7.5: Integrando do elemento de matriz com o operador  $r$ . Comparação entre os resultados AE (linha em preto) e PS (linha em vermelho).

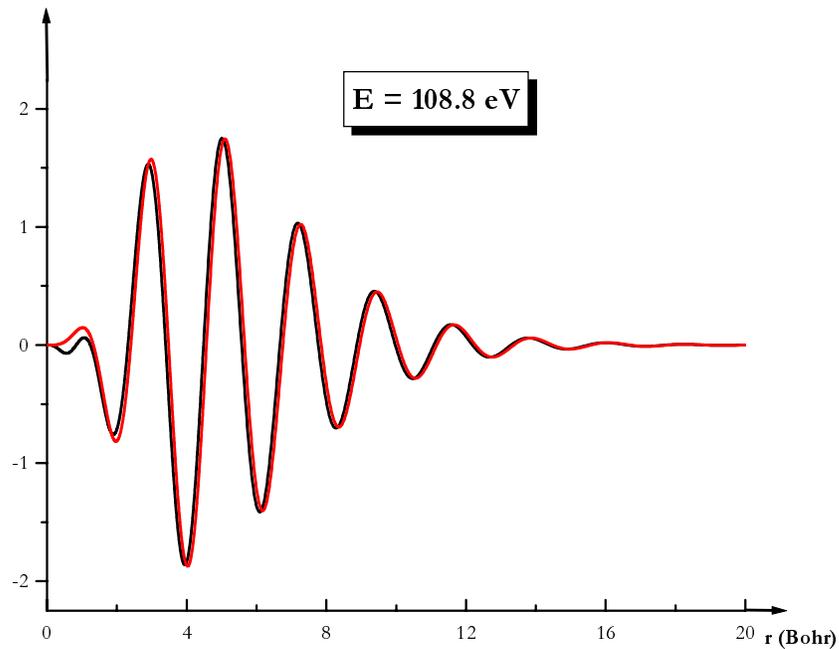


Figura 7.6: Integrando do elemento de matriz com o operador  $r$ . Comparação entre os resultados AE (linha em preto) e PS (linha em vermelho).

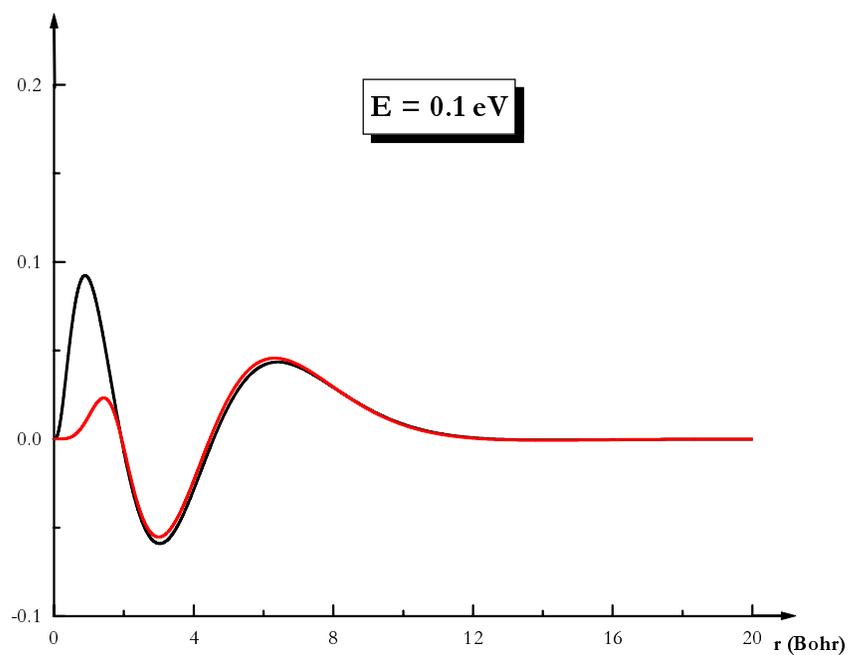


Figura 7.7: Integrando do elemento de matriz com o operador  $p$ . Comparação entre os resultados AE (linha em preto) e PS (linha em vermelho).

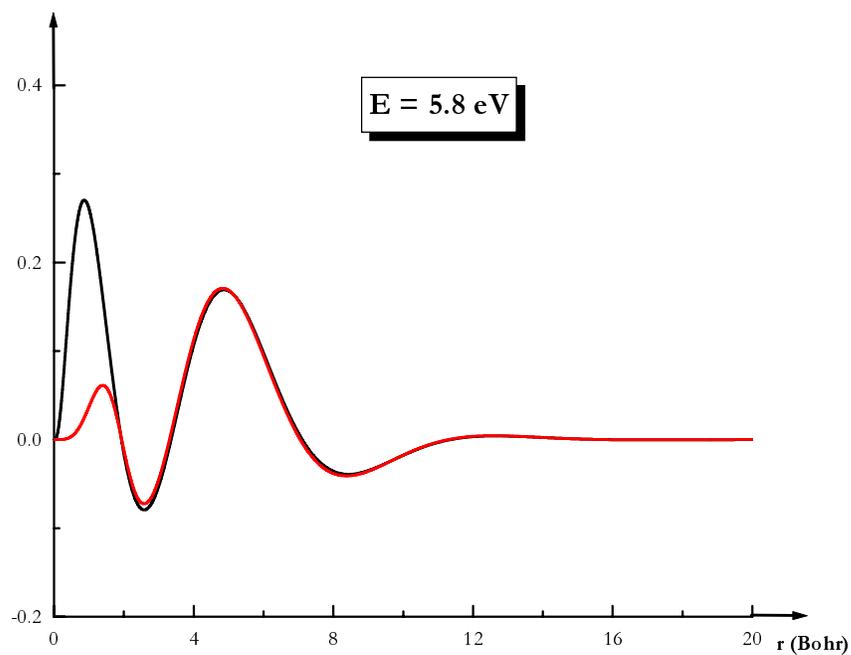


Figura 7.8: Integrando do elemento de matriz com o operador  $p$ . Comparação entre os resultados AE (linha em preto) e PS (linha em vermelho).

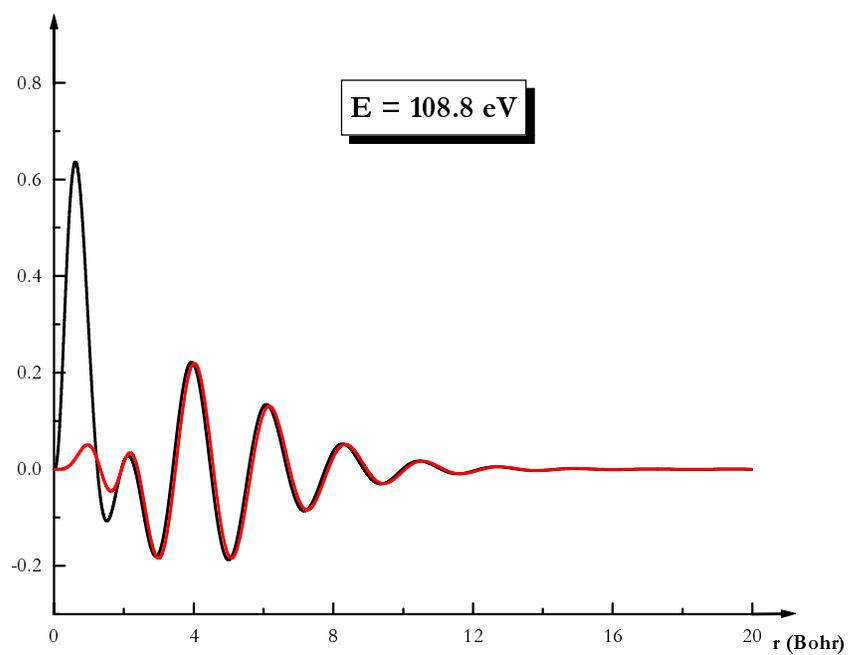


Figura 7.9: Integrando do elemento de matriz com o operador  $p$ . Comparação entre os resultados AE (linha em preto) e PS (linha em vermelho).

### 7.2.3 Seção de Choque de Fotoionização

Vamos apresentar, enfim, os cálculos para a seção de choque de fotoionização do átomo de Lítio. Novamente será conveniente realizar a análise dos resultados por etapas, de modo a tornar a discussão mais clara e objetiva.

Os gráficos que seguem correspondem aos cálculos obtidos através da utilização dos estados de ocupação total [Figura (7.10)] e dos estados de transição de meia ocupação [Figura (7.12)]. Em cada uma das situações apresentamos os resultados para a seção de choque de fotoionização nas formas velocidade e comprimento, comparando os resultados derivados a partir dos cálculos *all-electron* (AE) e com pseudopotenciais (PS).

O resultado experimental é incluído de modo a proporcionar uma comparação qualitativa da concordância para o comportamento da seção de choque,  $\sigma$ , em função do momento do fotoelétron,  $k$ .

Analisando a Figura (7.10) podemos destacar duas tendências gerais para o comportamento das seções de choque calculadas numericamente. Em primeiro lugar, observamos que há uma boa concordância entre os resultados AE e PS na região de mais altas energias [exceto para o cálculo AEOT-velocidade ( $\bullet$ )]. Também notamos que os resultados numéricos reproduzem qualitativamente a característica da curva experimental nesta região, ou seja, um rápido decréscimo da seção de choque em função do aumento no momento do fotoelétron.

Para energias menores todos os cálculos numéricos continuam a apresentar um comportamento qualitativo semelhante. No entanto, notamos que a diferença quantitativa entre os valores para as seções de choque obtidas nos correspondentes níveis de cálculo - AEOT-comprimento ( $\diamond$ )  $\longleftrightarrow$  PSOT-comprimento ( $*$ ) e AEOT-velocidade ( $\bullet$ )  $\longleftrightarrow$  PSOT-velocidade ( $\circ$ ) - é mais acentuada. Além disso, nesta região os resultados numéricos não reproduzem uma importante característica da seção de choque experimental, ou seja, um valor finito e não-nulo no *threshold* de energia. Todos os cálculos numéricos levam, neste caso, a uma seção de choque que se anula, ou quase, neste *threshold* de ionização.

Este resultado pode ser entendido como uma conseqüência do fato de que os cálculos que utilizam os estados de ocupação total na representação dos orbitais atômicos não incluem efeitos importantes na descrição do processo de fotoionização. Como discutido anteriormente, tal limitação decorre da influência dos termos de ordem superior na correção dos efeitos de

relaxação do sistema.

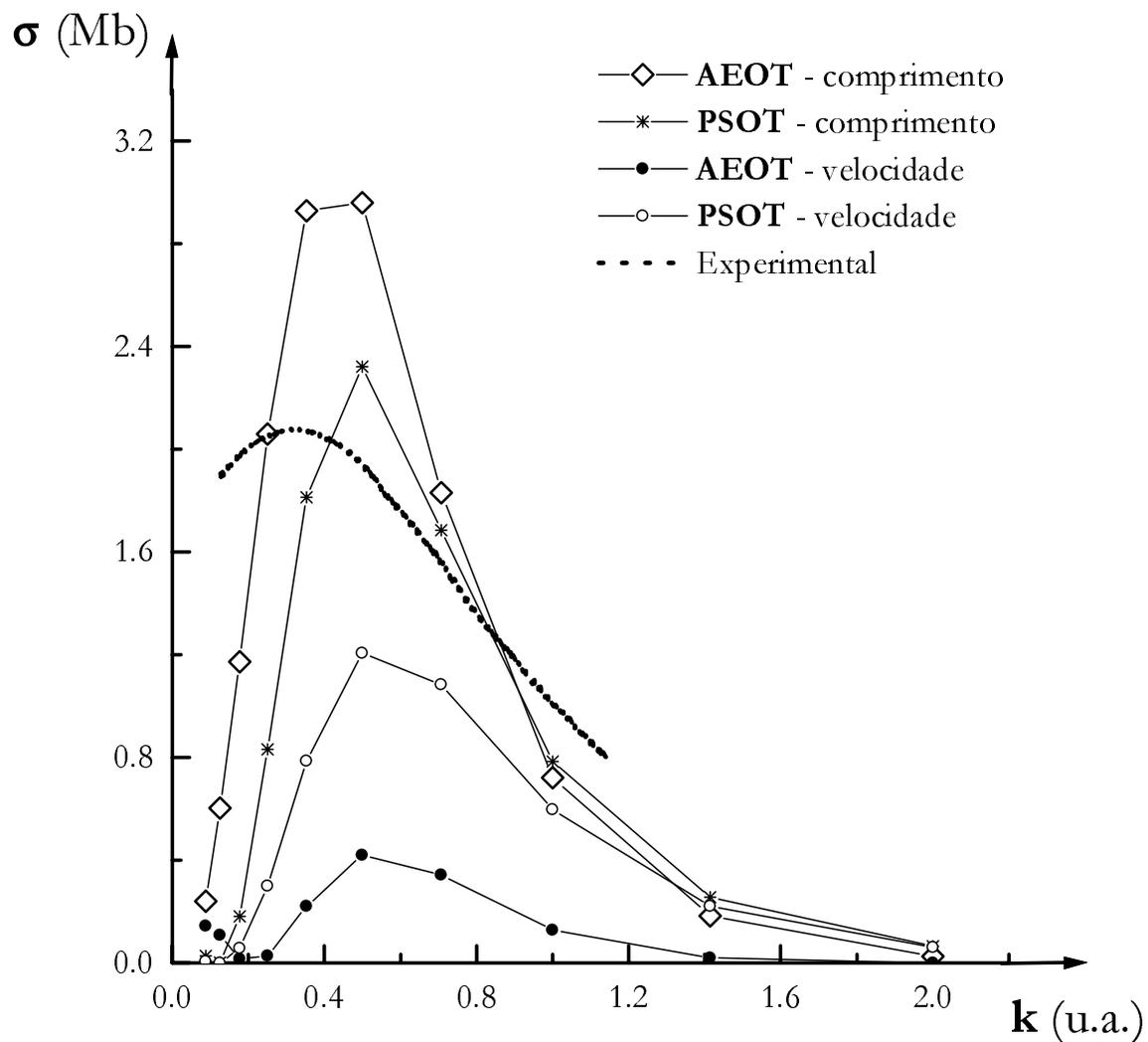


Figura 7.10: Seção de choque de fotoionização para o átomo de Lítio. Comparação entre os resultados obtidos a partir dos cálculos *all-electron* (AEOT) e com pseudopotenciais (PSOT). Ambos os cálculos utilizam os estados de ocupação total na descrição dos orbitais atômicos. O resultado experimental corresponde às medidas realizadas por G.V. Marr [55].

Vamos discutir agora os resultados apresentados na Figura (7.12) que correspondem ao cálculo da seção de choque de fotoionização a partir dos estados de transição de meia ocupação.

O primeiro ponto a ser abordado nesta análise diz respeito à comparação entre os resultados obtidos a partir das duas formas para a seção de choque de fotoionização, utilizadas em nossos cálculos. A equivalência entre os resultados para o cálculo *all-electron* que correspondem à forma velocidade ( $\diamond$ ) e à forma comprimento ( $\bullet$ ) da seção de choque concorda com o modelo previsto. Ou seja, uma vez que os estados inicial e final são autoestados do mesmo Hamiltoniano, a relação de comutação [cf. equação (2.46)]:

$$\sum_{i=1}^N \vec{p}_i = -\frac{im}{\hbar} \left[ \sum_{i=1}^N \vec{r}_i, H \right] \quad (7.2)$$

garante que ambas formulações devem fornecer o mesmo resultado para as duas formas da seção de choque de fotoionização.

A situação é bem ilustrada no gráfico que apresentamos a seguir [Figura (7.11)]. Os resultados correspondem ao cálculo da razão  $R$  entre os elementos de matriz que utilizam, respectivamente, os operadores  $r$  e  $p$ .

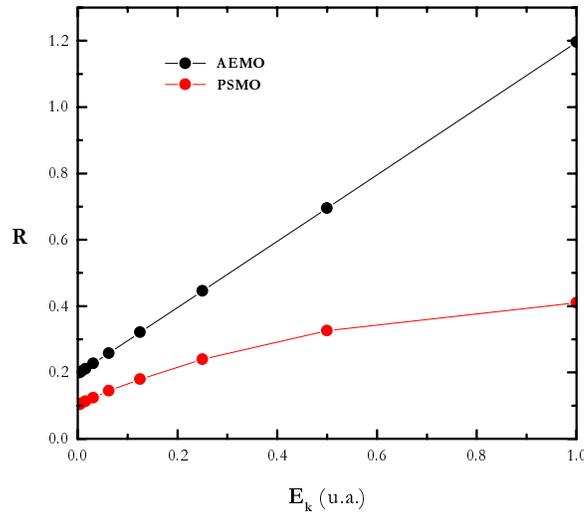


Figura 7.11: Razão entre os elementos de matriz de transição na forma velocidade e comprimento.

De acordo com a expressão (2.51), a razão  $R$  deve fornecer, no caso em que  $|\psi_o\rangle$  e  $|\psi_k\rangle$

são autoestados do mesmo Hamiltoniano, a seguinte relação:

$$R = \frac{\langle \psi_k | \vec{p} | \psi_o \rangle}{\langle \psi_k | \vec{r} | \psi_o \rangle} = i m \omega = \frac{im}{\hbar} (E_k - E_o) \quad (7.3)$$

Como estamos trabalhando em unidades atômicas, temos que  $\hbar = m = 1$  e, portanto:

$$R \propto E_k - E_o \quad (7.4)$$

ou seja, a razão  $R$  deve apresentar um comportamento linear em função da energia final  $E_k$ .

É justamente este o comportamento que observamos para a razão dos elementos de matriz obtidos a partir do cálculo *all-electron* com estados de transição de meia ocupação (AEMO). A tendência não-linear para a razão dos elementos de matriz obtidos a partir do cálculo PSMO indica que a relação de comutação usual (7.2) não é satisfeita no caso dos pseudopotenciais [embora os estados inicial e final, neste caso, continuem sendo autoestados do mesmo Hamiltoniano].

A incompatibilidade entre as formas velocidade (o) e comprimento (\*), no caso do cálculo PSMO, é conseqüência direta da dependência explícita destes últimos com o momento angular  $l$  do elétron.

Esta análise é relevante pois indica a consistência entre o modelo teórico utilizado e os resultados obtidos a partir do cálculo numérico.

Outra importante característica, observada no gráfico (7.12), é que os resultados obtidos a partir do cálculo com os estados de transição de meia ocupação apresentam um comportamento que reproduz qualitativamente a tendência da curva experimental em todo o intervalo de energia considerado. Ou seja, para altas energias um o rápido decréscimo em função do aumento no momento do fotoelétron e para baixas energias, um valor finito no *threshold* de ionização. Os máximos das seções de choque também concordam satisfatoriamente com o resultado experimental, muito embora sejam consistentemente deslocados para menores valores de energia.

A concordância qualitativa entre os resultados numéricos e a medida experimental da seção de choque de fotoionização do átomo de Lítio demonstra que, neste caso, os estados de transição de meia ocupação fornecem uma descrição mais adequada do processo de fotoionização.

Novamente este fato concorda com a argumentação precedente, que atribui aos estados de transição a “propriedade” de incluir os efeitos de relaxação do sistema já em primeira ordem na expansão da energia.

Vamos passar agora à discussão que avalia a transferibilidade dos pseudopotenciais BHS no cálculo da seção de choque de fotoionização. Ou seja, vamos avaliar o grau de equivalência entre os resultados AEMO e PSMO para as formas velocidade e comprimento da seção de choque do átomo de Lítio.

A comparação entre os cálculos AEMO ( $\bullet$ ) e PSMO ( $\circ$ ) para a forma velocidade da seção de choque de fotoionização mostra uma discrepância bastante acentuada entre os resultados. Entretanto, é bom lembrar que a análise do integrando do elemento de matriz com o operador  $p$ , apresentada no item anterior, já fornecia indícios de que a diferença neste caso seria bastante significativa.

O cálculo da seção de choque representa, neste contexto, uma informação de caráter confirmativo às evidências ressaltadas pela comparação do integrando do elemento de matriz [Figuras (7.7), (7.8) e (7.9)]. Contudo, estes resultados nos permitem questionar sobre a utilidade do emprego da forma velocidade para avaliar a transferibilidade dos pseudopotenciais no cálculo da seção de choque de fotoionização do átomo de Lítio, uma vez que a diferença entre os resultados obtidos a partir dos cálculos AE e PS é tão representativa.

Observamos, finalmente, que os resultados obtidos a partir dos cálculos AEMO ( $\diamond$ ) e PSMO ( $*$ ) para a forma comprimento da seção de choque de fotoionização apresentam uma concordância satisfatória para energias acima de  $E_k = 0.2$  unidades atômicas (u.a.) [correspondente, portanto, a  $k \approx 0.6$  (u.a.)]. No entanto os resultados passam a exibir discrepâncias consideráveis, sobretudo para mais baixas energias.

Este fato causa uma certa surpresa uma vez que a comparação dos resultados AE e PS para o integrando do elemento de matriz com o operador  $r$  mostraram uma concordância bastante satisfatória [Figuras (7.4), (7.5) e (7.6)].

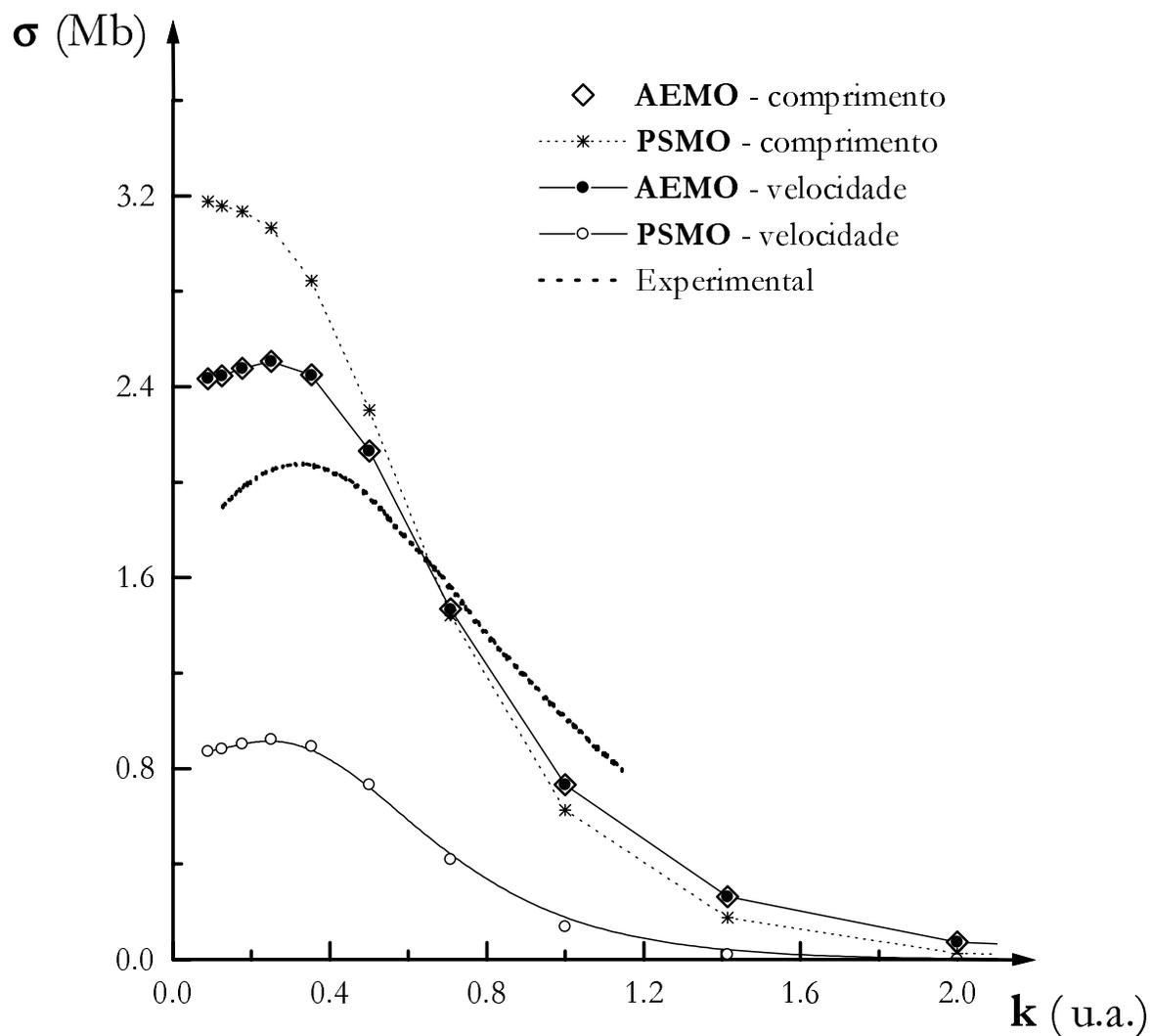


Figura 7.12: Seção de choque de fotoionização para o átomo de Lítio. Comparação entre os resultados obtidos a partir dos cálculos *all-electron* (AEMO) e com pseudopotenciais (PSMO). Neste caso os cálculos utilizam os estados de transição de meia ocupação na descrição dos orbitais atômicos. O resultado experimental corresponde às medidas realizadas por G. V. Marr [55].

Podemos entender esta situação utilizando a argumentação que segue. O elemento de matriz que entra na definição da seção de choque de fotoionização é obtido como uma integral numérica, ou seja, a área sob a curva que aparece nos gráficos (7.4)-(7.9) da sub-seção anterior. Isto nos motiva, portanto, a calcular a área sob a curva do elemento de matriz, de modo a avaliar quantitativamente a diferença entre os resultados AE e PS. Esquemáticamente, vamos proceder da seguinte maneira:

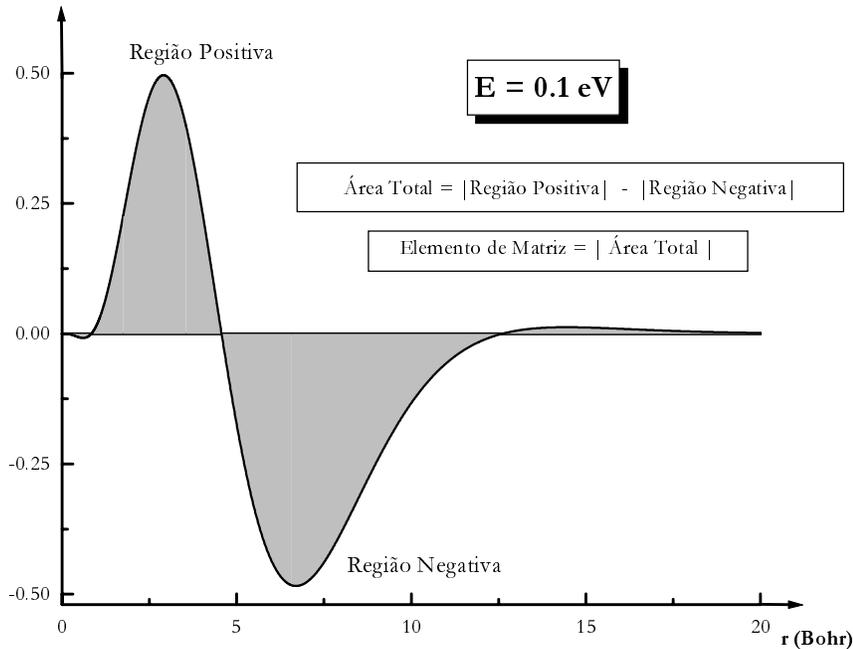


Figura 7.13: Representação esquemática para o cálculo do elemento de matriz que entra na definição da seção de choque de fotoionização.

Utilizando o procedimento descrito acima, obtivemos os seguintes resultados, que correspondem aos exemplos considerados na sub-seção (7.2.3).

Na tabela (7.4) apresentamos os valores numéricos (em módulo) para a área total sob a curva do gráfico, que corresponde à integral do elemento de matriz de transição. Conforme indicado na Figura (7.13), esta área é obtida a partir do cancelamento entre as porções positiva e negativa da curva em questão (região sombreada no gráfico). Observamos que a diferença entre os valores numéricos das regiões positiva e negativa obtidos a partir dos cálculos AEMO e PSMO é pequena. Entretanto como a área total resulta do cancelamento

Energia (eV)	Nível de Cálculo	Região Positiva	Região Negativa	Área Total	%
0.1	AEMO	1.10791	1.90763	0.79972	14.0
	PSMO	1.06831	1.97995	0.91164	
5.8	AEMO	2.54043	3.778	1.23757	0.5
	PSMO	2.56242	3.80643	1.24392	
108.8	AEMO	3.49613	3.62461	0.12494	90.8
	PSMO	3.63966	3.65107	0.01141	

Tabela 7.4: Cálculo da área total que corresponde à integral do elemento de matriz de transição. Comparação entre os resultados obtidos a partir dos cálculos *all-electron* (AEMO) e com pseudopotenciais (PSMO), que utilizam os estados de transição de meia ocupação na descrição do orbital atômico de valência.

entre estas duas porções, a diferença nas contribuições AEMO e PSMO levam a um resultado final que, para determinados valores de energia, apresentam uma diferença percentual relativa bastante significativa.

A seção de choque de fotoionização (SCF) é proporcional ao quadrado do elemento de matriz de transição. A partir do conjunto de dados resumidos na Tabela (7.4) calculamos o quadrado do elemento de matriz [obtido como a área sob a curva na representação esquemática da Figura (7.13)] e obtivemos a diferença percentual entre os resultados dos cálculos AEMO e PSMO [cf. Tabela (7.5)]. Os dados para a seção de choque correspondem aos valores obtidos a partir da solução numérica do problema.

A comparação entre os diversos resultados nos permite concluir que a diferença observada na seção de choque é equivalente à contribuição devida à diferença entre os elementos de matriz de transição.

Podemos utilizar a sistemática proposta acima para obter uma estimativa quantitativa da diferença entre os resultados obtidos a partir dos cálculos AEMO-velocidade e PSMO-velocidade. Neste caso, obtemos os resultados resumidos na Tabela (7.6).

Novamente, concluímos que a diferença percentual observada no resultado da seção de

Energia (eV)	Nível de Cálculo	Área Total	Elemento de Matriz   <sup>2</sup>	%	SCF (Mb)	%
0.1	AEMO	0.79972	0.63955	30.0	2.43436	30.5
	PSMO	0.91164	0.83109		3.17674	
5.8	AEMO	1.23757	1.53158	1.0	1.64644	0.8
	PSMO	1.24392	1.54734		1.65861	
108.8	AEMO	0.12494	0.01561	99.2	0.01678	97.8
	PSMO	0.01141	0.00013		$3.6 \times 10^{-4}$	

Tabela 7.5: Comparação entre a diferença percentual para o quadrado do elemento de matriz de transição e para a seção de choque de fotoionização na forma comprimento, obtidos a partir dos cálculos AEMO e PSMO.

Energia (eV)	Nível de Cálculo	Área Total	Elemento de Matriz   <sup>2</sup>	%	SCF (Mb)	%
0.1	AEMO	0.15834	0.02507	64.4	2.43449	64.2
	PSMO	0.09447	0.00893		0.8727	
5.8	AEMO	0.50578	0.25581	69.8	1.64595	69.7
	PSMO	0.2781	0.07734		0.4993	
108.8	AEMO	0.34107	0.11633	99.6	0.01678	99.6
	PSMO	0.02253	0.00051		$7.3 \times 10^{-5}$	

Tabela 7.6: Comparação entre a diferença percentual para o quadrado do elemento de matriz de transição e para a seção de choque de fotoionização na forma velocidade, obtidos a partir dos cálculos AEMO e PSMO.

choque de fotoionização é equivalente à diferença percentual entre os elementos de matriz obtidos a partir dos cálculos AE e PS.

Os resultados obtidos para a seção de choque de fotoionização do átomo de Lítio demonstram que a diferença entre os cálculos AE e PS é bastante significativa. Mesmo no caso mais favorável - cálculo obtido a partir da forma comprimento com a utilização dos estados de transição de meia ocupação - esta diferença é muito acentuada em certas regiões do espectro de energia.

A análise dos resultados para a seção de choque do átomo de Lítio indicam que a utilização dos pseudopotenciais no estudo da fotoionização leva a uma descrição que não reproduz de maneira totalmente satisfatória os resultados obtidos a partir do cálculo *all-electron*.

No entanto, antes de concluir algo sobre a transferibilidade dos pseudopotenciais BHS, é preciso analisar os resultados para os demais átomos.

### 7.3 Átomo de Lítio - Pseudopotencial Modificado

De acordo com a discussão realizada na seção precedente concluímos que a diferença entre a seção de choque de fotoionização obtida a partir do cálculo que utiliza os pseudopotenciais BHS (PS) e aquela obtida a partir do cálculo que inclui todos os elétrons (AE), é uma consequência direta do fato de que a pseudofunção de onda difere da função de onda *all-electron* na região que define o caroço do átomo. Conforme ilustrado no item (7.2.1), esta região corresponde a uma parcela relativamente pequena da função de onda total, tanto no caso da função de onda ligada [Figura (7.2)] quanto para a função de onda do contínuo [Figura (7.3)]. Contudo, o efeito global das contribuições das funções de onda, inicial e final, faz com que o cancelamento entre as partes positiva e negativa do integrando do elemento de matriz resulte em diferenças bastante expressivas entre os cálculos AE e PS para a seção de choque.

Entretanto justamente este fato nos motiva a realizar um outro teste comparativo para os pseudopotenciais. Não obstante, para tal será necessário introduzir algumas modificações nos pseudopotenciais originalmente propostos no artigo BHS.

A modificação introduzida diz respeito ao estudo da influência do raio de corte  $r_c$  no resultado para a seção de choque de fotoionização do átomo de Lítio.

A Tabela (7.7) fornece um resumo das principais informações sobre as modificações rela-

cionadas a cada uma dos pseudopotenciais utilizados neste estudo comparativo.

Pseudopotencial	Raio de Corte	
	$l=0$	$l=1$
BHS	1.71	1.06
Modificado 1 - M1	1.00	1.00
Modificado 2 - M2	1.00	0.60

Tabela 7.7: Raio de corte  $r_c$  para as funções de onda que descrevem o estado fundamental ( $l = 0$ ) e os estados do contínuo ( $l = 1$ ) na fotoionização do átomo de Lítio. Comparação entre os resultados obtidos a partir do cálculo com os pseudopotenciais BHS, Modificado 1 (M1) e Modificado 2 (M2).

A seguir, apresentamos os resultados para a seção de choque de fotoionização obtidos a partir da implementação dos diferentes pseudopotenciais, comparados àqueles obtidos a partir do cálculo *all-electron*. É importante notar que neste caso utilizamos apenas a forma comprimento da seção de choque de fotoionização.

Podemos observar na Figura (7.14) que a seção de choque obtida a partir dos pseudopotenciais modificados reproduz qualitativamente os resultados do cálculo *all-electron* em todo intervalo de energia considerado.

Nas Tabelas (7.8) e (7.9) apresentamos a diferença percentual relativa entre os resultados AEMO e PSMO para a forma comprimento da seção de choque de fotoionização do átomo de Lítio. Observamos que a concordância quantitativa entre os resultados é muito boa para as regiões de baixa e intermediária energias do fotoelétron. Para energias mais altas notamos também uma melhora nos resultados, mas a diferença entre os valores numéricos para a seção de choque é ainda bastante significativa.

Enfim, os resultados obtidos nesta seção nos deixam mais otimistas quanto à adequação do uso dos pseudopotenciais no estudo do problema de fotoionização. Contudo, apenas o resultado para o átomo de Lítio não é suficiente para garantir a transferibilidade destes novos pseudopotenciais. É necessário para tal averiguar a compatibilidade entre os resultados AE e PS para um conjunto representativo de sistemas. Esta questão será abordada no próximo item.

Energia (eV)	Nível de Cálculo	SCF (Mb)	%
0.1	AEMO	2.43436	0.5
	PSMO-M1	2.42352	
5.8	AEMO	1.64644	4.4
	PSMO-M1	1.57739	
108.8	AEMO	0.01678	70.2
	PSMO-M1	0.005	

Tabela 7.8: Seção de choque de fotoionização (SCF) do átomo de Lítio (forma comprimento). Comparação entre os resultados obtidos a partir dos cálculos *all-electron* e com o pseudopotencial modificado M1.

Energia (eV)	Nível de Cálculo	SCF (Mb)	%
0.1	AEMO	2.43436	1.9
	PSMO-M2	2.48177	
5.8	AEMO	1.64644	2.3
	PSMO-M2	1.60907	
108.8	AEMO	0.01678	81.1
	PSMO-M2	0.00317	

Tabela 7.9: Seção de choque de fotoionização (SCF) do átomo de Lítio (forma comprimento). Comparação entre os resultados obtidos a partir dos cálculos *all-electron* e com o pseudopotencial modificado M2.

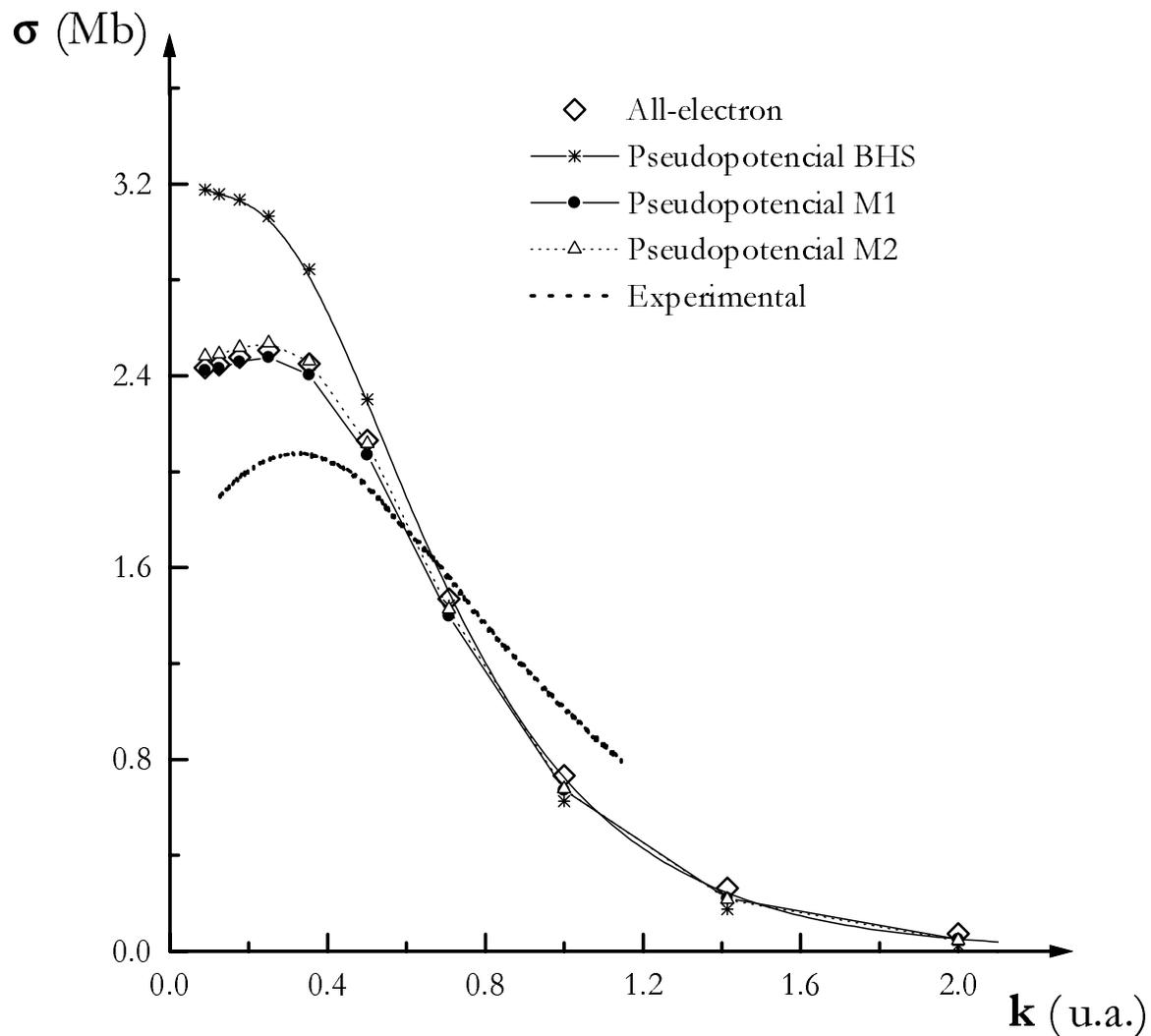


Figura 7.14: Seção de choque de fotoionização para o átomo de Lítio. Comparação entre os resultados obtidos a partir dos cálculos com os pseudopotenciais BHS, Modificado 1 (M1) e Modificado 2 (M2). Todos os cálculos utilizam os estados de transição de meia ocupação na descrição dos orbitais atômicos. O resultado experimental corresponde às medidas realizadas por G.V. Marr [55].

## 7.4 Demais Átomos

A discussão realizada nas duas últimas seções nos permite explicar a diferença entre os resultados *all-electron* (AE) e com pseudopotenciais BHS (PS) no cálculo da seção de choque de fotoionização do átomo de Lítio.

A conclusão obtida a partir de um conjunto representativo de dados indica que a origem das discrepâncias decorre do fato de que a pseudofunção de onda difere da função de onda *all-electron* numa região finita que define o caroço do átomo, caracterizada pelo raio de corte  $r_c$ . Esta afirmação é confirmada pela utilização de pseudopotenciais modificados pois observamos que a diminuição no raio de corte promove a concordância entre os resultados AE e PS em praticamente todo o intervalo de energia considerado [cf. seção (7.3)]. Esta informação será muito valiosa na análise dos resultados para os demais átomos estudados neste trabalho, ou seja, os átomos de Sódio, Potássio, Rubídio, Césio e Frâncio.

No que segue pretendemos adotar a mesma sistemática utilizada na descrição dos resultados para o átomo de Lítio. No entanto a abordagem apresentará um caráter mais geral de modo a evitar discussões repetitivas e desnecessárias.

### 7.4.1 A Função de Onda Radial

A partir do que foi discutido anteriormente podemos concluir que a análise do comportamento das pseudofunções de onda radiais, quando comparadas às correspondentes funções de onda obtidas a partir do cálculo *all-electron*, representa o ponto crucial no estudo da transferibilidade dos pseudopotenciais BHS para o cálculo da seção de choque de fotoionização.

A informação relevante, neste caso, é aquela que diz respeito à determinação do raio de corte  $r_c$ . De acordo com as propriedades do pseudopotencial BHS, o raio de corte deve apresentar um valor mínimo que corresponde à posição do nó mais externo na função de onda real para o orbital de valência. Portanto, quanto mais nós tiver a função de onda *all-electron*, maior será o raio de corte que define a região na qual esta função difere da pseudofunção de onda.

Uma regra bastante simples, que relaciona o número quântico principal  $n$ , o momento angular  $l$  e o número de nós  $N_n$  da função de onda radial:

$$n = N_n + l + 1 \tag{7.5}$$

nos permite obter uma primeira estimativa para o comportamento do raio de corte função do aumento do número de elétrons do sistema.

Como todos os átomos considerados neste estudo possuem o elétron de valência em uma camada do tipo  $s$ , temos em todos os casos que o momento angular relativo à função de onda do estado inicial é nulo, ou seja,  $l = 0$ . Com isto podemos relacionar diretamente o número quântico principal  $n$  ao número de nós da função de onda do orbital de valência  $N_n$ :

$$N_n = n - 1 \quad (7.6)$$

Portanto, na medida em que aumenta o número atômico do sistema multieletrônico, aumenta também o número de nós da função de onda e, conseqüentemente, o raio de corte  $r_c$ . Os exemplos que seguem ilustram esta propriedade. Na Figura (7.15) apresentamos a função de onda radial para o nível  $3s$  do átomo de Sódio. A Figura (7.16) corresponde à função de onda de valência - nível  $6s$  - do átomo de Césio.

A Tabela (7.10) resume os dados correspondentes a cada um dos átomos alcalino-metálicos.

Átomo	Orbital de Valência	n	$N_n$	$r_c$ (u.a.)
$_{11}\text{Na}$	$3s$	3	2	1.74
$_{19}\text{K}$	$4s$	4	3	2.56
$_{37}\text{Rb}$	$5s$	5	4	3.23
$_{55}\text{Cs}$	$6s$	6	5	4.66
$_{87}\text{Fr}$	$7s$	7	6	5.25

Tabela 7.10: Raio de corte para a função de onda do orbital de valência (estado fundamental) dos átomos alcalino-metálicos.

Estes resultados mostram que, de fato, o raio de corte  $r_c$  torna-se maior na medida em que aumenta o número de elétrons do átomo considerado.

Vamos verificar no próximo item de que maneira estes resultados se refletem no cálculo da seção de choque de fotoionização.

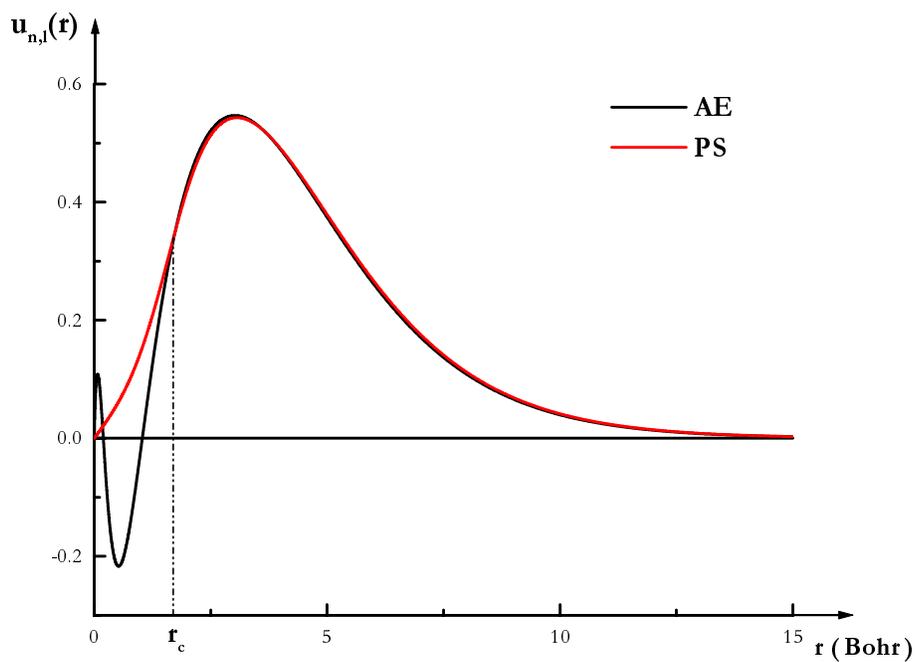


Figura 7.15: Função de onda radial para o nível 3s do átomo de Sódio (estado fundamental). Comparação entre os cálculos *all-electron* (AE) e pseudopotencial (PS). Raio de corte  $r_c = 1.74$  Bohr .

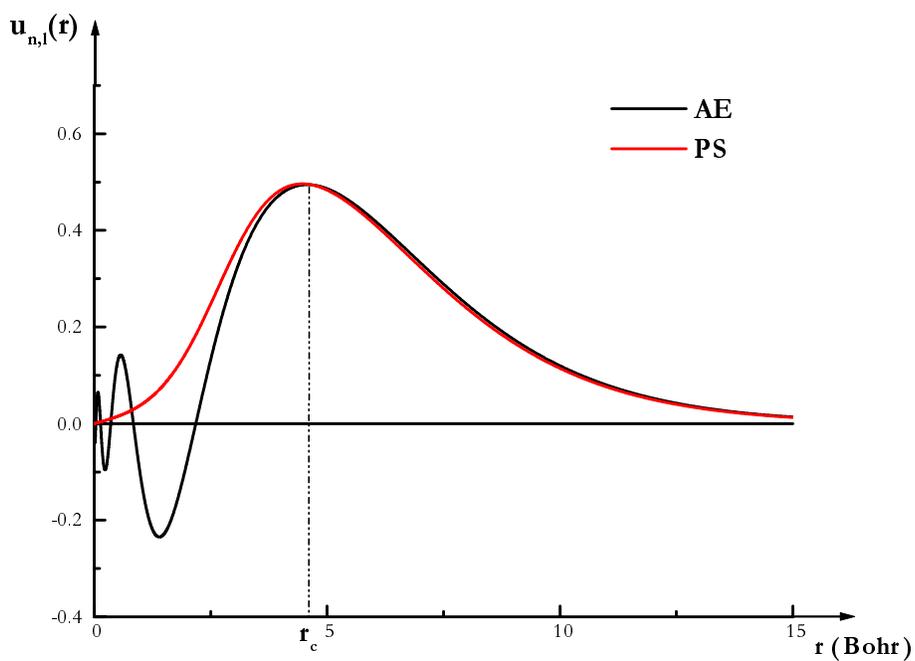


Figura 7.16: Função de onda radial para o nível 6s do átomo de Césio (estado fundamental). Comparação entre os cálculos *all-electron* (AE) e pseudopotencial (PS). Raio de corte  $r_c = 4.66$  Bohr .

### 7.4.2 Seção de Choque de Fotoionização

Apresentamos neste item os resultados obtidos para a seção de choque de fotoionização dos átomos de Sódio, Potássio e Rubídio.

Para cada um dos átomos considerados realizamos a comparação cuidadosa entre os resultados obtidos nos diferentes níveis de cálculo *all-electron* (AE) e com pseudopotenciais (PS).

Em todos os casos observamos que a seção de choque obtida com a utilização dos estados de ocupação total (AEOT e PSOT) levam a resultados que não reproduzem o comportamento qualitativo da curva experimental. Sobretudo não observamos para nenhum dos sistemas a ocorrência do mínimo de Cooper na seção de choque.

Assim como no caso do átomo de Lítio, notamos que as seções de choque obtida a partir dos cálculos com os estados de transição de meia ocupação (AEMO e PSMO) fornecem o conjunto de resultados apropriado para o estudo da transferibilidade dos pseudopotenciais.

No que segue, apresentamos os resultados obtidos a partir dos cálculos com os pseudopotenciais originalmente propostos no artigo BHS e com os pseudopotenciais modificados [cf. Tabela (7.11)], comparados àqueles que resultam do cálculo *all-electron*.

Átomo	Raio	de		Corte
		$l=0$	$l=1$	
Na		1.20	1.30	
K		1.80	2.00	
Rb		2.00	2.40	
Cs		2.40	2.80	
Fr		2.60	3.00	

Tabela 7.11: Raio de corte  $r_c$  para as funções de onda que descrevem o estado fundamental ( $l = 0$ ) e os estados do contínuo ( $l = 1$ ) na fotoionização dos átomos de Sódio, Potássio, Rubídio, Césio e Frâncio.

Os resultados para a seção de choque de fotoionização dos átomos de Sódio [Figura (7.17)], Potássio [Figura (7.19)] e Rubídio [Figura (7.21)] - obtidos a partir do cálculo com os esta-

dos de transição - apresentam algumas características gerais em comum: em todos os casos observamos a igualdade entre os resultados AEMO-comprimento e AEMO-velocidade. Este fato novamente concorda com o modelo teórico que prevê a igualdade entre as duas formas da seção de choque no caso em que os estados inicial e final são autoestados do mesmo Hamiltoniano.

No que segue vamos continuar a discussão dos resultados analisando cada um dos átomos separadamente.

Na Figura (7.17) apresentamos os resultados para a seção de choque de fotoionização do átomo de Sódio. Inicialmente notamos que os resultados obtidos a partir do cálculo *all-electron* [AEMO-comprimento ( $\diamond$ ) e AEMO-velocidade ( $\bullet$ )] reproduzem de maneira satisfatória a tendência dos resultados experimentais [55] e [56]. As seções de choque obtidas a partir dos cálculos com o pseudopotencial BHS [PSMO-comprimento ( $*$ ) e PSMO-velocidade ( $\circ$ )] apresentam um comportamento que difere tanto dos resultados do cálculo *all-electron*, quanto das medidas experimentais, em todo intervalo de energia considerado.

Os resultados obtidos a partir do cálculo com o pseudopotencial Modificado [Figura (7.18)] mostram uma melhora considerável na concordância entre os resultados AE e PS. Em particular a seção de choque obtida a partir do cálculo PSMO-velocidade ( $\circ$ ) apresenta um comportamento que reproduz a tendência da curva experimental, sobretudo para baixas energias onde a posição do mínimo de Cooper é muito bem determinada.

Os valores numéricos resumidos nas Tabelas (7.12), (7.13), (7.14) e (7.15) permitem avaliar quantitativamente a concordância entre os resultados obtidos com o uso dos pseudopotenciais e os resultados do cálculo *all-electron*, para algumas energias características.

A comparação para os diferentes pseudopotenciais (BHS e Modificado) mostra que o cálculo com o pseudopotencial Modificado fornece valores que aproximam consideravelmente melhor os resultados do cálculo *all-electron*, exceto para altas energias onde não observamos alterações apreciáveis.

Finalmente é bom notar que a seção de choque de fotoionização para o átomo de Sódio, obtida a partir do cálculo com o pseudopotencial Modificado, não reproduz os resultados do cálculo *all-electron* com a mesma qualidade que no caso do átomo de Lítio. Ainda assim, este resultado é suficientemente bom para motivar a continuação do estudo para átomos mais pesados.

Prosseguindo com a discussão, passamos à análise dos resultados obtidos para a seção de choque dos átomos de Potássio e de Rubídio. Em ambos os casos observamos que nenhum dos resultados obtidos a partir dos cálculos com os pseudopotenciais, BHS [Figuras (7.19) e (7.21)] ou Modificado [Figuras (7.20) e (7.22)], aproxima de maneira satisfatória o comportamento da seção de choque obtida a partir do cálculo *all-electron*. Contudo, é importante notar que novamente a seção de choque obtida a partir do cálculo PSMO-velocidade ( $\circ$ ) com o pseudopotencial Modificado reproduz o comportamento geral da curva experimental.

Os resultados obtidos para os átomos de Césio e Frâncio mostram que a modificação introduzida nos pseudopotenciais BHS (ou seja, a diminuição do raio de corte  $r_c$ ) não é suficiente para produzir a concordância entre os cálculos AE e PS, e nem mesmo para melhorar qualitativamente o comportamento geral da seção de choque de fotoionização. Além disso, o procedimento de modificação proposto não pode ser mais estendido, uma vez que o raio de corte já foi diminuído ao seu limite inferior (ou seja, ao valor que aproxima a posição do nó mais externo da função de onda para o correspondente orbital de valência).

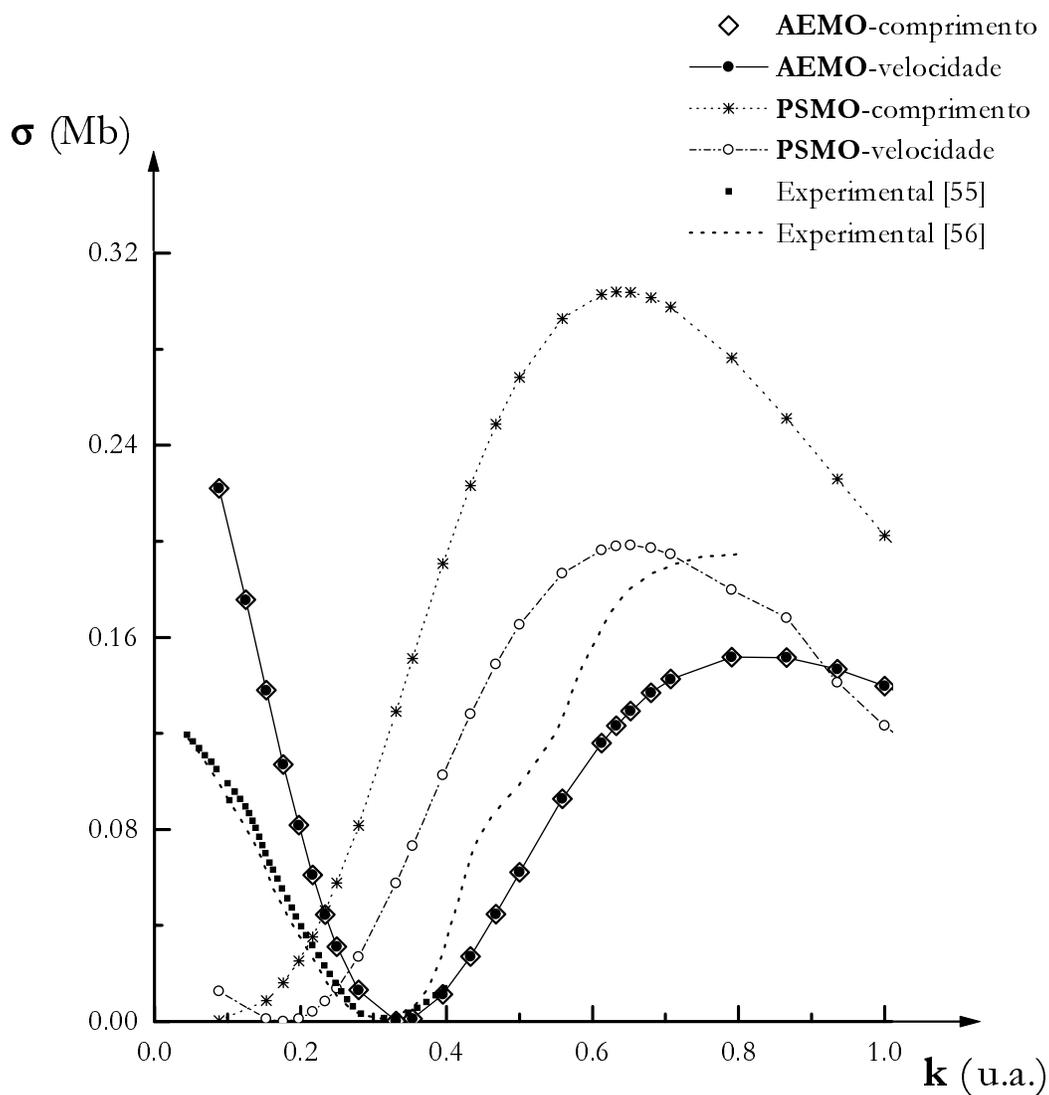


Figura 7.17: Seção de choque de fotoionização para o átomo de Sódio. Comparação entre os resultados obtidos a partir dos cálculos *all-electron* e com pseudopotencial BHS. Todos os cálculos utilizam os estados de transição de meia ocupação na descrição dos orbitais atômicos. Os resultados experimentais correspondem às medidas realizadas por G.V. Marr [55] (quadrados) e por Hudson e Carter [56] (linha pontilhada).

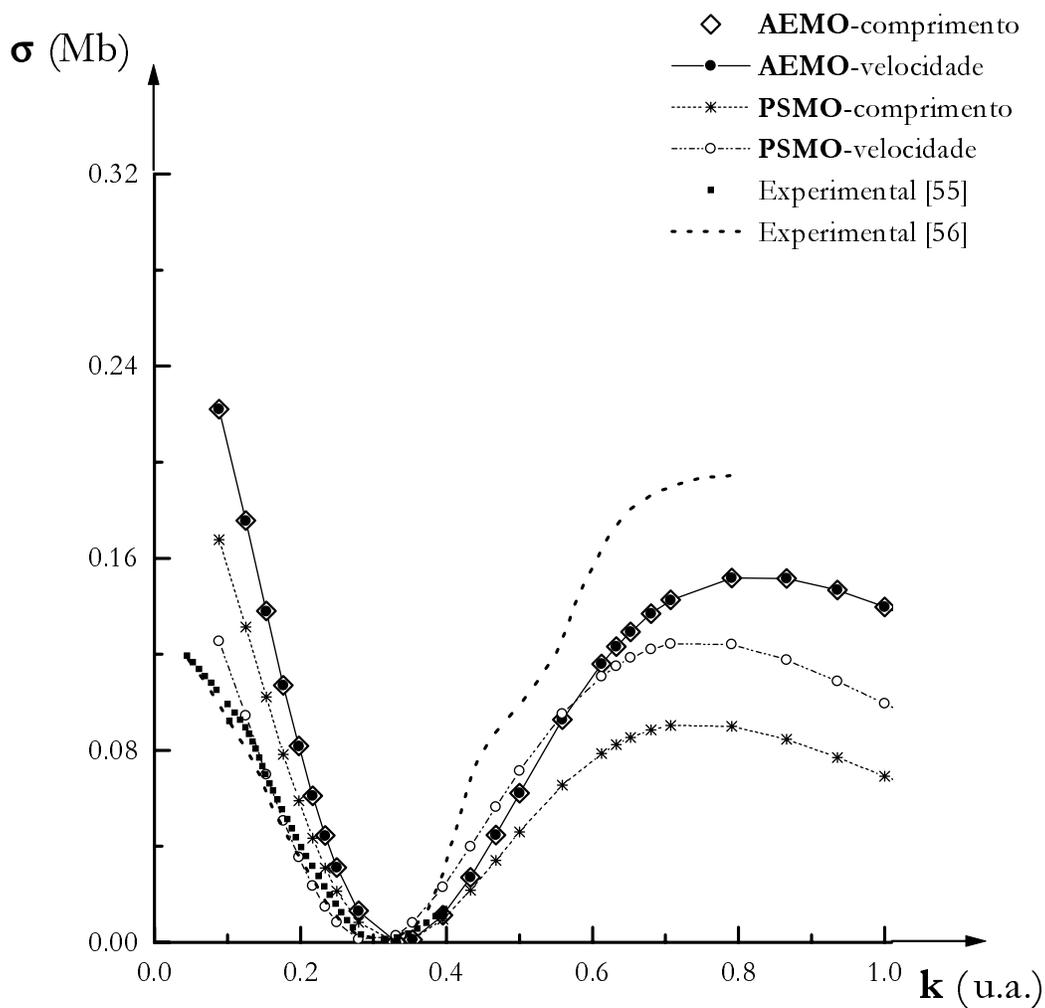


Figura 7.18: Seção de choque de fotoionização para o átomo de Sódio. Comparação entre os resultados obtidos a partir dos cálculos *all-electron* e com pseudopotencial Modificado. Todos os cálculos utilizam os estados de transição de meia ocupação na descrição dos orbitais atômicos. Os resultados experimentais correspondem às medidas realizadas por G.V. Marr [55] (quadrados) e por Hudson e Carter [56] (linha pontilhada).

Energia (eV)	Nível de Cálculo	SCF (Mb)	%
0.1	AEMO	0.222	99.8
	PSMO-BHS	$2.9 \times 10^{-4}$	
5.8	AEMO	0.12935	134.8
	PSMO-BHS	0.30372	
108.8	AEMO	0.01734	94.0
	PSMO-BHS	0.00104	

Tabela 7.12: Seção de choque de fotoionização (SCF) do átomo de Sódio (forma comprimento). Comparação entre os resultados obtidos a partir dos cálculos *all-electron* e com o pseudopotencial BHS.

Energia (eV)	Nível de Cálculo	SCF (Mb)	%
0.1	AEMO	0.222	24.5
	PSMO-Mod	0.1677	
5.8	AEMO	0.12935	34.0
	PSMO-Mod	0.08537	
108.8	AEMO	0.01734	90.7
	PSMO-Mod	0.00161	

Tabela 7.13: Seção de choque de fotoionização (SCF) do átomo de Sódio (forma comprimento). Comparação entre os resultados obtidos a partir dos cálculos *all-electron* e com o pseudopotencial Modificado.

Energia (eV)	Nível de Cálculo	SCF (Mb)	%
0.1	AEMO	0.22196	94.3
	PSMO-BHS	0.0126	
5.8	AEMO	0.12928	53.3
	PSMO-BHS	0.19825	
108.8	AEMO	0.01734	99.9
	PSMO-BHS	$3.5 \times 10^{-6}$	

Tabela 7.14: Seção de choque de fotoionização (SCF) do átomo de Sódio (forma velocidade). Comparação entre os resultados obtidos a partir dos cálculos *all-electron* e com o pseudopotencial BHS.

Energia (eV)	Nível de Cálculo	SCF (Mb)	%
0.1	AEMO	0.22196	43.5
	PSMO-Mod	0.12537	
5.8	AEMO	0.12928	8.3
	PSMO-Mod	0.11851	
108.8	AEMO	0.01734	79.6
	PSMO-Mod	0.00353	

Tabela 7.15: Seção de choque de fotoionização (SCF) do átomo de Sódio (forma velocidade). Comparação entre os resultados obtidos a partir dos cálculos *all-electron* e com o pseudopotencial Modificado.

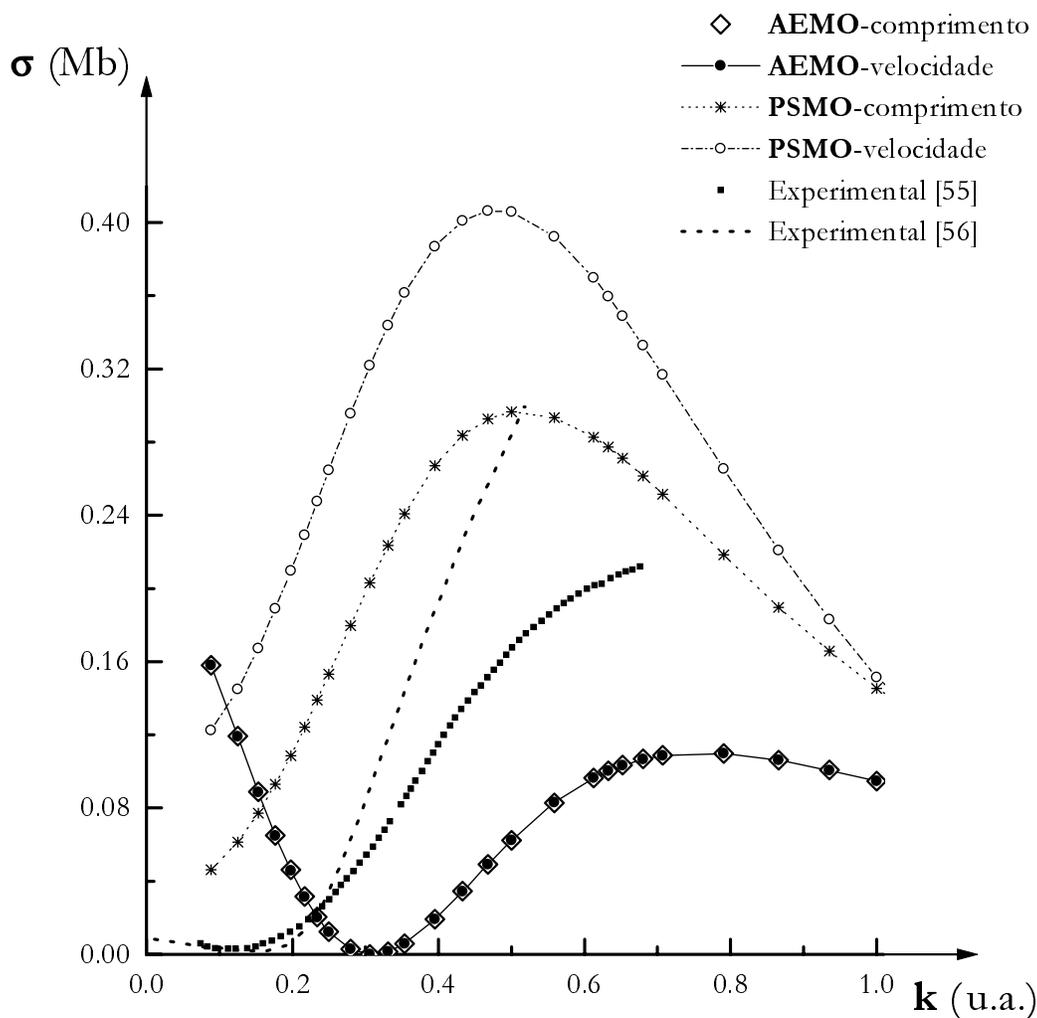


Figura 7.19: Seção de choque de fotoionização para o átomo de Potássio. Comparação entre os resultados obtidos a partir dos cálculos *all-electron* e com pseudopotencial BHS. Todos os cálculos utilizam os estados de transição de meia ocupação na descrição dos orbitais atômicos. Os resultados experimentais correspondem às medidas realizadas por G.V. Marr [55] (quadrados) e por Hudson e Carter [56] (linha pontilhada).

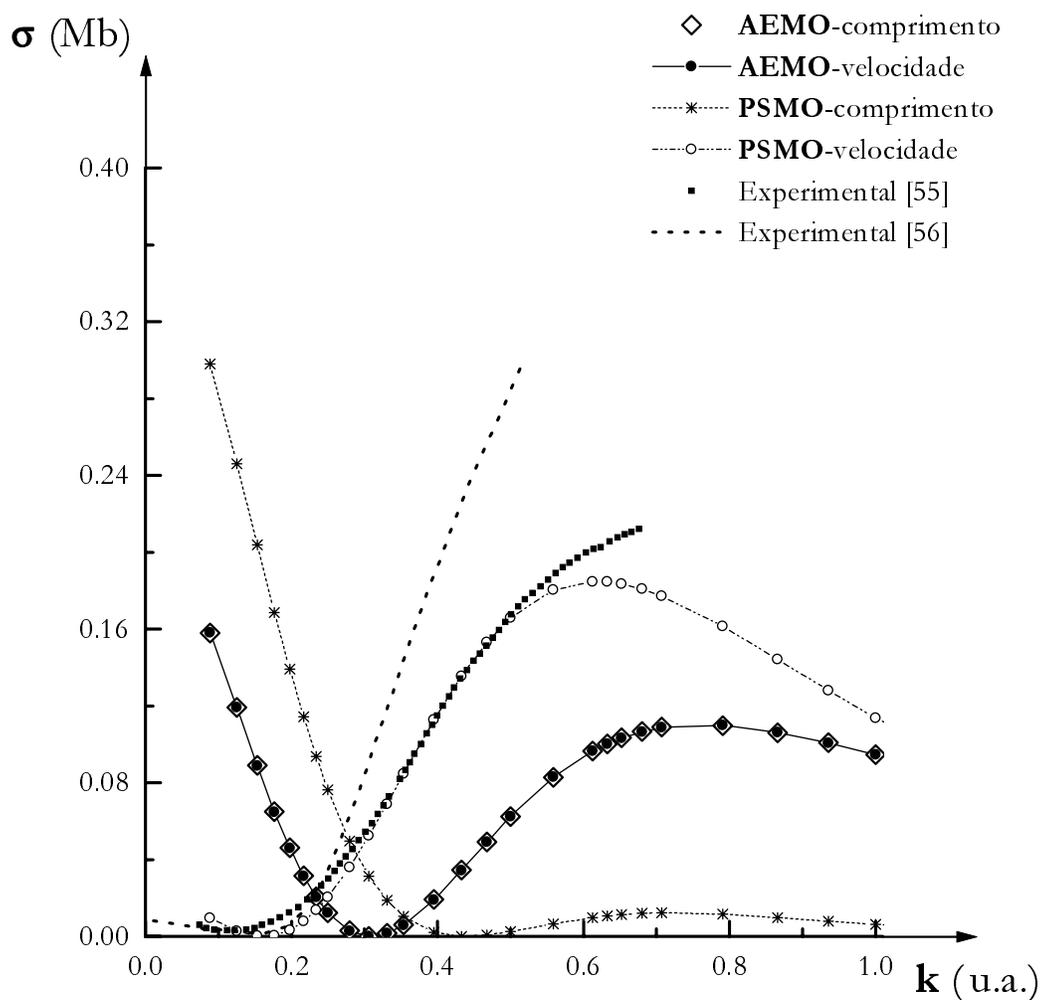


Figura 7.20: Seção de choque de fotoionização para o átomo de Potássio. Comparação entre os resultados obtidos a partir dos cálculos *all-electron* e com o pseudopotencial Modificado. Todos os cálculos utilizam os estados de transição de meia ocupação na descrição dos orbitais atômicos. Os resultados experimentais correspondem às medidas realizadas por G.V. Marr [55] (quadrados) e por Hudson e Carter [56] (linha pontilhada).

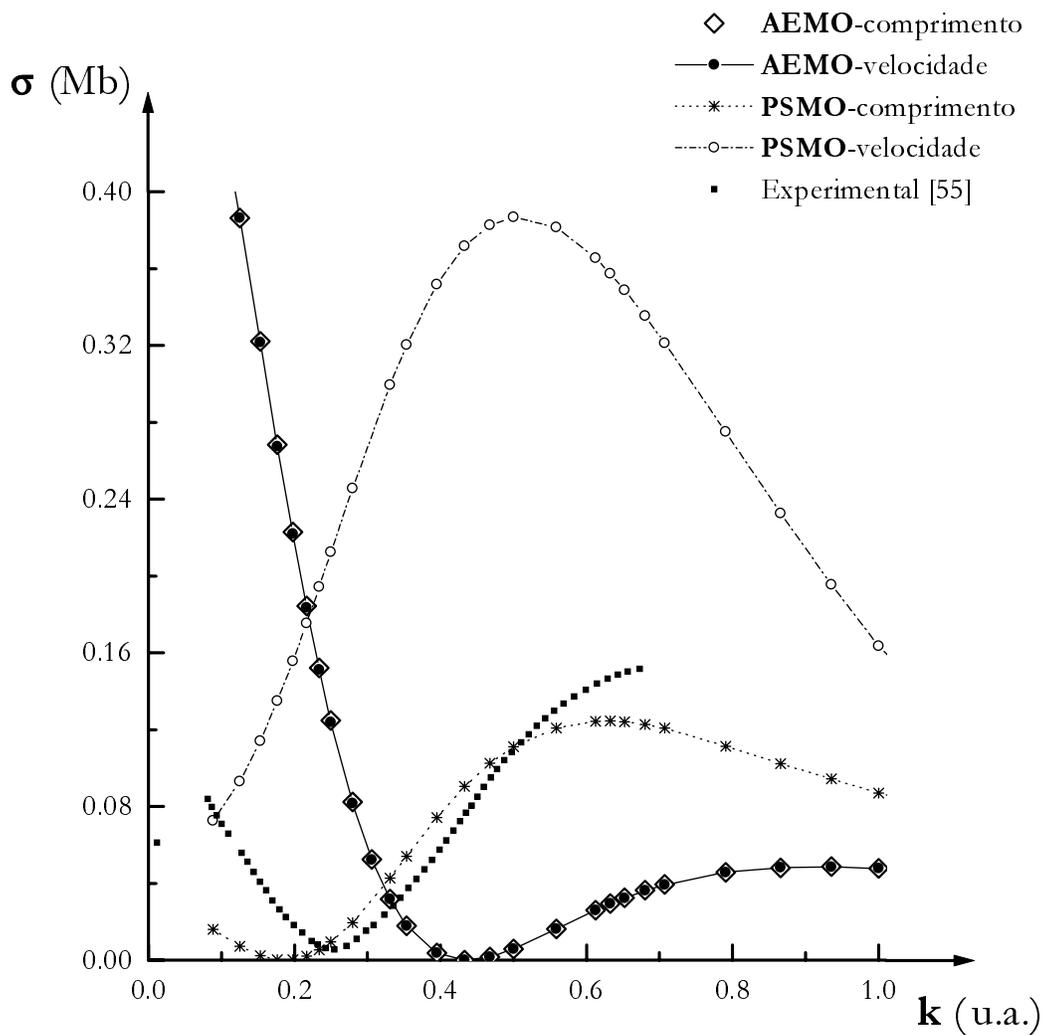


Figura 7.21: Seção de choque de fotoionização para o átomo de Rubídio. Comparação entre os resultados obtidos a partir dos cálculos *all-electron* e com pseudopotencial BHS. Todos os cálculos utilizam os estados de transição de meia ocupação na descrição dos orbitais atômicos. O resultado experimental corresponde às medidas realizadas por G.V. Marr [55].

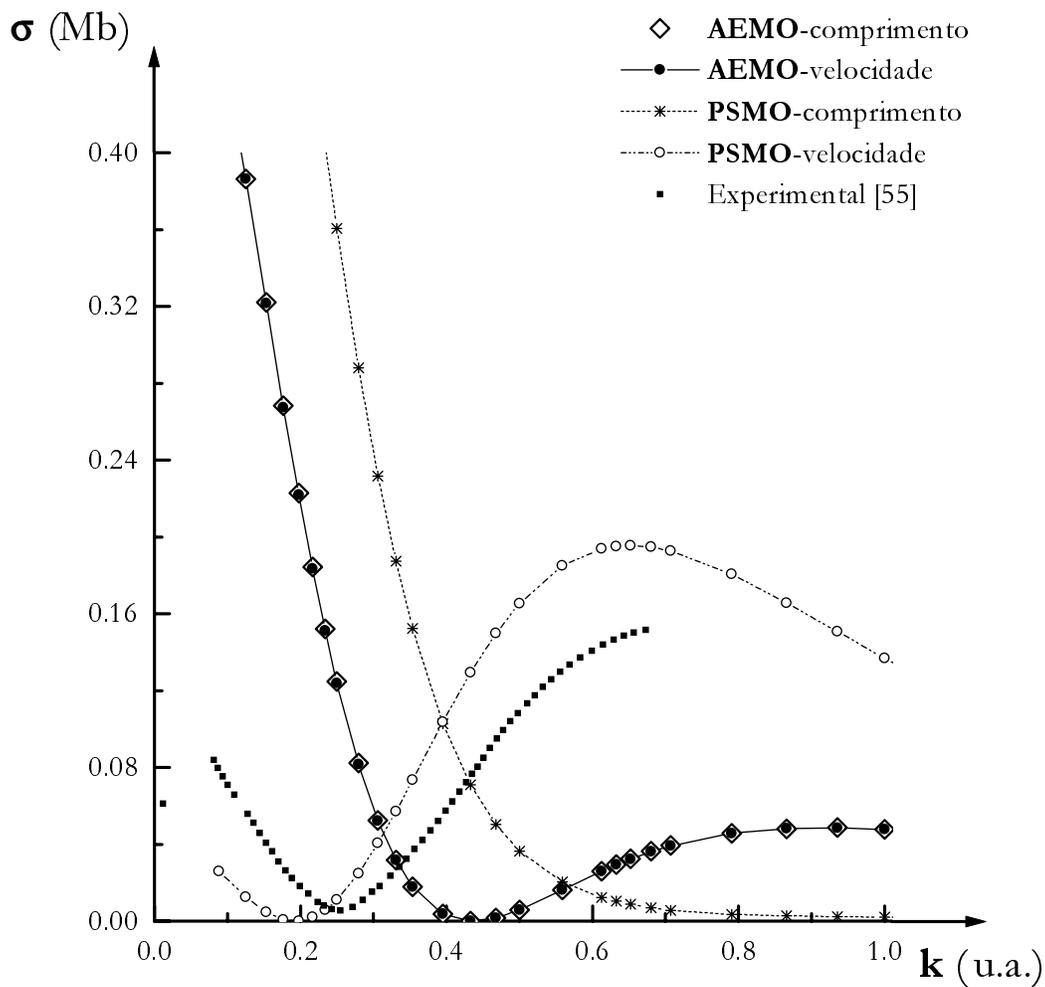


Figura 7.22: Seção de choque de fotoionização para o átomo de Rubídio. Comparação entre os resultados obtidos a partir dos cálculos *all-electron* e com o pseudopotencial Modificado. Todos os cálculos utilizam os estados de transição de meia ocupação na descrição dos orbitais atômicos. O resultado experimental corresponde às medidas realizadas por G.V. Marr [55].

## Capítulo 8

# Conclusões

Concluimos a partir dos resultados discutidos no capítulo 7 que os pseudopotenciais, como originalmente propostos no artigo BHS [9], não constituem uma ferramenta adequada para o cálculo da seção de choque de fotoionização dos átomos alcalino-metálicos (Li, Na, K, Rb, Cs e Fr).

Os cálculos adicionais realizados com o uso dos pseudopotenciais modificados fornecem resultados que, apenas para alguns casos, concordam satisfatoriamente com o resultado *all-electron* e/ou com as medidas experimentais. Já que esta tendência não é confirmada para todos os sistemas estudados não podemos garantir a transferibilidade destes pseudopotenciais modificados para o cálculo das respectivas seções de choque de fotoionização.

Outra observação importante é a de que os estados de transição de meia ocupação fornecem resultados fisicamente mais corretos (quando comparados aos dados obtidos com os estados de ocupação total) já que incluem a descrição dos efeitos de relaxação do sistema em primeira ordem na expansão da energia.

## Apêndice A

# Estados de transição de Meia Ocupação

A Teoria do Funcional da Densidade, conforme discutido no Capítulo 3, é um método apropriadamente desenvolvido para o cálculo das propriedades do estado fundamental de sistemas multieletrônicos.

Em muitas situações, no entanto, existe a necessidade de se obter uma descrição para as possíveis excitações do sistema. Este é o caso, por exemplo, do problema da fotoionização de átomos que estamos tratando neste trabalho.

Uma questão muito importante que surge naturalmente na análise deste tipo de situação é, então, a de entender de que maneira a descrição destas excitações pode ser obtida dentro do contexto teórico proporcionado pela Teoria do Funcional da Densidade.

É justamente este o sujeito da discussão que será apresentada neste apêndice.

### A.1 Energia de um Átomo como função dos Números de Ocupação

A energia necessária para promover a excitação de um dos  $N$ -elétrons de um sistema multieletrônico é usualmente definida em termos da seguinte diferença:

$$E(n_1, \dots, n_i - 1, \dots, n_v) - E(n_1, \dots, n_i, \dots, n_v) \quad (\text{A.1})$$

onde os termos  $E(n_1, \dots, n_v)$  fornecem as energias totais que caracterizam, respectivamente, os estados final e inicial do sistema multieletrônico.

Na expressão anterior, conforme pode-se observar, tais energias são convenientemente representadas como uma função dos números de ocupação  $n_1, \dots, n_v$  dos correspondentes orbitais.

Consideremos, como exemplo ilustrativo, o caso em que o sistema multieletrônico representa um átomo neutro. A energia de excitação definida de acordo com a expressão (A.1) pode caracterizar, por exemplo, a transição de um dos elétrons entre dois níveis discretos de energia do átomo. Nesta situação, observamos que o estado inicial do sistema corresponde à descrição do estado fundamental do átomo, enquanto que o estado final corresponde à descrição de um dos estados excitados do mesmo.

Numa outra situação de grande interesse, a diferença de energia (A.1) pode ser relacionada à energia de ionização do átomo neutro, ou seja, a energia necessária para remover o elétron mais externo do sistema:

$$I = E(n_1, \dots, n_i, \dots, n_v - 1) - E(n_1, \dots, n_i, \dots, n_v) \quad (\text{A.2})$$

onde  $E(n_1, \dots, n_v)$  corresponde à energia do átomo neutro e  $E(n_1, \dots, n_v - 1)$  corresponde à energia do íon obtido como resultado da remoção de um dos elétrons do orbital mais externo.

Observamos que, neste caso, ambos os estados, inicial e final, que caracterizam o processo de excitação representam estados fundamentais, respectivamente, do átomo neutro e do íon residual positivo. Deste modo, podemos obter a energia de ionização  $I$  usando a Teoria do Funcional da Densidade, através do cálculo das energias totais dos estados fundamentais neutro e iônico.

Como último comentário desta seção, vamos utilizar o fato de que os átomos que estamos interessados em estudar neste trabalho possuem um único elétron no orbital mais externo, ou de valência. Com isto, podemos escrever a expressão para a energia de ionização da seguinte maneira:

$$I = E(n_1, \dots, n_i, \dots, n_v = 0) - E(n_1, \dots, n_i, \dots, n_v = 1) \quad (\text{A.3})$$

ou simplesmente:

$$I = E(n_v = 0) - E(n_v = 1) \quad (\text{A.4})$$

onde  $E(n_v)$  é a energia total escrita como função do número de ocupação  $n_v$  do orbital de valência do átomo.

## A.2 Autovalores de Energia para os Orbitais de Kohn-Sham

A idéia nesta seção é simplesmente estabelecer a conexão entre os autovalores de energia dos orbitais de Kohn-Sham e a diferença entre as energias totais que caracteriza a ionização do sistema. Faremos isto, pois tal conexão é passível de uma descrição matemática precisa, e também porque, no contexto original da Teoria do Funcional da Densidade, os autovalores são introduzidos como quantidades puramente matemáticas sem um significado físico claro. Além disso alguns resultados obtidos nesta seção serão muito úteis em discussões posteriores.

Os autovalores  $\epsilon_i$  da equação de Kohn-Sham [cf. equação (3.12)] entram no formalismo como multiplicadores de Lagrange, associados à condição de número fixo de partículas. O possível significado físico para estes autovalores não é, portanto, imediatamente óbvio.

Pode-se, contudo, demonstrar rigorosamente, que dentro do escopo da Teoria do Funcional da Densidade, 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 [45]:

$$\frac{\partial}{\partial n_i} E(n_1, \dots, n_i, \dots, n_v) = \epsilon_i(n_i) \quad , \quad i = 1, \dots, v \quad (\text{A.5})$$

Substituindo este resultado na expressão para a diferença de energias totais (A.3), obtemos a energia de ionização em termos das autoenergias  $\epsilon_i$ , ou seja:

$$\begin{aligned} I &= E(n_1, \dots, n_i, \dots, n_v - 1) - E(n_1, \dots, n_i, \dots, n_v) = \\ &= \int_1^0 dn \epsilon_i(n_i) \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

O significado expresso por estas equações é tão somente o fato de que a energia total  $E$  é uma função contínua dos números de ocupação. A informação implícita, entretanto, é a de que estes números de ocupação podem admitir todos os valores no intervalo de zero a um, inclusive valores fracionários.

Observamos, enfim, que não há nada contido nas equações fundamentais da Teoria do Funcional da Densidade que limite os números de ocupação a tomarem apenas valores inteiros.

Esta pequena sutileza no método mostrar-se-á uma propriedade bastante valiosa mais adiante.

### A.3 Expansão da Energia Total em termos dos Números de Ocupação

Já vimos na seção (A.1) que a energia total de um sistema pode ser escrita em função dos números de ocupação dos orbitais. Em particular, obtivemos a expressão para a energia de ionização de um átomo em termos da diferença entre dois valores de energia total, a saber, a diferença entre a energia total dos estados fundamentais do átomo e do íon positivo [cf. equações (A.2),(A.3) e (A.4)]. Vamos nesta seção derivar uma outra representação para a energia de ionização  $I$  obtida a partir da expansão em série de Taylor da energia total em potências da variação no número de ocupação.

Inicialmente, consideremos o caso mais simples no qual a energia total depende explicitamente apenas do número de ocupação do orbital de valência, ou seja,  $E = E(n_i)$ . Vamos expandir em série de Taylor a energia total correspondente a um orbital com número de ocupação  $n_i = n_{io} - 1$  em torno do ponto  $n'_i = n_{io}$ . Então, obtemos:

$$\begin{aligned}
 E(n_i = n_{io} - 1) &= E(n_i = n'_i = n_{io}) + \left. \frac{\partial E(n_i)}{\partial n_i} \right|_{n_i=n'_i} (n_i - n'_i) + \\
 &+ \frac{1}{2!} \left. \frac{\partial^2 E(n_i)}{\partial n_i^2} \right|_{n_i=n'_i} (n_i - n'_i)^2 + \frac{1}{3!} \left. \frac{\partial^3 E(n_i)}{\partial n_i^3} \right|_{n_i=n'_i} (n_i - n'_i)^3 + \dots \\
 &= E(n_i = n_{io}) + \left. \frac{\partial E(n_i)}{\partial n_i} \right|_{n_i=n_{io}} ((n_{io} - 1) - n_{io}) + \\
 &+ \frac{1}{2!} \left. \frac{\partial^2 E(n_i)}{\partial n_i^2} \right|_{n_i=n_{io}} ((n_{io} - 1) - n_{io})^2 + \\
 &+ \frac{1}{3!} \left. \frac{\partial^3 E(n_i)}{\partial n_i^3} \right|_{n_i=n_{io}} ((n_{io} - 1) - n_{io})^3 + \dots
 \end{aligned} \tag{A.7}$$

Consideremos, então, a situação onde temos apenas um elétron na camada de valência, ou seja, a situação na qual  $n_{io} = 1$ . Neste caso, temos imediatamente que  $E(n_i = n_{io} = 1)$  é a energia do átomo neutro e  $E(n_i = n_{io} - 1 = 0)$  é a energia correspondente ao íon positivo. A equação (A.7) fornece, então, o seguinte resultado:

$$E(n_i = 0) = E(n_i = 1) - \left. \frac{\partial E(n_i)}{\partial n_i} \right|_{n_i=1} + \frac{1}{2!} \left. \frac{\partial^2 E(n_i)}{\partial n_i^2} \right|_{n_i=1} - \frac{1}{3!} \left. \frac{\partial^3 E(n_i)}{\partial n_i^3} \right|_{n_i=1} + \dots \quad (\text{A.8})$$

Finalmente, utilizando as expressões (A.4) e (A.5) podemos reescrever a energia de ionização em termos das variações no autovalor de energia do orbital de valência, ou seja:

$$I = E(n_i = 0) - E(n_i = 1) = -\epsilon_i(n_i = 1) - \Delta \quad (\text{A.9})$$

onde a quantidade  $\Delta$  é definida como sendo igual aos termos remanescentes na série de Taylor:

$$\Delta \equiv - \frac{1}{2} \left. \frac{\partial \epsilon_i(n_i)}{\partial n_i} \right|_{n_i=1} + \frac{1}{6} \left. \frac{\partial^2 \epsilon_i(n_i)}{\partial n_i^2} \right|_{n_i=1} - \dots \quad (\text{A.10})$$

Nesta representação a energia de ionização é escrita como uma propriedade do estado fundamental, o autovalor de energia  $\epsilon_i(n_i)$ , mais uma contribuição que descreve a resposta do sistema à remoção de um de seus elétrons, no caso, o elétron de valência. Mais ainda, esta representação permite que a contribuição devida à resposta do sistema seja vista como uma variação da energia do orbital. Usualmente, esta variação na energia é chamada de relaxação do sistema. As expressões (A.5-A.6) e (A.8-A.10) descrevem as relações entre as diferenças na energia total e as energias dos orbitais. Estas relações se mostram bastante úteis tanto no sentido prático de fornecer um cálculo alternativo para a subtração explícita das energias totais que caracterizam os estados inicial e final do sistema, como também no sentido interpretativo ao estabelecer uma correspondência desta diferença de energias com estados individuais dos elétrons e suas variações.

Vamos tratar agora a situação em que a energia total do sistema sob consideração é tal que  $E = E(n_i, n_j)$ . Ou seja, neste caso temos que a energia total é função dos números de ocupação  $n_i$  e  $n_j$  dos respectivos orbitais envolvidos na transição eletrônica do sistema. A expansão da energia  $E(n_i, n_j)$  em série de Taylor é, neste caso, dada por:

$$\begin{aligned} E(n_i, n_j) &= E(n'_i, n'_j) + \sum_r \left. \frac{\partial E}{\partial n_r} \right|_{n_r=n'_r} (n_r - n'_r) + \\ &+ \frac{1}{2!} \sum_r \sum_s \left. \frac{\partial^2 E}{\partial n_r \partial n_s} \right|_{\substack{n_r=n'_r \\ n_s=n'_s}} (n_r - n'_r)(n_s - n'_s) + \\ &+ \frac{1}{3!} \sum_r \sum_s \sum_t \left. \frac{\partial^3 E}{\partial n_r \partial n_s \partial n_t} \right|_{\substack{n_r=n'_r \\ n_s=n'_s \\ n_t=n'_t}} (n_r - n'_r)(n_s - n'_s)(n_t - n'_t) + \dots \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

Consideremos um átomo isolado em seu estado fundamental, para o qual a energia total é  $E(n_i = n_{io}, n_j = n_{jo})$ . Analisemos, então o caso em que um elétron é excitado do orbital com ocupação  $n_i$  para o orbital com ocupação  $n_j$ . Nesta situação o estado final, que representa agora o átomo em um de seus estados excitados, é caracterizado pela energia  $E(n_i = n_{io} - 1, n_j = n_{jo} + 1)$ , ou seja, temos que:

$$\begin{cases} n_i = n_{io} - 1 & , & n_j = n_{jo} + 1 \\ n'_i = n_{io} & , & n'_j = n_{jo} \end{cases} \quad (\text{A.12})$$

Utilizando a expressão (A.11) acima, obtemos:

$$\begin{aligned} E(n_i = n_{io} - 1, n_j = n_{jo} + 1) &= \\ &= E(n_i = n'_i = n_{io}, n_j = n'_j = n_{jo}) + \\ &+ \left. \frac{\partial E}{\partial n_i} \right|_{n_i = n_{io}} ((n_{io} - 1) - n_{io}) + \left. \frac{\partial E}{\partial n_j} \right|_{n_j = n_{jo}} ((n_{jo} + 1) - n_{jo}) + \\ &+ \frac{1}{2!} \left\{ \left. \frac{\partial^2 E}{\partial n_i^2} \right|_{n_i = n_{io}} ((n_{io} - 1) - n_{io})^2 + \right. \\ &+ \left. \frac{\partial^2 E}{\partial n_i \partial n_j} \right|_{\substack{n_i = n_{io} \\ n_j = n_{jo}}} ((n_{io} - 1) - n_{io})((n_{jo} + 1) - n_{jo}) + \\ &+ \left. \frac{\partial^2 E}{\partial n_j \partial n_i} \right|_{\substack{n_i = n_{io} \\ n_j = n_{jo}}} ((n_{jo} + 1) - n_{jo})((n_{io} - 1) - n_{io}) + \\ &+ \left. \frac{\partial^2 E}{\partial n_j^2} \right|_{n_j = n_{jo}} ((n_{jo} + 1) - n_{jo})^2 \Big\} + \\ &+ \frac{1}{3!} \left\{ \left. \frac{\partial^3 E}{\partial n_i^3} \right|_{n_i = n_{io}} ((n_{io} - 1) - n_{io})^3 + \right. \\ &+ 3 \left. \frac{\partial^3 E}{\partial n_i^2 \partial n_j} \right|_{\substack{n_i = n_{io} \\ n_j = n_{jo}}} ((n_{io} - 1) - n_{io})^2 ((n_{jo} + 1) - n_{jo}) + \\ &+ 3 \left. \frac{\partial^3 E}{\partial n_j^2 \partial n_i} \right|_{\substack{n_i = n_{io} \\ n_j = n_{jo}}} ((n_{jo} + 1) - n_{jo})^2 ((n_{io} - 1) - n_{io}) + \\ &+ \left. \frac{\partial^3 E}{\partial n_j^3} \right|_{n_j = n_{jo}} ((n_{jo} + 1) - n_{jo})^3 \Big\} + \dots \\ &= E(n_i = n_{io}, n_j = n_{jo}) - \left. \frac{\partial E}{\partial n_i} \right|_{n_i = n_{io}} + \left. \frac{\partial E}{\partial n_j} \right|_{n_j = n_{jo}} + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial^2 E}{\partial n_i^2} \Big|_{n_i=n_{i_o}} - 2 \frac{\partial^2 E}{\partial n_i \partial n_j} \Big|_{\substack{n_i=n_{i_o} \\ n_j=n_{j_o}}} + \frac{\partial^2 E}{\partial n_j^2} \Big|_{n_j=n_{j_o}} \right\} + \\
 & + \frac{1}{6} \left\{ -\frac{\partial^3 E}{\partial n_i^3} \Big|_{n_i=n_{i_o}} + 3 \frac{\partial^3 E}{\partial n_i^2 \partial n_j} \Big|_{\substack{n_i=n_{i_o} \\ n_j=n_{j_o}}} - 3 \frac{\partial^3 E}{\partial n_j^2 \partial n_i} \Big|_{\substack{n_i=n_{i_o} \\ n_j=n_{j_o}}} + \frac{\partial^3 E}{\partial n_j^3} \Big|_{n_j=n_{j_o}} \right\} + \dots
 \end{aligned} \tag{A.13}$$

Ou seja, podemos novamente interpretar a energia de excitação de um elétron como a diferença entre os autovalores de energia dos orbitais envolvidos no processo, mais a contribuição das correções de ordem superior.

O procedimento desenvolvido acima corresponde à maneira usual de tratar o problema da excitação de um elétron entre dois níveis de energia. A análise neste caso é feita em termos da variação na ocupação do orbital por números inteiros.

Entretanto, podemos realizar esta mesma análise utilizando os estados de transição de meia ocupação [54] que correspondem à uma situação intermediária entre os estados inicial e final do sistema.

Inicialmente vamos obter o estado inicial de ocupação total em termos da expansão sobre o estado de transição de meia ocupação. Ou seja, consideremos a situação:

$$\begin{cases} n_i = n_{i_o} - 1/2 & , & n_j = n_{j_o} + 1/2 \\ n'_i = n_{i_o} & , & n'_j = n_{j_o} \end{cases} \tag{A.14}$$

de modo que obtemos:

$$\begin{aligned}
 E(n_i = n_{i_o} - 1/2, n_j = n_{j_o} + 1/2) & = \\
 & = E(n_i = n'_i = n_{i_o}, n_j = n'_j = n_{j_o}) + \\
 & + \frac{\partial E}{\partial n_i} \Big|_{n_i=n_{i_o}} ((n_{i_o} - 1/2) - n_{i_o}) + \frac{\partial E}{\partial n_j} \Big|_{n_j=n_{j_o}} ((n_{j_o} + 1/2) - n_{j_o}) + \\
 & + \frac{1}{2!} \left\{ \frac{\partial^2 E}{\partial n_i^2} \Big|_{n_i=n_{i_o}} ((n_{i_o} - 1/2) - n_{i_o})^2 + \right. \\
 & + \frac{\partial^2 E}{\partial n_i \partial n_j} \Big|_{\substack{n_i=n_{i_o} \\ n_j=n_{j_o}}} ((n_{i_o} - 1/2) - n_{i_o})((n_{j_o} + 1/2) - n_{j_o}) + \\
 & + \frac{\partial^2 E}{\partial n_j \partial n_i} \Big|_{\substack{n_i=n_{i_o} \\ n_j=n_{j_o}}} ((n_{j_o} + 1/2) - n_{j_o})((n_{i_o} - 1/2) - n_{i_o}) + \\
 & \left. + \frac{\partial^2 E}{\partial n_j^2} \Big|_{n_j=n_{j_o}} ((n_{j_o} + 1/2) - n_{j_o})^2 \right\} +
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{3!} \left\{ \frac{\partial^3 E}{\partial n_i^3} \Big|_{n_i=n_{i_o}} ((n_{i_o} - 1/2) - n_{i_o})^3 + \right. \\
& + 3 \frac{\partial^3 E}{\partial n_i^2 \partial n_j} \Big|_{\substack{n_i=n_{i_o} \\ n_j=n_{j_o}}} ((n_{i_o} - 1/2) - n_{i_o})^2 ((n_{j_o} + 1/2) - n_{j_o}) + \\
& + 3 \frac{\partial^3 E}{\partial n_j^2 \partial n_i} \Big|_{\substack{n_i=n_{i_o} \\ n_j=n_{j_o}}} ((n_{j_o} + 1/2) - n_{j_o})^2 ((n_{i_o} - 1/2) - n_{i_o}) + \\
& \left. + \frac{\partial^3 E}{\partial n_j^3} \Big|_{n_j=n_{j_o}} ((n_{j_o} + 1/2) - n_{j_o})^3 \right\} + \dots \\
& = E(n_i = n_{i_o}, n_j = n_{j_o}) - \frac{1}{2} \frac{\partial E}{\partial n_i} \Big|_{n_i=n_{i_o}} + \frac{1}{2} \frac{\partial E}{\partial n_j} \Big|_{n_j=n_{j_o}} + \\
& + \frac{1}{2!} \frac{1}{4} \left\{ \frac{\partial^2 E}{\partial n_i^2} \Big|_{n_i=n_{i_o}} - 2 \frac{\partial^2 E}{\partial n_i \partial n_j} \Big|_{\substack{n_i=n_{i_o} \\ n_j=n_{j_o}}} + \frac{\partial^2 E}{\partial n_j^2} \Big|_{n_j=n_{j_o}} \right\} + \tag{A.15} \\
& + \frac{1}{3!} \frac{1}{8} \left\{ - \frac{\partial^3 E}{\partial n_i^3} \Big|_{n_i=n_{i_o}} + 3 \frac{\partial^3 E}{\partial n_i^2 \partial n_j} \Big|_{\substack{n_i=n_{i_o} \\ n_j=n_{j_o}}} - 3 \frac{\partial^3 E}{\partial n_j^2 \partial n_i} \Big|_{\substack{n_i=n_{i_o} \\ n_j=n_{j_o}}} + \frac{\partial^3 E}{\partial n_j^3} \Big|_{n_j=n_{j_o}} \right\} + \dots
\end{aligned}$$

Consideremos finalmente a expansão do estado final em termos do estado de transição de meia ocupação, ou seja, a situação em que:

$$\begin{cases} n_i = n_{i_o} + 1/2 & , & n_j = n_{j_o} - 1/2 \\ n'_i = n_{i_o} & , & n'_j = n_{j_o} \end{cases} \tag{A.16}$$

Novamente, utilizando a expressão (A.11), obtemos:

$$\begin{aligned}
E(n_i = n_{i_o} + 1/2, n_j = n_{j_o} - 1/2) & = \\
& = E(n_i = n'_i = n_{i_o}, n_j = n'_j = n_{j_o}) + \\
& + \frac{\partial E}{\partial n_i} \Big|_{n_i=n_{i_o}} ((n_{i_o} + 1/2) - n_{i_o}) + \frac{\partial E}{\partial n_j} \Big|_{n_j=n_{j_o}} ((n_{j_o} - 1/2) - n_{j_o}) + \\
& + \frac{1}{2!} \left\{ \frac{\partial^2 E}{\partial n_i^2} \Big|_{n_i=n_{i_o}} ((n_{i_o} + 1/2) - n_{i_o})^2 + \right. \\
& + \frac{\partial^2 E}{\partial n_i \partial n_j} \Big|_{\substack{n_i=n_{i_o} \\ n_j=n_{j_o}}} ((n_{i_o} + 1/2) - n_{i_o}) ((n_{j_o} - 1/2) - n_{j_o}) + \\
& + \frac{\partial^2 E}{\partial n_j \partial n_i} \Big|_{\substack{n_i=n_{i_o} \\ n_j=n_{j_o}}} ((n_{j_o} - 1/2) - n_{j_o}) ((n_{i_o} + 1/2) - n_{i_o}) + \\
& \left. + \frac{\partial^2 E}{\partial n_j^2} \Big|_{n_j=n_{j_o}} ((n_{j_o} - 1/2) - n_{j_o})^2 \right\} +
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{3!} \left\{ \frac{\partial^3 E}{\partial n_i^3} \Big|_{n_i=n_{i_o}} ((n_{i_o} + 1/2) - n_{i_o})^3 + \right. \\
& + 3 \frac{\partial^3 E}{\partial n_i^2 \partial n_j} \Big|_{\substack{n_i=n_{i_o} \\ n_j=n_{j_o}}} ((n_{i_o} + 1/2) - n_{i_o})^2 ((n_{j_o} - 1/2) - n_{j_o}) + \\
& + 3 \frac{\partial^3 E}{\partial n_j^2 \partial n_i} \Big|_{\substack{n_i=n_{i_o} \\ n_j=n_{j_o}}} ((n_{j_o} - 1/2) - n_{j_o})^2 ((n_{i_o} + 1/2) - n_{i_o}) + \\
& \left. + \frac{\partial^3 E}{\partial n_j^3} \Big|_{n_j=n_{j_o}} ((n_{j_o} - 1/2) - n_{j_o})^3 \right\} + \dots \\
& = E(n_i = n_{i_o}, n_j = n_{j_o}) + \frac{1}{2} \frac{\partial E}{\partial n_i} \Big|_{n_i=n_{i_o}} - \frac{1}{2} \frac{\partial E}{\partial n_j} \Big|_{n_j=n_{j_o}} + \\
& + \frac{1}{2!} \frac{1}{4} \left\{ \frac{\partial^2 E}{\partial n_i^2} \Big|_{n_i=n_{i_o}} - 2 \frac{\partial^2 E}{\partial n_i \partial n_j} \Big|_{\substack{n_i=n_{i_o} \\ n_j=n_{j_o}}} + \frac{\partial^2 E}{\partial n_j^2} \Big|_{n_j=n_{j_o}} \right\} + \tag{A.17} \\
& + \frac{1}{3!} \frac{1}{8} \left\{ \frac{\partial^3 E}{\partial n_i^3} \Big|_{n_i=n_{i_o}} - 3 \frac{\partial^3 E}{\partial n_i^2 \partial n_j} \Big|_{\substack{n_i=n_{i_o} \\ n_j=n_{j_o}}} + 3 \frac{\partial^3 E}{\partial n_j^2 \partial n_i} \Big|_{\substack{n_i=n_{i_o} \\ n_j=n_{j_o}}} - \frac{\partial^3 E}{\partial n_j^3} \Big|_{n_j=n_{j_o}} \right\} + \dots
\end{aligned}$$

Finalmente subtraindo as equações (A.15) e (A.17) obtemos o seguinte resultado:

$$\begin{aligned}
& E(n_i = n_{i_o} - 1/2, n_j = n_{j_o} + 1/2) - \\
& - E(n_i = n_{i_o} + 1/2, n_j = n_{j_o} - 1/2) = \\
& - \frac{\partial E}{\partial n_i} \Big|_{n_i=n_{i_o}} + \frac{\partial E}{\partial n_j} \Big|_{n_j=n_{j_o}} + \tag{A.18} \\
& + \frac{1}{24} \left\{ - \frac{\partial^3 E}{\partial n_i^3} \Big|_{n_i=n_{i_o}} + 3 \frac{\partial^3 E}{\partial n_i^2 \partial n_j} \Big|_{\substack{n_i=n_{i_o} \\ n_j=n_{j_o}}} - 3 \frac{\partial^3 E}{\partial n_j^2 \partial n_i} \Big|_{\substack{n_i=n_{i_o} \\ n_j=n_{j_o}}} + \frac{\partial^3 E}{\partial n_j^3} \Big|_{n_j=n_{j_o}} \right\} + \dots
\end{aligned}$$

Concluimos a partir deste resultado que a utilização dos estados de transição para o cálculo da energia de excitação de um sistema faz com que o termo de segunda ordem [principal termo de correção que aparece na equação (A.13)] seja cancelado, e o termo de terceira ordem seja diminuído por um fator quatro em relação ao valor que apresenta na expressão (A.13).

Com isto esperamos que, a menos das pequenas correções de terceira ordem, a diferença das energias totais entre os dois estados que caracterizam a excitação do sistema sejam iguais à diferença entre os autovalores de Kohn-Sham dos correspondentes estados, desde que estes últimos sejam calculados a partir de um tratamento autoconsistente dos estados de transição.

Além disso, é importante lembrar que esta representação também inclui a descrição dos efeitos de relaxação do sistema. Portanto, a descrição de outras propriedades do sistema a

partir de cálculos que utilizam os estados de transição deve fornecer resultados fisicamente mais corretos.

Finalmente é bom notar que embora os resultados (A.13-A.18) tenham sido obtidos para a descrição de excitações entre níveis discretos de energia em um átomo, toda a discussão e resultados permanecem igualmente válidos para o estudo de processos de fotoionização atômica. Neste caso o estado de transição corresponde à situação intermediária na qual o elétron situa-se parcialmente localizado no estado ligado do qual está sendo removido e parcialmente no estado de espalhamento localizado a uma distância infinita do núcleo, para o qual está se dirigindo. O autovalor de energia relativo a este último meio elétron não contribui para a descrição do problema. Assim, a energia de ionização do sistema é igual simplesmente ao negativo do autovalor do orbital de Kohn-Sham, no qual o elétron é descrito por um estado de transição de meia ocupação.

# Bibliografia

- [1] U. Fano, J. W. Cooper, *Rev. Mod. Phys.* **40**, 441 (1968)
- [2] D. J. Kennedy and S. T. Manson, *Phys. Rev. A* **5**, 227 (1972)
- [3] A. P. Lukirskii, I. A. Britov, and T. M. Zimkina, *Opt. Spektrosk.* **17**, 438 (1964)
- [4] J. A. R. Samsom, *Adv. At. Mol. Phys.* **2**, 178 (1966)
- [5] L. A. Pinnaduawge and L. G. Christoforou, *J. Appl. Phys.* **76**, 46 (1994)
- [6] S. A. Tuccio, R. J. Foley and J. W. Dubrin, *IEEE Quantum Elect.* **11**, D101 (1975); G. S. Janes, I. Itzkan, and C. T. Pike, *IEEE Quantum Elect.* **12**, 111 (1976); A. Kuwako, K. Nittoh, T. Ikehara, T. Yoshida, I. Yoguchi, T. Watanabe, and K. Suzuki *J. Nucl. Sci. and Technol.* **34**, 360 (1997)
- [7] L. I. Men'shikov, *Usp. Fiz. Nauk* **169**, 113 (1999)
- [8] M. H. F. Bettega, L. G. Ferreira, and M. A. P. Lima, *Phys. Rev. A* **47**, 111 (1993); A. P. P. Natalense, M. H. F. Bettega, L. G. Ferreira, and M. A. P. Lima, *Phys. Rev. A* **52**, R1 (1995); M. H. F. Bettega, A. P. P. Natalense, M. A. P. Lima, and L. G. Ferreira, *J. Chem. Phys.* **103**, 10566 (1995); M. H. F. Bettega, M. A. P. Lima, and L. G. Ferreira, *J. Chem. Phys.* **105**, 1029 (1996); A. P. P. Natalense, C. S. Sartori, L. G. Ferreira, and M. A. P. Lima *Phys. Rev. A* **54**, 5435 (1996); A. P. P. Natalense, L. G. Ferreira, and M. A. P. Lima, *Phys. Rev. Lett.* **52**, R1 (1995);
- [9] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter, *Phys. Rev. B* **26**, 4199 (1982)
- [10] C. C. Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, *Quantum Mechanics* Vol. 1 e 2, John Wiley, New York (1977)

- [11] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **24**, 89 (1928)
- [12] V. Fock, *Z. Phys.*, **61**, 126 (1930)
- [13] J. C. Slater, *The Self-Consistent Field Theory for Molecules and Solids*, Vol. 4, Mac Graw-Hill, New York (1974)
- [14] I. N. Levine, *Physical Chemistry*, Mac Graw-Hill, New York (1978)
- [15] H. F. Schaefer, *Methods of Electronic Structure Theory*, Plenum Press, New York (1967)
- [16] U. von Barth and L. Hedin, *Phys. Rev. B*, **4**, 1629 (1972)
- [17] A. K. Rajagopal, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **11**, L943 (1978)
- [18] D. D. Koelling and B. N. Harmon, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **10**, 3107 (1977)
- [19] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **23**, 542 (1927)
- [20] E. Fermi, *Z. Phys.*, **48**, 73 (1928)
- [21] P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **26**, 376 (1930)
- [22] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136**, B864 (1964)
- [23] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**, A1133 (1965)
- [24] S. Lundqvist and N. H. March, *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas*, Plenum Press, New York, (1983)
- [25] J. Callaway and N. H. March, *Solid State Phys.*, **38**, 135 (1984)
- [26] R. O. Jones and O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.*, **61**, 689 (1989)
- [27] A. L. Fetter and J. D. Walecka, *Quantum Theory of Many Particle Systems*, MacGraw-Hill, New York (1971)
- [28] P. Vashishta and K. S. Singwi, *Phys. Rev. B*, **6**, 875 (1972)
- [29] R. G. Gordon and Y. S. Kim, *J. Chem. Phys.*, **61**, 3486 (1974)
- [30] O. Gunnarsson and B. I. Lunsqvist, *Phys. Rev B*, **13**, 4274 (1976)

- [31] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev B*, **23**, 5048 (1981)
- [32] D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 566 (1980)
- [33] J. C. Phillips and L. Kleinman, *Phys. Rev.*, **116**, 287 (1959)
- [34] C. Herring, *Phys. Rev.*, **57**, 1169 (1940)
- [35] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.*, **58**, 1200 (1980); Vosko S. H. Vosko and L. Wilk, *Phys. Rev. B*, **22**, 3812 (1980)
- [36] A. H. MacDonald and S. H. Vosko, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **12**, 2977 (1979)
- [37] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, **41**, 1227 (1990)
- [38] A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras, and W. Zhong, *Int. J. Quantum Chem.*, **61**, 421 (1997)
- [39] L. Kleinman and D. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.*, **48**, 566 (1982)
- [40] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.*, **43**, 1494 (1979)
- [41] W. C. Topp and J. J. Hopfield, *Phys. Rev. B*, **7**, 1295 (1973)
- [42] G. Breit and H. A. Bethe, *Phys. Rev.*, **93**, 888 (1954)
- [43] C. J. Joachain, *Quantum Collision Theory*, North-Holland Publishing Co., Amsterdam (1975)
- [44] J. B. Filho, *Funções Especiais*, Papirus, Campinas (1986)
- [45] J. F. Janak, *Phys. Rev. B*, **18**, 7165 (1978)
- [46] J. C. Slater, *Adv. Quantum Chem.* **6**, 1 (1972)
- [47] W. R. Johnson and G. Soff, *At. Data Nucl. Data Tables*, **33**, 405 (1985)
- [48] C. J. Lorenzen and K. Niemax, *J. Phys. B*, **15**, L139 (1982)
- [49] M. Ciocca, C. E. Burkhardt, J. J. Leventhal, and T. Bergeman *Phys. Rev. A*, **45**, 4720 (1992)

- [50] C. J. Lorenzen and K. Niemax, *Phys. Scr.*, **27**, 300 (1983); J. Sugar and C. Corliss, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **14**, 1 (1985)
- [51] I. Johansson, *Ark. Fys.*, **20**, 135 (1961); C. J. Lorenzo and K. Niemax, *Phys. Scr.* **27**, 300 (1983)
- [52] K. H. Weber and C. J. Sansonetti, *Phys. Rev. A*, **35**, 4650 (1984)
- [53] E. Arnold, W. Borchers, H. T. Duong, P. Juncar, J. Lermé, P. Lievens, W. Neu, R. Neugart, M. Pellarin, J. Pinard, J. L. Vialle, and K. Wendt *J. Phys. B*, **23**, 3511 (1990)
- [54] J. C. Slater, *Adv. Quantum Chem.* **6**, 1 (1972)
- [55] G. V. Marr, *Proc. Phys. Soc. London* **81**, 9 (1963)
- [56] R. D. Hudson and V. L. Carter, *Phys. Rev.* **137**, A1648 (1965)