

Espalhamento de Elétrons de Baixa Energia por
 CF_4 , CCl_4 , SiCl_4 , SiBr_4 e SiI_4

Alexandra Pardo Policastro

*Este exemplar corresponde à redação final
da Tese defendida pela aluna Alexandra Pardo Policastro
e aprovada pela Comissão Julgadora*


Orientador: Prof. Marco Aurélio Pinheiro Lima

Co-orientador: Prof. Luiz Guimarães Ferreira

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin"
da Universidade Estadual de Campinas como parte dos
requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em
em Física - UNICAMP - 1994.

Agradecimentos

- Ao Prof. Marco Aurélio Pinheiro Lima, pela orientação deste trabalho, incentivo e ensinamentos
- Ao Prof. Luiz Guimarães Ferreira, pela orientação deste trabalho e pelas dicas preciosas
- Aos colegas do grupo de Física Atômica e Molecular pela amizade
- Aos meus pais Francisco e Raquel e aos meus irmãos André e Giuliana pela paciência e compreensão
- Ao Júlio, pelo apoio e incentivo em todos os momentos
- Ao CNPq pelo apoio financeiro

Cálculos de seções de choque para o espalhamento de elétrons por moléculas têm sido limitados a alvos com poucos elétrons. Neste trabalho, mostramos, através de algumas aplicações, que a utilização de pseudopotenciais suaves (e “norm-conserving”) na descrição do alvo e nos cálculos de espalhamento torna possível o estudo do espalhamento de elétrons de baixa energia por moléculas com muitos elétrons. As moléculas estudadas foram: CF_4 , CCl_4 , SiCl_4 , SiBr_4 e SiI_4 , que contêm 42, 74, 82, 154, e 226 elétrons, respectivamente. Os pseudopotenciais substituem o núcleo e os elétrons de caroço de cada átomo de modo que apenas a valência é descrita por uma teoria de muitos corpos. Nossos resultados concordam qualitativamente com os dados experimentais disponíveis. Exceto para o CF_4 , mostramos seções de choque teóricas para essas moléculas pela primeira vez. Nossos resultados para o CF_4 estão em excelente acordo com o dado teórico disponível na literatura [8], que é um cálculo com todos os elétrons. Para essa mesma molécula, nossas seções de choque diferenciais também concordam de maneira excelente com os dados experimentais [11].

Abstract

Cross section calculations of low-energy e^- -molecule scattering have been limited to targets with few electrons. We show that the use of soft norm-conserving pseudopotentials in the target description and in the scattering calculations makes possible the study of the low-energy electron scattering by many-electron molecules. We present results for CF_4 , CCl_4 , $SiCl_4$, $SiBr_4$ and SiI_4 , with 42, 74, 82, 154, and 226 electrons respectively. The pseudopotentials replace the nucleus and the core electrons of each atom so that only the valence is described in a many-body framework. Our calculated cross sections are in good qualitative agreement with experiment. Except for CF_4 , we show theoretical cross sections for these molecules for the first time. For the CF_4 molecule our results are in excellent agreement with the theoretical data available in the literature [8], which is an all-electron calculation, and also with the experimental results [11].

Índice

Agradecimentos	i
Resumo	ii
Abstract	iii
Índice	iv
Índice de Figuras	v
Índice de Tabelas	vi
1. Introdução	1
2. O método de multicanal de Schwinger	5
3. Pseudopotenciais, funções de base e convergência	14
3.1 O uso dos pseudopotenciais	14
3.2 Bases	15
3.3 Convergência das integrais numéricas	17
4. Resultados finais	24
4.1 CF_4	24
4.2 CCl_4 , SiCl_4 , SiBr_4 e SiI_4	25
4.3 Conclusão	25
Apêndice A	32
Bibliografia	41

Índice de Figuras

Figura 3.1	20
Figura 3.2	21
Figura 3.3	22
Figura 3.4	23
Figura 4.1	27
Figura 4.2	28
Figura 4.3	29
Figura 4.4	30
Figura 4.5	31
Figura A.1	38
Figura A.2	39

Índice de Tabelas

TABELA 1.1	4
TABELA 3.1	19
TABELA 3.2	19
TABELA A.1	40

Capítulo 1

Introdução

Seções de choque de espalhamento de elétrons por CF_4 , CCl_4 , SiCl_4 , SiBr_4 , SiI_4 têm sido objeto de grande interesse, principalmente devido à crescente utilização de algumas dessas substâncias em plasmas de baixa temperatura, utilizados na fabricação e tratamento de materiais [1]. As colisões entre elétrons e moléculas do plasma geram espécies altamente reativas como radicais, íons e átomos que podem iniciar processos químicos como etching, polimerização, etc. A modelagem numérica dos chamados plasmas frios depende do conhecimento dessas seções de choque. Porém, até os dias de hoje, apenas processos de espalhamento envolvendo moléculas e poucos elétrons podiam ser tratados por métodos *ab-initio*, como, por exemplo, o método multicanal de Schwinger [2-4], que será utilizado neste trabalho.

O estudo do espalhamento de elétrons por moléculas é realizado em duas etapas: a primeira consiste em descrever adequadamente o alvo molecular, e a segunda é o cálculo do espalhamento propriamente dito. A dificuldade de se estudar moléculas com muitos elétrons é que o número de funções de base (normalmente funções Gaussianas Cartesianas), necessário para descrever o alvo é tão grande que os computadores que temos hoje disponíveis não são capazes de realizar os cálculos de espalhamento. Para o SiI_4 , por exemplo, teríamos que encontrar uma base grande o suficiente para descrever 113 orbitais moleculares ortogonais entre si e capaz de descrever todas as características físicas do problema. Como as Gaussianas não são ortogonais entre si precisaríamos de muito mais que 113 funções apenas para uma descrição Hartree-Fock do alvo!

Para simplificar este problema usaremos pseudopotenciais suaves, chamados “norm-conserving” [5] para descrever o núcleo e os elétrons de caroço de cada átomo e para realizar os cálculos de espalhamento.

Os pseudopotenciais norm-conserving foram introduzidos por Hamann, Schlüter e Chiang [6] e obtidos a partir de cálculos atômicos com todos os elétrons feitos dentro da aproximação da densidade local (LDA). São suaves e produzem pseudofunções de onda sem nós e iguais às funções de onda reais a partir de um certo raio de caroço r_c ¹. Bachelet, Hamann e Schlüter introduziram correções relativísticas e tabelaram os pseudopotenciais para quase todos os elementos da tabela periódica [5].

Para sistemas moleculares mais simples como CH_4 , SiH_4 , GeH_4 , Si_2H_6 , CH_2O , etc, esses pseudopotenciais produziram resultados muito bons para cálculos de estrutura eletrônica e espalhamento de elétrons [7]. Porém, até hoje, ainda não haviam sido estudados sistemas grandes que necessitam do uso de pseudopotenciais em todos os átomos (note que não há necessidade de um pseudopotencial para o hidrogênio). O objetivo deste trabalho é mostrar, através de algumas aplicações, que o método multicanal de Schwinger com pseudopotenciais é uma ferramenta poderosa para se obter seções de choque de espalhamento de elétrons de baixa energia por moléculas grandes.

As moléculas que foram estudadas, apesar de serem de tamanhos bastante diferentes (ver tabela 1.1), têm o mesmo número de elétrons de valência (32 elétrons). Isso significa que, com o uso dos pseudopotenciais, os elétrons de caroço são eliminados do problema e o esforço computacional para estudar o espalhamento de elétrons torna-se o mesmo para todas essas moléculas.

As seções de choque para CF_4 , CCl_4 , SiCl_4 , SiBr_4 e SiI_4 foram calculadas utilizando o método multicanal de Schwinger, que está descrito no capítulo 2, com pseudopotenciais [7], dentro da aproximação estático-troca. No capítulo 3 temos uma discussão sobre o uso dos

¹Ver apêndice A

pseudopotenciais, a escolha das bases utilizadas e a convergência das integrais numéricas. Os resultados são mostrados no capítulo 4.

Tabela 1.1: Número total de elétrons (NE) e número de elétrons por molécula com pseudopotencial (PP)

	NE	PP
CF_4	42	32
CCl_4	74	32
SiCl_4	82	32
SiBr_4	154	32
SiI_4	226	32

Capítulo 2

O Método Multicanal de Schwinger (SMC)

O método multicanal de Schwinger foi formulado para o estudo de espalhamento de elétrons de baixa energia (de 0 eV até por volta de 40 eV) por moléculas de geometria arbitrária [2, 3]. Duas de suas principais características são:

i) Os efeitos de canais fechados são introduzidos através da equação de Schrödinger projetada sobre esse espaço e não através da função de Green, que exigiria a inclusão dos estados contínuos do alvo, como será descrito a seguir;

Essa abordagem variacional final para a amplitude de espalhamento contém elementos de matriz do operador Hamiltoniano do sistema. Apesar disso, como consequência da equação de Schrödinger projetada sobre o espaço de canais fechados, a função de onda de espalhamento não precisa satisfazer a nenhuma condição específica de contorno e pode ser expandida em uma base de funções L^2 . Esta segunda característica tem consequências práticas na aplicação do método para alvos moleculares de geometria arbitrária, uma vez que facilita o cálculo de integrais [4].

Para esclarecer essas e outras características, vamos fazer um estudo mais aprofundado do método. O operador hamiltoniano do sistema é dado por:

$$H = [H_N + T_{N+1}] + V = H_0 + V, \quad (2.1)$$

onde H_N é o operador hamiltoniano do alvo (neste caso, uma molécula com N elétrons), $T_N + 1$ é o operador energia cinética do elétron incidente e V representa a interação entre ambos. Chamaremos de H_0 o operador hamiltoniano do sistema sem interação.

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

$$\psi_{\vec{k}_m}^{(\mp)} = S_{\vec{k}_m} + G_0^{(\mp)} V \psi_{\vec{k}_m}^{(\mp)}, \quad (2.2)$$

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

Multiplicando a equação (2.2) por V e reagrupando os termos, temos:

$$A^{(\pm)} \psi_{\vec{k}_m}^{(\pm)} = V S_{\vec{k}_m}, \quad (2.3)$$

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

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

$$f_{\vec{k}_f \vec{k}_i} = -\frac{1}{2\pi} \left[\langle S_{\vec{k}_f} | V | \psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle + \langle \psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle - \langle \psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \right]. \quad (2.4)$$

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

A estabilidade variacional de $f_{\vec{k}_f \vec{k}_i}$ nos leva a:

$$A^{(+)\dagger} \psi_{\vec{k}_f}^{(-)} = V S_{\vec{k}_f} \quad (2.5)$$

e

$$A^{(+)} \psi_{\vec{k}_i}^{(+)} = V S_{\vec{k}_i}. \quad (2.6)$$

Para que as equações (2.5) e (2.6) sejam equivalentes às equações (2.3) devemos ter:

$$A^{(+)\dagger} = A^{(-)}. \quad (2.7)$$

Portanto, quando esta condição sobre os operadores $A^{(\pm)}$ é respeitada, temos que o funcional dado pela equação (2.4) define um método variacional para a amplitude de espalhamento.

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

$$G^{(\pm)} = \frac{1}{E - H_0 \pm i\epsilon}. \quad (2.8)$$

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

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

respectivamente.

Portanto, temos:

$$G^{(\pm)} = \sum_N \int d^3k \frac{|\Phi_N \vec{k}\rangle\langle\Phi_N \vec{k}|}{E - E_N - \frac{k^2}{2} \pm i\epsilon}. \quad (2.9)$$

A energia total é dada por:

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

Logo, a função de Green toma a forma:

$$G^{(\pm)} = \sum_N \int d^3k \frac{|\Phi_N \vec{k}\rangle\langle\Phi_N \vec{k}|}{\frac{k_N^2}{2} - \frac{k^2}{2} \pm i\epsilon}. \quad (2.10)$$

Note que os estados contínuos do alvo estão presentes na função de Green. Estes estados introduzem uma dificuldade adicional no problema: eles representam a possibilidade de haver ionização do alvo durante o processo de colisão. Isso significa que após a colisão teríamos dois ou mais elétrons submetidos ao potencial de um íon, que é de longo alcance (potencial

de Coulomb). Vamos considerar que os canais de ionização do problema sejam desprezíveis em relação aos outros canais abertos. A função de Green, portanto, será truncada. Para isso, usaremos um projetor definido sobre os canais abertos¹:

$$P = \sum_l^{abertos} |\Phi_{1,2,\dots,l}\rangle \langle \Phi_{1,2,\dots,l}|. \quad (2.11)$$

Projetando a equação de Lippmann-Schwinger, temos:

$$P\psi_{\vec{k}_m}^{(+)} = S_{\vec{k}_m} + G_P^{(+)}V\psi_{\vec{k}_m}^{(+)} \quad (2.12)$$

$$A^{(+)}\psi_{\vec{k}_m}^{(+)} = VS_{\vec{k}_m}, \quad (2.13)$$

onde:

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

A função de Green projetada no espaço definido por P toma a forma:

$$G_P^{(\pm)} = \sum_l^{abertos} \int d^3k \frac{|\Phi_l \vec{k}\rangle \langle \Phi_l \vec{k}|}{\frac{k_l^2}{2} - \frac{k^2}{2} \pm i\varepsilon}. \quad (2.14)$$

O problema, agora, envolve apenas estados ligados do alvo. Porém, este fato faz com que os elétrons do alvo possam ser distinguidos do elétron incidente. Para recuperar a informação física contida nos estados que foram eliminados do problema vamos utilizar o projetor sobre canais fechados ²:

$$1 - aP, \quad (2.15)$$

¹Canais abertos são os estados do alvo acessíveis durante o processo de colisão. Estes estados são escolhidos de acordo com o problema a ser estudado. Neste trabalho, por exemplo, foi feito um estudo de espalhamento elástico. Portanto, temos um único canal aberto e o projetor P possui apenas um termo representado pelo estado fundamental da molécula.

²O espaço de canais fechados envolve, não apenas os estados contínuos, mas todo o espaço complementar ao definido por P , incluindo excitações virtuais do alvo, que descrevem os efeitos de polarização.

onde a é um parâmetro a ser definido posteriormente.

Podemos, então, escrever a função de onda como a soma das funções projetadas sobre o espaço de canais abertos e sobre o seu complementar:

$$\psi_{\vec{k}_m}^{(+)} = aP\psi_{\vec{k}_m}^{(+)} + (1 - aP)\psi_{\vec{k}_m}^{(+)}. \quad (2.16)$$

A função de onda acima deve satisfazer à equação de Schrödinger:

$$\hat{H}\psi_{\vec{k}_m}^{(+)} = \hat{H}[aP\psi_{\vec{k}_m}^{(+)} + (1 - aP)\psi_{\vec{k}_m}^{(+)}] = 0, \quad (2.17)$$

onde:

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

Utilizando a equação (2.12) para $P\psi_{\vec{k}_m}^{(+)}$, temos:

$$\hat{H}[a(S_{\vec{k}_m} + G_P^{(+)}V\psi_{\vec{k}_m}^{(+)}) + (1 - aP)\psi_{\vec{k}_m}^{(+)}] = 0. \quad (2.18)$$

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

$$A^{(+)}\psi_{\vec{k}_m}^{(+)} = VS_{\vec{k}_m}, \quad (2.19)$$

onde

$$A^{(+)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(+)}V + \frac{1}{a}[\hat{H} - \frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H})]. \quad (2.20)$$

De modo análogo, podemos obter:

$$A^{(-)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(-)}V + \frac{1}{a}[\hat{H} - \frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H})]. \quad (2.21)$$

A condição $A^{(+)\dagger} = A^{(-)}$ é satisfeita para qualquer elemento de matriz de $A^{(+)}$ envolvendo apenas funções do espaço L^2 , para qualquer valor do parâmetro a . Mas a condição não vale quando o elemento de matriz envolve duas funções do contínuo, que são do tipo:

$$|\chi_{\vec{k}_m} \rangle = A|\psi_{\vec{k}_m} \rangle = A|\Phi_{\vec{k}_m} \rangle |\varphi_{\vec{k}} \rangle, \quad (2.22)$$

onde A é o operador antissimetrizador. Neste caso, o operador

$$\frac{1}{a}[\hat{H} - \frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H})] \quad (2.23)$$

não é hermiteano!

Uma maneira de resolver esse problema é garantir que os elementos de matriz do operador (2.23) envolvendo funções do tipo (2.22) são nulos. Isso é feito através de uma escolha apropriada para o parâmetro a , que será descrita a seguir.

Vamos considerar uma das definições da amplitude de espalhamento:

$$f_{\vec{k}_m \vec{k}_n} = -\frac{1}{2\pi} \langle S_{\vec{k}_m} | V | \chi_{\vec{k}_n} \rangle. \quad (2.24)$$

O problema sem interação ($V = 0$) é dada por:

$$S_{\vec{k}_m} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \Phi_{\vec{k}_m} \exp(i\vec{k}_m \cdot \vec{r}), \quad (2.25)$$

onde está escrito explicitamente o fator de normalização $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ do estado $\Phi_{\vec{k}_m}$ do alvo.

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

$$\chi_{\vec{k}_m} = \frac{1}{\sqrt{(N+1)!}} \left[\frac{1}{\sqrt{N!}} \Phi_{\vec{k}_m} \exp(i\vec{k}_m \cdot \vec{r}) + \sum_n f_{\vec{k}_m \rightarrow \vec{k}_n} \frac{1}{\sqrt{N!}} \Phi_{\vec{k}_n} \exp(i\vec{k}_n \cdot \vec{r}) \right], \quad (2.26)$$

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

A equação (2.26) deveria se reduzir à equação (2.25) quando fazemos $V = 0$, ou seja, quando $f_{\vec{k}_m \rightarrow \vec{k}_n} = 0$. Mas, quando $V = 0$ vemos que há um fator $\frac{1}{\sqrt{(N+1)!}}$ entre as duas soluções.

Portanto, para que possamos utilizar a definição (2.24) da amplitude de espalhamento, a função de onda $\chi_{\vec{k}_m}$ deve ser normalizada da seguinte forma ³:

$$|\chi_{\vec{k}_m}|^2 = (N+1)\delta(\vec{k} - \vec{k}'). \quad (2.27)$$

Dessa maneira, o operador antissimetrizador A é tal que:

$$P|\chi_{\vec{k}_m}\rangle = PA|\psi_{\vec{k}_m}\rangle = |\psi_{\vec{k}_m}\rangle \quad (2.28)$$

e

$$A^2 = (N+1)A. \quad (2.29)$$

Assim, utilizando as equações (2.28) e (2.29), os elementos de matriz do operador da expressão (2.23) entre estados contínuos dados por (2.22) serão:

$$\langle \chi_{\vec{k}_n} | \frac{1}{a} [\hat{H} - \frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H})] | \chi_{\vec{k}_m} \rangle = 0, \quad (2.30)$$

$$a = N+1. \quad (2.31)$$

Portanto, a equação multicanal será:

$$A^{(\pm)}\psi_{\vec{k}_m}^{(\pm)} = VS_{\vec{k}_m}, \quad (2.32)$$

onde

$$A^{(\pm)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(\pm)}V + \frac{1}{N+1}[\hat{H} - \frac{N+1}{2}(\hat{H}P + P\hat{H})]. \quad (2.33)$$

³Poderíamos normalizar a função de onda da maneira usual ($|\chi_{\vec{k}_m}|^2 = \delta(\vec{k} - \vec{k}')$), e utilizar a amplitude de espalhamento na forma $f_{\vec{k}_m\vec{k}_n} = -\frac{1}{2\pi\sqrt{N+1}} \langle S_{\vec{k}_m} | V | \chi_{\vec{k}_n} \rangle$, sem alterar o resultado final do problema.

Temos, agora, que a condição $A^{(+)\dagger} = A^{(-)}$ está satisfeita. Podemos, portanto, calcular a amplitude de espalhamento variacionalmente. Partindo da equação (2.4), vamos expandir as funções $|\psi_{\vec{k}_m}^{(\pm)}\rangle$ em termos de determinantes de Slater:

$$|\psi_{\vec{k}}^{(\pm)}\rangle = \sum_n a_n(\vec{k}) |\chi_n\rangle. \quad (2.34)$$

A estabilidade variacional de $f_{\vec{k}_f, \vec{k}_i}$ com relação aos coeficientes $a_n(\vec{k})$ nos leva à expressão final para a amplitude de espalhamento [4]:

$$[f_{\vec{k}_f, \vec{k}_i}] = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle S_{\vec{k}_i} | V | \chi_m \rangle (d^{-1})_{mn} \langle \chi_n | V | S_{\vec{k}_f} \rangle, \quad (2.35)$$

onde $d_{mn} = \langle \chi_m | A^{(\pm)} | \chi_n \rangle$.

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

$$\lambda_{lmn}^{(\alpha\vec{A})} = N_{lmn} (x - A_x)^l (y - A_y)^m (z - A_z)^n e^{-\alpha|\vec{r} - \vec{A}|^2}. \quad (2.36)$$

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

$$\langle \chi_m | V G_P^{(+)} V | \chi_n \rangle. \quad (2.37)$$

A função de Green pode ser escrita como a soma de um resíduo mais um valor principal [4]:

$$G_P^{(+)} = G_P^R + G_P^P, \quad (2.38)$$

onde:

$$G_P^{(+)} = \sum_l^{abertos} \int d^3k \frac{|\Phi_l \vec{k}\rangle \langle \Phi_l \vec{k}|}{\frac{k_l^2}{2} - \frac{k^2}{2} + i\varepsilon}, \quad (2.39)$$

$$G_P^R = i\pi \sum_l^{abertos} k_l \int d\Omega_{k_l} |\Phi_l k_l\rangle \langle \Phi_l k_l| \quad (2.40)$$

e

$$G_P^P = \sum_l^{abertos} P \int_0^\infty dk \frac{k^2}{\frac{k_l^2}{2} - \frac{k^2}{2}} \int d\Omega_k |\Phi_l k\rangle \langle \Phi_l k|. \quad (2.41)$$

Na equação (2.41) P representa o valor principal de Cauchy.

Assim, o elemento de matriz dado por (2.37) se torna:

$$\langle \chi_m | V G_P^{(+)} V | \chi_n \rangle = \langle \chi_m | V G_P^R V | \chi_n \rangle + \langle \chi_m | V G_P^P V | \chi_n \rangle, \quad (2.42)$$

onde:

$$\langle \chi_m | V G_P^R V | \chi_n \rangle = i\pi \sum_l^{abertos} k_l g_{mn}^l(k_l) \quad (2.43)$$

e:

$$\langle \chi_m | V G_P^P V | \chi_n \rangle = \sum_l^{abertos} P \int_0^\infty dk \frac{k^2}{\frac{k_l^2}{2} - \frac{k^2}{2}} g_{mn}^l(k), \quad (2.44)$$

com:

$$g_{mn}^l(k) = \int d\Omega_k \langle \chi_m | V | \Phi_l k \rangle \langle \Phi_l k | V | \chi_n \rangle. \quad (2.45)$$

As integrais em $\vec{k}$ das equações (2.44) e (2.45) são calculadas numericamente e as integrais em $\vec{r}$ são resolvidas analiticamente.

Capítulo 3

Pseudopotenciais, funções de base e convergência

3.1 O uso dos pseudopotenciais

Utilizando o multicanal de Schwinger a principal dificuldade no cálculo de seções de choque para dois elétrons é devido, principalmente, ao esforço computacional necessário para calcular as integrais de dois elétrons:

$$\langle \alpha\beta | V | \gamma \vec{k} \rangle = \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \alpha(\vec{r}_1) \beta(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \gamma(\vec{r}_2) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_2}, \quad (3.1)$$

que envolvem três funções Gaussianas Cartesianas e uma onda plana. Essas integrais devem ser calculadas para todas as combinações possíveis de α, β e γ e para várias direções e magnitudes de $\vec{k}$. O uso dos pseudopotenciais reduz o número de integrais de dois elétrons de dois modos: primeiro porque elas são calculadas apenas para os elétrons de valência, ou seja, o número de elétrons do problema é reduzido em relação ao número total, possibilitando o uso de uma base menor, o que diminui a quantidade dessas integrais. As integrais que envolvem os elétrons de caroço são substituídas por integrais de um elétron, envolvendo também o pseudopotencial:

$$\langle \alpha | V^{PP} | \vec{k} \rangle = \int d\vec{r} \alpha(\vec{r}) V^{PP} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}. \quad (3.2)$$

Este primeiro fato indica uma sensível redução no esforço computacional do problema pois, se

tivermos N funções na base, o número de integrais de dois elétrons cresce proporcionalmente a N^3 e o número de integrais de um elétron é diretamente proporcional a N . O segundo ponto e, talvez, o mais importante, é o fato de que os pseudopotenciais norm-conserving são suaves e produzem pseudofunções de onda sem nós¹, de modo que podemos usar uma base com poucas Gaussianas para descrever o alvo de forma apropriada. Evitar a descrição de nós é importante, uma vez que eles exigem uma combinação de várias funções de base. Essa característica essencial do método multicanal de Schwinger com pseudopotenciais pode reduzir drasticamente o esforço computacional do problema.

A tabela 3.1 compara o número de funções de base e de integrais calculadas para o CF_4 pela referência [8] com os resultados deste trabalho. Os dois cálculos se referem a espalhamento elástico de elétrons por CF_4 , realizados dentro da mesma aproximação (estático-troca). Há uma ordem de grandeza de diferença entre o número de integrais calculadas para cada caso. Note que quando estudamos os outros sistemas dados pela tabela 1.1, o número de integrais calculadas pelo método com pseudopotenciais permanece o mesmo, enquanto que com todos os elétrons este número pode aumentar substancialmente.

3.2 Bases

Uma das dificuldades encontradas neste trabalho foi a escolha das funções de base. Existem na literatura inúmeros conjuntos de funções Gaussianas apropriadas para descrever cada átomo [9]. Porém, todas essas bases foram geradas para descrever átomos com todos os seus elétrons. Um critério que já era utilizado pelo grupo para escolher Gaussianas adequadas aos átomos que têm o caroço representado por um pseudopotencial foi utilizar apenas funções em que o expoente fosse menor que 10 [7]. A razão para isso é que Gaussianas com expoentes maiores tendem a zero muito rapidamente, sendo úteis para descrever os elétrons de caroço, que em nosso método estão representados pelo pseudopotencial. Os resultados da referência

¹Ver apêndice A

[7] são muito satisfatórios, mas quando o critério foi utilizado para sistemas maiores como o CF_4 , mostrou-se ineficiente (ver figura 3.1). Surgiu, então, a necessidade de um critério mais flexível, que gerasse bases de acordo com o alvo a ser estudado. Uma idéia que funcionou razoavelmente para o CF_4 foi fazer um cálculo Hartree-Fock para o íon F^- e utilizar a base que apresentasse menor energia para descrever o flúor na molécula. Como o flúor é o átomo mais eletronegativo da tabela periódica, esperava-se que uma base gerada para o íon F^- funcionasse melhor para o CF_4 que uma base desenhada para descrever o átomo neutro. O resultado, apesar do aparecimento de ressonâncias espúrias a baixas energias, foi razoável no sentido de que passamos a ver a forma das ressonâncias da curva com todos os elétrons, o que não acontecia com a base anterior. Porém, este critério certamente não funcionaria se os átomos que compõem a molécula tivessem eletronegatividades semelhantes. Deveríamos, portanto, desenvolver um método que pudesse se adaptar a qualquer sistema em estudo. A técnica desenvolvida pelo grupo para este fim é baseada em um cálculo LDA para o átomo utilizando o pseudopotencial [5]. Como resultado, temos as autofunções $u(r)$ para o átomo descritas em uma rede de pontos. Em seguida, é feito um ajuste destas autofunções com Gaussianas Cartesianas:

$$\tilde{u}(r) = \sum_i D_i r^l \exp(-\gamma_i r^2). \quad (3.3)$$

Os coeficientes da soma acima e os expoentes das Gaussianas são encontrados através de um método variacional. Os resultados finais apresentados neste trabalho foram calculados com Gaussianas geradas dessa maneira e os expoentes são dados na tabela 3.2.

As figuras 3.1 e 3.2 mostram seções de choque integrais e diferenciais respectivamente, calculadas com três bases geradas de acordo com cada um dos métodos descritos acima para a molécula de CF_4 . Apesar das discrepâncias mostradas na figura 3.1 para baixas energias, as seções de choque diferenciais mostradas na figura 3.2 são coerentes com os dados experimentais

²A técnica não é restrita aos pseudopotenciais da referência [5]. Pode ser usada com outros pseudopotenciais e até para cálculos com todos os elétrons.

da referência [11] para as três bases utilizadas ³. A base gerada pelo método variacional [10], porém, apresenta melhores resultados para as energias mais baixas em todos os casos.

3.3 Convergência das integrais numéricas

Como já foi dito, as integrais em $\vec{k}$ que envolvem a função de Green:

$$\langle \chi_m | V G_P^P V | \chi_n \rangle = \sum_l^{\text{abertos}} P \int_0^\infty dk \frac{k^2}{\frac{k_l^2}{2} - \frac{k^2}{2}} g_{mn}^l(k), \quad (3.4)$$

e:

$$g_{mn}^l(k) = \int d\Omega_k \langle \chi_m | V | \Phi_l k \rangle \langle \Phi_l k | V | \chi_n \rangle \quad (3.5)$$

são calculadas numericamente.

Podemos somar e subtrair a constante $k_l^2 g_{mn}^l(k_l)$ na integral (3.4), que pode ser escrita como:

$$\langle \chi_m | V G_P^P V | \chi_n \rangle = 2 \sum_l^{\text{abertos}} P \left[\int_0^\infty \frac{k^2 g_{mn}^l(k) - k_l^2 g_{mn}^l(k_l)}{k^2 - k_l^2} dk + k_l^2 g_{mn}^l(k_l) \int_0^\infty \frac{1}{k^2 - k_l^2} dk \right] \quad (3.6)$$

Definindo o valor k_l^{max} como um número maior que o maior polo, temos:

$$\begin{aligned} \langle \chi_m | V G_P^P V | \chi_n \rangle &= 2 \sum_l^{\text{abertos}} P \int_0^{k_l^{\text{max}}} \frac{k^2 g_{mn}^l(k) - k_l^2 g_{mn}^l(k_l)}{k^2 - k_l^2} dk + \\ &+ 2 \sum_l^{\text{abertos}} P \int_{k_l^{\text{max}}}^\infty \frac{k^2 g_{mn}^l(k) - k_l^2 g_{mn}^l(k_l)}{k^2 - k_l^2} dk + \\ &+ 2 \sum_l^{\text{abertos}} P k_l^2 g_{mn}^l(k_l) \int_0^\infty \frac{1}{k^2 - k_l^2} dk \end{aligned} \quad (3.7)$$

Fazendo as mudanças de variáveis:

³Para ângulos menores que 45° há pequenas discrepâncias entre a curva teórica e os pontos experimentais. Essa diferença deve-se ao fato de que estamos utilizando a aproximação estática e, nessa região angular, a deformação do alvo devido à presença do elétron incidente (polarização) desempenha um papel importante.

$\frac{k}{k_l^{max}} = x$ na primeira integral e

$\frac{k_l^{max}}{k} = x$ na segunda integral do lado direito da equação (3.7), temos:

$$\begin{aligned} \langle \chi_m | V G_P^P V | \chi_n \rangle = & -2 \sum_i^{abertos} P k_l^{max} \int_0^1 \frac{(k_l^{max} x / k_l)^2 g_{mn}^l(k_l^{max} x) - g_{mn}^l(k_l)}{1 - (k_l^{max} / k_l)^2 x^2} dx + \\ & + 2 \sum_i^{abertos} P k_l^{max} \left(\frac{k_l}{k_l^{max}} \right)^2 \int_0^1 \frac{[g_{mn}^l(k_l^{max} / x)(k_l^{max})^2] / (x k_l)^2 - g_{mn}^l(k_l)}{1 - (k_l / k_l^{max})^2 x^2} dx \end{aligned} \quad (3.8)$$

A terceira integral da equação (3.7) se anula trivialmente.

Na prática, integrais definidas entre dois pontos transformam-se em somas ponderadas por pesos (ω_i) escolhidos convenientemente. No método multicanal de Schwinger utilizamos para todas as integrais numéricas as chamadas quadraturas de Gauss-Legendre [12]:

$$\int_{x_1}^{x_2} f(x) dx = \sum_{i=1}^N \omega_i f(x_i), \quad (3.9)$$

Estudo sobre a convergência numérica dessas integrais aumentando o número N de pontos da soma da equação (3.9) até que não houvesse mais variação significativa na curva de seção de choque. Dessa maneira, podemos garantir que as integrais estão bem representadas pela soma (3.9). Este procedimento foi realizado para todas as bases utilizadas. As figuras 3.3 e 3.4 mostram curvas de seção de choque integral para o CF_4 , todas calculadas com a base gerada pelo método variacional. A figura 3.3 mostra a variação da seção de choque com o número de pontos da integral em k , onde ficaram fixos os números de pontos das integrais em θ (22) e em ϕ (22). A figura 3.4 mostra a dependência com o número de pontos em θ e ϕ , fixando o número de pontos em k (32).

Tabela 3.1: Esforço computacional comparado entre um método com todos os elétrons (referência [8]) e o método com pseudopotenciais (UNICAMP)

Quantidade	Referência [8]	UNICAMP
Funções primitivas	198	87
Funções reduzidas	140	87
Integrais	230 bilhões	20 bilhões

Tabela 3.2: Expoentes das funções Gaussianas Cartesianas

	s	p	d
C	12.55600	3.464281	0.750000
	2.518151	0.724850	
	0.575694	0.156792	
	0.164591	0.060000	
	0.040000		
Si	12.93018	2.413262	0.750000
	4.928600	0.295707	
	1.249363	0.081988	
	0.164839	0.040000	
	0.040000		
F	6.566553	9.227683	
	1.325552	1.927834	
	0.369395	0.394868	
	0.050000	0.060000	
Cl	8.059605	3.906221	
	2.631167	0.639527	
	0.328956	0.178773	
	0.050000	0.060000	
Br	6.700730	1.962534	
	1.609640	0.481668	
	0.300758	0.137120	
	0.050000	0.060000	
I	2.500000	1.065830	
	1.439850	0.365992	
	0.239593	0.118764	
	0.050000	0.040000	

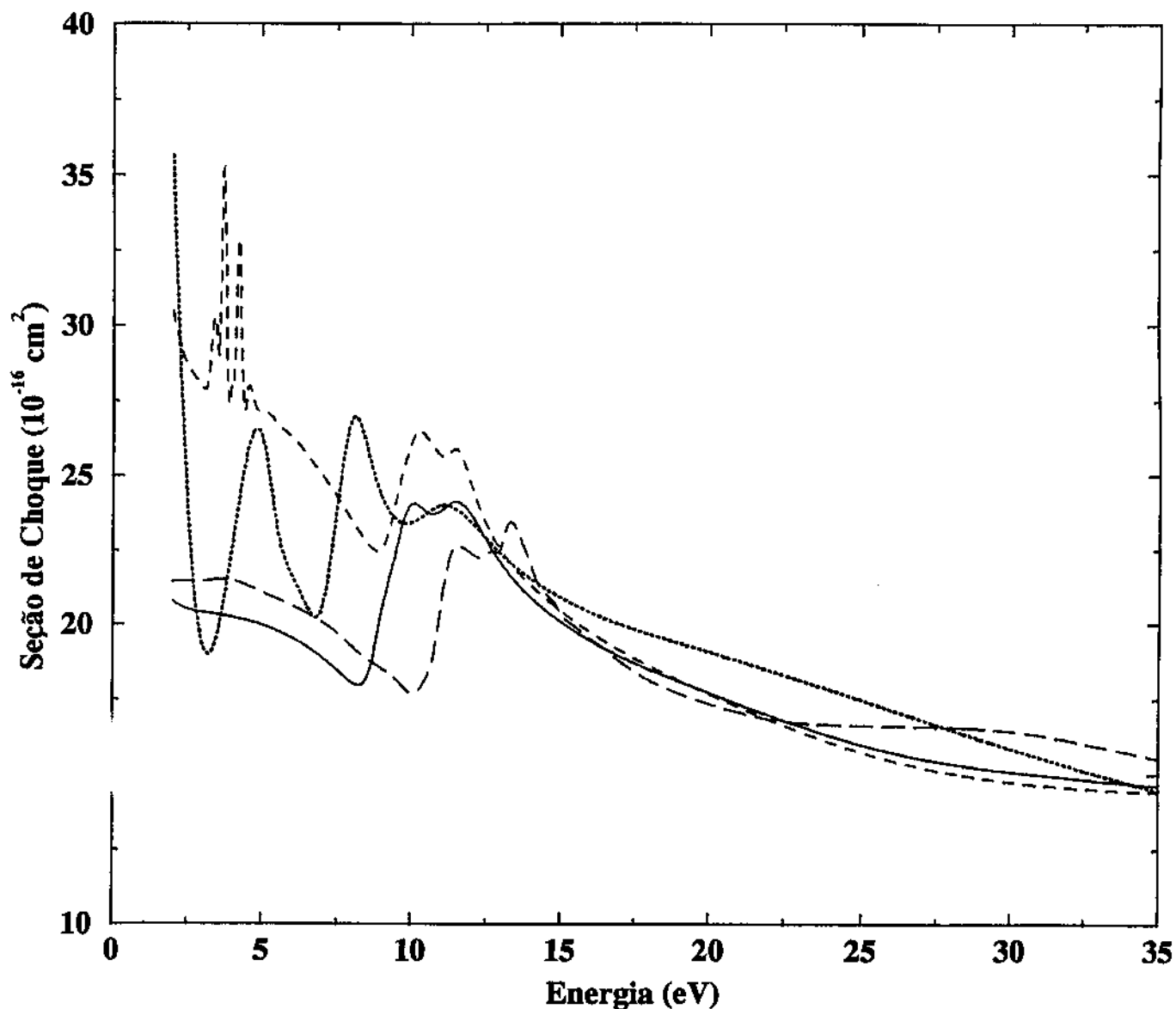


Figura 3.1: Seção de choque integral elástica para CF₄ calculada com três bases diferentes. Curva pontilhada: cálculo realizado com a base formada por Gaussianas com expoentes menores que 10. Traços curtos: base gerada para o íon F⁻. Linha cheia: base gerada pelo método variacional. Traços longos: cálculo da referência [8].

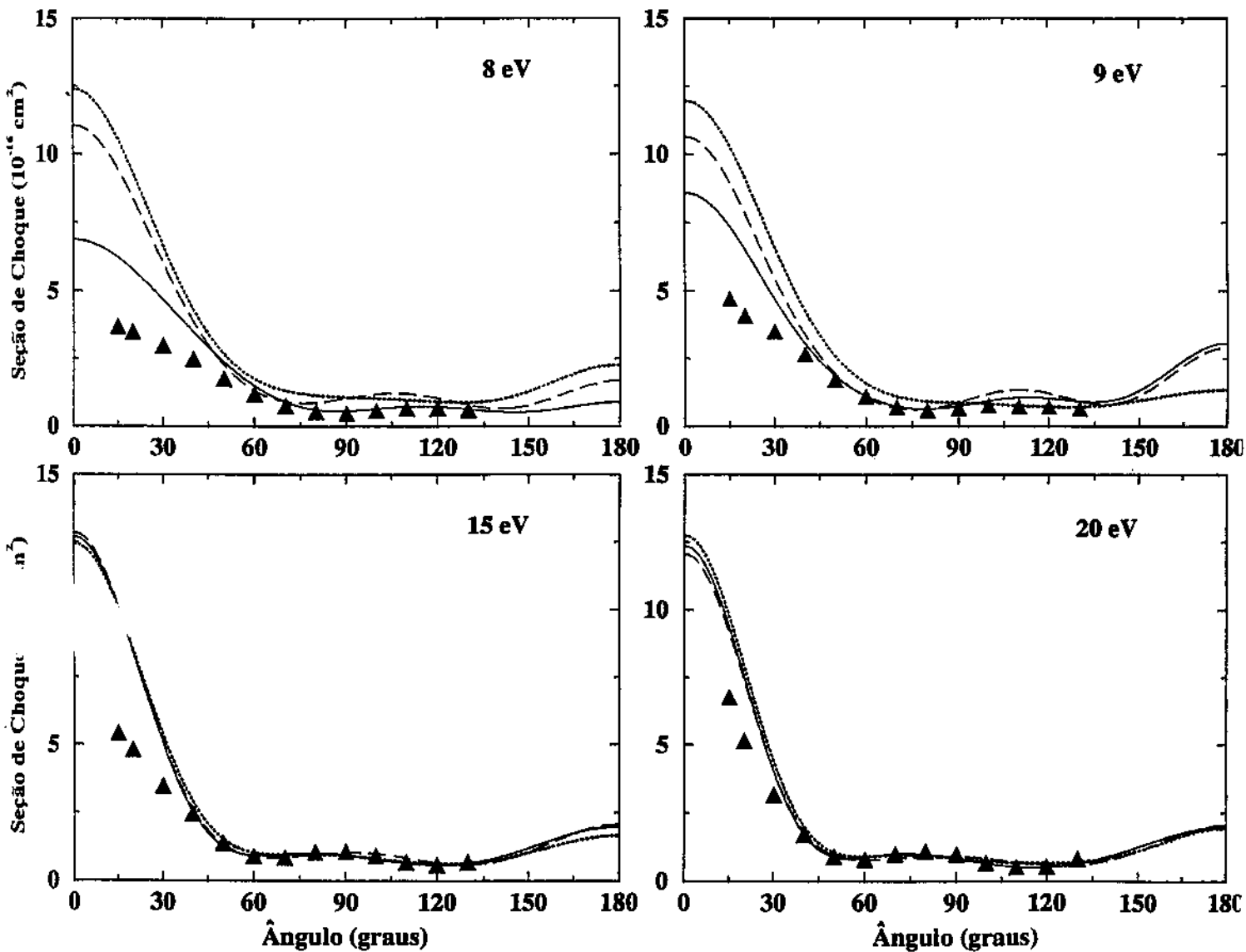


Figura 3.2: Seções de choque diferenciais elásticas para CF_4 calculadas com as mesmas bases da figura 3.1. Curvas pontilhadas: base formada por Gaussianas com expoentes menores que 10. Traços longos: base gerada para o íon F^- . Linha cheia: base gerada pelo método variacional. Triângulos: resultados experimentais da referência [11].

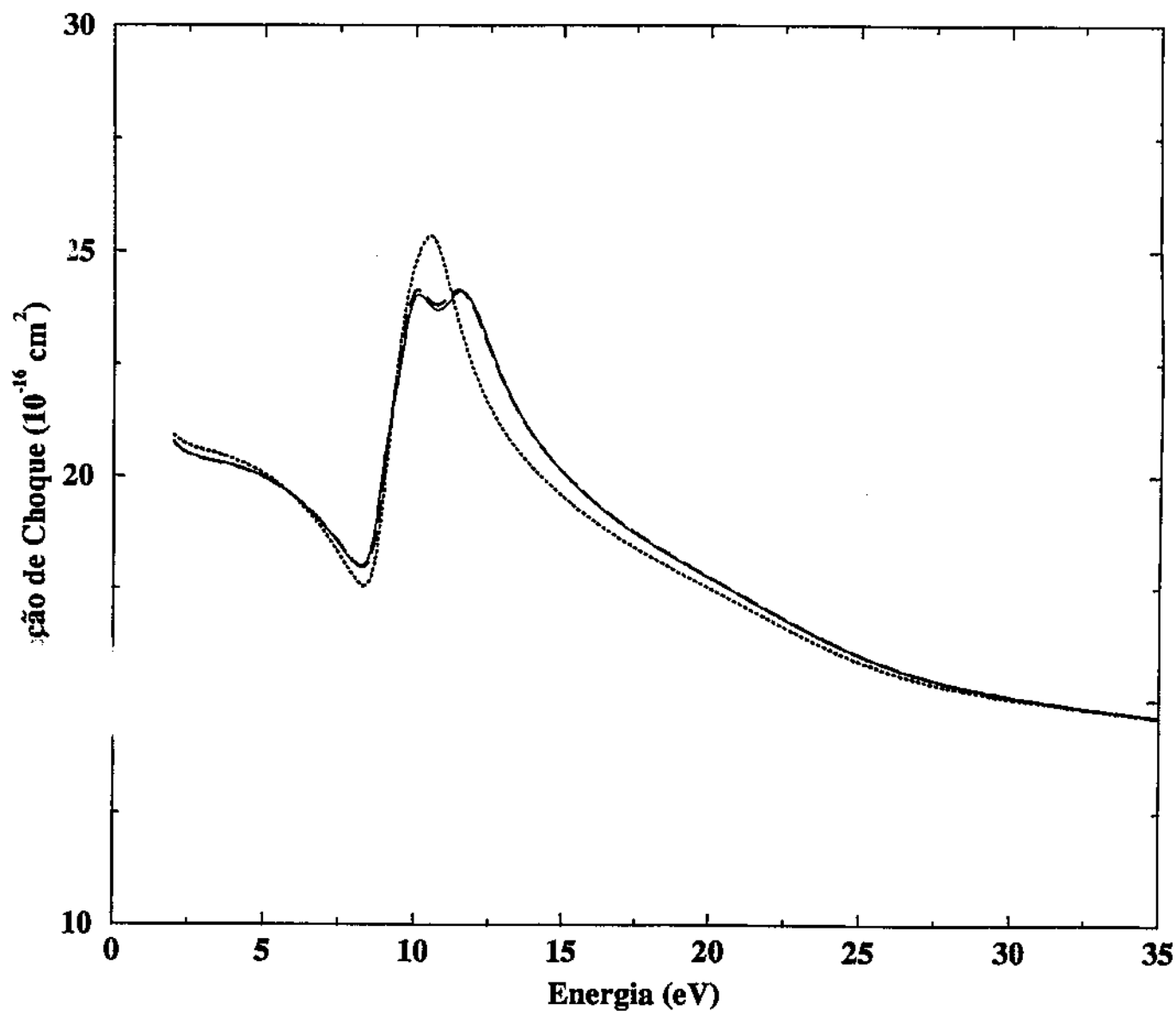


Figura 3.3: Convergência numérica da integral em k . Linha pontilhada: $N = 24$ pontos. Traços longos: $N = 32$ pontos. Linha cheia: $N = 40$ pontos.

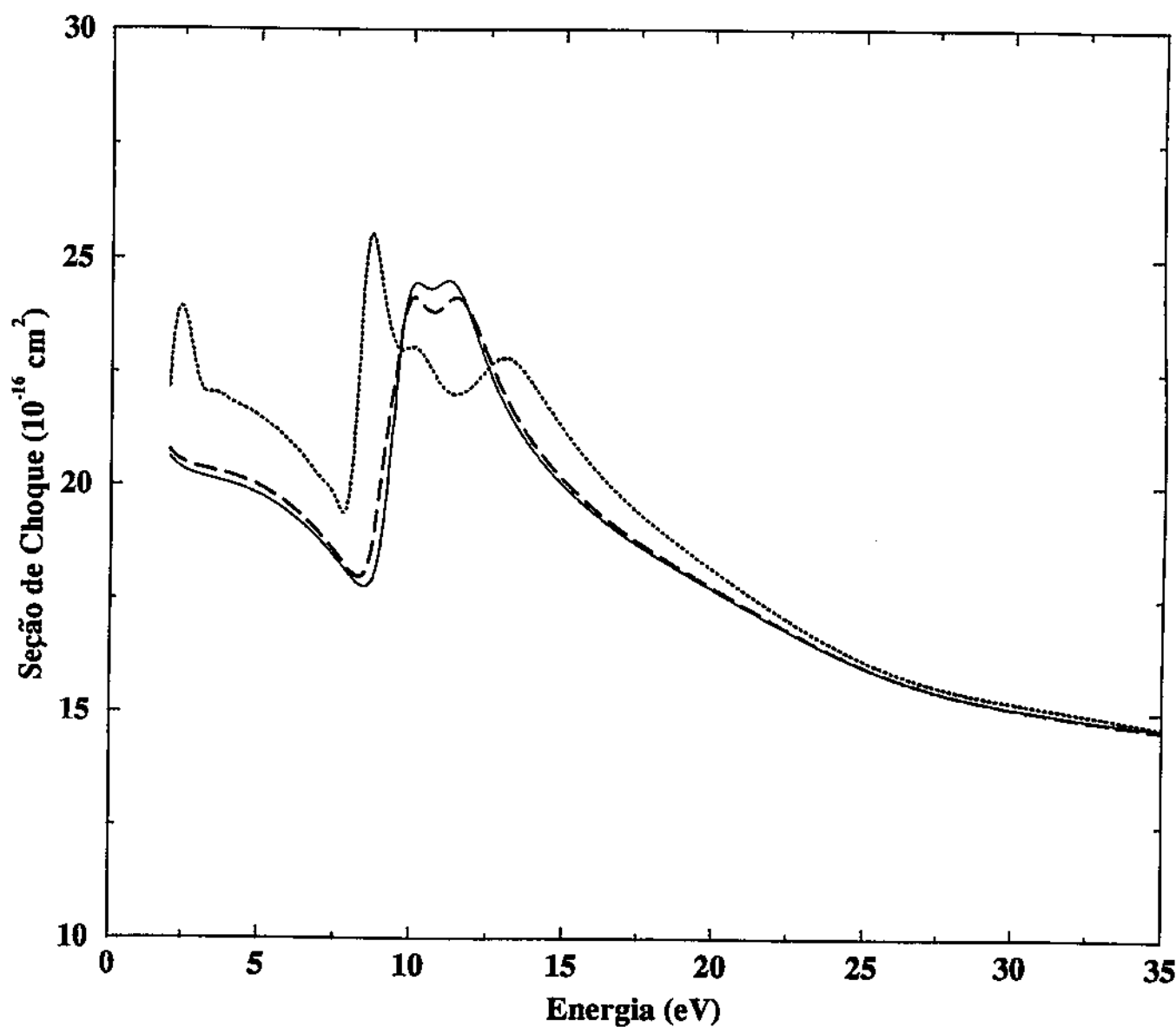


Figura 3.4: Convergência numérica das integrais em θ e ϕ . Linha pontilhada: $N = 14$ pontos. Traços longos: $N = 22$ pontos. Linha cheia: $N = 26$ pontos. A integral em θ foi calculada sempre com o mesmo número de pontos da integral em ϕ .

Capítulo 4

Resultados finais

Os resultados deste trabalho são mostrados a seguir. Os cálculos de seções de choque de espalhamento elástico por CF_4 , CCl_4 , SiCl_4 , SiBr_4 e SiI_4 foram feitos dentro da aproximação estático-troca.

4.1 CF_4

Entre os sistemas estudados, o CF_4 é o único que apresenta outros dados teóricos na literatura [8, 13]. Além disso, entre os dados experimentais disponíveis para esta molécula, encontramos [9] de seções de choque de espalhamento elástico [11], enquanto que para os outros sistemas temos apenas medidas de seções de choque total [14-17]. Assim, o CF_4 foi o alvo escolhido para testar os nossos procedimentos. A figura 4.1 mostra seções de choque parciais para o CF_4 de acordo com as representações irredutíveis do grupo T_d , e também a seção de choque integral, comparadas com os resultados da referência [8], que é um cálculo que descreve todos os elétrons, realizado dentro da mesma aproximação. A concordância entre os dois resultados é excelente. Além disso, na mesma figura, temos um outro resultado teórico para a seção de choque integral de espalhamento elástico de elétrons por CF_4 que utiliza o método multicanal de Schwinger [13]. Este faz um tratamento analítico, porém impreciso, que utiliza um “operador identidade” aproximado, composto por um grande número de funções Gaussianas, no cálculo dos elementos de matriz que envolvem a função de Green.

As seções de choque diferenciais calculadas para o CF_4 também concordam de maneira excelente com os dados experimentais da referência [11], como já foi mostrado na figura 3.2.

Os resultados para o CF_4 mostram que o método multicanal de Schwinger com pseudopotenciais realmente pode ser utilizado para estudos de espalhamento de elétrons por moléculas grandes, pois ele reproduz os resultados de cálculos com todos os elétrons, bem como os resultados experimentais. Assim, podemos agora usar este método para cálculos de seções de choque de sistemas novos, ainda não estudados através de nenhum outro método.

4.2 CCl_4 , SiCl_4 , SiBr_4 e SiI_4

Nas figuras 4.2 a 4.5 temos os resultados para CCl_4 , SiCl_4 , SiBr_4 e SiI_4 . É importante lembrar que os dados experimentais são medidas de seções de choque totais, ou seja, incluem também todos os processos inelásticos permitidos dentro da faixa de energia estudada. Este fato pode ser responsável pelas discrepâncias para energias acima de 7,5 eV.

Outro dado importante é que, neste trabalho, todos os cálculos foram feitos dentro da aproximação estático-troca, ou seja, não incluem efeitos de polarização. Estes efeitos são particularmente importantes quando o elétron incidente está dentro da faixa de energia que vai de 0 eV até por volta de 7,5 eV.

No caso do CCl_4 , vemos também que os dois dados experimentais não concordam entre si, mas as curvas apresentam formas muito similares. Isto sugere que o critério de normalização dos dados para obter o valor absoluto das seções de choque também pode ser origem de discrepâncias.

4.3 Conclusão

Os resultados deste trabalho mostram que o método multicanal de Schwinger com pseudopotenciais é uma técnica poderosa que nos permite estudar o espalhamento de elétrons de baixa energia por moléculas com muitos elétrons. O método reduz substancialmente o esforço com-

putacional do problema, permitindo que alvos maiores possam ser estudados.

Estes resultados representam um primeiro passo em direção a estudos mais elaborados incluindo efeitos de polarização e excitação eletrônica do alvo por impacto de elétrons.

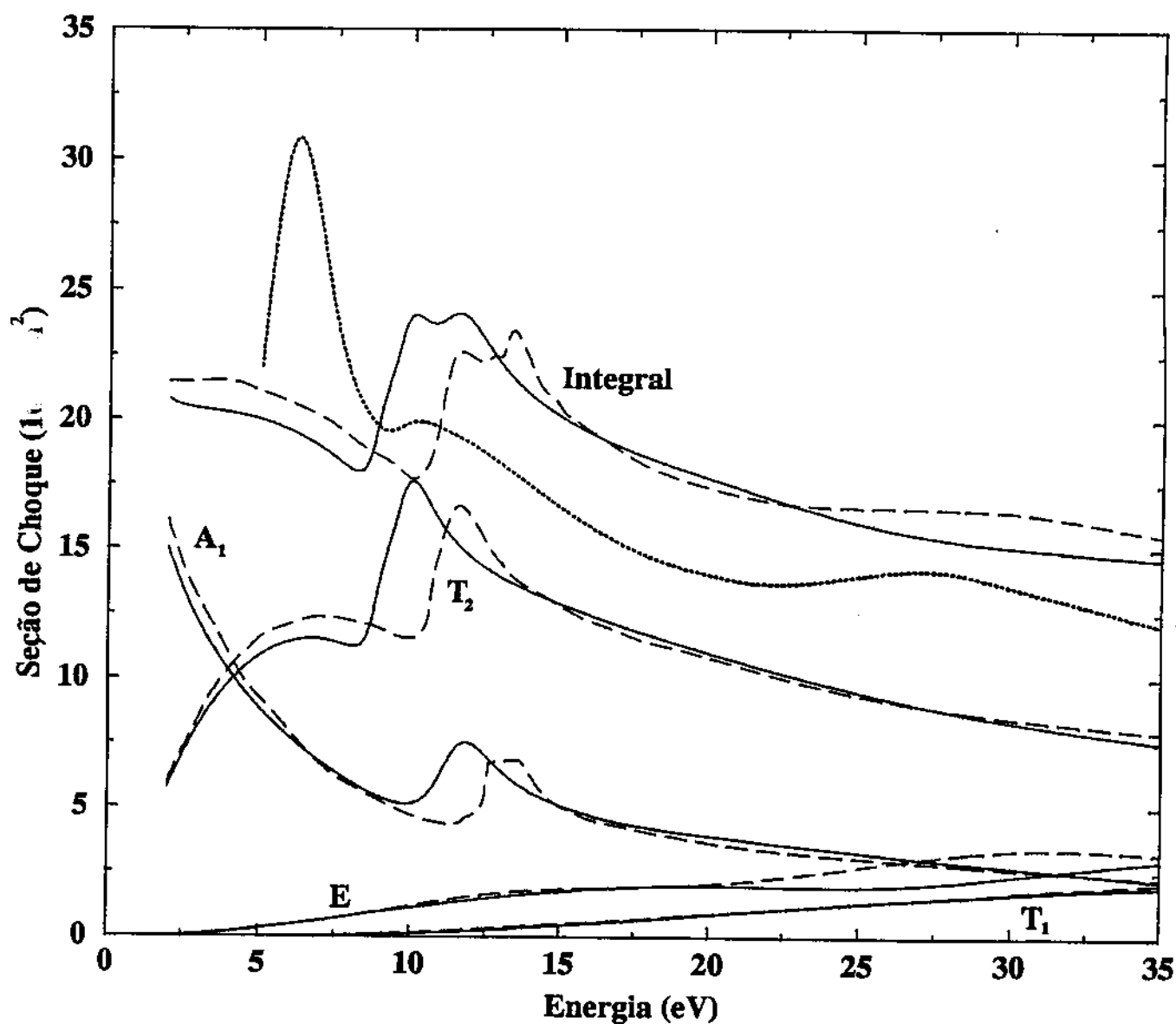


Figura 4.1: Seções de choque parciais e integrais para o CF₄. Linha cheia: cálculo com pseudopotencial. Traços longos: cálculo com todos os elétrons da referência [8]. Curva pontilhada: cálculo com todos os elétrons da referência [13].

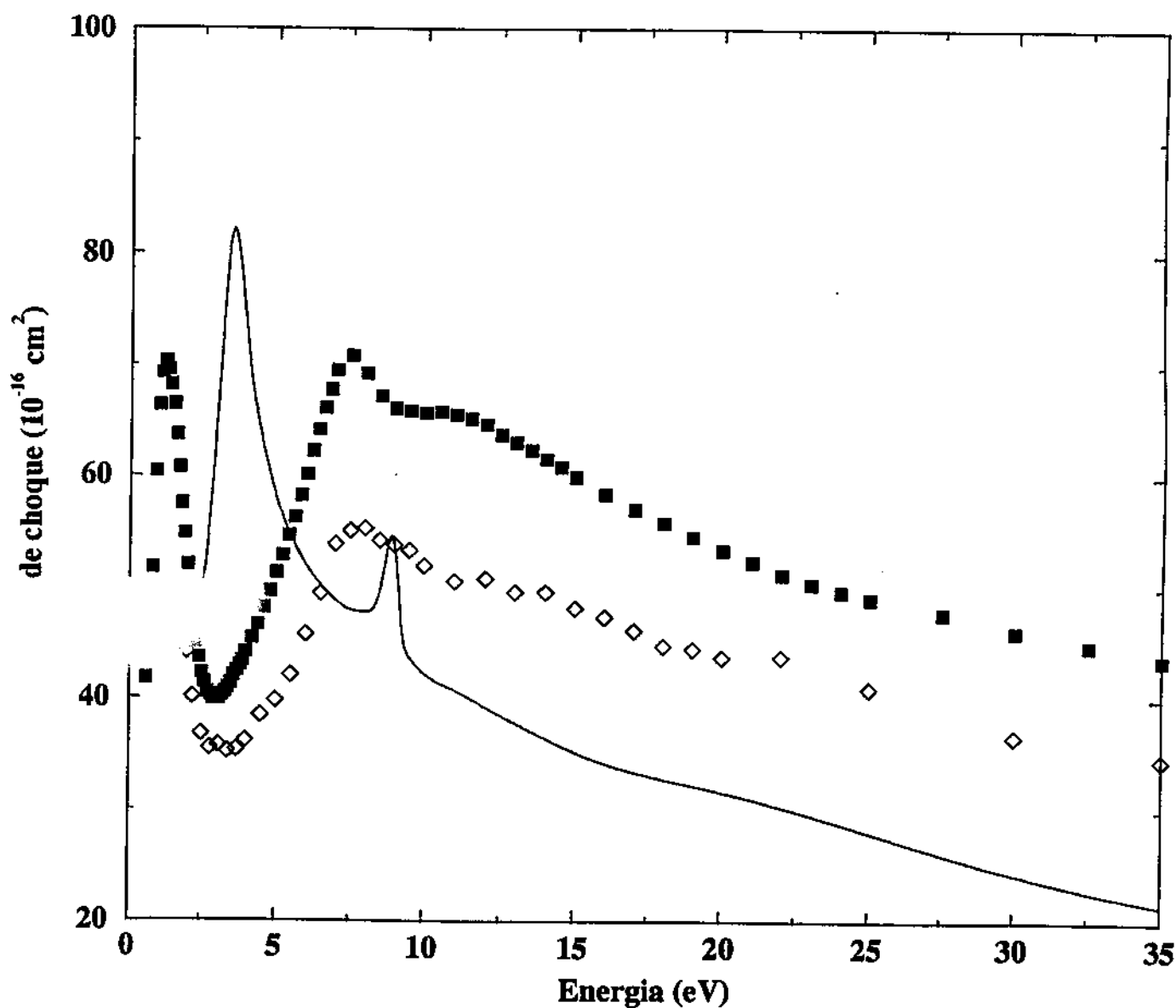


Figura 4.2: Seção de choque integral para o CCl_4 . Linha cheia: cálculo da seção de choque elástica com pseudopotencial. Quadrados: dados experimentais da referência [14]. Losangos: dados experimentais da referência [16]. Os pontos experimentais se referem a medidas de seções de choque totais.

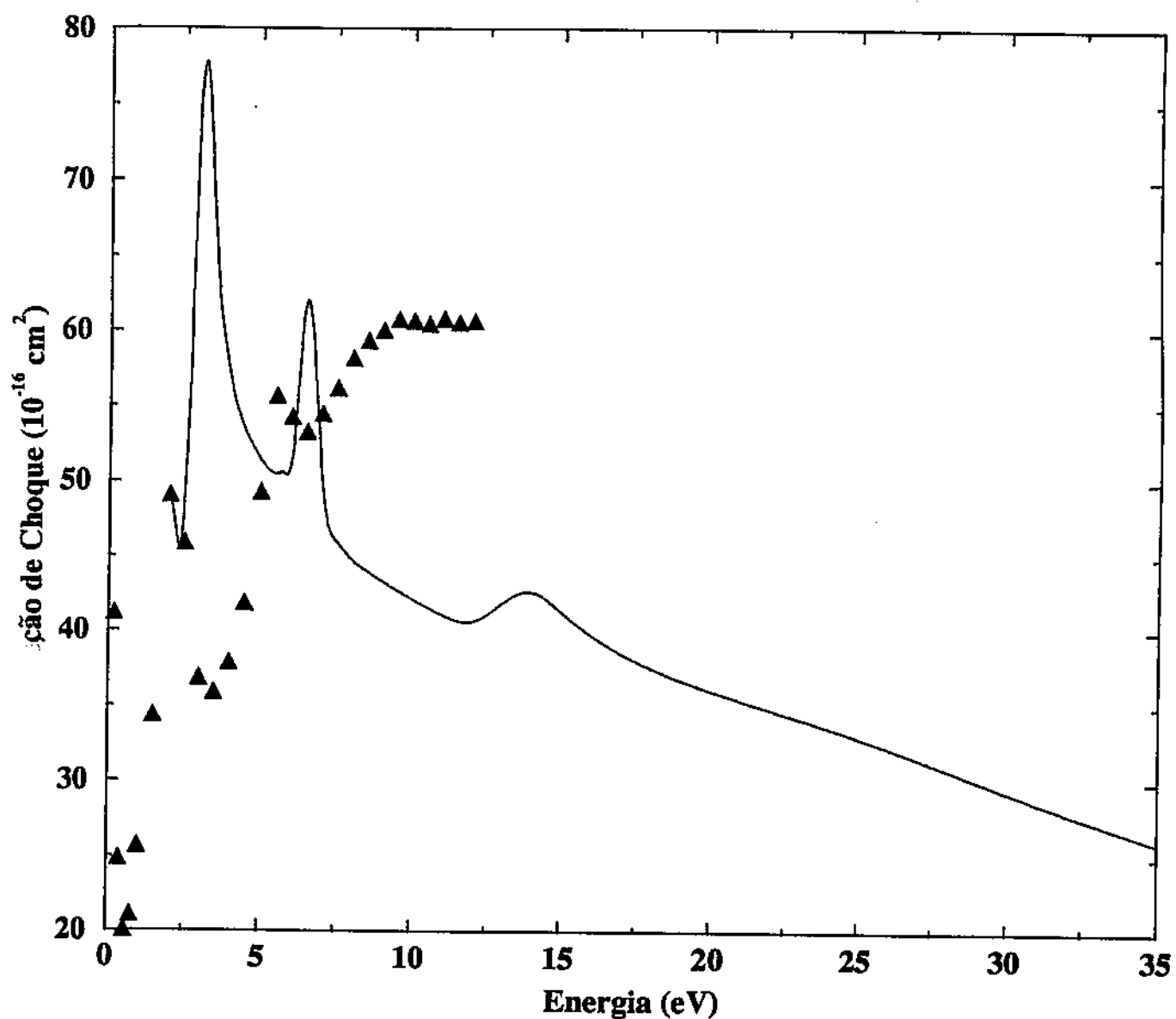


Figura 4.3: Seção de choque integral para o SiCl_4 . Linha cheia: cálculo da seção de choque elástica com pseudopotencial. Triângulos: dados experimentais da referência [15]. Os pontos experimentais se referem a medidas de seções de choque totais.

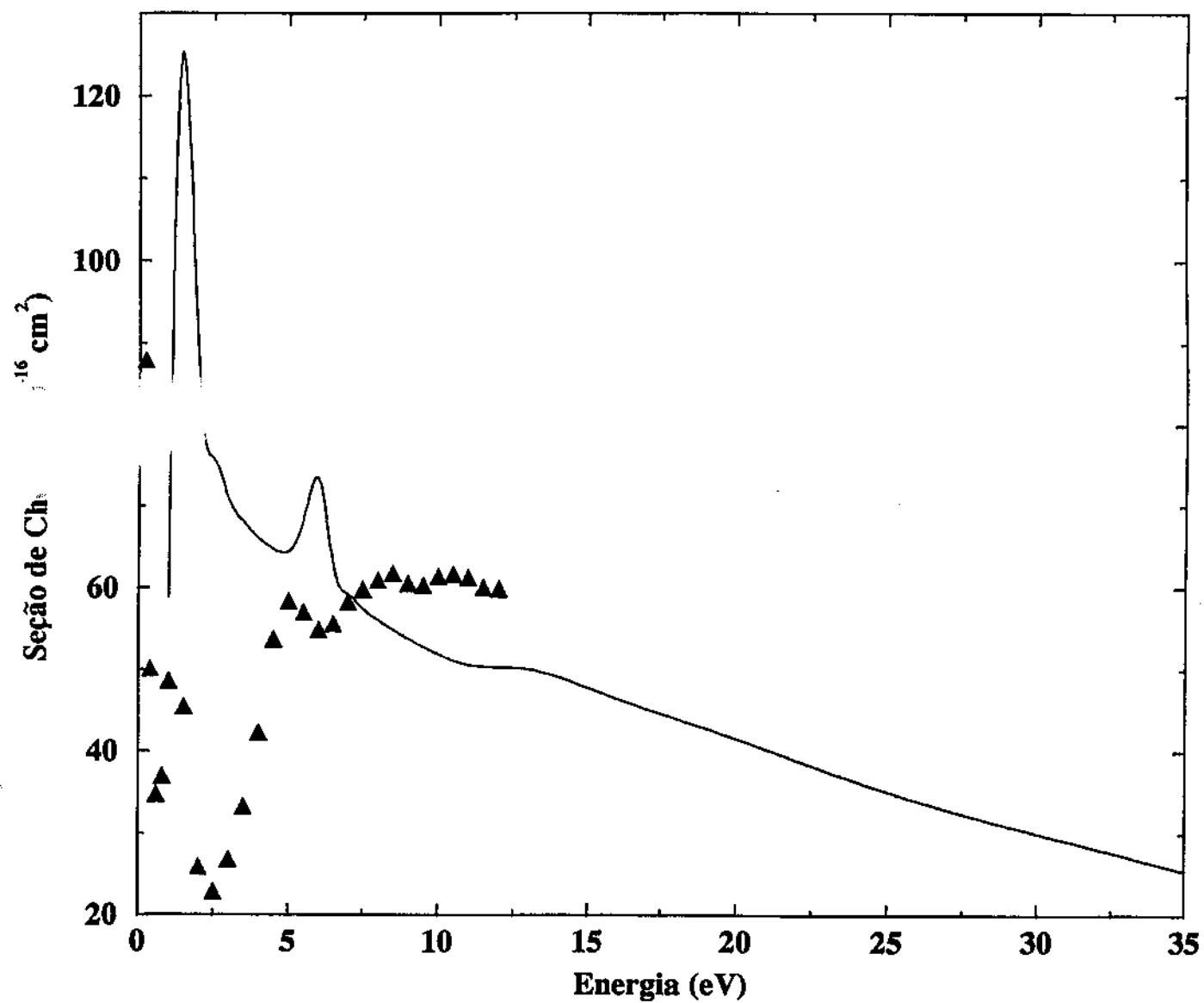


Figura 4.4: O mesmo da figura 4.3, mas para o SiBr_4 .

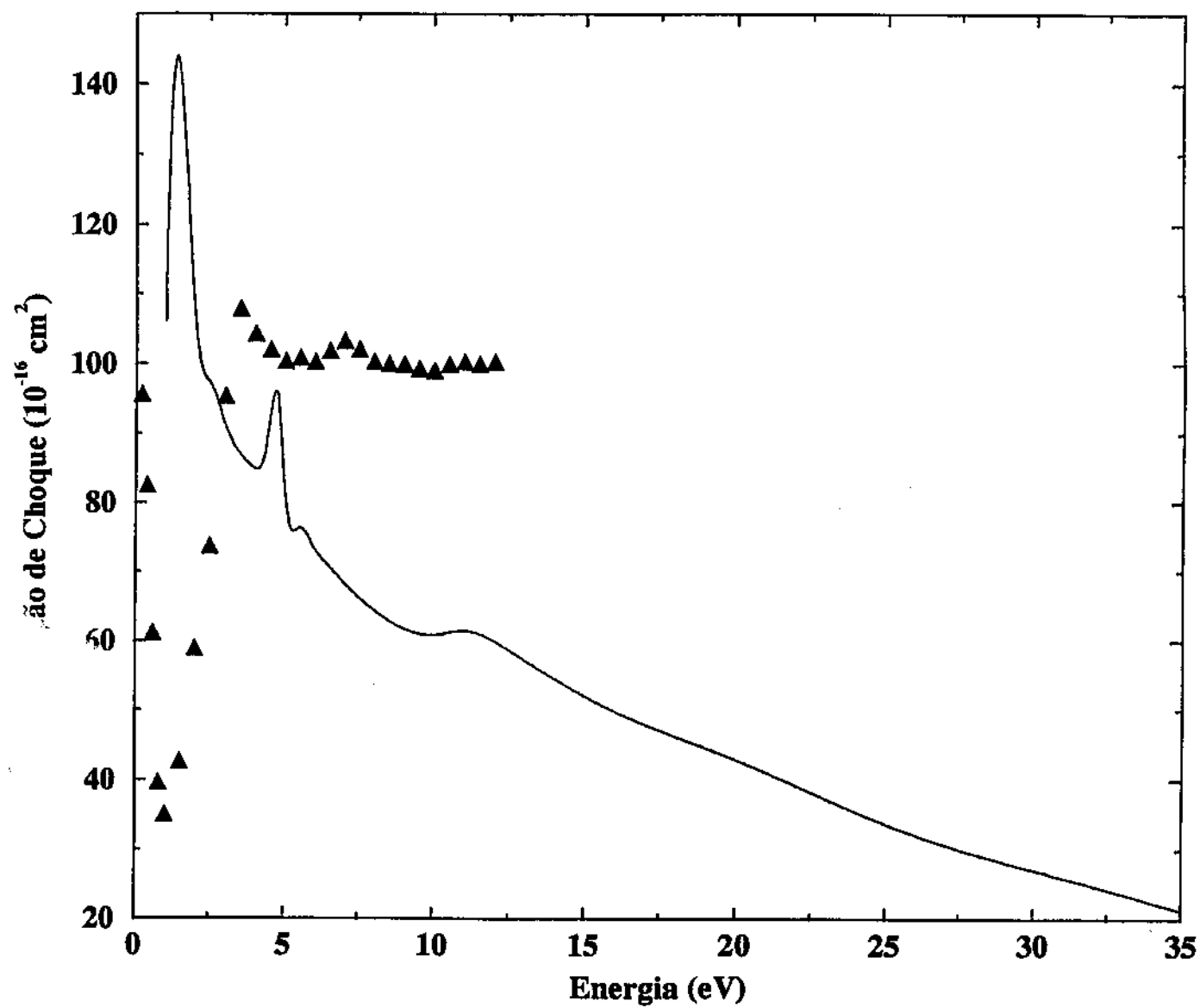


Figura 4.5: O mesmo da figura 4.3, mas para o SiI_4 .

Apêndice A

Pseudopotenciais “Norm-Conserving”

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

Os pseudopotenciais “Norm-Conserving” foram desenvolvidos por D. R. Hamann, M. Schlüter e C. Chiang [6] em 1979 com as seguintes propriedades:

1-) O autovalor (energia) de valência concorda com o real para uma dada configuração atômica escolhida.

2-) A pseudo função de onda concorda com a real a partir de um certo “raio de caroço” r_c .

3-) A integral de 0 a r da pseudo densidade de carga e a da densidade de carga real concordam para $r > r_c$.

Como consequência da propriedade (3) temos que a derivada logarítmica da pseudo função de onda e a da função de onda real e as suas primeiras derivadas com relação à energia concordam para $r > r_c$.

O procedimento para a obtenção destes pseudopotenciais parte da solução da equação radial

de Schrödinger para um átomo, no estado fundamental, considerando todos os elétrons. O cálculo é feito de modo autoconsistente utilizando a aproximação da densidade local (LDA). Partimos, então, da equação:

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

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

Escolhemos uma função analítica de corte dada por:

$$f_l \left(\frac{r}{r_{cl}} \right) = \exp \left[- \left(\frac{r}{r_{cl}} \right)^\lambda \right] \quad (\text{A.2})$$

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

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

$$V_{1l}^{PS}(r) = \left[1 - f_l \left(\frac{r}{r_{cl}} \right) \right] V(r) + c_l f_l \left(\frac{r}{r_{cl}} \right) \quad (\text{A.3})$$

Vemos, então, que o potencial $V_{1l}^{PS}(r)$ converge para $V(r)$ quando $r > r_{cl}$.

Substituindo $V_{1l}^{PS}(r)$ na equação radial de Schrödinger ficamos com:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + V_{1l}^{PS}(r) + \frac{l(l+1)}{2r^2} \right] \omega_{1l}(r) = \epsilon_l \omega_{1l}(r) \quad (\text{A.4})$$

Entre as soluções da equação acima a função $\omega_{1l}(r)$ é uma solução sem nós. A constante c_l é então ajustada para que ω_{1l} nos forneça uma energia ϵ_{1l} igual à energia original ϵ_l .

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

Comparando as equações (A.1) e (A.4), vemos que $\omega_{1l}(r)$ e $u_l(r)$ satisfazem à mesma equação para $r > r_{cl}$, com as mesmas condições de contorno. Portanto, nessa região, as duas funções diferem apenas por uma constante multiplicativa:

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

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

$$g_l\left(\frac{r}{r_{cl}}\right) = \left(\frac{r}{r_{cl}}\right)^{l+1} \exp\left[-\left(\frac{r}{r_{cl}}\right)^\lambda\right] \quad (\text{A.5})$$

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

$$\omega_{2l}(r) = \gamma_l \left[\omega_{1l}(r) + \delta_l g_l\left(\frac{r}{r_{cl}}\right) \right] \quad (\text{A.6})$$

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

$$\gamma_l^2 \int_0^\infty \left[\omega_{1l}(r) + \delta_l g_l\left(\frac{r}{r_{cl}}\right) \right]^2 dr = 1 \quad (\text{A.7})$$

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

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + V_{2l}^{PS}(r) + \frac{l(l+1)}{2r^2} \right] \omega_{2l}(r) = \epsilon_l \omega_{2l}(r) \quad (\text{A.8})$$

Assim, ficamos com:

$$\begin{aligned} V_{2l}^{PS}(r) = & V_{1l}^{PS}(r) + \frac{\gamma_l \delta_l r^{l+1} f_l\left(\frac{r}{r_{cl}}\right)}{2\omega_{2l}(r)} \times \\ & \times \left[\frac{\lambda^2}{r^2} \left(\frac{r}{r_{cl}}\right)^{2\lambda} - \frac{2\lambda l + \lambda(\lambda+1)}{r^2} \left(\frac{r}{r_{cl}}\right)^\lambda + 2\epsilon_{2l} - 2V_{1l}(r) \right] \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

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

$$V_l^{ion}(r) = V_{2l}^{PS}(r) - \frac{4\pi}{r} \int_0^r \rho(r') r'^2 dr' - 4\pi \int_r^\infty \rho(r') r' dr' - \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{A.10})$$

onde

$$\rho(r) = \sum_i \bar{\omega}_i \left[\frac{w_{2i}(r)}{r} \right]^2. \quad (\text{A.11})$$

Vamos agora fazer um estudo mais detalhado da propriedade (3) e de sua consequência [17].

Considere um potencial $V \neq V(E)$. Podemos escrever:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V \right] \Psi_E = E \Psi_E \quad (\text{A.12})$$

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V \right] \Psi_{E+\Delta E} = (E + \Delta E) \Psi_{E+\Delta E} \quad (\text{A.13})$$

Multiplicando a equação (A.12) por $\Psi_{E+\Delta E}^*$, tomando seu complexo conjugado e multiplicando (A.13) por Ψ_E^* , temos:

$$\Psi_{E+\Delta E} \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V \right] \Psi_E^* = E \Psi_{E+\Delta E} \Psi_E^* \quad (\text{A.14})$$

$$\Psi_E^* \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V \right] \Psi_{E+\Delta E} = (E + \Delta E) \Psi_E^* \Psi_{E+\Delta E} \quad (\text{A.15})$$

Subtraindo (A.15) de (A.14):

$$-\frac{1}{2} \left[\Psi_E^* \nabla^2 \Psi_{E+\Delta E} - \Psi_{E+\Delta E} \nabla^2 \Psi_E^* \right] = \Delta E \Psi_E^* \Psi_{E+\Delta E} \quad (\text{A.16})$$

Integrando no volume V_c do caroço de raio r_c :

$$-\frac{1}{2} \int \left[\Psi_E^* \nabla^2 \Psi_{E+\Delta E} - \Psi_{E+\Delta E} \nabla^2 \Psi_E^* \right] dv = \int \Delta E \Psi_E^* \Psi_{E+\Delta E} dv \quad (\text{A.17})$$

Usando o teorema de Green chegamos a:

$$-\frac{1}{2} \oint \left[\Psi_E^* \frac{\partial}{\partial r} \Psi_{E+\Delta E} - \Psi_{E+\Delta E} \frac{\partial}{\partial r} \Psi_E^* \right] da = \int \Delta E \Psi_E^* \Psi_{E+\Delta E} dv \quad (\text{A.18})$$

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

$$-\frac{1}{2} \oint \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta E} \left[\Psi_E^* \frac{\partial}{\partial r} \Psi_{E+\Delta E} - \Psi_{E+\Delta E} \frac{\partial}{\partial r} \Psi_E^* \right] da = \int \Psi_E^* \Psi_E dv \quad (\text{A.19})$$

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \oint \left[\Psi_E^* \frac{\partial^2}{\partial E \partial r} \Psi_E - \frac{\partial}{\partial E} \Psi_E \frac{\partial}{\partial r} \Psi_E^* \right] da + \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \oint \left[\Psi_E^* \frac{\partial}{\partial r} \Psi_E - \Psi_E \frac{\partial}{\partial r} \Psi_E^* \right] da = \\ = \int \Psi_E^* \Psi_E dv \quad (\text{A.20}) \end{aligned}$$

Mas:

$$\oint \left[\Psi_E^* \vec{\nabla} \Psi_E - \Psi_E \vec{\nabla} \Psi_E^* \right] \cdot \hat{r} da = \oint \vec{J} \cdot \hat{r} da = \int \vec{\nabla} \cdot \vec{J} dv \quad (\text{A.21})$$

E, pela equação da continuidade:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad (\text{A.22})$$

$$\oint \vec{J} \cdot \hat{r} da = - \int \frac{\partial \rho}{\partial t} dv \quad (\text{A.23})$$

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

$$\lim_{\Delta E \rightarrow 0} \oint \left[\Psi_E^* \frac{\partial}{\partial r} \Psi_E - \Psi_E \frac{\partial}{\partial r} \Psi_E^* \right] da = 0 \quad (\text{A.24})$$

E a equação (A.20) fica:

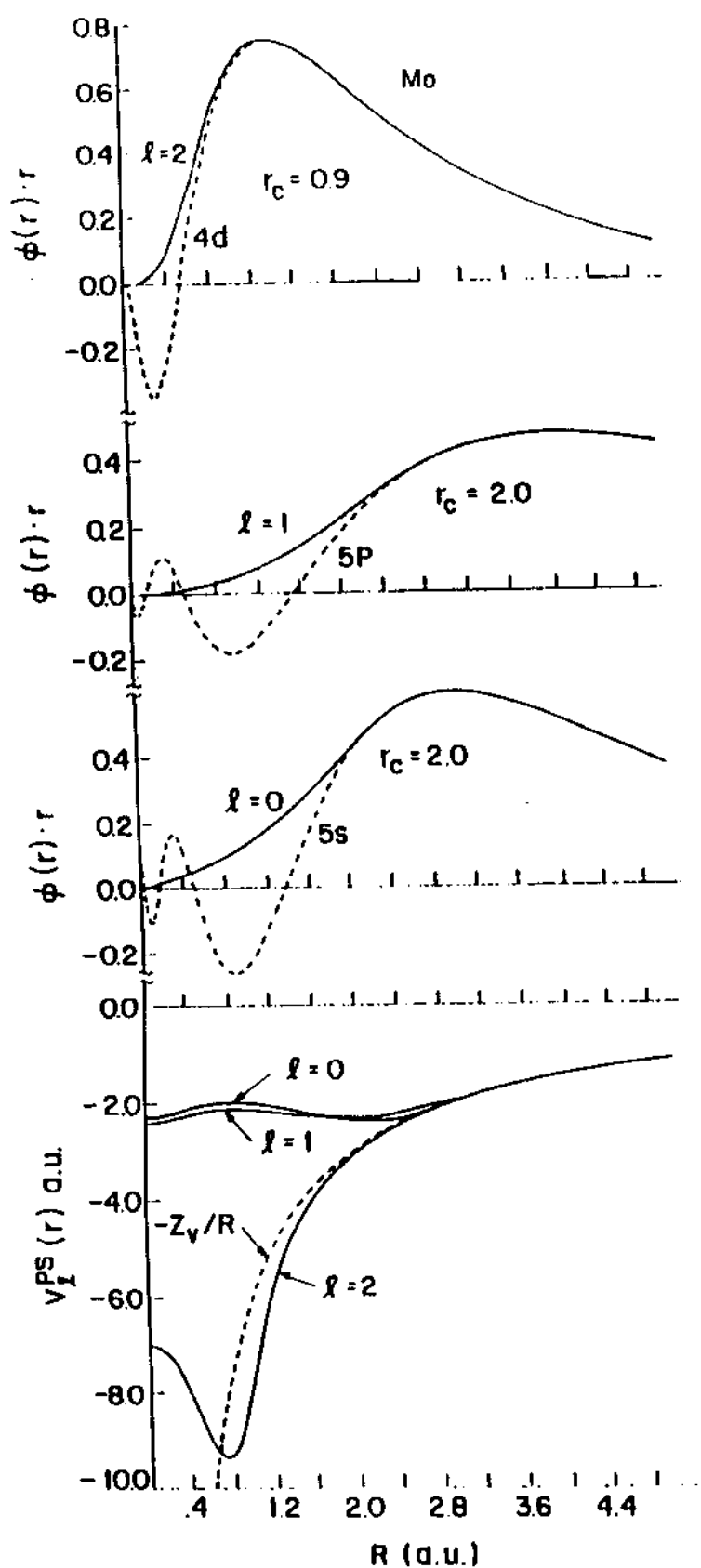
$$-\frac{1}{2} \oint \left[\Psi_E^* \frac{\partial^2}{\partial E \partial r} \Psi_E - \frac{\partial}{\partial E} \Psi_E \frac{\partial}{\partial r} \Psi_E^* \right] da = \int \Psi_E^* \Psi_E dv \quad (\text{A.25})$$

Integrando, temos:

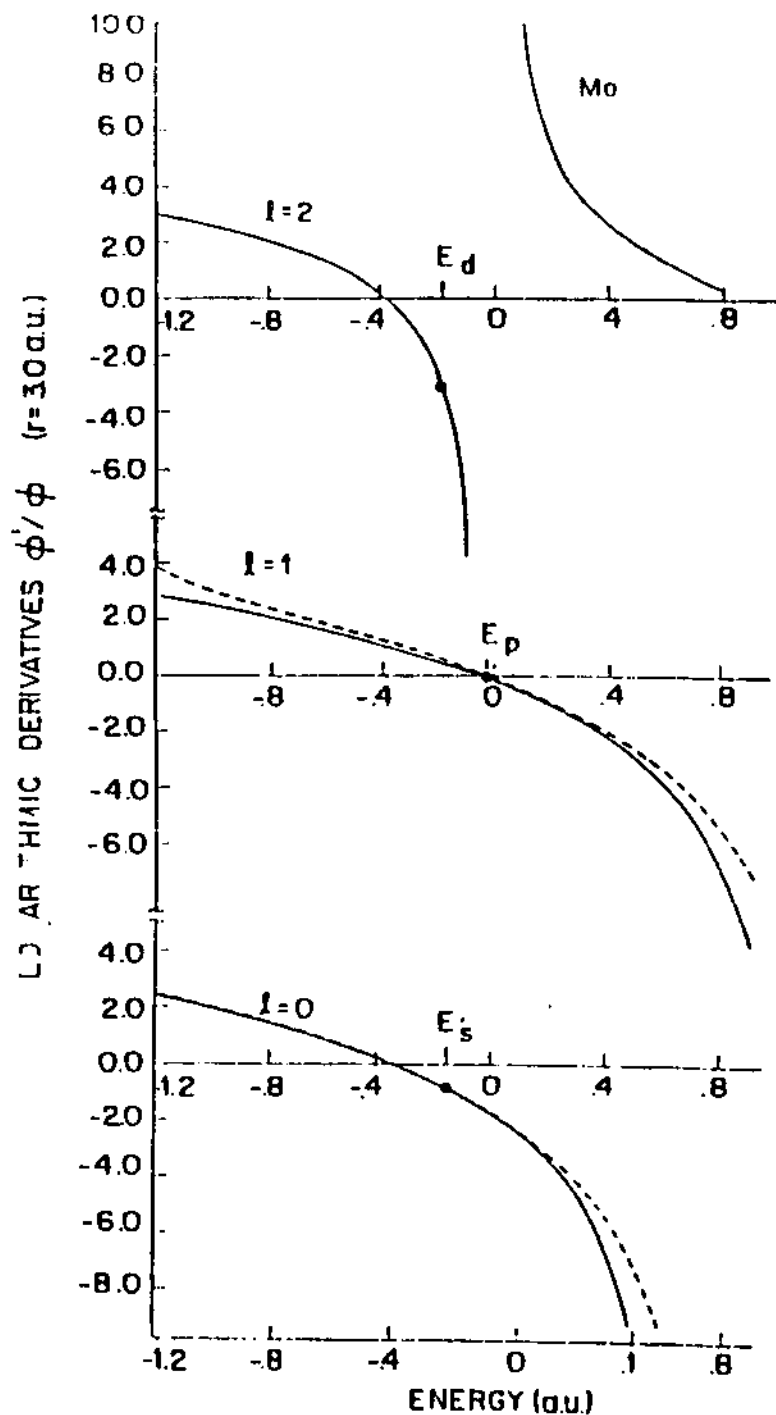
$$-2\pi \left[(r\psi)^2 \frac{d}{dE} \frac{d}{dr} \ln \psi \right]_{R>r_{cl}} = 4\pi \int \psi^2 r^2 dr \quad (\text{A.26})$$

A consequência da equação (A.26) é que se dois potenciais V_1 e V_2 fornecem soluções ψ_1 e ψ_2 com a mesma carga integrada dentro de uma esfera de raio R (com $R > r_{cl}$), a variação com a energia dos seus respectivos *phase shifts* é a mesma. Isso significa que como a pseudo função de onda é igual à função de onda real para R fora do raio de caroço, quando ambas estão normalizadas, as propriedades de espalhamento do pseudopotencial e do potencial real têm o mesmo comportamento (em primeira ordem) com relação à energia.

Os resultados da aplicação deste método são mostrados nas figuras a seguir. Nas figuras A.1 e A.2 temos o comportamento da pseudo função de onda, de sua derivada logarítmica e do pseudopotencial para o átomo de molibdênio. A tabela A.1 mostra o cálculo de autovalores atômicos para o oxigênio, silício e molibdênio em diversas configurações.



● *Fig.A.1:* Comparação entre as pseudo funções de onda (linhas cheias) e as funções de onda reais (linhas tracejadas) para o Mo. A figura de baixo mostra os pseudopotenciais para vários valores de momento angular.



● *Fig.A.2:* Variação com a energia da derivada logarítmica da pseudo função de onda (linha tracejada) e da função de onda real (linha cheia) para o Mo.

Configuration	Energy			Δ		
	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>
O $2s^1 2p^5$	-0.8818	-0.3490	...	-0.0011	-0.0003	...
O $2s^2 2p^3$	-1.4337	-0.8945	...	0.0005	-0.0005	...
O $2s^2 2p^2$	-2.1181	-1.5778	...	-0.0001	-0.0037	...
5^3	-0.4261	-0.1767	...	-0.0018	0.0001	...
p^1	-0.6981	-0.4321	...	0.0007	0.0004	...
Si $3s^2 3p^0$	-1.0455	-0.7561	...	0.0031	0.0025	...
Mo $4d^4 5s^1 5p^1$	-0.2108	-0.0865	-0.2740	≈ 0	-0.0006	0.0025
Mo $4d^5 5s^0$	-0.3599	-0.2243	-0.3936	≈ 0	0.0005	-0.0016
Mo $4d^4 5s^0$	-0.6421	-0.4675	-0.7780	-0.0013	-0.0022	-0.0006

- *Tabela A1:* Autovalores atômicos para pseudopotenciais com $r_{cl} = 0.75 r_{ml}$ (em unidades atômicas). Δ é a diferença em relação ao resultado obtido com o potencial real correspondente (aproximação de Wigner).

Bibliografia

- [1] G. Ecker, and K. U. Riemann, *Experimentelle Technik der Physik* **35**, 119 (1987)
- [2] K. Takatsuka, and V. McKoy, *Phys. Rev. A* **24**, 2473 (1981); *ibid.* **30**, 1734 (1984)
- [3] M. A. P. Lima, and V. McKoy, *Phys. Rev. A* **38**, 501 (1988)
- [4] M. A. P. Lima, L. M. Brescansin, A. J. R. da Silva, C. Winstead, and V. McKoy, *Phys. Rev. A* **41**, 327 (1990)
- [5] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter, *Phys. Rev. B* **26**, 4199 (1982)
- [6] D. R. Hamman, M. Schlüter, and C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494 (1979)
- [7] M. H. F. Bettega, L. G. Ferreira, and M. A. P. Lima, *Phys. Rev. A* **47**, 1111 (1993)
- [8] C. Winstead, Q. Sun, and V. McKoy, *J. Chem. Phys.* **98**, 1105 (1993)
- [9] T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **53**, 2823 (1970)
- [10] M. H. F. Bettega, A. P. Policastro, M. A. P. Lima, and L. G. Ferreira, *J. Chem. Phys.*, submetido para publicação.
- [11] L. Boesten, H. Tanaka, A. Kobayashi, M. A. Dillon, and M. Kimura, *J. Phys. B* **25**, 1607 (1992)
- [12] W. H. Press, S. A. Teukolski, B. P. Flannery, and W. T. Vetterling, *Numerical Recipes*, Cambridge University Press (1988)

- [13] W. M. Huo, Phys. Rev. A **38**, 3303 (1988)
- [14] R. K. Jones, J. Chem. Phys. **84**, 813 (1986)
- [15] Hai-Xing Wan, J. H. Moore, and J. A. Tossell, J. Chem. Phys. **91**, 7340 (1989)
- [16] O. Sueoka, private communication.
- [17] W. C. Topp, and J. J. Hopfield, Phys. Rev. B **7**, 1295 (1973)