

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**SECRETARIA DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA**  
**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**ESTUDO DE DÍMEROS IONIZADOS DE GASES NOBRES**  
**PELO MÉTODO CELULAR VARIACIONAL**

**Renata M. M. Wentzcovitch**

**Dissertação apresentada ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares como parte dos requisitos para obtenção do Grau de "Mestre na Área de Concentração: Tecnologia Nuclear".**

**Orientador: Dr. José Roberto Leite**

**São Paulo**  
**1982**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
SECRETARIA DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

# **ESTUDO DE DÍMEROS IONIZADOS DE GASES NOBRES PELO MÉTODO CELULAR VARIACIONAL**

**Renata M. M. Wentzcovitch**

Dissertação apresentada ao  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
como parte dos requisitos para  
obtenção do grau de "Mestre" na  
Área de Concentração: Tecnologia Nuclear

Orientador:

Dr. José Roberto Leite



SÃO PAULO  
1982

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
I. P. E. N.

AOS MEUS PAIS

## A G R A D E C I M E N T O S

Sinceros agradecimentos são devidos às seguintes pessoas e instituições:

Ao Prof.Dr. José Roberto Leite, pela orientação segura e pela confiança depositada durante a execução deste trabalho.

Ao Prof.Dr. Spero Penha Morato, pelo apoio na fase inicial deste trabalho.

Ao Gelson T. Otani e Tereza C. Landgraf, pela colaboração na parte computacional.

Aos professores e amigos que direta ou indiretamente contribuíram com esclarecimentos e sugestões.

À Sra. Dayse Duarte Caliõ pelo caprichoso trabalho datilográfico.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) pela bolsa de mestrado concedida.

Ao Laboratório de Estudos Avançados (LEA) pela utilização de seu centro de processamento de dados na fase final deste trabalho.

## Í N D I C E

RESUMO .....	i
ABSTRACT .....	ii
INTRODUÇÃO .....	1
I. MOLÉCULAS DO TIPO EXCIMER	
I-1. Introdução .....	5
I-2. Histórico .....	6
I-3. Os Haletos de Gases Nobres .....	8
I-4. Mecanismos de Perda nos Haletos de Gases Nobres	13
II. SISTEMAS DE MUITAS PARTÍCULAS	
II-1. Aproximação de Hartree-Fock .....	18
II-2. Aproximação X $\alpha$ para o Potencial de Troca ....	24
III. O MÉTODO CELULAR VARIACIONAL (MCV)	
III-1. A Formulação Original .....	30
III-2. O MCV com Polarização de Spin .....	45
IV. RESULTADOS	
IV-1. A Molécula de Ne $_2^+$ .....	49
IV-2. A Molécula de Ar $_2^+$ .....	60
CONCLUSÃO .....	65
<u>APÊNDICE A</u> - MOLÉCULAS DIATÔMICAS .....	67
REFERÊNCIAS .....	76

R E S U M O

ESTUDO DE DÍMEROS IONIZADOS DE GASES NOBRES  
PELO MÉTODO CELULAR VARIACIONAL

Renata M.M. Wentzcovitch

Neste trabalho foi testada a possibilidade de se usar o Método Celular Variacional (MCV) para o estudo de moléculas ionizadas em seus estados fundamentais e excitados. Os íons estudados foram  $\text{Ne}_2^+$  e  $\text{Ar}_2^+$ , sendo que o  $\text{Ar}_2^+$  é o sistema de maior número de elétrons entre os até agora considerados através do MCV.

As transições eletrônicas entre os estados destes sistemas são importantes mecanismos de perda de eficiência nos lasers de haletos de gases nobres ("excimers lasers").

A B S T R A C T

STUDY OF RARE-GAS DIMER IONS BY THE  
VARIATIONAL CELLULAR METHOD

Renata M.M. Wentzcovitch

We have used the Variational Cellular Method to study ionized molecules in their ground and excited states with the scope of testing the validity of such method in these cases. The ions studied are  $\text{Ne}_2^+$ ,  $\text{Ar}_2^+$ , where the latter is the system with the largest number of electrons tested by VCM so far.

The electronic transitions in these systems are important mechanisms of efficiency decay for the noble gas halide lasers ("excimer lasers").

## I N T R O D U Ç Ã O

A classe de lasers de transição eletrônica em moléculas conhecidas como "excimers", atualmente é um tópico de grande interesse na classe de lasers a gás. Estes lasers são poderosas fontes de radiação coerente nas regiões visível, ultravioleta (UV) e vácuo-ultra-violeta (VUV) do espectro.

Em particular, os haletos de gases nobres, que tem os menores comprimentos de onda fora da problemática região do vácuo-ultra-violeta, tem recebido atenção, tanto por parte dos teóricos quanto dos experimentais. Entre estes sistemas lasers, o  $\text{KrF}^{12,15}$  é considerado como o mais importante devido à sua eficiência e seu comprimento de onda, que é o menor de todos os que se conhece fora do VUV.

Toda a atenção que estes sistemas tem recebido é justificada pela sua otimização, pois suas aplicações<sup>17</sup> abrem novas perspectivas à fotoquímica<sup>50</sup>, separação isotópica e fusão termonuclear controlada<sup>47</sup>.

A nível teórico, muitos cálculos de estrutura eletrônica<sup>31</sup> e de cinética química<sup>14</sup> são feitos tentando-se avaliar os eventuais processos que venham a ocorrer na cavidade e suas importâncias relativas. Cabe destacar aqui que a maioria destes processos estudados dificilmente podem ser identificados experimentalmente.

Neste trabalho nos propomos a estudar a estrutura eletrônica de dois dímeros ionizados de gases nobres:  $\text{Ne}_2^+$  e  $\text{Ar}_2^+$ . Estas espécies se formam na cavidade do laser quando um dos gases nobres está presente, seja como gás "buffer" ou como um dos elementos do qual o meio ativo é composto. A existência destas espécies influi decisivamente<sup>6,7</sup> na eficiência dos la-



sers, pois suas fotodissociações requerem comprimentos de onda que caem exatamente na região do espectro em que ocorre a ação laser dos haletos de gases nobres, ou seja, o ultra-violeta.

Para este estudo, usamos o Método Celular Variacional (MCV)<sup>20,21</sup> como técnica de química quântica. Este é um método que tem sua origem na física de estado sólido e se baseia no método celular de Wigner-Seitz-Slater proposto em 1934<sup>71</sup>. Neste método o potencial é tratado como um funcional de densidade local além de ser tratado por diferentes expressões, em diferentes regiões do espaço.

Basicamente o MCV é um método intermediário entre os métodos "ab initio" que se baseiam exclusivamente no formalismo de Hartree-Fock e na técnica de interação de configurações, e os métodos semi-empíricos, nos quais as dificuldades inerentes ao formalismo de Hartree-Fock são eliminadas introduzindo-se parâmetros obtidos experimentalmente. Dizemos que o MCV é um método intermediário pois chega a ser 100 vezes mais rápido do ponto de vista computacional<sup>48</sup> que os precisos métodos "ab initio" e, embora mais lento que os métodos semi-empíricos, independe de qualquer resultado experimental para se parametrizar.

No que se refere à sua aplicação a moléculas, o MCV já foi empregado em sistemas diatômicos covalentes tais como  $H_2$ ,  $C_2$ ,  $N_2$  e  $CO$ <sup>4</sup>,  $F_2$  e  $Ne_2$ <sup>49</sup>,  $Li_2$ <sup>64</sup> e  $HLi$ <sup>69</sup>. Das informações obtidas destes estudos, conclue-se que o MCV determina muito bem posições de equilíbrio  $R_e$  e energias de dissociação  $D_e$ , entretanto as constantes elásticas  $K_e$ , que descrevem o comportamento das curvas de energia próximo da posição de equilíbrio já diferem sensivelmente dos valores experimentais<sup>69</sup>. Isto ocorre porque o valor de  $K_e$  está estritamente relacionado com

a boa descrição das curvas de energia para todos os valores de  $R$  e não apenas para os pontos em torno da posição de equilíbrio.

O MCV também já foi aplicado para o estudo de sistemas iônicos como os próprios excimers:  $\text{NeF}$ ,  $\text{NeCl}$ ,  $\text{ArF}$  e  $\text{ArCl}^5$ . Para estas moléculas, ele forneceu constantes espectroscópicas e características de emissão bastante precisas, isto porque as características das curvas de potencial destas moléculas são bastante acentuadas.

Entretanto, moléculas ionizadas nunca foram submetidas ao cálculo por este método. Assim a descrição de suas propriedades também pode servir como um teste para a exploração deste método de cálculo aproximativo. Para isso, podemos comparar nossos resultados com cálculos precisos efetuados por métodos "ab initio" ou mesmo com resultados obtidos pelo método do Espalhamento Múltiplo ( $\text{MS-X}\alpha$ )<sup>59</sup> que utiliza o mesmo tipo de aproximação de densidade local para a descrição do potencial, embora este seja feito "muffin-tin".

É importante acentuar que este método, no que se refere à sua aplicação a moléculas, desempenhará importante papel no cálculo de moléculas grandes, ou mesmo de "clusters" moleculares, que são sistemas para os quais os métodos "ab initio" são impraticáveis, além do que sua aplicação a sistemas abertos é perfeitamente viável, o que já não ocorre com o método  $\text{MS-X}\alpha$ , cuja aplicação a estes sistemas é discutível.

Na seção I deste trabalho apresentamos um breve histórico da descoberta e desenvolvimento dos lasers de excimers além de um resumo dos principais mecanismos de perda nos halógenos de gases nobres e do processo por nós estudado. Na seção II mostramos como o problema de cálculo de estrutura eletrônica

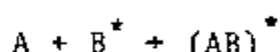
pode ser reduzido ao formalismo de Hartree-Fock, chegando à equação de uma partícula num campo auto-consistente (SCF) e introduzindo na mesma a aproximação de densidade local  $X_a$  para o potencial de troca. Em seguida, na seção III, apresentamos o Método Celular Variacional na sua formulação original e a sua formulação considerando-se a polarização de spin. Na seção IV apresentamos nossos resultados comparados e na seção V, nos as conclusões. Este trabalho contém ainda um Apêndice que descreve a simetria dos orbitais e dos estados das moléculas diatômicas, cujo conhecimento otimiza a escolha das funções se gundo as quais os orbitais moleculares são expandidos. Com ba se também nestas simetrias apresentamos as regras de seleção para as transições entre os estados moleculares de sistemas di atômicos.

- CAPÍTULO I -

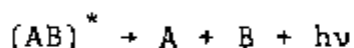
MOLÉCULAS DO TIPO EXCIMERS

I-1. INTRODUÇÃO

Excimers e exciplex são formados pela interação entre dois átomos ou moléculas, sendo que um deles encontra-se num estado eletronicamente excitado.



Esta molécula pode decair radioativamente para o estado fundamental e se dissociar



Para isto, o estado fundamental deve ser repulsivo ou ligeiramente ligado, de forma a ser instável à temperaturas normais. Um diagrama de energia potencial destes sistemas é mostrado na Figura I-1.

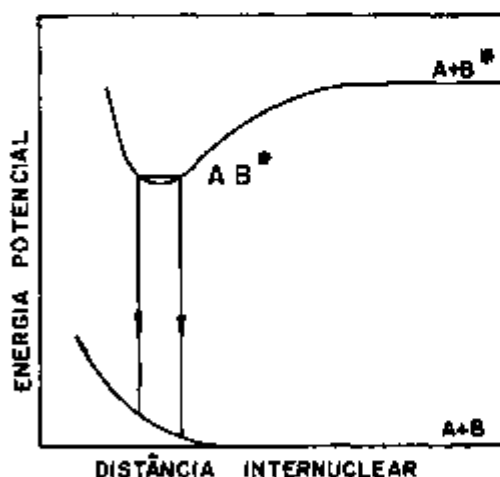


FIGURA I-1.

Diagrama de energia potencial para um excimer  $(AB)^*$ .

Para sistemas cujo estado fundamental é repulsivo, a emissão excimer é caracterizada por uma larga banda contínua. No caso dos sistemas com estado fundamental ligeiramente ligado é possível se observar uma estrutura vibracional normal.

## I-2. HISTÓRICO

A primeira identificação de um excimer foi feita no final da década de 20 por Lord Rayleigh<sup>52</sup>, quando estudava o espectro de emissão de vapor de mercúrio na região do ultra-violeta. Observou um espectro contínuo com um máximo de emissão em 330 nm. Este espectro ele atribuiu a uma transição entre um estado do dímero  $\text{Hg}_2^*$  e o estado fundamental.

Na década de 30 aparecem mais dois trabalhos valendo-se desta mesma idéia. Hopfield<sup>35</sup> descobriu a emissão contínua do  $\text{He}_2^*$  na região do vácuo-ultra-violeta, e em 1938 Finkelburg<sup>23</sup> descreve a descoberta de largas bandas de emissão no ultra-violeta dos vapores de metais como  $\text{Hg}_2^*$  e  $\text{Cd}_2^*$ . Neste trabalho ele relaciona estas emissões contínuas com transições atômicas destes metais.

Já na década de 50, Tanaka<sup>80</sup> e colaboradores descobrem as bandas de emissão excimer dos gases nobres. Estes espectros são mostrados na Figura I-2.

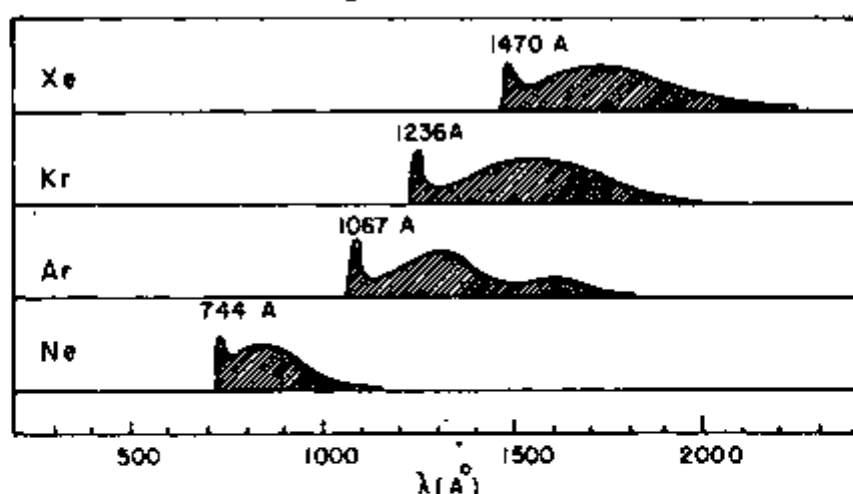


FIGURA I-2. Emissão contínua dos excimers de gás nobre (de [76] ).

As transições excimers correspondem às bandas largas situadas à direita dos picos, que por sua vez correspondem às transições atômicas entre os estados excitados  $^3P$  ou  $^1P$  e o

estado fundamental  $^1S$ . Além deste estudo desenvolveram lâmpadas<sup>79</sup> para a produção dos espectros excimers, que desde então tem sido usadas como fonte de radiação contínua para espectroscopia na região do vácuo-ultra-violeta.

A idéia de se utilizar estas transições dos excimers, ou seja, uma transição "bound-free" para se obter uma inversão de população e assim possibilitar uma emissão estimulada, foi sugerida por Hourtermans<sup>36</sup> em 1960. Entretanto o primeiro resultado concreto de um laser de excimer só veio a ocorrer em 1970, quando Basov<sup>1</sup> demonstrou emissão estimulada no  $Xe_2^*$  líquido em torno de 170 nm. Em 1972, surgiu uma nova versão deste laser, desta vez na fase gasosa a altas pressões<sup>42</sup> no qual o bombeamento era feito através de elétrons relativísticos. Por este mesmo processo conseguiu-se, nos anos subsequentes, lasers similares dos excimers  $Kr_2^*$ <sup>33</sup> e  $Ar_2^*$ <sup>37</sup>.

Os gases nobres também podem formar excimers heteronucleares ou exciplex com vários tipos de átomos, incluindo hidrogênio<sup>76</sup>, halogênios, oxigênio e mercúrio. Em 1974 e 1975 a parecem os trabalhos de Powell<sup>62</sup> e Hughes<sup>38</sup> no qual eles conseguem ação laser de uma mistura de oxigênio ( $O_2$ ) e gás nobre, excitada por um feixe de elétrons. A banda de transição excimer aparecia perto de 558 nm, comprimento de onda da radiação correspondente à transição atômica  $O(^1S) + O(^1D)$ , conhecida como transição "auroreal" na qual o estado  $^1S$  é metaestável.

Entretanto o maior avanço no campo dos lasers de excimers, começou com a descoberta de uma classe inteiramente nova de excimer: os monohaletos de gases nobres.

A potencialidade destas moléculas como sistemas úteis à ação laser foi indicada por Golde<sup>27</sup> e Velazco<sup>81</sup> em 1974, quando estudaram a desativação do estado meta-estável  $^3P_2$  dos ga

ses Ar e Xe por halogênios e oxigênio e observaram emissões excimers de haletos e óxidos de gases nobres. Velazco concluiu que a formação de haletos de Xe,  $XeX^*$ , era pelo menos dez vezes maior que a formação de  $XeO^*$ , sendo portanto muito mais eficientes para a ação laser que os óxidos de gases nobres.

A ação laser nos haletos de gases nobres foi rapidamente demonstrada entre 1975 e 1976. Entre estes compostos, o  $KrF^{16}$  foi considerado como o melhor sistema devido à alta eficiência do meio.

Os mono haletos de gases nobres possibilitaram a obtenção de lasers na região do vácuo-ultra-violeta e do ultra-violeta, região até então nunca atingida por um laser. Isto tem estimulado a pesquisa teórica da estrutura eletrônica destes compostos e dos mecanismos de reações até os dias de hoje<sup>31,39</sup>.

### I-3. OS HALETOS DE GASES NOBRES

A emissão excimer dos monohaletos de gases nobres é devida à uma transição de um estado iônico fortemente ligado para um estado covalente repulsivo ou ligeiramente ligado. Os primeiros estudos teóricos sobre estas moléculas foram feitos em analogia a sistemas de haletos alcalinos. A configuração eletrônica de um átomo de gás nobre excitado é bastante similar à de um metal alcalino, isto é, um único elétron s orbitando em torno de um caroço de carga positiva unitária. Isto resulta numa grande semelhança entre os potenciais de ionização dos estados metaestáveis  $^3P_{0,2}$  de  $Ne^*$ ,  $Ar^*$ ,  $Kr^*$  e  $Xe^*$  e os estados fundamentais de Na, K, Rb e Cs respectivamente. Em particular, os gases nobres excitados formam ligações iônicas

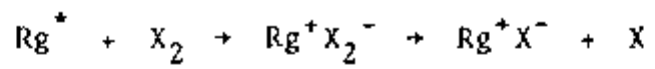
muito fortes por transferência de carga a átomos eletronegativos, tais como os halogênios. Com base nesta semelhança entre os haletos de gases nobres e os haletos alcalinos, Ewing<sup>17</sup> previu o comprimento de onda de emissão para muitas destas moléculas.

Para a compreensão a nível teórico da estrutura eletrônica e das propriedades relacionadas destas moléculas, foram aplicados poderosos métodos "ab initio" incluindo interação de configuração<sup>29,13,30</sup>. Também foram aplicados modelos utilizando a densidade de carga do gás de elétrons<sup>9</sup> e a aproximação do funcional de densidade  $X\alpha$  de Slater. Dentro do espírito desta última aproximação, foram feitos cálculos autoconsistentes através do método do espalhamento múltiplo (MS- $X\alpha$ ), com<sup>58</sup> e sem<sup>57</sup> "overlap" de esferas, para a molécula de ArF e através do Método Celular Variacional (MCV) para as moléculas ArF, ArCl, NeF e NeCl<sup>5</sup>. Todos estes cálculos ajudaram no entendimento das características de emissão e das constantes espectroscópicas destas moléculas.

O mecanismo de formação mais importante do estado excitado iônico é devido a uma reação entre o estado excitado do gás nobre com moléculas de halogênio. A alta afinidade eletrônica das moléculas de halogênio e o baixo potencial de ionização dos átomos de gás nobre excitados provocam um processo chamado "harpooning"<sup>54</sup>, proposto a muito tempo para explicar a grande seção de choque da reação de átomos alcalinos com moléculas de halogênio. Este processo envolve um estado triatômico iônico intermediário e o "harpoon" (arpão) deste mecanismo é o elétron facilmente ionizável. O elétron passa do átomo de gás nobre excitado ou do átomo alcalino para a molécula de halogênio e o forte campo coulombiano assim produzido atrai o íon diatômico negativo e isto faz com que o elétron "arpão" retor-

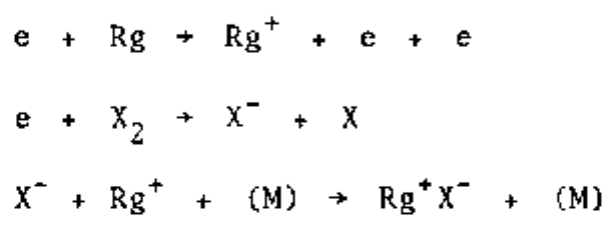


ne ao íon positivo trazendo consigo a molécula de halogêneo.



Finalmente o par iônico é formado pelo rápido decaimento da espécie triatômica, que é um estado eletronicamente excitado.

Um outro mecanismo de formação de grande importância<sup>45</sup> ocorre quando os elétrons usados para o bombeamento ("pumping") produzem íons isolados. A sequência cinética que produz o par iônico é:



onde M é qualquer terceiro corpo, geralmente um átomo de gás nobre mais leve usado como "buffer".

Na Figura I-3 são apresentadas curvas típicas de energia potencial para os haletos de gases nobres.

As curvas inferiores são essencialmente repulsivas e derivam da aproximação de um átomo de gás nobre e um de halogêneo no estado fundamental. As simetrias atômicas são: Rg:  $^1S$  e X:  $^1P_{3/2,1/2}$ . Os estados moleculares que surgem são  $1^2E$  e  $1^2\Pi$  dependendo da orientação do orbital 2p desocupado do halogêneo, entretanto, devido ao acoplamento spin-órbita neste mesmo átomo, a degenerescência do estado  $^2\Pi$  é quebrada e os estados passam a ser indicados por X(1/2), A(1/2) e A(3/2) (em notação espectroscópica). Observa-se que a degenerescência diminui à medida que se caminha na direção dos halogêneos mais pesados.

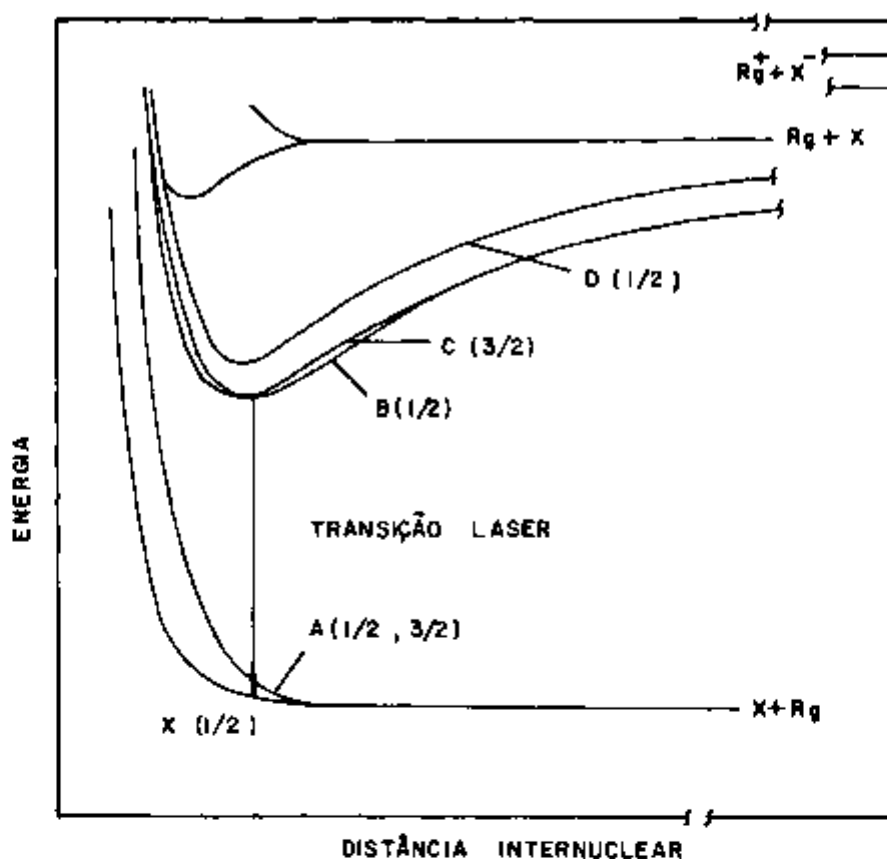


FIGURA I-3. Curvas típicas de potencial para os haletos de gases nobres.

De forma similar existem os estados de natureza iônica  $2^2\Sigma^+$  e  $2^2\Pi$  formados a partir dos íons  $X^-$ , esfericamente simétricos num estado  $1S$  e do íon  $Rg^+$  com simetria  $2p_{3/2,1/2}$ . O efeito do acoplamento spin-órbita nos íons de gases nobres pesados é bastante pronunciado, isto faz com que a degenerescência do estado  $2^2\Pi$  seja quebrada e os estados sejam indicados por  $B(1/2)$ ,  $C(1/2)$  e  $D(3/2)$ .

A banda de emissão no ultra-violeta mais intensa corresponde à transição  $B-X$  e as mais fracas às transições  $D-X$  e  $C-A$ . Todos os lasers operam na transição  $B-X$ , pois o estado fundamental é apenas fracamente repulsivo na região desta transição<sup>18</sup>. Isto implica que a banda de emissão é mais estreita ( $\sim 2$  nm) e portanto a seção de choque para a emissão estimulada é maior.

Na Tabela I-1 mostramos os  $\lambda$ 's de emissão dos hale-  
tos de gases nobres, onde, a ação laser é observada nas transições  
cujos comprimentos de onda estão sublinhados. Os outros compri-  
mentos de onda citados correspondem à observação de fluorescên-  
cia.

T A B E L A I-1

*Comprimento de onda de emissões "excimers" dos ha-  
letos de gases nobres (dados retirados da ref. [39])*

		F	Cℓ	Br	I
		$\lambda$ (nm)	$\lambda$ (nm)	$\lambda$ (nm)	$\lambda$ (nm)
Xe	B — X	<u>351</u>	<u>308</u>	<u>282</u>	253
	C — A	450	350	302	263
Kr	B — X	<u>249</u>	<u>222</u>	206	
	C — A	275			
Ar	B — X	<u>193</u>	175		
	C — A	203	199		
Ne	B — X	108			
	C — A	117			

Além destes estados eletrônicos outros estados mais  
excitados são possíveis e, dependendo de suas características,  
assumem importante papel no que se refere ao desempenho do la-  
ser.

#### I-4. MECANISMOS DE PERDA NOS HALETOS DE GASES NOBRES

Para a compreensão do desempenho destes lasers é preciso que se conheça os processos cinéticos envolvidos. No item anterior citamos dois processos de formação dos estados excitados iônicos, entretanto também existem processos de destruição destes mesmos estados, além da possível transição para o estado fundamental. Além disso, é possível que ocorra absorção da radiação da transição "excimer" por outras espécies que eventualmente venham a se formar na cavidade do laser. É justamente neste ponto que os cálculos teóricos adquirem importância, pois os processos que ocorrem na cavidade dificilmente podem ser caracterizados de forma experimental.

A descrição dos processos cinéticos nos lasers de haletos de gases nobres foi primeiramente apresentada por Rokni et al<sup>63</sup> que considerou em detalhes a formação e os processos de perda nos lasers de XeF e KrF excitados por feixe de elétrons e descarga elétrica. Ewing<sup>19</sup> também apresenta uma coletânea de dados teóricos e experimentais que tem sido útil no entendimento e na otimização do desempenho destes lasers. Aqui apresentamos apenas uma síntese dos processos mais relevantes que influenciam no desempenho destes lasers.

Existe um modelo bastante simples que explica porque em alguns haletos de gases nobres a ação laser é eficiente e em outros não. Embora todas estas moléculas tenham as mesmas curvas de energia potencial características e as mesmas propriedades de emissão do estado iônico para o estado repulsivo, somente seis (ArF, KrF, XeF, KrCl, XeCl e XeBr) dos possíveis dezesseis compostos se mostram úteis. Outros quatro (NeF, ArCl, KrBr e XeI) exibem apenas fluorescência e os restantes não emi

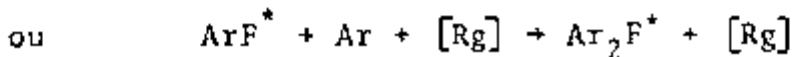
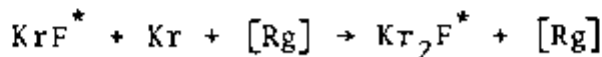
tem praticamente nada.

Uma explicação para este fato é que outros estados excitados, cujo limite de átomos separados é dado por  $(Rg + X^*)$ , onde  $X^*$  se refere à primeira excitação do halogênio, tem curvas de energia potencial que cruzam a curva do estado iônico. A importância do cruzamento destas curvas foi apontada por Ewing e Brau<sup>17</sup> ao fazerem a analogia destas moléculas com os haletos alcalinos. Estas curvas podem ser vistas na Figura I-3 logo acima da curva característica do estado iônico. A idéia é que se a posição das curvas  $(Rg + X^*)$  é tal que elas cruzam as curvas iônicas, então a eficiência de produção do estado iônico será reduzida havendo também a formação destes estados covalentes que costumam ser chamados de estados de Rydberg.

Conhecendo-se a energia dos sistemas  $(Rg + X^*)$  e  $(Rg^+ + X^-)$  no limite de átomos separados e assumindo-se essencialmente a forma plana para a curva covalente e a forma  $-\frac{1}{R}$  para a curva iônica, pode-se verificar se estas curvas se cruzam. Para as moléculas ArF, KrF, XeF e XeCl estas curvas não se cruzam e portanto é de se esperar que o estado covalente não interfira na transição laser, como realmente acontece. No caso das moléculas NeCl, NeBr, NeI e ArI a distância  $R_c$  na qual estas curvas se cruzam é menor do que a distância de equilíbrio  $R_e$  da molécula  $Rg^+X^-$ . Isto significa que a curva do estado covalente está abaixo da curva iônica e portanto o estado iônico deve ser facilmente predissociado. De fato, nenhuma dessas moléculas apresenta ação laser ou mesmo fluorescência. As oito moléculas restantes se classificam entre estes dois limites. XeI, KrBr, ArCl e NeF apenas fluorescem, ArBr e KrI não apresentam nem mesmo fluorescência e isto pode ser entendido pois  $R_c$  e  $R_e$  para estas moléculas diferem apenas de 3%<sup>31</sup> o que sig

nifica que deve haver uma forte predissociação. As moléculas restantes XeBr e KrCl apresentam ação laser e nestas moléculas a predissociação do estado iônico não existe, pois R<sub>c</sub> e R<sub>e</sub> diferem mais de 200%<sup>31</sup>.

A eficiência da produção de excimers também pode ser reduzida através da desativação do estado excitado iônico por átomos de gases nobres, formando assim espécies triatômicas. A existência de espécies Ar<sub>2</sub>F\* e Kr<sub>2</sub>F\* foi postulada por Lorentz<sup>53</sup> para explicar a existência de duas bandas de emissão adicionais no sistema Ar - Kr - F<sub>2</sub>. Estas moléculas seriam formadas pela reação:



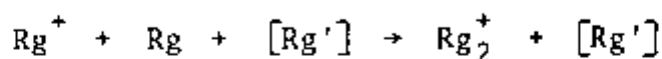
Estas moléculas também só existem no estado excitado<sup>84,86</sup> iônico, formado por Rg<sub>2</sub><sup>+</sup> e F<sup>-</sup> na configuração de um triângulo isósceles, e a emissão nas bandas observadas corresponde à transição deste estado para o estado fundamental repulsivo no qual estas moléculas se quebram.

Assim no sistema laser KrF, a pressão parcial do Kr deve ser tal que a formação do estado iônico seja favorecida e a desativação do mesmo, através da reação acima, seja evitada. Misturas típicas destes gases contêm: 0,2 - 0,5% de F<sub>2</sub>, 5 - 10% de Kr e ~ 90% de Ar, onde este último é usado como gás "buffer"<sup>40</sup>.

A eficiência dos lasers de monohaletos de gases nobres também é reduzida por absorções parasíticas das espécies criadas durante a excitação da mistura de gases. Uma espécie que se forma na cavidade é o íon negativo X<sup>-</sup> do halogênio envolvido. A muito tempo se sabe<sup>55</sup> que esta espécie tem alta seção

de choque no ultra-violeta para a foto-neutralização do íon. Na verdade, quanto mais pesado o íon, maior é a seção de choque e isto contribui para que os sistemas ArF e KrF sejam os mais eficientes, sendo os menos afetados por este processo.

De igual importância para a absorção da emissão laser é a formação dos dímeros  $Rg_2^+$ . Estas moléculas se formam pela colisão de três corpos:



Do limite de átomos separados  $Rg^+(^2P) + Rg(^1S)$ , na ausência de acoplamento spin-órbita, surgem quatro estados moleculares:  $^2\Sigma_u^+$ ,  $^2\Pi_g$ ,  $^2\Pi_u$  e  $^2\Sigma_g^+$ , sendo que os dois primeiros estados são ligados devido a uma ligeira covalência e os outros dois são essencialmente repulsivos.

Para compreender o comportamento dessas moléculas, muitos cálculos foram feitos, desde cálculos Hartree-Fock (HF)<sup>26,78</sup>, passando por cálculos envolvendo interação de configuração (CI)<sup>10,65,85</sup>, até cálculos utilizando a aproximação de densidade local para o potencial de troca<sup>58</sup>. O resultado mais importante, no que se refere aos lasers de haletos de gases nobres é que a forte transição  $^2\Sigma_u^+ \rightarrow ^2\Sigma_g^+$ , que corresponde a uma foto-dissociação, ocorre no ultra-violeta (200 - 400 nm), exatamente na região onde ocorre a transição laser dos haletos de gases nobres.

Para a avaliação direta do problema da absorção, Wadt<sup>83</sup> calculou a seção de choque de absorção destas moléculas para algumas temperaturas e concluiu que os picos das bandas de absorção se encontram em: 260 nm, 330 nm, 350 nm e 390 nm para  $Ne_2^+$ ,  $Ar_2^+$ ,  $Kr_2^+$  e  $Xe_2^+$  respectivamente. Estas conclusões servem de critério para a escolha do gás nobre que é utilizado como

"buffer", de tal forma que o mínimo de absorção ocorra no comprimento de onda do laser.

Mais adiante, daremos maiores detalhes acerca das configurações eletrônicas destas moléculas.



## - CAPÍTULO II -

SISTEMAS DE MUITAS PARTÍCULASII-1. APROXIMAÇÃO DE HARTREE-FOCK

A descrição exata do comportamento de sistemas de muitas partículas é um problema insolúvel, mesmo classicamente. Quando passamos para a região de domínio da mecânica quântica, não podemos esperar ir muito longe se poderosas aproximações não forem feitas.

No caso dos fenômenos relativos à estrutura eletrônica, para os quais os efeitos relativísticos são desprezíveis, o problema central é determinar as soluções da equação de Schrödinger independente do tempo para um sistema de núcleos e elétrons, dada por:

$$\hat{H} \psi(\vec{r}, \vec{R}) = \left[ \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}(\vec{r}, \vec{R}) \right] \psi(\vec{r}, \vec{R}) = E \psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II.1})$$

onde  $\hat{T}_N$  e  $\hat{T}_e$  são os operadores de energia cinética total dos núcleos e dos elétrons respectivamente, e  $\hat{V}(\vec{r}, \vec{R})$  é o operador de energia potencial de interação entre todas as partículas, sendo que  $\vec{r}$  representa as coordenadas dos elétrons e  $\vec{R}$  as coordenadas dos núcleos.

Levando-se em conta que a massa dos núcleos é aproximadamente  $10^5$  vezes maior que a massa dos elétrons, e assim tem uma velocidade muito menor que estes, é possível desacoplar o movimento destes dois tipos de partículas e para cada disposição dos núcleos procurar-se "instantaneamente" uma solução para a função de onda total dos elétrons, daí este tratamento ser conhecido como aproximação adiabática<sup>3</sup>.

Esta idéia formalizada nos leva a resolver separada-

mente duas hamiltonianas, uma só para os elétrons, na qual a posição dos núcleos é fixa, e outra só para os núcleos, na qual a energia eletrônica total entra como um potencial efetivo. Assim a solução de (II.1) é o produto das soluções destas duas equações desacopladas.

Dentro do espírito desta aproximação, o hamiltoniano de um sistema de  $N$  elétrons no campo de  $M$  núcleos fixos é o seguinte

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\mu=1}^M Z_{\mu} \frac{1}{r_{i\mu}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (II.2)$$

em unidades atômicas. Aqui  $r_{i\mu} = |\vec{r}_i - \vec{R}_{\mu}|$ , onde  $\vec{R}_{\mu}$  é o vetor posição do  $\mu$ -ésimo núcleo de carga  $Z_{\mu}$ ,  $\vec{r}_i$  é a coordenada do  $i$ -ésimo elétron e  $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ .

Em 1928 Hartree propôs uma solução deste problema<sup>28</sup> para o caso atômico, e consistia em considerar cada elétron sujeito a um potencial médio esférico devido ao núcleo e aos demais elétrons. Nesta época já existiam suficientes evidências experimentais de que todos os elétrons podiam ser considerados sujeitos a um campo central<sup>74</sup>. Assim podia-se resolver uma "equação de Schrödinger" para cada elétron e a auto-função do hamiltoniano (II.2) ser considerada como produto das funções de onda de todos os elétrons.

As equações montadas por Hartree de maneira intuitiva, também podem ser derivadas de um princípio variacional, no qual o valor esperado do hamiltoniano (II.2) é minimizado variando-se as funções de onda de um elétron. Entretanto esta maneira de tratar o problema não dá conta do princípio de exclusão de Pauli. Para que este princípio seja obedecido é necessário que os elétrons sejam tratados como férmions de acordo com o postulado de antissimetria de Dirac.

Slater em 1929<sup>70</sup> propõe que a função de onda de um sistema de férmions seja descrita por uma combinação linear antissimetrizada de produtos de funções que também dependam do spin. Tal função antissimétrica pode ser escrita na forma de um determinante.

$$\Phi = \frac{1}{(N!)^{1/2}} \begin{vmatrix} \psi_1^1 & \psi_2^1 & \dots & \psi_N^1 \\ \psi_1^2 & \psi_2^2 & \dots & \psi_N^2 \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \psi_1^N & \psi_2^N & \dots & \psi_N^N \end{vmatrix} \quad (\text{II.3})$$

conhecido como determinante de Slater, onde

$$\psi_\alpha^\mu = \phi_\alpha(\vec{r}_\mu) \eta_\alpha(\sigma_\mu) \quad (\text{II.4})$$

sendo que  $\alpha$  designa os diferentes spin-orbitais e  $\vec{r}_\mu$  e  $\sigma_\mu$  as coordenadas espaciais e de spin do  $\mu$ -ésimo elétron. Além disto estes spin-orbitais são linearmente independentes e podem ser ortonormalizados.

Em 1930<sup>24</sup> Fock propôs a aplicação do princípio variacional à função antissimétrica  $\Phi$ , da mesma forma que se podia fazer para deduzir as equações de Hartree. Definindo:

$$E_{\text{HF}} = \frac{\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \quad (\text{II.5})$$

e impondo a ortonormalização dos spin-orbitais

$$\langle \psi_\alpha^\mu | \psi_\beta^\mu \rangle = \delta_{\alpha\beta} \quad (\text{II.6})$$

podemos escrever a energia de Hartree-Fock como:

$$E_{\text{HF}} = \sum_\alpha n_\alpha \int \phi_\alpha^*(\vec{r}_1) \hat{H}_1 \phi_\alpha(\vec{r}_1) d^3r_1 +$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} n_{\alpha} n_{\beta} \left[ \iint \phi_{\alpha}^{*}(\vec{r}_1) \phi_{\beta}^{*}(\vec{r}_2) \frac{2}{r_{12}} \phi_{\alpha}(\vec{r}_1) \phi_{\beta}(\vec{r}_2) d^3 r_1 d^3 r_2 + \right. \\
 & \left. - \delta_{\sigma_{\alpha}, \sigma_{\beta}} \iint \phi_{\alpha}^{*}(\vec{r}_1) \phi_{\beta}^{*}(\vec{r}_2) \frac{2}{r_{12}} \phi_{\alpha}(\vec{r}_2) \phi_{\beta}(\vec{r}_1) d^3 r_1 d^3 r_2 \right] \quad (II.7)
 \end{aligned}$$

onde

$$\hat{H}_1 = - \vec{\nabla}_1^2 - \sum_{\mu=1}^M \frac{Z_{\mu}}{r_{1\mu}} \quad (II.8)$$

e  $n_{\alpha}$  é a população do  $\alpha$ -ésimo estado ( $n_{\alpha} = 0$  ou  $1$ ).

O princípio variacional impõe que o melhor produto antissimétrico torna  $E_{HF}$  extremo, assim, fazendo variações arbitrárias e independentes nos  $\phi_{\alpha}$ 's da expressão (II.7) e impondo que  $\delta E_{HF} = 0$  obtemos:

$$\begin{aligned}
 & \left[ \hat{H}_1 + \sum_{\beta} n_{\beta} \int \phi_{\beta}^{*}(\vec{r}_2) \frac{2}{r_{12}} \phi_{\beta}(\vec{r}_2) d^3 r_2 \right] \phi_{\alpha}(\vec{r}_1) + \\
 & - \sum_{\beta} \left[ \delta_{\sigma_{\alpha}, \sigma_{\beta}} n_{\beta} \int \phi_{\beta}^{*}(\vec{r}_2) \frac{2}{r_{12}} \phi_{\alpha}(\vec{r}_2) d^3 r_2 \right] \phi_{\beta}(\vec{r}_1) = \epsilon_{\alpha} \phi_{\alpha}(\vec{r}_1) \quad (II.9)
 \end{aligned}$$

onde  $\epsilon_{\alpha}$  é o multiplicador de Lagrange correspondente ao vínculo (II.6).

Esta equação é conhecida como equação de Hartree-Fock e difere da equação de Hartree apenas pela existência do último termo do lado esquerdo.

É possível escrever esta equação na forma de uma equação de Schrödinger para um elétron como:

$$\left[ - \vec{\nabla}_1^2 + V_C(\vec{r}_1) + V_{XHF}(\vec{r}_1) \right] \phi_1(\vec{r}_1) = \epsilon_{\alpha} \phi_{\alpha}(\vec{r}_1) \quad (II.10)$$

se definirmos:

$$V_c(\vec{r}_1) = -2 \sum_{\mu=1}^M \frac{Z_\mu}{r_{1\mu}} + \sum_{\beta} n_{\beta} \int \phi_{\beta}^*(\vec{r}_2) \frac{2}{r_{12}} \phi_{\beta}(\vec{r}_2) d^3r_2 \quad (II.11)$$

e

$$V_{XHF}(\vec{r}_1) = - \frac{\sum_{\beta} \delta_{\sigma_{\alpha}, \sigma_{\beta}} n_{\beta} \int \phi_{\alpha}^*(\vec{r}_1) \phi_{\beta}^*(\vec{r}_2) \frac{2}{r_{12}} \phi_{\alpha}(\vec{r}_2) \phi_{\beta}(\vec{r}_1) d^3r_2}{\phi_{\alpha}^*(\vec{r}_1) \phi_{\alpha}(\vec{r}_1)} \quad (II.12)$$

A expressão (II.11) é facilmente interpretada como o potencial coulombiano gerado pelos núcleos e elétrons do sistema, e foi esta simples interpretação que levou Hartree a escrever esta mesma equação, exceto pelo último termo. Entretanto a expressão (II.12) é um termo que não possui análogo clássico e sua origem é a imposição de antissimetria da função de onda total. Este termo é conhecido como potencial de troca (exchange), e só ocorre entre elétrons de mesmo spin.

Na dedução das equações de Hartree-Fock, algumas asserções foram feitas implicitamente. A primeira é que o hamiltoniano  $\hat{H}$  não contém operadores de spin, podendo a função de onda ser escrita como em (II.4). A segunda é que a parte orbital da função (II.4) independe do spin, entretanto podemos observar na expressão (II.12) que a interação expressa por este termo só existe entre elétrons de mesmo spin. Assim, quando tratamos sistemas de camadas abertas, onde o número de elétrons com spin "up" é diferente do número de elétrons com spin "down", o potencial  $V_{XHF}$  depende do spin da partícula e portanto a solução  $\phi_{\alpha}$  também. A equação (II.10) deve portanto ser escrita da seguinte forma:

$$\left[ -\nabla_1^2 + V_c(\vec{r}_1) + V_{XHF\uparrow}(\vec{r}_1) \right] \phi_{\alpha\uparrow}(\vec{r}_1) = \epsilon_{\alpha\uparrow} \phi_{\alpha\uparrow}(\vec{r}_1) \quad (II.13a)$$

e

$$\left[ -\nabla^2 + V_C(\vec{r}_1) + V_{XHF\uparrow}(\vec{r}_1) \right] \phi_{\alpha+1\uparrow}(\vec{r}_1) = \epsilon_{\alpha+1\uparrow} \phi_{\alpha+1\uparrow}(\vec{r}_1) \quad (\text{II.13b})$$

sendo que agora fica evidenciado que o potencial de troca, a parte orbital da função de onda e o auto-valor de energia dependem do spin.

Quando o número de elétrons com spin "up" é igual ao número de elétrons com spin "down", o potencial  $V_{XHF}$  assume um único valor pontualmente, e para cada solução  $\phi_\alpha$  de (II.10), correspondente ao auto-valor  $\epsilon_\alpha$ , existem dois elétrons: um com spin "up" e outro com "down".

O efeito deste potencial de troca frequentemente é chamado de correlação estatística devido ao fato que os elétrons obedecem à estatística de Fermi-Dirac.

Na equação de Hartree-Fock o auto-valor  $\epsilon_\alpha$  é igual à diferença de energia total entre sistemas de  $N$  elétrons, com  $\phi_\alpha$  ocupado, e  $N-1$  elétrons, com  $\phi_\alpha$  desocupado, sem que haja um rearranjo dos orbitais. Este é o teorema do Koopmans<sup>46</sup>, que é expresso por:

$$\epsilon_\alpha = E_{HF}(n_\alpha = 1) - E_{HF}(n_\alpha = 0) \quad (\text{II.14})$$

Olhando para as equações (II.10) e (II.13) vemos que precisamos conhecer  $V_C$  e  $V_{XHF}$  para resolvê-las e obter  $\phi_\alpha$  e  $\epsilon_\alpha$ , entretanto as equações (II.11) e (II.12) mostram que para determinar  $V_C$  e  $V_{XHF}$  precisamos conhecer todas as soluções  $\phi_\beta$ 's. Este problema é resolvido através de um processo iterativo a partir de um potencial tentativa introduzido na equação (II.10). Com isto determinam-se as soluções aproximadas  $\phi_\alpha$ 's, que por sua vez vão gerar novos potenciais  $V_C$  e  $V_{XHF}$  que são novamente introduzidos em (II.10). Este processo

é repetido até que um critério de convergência pré-estabelecido seja obedecido. Este procedimento é conhecido como o método do campo auto-consistente.

Cabe ainda destacar que o determinante de Slater utilizado para a determinação das equações de Hartree-Fock não é a solução mais geral para um sistema de muitos elétrons. O uso de um único determinante gera equações nas quais nem todas as correlações entre os movimentos eletrônicos individuais estão incluídos. Apenas a correlação estatística, que traduz o princípio de exclusão de Pauli, está incluída, entretanto nenhuma correlação entre elétrons de spins opostos aparece. Este tipo de efeito pode ser levado em conta quando a solução tentativa para o método variacional de Hartree-Fock é uma combinação linear de determinantes de Slater<sup>75</sup>. Este tratamento é descrito como interação de configuração (CI) e fornece o valor exato da energia, a menos de efeitos relativísticos, no caso de se combinar infinitos determinantes.

## II-2. APROXIMAÇÃO $X_\alpha$ PARA O POTENCIAL DE TROCA

Embora este esquema simplifique consideravelmente o tratamento de sistemas de muitas partículas, o cálculo do potencial de troca no método de Hartree-Fock é muito trabalhoso, justamente por ser um termo não local. Além disto, os efeitos de correlação não são incluídos neste formalismo. Estes motivos tem levado muitos autores a proporem a utilização de um potencial efetivo local, ao invés do potencial de troca das equações de Hartree-Fock. Não descreveremos aqui todas as aproximações, mas apenas aquelas que deram origem à aproximação  $X_\alpha$ .

Em 1930, Dirac<sup>11</sup> calculou o termo de exchange para um

gás de elétrons livres no estado fundamental, ou seja, no zero absoluto. Nesta situação, a parte orbital da função de onda dos elétrons é dada por:

$$\phi_{\alpha}(\vec{r}) = \frac{1}{V^{1/2}} e^{i\vec{k}_{\alpha} \cdot \vec{r}} \quad (II.15)$$

onde  $V$  é o volume ocupado pelo gás e para cada  $\phi_{\alpha}$  temos um elétron com spin "up" e outro com spin "down". Os  $\vec{k}_{\alpha}$ 's possíveis são todos aqueles menores, em módulo, que o momento de Fermi, que pode ser definido em termos da densidade do gás como:

$$k_F = \left[ 3\pi^2 \frac{N}{V} \right]^{1/3}$$

e cada um destes vetores  $k_{\alpha}$ 's ocupa um volume igual a  $\frac{8\pi^3}{V}$  no espaço recíproco.

Substituindo a expressão (II.15) em (II.12) obtemos:

$$\chi_E = - \sum_{\beta=1}^N \frac{1}{V} \delta_{\sigma_{\alpha}, \sigma_{\beta}} n_{\beta} \int e^{i(\vec{k}_{\alpha} - \vec{k}_{\beta}) \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} \frac{2}{r_{12}} d^3 r_2 \quad (II.16)$$

Substituindo a  $\sum_{\beta=1}^N$  por  $\int_0^{k_F} \frac{V}{8\pi^3} d^3 k_{\beta}$  e realizando ambas as integrais obtemos:

$$\chi_E = - \frac{4}{\pi} k_F F(\eta) \quad (II.17)$$

onde

$$\eta = \frac{k_{\alpha}}{k_F} \quad (II.18a)$$

$$e \quad F(\eta) = \frac{1}{2} + \frac{1 - \eta^2}{4\eta} \ln \left| \frac{1 + \eta}{1 - \eta} \right| \quad (II.18b)$$

Em 1951 Slater propôs uma aproximação para o potencial de troca<sup>73</sup> que se tornou clássica pelas simplificações introduzidas. Baseia-se nas seguintes hipóteses.

1) A densidade eletrônica de sistemas não homogêneos, tais co-



mo átomos, sólidos, etc..., pode ser aproximada pela densidade eletrônica de um gás de elétrons livres.

2) Todos os elétrons do sistema estão submetidos a um mesmo potencial de troca, ou seja, a um potencial de troca médio.

O potencial de troca médio de um gás homogêneo é:

$$\bar{\chi}_E = \frac{\int^{k_F} \chi_E d^3k_\alpha}{\int^{k_F} d^3k_\alpha} = - \frac{3}{\pi} k_F \quad (II.19)$$

e portanto, pela primeira hipótese temos:

$$\chi_S = - 6 \left[ \frac{3}{8\pi} \rho(\vec{r}) \right]^{1/3} \quad (II.20)$$

onde  $\rho(\vec{r})$  é a densidade local do sistema não homogêneo.

Esta aproximação pode ser aplicada a sistemas eletrônicos com número de elétrons de spin "up" igual ao número de elétrons com spin "down". Quando estes números são diferentes, podemos aproximar o potencial de troca do sistema ao de dois gases homogêneos com spins diferentes, definindo dois momentos de Fermi.

$$k_{F\uparrow} = \left[ 6\pi^2 \rho_\uparrow(\vec{r}) \right]^{1/3} \quad (II.21a)$$

$$k_{F\downarrow} = \left[ 6\pi^2 \rho_\downarrow(\vec{r}) \right]^{1/3} \quad (II.21b)$$

e assim obtemos

$$\chi_{S\uparrow} = - 6 \left[ \frac{3}{4\pi} \rho_\uparrow(\vec{r}) \right]^{1/3} \quad (II.22a)$$

$$\chi_{S\downarrow} = - 6 \left[ \frac{3}{4\pi} \rho_\downarrow(\vec{r}) \right]^{1/3} \quad (II.22b)$$

Quando houver equilíbrio de spins teremos:

$$\rho_\uparrow(\vec{r}) = \rho_\downarrow(\vec{r}) = \frac{\rho(\vec{r})}{2} \quad (II.23)$$

e

$$k_{F\uparrow} = k_{F\downarrow} = k_F - \left[ 3\pi^2 \rho(\vec{r}) \right]^{1/3} \quad (\text{II.24})$$

Introduzindo a aproximação de Slater nas equações (II.13), obtemos as equações de Hartree-Fock-Slater com polarização de spin.

$$\left\{ -\vec{\nabla}_1^2 + V_c(\vec{r}_1) - 6 \left[ \frac{3}{4\pi} \rho_{\uparrow}(\vec{r}_1) \right]^{1/3} \right\} \phi_{\alpha\uparrow}(\vec{r}_1) = \epsilon_{\alpha\uparrow} \phi_{\alpha\uparrow}(\vec{r}_1) \quad (\text{II.25a})$$

$$\left\{ -\vec{\nabla}_1^2 + V_c(\vec{r}_1) - 6 \left[ \frac{3}{4\pi} \rho_{\downarrow}(\vec{r}_1) \right]^{1/3} \right\} \phi_{\alpha+1\downarrow}(\vec{r}_1) = \epsilon_{\alpha+1\downarrow} \phi_{\alpha+1\downarrow}(\vec{r}_1) \quad (\text{II.25b})$$

Esta expressão facilita muito o cálculo das funções de onda e das energias, entretanto verificou-se que os valores de energia de sistemas atômicos calculados desta maneira eram maiores que os valores fornecidos pela equação de Hartree-Fock.

Outra aproximação local, que surgiu logo após a de Slater, é a de Gaspar-Kohn-Sham<sup>25,44</sup>, baseada também em gases homogêneos, mas com um procedimento diferente. A expressão obtida por eles para o potencial de troca, também pode ser obtida se a aproximação local do gás de elétrons livres é feita na expressão da energia total de Hartree-Fock (II.7) e depois é feita a variação das auto-funções  $\phi_{\alpha}$ 's para a obtenção da equação de auto-valores. O potencial de troca de Gaspar-Kohn-Sham é:

$$X_{\text{GKS}} = \frac{2}{3} X_S \quad (\text{II.26})$$

Entretanto os cálculos efetuados com esta aproximação também discordam dos valores experimentais e dos cálculos Hartree-Fock, só que esta aproximação fornece valores de ener-

gia menores que os valores de Hartree-Fock.

O próximo passo então, foi tentar usar um termo de troca intermediário entre  $\chi_S$  e  $\chi_{GKS}$  do tipo:

$$\chi_\alpha = \alpha \chi_S \quad (II.27)$$

onde  $\alpha$  é um parâmetro podendo assumir valores entre  $\frac{2}{3}$  e 1. Snow<sup>77</sup> em 1964, num cálculo de bandas de cobre, mostrou que usando-se um  $\alpha = \frac{5}{6}$  podia obter resultados muito mais próximos dos valores experimentais. Assim surgiram vários critérios para determinar o valor de  $\alpha$  a ser utilizado e os principais são os seguintes:

1) Berrondo e Gocinsky<sup>2</sup>. Este método consiste em descobrir o  $\alpha$ , para cada elemento, que satisfaça o teorema do Virial para a energia total de Hartree-Fock. Este critério surgiu a partir da observação que as funções  $\phi_\alpha$ 's calculadas pelas equações de Hartree-Fock satisfazem o teorema do virial, o que não acontece necessariamente quando se usa as aproximações de Slater ou Gaspar-Kohn-Sham. Assim, definiram  $\alpha$  de modo que as funções de onda obtidas por esta aproximação satisfizessem a relação:

$$\langle V(\chi_\alpha) \rangle = -2 \langle T(\chi_\alpha) \rangle \quad (II.28)$$

2) Kmetko<sup>41</sup>. Obteve o parâmetro  $\alpha$  minimizando a energia total de Hartree-Fock em função de  $\alpha$ . Isto é feito introduzindo-se os orbitais  $\phi_\alpha(\alpha)$ , obtidos pelo método  $\chi_\alpha$ , na expressão (II.7) e assim achar o valor de  $\alpha$  que torna  $E_{HF}$  mínimo.

3) Schwarz<sup>67</sup>. Este critério determina o valor de  $\alpha$  impondo que a energia total obtida pela aproximação  $\chi_\alpha$  seja igual à energia total de Hartree-Fock. Convém notar que este pro

cedimento depende da existência de um cálculo atômico do tipo Hartree-Fock. Schwarz baseou-se em cálculos atômicos feitos por Mann<sup>56</sup> para determinar este parâmetro para uma grande quantidade de átomos.

Observa-se que o valor de  $\alpha$  varia não só de elemento para elemento, mas também com a ionicidade e a configuração dos átomos. Isto trás um sério problema quando queremos aplicar a aproximação  $X\alpha$  para moléculas ou sólidos, pois é impossível se determinar "a priori" qual será a ionicidade de um elemento ao participar de uma ligação química.

Este aspecto também foi investigado por Schwarz<sup>67</sup> e concluiu que para diferentes configurações atômicas as variações no valor de  $\alpha$  não ultrapassam a terceira casa decimal. Assim pode ser justificado que o átomo carregue o seu  $\alpha$  para o sólido ou molécula.

Como veremos mais adiante, esta aproximação tem uma profunda influência em nossos cálculos.

- CAPÍTULO III -

O MÉTODO CELULAR VARIACIONAL (MCV)

III-1. A FORMULAÇÃO ORIGINAL

No capítulo anterior mostramos como os problemas de cálculo de estrutura eletrônica podem ser reduzidos à solução da equação de Hartree-Fock. No caso atômico, os potenciais que entram nas equações de auto-valores são esférico simétricos. Isto traz uma certa simplicidade no tratamento deste problema, podendo a parte orbital da função de onda de uma partícula ser escrita como o produto de uma função radial por uma harmônica esférica.

Quando passamos a estudar moléculas e sólidos, nos defrontamos com alguns problemas adicionais, por exemplo, como descrever os potenciais médios aos quais os elétrons estão sujeitos ou como descrever as funções de onda. As diferentes aproximações para contornar estas questões, deram origem aos métodos de cálculo hoje existentes.

O Método Celular Variacional (MCV) proposto por Ferreira e Leite<sup>20,21</sup> constitui-se numa versão do método celular de Wigner-Seitz-Slater<sup>47</sup>. Assim como sua formulação original<sup>88</sup>, baseia-se na decomposição do espaço molecular ou cristalino em células, cada uma circundando um átomo ou uma região intersticial. Dentro de cada uma destas células o verdadeiro potencial é aproximado por sua média esférica em relação ao centro da célula, o que simplifica a solução da equação de onda de um elétron. A diferença em relação à formulação original é que agora o problema da condição de contorno das funções de onda sobre as células é reformulado de forma variacional.

A flexibilidade da escolha das células no MCV contribui para uma representação mais realista do espaço molecular ou cristalino, podendo superar as dificuldades que a aproximação muffin-tin para o potencial, utilizada por outros métodos<sup>40,43</sup>, acarreta em sistemas cristalinos não compactos ou em sistemas moleculares onde a região de potencial constante é muito grande.

No que se refere à sua aplicação a moléculas, atualmente a auto-consistência implantada no método só se aplica a sistemas diatômicos, entretanto não existe, em princípio, nenhuma limitação quanto à sua extensão para sistemas poliatômicos.

Nas moléculas diatômicas as células são construídas de tal forma que nos possibilite escrever o potencial de um elétron como sendo esférico simétrico dentro de cada uma delas, sem que nos afastemos muito do potencial verdadeiro.

Em princípio, o MCV admite formas arbitrárias para as células, entretanto os cálculos podem ser bastante simplificados se as superfícies que limitam as células forem planas ou esféricas.

Uma análise do comportamento do potencial em diferentes regiões do espaço pode servir de guia para a construção destas células. Em regiões próximas dos núcleos atômicos, pode-se considerar que o elétron está sujeito a um potencial central com origem nos respectivos núcleos. Já nas regiões distantes dos núcleos atômicos, o potencial sentido por um elétron não é muito diferente do potencial devido a uma carga efetiva situada no centro de massa da molécula.

Este raciocínio conduz à construção de três células, duas em torno dos átomos e uma terceira abrangendo o resto do

espaço. A forma destas células é apresentada na Figura III-1.

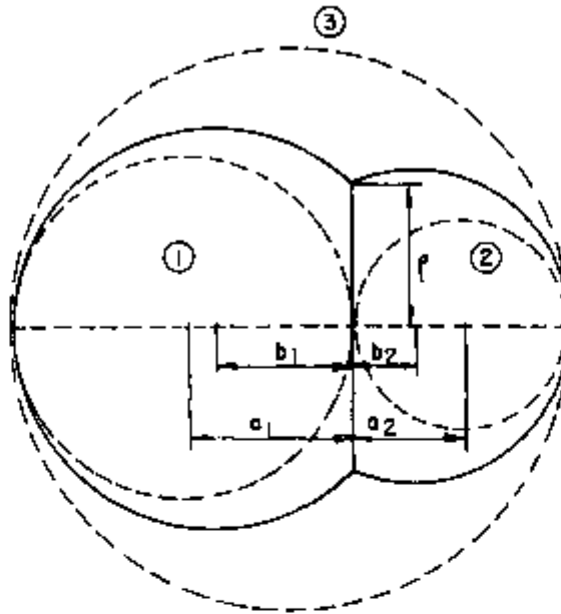


FIGURA III-1. Divisão do espaço molecular para moléculas diatômicas.

Internamente à estas células são definidas algumas regiões limitadas por esferas que podem ou não tangenciar as calotas, onde além do potencial a densidade de carga também é feita esférico simétrica. Na região externa a estas esferas inscritas a densidade eletrônica é feita constante.

Na definição das dimensões da célula, os parâmetros  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  e  $\rho$  podem variar livremente, entretanto este excesso de liberdade torna difícil um estudo sobre a convergência da energia. Como sugerido pelos autores<sup>22-IV</sup>, o plano se posiciona de tal forma que a distância interatômica seja dividida proporcionalmente ao raio covalente dos átomos e a distância  $\rho$  pode ser escolhida de modo a tornar mínima a energia.

Feita a aproximação para a descrição do potencial, o problema se resume em resolver a equação de Schrödinger dentro de cada uma destas regiões e impor a continuidade da função de

onda nas fronteiras das células, o que no MCV se resume num só problema. Adota-se a seguinte expressão variacional para o auto-valor de energia de uma partícula:

$$\begin{aligned} \left[ \sum_i \int d^3r_i \phi_i^* \phi_i \right] \epsilon &= \sum_i \int d^3r_i \phi_i^* (-\nabla^2 + V) \phi_i + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{S_{ij}} \int dS_{ij} (\phi_i - \phi_j) (\partial_n \phi_j^* - \partial_n \phi_i^*) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{S_{ij}} \int dS_{ij} (\phi_i^* - \phi_j^*) (\partial_n \phi_j - \partial_n \phi_i), \end{aligned} \quad (III.1)$$

onde as integrais em  $d^3r_i$  são integrais de volume dentro de cada uma das células especificadas pelo índice  $i$ , e as integrais em  $dS_{ij}$ , são integrais nas superfícies de separação entre as células  $i$  e  $j$ . Os termos de superfície tem no integrando expressões como  $\partial_n \phi_i$ , que são derivadas normais da função de onda sobre a superfície  $S_{ij}$ , dirigida para fora da célula  $i$ . Nota-se também que este funcional é escrito em termos de unidades atômicas, onde  $\hbar = 1$ ,  $m = \frac{1}{2}$  e  $e = \sqrt{2}$ .

Quando fazemos variações  $\delta\phi_k^*$  na função de onda dentro de uma célula  $k$ , obtemos que o funcional  $\epsilon$  da equação (III.1) é extremo se:

$$(-\nabla^2 + V) \phi_i = \epsilon \phi_i \quad (III.2)$$

e

$$\begin{cases} \phi_i|_{S_{ij}} = \phi_j|_{S_{ij}} \\ \partial_n \phi_i|_{S_{ij}} = -\partial_n \phi_j|_{S_{ij}} \end{cases} \quad (III.3)$$

ou seja, a equação de Schrödinger deve ser obedecida dentro de cada uma das células e a função de onda deve ser contínua sobre a fronteira das células. Assim resolver a equação de Schrödinger é equivalente a encontrar a função de onda que torna o



funcional  $\epsilon$  um extremo.

É um procedimento bastante genérico expandir a função de onda  $\phi_i$  dentro de cada célula em termos de um conjunto completo de funções e impor que a função de onda adequada é aquela cujos coeficientes de expansão fazem  $\epsilon$  da equação (III.1) um extremo. No MCV, dentro de cada célula o potencial é esférico simétrico, portanto pode-se fazer uma expansão em termos de harmônicas esféricas centradas em cada uma das células, assim

$$\phi_i(\vec{r}_i) = \sum_{\lambda} A_{i\lambda} f_{i\lambda}(\vec{r}_i) \tag{III.4}$$

com, 
$$f_{i\lambda}(\vec{r}_i) = R_{\ell}^{\epsilon_0}(r_i) Y_{\lambda}(\vec{r}_i) \tag{III.5}$$

onde o índice  $\lambda$  indica o par de índices  $\ell$  e  $m$  das harmônicas esféricas  $Y_{\ell}^m(\vec{r}_i)$  e  $R_{\ell}^{\epsilon_0}$  é a solução da parte radial da equação de Schrödinger

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + V(r) + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] \left[ r R_{\ell}^{\epsilon_0}(r) \right] = \epsilon_0 \left[ r R_{\ell}^{\epsilon_0}(r) \right] \tag{III.6}$$

para a energia  $\epsilon_0$  que, antes de se especificar as condições de contorno, pode assumir qualquer valor, desde que  $R_{\ell}^{\epsilon_0}$  seja regular na origem e no infinito.

Para encontrar os coeficientes  $A_{i\lambda}$ , devemos substituir a expressão (III.4) na equação (III.1), fazer variações arbitrárias nos coeficientes  $A_{i\lambda}^*$  e impor que a variação na energia  $\epsilon$  seja nula. Com isto chegamos ao seguinte sistema de equações lineares:

$$\sum_{j\lambda'} \left[ \int f_{i\lambda}^* (-\nabla^2 + V) f_{j\lambda'} d^3r_i + H_{i\lambda, j\lambda'} - \epsilon \int f_{i\lambda}^* f_{j\lambda'} d^3r_i \right] A_{j\lambda'} = 0 \tag{III.7}$$

onde,

$$H_{i\lambda, j\lambda'} = (1 - \delta_{ij}) \int dS_{ij} \left\{ f_{j\lambda'} \partial_n f_{i\lambda}^* + f_{i\lambda}^* \partial_n f_{j\lambda'} \right\} \quad (\text{III.8})$$

Este sistema só terá solução se a matriz dos coeficientes  $A_{j\lambda'}$  tiver determinante nulo, ou seja,

$$\det \left| \int f_{i\lambda}^* \left\{ -\nabla^2 + V(r) - \epsilon \right\} f_{j\lambda'} d^3r_i + H_{i\lambda, j\lambda'} \right| = 0 \quad (\text{III.9})$$

Na expressão acima as funções  $f_{i\lambda}$  dependem implicitamente do parâmetro  $\epsilon_0$ , e isto nos permite fixar este valor como sendo o valor procurado  $\epsilon$  explicitado na mesma equação, portanto a matriz secular pode ser simplificada para:

$$\sum_{j\lambda'} H_{i\lambda, j\lambda'} A_{j\lambda'} = 0 \quad (\text{III.10})$$

Temos portanto uma matriz cujos elementos são integrais de superfície de funções que dependem implicitamente de  $\epsilon$ . Com isto, mudando-se o valor de  $\epsilon$ , pode-se levantar uma curva  $\det | H(\epsilon) |$  e determinar os valores de  $\epsilon$  para os quais a curva corta o eixo da energia. Os valores de  $\epsilon$  para os quais o determinante se anula são os auto-valores procurados de energia.

Convém notar que no MCV a busca dos auto-valores é feita buscando-se não os zeros de  $\det | H(\epsilon) |$ , mas sim os zeros de  $\left\{ \text{tr } H^{-1}(\epsilon) \right\}^{-1}$ , ou seja, os zeros do inverso do traço da matriz inversa de  $H$ , pois se  $\det | H | = 0$ , então

$$\left\{ \text{tr } H^{-1} \right\}^{-1} = 0.$$

Observamos que uma redução das dimensões da matriz  $H$  através de uma escolha adequada do conjunto de funções de expansão otimiza os cálculos tornando-os mais rápidos. Uma esco

lha eficiente das funções da expansão pode ser feita tendo-se em mente a simetria do orbital molecular para o qual se está procurando o auto-valor. A indicação de como isto pode ser feito encontra-se no Apêndice A.

Além disso, no MCV, é possível obter uma expressão para um critério de precisão que permite controlar a qualidade da base escolhida. Este fato é citado<sup>21</sup> como uma grande vantagem do MCV sobre outros métodos para cálculos de estrutura eletrônica.

Vemos também que, para a construção da matriz secular, precisamos integrar a parte radial da equação de Schrödinger e obter as funções radiais  $R_{\ell}^{\epsilon_0}$ . Para isto é preciso que o potencial de um elétron esteja definido. No MCV a definição do potencial eletrostático está intimamente relacionada com o cálculo da energia total da molécula, visto que a energia eletrostática de interação depende da densidade de carga assumida e do potencial gerado por esta mesma distribuição de carga.

Segundo os autores<sup>22-IV</sup>, a energia total da molécula deve ser calculada através de uma expressão variacional, cujo extremo define o potencial. A expressão adotada é a seguinte:

$$E = \sum_{\alpha} K \left[ \phi_{\alpha}, \phi_{\alpha}^* \right] + E_X[n] + U[n-p, c] - S[p] + \int V[p-n] \quad (\text{III.11})$$

cujos termos tem o seguinte significado:

—  $\rho(\vec{r}) = \sum_{\alpha} p_{\alpha}(\vec{r}) = \sum_{\alpha} \phi_{\alpha}^*(\vec{r}) \phi_{\alpha}(\vec{r})$  é a verdadeira densidade

de de carga eletrônica total do sistema, enquanto que  $n(\vec{r})$ , é a densidade de carga assumida como sendo "muffin-tin". Ao longo do processo de auto-consistência,  $n(\vec{r})$  deve tender a  $\rho(\vec{r})$  e quando este processo estiver convergido, em princípio, estas duas densidades de carga devem ser iguais.

—  $\rho(\vec{r}) = \sum_n Z_n \delta(\vec{r} - \vec{r}_n)$  é a densidade de carga dos núcleos, considerados como pontuais.

—  $\sum_{\alpha} K[\phi_{\alpha}^*, \phi_{\alpha}]$  é o funcional de energia cinética eletrônica que, segundo a expressão (III.1), inclui integrais de superfície com a finalidade de tornar a função de onda contínua em todo o espaço. Aqui a soma em  $\alpha$  é feita sobre todos os estados eletrônicos.

$$E_X[n] = -\alpha \frac{3\beta}{4} \int n(\vec{r})^{4/3} d^3r \quad (\text{III.12})$$

é a energia de interação de troca segundo a aproximação  $X_{\alpha}$  explicitada no capítulo anterior. Nesta expressão  $\beta$  é a constante  $-6(3/8\pi)^{1/3}$ ,  $n(\vec{r})$  é a densidade de carga assumida e  $x_{\alpha}$  é um parâmetro que pode assumir valores entre 1, caso em que a aproximação local para o potencial de exchange é feita segundo Slater<sup>73</sup>, e 2/3, caso em que a aproximação é feita segundo Gaspar-Kohn-Sham<sup>44</sup>.

—  $U[n-p, c]$  é o funcional de energia eletrostática de interação entre as cargas, que depende da densidade de carga dos elétrons  $n(\vec{r})$  e dos núcleos  $\rho(\vec{r})$  e do potencial coulombiano gerado por estas mesmas cargas. No MCV este funcional é expresso por:

$$U[n-p, c] = \int \left[ (n-p) + \frac{1}{16\pi} \nabla^2 c \right] c d^3r + \\ + \frac{1}{16\pi} \sum_i \int dS_i^+ \left[ (c_i^+ - c_i) \partial_n c_i^+ - c_i (\partial_n c_i + \partial_n c_i^+) \right] \\ - \frac{1}{16\pi} \sum_{ij} \int dS_{ij} (c_i \partial_n c_j + c_j \partial_n c_i) \quad (\text{III.13})$$

onde  $S_i^+$  são as superfícies das esferas inscritas às células  $i$ ,  $c_i^+(\vec{r})$  é o potencial coulombiano dentro das esferas inscri

tas e  $c_i(\vec{r})$  é esta função entre a esfera inscrita e a superfície delimitadora da célula  $i$ . A segunda soma é feita sobre as superfícies de separação entre as células  $i$  e  $j$ .

A expressão deste funcional é tomada em analogia ao funcional de energia cinética da expressão (III.1) e nos diz que  $U$  é extremo com relação a  $c(\vec{r})$  quando é solução da equação de Poisson

$$\nabla^2 c = -8\pi (n-p) \quad (\text{III.14})$$

e é contínuo com derivadas contínuas sobre todas as superfícies.

Quando  $c(\vec{r})$  satisfaz a equação (III.14) o funcional  $U$  pode ser escrito como:

$$U = \frac{1}{2} \int (n-p) c(\vec{r}) d^3r + \text{termos de superfície} \quad (\text{III.15})$$

onde os termos de superfície são os termos debaixo das somatórias da equação (III.13).

Sendo solução da equação de Poisson,  $c(\vec{r})$  pode ser escrito como:

$$c(\vec{r}) = 2 \int \frac{[n(\vec{r}') - p(\vec{r}')] d^3r'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (\text{III.16})$$

onde a integral de volume é feita sobre todo o espaço.

A integral da equação (III.16) nos conduz a diferentes expressões para o potencial coulombiano dentro de cada uma das regiões especificadas. Dentro das esferas inscritas obtemos:

$$c_i^i(\vec{r}) = A_i^i - \frac{ZZ_i}{r} + \frac{8\pi}{r} \int_0^r r'^2 n_i(r') dr' - 8\pi \int_0^r r' n_i(r') dr' \quad (\text{III.17})$$

onde  $Z_i$  é a carga elétrica do núcleo em torno do qual é construída a  $i$ -ésima célula e  $n_i(r)$  é a densidade de carga feita

esférico simétrica nesta região. Para a região interna à esfera inscrita na terceira célula obtemos:

$$c'_0(r) = - \frac{8\pi}{r} \int_r^\infty r^2 n_0(r) dr + 8\pi \int_r^\infty r n_0(r) dr \quad (\text{III.18})$$

Fora das esferas inscritas obtemos:

$$c_i(r) = A_{i,0} + \frac{A_{i,1}}{r} - \frac{4}{3} \pi \bar{n}_i r^2 \quad (\text{III.19})$$

onde  $\bar{n}_i$  é a densidade de carga feita constante nesta região.

Nas equações acima as constantes  $A'_i$ ,  $A_{i,0}$  e  $A_{i,1}$  podem assumir quaisquer valores sem que com isto a equação (III.14) deixe de ser obedecida, entretanto para que  $U$  e conseqüentemente  $H$  sejam extremos é preciso que as continuidades de  $c(r)$  e de sua derivada sejam garantidas.

Estas constantes são ajustadas substituindo-se as equações (III.17), (III.18) e (III.19) na expressão (III.13), com isto a dependência de  $U$  com a função passa a ser uma dependência com relação às constantes  $A_{i,n}$  e  $A'_i$ . Para  $U$  ser um extremo com relação à escolha da função  $c$ , é preciso que  $\frac{\partial U}{\partial c} = 0$  o que quer dizer que  $\frac{\partial U}{\partial A'_i} = 0$  e  $\frac{\partial U}{\partial A_{i,n}} = 0$ . Pode-se mostrar que  $\frac{\partial U}{\partial A'_i} = 0$  independentemente dos valores de  $A'_i$ ,  $A_{i,0}$  e  $A_{i,1}$ . Isto significa que o potencial dentro das esferas inscritas pode ser deslocado sem com isto alterar o valor de  $U$ , o que permite forçar a continuidade de  $c(r)$  sobre as esferas inscritas. Neste caso restam 6 valores de  $A$  para serem determinados, ou seja,  $A_{i,n}$  onde  $n = 0, 1$  e  $n = 1, 2, 3$ . Pode-se mostrar que das 6 equações lineares que se obtém a partir de  $\frac{\partial U}{\partial A_{i,n}} = 0$ , somente 3 delas são independentes podendo-se eliminar as equações correspondentes a  $\frac{\partial U}{\partial A_{i,0}} = 0$  e fixar à vontade os parâmetros  $A_{i,0}$ . Uma maneira de fi

xar estes parâmetros, é impondo a continuidade do potencial da do pela equação (III.19) com o potencial da célula externa da do pela equação (III.18). Após a determinação das constantes  $\Lambda_{i,n}$ , impõem-se a continuidade sobre as esferas inscritas e assim as constantes  $\Lambda'_i$  são determinadas.

—  $S[p]$  é a auto-energia dos núcleos, interação esta que está incluída indevidamente na energia eletrostática  $U$  e portanto deve ser descontada.

—  $\int V(\rho-n) d\vec{r}$  é um termo em que  $V$  é um multiplicador de Lagrange e é introduzido na expressão da energia global para que se possa trabalhar com a densidade de carga  $n$  ao invés da densidade verdadeira  $\rho$ .

A energia global calculada desta maneira é portanto função de  $\phi_\alpha$ ,  $\phi_\alpha^*$ ,  $n$ ,  $V$  e  $c$  e, de acordo com o princípio variacional, deve-se exigir que ele seja estacionário para variações arbitrárias destas mesmas funções.

a) Variações em  $\phi_\alpha^*$ : o vínculo que normaliza a função de onda do  $\alpha$ -ésimo estado

$$\int \phi_\alpha^* \phi_\alpha d^3r = 1 \quad (\text{III.20})$$

pode ser incluído na expressão da energia global usando a técnica dos multiplicadores de Lagrange. Assim,

$$E' = E + \sum_\alpha \epsilon_\alpha \left[ 1 - \int \phi_{\alpha,i}^* \phi_{\alpha,i} d^3r_i \right] \quad (\text{III.21})$$

Isto é feito apenas para garantir a normalização das funções de onda. Para uma variação  $\delta\phi_{\alpha,i}^*$ , as equações (III.1), (III.13) e (III.21) permitem escrever que  $\delta E' = 0$  se as condições

$$(-\nabla^2 + V) \phi_{\alpha,i} = \epsilon_\alpha \phi_{\alpha,i} \quad (\text{III.22})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \phi_{\alpha,i} = \phi_{\alpha,j} \quad \text{sobre } S_{ij} \\ \partial_n \phi_{\alpha} = - \partial_n \phi_{\alpha,j} \quad \text{sobre } S_{ij} \end{array} \right. , \quad (\text{III.22})$$

que são as condições já impostas pelo funcional de energia cinética.

b) Variações em  $V$ : para uma variação em  $V$ , a energia global é estacionária quando  $n = \rho$ .

c) Variações em  $n$ : A energia global é estacionária para uma variação em  $n$  quando

$$V = \frac{\delta U}{\delta n} + \frac{\delta E_x}{\delta n} , \quad (\text{III.23})$$

onde  $E_x$  e  $U$  são os integrandos da energia de troca e da energia eletrostática. A equação (III.22) indica que  $V$  é o potencial de um elétron, o que permite concluir que  $\frac{\delta U}{\delta n}$  deve ser identificado como o potencial coulombiano  $c(\vec{r})$ .

c) Como já foi frisado anteriormente, a energia global será extrema se

$$\frac{\delta E}{\delta c} = \frac{\delta U}{\delta c} = 0 \quad (\text{III.24})$$

O processo de determinação da energia global  $E$  da equação (III.11) é feito de forma auto-consistente. Assume-se primeiramente uma densidade de carga esférico simétrica para cada um dos átomos, do tipo<sup>51</sup>

$$n(r) = \frac{N_1 \delta_1^2}{4\pi} \frac{e^{-\delta_1 r}}{r} + \frac{N_2 \delta_2^2}{4\pi} \frac{e^{-\delta_2 r}}{r} \quad (\text{III.25})$$

Nesta equação com quatro parâmetros  $N_1$ ,  $N_2$ ,  $\delta_1$  e  $\delta_2$ , dois deles,  $N_1$  e  $N_2$ , podem ser relacionados resolvendo-se a equação de Poisson com as seguintes condições de contorno:



$$c(r) \rightarrow 0 \quad \text{se } r \rightarrow 0$$

$$c(r) \rightarrow -\frac{ZZ}{r} \quad \text{se } r \rightarrow \infty$$

Assim, obtêm-se que

$$c(r) = -\frac{2N_1}{r} e^{-\delta_1 r} - \frac{2N_2}{r} e^{-\delta_2 r}, \quad (\text{III.26})$$

onde  $N_1 + N_2 = Z$ .

As outras relações que determinam estes parâmetros, são encontradas impondo-se que este funcional obedeça ao modelo atômico estatístico de Thomas-Fermi tornando seu funcional um extremo, e também torne a energia total do átomo um extremo.

A partir destas densidades de cargas atômicas, gera-se uma densidade de carga esférico simétrica dentro das esferas inscritas, tomando-se a média esférica da soma das densidades atômicas assumidas. Fora das esferas inscritas a densidade de carga é feita constante de acordo com:

$$\bar{n}_j = \frac{Q_j}{P_j} \quad (\text{III.27})$$

onde  $P_j$  é o volume da célula  $j$  fora da esfera inscrita e  $Q_j$  é definido como:

$$Q_j = \begin{cases} Z_j - 4\pi \int_0^{R_j} r^2 n_j(r) dr, & \text{para as células atômicas} \\ -4\pi \int_{R_j}^{\infty} r^2 n_j(r) dr, & \text{para a célula externa} \end{cases} \quad (\text{III.28})$$

onde  $R_j$  é o raio da esfera inscrita à célula  $j$ .

Com esta densidade de carga assumida, calcula-se a contribuição do termo de troca para a energia global de acordo com a equação (III.12) e em seguida gera-se o potencial coulombiano de acordo com as equações (III.17), (III.18) e (III.19).

Tendo-se a densidade de carga e o valor do potencial coulombiano em todo o espaço, calcula-se a energia eletrostática conforme a equação (III.13), da qual se subtrai o termo de auto-energia dos núcleos e determina-se a diferença  $\frac{1}{2} \int \rho c - U[q, c]$ , entre as equações (III.13) e o primeiro termo de (III.15), que é um controle da convergência do processo.

Feito isto, o potencial de um elétron  $V$  pode ser determinado somando-se as contribuições do potencial coulombiano e do potencial de exchange de acordo com a equação (III.23). Este é considerado o potencial inicial da primeira iteração.

A partir deste potencial, resolve-se a parte radial da equação de Schrödinger para cada função  $f_{i\lambda}$  da expansão de um orbital, em seguida monta-se a equação secular de acordo com a equação (III.8) e busca-se o valor de  $\epsilon$  que faz  $(\text{tr } H^{-1})^{-1}$  igual a zero. Feito isto, seria natural voltar ao sistema de equações (III.10), onde o valor de  $\epsilon$  encontrado no estágio anterior é um parâmetro implícito, e determinar os coeficientes da expansão da função de onda e assim gerar uma distribuição devida a este orbital, entretanto, o MCV é capaz de fornecer uma expressão para a densidade de carga onde é necessário apenas o conhecimento dos elementos da matriz  $H^{-1}$ . Assim a densidade de cargas devida à função de onda de um orbital molecular é gerada. Este procedimento deve-se repetir para todos os orbitais moleculares da configuração eletrônica do estado molecular para o qual se está procurando uma solução.

Somando-se todas estas densidades de carga, obtemos uma nova função  $n(r)$  e a partir dela um novo potencial coulombiano. Este potencial é entendido como o potencial final da primeira iteração e, nesta altura, calcula-se a máxima diferença entre os potenciais inicial e final, sendo este valor um ou

tro controle da convergência.

Finalmente calcula-se a energia global da molécula a través da expressão (III.11). Convém notar que, os auto-valores de energia corretos de cada orbital, ou seja, os valores que tornam  $(\det H^{-1})^{-1}$  igual a zero, fazem as funções de onda contínuas, o que quer dizer que os termos de superfície do funcional de energia cinética de (III.11) são nulos. Isto permite reagrupar as integrais de volume  $\int \phi_{\alpha}^* (-\nabla^2) \phi_{\alpha} d^3r$  e  $\int V \rho d^3r$  nesta mesma expressão, sendo que assim a energia global pode ser calculada por

$$E = \sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha} + E_x[n] + U[n-p, c] - S[p] - \int V(r) n(r) d^3r, \quad (III.29)$$

onde a soma sobre  $\epsilon_{\alpha}$  é a soma dos auto-valores dos orbitais moleculares (MO's) já determinados.

A partir daqui inicia-se realmente o processo de auto-consistência, misturando-se os potenciais final e inicial da primeira iteração de maneira conveniente<sup>22-IV</sup> para que a convergência do processo seja acelerada, gerando-se assim um potencial inicial para a segunda iteração. Com este potencial resolve-se novamente a parte radial da equação de Schrödinger para todas as funções  $f_{i\lambda}$  da expansão dos MO's, monta-se a matriz  $H$  e recalcula-se uma densidade de cargas para cada MO ocupado. Assim gera-se um novo potencial que é misturado de forma conveniente com potenciais anteriores para dar início a uma nova iteração.

Este ciclo é repetido até que um dos dois critérios de convergência citados seja aceitável.

### III-2. O MCV COM POLARIZAÇÃO DE SPIN<sup>64</sup>

Como vimos no Capítulo II, na aproximação de Hartree-Fock o potencial médio sentido por um elétron depende de seu spin, caso estejamos tratando um sistema de camadas abertas. Este efeito aumenta à medida em que o número de elétrons de spin "up" se afasta do número de elétrons de spin "down".

Esta dependência é bastante visível nos auto-valores das equações de Hartree-Fock, entretanto pode ser considerado relativamente pequeno no valor de energia total, caso o número de elétrons com spin "up" não seja muito diferente do número de elétrons com spin "down". Além disso, para que este efeito seja levado em consideração o volume do cálculo a ser efetuado deve ser duplicado. Por estas razões a formulação original do MCV não leva em consideração a dependência das funções de onda e dos auto-valores com o spin.

A polarização de spin surge naturalmente no MCV se definirmos dois potenciais de um elétron

$$V(r) = \begin{cases} V_{\uparrow} & \text{para elétrons de spin "up"} \\ V_{\downarrow} & \text{para elétrons de spin "down"} \end{cases}$$

esfericamente simétricos em todas as regiões do espaço molecular.

Assim as funções de onda de elétrons do mesmo orbital devem ser diferentes na sua parte radial,

$$\phi_i(\sigma) = \sum_{\lambda} A_{i\lambda}(\sigma) R_{\lambda}^{\epsilon_0}(r_i, \sigma) Y_{\lambda}(\vec{r}_i) \quad (\text{III.30})$$

onde  $\sigma$  é a coordenada de spin, e desta forma as energias orbitais  $\epsilon_0$  que definem as funções radiais também dependem do spin. Estes valores de energia podem ser determinados por uma expressão variacional análoga à expressão (III.1), onde agora

deve ser inserido o potencial correto.

$$\begin{aligned}
 & \left[ \sum_i \int d^3r_i \phi_i^*(\sigma) \phi_i(\sigma) \right] \epsilon(\sigma) = \\
 & = \sum_i \int d^3r_i \phi_i^*(\sigma) \left[ -\vec{\nabla}^2 + V(\sigma) \right] \phi_i(\sigma) + \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{S_{ij}} \int dS_{ij} \left\{ \phi_i(\sigma) - \phi_j(\sigma) \right\} \left\{ \partial_n \phi_j^*(\sigma) - \partial_n \phi_i^*(\sigma) \right\} \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{S_{ij}} \int dS_{ij} \left\{ \phi_i^*(\sigma) + \phi_j^*(\sigma) \right\} \left\{ \partial_n \phi_j(\sigma) + \partial_n \phi_i(\sigma) \right\} \quad (\text{III.31})
 \end{aligned}$$

onde  $\epsilon(\sigma)$  assume os valores  $\epsilon_+$  e  $\epsilon_-$  correspondente aos potenciais  $V_+$  e  $V_-$ . Observamos assim que o número de orbitais e de auto-valores é duplicado.

Este tratamento gera duas distribuições de carga:

$$\begin{aligned}
 \rho_+ &= \sum_{\alpha} \phi_{\alpha}^*(\vec{r}, \uparrow) \phi_{\alpha}(\vec{r}, \uparrow) \\
 \rho_- &= \sum_{\alpha'} \phi_{\alpha'}^*(\vec{r}, \downarrow) \phi_{\alpha'}(\vec{r}, \downarrow)
 \end{aligned} \quad (\text{III.32})$$

Evidentemente a expressão variacional (III.11) para a energia molecular total não pode ser usada. O novo funcional deve ser definido em função de densidades, potenciais e funções de onda que dependam da polarização de spin.

Podemos adotar a seguinte expressão variacional:

$$\begin{aligned}
 E &= \sum_{\alpha} K \left[ \phi_{\alpha, \uparrow}^*, \phi_{\alpha, \uparrow} \right] + \sum_{\alpha'} K \left[ \phi_{\alpha', \downarrow}^*, \phi_{\alpha', \downarrow} \right] + \\
 &+ E_x[n_+] + E_x[n_-] + U[n_+ + n_- - p, c] + \\
 &- S[p] + \int V_+(\rho_+ - n_+) + \int V_-(\rho_- - n_-) \quad (\text{III.33})
 \end{aligned}$$

Nesta expressão  $n_+$  e  $n_-$  são as densidades de car-

ga assumidas pelo método celular, como sendo muffin-tin.  $E_x[n_\uparrow]$  e  $E_x[n_\downarrow]$  são os funcionais de troca que nos obrigaram a considerar o spin e são dados por:

$$E_x[n_\uparrow] = -6\alpha \left[ \frac{3}{4\pi} n_\uparrow \right]^{1/3} \quad (\text{III.34a})$$

$$E_x[n_\downarrow] = -6\alpha \left[ \frac{3}{4\pi} n_\downarrow \right]^{1/3} \quad (\text{III.34b})$$

segundo a aproximação  $X\alpha$  citada no segundo capítulo.

É interessante notar que no limite  $n_\uparrow = n_\downarrow = \frac{n}{2}$ , onde  $n$  é a densidade total, a soma das equações (III.34a) e (III.34b) se reduz ao funcional da expressão (III.12).

Os funcionais de energia eletrostática  $U[n_\uparrow + n_\downarrow - p, c]$  e de auto-energia dos núcleos  $S[p]$  não sofrem alterações, já que dependem apenas da densidade total de elétrons, do potencial coulombiano  $c$  e da densidade de prótons.

As funções  $V_\uparrow$  e  $V_\downarrow$  funcionam como multiplicadores de Lagrange e, como vimos no item anterior, são os potenciais de um elétron, que agora são escritos como:

$$V(\sigma) = \begin{cases} V_\uparrow = c + X\alpha_\uparrow & \text{para elétrons de spin "up"} \\ V_\downarrow = c + X\alpha_\downarrow & \text{para elétrons de spin "down"} \end{cases}$$

Da mesma forma que o funcional da expressão (III.11) este novo funcional deve ser estacionário para variações arbitrárias em  $\phi_{\alpha,\uparrow}$ ,  $\phi_{\alpha,\uparrow}^*$ ,  $\phi_{\alpha',\downarrow}$ ,  $\phi_{\alpha',\downarrow}^*$ ,  $n_\uparrow$ ,  $n_\downarrow$ ,  $V_\uparrow$ ,  $V_\downarrow$  e  $c$ . Assim, variações nas funções  $\phi_{\alpha,\uparrow}$  e  $\phi_{\alpha,\downarrow}$  tornam o funcional estacionário quando as mesmas são contínuas com derivadas normais contínuas sobre as superfícies das células, e as equações

$$\begin{aligned}
 -\nabla^2 \phi_{\alpha,\uparrow} + V_{\uparrow} \phi_{\alpha,\uparrow} &= \epsilon_{\alpha,\uparrow} \phi_{\alpha,\uparrow} \\
 -\nabla^2 \phi_{\alpha',\downarrow} + V_{\downarrow} \phi_{\alpha',\downarrow} &= \epsilon_{\alpha',\downarrow} \phi_{\alpha',\downarrow}
 \end{aligned}$$

são obedecidas.

Estas são as considerações básicas para se realizar cálculos auto-consistentes de estrutura eletrônica de moléculas com camadas abertas, restando apenas definir as densidades de carga iniciais  $n_{\uparrow}$  e  $n_{\downarrow}$ . Estas podem ser definidas como sendo iguais à metade da densidade total inicial definida no item anterior. Após a primeira iteração do cálculo, as densidades iteradas se tornam diferentes para cada spin, e assim prosseguem até atingir a auto-consistência.

Na próxima seção, mostramos também quanto a polarização de spin influencia nos valores da energia total e das energias orbitais.

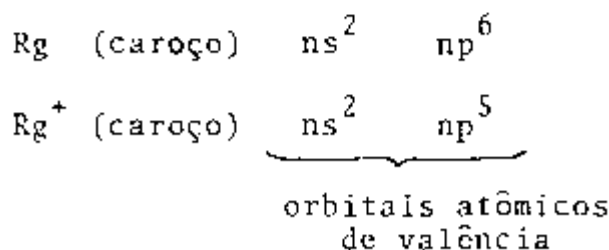
- CAPÍTULO IV -

R E S U L T A D O S

IV-1. A MOLECULA DE  $Ne_2^+$

O primeiro sistema estudado por nós foi o  $Ne_2^+$ . No limite de átomos separados temos um átomo de neônio no estado fundamental  $^1S$  e um íon positivo de neônio também no estado fundamental  $^2P$ . À medida que o átomo e o íon se aproximam e interagem, as degenerescências atômicas são quebradas e os orbitais atômicos se distorcem e se misturam dando origem aos orbitais moleculares (MO's).

Quando esta molécula é formada, podemos dizer que estamos diante de um sistema homonuclear com simetria de inversão. Assim, como está indicado no Apêndice A, os estados moleculares gerados a partir deste limite de átomos separados são:  $^2\Sigma_u^+$ ,  $^2\Pi_g$ ,  $^2\Sigma_g^+$  e  $^2\Pi_u$ . Em princípio não podemos saber em que ordem de energia estes estados aparecem. Entretanto se os orbitais moleculares aparecem segundo a estrutura de níveis indicada na Figura A-1, então os estados moleculares aparecem segundo a ordem citada acima. As configurações moleculares destes estados aparecem na Tabela IV-1, onde os orbitais moleculares indicados são apenas os que surgem a partir dos orbitais atômicos de valência, ou seja





T A B E L A IV-1

Configuração dos orbitais moleculares de valência dos dímeros ionizados de gases nobres.

ESTADO	ORBITAIS MOLECULARES DE VALÊNCIA
${}^2\Sigma_u^+$	$(1\sigma_g^2)(1\sigma_u^2)(2\sigma_g^2)(1\pi_u^4)(1\pi_g^4)(2\sigma_u^1)$
${}^2\Pi_g$	$(1\sigma_g^2)(1\sigma_u^2)(2\sigma_g^2)(1\pi_u^4)(1\pi_g^3)(2\sigma_u^2)$
${}^2\Pi_u$	$(1\sigma_g^2)(1\sigma_u^2)(2\sigma_g^2)(1\pi_u^3)(1\pi_g^4)(2\sigma_u^2)$
${}^2\Sigma_g^+$	$(1\sigma_g^2)(1\sigma_u^2)(2\sigma_g^1)(1\pi_u^4)(1\pi_g^4)(2\sigma_u^2)$

No caso do  $Ne_2^+$  os orbitais moleculares de valência são os provenientes dos orbitais atômicos 2s e 2p. Os orbitais moleculares  $\sigma_g$  e  $\sigma_u$  provenientes dos orbitais atômicos ls, considerados como orbitais de caroço, são tratados de forma especial pelo MCV. Por continuarem com um caráter essencialmente atômico, seus auto-valores de energia são determinados impondo-se que suas funções de onda se anulem em pontos próximos às superfícies esféricas inscritas nas duas células atômicas<sup>22-1X</sup>.

Nossos cálculos auto-consistentes foram feitos, a princípio, sem se levar em conta a polarização de spin. Adotamos a divisão em células conforme a Figura IV-1, e sobre estas superfícies utilizamos 10 pontos para o cálculos das integrais de superfície.

A expansão das funções dos orbitais de valência, foi feita de acordo com (III.4) e as harmônicas esféricas utilizadas são indicadas na Tabela IV-2.

FIGURA IV-1.

Divisão do espaço molecular em células. Na figura,

$$a_1 = a_2 .$$

$$c_1 = c_2 = 2a_1 ,$$

$$\rho = \sqrt{c_1 c_2} = 2a_1 .$$

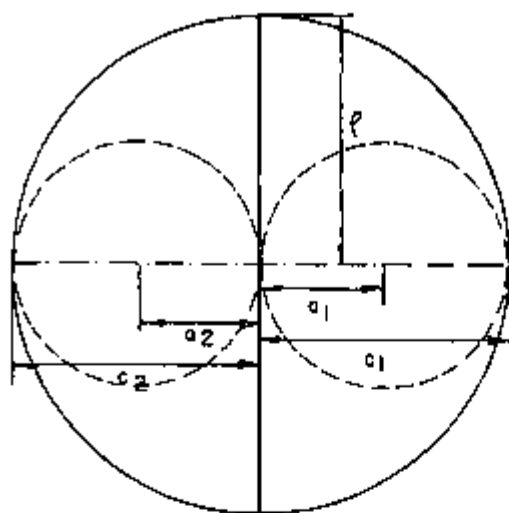


TABELA IV-2

Expansão em harmônicas esféricas em cada célula, para os orbitais de valência da molécula de  $Ne_2^+$ .

ORBITAIS DE VALÊNCIA	CÉLULAS ATÔMICAS	CÉLULA EXTERNA
$\sigma_g$	$l = 0, 1, 2$	$l = 0, 2$
$\sigma_u$	$l = 0, 1, 2$	$l = 1, 3$
$\pi_g$	$l = 1, 2, 3$	$l = 2, 4$
$\tau_u$	$l = 1, 2, 3$	$l = 1, 3$

Os orbitais  $\sigma_g$  e  $\sigma_u$  originados a partir dos orbitais atômicos  $1s$  foram descritos por um único orbital com ocupação 4 e usamos apenas uma função do tipo  $s$  na expansão da função de onda. Com isso tínhamos 7 orbitais a serem calculados.

A densidade de carga foi feita "muffin-tin" e igual nas células atômicas pois estamos estudando um sistema homonuclear.

O parâmetro  $\alpha$  utilizado para descrever o potencial de troca foi  $\alpha = 0.7300$  retirado dos cálculos de Schwarz<sup>67</sup> e, segundo este critério de determinação de  $\alpha$ , a energia total atômica obtida deve ser igual à energia de Hartree-Fock.

Os resultados obtidos para as energias orbitais e energias totais deste sistema no estado fundamental  $^2\Sigma_u^+$ , são apresentados na Tabela IV-3. Estes resultados são apresentados em função da distância internuclear.

O critério de convergência adotado para a obtenção destes resultados foi que a maior diferença, ponto a ponto, entre os potenciais final e inicial de uma iteração deveriam ser menores que  $10^{-4}$  a.u.. Isto acontecia geralmente após vinte iterações. A busca dos auto-valores de energias orbitais na primeira iteração foi feita em intervalos de energias em torno dos auto-valores correspondentes aos orbitais atômicos do  $\text{Ne}^8$ . Este é um procedimento simples e facilita esta procura quando estamos tratando sistemas em que as ligações não são fortes.

Esta tabela foi apresentada para que se possa observar que os auto-valores das energias orbitais, assim como as energias totais, variam de forma contínua à medida que a distância internuclear aumenta. Esta observação também facilita a busca dos auto-valores nas primeiras iterações.

Nossos resultados sobre este estado e sobre os outros três encontram-se sintetizados na Figura IV-2.

TABELA IV-3. Energias orbitais e energias totais para o estado fundamental  ${}^2\Sigma_u^+$  do  $Ne_2^+$  em função da distância internuclear.

DISTÂNCIA ( $a_0$ )	ENERGIAS ORBITAIS (Ry)							ENERGIA TOTAL (Ry)
	$\sigma_g$	$\sigma_u$	$\sigma_g$	$\sigma_u$	$\sigma_g$	$\pi_u$	$\pi_g$	
2.2	-61.9670	-3.9540	-3.5035	-2.1938	-2.1754	-1.9086	-1.4899	-512.3176
2.3	-61.9825	-3.9031	-3.5363	-2.1780	-2.1606	-1.9243	-1.5860	-512.4299
2.5	-62.0029	-3.8207	-3.5803	-2.1365	-2.1049	-1.9423	-1.7174	-512.5765
2.6	-62.0103	-3.7887	-3.5950	-2.1168	-2.0827	-1.9048	-1.7629	-512.6357
2.7	-62.0120	-3.7582	-3.6026	-2.0946	-2.0601	-1.9480	-1.7954	-512.6641
2.8	-62.0110	-3.7321	-3.6061	-2.0727	-2.0394	-1.9452	-1.8197	-512.6830
3.0	-62.0028	-3.6835	-3.6039	-2.0300	-2.0008	-1.9362	-1.8486	-512.7057
3.3	-61.9818	-3.6277	-3.5876	-1.9729	-1.9522	-1.9149	-1.8636	-512.7209
3.6	-61.9571	-3.5849	-3.5649	-1.9261	-1.9126	-1.8910	-1.8607	-512.7283
4.0	-61.9256	-3.5420	-3.5343	-1.8782	-1.8713	-1.8608	-1.8457	-512.7360
4.6	-61.8885	-3.4988	-3.4910	-1.8306	-1.8285	-1.8249	-1.8197	-512.7479
5.0	-61.8698	-3.4786	-3.4778	-1.8090	-1.8082	-1.8064	-1.8039	-512.7549
5.5	-61.8524	-3.4602	-3.4600	-1.7900	-1.7897	-1.7890	-1.7880	-512.7630
6.0	-61.8380	-3.4455	-3.4454	-1.7750	-1.7750	-1.7748	-1.7744	-512.7685
6.5	-61.8268	-3.4341	-3.4340	-1.7636	-1.7637	-1.7635	-1.7633	-512.7745
7.0	-61.8176	-3.4245	-3.4245	-1.7540	-1.7540	-1.7540	-1.7539	-512.7791
8.0	-61.8072	-3.4083	-3.4083	-1.7381	-1.7381	-1.7381	-1.7381	-512.7866

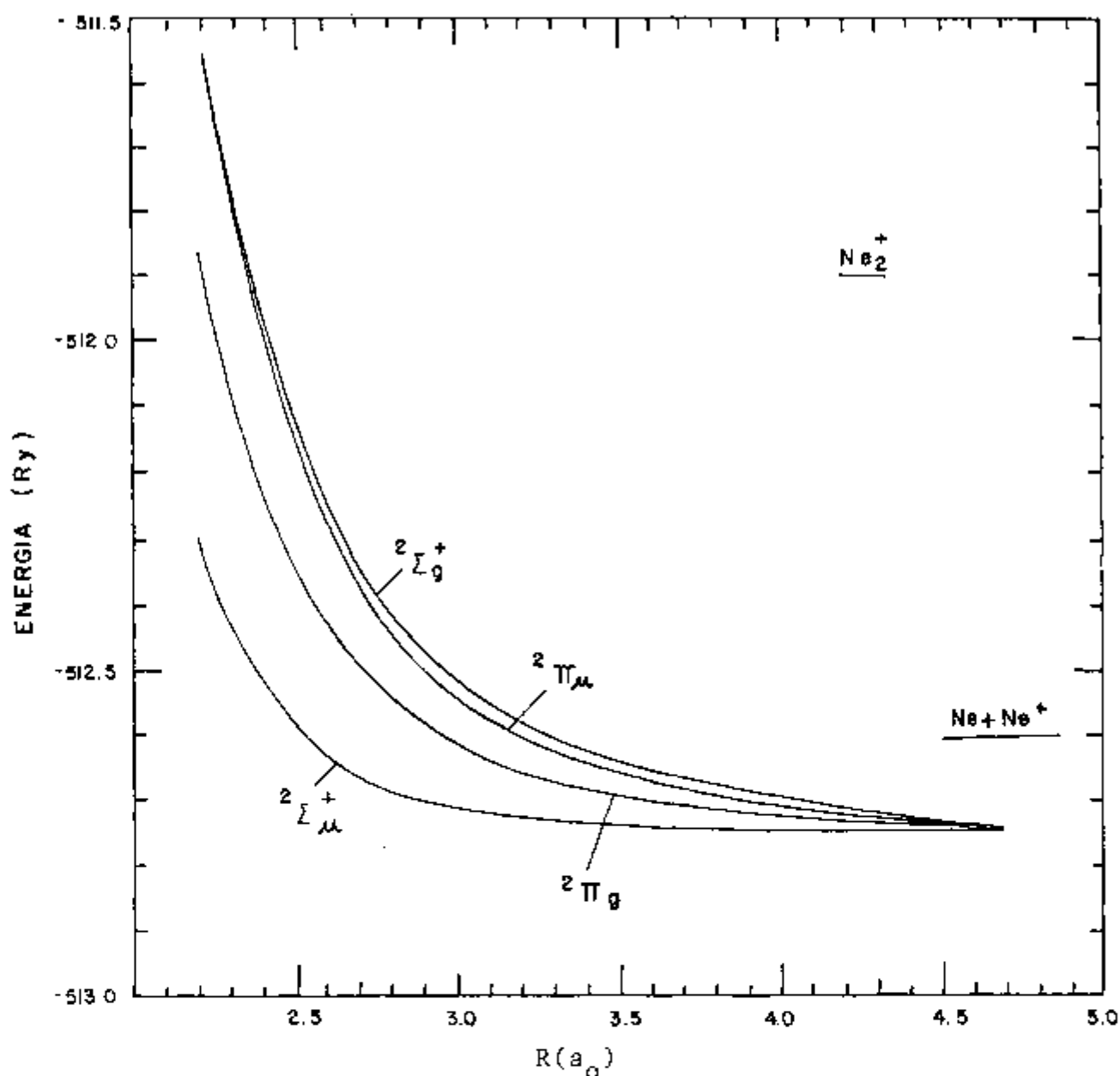


FIGURA IV-2. Curvas de energia potencial para os estados eletrônicos  ${}^2\Sigma_u^+$ ,  ${}^2\Pi_g$ ,  ${}^2\Pi_u$  e  ${}^2\Sigma_g^+$  do  $\text{Ne}_2^+$  calculadas pelo MCV desprezando o efeito do alinhamento de spins.

Como observamos, estas curvas são repulsivas e tendem todas ao mesmo limite de átomos separados. Neste limite, temos também outro valor de energias assinalado. Este outro valor foi obtido da seguinte maneira:

$$E(\infty) = 2 E_{\text{HF}}(\text{Ne}) + \text{P.I.}(\text{Ne}) = -512.6034 \text{ Ry} \quad (\text{IV.1})$$

O valor de  $E_{\text{HF}}(\text{Ne})$  foi retirado dos cálculos de Clementi<sup>8</sup> e  $\text{P.I.}(\text{Ne})$  é o potencial de ionização experimental

do Ne, 21.559 eV<sup>87</sup>.

Em princípio, o valor de  $\alpha$  adotado por nós deve re-  
 produzir o mesmo valor de  $E_{HF}(Ne)$  para o átomo de Ne e um va-  
 lor próximo de  $[E_{HF}(Ne) + P.l.(Ne)]$  para o íon  $Ne^+$ . Apenas  
 não deve ser o mesmo para o íon pois este sistema deve ter ou-  
 tro valor de  $\alpha$ . Assim, não é de se estranhar que o valor de  
 energia fornecido pelo MCV, para grandes distâncias interatômicas,  
 não tenda a este limite assinalado, entretanto poderíamos  
 esperar que estas curvas fossem representativas em torno da po-  
 sição de equilíbrio destas moléculas.

Antes de fazermos qualquer comentário sobre estas cur-  
 vas, vamos apresentar uma síntese dos resultados de outros cál-  
 culos sobre estes estados.

TABELA IV-4

Valores de  $D_e$  e  $R_e$  para os estados  ${}^2\Sigma_u^+$ ,  ${}^2\Pi_g$ ,  ${}^2\Pi_u$   
 e  ${}^2\Sigma_g^+$  de  $Ne_2^+$  obtidos por outros métodos.

	ESTADOS MOLECULARES			
	${}^2\Sigma_u^+$	${}^2\Pi_g$	${}^2\Pi_u$	${}^2\Sigma_g^+$
$D_e$ (eV)	1.31 <sup>a</sup>	0.17 <sup>a</sup>	0.06 <sup>a</sup>	repulsiva
	1.20 <sup>b</sup>	0.07 <sup>b</sup>	0.003 <sup>b</sup>	repulsiva
	1.30 <sup>c</sup>	—	—	—
	1.65 <sup>d</sup>	—	—	—
$R_e$ (a <sub>0</sub> )	3.19 <sup>a</sup>	4.05 <sup>a</sup>	4.76 <sup>a</sup>	repulsiva
	3.30 <sup>b</sup>	4.10 <sup>b</sup>	4.80 <sup>b</sup>	repulsiva
	3.31 <sup>c</sup>	—	—	—
	3.20 <sup>d</sup>	—	—	—

<sup>a</sup> MSOS-X $\alpha$  (referência 59)

<sup>b</sup> Cálculo "ab initio" com interação de configuração  
 (referência 10)

<sup>c</sup> Experimental (referência 32)

<sup>d</sup> Cálculo "ab initio" MO-SCF (referência 26)

O cálculo que melhor reproduz os resultados experimentais é o cálculo "ab initio" com interação de configurações da referência [10]. Neste cálculo, cada estado da molécula é descrito por uma combinação linear de 30 configurações, incluindo configurações iônicas. Daí podemos imaginar a complexidade deste cálculo, embora não seja auto-consistente.

O cálculo com o Espalhamento Múltiplo (MS), adota aproximações similares às nossas, ou seja, aproximação  $X\alpha$  para o potencial de troca, e diferentes expressões para o potencial total em regiões previamente delimitadas no espaço molecular. Entretanto, adota também um procedimento que tem sido alvo de muitas críticas: a sobreposição das esferas atômicas (overlapping spheres - OS). Isto implica numa falta de critério para a delimitação das regiões do espaço molecular.

A mais importante característica que estes resultados mostram é que o estado fundamental é ligado, com uma energia de dissociação  $D_e$  com valor aproximado de 1.30 eV e a distância interatômica nesta ligação é de  $3.30 a_0$ . Este é um resultado que não se obtém a partir de nossos cálculos. Entretanto, se nos detivermos apenas em torno da região de equilíbrio desta molécula e compararmos nosso valor de energia do estado fundamental com o limite de átomos separados, vamos obter:

$$D_e = E(\infty) - E_{MCV}^{2\Sigma_u^+}(3.30 a_0) = 1.60 \text{ eV}$$

Este valor é bastante próximo dos valores obtidos em outros trabalhos, entretanto o poço de potencial típico de estados ligados não é observado.

Uma primeira causa para este efeito poderia ser a polarização de spins, que até o momento tinha sido desprezada. O  $Ne_2^+$  é um sistema de camada aberta com 10 elétrons de spin "up"

e 9 elétrons de spin "down". O efeito da polarização de spins sobre os auto-valores de uma partícula pode ser visto na Tabela IV-5.

T A B E L A IV-6

*Efeito da polarização de spin nos auto-valores de uma partícula e na energia total para o  $Ne_2^+$  à distância de  $3.3 a_0$*

SIMETRIAS DOS OM's	ENERGIAS (Ry)	
	Orbitais Polarizados	Orbitais não Polarizados
$\sigma_g, \sigma_u$ (caroço)	-62.0038(+) -61.9552(+)	-61.9818
$\sigma_g$	-3.6707(+) -3.5811(+)	-3.6277
$\sigma_u$	-3.6316(+) -3.5397(+)	-3.5876
$\sigma_g$	-2.0152(+) -1.9270(+)	-1.9729
$\pi_u$	-1.9951(+) -1.9058(+)	-1.9522
$\pi_g$	-1.9594(+) -1.8667(+)	-1.9149
$\sigma_u$	-1.9100(+)	-1.8636
Energia total	-512.7432	-512.7209

Observamos que os auto-valores dos orbitais não polarizados encontram-se entre os auto-valores dos orbitais polarizados. Quando o número de elétrons com spin "up" for igual ao número de elétrons com spin "down", os auto-valores não depen-



derão do spin e serão iguais aos auto-valores dos orbitais não polarizados.

O efeito da polarização de spin na energia total pode ser visto na Figura IV-3.

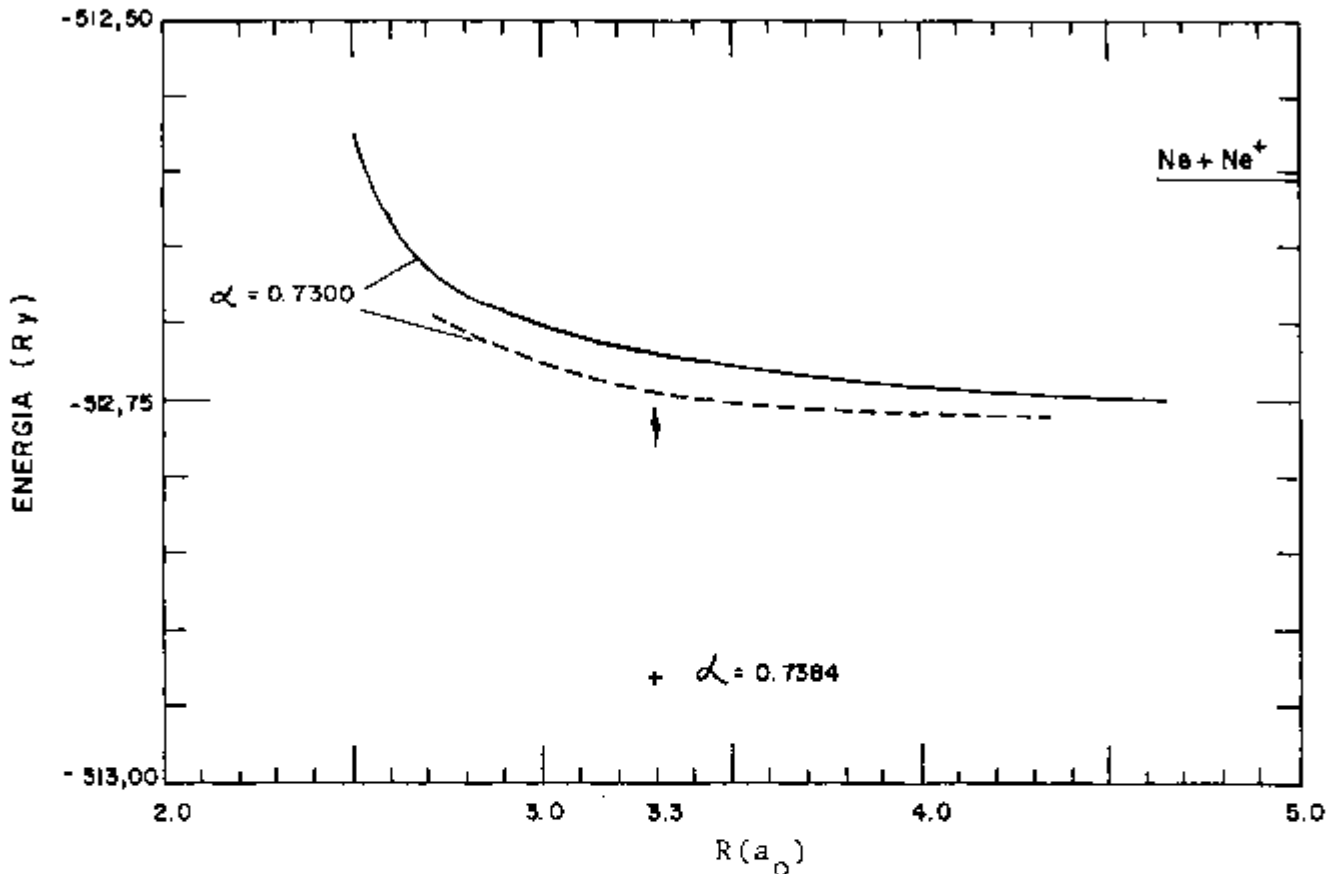


FIGURA IV-3. Curvas de potencial para o estado  ${}^2\Sigma_u^+$  do  $\text{Ne}_2^+$ ; — sem polarização de spin; - - - - com polarização.

Observamos que a influência da polarização de spin na energia total é praticamente constante ao longo da curva deste estado e não contribui significativamente para a mudança da forma da curva.

Para estimarmos o efeito da constante  $\alpha$ , calculamos o valor da energia total do estado fundamental na posição de equilíbrio usando um  $\alpha = 0,7334$ . Este  $\alpha$  é igual a  $\frac{1}{2} (\alpha_{\text{Ne}} + \alpha_{\text{Ne}^+})^{59}$ . Vemos que a mudança na energia total é pequena comparada com o valor desta mesma energia total, entretanto a in-

fluência desta constante é suficientemente grande para deslocar as curvas de potencial em relação ao limite de átomos separados. Podemos ir mais além e supor que, no caso desta molécula, o valor de  $\alpha$  varie ao longo da curva de potencial, pois a ionicidade dos componentes desta molécula varia.

Este problema da ionicidade é bastante delicado. No limite de átomos separados temos  $Ne$  e  $Ne^+$ , ao passo que na posição de equilíbrio temos  $Ne_2^+$ , onde o último elétron é igualmente compartilhado numa covalência. Para obtermos corretamente as energias dos estados em função da separação internuclear, deveríamos poder prever a transferência de carga para o íon à medida que afastamos os núcleos. Este fenômeno seria natural caso todas as correlações eletrônicas estivessem sendo tratadas, e é isto o que a interação de configurações descreve bem.

Para a análise dos estados excitados devemos obter as energias das transições permitidas. As regras de seleção para as transições por dipolo encontram-se no Apêndice A.

Na Tabela IV-7 temos as energias das excitações verticais calculadas pelo MCV sem considerar a polarização de spin e as energias previstas por outros métodos.

Segundo nossos cálculos estas transições tem energias bem menores do que as previstas pelos métodos "ab initio". Acreditamos que isto seja devido à má descrição dos estados excitados, pois neste caso a aproximação do potencial de troca por um funcional de densidade local, no caso a aproximação  $X\alpha$ , se torna duplamente questionável.

T A B E L A IV-7

Energias das transições  ${}^2\Sigma_u^+ \rightarrow {}^2\Sigma_g^+$  e  ${}^2\Sigma_u^+ \rightarrow {}^2\Pi_g$  para a molécula de  $Ne_2^+$  adotando-se como distância de equilíbrio  $3.3 a_0$ .

TRANSIÇÃO	$\Delta E$ (eV)	$\lambda$ (nm)
${}^2\Sigma_u^+ \rightarrow {}^2\Sigma_g^+$	4.43 <sup>a</sup>	280
	4.45 <sup>a</sup>	278
	4.77 <sup>c</sup>	260 <sup>c</sup>
	1.57 <sup>d</sup>	788 <sup>a</sup>
${}^2\Sigma_u^+ \rightarrow {}^2\Pi_g$	2.01 <sup>a</sup>	617 <sup>a</sup>
	1.97 <sup>b</sup>	630 <sup>b</sup>
	1.36 <sup>d</sup>	1680 <sup>d</sup>

<sup>a</sup> Cálculo "ab initio" com interação de configurações (referência 10)

<sup>b</sup> MSOS-X $\alpha$  (referência 59)

<sup>c</sup> Cálculo "ab initio" (referência 80)

<sup>d</sup> Este trabalho

#### IV-2. A MOLÉCULA DE $Ar_2^+$

Quando passamos a tratar um sistema ionizado com um número de elétrons maior, os erros que a constante  $\alpha$  do potencial de troca acarreta devem ser relativamente menores.

Neste caso, os orbitais moleculares de valência especificados na Tabela IV-1, são os provenientes dos orbitais atômicos  $3s$  e  $3p$ , e para descrevê-los usamos a mesma expansão em harmônicas esféricas indicada na Tabela IV-2. Os orbitais originados a partir dos orbitais atômicos  $1s$  e  $2s$  foram descritos como dois orbitais  $\sigma$  de caroço com ocupação 4. Os or

bitais atômicos  $2p$  deram origem a um orbital  $\sigma$  de caroço com ocupação 4 e outro  $\pi$  com ocupação 8. Continuamos usando 10 pontos sobre as superfícies de integração, e agora  $\alpha = 0.7213$ .

Nossos resultados sobre o estado fundamental  ${}^2\Sigma_u^+$  e sobre os três primeiros estados excitados encontram-se sintetizados na Figura IV-4. Estes resultados foram obtidos incluín-

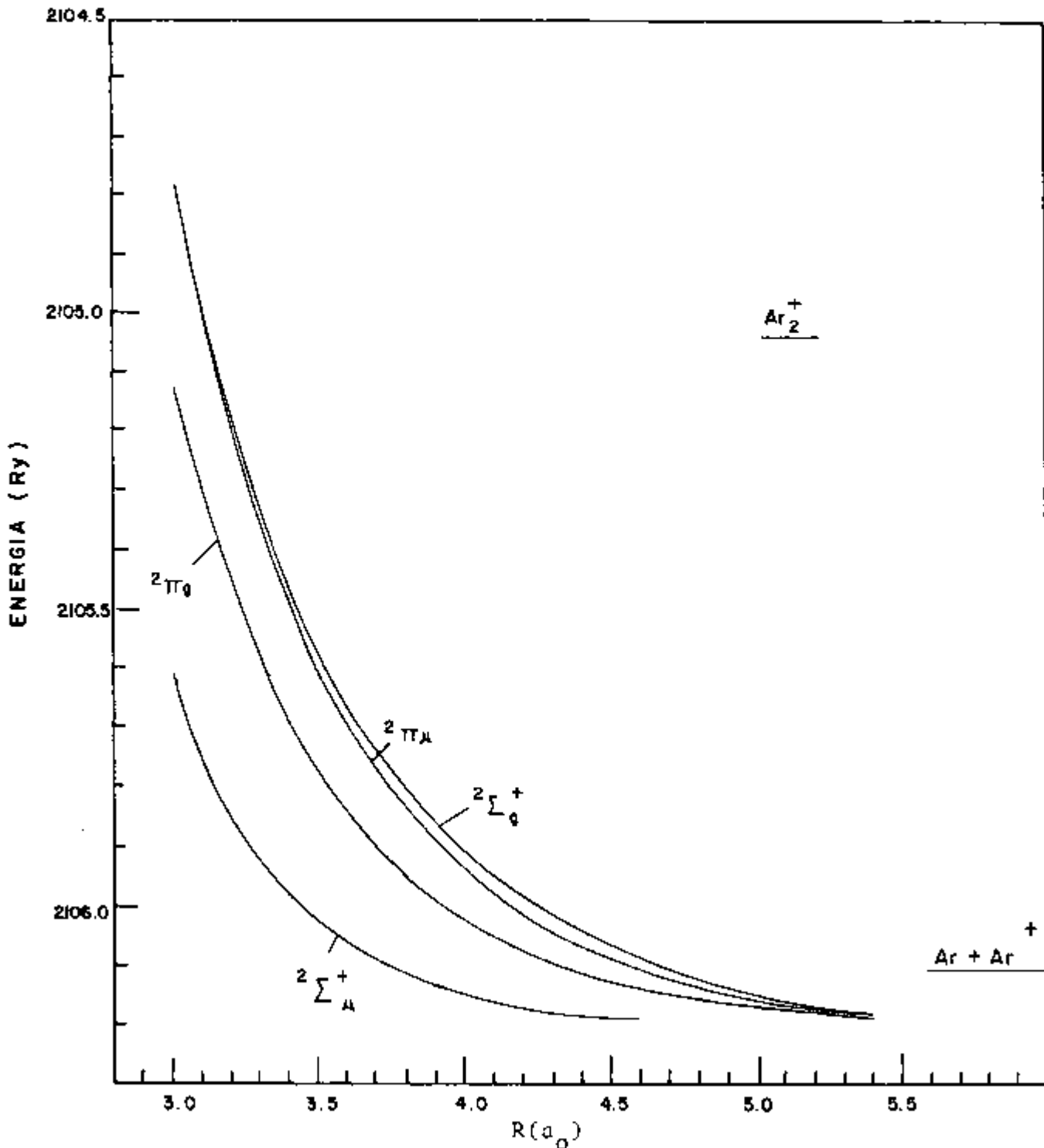


FIGURA IV-4. Curvas de energia potencial para os estados eletrônicos  ${}^2\Sigma_u^+$ ,  ${}^2\Pi_g$ ,  ${}^2\Pi_u$  e  ${}^2\Sigma_g^+$  do  $\text{Ar}_2^+$  calculadas pelo MCV incluindo o efeito do alinhamento de spins.

do-se a polarização de spins, através de um cálculo auto-consistente envolvendo 19 orbitais.

O limite de átomos separados assinalado nesta figura foi obtido da mesma maneira anterior:

$$E(\infty) = 2 E_{\text{HF}}(\text{Ne})^8 + \text{P.I.}(\text{Ne})^{87} = -2106.1112 \text{ Ry} .$$

Como observamos, este valor limite de energia é mais próximo do valor para o qual tendem os nossos resultados. Na Tabela IV-8 apresentamos uma síntese dos resultados obtidos por outros cálculos.

T A B E L A IV-8

Valores de  $D_e$  e  $R_e$  para os estados  ${}^2\Sigma_u^+$ ,  ${}^2\Pi_g$ ,  ${}^2\Pi_u$  e  ${}^2\Sigma_g^+$  do  $\text{Ne}_2^+$  obtidos por outros métodos.

	ESTADOS MOLECULARES			
	${}^2\Sigma_u^+$	${}^2\Pi_g$	${}^2\Pi_u$	${}^2\Sigma_g^+$
$D_e$ (eV)	1.30 <sup>a</sup>	0.10 <sup>a</sup>	0.05 <sup>a</sup>	repulsiva <sup>a</sup>
	1.24 <sup>b</sup>	1.24 <sup>b</sup>	0.12 <sup>b</sup>	repulsiva <sup>b</sup>
	1.20 <sup>c</sup>	—	—	—
	1.25 <sup>d</sup>	—	—	—
	1.33 <sup>e</sup>	—	—	—
$R_e$ ( $a_0$ )	4.59 <sup>a</sup>	5.71 <sup>a</sup>	6.42 <sup>a</sup>	repulsiva
	4.69 <sup>b</sup>	6.33 <sup>b</sup>	repul.	repulsiva
	4.65 <sup>c</sup>	—	—	—
	4.60 <sup>d</sup>	—	—	—
	5.22 <sup>e</sup>	—	—	—

<sup>a</sup>MSOS-X $\alpha$  (referência 59)

<sup>b</sup>POL-CI (referência 85)

<sup>c</sup>Cálculo "ab initio" (referência 78)

<sup>d</sup>MO-SCF (referência 26)

<sup>e</sup>Experimental (referência 60)

Excetuando os cálculos pelo método do Espalhamento Múltiplo da referência [59], todos os demais são extremamente longos e trabalhosos. Estes resultados indicam que há uma ligação de aproximadamente 1.30 eV, e que a distância de equilíbrio desta molécula é 4.60  $a_0$ . Se adotamos o mesmo procedimento anterior e comparamos o valor da energia do estado fundamental com o limite de átomos separados vamos obter:

$$D_e = E(\infty) - E_{\text{MCV}}^{2\Sigma_u^+}(4.60 a_0) = 1.10 \text{ eV}$$

Este valor difere do valor experimental de 15%, ao passo que a estimativa similar para a molécula de  $\text{Ne}_2^+$  aponta uma diferença de 23%. Isto corrobora nossas expectativas de que o erro provocado pela aproximação  $X\alpha$  neste sistema seja menor, embora seja evidente o aspecto repulsivo da curva do estado fundamental.

No que se refere às transições eletrônicas, nossos resultados para as transições verticais e os obtidos por outros métodos encontram-se na Tabela IV-9.

Embora tenhamos melhorado a descrição do estado fundamental em torno da posição de equilíbrio para esta molécula com um maior número de elétrons, vemos que as transições eletrônicas continuam sendo mau descritas pelo MCV. O efeito da aproximação  $X\alpha$  para o potencial de troca no cálculo dos estados excitados parece não ser abrandado com o aumento do número de elétrons.

T A B E L A IV-8

Energias das transições  ${}^2\Sigma_u^+ \rightarrow {}^2\Sigma_g^+$  e  ${}^2\Sigma_u^+ \rightarrow {}^2\Pi_g$  para a molécula de  $Ar_2^+$  adotando-se como distância de equilíbrio  $4.60 a_0$ .

TRANSIÇÃO	$\Delta E$ (eV)	$\lambda$ (nm)
${}^2\Sigma_u^+ \rightarrow {}^2\Sigma_g^+$	3.89 <sup>a</sup>	319 <sup>a</sup>
	4.20 <sup>b</sup>	295 <sup>b</sup>
	4.13 <sup>c</sup>	300 <sup>c</sup>
	4.13 <sup>d</sup>	300 <sup>d</sup>
	3.75 <sup>e</sup>	330 <sup>e</sup>
	1.39 <sup>f</sup>	893 <sup>f</sup>
${}^2\Sigma_u^+ \rightarrow {}^2\Pi_g$	1.66 <sup>a</sup>	745 <sup>a</sup>
	2.03 <sup>b</sup>	610 <sup>b</sup>
	1.73 <sup>d</sup>	716 <sup>d</sup>
	1.65 <sup>e</sup>	753 <sup>e</sup>
	0.68 <sup>f</sup>	1822 <sup>f</sup>

<sup>a</sup> POL-CI (referência 85)

<sup>b</sup> MSOS-X $\alpha$  (referência 59)

<sup>c</sup> "ab initio" CI (referência 80)

<sup>d</sup> "ab initio" (referência 78)

<sup>e</sup> Experimental (referência 60)

<sup>f</sup> Este trabalho

## C O N C L U S Ã O

Os resultados obtidos nos levam a crer que a má descrição dos estados destas moléculas tenha duas razões fundamentais. A primeira é uma questão de simetria; para distâncias internucleares relativamente maiores que a distância de equilíbrio torna-se questionável a simetria de inversão, pois o último elétron passa a se localizar em uma das células de tal forma que no limite de átomos separados tenhamos  $Rg + Rg^+$ . Esta localização de carga surgiria naturalmente se todas as correlações eletrônicas estivessem sendo tratadas de forma adequada.

A segunda causa é a aproximação  $X\alpha$  para o potencial de troca. Nesta aproximação utilizamos o parâmetro  $\alpha$  que tinha sido ajustado para reproduzir as energias dos átomos de gás nobre. Entretanto este parâmetro deve mudar com a ionicidade do átomo na molécula e, portanto, deve depender da distância internuclear. O ajuste deste parâmetro é uma tentativa de introduzir os efeitos de correlação de forma empírica no átomo, entretanto estes mesmos efeitos mudam quando passamos para a molécula.

Na verdade estas duas razões abordadas são reflexos de uma causa primeira: a má descrição dos efeitos de correlação. No caso das ligações dos estados fundamentais destas moléculas, estamos tentando descrever um efeito de 1 eV em  $7 \times 10^3$  eV e  $29 \times 10^3$  eV respectivamente para  $Ne_2^+$  e  $Ar_2^+$ . Este é um efeito muito pequeno e para descrevê-lo parece inevitável a utilização de uma aproximação mais elaborada para o potencial de troca que inclua os efeitos de correlação.

Dentro do mesmo espírito das aproximações locais pa-



ra o potencial de troca, apresenta-se a aproximação do operador de massa  $X_M$ <sup>61</sup>. A principal vantagem desta aproximação sobre a aproximação  $X_a$ , é que o funcional do operador de massa é o mesmo para todos os sistemas, ou seja, átomos, moléculas e sólidos. Além disso, inclui os efeitos de correlação explicitamente.

Acreditamos que a partir desta aproximação poderemos obter bons resultados para os estados fundamentais destas moléculas. Com relação aos estados excitados a questão é mais delicada, pois neste caso o tratamento dos efeitos de correlação e troca por um funcional de densidade local não é rigoroso<sup>65</sup>. Pode-se provar que este procedimento é válido para a descrição dos estados fundamentais<sup>34</sup>, entretanto, não se provou ainda que tal procedimento seja válido para os estados excitados. Isto todavia não tem impedido o largo uso destas aproximações locais para o estudo dos estados excitados de átomos e moléculas, devido à grande simplificação que esta aproximação acarreta.

MOLÉCULAS DIATÔMICAS<sup>81</sup>

As moléculas diatômicas são sistemas que possuem simetria cilíndrica e podem ser homonucleares, com simetria do grupo pontual  $D_{\infty h}$ , ou heteronucleares, com simetria  $C_{\infty v}$ . Estes dois grupos são formados por operações de simetria segundo as quais tanto o hamiltoniano total quanto o hamiltoniano de uma partícula são invariantes.

O grupo  $C_{\infty v}$  contém as seguintes operações: rotações de um ângulo qualquer  $\phi$  sobre o eixo que passa pelos dois núcleos (eixo z), reflexões sobre os planos que contêm o eixo z e a operação de identidade. O grupo  $D_{\infty h}$  contém todas as operações do grupo  $C_{\infty v}$  e mais a operação de inversão, além das operações impróprias que surgem do produto direto entre os grupos  $C_{\infty v}$  e  $i$ .

O objetivo de se estudar estes grupos de simetria é a caracterização das simetrias dos estados eletrônicos moleculares e dos orbitais moleculares. Com isto pode-se, por exemplo, otimizar a escolha dos orbitais atômicos que vão descrever um certo orbital molecular, ou então obter-se regras de seleção para transições eletrônicas induzidas por uma perturbação externa  $\hat{H}'$ .

A-1. GRUPO  $C_{\infty v}$

As operações de simetria deste grupo estão divididas nas seguintes classes:

- a) E, operação identidade;
- b) Todas as operações de reflexão sobre os planos  $\sigma_v$

pertencem a outra classe;

c) As rotações de um ângulo  $\phi$  nos dois sentidos pertencem à classe  $(2C_\phi)$ . Como o ângulo  $\phi$  pode ser qualquer, existem infinitas classes  $2C_\phi$ .

Devido à simetria em torno do eixo  $z$  sabemos que  $\left[ \frac{\partial}{\partial \phi}, \hat{H} \right] = 0$ . Isto indica que  $\langle \hat{L}_z \rangle$  é uma constante de movimento e as funções que se transformam segundo as representações irreduzíveis deste grupo, assim como no caso atômico, são funções do tipo  $e^{\pm i|\lambda|\phi}$ , onde  $\lambda$  é um número inteiro. Este número identificamos como sendo o módulo da projeção do momento angular no eixo  $z$  e é o número que serve de base para a construção da tabela de caracteres.

A notação convencional dos estados eletrônicos das moléculas diatômicas, costuma indicar o número  $\lambda$  com letra grega minúscula na descrição dos orbitais moleculares e maiúscula para a descrição dos estados eletrônicos totais, em analogia à notação atômica.

$\lambda = 0$  orbital  $\sigma$  ou estado  $\Sigma$

$\lambda = 1$  orbital  $\pi$  ou estado  $\Pi$ , etc...

As representações caracterizadas por  $\lambda \neq 0$  são duplamente degeneradas e sob uma operação  $C_\phi$  o traço destas representações é:

$$\left. \begin{aligned} P_\phi(e^{i\lambda\phi}) &= e^{-i\lambda\phi} e^{i\lambda\phi} \\ P_\phi(e^{-i\lambda\phi}) &= e^{i\lambda\phi} e^{-i\lambda\phi} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \Gamma^{(\lambda)}(C_\phi) = \begin{bmatrix} e^{-\lambda\phi} & 0 \\ 0 & e^{i\lambda\phi} \end{bmatrix}$$

$$\therefore \chi^{(\lambda)}(C_\phi) = \text{Tr} \left[ \Gamma^{(\lambda)}(C_\phi) \right] = 2 \cos \lambda\phi \quad \text{para } \lambda \neq 0 \quad (\text{A.1})$$

Para descobrir o traço destas representações sob a

operação  $\sigma_v$  usamos:  $e^{\pm i\lambda\phi} = (x \pm iy)^\lambda$ . Para uma reflexão sobre o plano  $xz$ , a coordenada  $y$  se transforma em  $-y$ , trocando assim as funções de base e conseqüentemente  $\chi^{(\lambda)}(\sigma_v) = 0$  para  $\lambda \neq 0$ .

No caso em que  $\lambda = 0$ , existem duas representações unidimensionais. Uma delas é a representação identidade, que pode ter como função de base  $f(x,y,z) = z$ . A outra representação unidimensional tem traço sob a operação  $\sigma_v$  igual a  $-1$ . Convém destacar que a distinção entre estas duas representações e entre suas duas funções de base só é possível se estas funções são produtos antissimetrizados, ou seja, se estamos tratando de estados eletrônicos totais. Os caracteres das representações deste grupo são mostrados na Tabela A-1.

T A B E L A A-1

Tabela de caracteres do grupo  $C_{\infty v}$ .

		E	$2C_\rho$	$\sigma_v$
$\Lambda = 0$	$\Sigma^+$	1	1	1
	$\Sigma^-$	1	1	-1
$\Lambda = 1$	$\Pi$	2	$2 \cos \phi$	0
$\Lambda = 2$	$\Delta$	2	$2 \cos 2\phi$	0
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$

Os orbitais moleculares são descritos como uma combinação linear de orbitais atômicos e em sistemas pequenos é possível determinar os coeficientes desta expansão por simples inspeção de como as funções angulares se transformam sob as operações do grupo. Assim, por exemplo, para compor uma combinação

que descreva um orbital com  $|m| = \lambda$  devemos tomar apenas funções atômicas cuja dependência angular seja do tipo  $Y_{\lambda}^{\pm\lambda}$ .

Este grupo  $C_{\infty v}$  é menor que o grupo da esfera, portanto as degenerescências das funções atômicas são quebradas. O carácter das representações do grupo da esfera, que tem como funções de base as harmônicas esféricas, sob uma rotação  $C_{\phi}$  é igual a

$$\chi^{(\ell)}(C_{\phi}) = \frac{\sin(\ell+1/2)\phi}{\sin\phi/2}.$$

Isto pode ser reescrito como:

$$\chi^{(\ell)}(C_{\phi}) = 1 + \sum_{m=1}^{\ell} 2 \cos m\phi \quad (A.2)$$

Reduzindo estas representações às representações do grupo  $C_{\infty v}$ , concluímos que os orbitais atômicos " $\ell$ " geram os seguintes orbitais moleculares:

$$\begin{aligned} \ell = 0 & \rightarrow \sigma \\ \ell = 1 & \rightarrow \sigma + \pi \\ \ell = 2 & \rightarrow \sigma + \pi + \delta, \text{ etc...} \end{aligned}$$

#### A-2. GRUPO $D_{\infty h}$

Como este grupo pode ser obtido pelo produto direto entre os grupos  $C_{\infty v}$  e  $i$ , então ele terá o dobro do número de classes e conseqüentemente o dobro do número de representações. Neste caso as representações podem ser pares ou ímpares, segundo seus caracteres mudem ou não de sinal diante da operação de inversão. Assim  $\lambda = 0$  corresponderá a representações  $\sigma_g$  par e  $\sigma_u$  ímpar,  $\lambda = 1$  terá representações  $\pi_g$  e  $\pi_u$ , etc.

As funções de base das representações deste grupo de

vem ser pares ou ímpares, portanto a expansão do orbital molecular em termos de orbitais atômicos deve conter obrigatoriamente orbitais centrados em ambos os átomos que agora se encontram em situação equivalente diante do centro de inversão. Com isto o número de funções harmônicas esféricas a ser combinado é duplicado e o caracter final do grupo da esfera frente às operações deste grupo acabam sendo iguais aos caracteres originais vezes o número de átomos que não trocam de posição quando uma certa operação  $\bar{c}$  é efetuada. Desta maneira:

$$\chi^{(\ell)}(C_\phi) = 2 + \sum_{m=1}^{\ell} 4 \cos m\ell\phi \quad (\text{A.3})$$

e

$$\chi^{(\ell)}(iC_\phi) = 0$$

Fazendo a redução destas representações às representações do grupo  $D_{\infty h}$ , obtemos que combinações de orbitais "g" geram os seguintes orbitais moleculares:

$$\begin{aligned} \ell = 0 & \rightarrow \sigma_g + \sigma_u \\ \ell = 1 & \rightarrow \sigma_g + \sigma_u + \pi_g + \pi_u \\ \ell = 2 & \rightarrow \sigma_g + \sigma_u + \pi_g + \pi_u + \delta_g + \delta_u \\ & \text{etc...} \end{aligned}$$

Embora possamos saber como as degenerescências atômicas são quebradas, a ordenação destes orbitais em termos de energia não pode ser especificada, entretanto o esquema de níveis seguido pela maioria das moléculas diatômicas homonucleares é o indicado na Figura A-1.

Nesta figura está indicado entre parêntesis o número de elétrons que cada orbital comporta, sendo que os orbitais não degenerados podem ter dois elétrons de spins contrários e os orbitais degenerados podem ter até quatro elétrons.

O estado global da molécula pode ser determinado sub

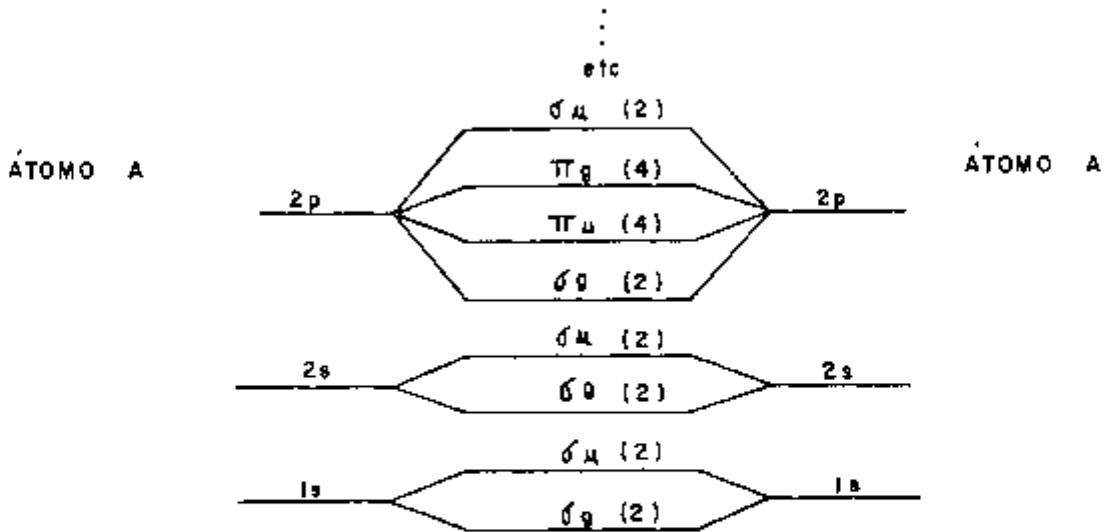


FIGURA A-1. Esquema de níveis para uma molécula do tipo  $A_2$ .

metendo-se o produto antissimetrizado de orbitais moleculares ocupados às operações do grupo, entretanto algumas características destes estados, que são simbolizados por

$$2S+1 \Lambda_{g,u}^{+,-}$$

podem ser determinadas por simples inspeção da configuração eletrônica da molécula. O módulo da projeção do momento angular total, dado por  $\Lambda$ , é igual ao módulo da soma das projeções no eixo  $z$  dos momentos angulares dos orbitais ocupados.  $S$  é o spin total da molécula e também é igual à soma dos spins. Os índices  $g$  e  $u$  se referem à paridade do estado e os sinais  $+$  ou  $-$  se referem ao comportamento do produto antissimétrico frente à operação  $\sigma_v$  e só existe quando o termo é do tipo  $\Sigma$ .

## A-3. REGRAS DE SELEÇÃO

As regras de seleção para as transições entre estados eletrônicos são determinadas pelas auto-funções dos estados envolvidos, ou mais especificamente, pela simetria dos estados envolvidos.

Qualquer que seja a perturbação a induzir uma transição, sabe-se que a probabilidade de transição entre dois estados é proporcional ao quadrado do módulo do operador de perturbação conectando estes estados (Golden Rule). Para transições induzidas por dipolo elétrico, o operador de perturbação é  $\hat{H}' = e\vec{r} \cdot \vec{R}$  e, nestas circunstâncias, a probabilidade de transição é proporcional ao quadrado do módulo da quantidade vetorial  $\vec{r}^{kk'}$ , onde

$$\begin{aligned} x^{kk'} &= \int \psi^{k*} E_x x \psi^{k'} d\tau, & y^{kk'} &= \int \psi^{k*} E_y y \psi^{k'} d\tau, \\ z^{kk'} &= \int \psi^{k*} E_z z \psi^{k'} d\tau \end{aligned}$$

Para obter as regras de seleção, primeiramente determinamos as representações irredutíveis de acordo com as quais as partes de  $\hat{H}'$  se transformam. As funções  $x$  e  $y$  se transformam, sob as operações do grupo  $C_{\infty v}$ , de acordo com a representação irredutível  $\pi$ . A função  $z$  é invariante sob as operações deste grupo e portanto se transforma de acordo com a representação  $\Sigma^+$ . Conhecendo-se  $\Gamma_{H'}$  e as representações segundo as quais as funções  $\psi^k$  e  $\psi^{k'}$  se transformam, nota-se que  $\hat{H}'\psi^{k'}$  pertence a alguma representação incluída no produto direto  $\Gamma_{H'} \times \Gamma^{(k')}$ . Como todas as funções de base são ortogonais, segue que se a representação  $\Gamma^{(k)}$ , segundo a qual  $\psi^k$  se transforma, não estiver incluída no produto direto



$\Gamma_{H^1} \times \Gamma^{(k')}$ , a integral  $\int \psi^{k^*} H' \psi^{k'} d\tau$  será nula.

O produto direto de qualquer representação  $\Gamma^{(\Lambda)}$  com a representação  $\Sigma^+$  reproduz a representação  $\Gamma^{(\Lambda)}$ , assim as regras de seleção induzidas pela componente z do momento de dipolo são:

$$\begin{aligned} \Sigma^+ &\rightarrow \Sigma^+ , & \Sigma^- &\rightarrow \Sigma^- , \\ \Pi &\rightarrow \Pi , & \Delta &\rightarrow \Delta , \text{ etc...} \end{aligned}$$

O produto direto de qualquer representação  $\Gamma^{(\Lambda)}$  com a representação  $\Gamma^{(\pi)}$  gera uma representação que tem caracter  $\chi^{(\Lambda \times \pi)}(C_\phi) = 4 \cos \Lambda \phi \cos \phi$  quando suas funções de base são submetidas à operação  $C_\phi$ . Este caracter pode ser expresso como:

$$\begin{aligned} \chi^{(\Lambda \times \pi)}(C_\phi) &= 2 \left[ \cos(\Lambda + 1) \phi + \cos(\Lambda - 1) \phi \right] = \\ &= \chi^{(\Lambda+1)} + \chi^{(\Lambda-1)} \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

$$\text{portanto,} \quad \Gamma^{(\Lambda \times \pi)} = \Gamma^{(\Lambda+1)} + \Gamma^{(\Lambda-1)} \quad (\text{A.6})$$

assim, polarizações (x,y) geram transições entre estados tais que  $\Delta\Lambda = \pm 1$ . Combinando estes resultados, temos as seguintes regras de seleção:

$$\begin{aligned} \Sigma^+ &\rightarrow \Sigma^+ , \Pi \\ \Sigma^- &\rightarrow \Sigma^- , \Pi \\ \Pi &\rightarrow \Sigma^+ , \Sigma^- , \Pi , \Delta \\ \Delta &\rightarrow \Pi , \Delta , \Phi \end{aligned}$$

No caso de moléculas diatômicas homonucleares, o grupo de simetria é o  $D_{\infty h}$ , sendo que a componente z do dipolo se transforma de acordo com a representação  $\Sigma_u^+$  e a componente (x,y) de acordo com  $\Pi_u$ . Como este grupo surge do produto direto do grupo  $C_{\infty v}$  com o grupo da inversão, as regras de se

leção são as mesmas a menos do fato de que a paridade das funções deve ser mudada pois  $x$ ,  $y$  e  $z$  são funções ímpares. Portanto as transições são as seguintes:

$$\Sigma_g^+ \rightarrow \Sigma_u^+, \Pi_u$$

$$\Sigma_u^+ \rightarrow \Sigma_g^+, \Pi_g$$

$$\Sigma_g^- \rightarrow \Sigma_u^-, \Pi_u$$

$$\Sigma_u^- \rightarrow \Sigma_g^-, \Pi_g$$

$$\Pi_g \rightarrow \Sigma_u^+, \Sigma_u^-, \Pi_u, \Delta_u$$

$$\Pi_u \rightarrow \Sigma_g^+, \Sigma_g^-, \Pi_g, \Delta_g$$

etc...

R E F E R E N C I A S

1. BASOV, N.G.; DANILYCHEV, V.A.; POPOV, Y.M.; KHODKEVITCH, P.N. Laser operating in the vacuum region of the spectrum by excitation of liquid xenon with an electron beam. JETP Lett., 12: 329-31, 1970.
2. BERRONDO, M.; GOSCINSKY, O. Local exchange approximation and the virial theorem. Phys. Rev., 184(1): 10-16, 1969.
3. BORN, M.; OPENHEIMER, J.R. Ann. Physik, 87: 457, 1927 apud Tinkham M. Group Theory and Quantum Mechanics. New York, McGraw-Hill Book Company, 1964.
4. BRESCANSIN, L.M.; LEITE, J.R.; FERREIRA, L.G. A study of the ground states of ionization energies of H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, F<sub>2</sub> and CO molecules by the variational cellular method. J. Chem. Phys., 71(12): 4923-30, 1979.
5. —————; FERREIRA, L.G.; LEITE, J.R.; PEREIRA, J.R.N. Variational cellular model of the electronic structure of the rare gas halide excimers NeF, NeCl, ArF and ArCl. Rev. Brasil. de Física, 1982 - in press.
6. CHAMPAGNE, L.F.; HARRIS, N.W. The influence of diluent gas on the XeF laser. App. Phys. Lett., 31 (8): 513-15, 1977.
7. ————— Efficient operation of the electron-beam-pumped XeCl laser. App. Phys. Lett., 33(6): 523-25, 1978.
8. CLEMENTI, E. Tables of atomic functions. IBM J. Res. Devel., 9: 2, 1965.
9. CLUGSTON, M.J.; GORDON, R.G. Electron-gas model for open shell-closed shell interactions. I. Application to the emission spectra of the diatomic noble-gas halides. J. Chem. Phys., 66(1): 239-43, 1977.

10. COHEN, J.S.; SCHNEIDER, B. Ground and excited states of  $\text{Ne}_2$  and  $\text{Ne}_2^+$ . I. Potential curves with and without spin-orbit coupling. J. Chem. Phys., 61(8): 3230-39, 1974.
11. DIRAC, P.A.M. Note on exchange phenomena in the Thomas atom. Proc. Camb. Phil. Soc., 26: 376-83, 1930.
12. DUNNING, T.H.J.; HAY, P.J. Electronic states of KrF. App. Phys. Lett., 28(11): 649-51, 1976.
13. —————; ————— The covalent and ionic states of the rare gas monofluorides. J. Chem. Phys., 69(1): 134-49, 1978.
14. EDEN, J.G.; WAYNANT, R.W.; SEARLES, S.K.; BURNHAM, R. New quenching rates applicable to the KrF laser. App. Phys. Lett., 32(11): 733-35, 1978.
15. EWING, J.J.; BRAU, C.A. Emission spectrum of XeI in electron-beam-excited Xe/I<sub>2</sub> mixtures. Phys. Rev. A, 12: 129-32, 1975.
16. —————; ————— Laser action on the  $^2\Sigma_{1/2}^+ + ^2\Sigma_{1/2}^+$  bands of KrF and XeCl. App. Phys. Lett., 27(6): 350-2, 1975.
17. —————; ————— High efficiency UV lasers. In: Moradian, A. Tunable lasers and Applications. Springer-Verlag, Berlin.
18. ————— Rare gas halide lasers. Phys. Today., maio: 32-9, 1978.
19. ————— Excimer lasers. In: Stitch, M.L. Laser Handbook. North-Holland Publishing Company, New York, 1979, p. 135-196.
20. FERREIRA, L.G.; LEITE, J.R. Variational cellular model of the molecular and crystal electronic structure. Phys. Rev. Lett., 40(1): 49-52, 1978.

21. —————; ————— General formulation of the variational cellular method for molecules and crystals. Phys. Rev. A, 18(2): 335-43, 1978.
22. ————— Método celular variacional auto-consistente para moléculas diatômicas - Manual e Programas. São Paulo, 1979.
23. FINKELNBURG, W. Kontinuierliche Spektren, Springer-Verlag, 1938 apud Stitch, M.L., Laser Handbook, North-Holland Publ. Co., New York, 1979, p. 138.
24. FOCK, V. Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. Z. Phys., 61: 126-31, 1930.
25. GASPAR, R. Acta Phys. Acad. Sci. Hung., 3: 263, 1954 apud Kohn, W.; Sham, L.G. Self consistent equations including exchange and correlation effects. Phys. Rev. A, 140(4): 1133-8, 1965.
26. GILBERT, T.L.; WAHL, A.C. Single-configuration wave functions and potential curves for low-lying states of  $\text{He}_2^+$ ,  $\text{Ne}_2^+$ ,  $\text{Ar}_2^+$ ,  $\text{F}_2^-$ ,  $\text{Cl}_2^-$  and the ground state of  $\text{Cl}_2^*$ . J. Chem. Phys., 55(11): 5247-61, 1971.
27. GOLDE, M.F.; THRUSH, B.A. Vacuum UV emission from reactions of metastable inert gas atoms: chemiluminescence of  $\text{ArO}$  and  $\text{ArCl}$ . Chem. Phys. Lett., 29(4): 486-90, 1974.
28. HARTREE, D.R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Proc. Camb. Phil. Soc., 24, 111-19, 1928.
29. HAY, P.J.; DUNNING, T.H. Jr. The electronic states of  $\text{KrF}$ . J. Chem. Phys., 66(3): 1306-16, 1976.
30. —————; ————— The covalent and ionic states of the xenon halides. J. Chem. Phys., 69(5): 2209-20, 1978.

31. ———; WADT, W.R.; DUNNING, T.H. Jr. Theoretical studies of molecular electronic transition lasers. Ann. Rev. Phys. Chem., 30: 311-46, 1978.
32. HERZBERG, G. Molecular Spectra and Molecular Structure - IV - Constants of Diatomic Molecules. D. Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1979.
33. HOFF, P.W.; SWINGLE, J.C.; RHODES, C.K. Observations of stimulated emission from high-pressure krypton and argon/xenon mixtures. App. Phys. Lett., 23(5): 245-6, 1973.
34. HOHEMBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. Phys. Rev. B, 136(2): 864-71, 1964.
35. HOPFIELD, J.J. Absorption and Emission Spectra in the region  $\lambda 600 - 1100$ . Phys. Rev., 35: 1133-4, 1930.
36. HOUTERMANS, F.G. Über Maser-Wirkung im optischem spektralgebiet und die möglichkeit absolut negativer absorption für einige Fälle von molekülspektren (Licht-Lawine). Helv. Phys. Acta, 33: 933-40, 1960.
37. HUGHES, W.M.; SHANNON, J.; HUNTER, R. 126.1 nm molecular argon laser. App. Phys. Lett., 24(10): 488-90, 1974.
38. ———; OLSON, N.T.; HUNTER, R. Experiments on 558 nm argon oxide laser system. App. Phys. Lett., 28(2): 81-3, 1975.
39. ATCHINSON, M.H. Excimers and Excimer Lasers. App. Phys., 21: 95-114, 1980.
40. JOHNSON, K.H. Quantum Chemistry. Ann. Rev. Phys. Chem., 26: 39-57, 1975.
41. KMETKO, E.A. Single parameter free-electron exchange approximation in free atoms. Phys. Rev. A, 1(1): 37-8, 1970.
42. KOEHLER, H.A.; FERBERDER, I.J.; REDHEAD, P.L.; EBERT, P.J. Stimulated VUV emission in high-pressure xenon excited by

- high-current relativistic electron beams. App. Phys. Lett., 21(5): 198-200, 1972.
43. KOHN, W.; ROSTOKER, N. Solution of the Schrödinger Equation in periodic lattices with an application to Metallic Lithium. Phys. Rev., 94(5): 1111-20, 1954.
44. ———; SHAM, L.G. Self-consistent equations including exchange and correlations effects. Phys. Rev. A, 140(4): 1133-8, 1965.
45. KOMPA, K.L.; WALTHER, H. High-power lasers and applications. Springer-Verlag, Berlin. (Springer Series in Optical Sciences, 9).
46. KOOPMANS, J.H. Über die zuordnung von wellenfunktionen und eigenwerten zu den einzelnen elektronen eines atoms. Physica 1: 104-9, 1933.
47. LEITE, J.R.; BENNETT, B.I.; HERMAN, F. Electronic structure of the diamond crystal based on an improved cellular calculation. Phys. Rev. B, 12(4): 1466-81, 1975.
48. ——— O método celular moderno. São Paulo, 1974 (Tese de Livre-Docência, Instituto de Física, Universidade de São Paulo).
49. ———; FAZZIO, A.; LIMA, M.A.P.; DIAS, A.M.; ROSATO, A.; SEGRE, E. The variational cellular method for quantum applications: Calculations of the ground and excited states of  $F_2$  and  $Ne_2$  molecules. Int. J. Quant. Chem., 15: 401-8, 1981.
50. LETOKHOV, V.S. Laser-induced chemical processes. Phys. Today, novembro: 34-41, 1980.
51. LIMA, M.A.; FERREIRA, L.G. One parameter electronic densities in atoms. Phys. Rev. A, 22: 343-7, 1980.

52. LORD RAYLEIGH, F.R.S. Series of emission and absorption bands in the mercury spectrum. Proc. R. Soc. London, A116: 702-19, 1927.
53. LORENTS, D.C.; HUESTIS, D.L.; McCUSKER, M.V. NAKANO, H.H.; HILL, R.M. Optical emission of triatomic rare gas halides. J. Chem. Phys., 68(10), 1978.
54. MAGEÉ, J.L. The mechanism of reaction involving excited electronic states. J. Chem. Phys., 8: 687-92, 1940.
55. MANDL, A. Ionization cross sections of  $F_2$  and  $Cl_2$  by electron impact. J. Chem. Phys., 57(10): 4104-6, 1972.
56. MANN, J.B. Atomic structure calculations. Los Alamos Scientific Lab. Rep. 1967 (LA-3690).
57. MICHELS, H.H.; HOBBS, R.H.; WRIGHT, L.A. The electronic structure of  $ArF$  and  $Ar_2F$ . Chem. Phys. Lett., 48(1): 158-61, 1977.
58. —————; —————; —————; CONNOLLY, J.W.D. Electronic structure of excimer molecular lasers. Int. J. Quant. Chem., 13: 169-87, 1978.
59. —————; —————; ————— Electronic structure of noble gas dimer ions. I. Potential energy curves and spectroscopic constants. J. Chem. Phys., 69(11): 5151-62, 1978.
60. MOSELEY, J.T.; SAXON, R.P.; HUBER, B.A.; COSBY, P.C.; ABONAF, R.; TADJEDDINE, M. Photofragment spectroscopy and potential curver of  $Ar_2^+$ . J. Chem. Phys., 67: 1659-68, 1977.
61. PAVÃO, A.C.; LEITE, J.R. An application of the exchange-correlation mass operator approximation to the study of s-doublet structure of some 3d-transition metal ions. J. Phys. Chem. Sol., 41(9): 953-8, 1980.



62. POWELL, H.T.; MURRAY, J.R.; RHODES, C.K. Laser oscillation on the Green bands of XeO and KrO. App. Phys. Lett., 25(12): 730-2, 1974.
63. ROKNI, M.; MANGANO, J.A.; JACOB, J.H.; HSIA, J.C. Rare gas fluoride lasers. IEEE J. Quant. Chem., 14(7): 464-81, 1978.
64. SANTOS, M.C. Polarização de spin no método celular variacional. São Paulo, 1981 (Tese de mestrado, Instituto de Física, Universidade de São Paulo).
65. SCHNEIDER, B.I.; COHEN, J.S. Ground and excited states of  $\text{Ne}_2$  and  $\text{Ne}_2^+$ . II. Spectroscopic properties and radiative lifetimes. J. Chem. Phys., 61(8): 3240-3, 1974.
66. SCHLUTER, M.; SHAM, L.J. Density functional theory. Phys. Today, Fevereiro: 36-43, 1982.
67. SCHWARZ, K. Optimization of the statistical exchange parameter  $\alpha$  for the free atoms H through Nb. Phys. Rev. B, 5(7): 2466-68, 1972.
68. SEARS, V.F. Laser for inertial confinement fusion research Chalk River, Ontario, Chalk River Nuclear Lab., Aug. 1980, (AECL-7058).
69. SILVA, E.C.F. Propriedades elásticas e momento de dipolo em moléculas diatômicas. São Paulo, 1982 (Tese de mestrado, Instituto de Física, Universidade de São Paulo).
70. SLATER, J.C. The theory of complex spectra. Phys. Rev., 34: 1293-9, 1929.
71. ————— Electronic energy bands in metals. Phys. Rev., 45: 794-9, 1934.
72. ————— Wave function in a periodic potential. Phys. Rev., 51: 846-51, 1937.
73. ————— A simplification of the Hartree-Fock method. Phys. Rev., 81: 385-92, 1951.

74. ————— Quantum theory of atomic structure, Vol. I, Cap. 8: 188-209, New York, McGraw-Hill Book Comp., 1960.
75. ————— Quantum theory of atomic structure, Vol. II, Cap. 18: 31-47, New York, McGraw-Hill Book Comp., 1960.
76. SLOCOMB, C.A.; MILLER, W.H.; SCHAEFER, H.F. Collisional quenching of metastable hydrogen atoms. J. Chem. Phys., 55(2): 926-32, 1971.
77. SNOW, E.C. CANFIELD, J.M.; WABER, J.T. Total energies from numerical self-consistent field calculations. Phys. Rev.A, 135(4): 969-73, 1964.
78. STEVENS, W.J.; GARDNER, M.; JULIENE, P.; KARO, A. Theoretical determination of bound-free absorption cross sections in  $\text{Ar}_2^+$ . J. Chem. Phys., 67(6): 2860-7, 1977.
79. TANAKA, Y. Continuous emission spectra of rare gases in the vacuum ultraviolet region. J. Opt. Soc. Am., 45(9): 710-3, 1955.
80. —————; JURSA, A.S.; LE BLANC, F.J. Continuous emission spectra of rare gases in the vacuum ultraviolet region. II. Neon and Helium. J. Opt. Soc. Am., 48(5): 304-8, 1958.
81. TINKHAN, M. Group theory and quantum mechanics, Cap. 7, New York, McGraw-Hill Book Comp., 1974.
82. VELAZCO, J.E.; SETZER, P.W. Bound-free emission spectra of diatomic xenon halides. J. Chem. Phys., 62(5): 1990-1, 1975.
83. WADT, W.R.; CARTWRIGHT, D.C.; COHEN, J.C. Theoretical absorption spectra for  $\text{Ne}_2^+$ ,  $\text{Ar}_2^+$ ,  $\text{Kr}_2^+$  and  $\text{Xe}_2^+$  in the near ultraviolet. App. Phys. Lett., 31(10): 672-4, 1977.
84. —————; HAY, P.J. The low-lying electronic states of  $\text{Ar}_2\text{F}$ . App. Phys. Lett., 30(11): 573-5, 1977.

85. ————— The electronic states of  $\text{Ar}_2^+$ ,  $\text{Kr}_2^+$ ,  $\text{Xe}_2^+$ . I. Potential curves with and without spin-orbit coupling. J. Chem. Phys., 68(2): 402-14, 1978.
86. ————— Electronic states of  $\text{Ar}_2\text{F}$  and  $\text{Kr}_2\text{F}$ . J. Chem. Phys., 68(8): 3850-63, 1978.
87. WEAST, R.C. Handbook of Chemical and Physics - 53<sup>d</sup> ed. Cleveland, Ohio, Chemical Rubber Co., 1972-73, E 56.
88. WIGNER, E.; SEITZ, F. On the constitution of metallic sodium. Phys. Rev., 43: 804-9, 1933.