

N.T. 528

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA

SBI-IFUSP



305M810T0528

MODELO DO SUB-AGLOMERADO MOLÉCULAR NO

MÉTODO DO ESPALHAMENTO MÚLTIPLO

KAZUNORI WATARI



Tese apresentada ao Instituto
de Física da Universidade de
São Paulo, para a obtenção do
Título de Doutor em Ciências.



SÃO PAULO

1980

A Yaeko e Eyri

AGRADECIMENTOS

Agradeço às seguintes pessoas e Instituições:

Ao Prof.Dr. José Roberto Leite, pela orientação segura, além do apoio e da compreensão nos momentos difíceis durante a execução do trabalho.

Ao Prof.Dr. Manoel Lopes De Siqueira, pelas valiosas sugestões e discussões em muitas fases do trabalho, sem as quais as dificuldades seriam muito maiores.

Ao Prof.Dr. Adalberto Fazzio, com quem discutimos e comentamos os resultados dos cálculos.

Ao Prof.Dr. Luiz Guimarães Ferreira, um dos responsáveis pela nossa formação.

À Sra. Dayse Duarte Caliō, pelo esmero com que tratou a apresentação gráfica do trabalho.

À FAPESP e FINEP pelo apoio financeiro.

A todos os amigos, colegas, professores e funcionários do Departamento de Física dos Materiais e Mecânica que me proporcionaram um ambiente cordial de apoio e incentivo.

E a todos aqueles que, direta ou indiretamente, influiram na minha formação.

Í N D I C E

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
INTRODUÇÃO	1
1. MÉTODO DE HARTREE-FOCK	8
1.1 Método de Hartree-Fock	9
1.1.1 Interpretação do termo de "exchange"	13
1.2 Aproximação X α para o Potencial de "Exchange"	15
1.2.1 Estado de transição	18
2. TEORIA DO "SUBCLUSTER" MOLECULAR	20
2.1 Modelo de Espalhamento Múltiplo Padrão (EMP) para Moléculas	20
2.1.1 $E - V_{II} > 0$	22
2.1.2 $E - V_{II} < 0$	29
2.1.3 Aplicação em átomo	33
2.2 Modelo de "Subcluster" Molecular (MSM) no Espalhamento Múltiplo	36
2.2.1 Aplicação em átomo	50
3. SIMETRIA	53
3.1 Simetria no Modelo do Espalhamento Múltiplo Padrão	54
3.1.1 Obtenção dos coeficientes de simetria	59
3.2 Simetria no Modelo de "Subcluster" Molecular	59
4. NORMALIZAÇÃO DA FUNÇÃO DE ONDA	65
4.1 Normalização Comum de Funções de Onda no EMP	65
4.2 Matriz de Normalização no EMP	67
4.3 Normalização Comum no MSM	73
4.4 Matriz de Normalização no MSM	74

5. POTENCIAL	80
5.1 Potencial "Muffin-Tin" no EMP	80
5.1.1 Determinação da densidade de carga eletrônica.	81
5.1.2 Determinação do potencial "Muffin-tin"	83
5.2 Potencial no MSM	88
 6. APLICAÇÃO PARA O ION $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	96
6.1 Resultado do EMP para $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	96
6.2 Aplicação do MSM para $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	103
6.3 Resultado do Modelo OS	110
6.4 Comparação com o Espectro de Raio X	111
6.5 Transições Óticas	116
 7. CONCLUSÕES	121
 APÊNDICES	
A. Harmônicos Esféricos Reais	122
B. Integral de Gaunt	124
C. Dedução de Expansão das Ondas Espalhadas	127
D. Cálculo da Média Esférica e da Integral Volumétrica.	131
 REFERÊNCIAS	134

R E S U M O

Desenvolvemos o formalismo matemático do modelo do sub-aglomerado ("subcluster") molecular no método do espalhamento múltiplo e aplicamo-lo no estudo da estrutura eletrônica do íon $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.

Os cálculos mostram que um dos principais defeitos do espalhamento múltiplo (transferência excessiva de cargas para a região interatômica) foi corrigido sensivelmente, obtendo uma distribuição de carga mais realística.

O modelo do sub-aglomerado molecular dá margens a interpretações do espectro de emissão de fotoelétrons por raio X e de transições óticas desse íon, em boa concordância com os resultados experimentais.

Os resultados obtidos mostram que o modelo pode ser aplicado para o estudo da estrutura eletrônica de um grande número de sistemas.

A B S T R A C T

The mathematical formulation of the molecular subcluster model, within the framework of the multiple scattering method, is presented. The model is applied to the study of the electronic structure of the $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ion.

The calculations show that one of the main draw back of the multiple scattering method (the unphysical charge transfer to the interatomic region) is corrected. The model leads to molecular charge distributions with a good degree of physical realism.

The interpretations of the X-ray photoelectron spectrum and the optical transitions for the ion, based on the proposed model, are in good agreement with the experimental results.

The calculations carried out in this work show that the molecular subcluster model can be applied to a wide range of systems.

I N T R O D U Ç Ã O

O método do Espalhamento Múltiplo (EM) foi formulado por Slater, Johnson e colaboradores nos fins dos anos sessenta¹⁻³. Trata-se de uma técnica de química quântica utilizada para obtenção das soluções da equação de Schrödinger para sistemas com muitos elétrons. O método está baseado em idéias oriundas dos esforços feitos para se estudar a estrutura eletrônica de cristais. Este método, quando aplicado a moléculas ou aglomerados moleculares, tem a vantagem de ser até da ordem de cem vezes mais rápido que os tradicionais métodos de química quântica do tipo HFLCAO MO SCF⁴ (métodos de Hartree-Fock com bases tipo orbitais moleculares obtidas a partir de combinações lineares de orbitais atômicos em modelo de campo auto-consistente).

O primeiro procedimento para se aplicar o EM para um sistema molecular é a divisão do espaço da molécula em regiões³. Esta idéia tem sua origem nos trabalhos de Wigner e Seitz⁵ de 1933 e de Slater⁶ em 1934 com o chamado método celular. Para se resolver a equação de Schrödinger em um cristal estes autores introduziram a idéia de dividir o espaço do cristal em células. Cada elétron era então suposto estar em um campo externo produzido pelos núcleos e pelos outros elétrons. Em sua versão original mais simples, o potencial dentro de cada célula era suposto esférico simétrico em relação ao centro da célula. Este esquema simples permitia obter as soluções da equação de Schrödinger dentro de cada célula. Condições apropriadas de contorno nas superfícies das células permitiam então se obter uma descrição qualitativamente correta dos estados eletrônicos do cristal⁷. Entretanto, do ponto de vista quantitativo, os resultados não eram bons. É bem conhecido o famoso teste da rede vazia proposto por

Shockley em 1937 que mostra claramente que os resultados não eram aceitáveis^{8,9}. Só recentemente as dificuldades encontradas com o antigo método celular de Wigner-Seitz-Slater foram esclarecidas¹⁰. Estas dificuldades levaram Slater em 1937 a alterar o esquema de dividir o espaço cristalino, criando o chamado modelo "muffin-tin" para o potencial¹¹. De acordo com este modelo a idéia de se ter potenciais esféricos centrados nos núcleos dos átomos, como no método celular, é modificada, admitindo-se regiões de potencial constante. Assim o espaço cristalino é dividido em regiões esféricas em torno dos átomos, as quais não se superpõem. Nestas regiões o potencial é feito esférico simétrico. Nas regiões intersticiais ele é feito constante.

O esquema "muffin-tin" é usado então no EM para dividir o espaço molecular³. É justamente este esquema o grande responsável pela simplicidade do método em termos de tempo gasto para implementá-lo¹². Por outro lado, o sucesso do modelo "muffin-tin" na descrição de estados eletrônicos de cristais foi confirmado através de centenas de trabalhos. Devido à disponibilidade de modernos computadores, vivemos nas décadas de cinquenta e sessenta, o período áureo dos cálculos de bandas em cristais. A maior parte dos trabalhos nesta área foram feitos com os métodos APW (Augmented-Plane-Wave)¹³⁻¹⁵ e KKR (Kohn-Koringa-Rostoker)¹⁶⁻¹⁸ que usam a aproximação "muffin-tin". É importante, todavia, salientar que muitos autores apontaram falhas no modelo "muffin-tin" aplicado em cristais, principalmente em estruturas abertas¹⁹.

O problema de muitos elétrons (corpos) inerente aos sistemas moleculares é reduzido no EM a muitos problemas de um elétron através do formalismo de Hartree-Fock²⁰. Portanto assume a idéia do campo auto-consistente (SCF) comum à grande maioria dos métodos de solução da equação de Schrödinger para átomos, mo-

léculas e sólidos. Entretanto, o potencial efetivo de exchange usado no EM é mais completo que o conhecido potencial do modelo de Hartree-Fock. Isto porque o EM utiliza o chamado potencial $X\alpha$ para incorporar os efeitos de troca e correlação entre os elétrons²¹. Ainda que seja uma questão polêmica a justificativa teórica para o uso do potencial $X\alpha$ ²², lembramos que ele é fruto de um extenso trabalho, de uma larga experiência, na descrição dos estados eletrônicos em átomos e cristais²³⁻²⁷. Tal potencial foi sugerido em 1967²⁸, sendo que muitos autores verificaram na prática a sua viabilidade²⁹⁻³¹. Por outro lado, o potencial $X\alpha$ pode ser justificado a partir de mais elaboradas teorias de muitos corpos³²⁻³⁸. As equações $X\alpha$ são então resolvidas no EM usando a técnica de Kohn-Korringa-Rostoker (KKR)¹⁶⁻¹⁸ (Como a molécula é um sistema finito, adaptamos uma região molecular exterior ao modelo "muffin-tin" e a técnica do KKR é aplicada³).

O método EM- $X\alpha$ foi extensivamente aplicado para o estudo dos mais variados sistemas moleculares nos primeiros anos da década de setenta³. Produziu um impacto considerável tanto na Física Molecular como na Física do Estado Sólido sendo usado para o estudo desde sistemas moleculares com dois ou três átomos^{39,40} até sistemas com várias dezenas de átomos⁴¹. São inúmeras as aplicações do método, desde o estudo da estrutura eletrônica de moléculas diatômicas⁴², de defeitos em cristais⁴³⁻⁵⁰, de polímeros^{51,52} até ao estudo dos difíceis problemas de superfície e catálise^{53,54}.

Desde a primeira aplicação do EM para sistemas moleculares em 1969 ficaram claros dois pontos²: a grande eficiência do método em termos computacionais ocorre principalmente devido ao modelo "muffin-tin" para potencial; o modelo "muffin-tin" é o principal responsável pelos maus resultados obtidos para sistemas abertos. Desde o princípio ficou estabelecido que aqueles

erros já detetados em cristais podiam se agravar nos cálculos moleculares. Em muitas situações a geometria da molécula ou do aglomerado molecular é tal que o modelo "muffin-tin" torna-se completamente irreal. A região de potencial constante, principal falha do modelo, assume proporções consideráveis para tais geometrias⁵⁵ - o EM não prevê estados fundamentais ligados para várias moléculas diatômicas³⁹⁻⁴⁰. Até meados de 1973 estes insucessos foram compensados pelos bons resultados, alguns promissores, para o espectro de energia de uma partícula de sistemas de muitos átomos³. Estes sistemas são extremamente difíceis de serem estudados pelas técnicas de primeiros princípios tipo HF LCAO MO SCF.

Testes difíceis para o EM foram feitos durante os anos de 1973 e 1974 quando o método foi aplicado em moléculas planas⁵⁵. Moléculas grandes como TCNQ e TTF foram estudadas e os resultados foram ruins⁵⁶. Ficou claro que o modelo "muffin-tin" para o potencial representa no EM uma severa limitação. Quando os sistemas estudados são tais que a aproximação "muffin-tin" é uma boa aproximação e as propriedades de interesse não dependem dela, então o método dá bons resultados.

Em 1973 Johnson e co-autores descobriram uma maneira de aumentar o realismo do potencial "muffin-tin" propondo o chamado modelo de superposição das esferas, ou OS (Overlapping Spheres Model)⁵⁷. De acordo com o OS as esferas do modelo "muffin-tin" podem se superpor. Sem nenhuma modificação no formalismo original do EM padrão (EMP), o modelo OS foi aplicado para o estudo de vários sistemas^{55,56,58}. Vários critérios foram usados para definir os raios das esferas que se sobreponham no EMOS. A melhora em relação ao EMP foi fundamental^{55,56,58}. Tentativas foram feitas para dar ao EMOS uma base matemática aceitável⁵⁹. Entretanto, ficou provado que apesar dos bons resultados obtidos,

o modelo é fundamentalmente errado⁶⁰. Foi mostrado que se a porcentagem de superposição entre as esferas "muffin-tin" for pequena, o erro cometido é pequeno⁶¹. Entretanto para se obter bons resultados, em muitos sistemas, como moléculas diatômicas⁴², moléculas planas⁵⁸, etc, são necessárias porcentagens de superposição de até mais de 30%.

Quando em 1974 Slater⁶⁰ mostrou que as funções de onda do EMOS apresentavam derivadas descontínuas na região de superposição das esferas, o interesse no uso do EM começava a diminuir. O próprio Slater sugeria na época o abandono do modelo "muffin-tin" e a volta ao seu velho modelo celular de 1934.

Algumas tentativas teoricamente bem fundamentadas foram feitas para melhorar o modelo "muffin-tin"^{62,63}. A que parecia mais promissora foi aquela feita por Danese⁶⁴ que chegou a obter bons resultados para moléculas diatômicas⁶⁵ em 1977. Todavia, todas estas tentativas não deram resultados práticos, pois o trabalho envolvido para implementá-las, principalmente o computacional, é muito grande. Seria melhor então trabalhar com os métodos já bem fundamentados da química quântica, com todo o rigor dos primeiros princípios.

Apesar da aplicação do EM para o estudo de moléculas e aglomerados moleculares ser muito menor hoje que durante meados dos anos setenta, o método é ainda muito usado.

Basicamente inspirados nas possibilidades abertas pelo EM-Xα alguns autores criaram outros métodos⁶⁶⁻⁷⁰. Outros aplicam o EM na sua forma padrão, ou seja, com o modelo original "muffin-tin" para o potencial^{43-46,71-73}. Neste caso os sistemas de interesse são escolhidos de tal maneira que os erros do potencial não sejam relevantes. Além disso as propriedades de interesse não devem depender drasticamente do modelo do potencial. Alguns sistemas que no início dos anos setenta eram apresentados

como bons candidatos para serem estudados pelo EM hoje são sabidamente não apropriados^{74,75}. Entretanto, é na forma OS que o método é aplicado mais intensamente hoje⁷⁶. Apesar das objeções quanto ao rigor matemático do modelo usado, o EMOS é aplicado hoje para o estudo de um grande número de sistemas⁷⁷⁻⁷⁹. Apesar das dificuldades encontradas ao longo dos anos em que o EM tem sido usado como técnica para solução da equação de Schrödinger, este método tem permitido obter resultados que são contribuições significativas para a Física e para a Química. Mesmo quando os resultados são quantitativamente incorretos, é possível extrair conclusões qualitativas de interesse, que são hoje praticamente inacessíveis aos métodos de química quântica e de estado sólido.

Esta introdução sobre o EM é necessária para que possamos situar o nosso trabalho dentro de um contexto atual. O que propomos nesta tese é o modelo do sub-aglomerado molecular, ou o modelo do "subcluster" molecular no EM. Pretendemos, portanto, descrever o uso de um modelo "muffin-tin" mais elaborado, com as seguintes características: 1^a) é rigoroso do ponto de vista matemático; 2^a) é prático do ponto de vista computacional, o que é importante para manter o EM como uma técnica eficiente de resolver a equação de Schrödinger para um sistema de muitos elétrons; 3^a) tem as características essenciais para corrigir o modelo "muffin-tin" padrão, devendo produzir, como no modelo OS, uma melhora significativa dos resultados nos sistemas abertos.

Apresentamos neste trabalho a formulação matemática do modelo, que chamaremos Método do Sub-aglomerado Molecular (MSM), e uma aplicação do mesmo para o estudo da estrutura eletrônica do íon $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Os resultados são comparados com aqueles obtidos anteriormente⁸⁰ pelo EMP e com os obtidos recentemente pelo EMOS para este íon⁷⁷. Concluímos que o MSM é um método eficiente e preciso, com possibilidades de aplicações bastan-

te grandes. Algumas destas aplicações são discutidas na conclusão deste trabalho.

A introdução do modelo do sub-aglomerado molecular implica em modificações em toda a estrutura do EMP. Consequentemente, modificações extensas foram feitas no modelo computacional do EMP para prepará-lo para ser aplicado de uma forma geral para qualquer sistema. Salientamos que o modelo do sub-aglomerado molecular pode ser usado no contexto de todos os métodos que usam o modelo "muffin-tin" para o potencial, como APW, KKR, etc.

Finalmente, observamos que recentemente Kjellander^{51,52} usou equações análogas à equação secular do MSM para o estudo de trimeros de água. Entretanto, seu formalismo é bastante simplificado e o processo de auto-consistência proposto é incompleto. No que é de nosso conhecimento, o modelo proposto por Kjellander não teve aplicações mais amplas.

C A P I T U L O 1

MÉTODO DE HARTREE-FOCK

Um cristal ou uma molécula é um exemplo típico de um sistema de muitas partículas que se interagem mutuamente. Quando se aplica a equação de Schrödinger a tal sistema, obtém-se um conjunto de equações diferenciais acopladas (em geral, não separável) extremamente difícil de se resolver, devido à presença de termos de interação no Hamiltoniano do sistema.

Para tornar os cálculos viáveis, frequentemente são feitas aproximações que reduzem um sistema de partículas descritas por equações não separáveis a um sistema descritas por equações separáveis. Em tal aproximação, o Hamiltoniano é escrito como

$$H(1, \dots, N) = \sum_{i=1}^N H_i(i)$$

obtendo-se equações diferenciais independentes para cada partícula (modelo de uma partícula). Nas moléculas ou cristais é comumente usada a aproximação de Born-Oppenheimer²⁰ que consiste em desprezar o movimento nuclear em relação ao movimento eletrônico, a qual justifica-se fisicamente pela grande diferença de massa entre elétrons e núcleos. Uma outra muito usada desde 1920, quando Bohr conseguiu uma descrição muito boa do sistema periódico de elementos, até os dias de hoje é a aproximação do campo central.

Hartree²⁰ foi quem pela primeira vez conseguiu resolver a equação de Schrödinger de um elétron para um átomo, baseada nas aproximações acima com a hipótese adicional de que cada elétron se move independentemente em um campo central do núcleo e em campo médio de todos os outros elétrons (que é transformado em campo central fazendo-se uma média esférica). Essa é

equação ficou conhecida como equação de Hartree e permitiu obter funções de onda e as energias para cada estado eletrônico de maneira auto-consistente.

Embora as energias e as funções de onda monoeletrônicas, determinadas através da equação de Hartree, permitirem obter um grande número de informações, com precisão razoável, este formalismo apresenta inúmeras falhas⁸¹. Por exemplo, o potencial esférico não é o mesmo para diferentes estados eletrônicos, o que leva à dificuldade que as funções de onda de diferentes estados não são ortogonais tornando os cálculos com estas funções inconvenientes. Uma outra falha neste formalismo; a mais importante delas, está na inexistência de nenhum tipo de correlação no movimento dos elétrons.

Posteriormente Fock e Slater²⁰, independentemente, melhoraram o método de Hartree antissimetrizando a função de onda. Com isso foram corrigidas as principais falhas apresentadas pelo método de Hartree, que hoje é conhecido como método de Hartree-Fock²⁰. Atualmente o método de Hartree-Fock é amplamente aplicado em diversos ramos da física. Em particular, desempenha um papel de importância fundamental nos estudos de estrutura eletrônica dos materiais.

1.1 Método de Hartree-Fock

Considerando a aproximação de Born-Oppenheimer, o Hamiltoniano de um sistema de N elétrons em um campo de núcleo fixo pode ser expresso por

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left[-\nabla_i^2 + V(\vec{r}_i) + \sum_{j>i}^N \frac{2}{r_{ij}} \right] \quad (1.1)$$

em unidades atômicas (energia em Rydberg). O primeiro termo re-

presenta a energia cinética do elétron, o segundo a sua energia potencial devida ao núcleo e o terceiro a interação eletrostática entre os elétrons. O vetor \vec{r}_i representa a posição do elétron i no sistema de coordenadas com a origem fixa no núcleo e $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ é a distância entre os elétrons i e j .

No formalismo de Hartree-Fock, partimos de um estado global ψ , para N elétrons, dado por

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_1(x_1) & \dots & u_1(x_N) \\ \vdots & & \vdots \\ u_N(x_1) & \dots & u_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (1.2)$$

onde supomos a existência de um estado estacionário independente para cada elétron, com $u_i(x_j)$ representando o i -ésimo estado como função de coordenadas espaciais e de spin do j -ésimo elétron [x_i representa o par (\vec{r}_i, σ_i)]. Desde que não levamos em conta a interação spin-órbita e o efeito relativístico, podemos escrever $u_i(x_i) = u_i(\vec{r}_i) x_i(\sigma_i)$ (o qual denominaremos spin-orbital), pois o Hamiltoniano não contém operadores de spin. Assim, cada spin-orbital corresponde a um valor definido de spin σ ($\sigma = 1/2$ ou $\sigma = -1/2$). Como por hipótese, os spin-orbitais u_i são independentes, é conveniente escolhê-los ortonormais. Assim,

$$\langle u_i | u_j \rangle = \delta_{ij} \delta_{\sigma_i \sigma_j}. \quad (1.3)$$

Uma vez escolhido o estado global ψ dado por (1.2), a antissimetria exigida pela estatística de Fermi dos elétrons é automaticamente verificada, uma vez que um determinante muda de sinal por uma permutação ímpar de linhas ou de colunas. Esta função de onda do estado global, ψ , é conhecida como função de onda determinantal de Slater²⁰.

A energia total do sistema é dada por $E = \langle \psi | H | \psi \rangle$

onde H é o Hamiltoniano dado em (1.1) e ψ é a função de onda global do sistema dada em (1.2). Explicitamente, temos:

$$\begin{aligned} E_{HF} = & \sum_i n_i \sum_{\sigma_1} \int u_i^*(\vec{r}_1) \left[-\nabla_1^2 + V(\vec{r}_1) \right] u_i(\vec{r}_1) d\tau_1 |x_i(\sigma_1)|^2 + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{ij} n_i n_j \left[\sum_{\sigma_1 \sigma_2} \iint u_i^*(\vec{r}_1) u_j^*(\vec{r}_2) \frac{2}{r_{12}} u_i(\vec{r}_1) u_j(\vec{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 |x_i(\sigma_1)|^2 |x_j(\sigma_2)|^2 + \right. \\ & \left. - \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \iint u_i^*(\vec{r}_1) u_j^*(\vec{r}_2) \frac{2}{r_{12}} u_i(\vec{r}_2) u_j(\vec{r}_1) d\tau_1 d\tau_2 x_i^*(\sigma_1) x_j^*(\sigma_2) x_i(\sigma_2) x_j(\sigma_1) \right] \end{aligned}$$

onde $n_i = 1$ se o estado i estiver ocupado e $n_i = 0$ se estiver desocupado. Lembrando que $\sum_{\sigma} x_i^*(\sigma) x_j(\sigma) = \delta_{\sigma_i \sigma_j}$, chegamos a

$$\begin{aligned} E_{HF} = & \sum_i n_i \int u_i^*(\vec{r}_1) \left[-\nabla_1^2 + V(\vec{r}_1) \right] u_i(\vec{r}_1) d\tau_1 + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{ij} n_i n_j \left[\iint u_i^*(\vec{r}_1) u_j^*(\vec{r}_2) \frac{2}{r_{12}} u_i(\vec{r}_1) u_j(\vec{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 + \right. \\ & \left. - \delta_{\sigma_i \sigma_j} \iint u_i^*(\vec{r}_1) u_j^*(\vec{r}_2) \frac{2}{r_{12}} u_i(\vec{r}_2) u_j(\vec{r}_1) d\tau_1 d\tau_2 \right]. \quad (1.4) \end{aligned}$$

Aplicando a variação arbitrária e independente em u_i na equação (1.4), exigindo que E seja estacionário e a preservação da ortonormalidade (1.3) dessas funções, temos

$$\begin{aligned} & \left[-\nabla_1^2 + V(\vec{r}_1) + \sum_j n_j \int u_j^*(\vec{r}_2) \frac{2}{r_{12}} u_j(\vec{r}_2) d\tau_2 \right] u_i(\vec{r}_1) + \\ & - \sum_j \left[\delta_{\sigma_i \sigma_j} n_j \int u_j^*(\vec{r}_2) \frac{2}{r_{12}} u_i(\vec{r}_2) d\tau_2 \right] u_j(\vec{r}_1) = \varepsilon_i u_i(\vec{r}_1) \quad (1.5) \end{aligned}$$

que é conhecida como equação de Hartree-Fock²⁰, onde ε_i é interpretado como sendo a energia do elétron i . Se denotarmos

$$V_c(\vec{r}_1) = V(\vec{r}_1) + \sum_j n_j \int u_j^*(\vec{r}_2) \frac{2}{r_{12}} u_j(\vec{r}_2) d\tau_2 \quad (1.6)$$

os termos correspondentes à energia potencial devido ao núcleo e devido aos N elétrons distribuídos entre orbitais ocupados e

por

$$V_{XHF}(\vec{r}_1) = - \frac{\sum_j \delta_{\sigma_i \sigma_j} n_j \int u_i^*(\vec{r}_1) u_j^*(\vec{r}_2) \frac{2}{r_{12}} u_i(\vec{r}_2) u_j(\vec{r}_1) d\tau_2}{u_i^*(\vec{r}_1) u_i(\vec{r}_1)} \quad (1.7)$$

o último termo do membro esquerdo da equação (1.5), a equação de Hartree-Fock toma a forma

$$\left[-\nabla_1^2 + V_c(\vec{r}_1) + V_{XHF}(\vec{r}_1) \right] u_i(\vec{r}_1) = \epsilon_i u_i(\vec{r}_1) \quad (1.8)$$

Esta é exatamente a equação de Schrödinger de um elétron. Observe, então, que ao deduzirmos a equação de Hartree-Fock, (1.5), reduzimos o problema de N elétrons ao problema de um elétron sujeito a um potencial efetivo criado pela ação de todos os outros elétrons (Transformamos o problema de muitos corpos em muitos problemas de um corpo).

Multiplicando ambos os membros da equação de Hartree-Fock por $u_i^*(\vec{r}_1)$ e integrando em $d\tau_1$, obtemos:

$$\begin{aligned} \epsilon_i = & \int u_i^*(\vec{r}_1) \left[-\nabla_1^2 + V(\vec{r}_1) \right] u_i(\vec{r}_1) d\tau_1 + \\ & + \sum_j n_j \iint u_i^*(\vec{r}_1) u_j^*(\vec{r}_2) \frac{2}{r_{12}} u_i(\vec{r}_1) u_j(\vec{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 + \\ & - \sum_j \delta_{\sigma_i \sigma_j} n_j \iint u_j^*(\vec{r}_2) u_i^*(\vec{r}_1) \frac{2}{r_{12}} u_j(\vec{r}_1) u_i(\vec{r}_2) d\tau_1 d\tau_2. \quad (1.9) \end{aligned}$$

Comparando (1.9) com (1.4), concluimos que ϵ_i é igual à diferença de energia total entre sistemas de N elétrons (com u_i ocupado) e $(N-1)$ elétrons (u_i desocupado), deixando u_i inalterado (não há relaxação do sistema quando se retira um elétron). Matematicamente,

$$\Delta E = E_{HF}(n_i = 1) - E_{HF}(n_i = 0) = \epsilon_i. \quad (1.10)$$

Este é o resultado do teorema de Koopmans²⁰ que identifica $-\epsilon_i$ como sendo a energia para remover um elétron i do sistema.

ma ao se desprezar o efeito de relaxação do sistema.

Observe também que na equação de Hartree-Fock, na forma (1.8), identificado como equação de Schrödinger, o potencial da equação de autovalor (a resolver) depende das funções de onda dos elétrons, inclusive a do próprio elétron i . Portanto, para resolver (1.8), devemos obter as funções de onda a partir de um "potencial tentativa" introduzido na equação (1.8), determinar um novo potencial e compará-lo com o potencial anterior. Caso coincida, temos a solução. Caso contrário, devemos introduzir o novo potencial e repetir o esquema. Este procedimento é o método auto-consistente utilizado na solução das equações de Hartree-Fock.

Observe ainda que as equações de Hartree-Fock deduzidas aqui estão na forma mais simples, onde a função de onda do sistema de N elétrons é dado por um único determinante de Slater, construído a partir de N spin-orbitais. Uma melhoria no método pode ser conseguido, partindo de uma função de onda global construído pela combinação linear de determinantes de Slater (cada um dos quais é associado a uma certa configuração). Este último procedimento é conhecido como interação de configuração (CI)²⁰.

1.1.1 Interpretação do termo de "exchange"

O potencial de "exchange", $V_{XHF}(\vec{r}_1)$, definido na equação (1.7), representa a energia potencial do elétron que ocupa o orbital u_i quando o mesmo estiver na posição \vec{r}_1 devido à distribuição de carga não local dada por

$$\rho_{ex}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\sqrt{2} \sum_j \delta_{\sigma_i \sigma_j} n_j \frac{u_i^*(\vec{r}_1) u_j^*(\vec{r}_2) u_i(\vec{r}_2) u_j(\vec{r}_1)}{u_i^*(\vec{r}_1) u_i(\vec{r}_1)} \quad (1.11)$$

chamada densidade de carga de "exchange", a qual tem três propriedades importantes:

- a) A densidade de carga de "exchange" provém de cargas eletrônicas que possuem spins alinhadas com o de orbital u_i (estado do elétron que estamos calculando) como podemos ver pelo fator $\delta_{\sigma_i \sigma_j}$ na equação (1.11).
- b) Quando \vec{r}_2 tende a \vec{r}_1 temos

$$\rho_{ex}(\vec{r}_1, \vec{r}_1) = -\sqrt{2} \sum_j \delta_{\sigma_i \sigma_j} n_j u_j^*(\vec{r}_1) u_j(\vec{r}_1) \quad (1.12)$$

que é a densidade total de cargas com o mesmo spin que o elétron i na posição \vec{r}_1 . Analisando a equação (1.5) junto com esta propriedade, concluimos que a densidade de carga dos elétrons de mesmo spin que o elétron no estado u_i , corrigida pela densidade de carga de exchange, vai a zero no ponto \vec{r}_1 , isto é, na posição do elétron i não pode existir outro elétron com o mesmo spin (princípio de exclusão de Pauli).

- c) Integrando $\rho_{ex}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ em $d\tau_2$, lembrando a propriedade de ortonormalização, (1.3), das funções u_i ,

$$\int_{\text{todo espaço}} \rho_{ex}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\tau_2 = -\sqrt{2} \sum_j \delta_{\sigma_i \sigma_j} n_j \frac{u_i^*(\vec{r}_1) u_j(\vec{r}_1)}{u_i^*(\vec{r}_1) u_i(\vec{r}_1)} \int_{\text{todo espaço}} u_j^*(\vec{r}_2) u_i(\vec{r}_2) d\tau_2 =$$

$$= -\sqrt{2} \sum_j \delta_{\sigma_i \sigma_j} n_j \frac{u_i^*(\vec{r}_1) u_j(\vec{r}_1)}{u_i^*(\vec{r}_1) u_i(\vec{r}_1)} \delta_{ij} = -\sqrt{2} n_i \quad (1.13)$$

isto é, resulta numa única carga eletrônica se o orbital u_i estiver ocupado e zero no caso contrário. Esta propriedade mostra que a densidade de carga de exchange deve diminuir imediatamente que nos afastamos do ponto \vec{r}_1 , de maneira que exista no local um "buraco" que rodeia o elétron em questão (buraco de Fermi). Assim, o elétron em um spin-orbital ocupado está sujei-

to a um campo criado pelos outros $N-1$ elétrons (além do campo do núcleo).

1.2 Aproximação Xα para o Potencial de "Exchange"

Espera-se que a equação de Hartree-Fock, na forma (1.8), permita obter uma descrição precisa de problemas de muitos corpos. Entretanto, quando se aplica às moléculas ou aos sólidos, suas soluções envolvem dificuldades numéricas apesar de ser o resultado de uma aproximação para tratar de um problema complexo. Particularmente, o termo de exchange produz uma complicação pelo fato de ser um potencial não local e de depender do orbital u_i em questão. Torna-se, então, necessário introduzir aproximações adicionais a fim de simplificar o problema.

Em 1951, Slater²³ propos uma aproximação para o potencial de exchange que é baseada em duas idéias:

a) Introdução de um potencial de exchange médio sentido igualmente por todos os elétrons, com o fator peso sendo a probabilidade de que elétron na posição \vec{r}_1 , ocupe o orbital u_i . Esta probabilidade é dada por

$$\frac{n_i u_i^*(\vec{r}_1) u_i(\vec{r}_1)}{\sum_k n_k u_k^*(\vec{r}_1) u_k(\vec{r}_1)} \quad (1.14)$$

Portanto, a aproximação para o potencial de exchange é

$$\langle V_{XHF}(\vec{r}_1) \rangle = - \frac{\sum_{ij} \delta_{\sigma_i \sigma_j} n_i n_j \int u_i^*(\vec{r}_1) u_j^*(\vec{r}_2) \frac{2}{r_{12}} u_i(\vec{r}_2) u_j(\vec{r}_1) d\tau_2}{\sum_k n_k u_k^*(\vec{r}_1) u_k(\vec{r}_1)} \quad (1.15)$$

produzida pela densidade de carga de exchange média dada por

$$\langle \rho_{\text{ex}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle = -\sqrt{2} \frac{\sum_{ij} \delta_{\sigma_i \sigma_j} n_i n_j u_i^*(\vec{r}_1) u_j^*(\vec{r}_2) u_i(\vec{r}_2) u_j(\vec{r}_1)}{\sum_k n_k u_k^*(\vec{r}_1) u_k(\vec{r}_1)} \quad (1.16)$$

onde $\langle \dots \rangle$ significa média. Esta primeira aproximação tem por objetivo remover a dificuldade de ter-se um potencial de exchange V_{XHF} diferente para cada spin-orbital u_i e substituir o potencial não local por um potencial local aproximado.

- b) Suposição de que a densidade eletrônica em um dado ponto é igual à densidade de gás de elétrons livres para o qual os spin-orbitais são ondas planas. Levando esta aproximação em (1.15) e fazendo a média na esfera de Fermi, obtemos

$$V_{\text{XS}}(\vec{r}_1) = \langle V_{\text{XHF}}(\vec{r}_1) \rangle = -6 \left[-\frac{3}{8\pi} \rho(\vec{r}_1) \right]^{1/3} \quad (1.17)$$

em Rydberg, onde

$$\rho(\vec{r}_1) = \sum_i n_i u_i^*(\vec{r}_1) u_i(\vec{r}_1) \quad (1.18)$$

é a densidade local de elétrons.

O uso do potencial de "exchange" na forma (1.17) combinado com os vários métodos de aproximação para resolver a equação de Schrödinger em um potencial periódico (APW¹³, KKR^{16,17} etc) resultou num imenso progresso nos cálculos de bandas de energia dos sólidos. Os resultados calculados com o potencial (1.17) sugerem que esta aproximação superestima o valor do potencial de "exchange"⁸². Gaspar (em 1954)²⁴, Kohn e Sham (em 1965)²⁵ sugeriram um coeficiente $2/3$ do valor do "exchange" de Slater e isto acabou por levar ao uso de um coeficiente α vezes o potencial de exchange de Slater, isto é,

$$V_{\text{X}\alpha}(\vec{r}_1) = \alpha V_{\text{XS}}(\vec{r}_1) = -6 \alpha \left[-\frac{3}{8\pi} \rho(\vec{r}_1) \right]^{1/3} \quad (1.19)$$

conhecido como potencial de "exchange" $X\alpha$, onde $\rho(\vec{r}_1)$ é dado por (1.18).²¹

Substituindo (1.19) em (1.8), no lugar de V_{XHF} , obtemos a equação de Hartree-Fock-Slater $X\alpha$ dada por

$$\left[-\nabla_1^2 + V(\vec{r}_1) + \int \rho(\vec{r}_2) \frac{2}{r_{12}} d\tau_2 + V_{X\alpha}(\vec{r}_1) \right] u_i(\vec{r}_1) = \varepsilon_i u_i(\vec{r}_1) \quad (1.20)$$

A energia total do sistema, no método $X\alpha$, deve ser²¹

$$\begin{aligned} E_{X\alpha} = & \sum_i n_i \int u_i^*(\vec{r}_1) \left[-\nabla_1^2 + V(\vec{r}_1) \right] u_i(\vec{r}_1) d\tau_1 + \\ & + \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) \frac{2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 + \\ & - \frac{9}{2} \alpha \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{1/3} \int \left[\rho(\vec{r}_1) \right]^{4/3} d\tau_1 \end{aligned} \quad (1.21)$$

de maneira que variando o spin-orbital u_i para impor a estacionaridade de energia (1.21), obtenha (1.20).

Os valores convenientes de α para cálculos atômicos, moleculares e de sólidos encontrase, em geral, entre os valores $\alpha = 1$ (correspondendo ao "exchange" de Slater) e $\alpha = \frac{2}{3}$ (correspondendo ao de Gaspar-Kohn-Sham). Schwarz⁸³ (1972) determinou os valores de α para os elementos da tabela periódica des de H até Nb usando o critério de que $E_{X\alpha}$ igual a E_{HF} .

Multiplicando ambos os membros de (1.20) por $u_i^*(\vec{r}_1)$ e integrando em $d\tau_1$, lembrando (1.18), obtemos:

$$\begin{aligned} \varepsilon_i = & \int u_i^*(\vec{r}_1) \left[-\nabla_1^2 + V(\vec{r}_1) \right] u_i(\vec{r}_1) d\tau_1 + \\ & + \sum_j n_j \iint u_i^*(\vec{r}_1) u_j^*(\vec{r}_2) \frac{2}{r_{12}} u_i(\vec{r}_1) u_j(\vec{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 + \\ & + \int u_i^*(\vec{r}_1) V_{X\alpha}(\vec{r}_1) u_i(\vec{r}_1) d\tau_1. \end{aligned} \quad (1.22)$$

Comparando com (1.21), lembrando que

$$\frac{d}{dn_i} \left\{ -\frac{9}{2} \alpha \left(-\frac{3}{8\pi} \right)^{1/3} \int \left[\sum_k n_k u_k^*(\vec{r}_1) u_k(\vec{r}_1) \right]^{4/3} d\tau_1 \right\} = \\ = -6 \alpha \left(-\frac{3}{8\pi} \sum_k n_k u_k^*(\vec{r}_1) u_k(\vec{r}_1) \right)^{1/3} u_i^*(\vec{r}_1) u_i(\vec{r}_1)$$

e admitindo que a ocupação n varia continuamente (conceito de ocupação fracionária)²¹ concluimos que

$$\epsilon_i = \frac{\partial E_{X\alpha}}{\partial n_i}, \quad (1.23)$$

Esta expressão para o autovalor de energia no método $X\alpha$ tem significado diferente do encontrado no método de Hartree-Fock dado pelo teorema de Koopmans. Não valendo as hipóteses deste teorema, os orbitais relaxam no processo de excitação ou ionização, e neste caso o autovalor não coincide com a diferença entre as energias totais (quando se despreza o efeito de relaxação).

1.2.1 Estado de Transição^{21,27}

A energia necessária para excitar um elétron no estado i para o estado j é

$$\Delta E_{ij} = E_{X\alpha}(n_i=0, n_j=1) - E_{X\alpha}(n_i=1, n_j=0), \quad (1.24)$$

Expandindo $E_{X\alpha}$ em torno de $n_i = 1/2$ e $n_j = 1/2$, encontra-se

$$\Delta E_{ij} = (\epsilon_j - \epsilon_i)_t + 0 \left(\frac{\partial^3 E_{X\alpha}}{\partial n^3} \right) \quad (1.25)$$

onde $(\epsilon_j - \epsilon_i)_t$ significa a diferença de energia (autovalores) entre os estados i e j quando se tem ocupação 1/2 em cada um. Este estado, o qual tem meia ocupação, é denominado "estado de transição". Este resultado mostra que a energia de excitação pode ser calculada pela diferença das energias dos orbitais correspondentes no estado de transição, com a hipótese que a correção

de terceira ordem seja desprezível.

Embora a equação (1.25) forneça a energia de transição entre dois estados i e j , ela fornece também a energia de ionização de um elétron num estado i . Tomando $\epsilon_j = 0$ (correspondendo a levar um elétron ao contínuo), temos:

$$I = -(\epsilon_i)_t + 0 \left(\frac{\partial^3 E_{X\alpha}}{\partial n^3} \right)$$

onde I é a energia de ionização. Isto quer dizer que a energia de ionização de um elétron no estado i é dado simplesmente por $- (\epsilon_i)_t$, o autovalor associado ao orbital ao qual foi removido $1/2$ elétron.

C A P I T U L O 2

TEORIA DO "SUBSLUSTER" MOLECULAR

2.1 Modelo de Espalhamento Múltiplo Padrão (EMP) para Moléculas³

O modelo de espalhamento múltiplo é caracterizado pela divisão do espaço ocupado pela molécula (que forma um aglomerado de átomos) em três regiões distintas como segue (Fig. 2.1):

- a) Região I ou atômica - interior das esferas que não se superpõem, de raios b_p , centradas nos átomos p . O centro do átomo está localizado em \vec{R}_p e consideramos um potencial esfericamente simétrico (obtido da média esférica) em torno deste centro.
- b) Região III ou externa - exterior da esfera de raio b_o (chamada esfera externa) centrada sobre o centro de simetria da molécula localizado em \vec{R}_o , que envolve todas as esferas atômicas. Tomamos também um potencial esféricamente simétrico em torno deste centro.
- c) Região II ou interatômica - espaço compreendido entre as regiões I (esferas atômicas) e III (esfera externa). Assumimos o potencial constante obtido da média no volume dessa região.

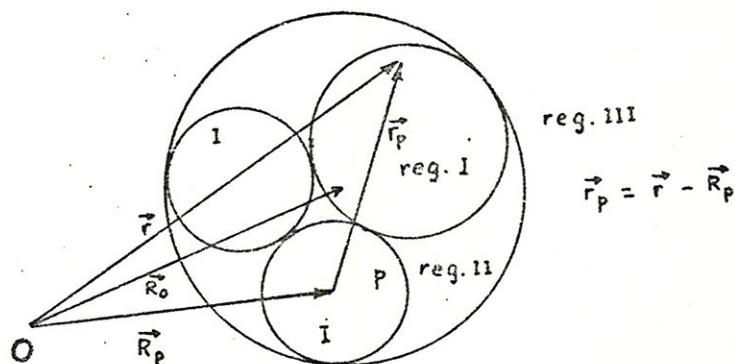


Figura 2.1

Estas esferas são puramente artificiais e portanto seus raios não estão necessariamente relacionadas com os raios das densidades das cargas atômicas ou iônicas. Como a média esférica do potencial é fisicamente mais realística do que a média no volume, o critério para a escolha dos raios das esferas atômicas usadas na prática é no sentido de maximizar a região I e minimizar a região II sem que as esferas se superponham. O modelo do potencial usado no conjunto é chamado "muffin-tin".

A divisão do espaço ocupado pela molécula em esferas não sobrepostas permite-nos introduzir uma representação conveniente, composta de função de onda de um elétron, onde a equação de Schrödinger é resolvida em cada uma das regiões. Assim, na região I, expandimos a função de onda em série de ondas parciais da forma

$$\psi_I^p(\vec{r}_p) = \sum_{\lambda} C_{\lambda}^p u_{\lambda}^p(r_p, E) z_{\lambda}(\hat{r}_p) \quad (2.1)$$

onde λ é o par (ℓ, m) , $z_{\lambda}(\hat{r})$ é o harmônico esférico real e $u_{\lambda}^p(r_p, E)$ é a solução numérica da parte radial da equação de Schrödinger

$$\left[-\frac{1}{r_p} \frac{d^2}{dr_p^2} (r_p) - \frac{\ell(\ell+1)}{r_p^2} + E - V_p(r_p) \right] u_{\lambda}^p(r_p, E) = 0, \quad (2.2)$$

convergente em $r_p = 0$ para o potencial esfericamente simétrico, $V_p(r_p)$. Similarmente na região III, a função de onda será

$$\psi_{III}(\vec{r}_o) = \sum_{\lambda} C_{\lambda}^o u_{\lambda}^o(r_o, E) z_{\lambda}(\hat{r}_o) \quad (2.3)$$

onde $u_{\lambda}^o(r_o, E)$ é a solução numérica de (2.2) convergente em $r_o = \infty$ para o potencial esfericamente simétrico, $V_o(r_o)$.

Na região II, a função de onda deve satisfazer a equação de Helmholtz

$$(\nabla^2 + E - V_{II}) \psi_{II}(\vec{r}) = 0 \quad (2.4)$$

porque V_{II} é uma constante obtida da média no volume da região II. A equação (2.4) admite soluções distintas para $E - V_{II} > 0$ e $E - V_{II} < 0$.

2.1.1 $E - V_{II} > 0$

Neste caso, a equação (2.4) pode ser escrita como

$$(\nabla^2 + \chi_0^2) \psi_{II}(\vec{r}) = 0 \quad (2.5)$$

onde $\chi_0^2 = E - V_{II}$.

Esta equação pode ser resolvida pela técnica da função de Green, onde neste caso temos

$$(\nabla^2 + \chi_0^2) G(\vec{r}, \vec{r}') = -\delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (2.6)$$

cuja solução (que podemos obter, por exemplo, pela técnica da transformada de Fourier) é

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = A \frac{\exp(i \chi_0 |\vec{r} - \vec{r}'|)}{4\pi |\vec{r} - \vec{r}'|} + B \frac{\exp(-i \chi_0 |\vec{r} - \vec{r}'|)}{4\pi |\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (2.7)$$

Levando (2.7) em (2.6) obtemos a condição $A + B = 1$.

Pelo teorema de Green e de (2.6), a solução de (2.5) é

$$\psi_{II}(\vec{r}) = \int d\vec{S}' \cdot \left[G(\vec{r}, \vec{r}') \vec{\nabla}' \psi_{II}(\vec{r}') - \psi_{II}(\vec{r}') \vec{\nabla}' G(\vec{r}, \vec{r}') \right] \quad (2.8)$$

onde o operador $\vec{\nabla}'$ é o gradiente em relação a \vec{r}' e $d\vec{S}'$ tem a direção da região II para I (ou III). Observe que (2.8) é solução de (2.5) somente se conhecermos $\psi_{II}(\vec{r}')$ e $\partial\psi_{II}(\vec{r}')/\partial n'$, onde $\partial/\partial n' = \vec{n}' \cdot \vec{\nabla}'$ é a derivada normal, nas superfícies de integração, pois (2.8) é apenas uma equação integral em $\psi_{II}(\vec{r})$. A integração é feita nas superfícies das $N+1$ esferas, onde N é o número de átomos na molécula, de maneira que a integral em (2.8) dê a soma das contribuições de cada superfície esférica.

Mas se $\psi(\vec{r})$ é a solução de (2.5), $\psi^*(\vec{r})$ também é. Substituindo ψ^* em (2.8) e comparando com o complexo conjugado de (2.8) vem que

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = G^*(\vec{r}, \vec{r}')$$

de onde resulta $A = B^*$ e $B = A^*$.

Lembrando que χ_0 é real, temos algumas formas de função de Green encontradas em problemas relacionando fontes e campo. Para $A = 1$ e $B = 0$,

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{\exp(i \chi_0 |\vec{r} - \vec{r}'|)}{4\pi |\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.9)$$

representa ondas emergentes. No caso $A = 0$ e $B = 1$,

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{\exp(-i \chi_0 |\vec{r} - \vec{r}'|)}{4\pi |\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.10)$$

representa ondas incidentes. Finalmente, para $A = B = \text{real} = 1/2$,

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{\cos \chi_0 |\vec{r} - \vec{r}'|}{4\pi |\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.11)$$

representa ondas estacionárias.

Os dois primeiros casos representam estados de esplahamento que não estão associados a estados ligados, quer excitados ou não. Desta maneira, a escolha $A = B = A^* = B^* = \text{real} = 1/2$ é adequada para $E - V_{II} > 0$.

A expressão (2.11) pode ser expandida em auto-funções de (2.5)

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = -\chi_0 \sum_{\lambda} j_{\lambda}(\chi_0 r_{<}) n_{\lambda}(\chi_0 r_{>}) Z_{\lambda}(\hat{r}') Z_{\lambda}(\hat{r}) \quad (2.12)$$

onde j_{λ} e n_{λ} são as funções esféricas de Bessel e Neumann respectivamente. Com esta expressão, a integração de (2.8) será feita nas superfícies de $N+1$ esferas da molécula, levando em con-

ta que

$$r_> = r' = b_o \quad \text{e} \quad r_< = r_o \quad \text{na esfera externa}$$

$$r_> = r_p \quad \text{e} \quad r_< = r' = b_p \quad \text{na esfera atômica p.}$$

pois \vec{r}' é o vetor da superfície da esfera e \vec{r} , é da região II.

A contribuição em (2.8) devida à esfera externa é
($\hat{n}' = \hat{r}'$)

$$\begin{aligned} & -x_o b_o^2 \int d\Omega' \sum_{\lambda'} z_{\lambda'}(\hat{r}') c_{\lambda'}^o \sum_{\lambda} j_{\lambda}(x_o r_o) z_{\lambda}(\hat{r}_o) z_{\lambda}(\hat{r}') \times \\ & \times \left[n_{\lambda}(x_o b_o) \left(\frac{\partial u_{\lambda}^o(r', E)}{\partial r'} \right)_{b_o} - u_{\lambda}^o(b_o, E) \left(\frac{\partial n_{\lambda}(x_o r')}{\partial r'} \right)_{b_o} \right] \\ & = \sum_{\lambda} A_{\lambda}^o x_o j_{\lambda}(x_o r_o) z_{\lambda}(\hat{r}_o) \end{aligned}$$

onde

$$A_{\lambda}^o = b_o^2 \left[u_{\lambda}^o(b_o, E), n_{\lambda}(x_o b_o) \right] c_{\lambda}^o \quad (2.13)$$

e o termo entre os colchetes é o Wronskiano, isto é,

$$\left[A(x), B(x) \right] = A(x) \frac{d B(x)}{dx} - B(x) \frac{d A(x)}{dx}. \quad (2.14)$$

Nesta equação usamos a continuidade da função de onda e da sua derivada normal na superfície da esfera externa, isto é,

$$\begin{aligned} \psi_{II}(|\vec{r}'| = b_o) &= \psi_{III}(|\vec{r}'| = b_o) = \\ &= \sum_{\lambda'} c_{\lambda'}^o u_{\lambda'}^o(b_o, E) z_{\lambda'}(\hat{r}') \end{aligned}$$

$$\left[\hat{n}' \cdot \vec{\nabla}' \psi_{II}(\vec{r}') \right]_{r'=b_o} = \left[\hat{n}' \cdot \vec{\nabla}' \psi_{III}(\vec{r}') \right]_{r'=b_o}.$$

Usando agora a expressão (2.12) em (2.8) a contribuição da esfera atômica p é ($\hat{n}' = -\hat{r}'$)

$$\begin{aligned}
& - \chi_0 b_p^2 \int d\Omega' \sum_{\lambda} z_{\lambda}(\hat{r}') c_{\lambda}^p \sum_{\ell} n_{\ell}(\chi_0 r_p) z_{\lambda}(\hat{r}_p) z_{\lambda}(\hat{r}') \times \\
& \times \left[u_{\ell}^p(b_p, E) \left(\frac{\partial j_{\ell}(\chi_0 r')}{\partial r'} \right)_{b_p} - j_{\ell}(\chi_0 b_p) \left(\frac{\partial u_{\ell}^p(r', E)}{\partial r'} \right)_{b_p} \right] \\
& = \sum_{\lambda} A_{\lambda}^p \chi_0 n_{\ell}(\chi_0 r_p) z_{\lambda}(\hat{r}_p)
\end{aligned}$$

onde

$$A_{\lambda}^p = b_p^2 \left[j_{\ell}(\chi_0 b_p), u_{\ell}^p(b_p, E) \right] c_{\lambda}^p . \quad (2.15)$$

Novamente, usamos a continuidade da função de onda e da sua derivada normal na superfície da esfera p:

$$\begin{aligned}
\psi_{II}(|\vec{r}'| = b_p) &= \psi_I^p(|\vec{r}'| = b_p) = \sum_{\lambda} c_{\lambda}^p u_{\ell}^p(b_p, E) z_{\lambda}(\hat{r}') \\
\left[\hat{n}' \cdot \vec{\nabla}' \psi_{II}(\vec{r}') \right]_{r'=b_p} &= \left[\hat{n}' \cdot \vec{\nabla}' \psi_I^p(\vec{r}') \right]_{r'=b_p}
\end{aligned}$$

Assim, mostramos que a função de onda da região II é da forma

$$\psi_{II}(\vec{r}) = \sum_{p=0}^N \sum_{\lambda} A_{\lambda}^p f_{\ell}^p(\chi_0 r_p) z_{\lambda}(\hat{r}_p) \quad (2.16)$$

onde

$$f_{\ell}^p(\chi_0 r_p) = \begin{cases} \chi_0 j_{\ell}(\chi_0 r_p) & \text{se } p = 0 \\ \chi_0 n_{\ell}(\chi_0 r_p) & \text{se } p \neq 0 \end{cases} \quad (2.17)$$

$$f_{\ell}^p(\chi_0 r_p) = \begin{cases} \chi_0 j_{\ell}(\chi_0 r_p) & \text{se } p = 0 \\ \chi_0 n_{\ell}(\chi_0 r_p) & \text{se } p \neq 0 \end{cases} \quad (2.18)$$

Sabemos que $\psi_{II}(\vec{r})$ e sua derivada normal devem ser contínuas com as funções de ondas $\psi_I^p(\vec{r})$ [ou $\psi_{III}(\vec{r})$] e suas derivadas normais nas superfícies de cada esfera. Entretanto, a expressão (2.16) para $\psi_{II}(\vec{r})$ que representa uma expansão multicêntrica de ondas parciais que dependem de $N+1$ variáveis $\vec{r}_p = \vec{r} - \vec{R}_p$ com $p = 0, 1, \dots, N$, não é conveniente para impor essas condições. Para tornar a representação de $\psi_{II}(\vec{r})$ adequada para essa finalidade, expandimos $\psi_{II}(\vec{r})$ em termos de uma única

variável \vec{r}_q onde q é uma esfera particular (Fig. 2.2), isto é, escrevemos

$$\psi_{II}(\vec{r}) = \sum_{\lambda} \phi_{\lambda}(r_q) Z_{\lambda}(\hat{r}_q) \quad (2.19)$$

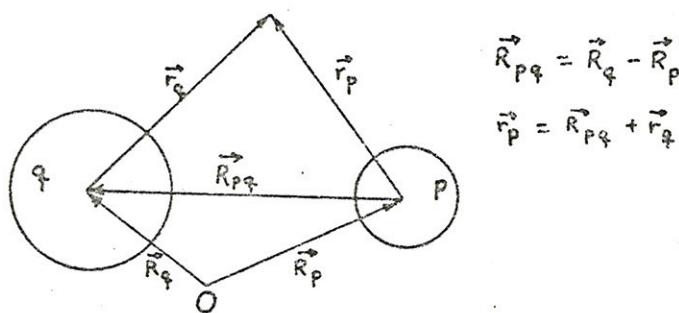


Figura 2.2

e impomos que ψ_{II} e sua derivada normal sejam contínuas com ψ_I^q (ou ψ_{III} se $q = 0$) e sua derivada normal na superfície da esfera q . Isto leva a uma condição equivalente

$$\left. \frac{\phi'_{\lambda}}{\phi_{\lambda}} \right|_{r_q=b_q} = \left. \frac{u'_{\lambda}^q}{u_{\lambda}^q} \right|_{r_q=b_q} \quad (2.20)$$

A onda espalhada na esfera p ($p \neq 0$) é

$$\chi_0 n_{\lambda}(\chi_0 r_p) Z_{\lambda}(\hat{r}_p) = \chi_0 n_{\lambda}(\chi_0 |R_{pq} + \vec{r}_q|) Z_{\lambda}(\widehat{R_{pq} + \vec{r}_q})$$

Se $q \neq 0$, temos $R_{pq} > r_q$. Da relação (C.12) do Apêndice C aplicado ao segundo membro, obtemos:

$$\chi_0 n_{\lambda}(\chi_0 r_p) Z_{\lambda}(\hat{r}_p) = \sum_{\lambda'} j_{\lambda'}(\chi_0 r_q) Z_{\lambda'}(\hat{r}_q) G_{\lambda', \lambda}^{qp} \quad (2.21)$$

onde

$$G_{\lambda', \lambda}^{qp} = 4\pi \chi_0 \sum_{\Lambda} i^{\lambda' + L - \lambda} I_{\Lambda}(\lambda' | \lambda) Z_{\Lambda}(\hat{R}_{qp}) n_{\Lambda}(\chi_0 R_{qp}) \quad (2.22)$$

e $I_{\Lambda}(\lambda' | \lambda)$ é a integral de Gaunt de harmônicos esféricos reais (Apêndice B).

Se $p = 0$, a onda espalhada pela esfera externa é

$$\chi_0 j_\lambda(x_0 r_0) z_\lambda(\hat{r}_0) = \chi_0 j_\lambda(x_0 |\vec{R}_{0q} + \vec{r}_q|) z_\lambda(\widehat{R_{0q}} + \vec{r}_q)$$

onde temos $q \neq 0$. Da relação (C.6), aplicado ao segundo membro, temos

$$\chi_0 j_\lambda(x_0 r_0) z_\lambda(\hat{r}_0) = \sum_{\lambda'} j_{\lambda'}(x_0 r_q) z_{\lambda'}(\hat{r}_q) G_{\lambda' \lambda}^{q0} \quad (2.23)$$

onde

$$G_{\lambda' \lambda}^{q0} = 4\pi \chi_0 \sum_{\Lambda} i^{\lambda' + L - \lambda} I_{\Lambda}(\lambda' | \lambda) z_{\Lambda}(\widehat{R}_{q0}) j_L(x_0 R_{q0}). \quad (2.24)$$

Observe que para $p = 0$, basta trocar n_λ por j_λ em (2.21) e n_L por j_L em (2.22).

Quando $q = 0$ e $p \neq 0$, temos $R_{po} < r_0$. Então, usando a relação (C.15) temos:

$$\begin{aligned} \chi_0 n_\lambda(x_0 r_p) z_\lambda(\hat{r}_p) &= \chi_0 n_\lambda(x_0 |\vec{R}_{po} + \vec{r}_o|) z_\lambda(\widehat{R_{po}} + \vec{r}_o) = \\ &= \sum_{\lambda'} n_{\lambda'}(x_0 r_o) z_{\lambda'}(\hat{r}_o) G_{\lambda' \lambda}^{op} \end{aligned} \quad (2.25)$$

onde

$$G_{\lambda' \lambda}^{op} = 4\pi \chi_0 \sum_{\Lambda} i^{\lambda' + L - \lambda} I_{\Lambda}(\lambda' | \lambda) z_{\Lambda}(\widehat{R}_{op}) j_L(x_0 R_{op}). \quad (2.26)$$

Assim, na vizinhança da esfera q , a função de onda da região II vale

$$\begin{aligned} \psi_{II} &= \sum_{\lambda'} A_{\lambda'}^q \chi_0 n_{\lambda'}(x_0 r_q) z_{\lambda'}(\hat{r}_q) + \\ &+ \sum_{p \neq q} \sum_{\lambda'' \lambda'} G_{\lambda'' \lambda'}^{qp} A_{\lambda'}^p \underbrace{j_{\lambda''}(x_0 r_q)}_{j_{\lambda''}} z_{\lambda''}(\hat{r}_q) \end{aligned} \quad (2.27)$$

cuja componente λ é dada por

$$\phi_\lambda = A_\lambda^q \chi_0 n_\lambda(x_0 r_q) + \sum_{p \neq q} \sum_{\lambda'} G_{\lambda \lambda'}^{qp} A_\lambda^p \underbrace{j_\lambda(x_0 r_q)}_{j_\lambda} \quad (2.28)$$

Mas, dentro da esfera q , a componente λ da função de onda é

$$c_\lambda^q u_\lambda^q(r_q, E) \quad (2.29)$$

Então, igualando as derivadas logarítmicas (condição (2.20)), temos

$$\frac{u'_\lambda^q(b_q, E)}{u_\lambda^q(b_q, E)} = \frac{x_0^2 n'_\lambda(x_0 b_q) A_\lambda^q + x_0 j'_\lambda(x_0 b_q) \sum_{p \neq q} \sum_{\lambda'} G_{\lambda \lambda'}^{qp}, A_\lambda^p}{x_0 n_\lambda(x_0 b_q) A_\lambda^q + j_\lambda(x_0 b_q) \sum_{p \neq q} \sum_{\lambda'} G_{\lambda \lambda'}^{qp}, A_\lambda^p}$$

ou seja,

$$\frac{x_0 [u_\lambda^q(b_q, E), n_\lambda(x_0 b_q)]}{[u_\lambda^q(b_q, E), j_\lambda(x_0 b_q)]} A_\lambda^q + \sum_{p \neq q} \sum_{\lambda'} G_{\lambda \lambda'}^{qp}, A_\lambda^p = 0 \quad (2.30)$$

Se $q = 0$, a função de onda da região II é

$$\psi_{II} = \sum_{\lambda} A_\lambda^0 x_0 j_\lambda(x_0 r_0) z_\lambda(\hat{r}_0) + \\ + \sum_{p \neq 0} \sum_{\lambda' \lambda} G_{\lambda' \lambda}^{op}, A_\lambda^p n_\lambda(x_0 r_0) z_\lambda(\hat{r}_0)$$

cuja componente λ é

$$\phi_\lambda = A_\lambda^0 x_0 j_\lambda(x_0 r_0) + \sum_{p \neq 0} \sum_{\lambda} G_{\lambda \lambda}^{op}, A_\lambda^p n_\lambda(x_0 r_0) \quad (2.31)$$

Igualando a derivada logarítmica de (2.31) com a de (2.29) para $q = 0$, temos

$$\frac{u'_\lambda^0(b_0, E)}{u_\lambda^0(b_0, E)} = \frac{x_0^2 j'_\lambda(x_0 b_0) A_\lambda^0 + x_0 n'_\lambda(x_0 b_0) \sum_{p \neq 0} \sum_{\lambda'} G_{\lambda \lambda'}^{op}, A_\lambda^p}{x_0 j_\lambda(x_0 b_0) A_\lambda^0 + n_\lambda(x_0 b_0) \sum_{p \neq 0} \sum_{\lambda'} G_{\lambda \lambda'}^{op}, A_\lambda^p}$$

ou seja,

$$\frac{x_0 [u_\lambda^0(b_0, E), j_\lambda(x_0 b_0)]}{[u_\lambda^0(b_0, E), n_\lambda(x_0 b_0)]} A_\lambda^0 + \sum_{p \neq 0} \sum_{\lambda'} G_{\lambda \lambda'}^{op}, A_\lambda^p = 0 \quad (2.32)$$

Antes de continuar a discussão, vamos obter as relações (2.30) e (2.32) no caso $E - V_{II} < 0$.

2.1.2 $E - V_{II} < 0$

Neste caso, as funções de ondas das regiões I e III continuam sendo dadas pelas expressões (2.1) e (2.3) respectivamente. Mas na região II, a função de onda, ψ_{II} , deve satisfazer a equação (2.4), que pode ser escrita como

$$(\nabla^2 - \chi_0^2) \psi_{II}(\vec{r}) = 0 \quad (2.33)$$

onde $\chi_0^2 = - (E - V_{II})$.

Pela técnica da transformada de Fourier aplicada à equação

$$(\nabla^2 - \chi_0^2) G(\vec{r}, \vec{r}') = - \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (2.34)$$

podemos mostrar que a função de Green para este caso é dada por

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{\exp(-\chi_0 |\vec{r} - \vec{r}'|)}{4\pi |\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.35)$$

Esta expressão representa uma onda que amortece com a distância, sendo, portanto, adequada para o caso $E - V_{II} < 0$.

A função (2.35) pode ser expandida em termos de autofunções de (2.33)

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = - \chi_0 \sum_{\lambda} (-1)^{\ell+1} i_{\ell}(\chi_0 r_{<}) k_{\ell}^{(1)}(\chi_0 r_{>}) z_{\lambda}(\hat{r}') z_{\lambda}(\hat{r}) \quad (2.36)$$

onde $i_{\ell}(x) = i^{-\ell} j_{\ell}(ix)$ é a função esférica de Bessel modificada e $k_{\ell}^{(1)}(x) = -i^{-\ell} h_{\ell}^{(1)}(ix) = -i^{-\ell} [j_{\ell}(ix) + i n_{\ell}(ix)]$ é a função esférica de Hankel modificada de primeira espécie. Usando esta expressão em (2.8) e integrando para $N+1$ esferas podemos mostrar que a função de onda da região II pode ser escrita exatamente da mesma forma que (2.16), isto é,

$$\psi_{II}(\vec{r}) = \sum_{p=0}^N \sum_{\lambda} A_{\lambda}^p f_{\lambda}^p(\chi_0 r_p) z_{\lambda}(\hat{r}_p) \quad (2.16)$$

onde agora

$$f_{\lambda}^p(x_0 r_p) = \begin{cases} (-1)^{\lambda+1} x_0 i_{\lambda}(x_0 r_0) & \text{se } p = 0 \\ (-1)^{\lambda+1} x_0 k_{\lambda}^{(1)}(x_0 r_p) & \text{se } p \neq 0 \end{cases} \quad (2.37)$$

com

$$A_{\lambda}^0 = b_0^2 \left[u_{\lambda}^0(b_0, E), k_{\lambda}^{(1)}(x_0 b_0) \right] C_{\lambda}^0 \quad \text{se } p = 0 \quad (2.39)$$

$$A_{\lambda}^p = b_p^2 \left[i_{\lambda}(x_0 b_p), u_{\lambda}^p(b_p, E) \right] C_{\lambda}^p \quad \text{se } p \neq 0 \quad (2.40)$$

Procedendo como no caso anterior, usando as relações (C.17), (C.19) e (C.20) e impondo a continuidade da derivada logarítmica da componente λ na superfície de cada esfera q , obtemos

$$\frac{(-1)^{\lambda+1} x_0 \left[u_{\lambda}^q(b_q, E), k_{\lambda}^{(1)}(x_0 b_q) \right]}{\left[u_{\lambda}^q(b_q, E), i_{\lambda}(x_0 b_q) \right]} A_{\lambda}^q + \\ + \sum_{p \neq q} \sum_{\lambda'} G_{\lambda \lambda'}^{qp}, A_{\lambda'}^p, = 0, \quad q \neq 0 \quad (2.41)$$

e

$$\frac{(-1)^{\lambda+1} x_0 \left[u_{\lambda}^0(b_0, E), i_{\lambda}(x_0 b_0) \right]}{\left[u_{\lambda}^0(b_0, E), k_{\lambda}^{(1)}(x_0 b_0) \right]} A_{\lambda}^0 + \\ + \sum_{p \neq 0} \sum_{\lambda'} G_{\lambda \lambda'}^{op}, A_{\lambda'}^p, = 0, \quad q = 0 \quad (2.42)$$

onde

$$G_{\lambda \lambda'}^{qp} = 4\pi x_0 (-1)^{\lambda'+1} \sum_{\Lambda} I_{\Lambda}(\lambda' | \lambda) Z_{\Lambda}(\hat{R}_{qp}) k_{\Lambda}^{(1)}(x_0 R_{qp}) \quad (2.43)$$

(se $p = 0$ ou $q = 0$, trocamos $k_{\Lambda}^{(1)}$ por i_{Λ}).

Resumindo, as relações (2.30), (2.32), (2.41) e (2.42) mostram que a equação secular relacionando os coeficientes A_{λ}^p é do tipo

$$\sum_{p=0}^N \sum_{\lambda} \left[t_{q\ell}^{-1} \delta_{pq} \delta_{\lambda\lambda'} + (1 - \delta_{pq}) G_{\lambda\lambda'}^{qp} \right] A_{\lambda'}^p = 0 \quad (2.44)$$

onde

$$t_{q\ell}^{-1} = \frac{\left[u_{\ell}^q(b_q, E), f_{\ell}^q(x_0 b_q) \right]}{\left[u_{\ell}^q(b_q, E), g_{\ell}^q(x_0 b_q) \right]} \quad (2.45)$$

$$G_{\lambda\lambda'}^{qp} = 4\pi x_0 \sum_{\Lambda} i^{\ell'+L-\ell} I_{\Lambda}(\lambda'|\lambda) Z_{\Lambda}(\hat{R}_{qp}) n_{\Lambda}(x_0 R_{qp}) \quad (2.46)$$

(se $p = 0$ ou $q = 0$, troca-se n_{Λ} por j_{Λ}) quando $E - V_{II} > 0$
ou

$$G_{\lambda\lambda'}^{qp} = 4\pi x_0 (-1)^{\ell'+1} \sum_{\Lambda} I_{\Lambda}(\lambda'|\lambda) Z_{\Lambda}(\hat{R}_{qp}) k_{\Lambda}^{(1)}(x_0 R_{qp}) \quad (2.47)$$

(se $p = 0$ ou $q = 0$, troca-se $k_{\Lambda}^{(1)}$ por i_{Λ}) quando $E - V_{II} < 0$.

Aqui introduzimos as notações:

$$f_{\ell}^q(x_0 r_q) = \begin{cases} x_0 j_{\ell}(x_0 r_0) & , q = 0, E - V_{II} > 0 \\ x_0 n_{\ell}(x_0 r_q) & , q \neq 0, E - V_{II} > 0 \\ (-1)^{\ell+1} x_0 i_{\ell}(x_0 r_0) & , q = 0, E - V_{II} < 0 \\ (-1)^{\ell+1} x_0 k_{\ell}^{(1)}(x_0 r_q) & , q \neq 0, E - V_{II} < 0 \end{cases} \quad (2.48a)$$

$$(2.48b) \quad x_0 n_{\ell}(x_0 r_q) , q \neq 0, E - V_{II} > 0$$

$$(2.48c) \quad (-1)^{\ell+1} x_0 i_{\ell}(x_0 r_0) , q = 0, E - V_{II} < 0$$

$$(2.48d) \quad (-1)^{\ell+1} x_0 k_{\ell}^{(1)}(x_0 r_q) , q \neq 0, E - V_{II} < 0$$

$$g_{\ell}^q(x_0 r_q) = \begin{cases} n_{\ell}(x_0 r_0) & , q = 0, E - V_{II} > 0 \\ j_{\ell}(x_0 r_q) & , q \neq 0, E - V_{II} > 0 \\ k_{\ell}^{(1)}(x_0 r_0) & , q = 0, E - V_{II} < 0 \\ i_{\ell}(x_0 r_q) & , q \neq 0, E - V_{II} < 0 \end{cases} \quad (2.49a)$$

$$(2.49b) \quad j_{\ell}(x_0 r_q) , q \neq 0, E - V_{II} > 0$$

$$(2.49c) \quad k_{\ell}^{(1)}(x_0 r_0) , q = 0, E - V_{II} < 0$$

$$(2.49d) \quad i_{\ell}(x_0 r_q) , q \neq 0, E - V_{II} < 0$$

A equação secular (2.44) é um sistema de equações lineares e homogêneas em $A_{\lambda'}^p$. A condição para existir a solução não trivial para este sistema é

$$\det \left[t_{q\ell}^{-1} \delta_{pq} \delta_{\lambda\lambda'} + (1 - \delta_{pq}) G_{\lambda\lambda'}^{qp} \right] = 0. \quad (2.50)$$

Entretanto, cada elemento deste determinante é uma função da energia E , e portanto, o determinante também o é. Os valores de E para o qual a condição (2.50) é satisfeita são os autovalores de energia do problema e, são procurados através de um método de tentativas que consiste em atribuir diferentes valores de energia, considerando aqueles que anulam o determinante.

As quantidades $G_{\lambda\lambda}^{qp} = G_{\lambda\lambda}^{qp}(E, \vec{R}_{qp})$ são os elementos da parte não diagonal da matriz secular ($p \neq q$). Elas dependem somente do vetor \vec{R}_{qp} , que conecta dois átomos da molécula, e da energia E como parâmetro numérico. Por esta razão elas são chamadas de fatores de estrutura e são definidos como zero a menos que $p \neq q$. Pode-se provar que os fatores de estrutura são simétricos (hermiteanos), isto é, que

$$G_{\lambda\lambda}^{qp}(E, \vec{R}_{qp}) = G_{\lambda'\lambda'}^{pq}(E, \vec{R}_{pq}), \quad (2.51)$$

uma vez que a integral de Gaunt possui as propriedades de simetria com relação à permutação de índices [relações (B.13)].

As quantidades $t_{q\ell}$, diagonais em relação aos índices atômicos e de momento angular, são os fatores de espalhamento que dependem dos átomos em si (isto é, dos potenciais esfericamente simétricos da região atômica) através da função de onda, $u_\ell^q(r_q, E)$, e de sua primeira derivada, $u'_\ell^q(r_q, E)$, nas superfícies das várias esferas ($r_q = b_q$) que separam as diversas regiões moleculares.

2.1.3 Aplicação em Átomo

A título de ilustração, podemos aplicar o modelo no caso de um átomo. O espaço ocupado por um átomo no EMP, é dividido como mostra a figura 2.3.

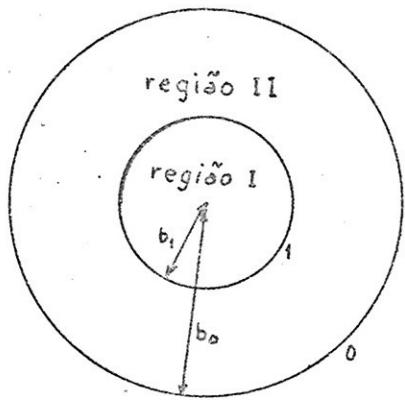


Figura 2.3

A distância entre as duas esferas é $R_{01} = R_{10} = 0$.

Como $j_L(0) = \delta_{L0}$ e $i_L(0) = \delta_{L0}$, existe somente o termo $L = 0$ na soma da expressão (2.46) [trocado n_L por j_L] ou da expressão (2.47) [trocado $k_L^{(1)}$ por i_L].

Então,

$$I_{00}(\lambda' | \lambda) = \int d\Omega z_\lambda(\hat{r}) z_{00}(\hat{r}) z_{\lambda'}(\hat{r}) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \delta_{\lambda\lambda'}$$

de onde resulta

$$G_{\lambda\lambda'}^{01} = G_{\lambda\lambda'}^{10} = \begin{cases} x_0 \delta_{\lambda\lambda'}, & E - V_{II} > 0 \\ (-1)^{\ell+1} x_0 \delta_{\lambda\lambda'}, & E - V_{II} < 0 \end{cases}$$

Analisando estas expressões para o fator de estrutura, concluimos que a matriz secular, para o caso do átomo, está na forma bloco-diagonal para diferentes λ . Assim, dado um ℓ ,

$$\begin{bmatrix} t_{0\ell}^{-1} & x_0 \\ x_0 & t_{1\ell}^{-1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_\lambda^0 \\ A_\lambda^1 \end{bmatrix} = 0, \quad E - V_{II} > 0$$

$$\begin{bmatrix} t_{0\ell}^{-1} & (-1)^{\ell+1} x_0 \\ (-1)^{\ell+1} x_0 & t_{1\ell}^{-1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_\lambda^0 \\ A_\lambda^1 \end{bmatrix} = 0, \quad E - V_{II} < 0.$$

Para que exista a solução não trivial em ambos os casos devemos ter

$$\Delta = \begin{vmatrix} t_{0\ell}^{-1} & x_0 \\ x_0 & t_{1\ell}^{-1} \end{vmatrix} = 0, \quad E - V_{II} > 0$$

$$\Delta = \begin{vmatrix} t_{0\ell}^{-1} & (-1)^{\ell+1} x_0 \\ (-1)^{\ell+1} x_0 & t_{1\ell}^{-1} \end{vmatrix} = 0, \quad E - V_{II} < 0$$

o que leva a

$$\Delta = t_{0\ell}^{-1} t_{1\ell}^{-1} - x_0^2 = 0.$$

Escrevendo explicitamente,

$$\Delta = x_0^2 \left\{ \left[u_\ell^0(b_0, E), \tilde{f}_\ell^0(x_0 b_0) \right] \left[u_\ell^1(b_1, E), \tilde{f}_\ell^1(x_0 b_1) \right] + \right. \\ \left. - \left[u_\ell^0(b_0, E), g_\ell^0(x_0 b_0) \right] \left[u_\ell^1(b_1, E), g_\ell^1(x_0 b_1) \right] \right\} / \\ \left\{ \left[u_\ell^0(b_0, E), g_\ell^0(x_0 b_0) \right] \left[u_\ell^1(b_1, E), g_\ell^1(x_0 b_1) \right] \right\} = 0$$

isto é,

$$\left[u_\ell^0(b_0, E), \tilde{f}_\ell^0(x_0 b_0) \right] \left[u_\ell^1(b_1, E), \tilde{f}_\ell^1(x_0 b_1) \right] + \\ - \left[u_\ell^0(b_0, E), g_\ell^0(x_0 b_0) \right] \left[u_\ell^1(b_1, E), g_\ell^1(x_0 b_1) \right] = 0 \quad (2.52)$$

onde introduzimos a notação

$$\tilde{f}_\ell^p(x_0 r_p) = \frac{1}{x_0} f_\ell^p(x_0 r_p). \quad (2.53)$$

Se fizermos $b_1 \rightarrow b_0$ em (2.52),

$$\left[u_\ell^0(b_0, E), \tilde{f}_\ell^0(x_0 b_0) \right] \left[u_\ell^1(b_0, E), \tilde{f}_\ell^1(x_0 b_0) \right] + \\ - \left[u_\ell^0(b_0, E), g_\ell^0(x_0 b_0) \right] \left[u_\ell^1(b_0, E), g_\ell^1(x_0 b_0) \right] = \\ = - u_\ell^0(b_0, E) u_\ell^1(b_0, E) \left[x_0 \tilde{f}_\ell^0(x_0 b_0) \tilde{f}_\ell^1(x_0 b_0) - x_0 g_\ell^0(x_0 b_0) g_\ell^1(x_0 b_0) \right] +$$

$$+ u_\ell^0(b_0, E) u_\ell^1(b_0, E) \left[x_0 g_\ell^{(0)}(x_0 b_0) g_\ell^1(x_0 b_0) - x_0 \tilde{f}_\ell^{(0)}(x_0 b_0) \tilde{f}_\ell^1(x_0 b_0) \right] =$$

$$= \begin{cases} \frac{u_\ell^0(b_0, E) u_\ell^1(b_0, E)}{x_0 b_0^2} \left[\frac{u_\ell^1(b_0, E)}{u_\ell^1(b_0, E)} - \frac{u_\ell^0(b_0, E)}{u_\ell^0(b_0, E)} \right], & E - V_{II} > 0 \\ (-1)^{\ell+1} \frac{u_\ell^0(b_0, E) u_\ell^1(b_0, E)}{x_0 b_0^2} \left[\frac{u_\ell^1(b_0, E)}{u_\ell^1(b_0, E)} - \frac{u_\ell^0(b_0, E)}{u_\ell^0(b_0, E)} \right], & E - V_{II} < 0 \end{cases} \quad (2.54)$$

que deve ser igual a zero em ambos os casos. Isto leva à conclusão, em ambos os casos, que

$$\frac{u_\ell^1(b_0, E)}{u_\ell^1(b_0, E)} = \frac{u_\ell^0(b_0, E)}{u_\ell^0(b_0, E)} \quad (2.56)$$

Isto é, que a derivada logarítmica é contínua em $r = b_0$. Este resultado mostra que a condição (2.50) no caso atômico é equivalente à continuidade da derivada logarítmica da função de onda $u_\ell(r, E)$.

Nos cálculos acima levamos em conta as definições (2.48), (2.49), (2.53) e as propriedades

$$\left[j_\ell(x), n_\ell(x) \right] = \frac{1}{x^2} \quad (2.57)$$

$$\left[i_\ell(x), k_\ell^{(1)}(x) \right] = \frac{(-1)^{\ell+1}}{x^2}. \quad (2.58)$$

2.2 Modelo do "Subcluster" Molecular (MSM) no Espalhamento Múltiplo

Com o objetivo de melhorar o realismo da aproximação "muffin-tin" do potencial, introduzimos a idéia do "subcluster" molecular. No EMP dividimos o espaço ocupado em três regiões distintas: região I ou atômica, região II ou interatômica e região III ou externa. Agora daremos mais um passo, concentrando a nossa atenção sobre um subgrupo local de esferas atômicas. Envolveendo este conjunto com uma esfera S, obtemos uma nova região de potencial constante (obtida da média no volume) que denominamos região IV (Fig. 2.4). Este conjunto de esferas atômicas envolvidas pela esfera S é o "subcluster" e, obviamente, pode existir mais do que um na mesma molécula.

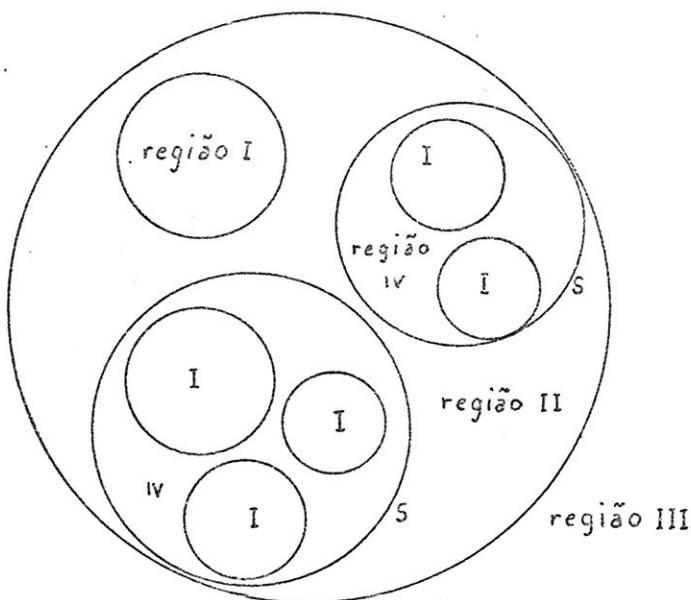


Figura 2.4

O potencial constante da região IV pode ser diferente do potencial da região II e, além disso, pode diferir de um "subcluster" para outro. Do ponto de vista da região II, a esfera S tem o papel de uma esfera atômica se não levar em conta os detalhes da estrutura interna e, do ponto de vista da região IV, tem o papel de uma esfera externa se não considerar os detalhes externos.

Nas regiões I e III, as funções de onda continuam sendo dadas pelas expressões (2.1) e (2.3), respectivamente. Na região II, a função de onda deve satisfazer (2.4) e a função de Green é dada por (2.11) ou (2.35) (como no caso padrão).

Denotando por V_{IV}^β , o potencial constante do "sub-cluster" numerado por β , a função de onda da região IV deve satisfazer a equação

$$(\nabla^2 + E - V_{IV}^\beta) \psi_{IV}^\beta(\vec{r}) = 0 \quad (2.59)$$

onde $E - V_{IV}^\beta$ pode ser positivo ou negativo. A função de Green [como em (2.11)] é

$$G_\beta(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{\cos \chi_\beta |\vec{r} - \vec{r}'|}{4\pi |\vec{r} - \vec{r}'|} = -\chi_\beta \sum_\lambda j_\lambda(\chi_\beta r_<) n_\lambda(\chi_\beta r_>) z_\lambda(\hat{r}') z_\lambda(\hat{r}) \quad (2.60)$$

se $E - V_{IV}^\beta > 0$ e χ_β é definido como $\sqrt{E - V_{IV}^\beta}$, ou

$$\begin{aligned} G_\beta(\vec{r}, \vec{r}') &= \frac{\exp(-\chi_\beta |\vec{r} - \vec{r}'|)}{4\pi |\vec{r} - \vec{r}'|} = \\ &= -\chi_\beta \sum_\lambda (-1)^{\lambda+1} i_\lambda(\chi_\beta r_<) k_\lambda^{(1)}(\chi_\beta r_>) z_\lambda(\hat{r}') z_\lambda(\hat{r}) \end{aligned} \quad (2.61)$$

se $E - V_{IV}^\beta < 0$ e $\chi_\beta = \sqrt{V_{IV}^\beta - E}$ [como em (2.35)].

Procedendo como no caso padrão, podemos mostrar que a contribuição da esfera externa e da esfera atômica à função de onda da região II é

$$\sum_\lambda A_\lambda^p f_\lambda^p(\chi_0 r_p) z_\lambda(\hat{r}_p) \quad (2.62)$$

onde $f_\lambda^p(\chi_0 r_p)$ é dado por (2.48) e

$$A_\lambda^p = b_p^2 \left[g_\lambda^p(\chi_0 b_p), u_\lambda^p(b_p, E) \right] C_\lambda^p, \quad p \in \omega_0 \quad (2.63)$$

onde ω_0 é o conjunto de esferas atômicas que não pertencem aos "subclusters", ou

$$A_\lambda^o = b_o^2 \left[u_\lambda^o(b_o, E), g_\lambda^o(\chi_0 b_o) \right] C_\lambda^o \quad (2.64)$$

com $g_\ell^p(\chi_0 r_p)$ dado por (2.49).

Agora, a contribuição da esfera do "subcluster" à função de onda da região II deve ter a mesma expressão que (2.62) para $p \neq 0$, uma vez que "olhando" da região II é como se fosse uma esfera atômica. Mais tarde indicaremos como proceder para mostrar auto-consistentemente que a contribuição da esfera do "subcluster" é, realmente, dada pela expressão (2.62) para $p \neq 0$ e determinaremos a expressão que relaciona os coeficientes das funções de onda da região II com os da região IV [relação análoga à (2.63)].

Portanto, a função de onda da região II é

$$\psi_{II}(\vec{r}) = \sum_{p \in \tilde{\omega}_o} \sum_{\lambda} A_\lambda^p f_\ell^p(\chi_0 r_p) Z_\lambda(\hat{r}_p) \quad (2.65)$$

onde: $\tilde{\omega}_o$ é o conjunto das esferas atômicas da região II (ω_o) mais a esfera externa;

S_o é o conjunto das esferas do "subcluster" vistas da região II;

a função $f_\ell^p(\chi_0 r_p)$ é dada, agora, por

$$f_\ell^p(\chi_0 r_p) = \begin{cases} \chi_0 j_\ell(\chi_0 r_o) , p = 0 & , E - V_{II} > 0 \\ \chi_0 n_\ell(\chi_0 r_p) , p \in \omega_o S_o , E - V_{II} > 0 & (2.67) \\ (-1)^{\ell+1} \chi_0 i_\ell(\chi_0 r_o) , p = 0 & , E - V_{II} < 0 \\ (-1)^{\ell+1} \chi_0 k_\ell^{(1)}(\chi_0 r_p) , p \in \omega_o S_o , E - V_{II} < 0 & (2.69) \end{cases}$$

$$\text{com } \chi_0 = \sqrt{E - V_{II}} \quad \text{se } E - V_{II} > 0 \quad (2.70)$$

$$\chi_0 = \sqrt{V_{II} - E} \quad \text{se } E - V_{II} < 0 . \quad (2.71)$$

A relação entre os coeficientes A_λ^p e C_λ^p são dadas por

$$A_\lambda^p = b_p^2 \left[g_\ell^p(\chi_0 b_p) , u_\ell^p(b_p, E) \right] C_\lambda^p \quad (2.72)$$

$$A_\lambda^0 = b_o^{-2} \left[u_\lambda^0(b_o, E), g_\lambda^0(x_o b_o) \right] c_\lambda^0 \quad (2.73)$$

onde, agora,

$$g_\lambda^p(x_o r_p) = \begin{cases} n_\lambda(x_o r_o) & , p = 0 , E - V_{II} > 0 \\ j_\lambda(x_o r_p) & , p \in \omega_o US_o , E - V_{II} > 0 \\ k_\lambda^{(1)}(x_o r_o) & , p = 0 , E - V_{II} < 0 \\ i_\lambda(x_o r_p) & , p \in \omega_o US_o , E - V_{II} < 0 \end{cases} \quad (2.74)$$

$$(2.75)$$

$$(2.76)$$

$$(2.77)$$

Fica faltando determinar a relação entre os coeficientes das funções de onda da região II com os da região IV.

Como no caso do EMP, a equação (2.65) representa uma expansão multicêntrica de ondas parciais que dependem de variáveis \vec{r}_o da esfera externa e de variáveis \vec{r}_p das esferas atômicas e de "subcluster". Podemos fazer uma expansão do tipo (2.27) em termos de uma única variável \vec{r}_q em torno de quaisquer das esferas da região II, usando as relações (C.6), (C.12) e (C.15) ou (C.17), (C.19) e (C.20). Em torno da esfera do "subcluster" β , ψ_{II} é expresso como

$$\begin{aligned} \psi_{II} = & \sum_\lambda A_\lambda^\beta f_\lambda^\beta(x_o r_\beta) z_\lambda(\hat{r}_\beta) + \\ & + \sum_{\substack{p \in \tilde{\omega}_o \\ p \neq \beta}} \sum_{\lambda \lambda'} G_{\lambda \lambda'}^{\beta p} A_\lambda^p g_\lambda^p(x_o r_\beta) z_\lambda(\hat{r}_\beta) \end{aligned} \quad (2.78)$$

onde

$$G_{\lambda \lambda'}^{qp} = 4\pi x_o (1 - \delta_{qp}) \sum_L i^{\lambda' + L - \lambda} I_\Lambda(\lambda' | \lambda) z_\Lambda(\hat{R}_{qp}) n_L(x_o R_{qp}) ,$$

$$E - V_{II} > 0 \quad (2.79)$$

$$G_{\lambda \lambda'}^{qp} = 4\pi x_o (1 - \delta_{qp}) (-1)^{\lambda' + 1} \sum_L I_\Lambda(\lambda' | \lambda) z_\Lambda(\hat{R}_{qp}) k_\lambda^{(1)}(x_o R_{qp}) ,$$

$$E - V_{II} < 0 \quad (2.80)$$

[o índice q. pode tomar valores no conjunto $\tilde{\omega}_0 \cup S_0$. Quando p ou q indica a esfera externa, troca-se n_L por j_L em (2.79) e $k_L^{(1)}$ por i_L em (2.80)].

Agora determinemos a função de onda da região IV que deve ser dada pela expressão (2.8) onde substitui-se ψ_{II} por ψ_{IV}^β .

A contribuição da superfície interna do "subcluster" β (que denotaremos por S_β) para a função de onda da região IV é ($\hat{n}' = \hat{r}'$)

$$\begin{aligned}
 & - b_\beta^2 \int d\Omega'_\beta \sum_\lambda f_\lambda^{S_\beta}(x_\beta r_{S_\beta}) z_\lambda(\hat{r}_{S_\beta}) z_\lambda(\hat{r}') \sum_{\lambda''} z_{\lambda''}(\hat{r}') \times \\
 & \times \left\{ g_\lambda^{S_\beta}(x_\beta b_\beta) \left[A_{\lambda''}^\beta \left(\frac{\partial f_{\lambda''}^\beta(x_\beta r_{S_\beta})}{\partial r_{S_\beta}} \right) + \right. \right. \\
 & + p \epsilon \tilde{\omega}_0 \cup S_0 \sum_{\lambda' \neq \beta} G_{\lambda'' \lambda'}^{\beta p} A_{\lambda'}^p \left. \left. \left(\frac{\partial g_{\lambda''}^\beta(x_\beta r_{S_\beta})}{\partial r_{S_\beta}} \right) \right]_{r_{S_\beta}=b_\beta} + \\
 & - \left[\frac{\partial g_\lambda^{S_\beta}(x_\beta r_{S_\beta})}{\partial r_{S_\beta}} \right]_{r_{S_\beta}=b_\beta} \cdot \left(A_{\lambda''}^\beta f_{\lambda''}^\beta(x_\beta b_\beta) + \right. \\
 & \left. \left. + p \epsilon \tilde{\omega}_0 \cup S_0 \sum_{\lambda' \neq \beta} G_{\lambda'' \lambda'}^{\beta p} A_{\lambda'}^p g_{\lambda''}^\beta(x_\beta b_\beta) \right) \right\} = \sum_\lambda A_\lambda^{S_\beta} f_\lambda^{S_\beta}(x_\beta r_{S_\beta}) z_\lambda(\hat{r}_{S_\beta})
 \end{aligned} \tag{2.81}$$

onde

$$\begin{aligned}
 A_\lambda^{S_\beta} &= - b_\beta^2 \left[g_\lambda^{S_\beta}(x_\beta b_\beta), g_\lambda^\beta(x_\beta b_\beta) \right] \times \\
 &\times \left[\frac{\left[g_\lambda^{S_\beta}(x_\beta b_\beta), f_\lambda^\beta(x_\beta b_\beta) \right]}{\left[g_\lambda^{S_\beta}(x_\beta b_\beta), g_\lambda^\beta(x_\beta b_\beta) \right]} A_\lambda^\beta + p \epsilon \tilde{\omega}_0 \cup S_0 \sum_{\lambda' \neq \beta} G_{\lambda'' \lambda'}^{\beta p} A_{\lambda'}^p, \right] \tag{2.82}
 \end{aligned}$$

As funções $f_\lambda^{S_\beta}$ e $g_\lambda^{S_\beta}$ são definidas pelas equa-

ções abaixo:

$$f_\ell^\mu(\chi_\beta r_\mu) = \begin{cases} \chi_\beta j_\ell(\chi_\beta r_{S_\beta}) , \mu = S_\beta , E - V_{IV}^\beta > 0 & (2.83) \\ \chi_\beta n_\ell(\chi_\beta r_\mu) , \mu \in \omega_\beta , E - V_{IV}^\beta > 0 & (2.84) \\ (-1)^{\ell+1} \chi_\beta i_\ell(\chi_\beta r_{S_\beta}) , \mu = S_\beta , E - V_{IV}^\beta < 0 & (2.85) \\ (-1)^{\ell+1} \chi_\beta k_\ell^{(1)}(\chi_\beta r_\mu) , \mu \in \omega_\beta , E - V_{IV}^\beta < 0 & (2.86) \end{cases}$$

$$g_\ell^\mu(\chi_\beta r_\mu) = \begin{cases} n_\ell(\chi_\beta r_{S_\beta}) , \mu = S_\beta , E - V_{IV} > 0 & (2.87) \\ j_\ell(\chi_\beta r_\mu) , \mu \in \omega_\beta , E - V_{IV} > 0 & (2.88) \\ k_\ell^{(1)}(\chi_\beta r_{S_\beta}) , \mu = S_\beta , E - V_{IV} < 0 & (2.89) \\ i_\ell(\chi_\beta r_\mu) , \mu \in \omega_\beta , E - V_{IV} < 0 & (2.90) \end{cases}$$

onde ω_β é o conjunto dos átomos da região IV.

A contribuição da esfera atômica da região IV para a função de onda é

$$\sum_\lambda A_\lambda^\mu f_\ell^\mu(\chi_\beta r_\mu) Z_\lambda(\hat{r}_\mu) \quad (2.91)$$

onde

$$A_\lambda^\mu = b_p^2 \left[g_\ell^\mu(\chi_\beta b_\mu) , u_\ell^\mu(b_\mu, E) \right] C_\lambda^\mu . \quad (2.92)$$

Observe que (2.82) é a expressão que relaciona os coeficientes da função de onda da região II com o coeficiente da contribuição de S_β na função de onda da região IV e é o análogo de (2.73).

Assim, a função de onda da região IV é dada por

$$\psi_{IV}^\beta(\vec{r}) = \sum_{\mu \in \omega_\beta} \sum_{\lambda} A_\lambda^\mu f_\ell^\mu(\chi_\beta r_\mu) Z_\lambda(\hat{r}_\mu) . \quad (2.93)$$

Novamente, a expressão (2.93) representa a expansão multicêntrica de ondas parciais com variáveis \vec{r}_μ , $\mu \in S_\beta \cup \omega_\beta$.

Como no caso anterior, podemos expandir em termos de uma única variável em torno de quaisquer das esferas da região IV. Em particular, em torno da superfície interna, S_β , do "subcluster" β , podemos escrever

$$\begin{aligned}\psi_{IV}^\beta &= \sum_\lambda A_\lambda^\beta f_\lambda^{S_\beta}(x_\beta r_{S_\beta}) z_\lambda(\hat{r}_{S_\beta}) + \\ &+ \sum_{\mu \in \omega_\beta} \sum_\lambda G_{\lambda\lambda}^{S_\beta\mu} A_\lambda^\mu g_\lambda^{S_\beta}(x_\beta r_{S_\beta}) z_\lambda(\hat{r}_{S_\beta})\end{aligned}\quad (2.94)$$

onde

$$G_{\lambda\lambda}^{v\mu} = 4\pi x_0 (1 - \delta_{v\mu}) \sum_\Lambda i^{\lambda' + L - \lambda} I_\Lambda(\lambda' | \lambda) z_\Lambda(\hat{R}_{v\mu}) n_L(x_\beta R_{v\mu}),$$

$$E - V_{IV}^\beta > 0 \quad (2.95)$$

$$G_{\lambda\lambda}^{v\mu} = 4\pi x_0 (1 - \delta_{v\mu}) (-1)^{\lambda' + 1} \sum_\Lambda I_\Lambda(\lambda' | \lambda) z_\Lambda(\hat{R}_{v\mu}) k_L^{(1)}(x_\beta R_{v\mu}),$$

$$E - V_{IV}^\beta < 0 \quad (2.96)$$

[O índice v percorre o conjunto $\omega_\beta S_\beta$. Se μ ou v indica a superfície interna do subcluster β trocamos n_L por j_L em (2.95) e $k_L^{(1)}$ por i_L em (2.96)].

Usando (2.94) e as funções de Green da região II em (2.8) podemos mostrar que, realmente, a contribuição do "subcluster" β para a função de onda da região II é dada por

$$\sum_\lambda A_\lambda^\beta f_\lambda^\beta(x_0 r_\beta) z_\lambda(\hat{r}_\beta)$$

como já tinhemos admitido, e

$$\begin{aligned}A_\lambda^\beta &= -b_\beta^2 \left[g_\lambda^{S_\beta}(x_\beta b_\beta), g_\lambda^\beta(x_0 b_\beta) \right] \times \\ &\times \left[\frac{\left[f_\lambda^{S_\beta}(x_\beta b_\beta), g_\lambda^\beta(x_0 b_\beta) \right]}{\left[g_\lambda^{S_\beta}(x_\beta b_\beta), g_\lambda^\beta(x_0 b_\beta) \right]} A_\lambda^{S_\beta} + \sum_{\mu \in \omega_\beta} \sum_\lambda G_{\lambda\lambda}^{S_\beta\mu} A_\lambda^\mu, \right]\end{aligned}\quad (2.97)$$

é a expressão que relaciona os coeficientes da função de onda da

região IV com o coeficiente da contribuição do "subcluster" β à função de onda da região II [análogo à expressão (2.63), como havíamos mencionado].

Resumindo, as funções de onda das diversas regiões no MSM são:

$$\text{região I: } \sum_{\lambda} C_{\lambda}^p u_{\lambda}^p(r_p, E) z_{\lambda}(\hat{r}_p), \quad p \in \omega_0 \text{ ou } p \in \omega_{\beta} \quad (2.98)$$

$$\text{região II: } \sum_{p \in \tilde{\omega}_0} \sum_{\lambda} A_{\lambda}^p f_{\lambda}^p(x_0 r_p) z_{\lambda}(\hat{r}_p) \quad (2.99)$$

$$\text{região III: } \sum_{\lambda} C_{\lambda}^0 u_{\lambda}^0(r_0, E) z_{\lambda}(\hat{r}_0) \quad (2.100)$$

$$\text{região IV: } \sum_{p \in \omega_{\beta}} \sum_{\lambda} A_{\lambda}^p f_{\lambda}^p(x_{\beta} r_p) z_{\lambda}(\hat{r}_p). \quad (2.101)$$

Escrevendo a expressão (2.99) em termos da variável \vec{r}_q , $q \in \tilde{\omega}_0$, e impondo a continuidade da componente λ e de sua primeira derivada na superfície da esfera q , temos

$$\sum_{p \in \tilde{\omega}_0} \sum_{\lambda} \left[t_{q\lambda}^{-1} \delta_{pq} \delta_{\lambda\lambda} + G_{\lambda\lambda}^{qp} \right] A_{\lambda}^p = 0 \quad (2.102)$$

onde

$$t_{q\lambda}^{-1} = \frac{\left[u_{\lambda}^q(b_q, E), f_{\lambda}^q(x_0 b_q) \right]}{\left[u_{\lambda}^q(b_q, E), g_{\lambda}^q(x_0 b_q) \right]}. \quad (2.103)$$

Na vizinhança do "subcluster" β , a componente λ da função de onda da região II é

$$A_{\lambda}^{\beta} f_{\lambda}^{\beta}(x_0 r_{\beta}) + g_{\lambda}^{\beta}(x_0 r_{\beta}) \sum_{p \in \tilde{\omega}_0} \sum_{\lambda} G_{\lambda\lambda}^{\beta p} A_{\lambda}^p, \quad (2.104)$$

e sua derivada é

$$A_{\lambda}^{\beta} x_0 f_{\lambda}^{\beta}(x_0 r_{\beta}) + x_0 g_{\lambda}^{\beta}(x_0 r_{\beta}) \sum_{p \in \tilde{\omega}_0} \sum_{\lambda} G_{\lambda\lambda}^{\beta p} A_{\lambda}^p. \quad (2.105)$$

Na vizinhança da superfície interna do mesmo "sub -

"cluster", a componente λ da função de onda da região IV é

$$A_\lambda^{S_\beta} f_\ell^{S_\beta} (\chi_\beta r_{S_\beta}) + g_\ell^{S_\beta} (\chi_\beta r_{S_\beta}) \sum_{p \in \omega_\beta} \sum_{\lambda'} G_{\lambda\lambda'}^{S_\beta p} A_{\lambda'}^p, \quad (2.106)$$

e sua derivada

$$A_\lambda^{S_\beta} \chi_\beta f_\ell^{S_\beta} (\chi_\beta r_{S_\beta}) + \chi_\beta g_\ell^{S_\beta} (\chi_\beta r_{S_\beta}) \sum_{p \in \omega_\beta} \sum_{\lambda'} G_{\lambda\lambda'}^{S_\beta p} A_{\lambda'}^p, \quad (2.107)$$

(lembre que β e S_β são lados opostos do mesmo "subcluster" e consequentemente $\vec{r}_{S_\beta} = \vec{r}_\beta$).

Impondo a continuidade de (2.104) com (2.106) e (2.105) com (2.107) em $r_\beta = b_\beta$ e eliminando os termos envolvendo

$$\sum_{p \in \omega_\beta} \sum_{\lambda'} G_{\lambda\lambda'}^{S_\beta p} A_{\lambda'}^p,$$

obtemos

$$t_{\beta\ell}^{-1} A_\lambda^\beta + \sum_{p \in \tilde{\omega}_o} \sum_{\lambda'} G_{\lambda\lambda'}^{\beta p} A_{\lambda'}^p + I_\lambda^{\beta S_\beta} A_\lambda^{S_\beta} = 0 \quad (2.108)$$

onde

$$t_{\beta\ell}^{-1} = \frac{[g_\ell^{S_\beta}(\chi_\beta b_\beta), f_\ell^{S_\beta}(\chi_o b_\beta)]}{[g_\ell^{S_\beta}(\chi_\beta b_\beta), g_\ell^{S_\beta}(\chi_o b_\beta)]} \quad (2.109)$$

$$I_\lambda^{\beta S_\beta} = \frac{1}{b_\beta^2 [g_\ell^{S_\beta}(\chi_\beta b_\beta), g_\ell^{S_\beta}(\chi_o b_\beta)]}. \quad (2.110)$$

Se ao invés de termos envolvendo $\sum_{p \in \omega_\beta} \sum_{\lambda'} G_{\lambda\lambda'}^{S_\beta p} A_{\lambda'}^p$,

eliminarmos os termos envolvendo $\sum_{p \in \tilde{\omega}_o} \sum_{\lambda'} G_{\lambda\lambda'}^{\beta p} A_{\lambda'}^p$, obtemos

$$I_\lambda^{S_\beta \beta} A_\lambda^\beta + t_{S_\beta \ell}^{-1} A_\lambda^{S_\beta} + \sum_{p \in \omega_\beta} \sum_{\lambda'} G_{\lambda\lambda'}^{S_\beta p} A_{\lambda'}^p = 0 \quad (2.111)$$

onde

$$t_{S\beta\ell}^{-1} = \frac{[f_\ell^S(\chi_\beta b_\beta), g_\ell^\beta(\chi_0 b_\beta)]}{[g_\ell^S(\chi_\beta b_\beta), g_\ell^\beta(\chi_0 b_\beta)]} \quad (2.112)$$

$$I_\lambda^{S\beta\beta} = I_\lambda^{\beta S\beta} \quad (2.113)$$

Finalmente, escrevendo ψ_{IV}^β em termo da variável \vec{r}_q , $q \in \omega_\beta$, e impondo a continuidade da função de onda e da sua derivada normal na superfície da esfera q , obtemos

$$\sum_{p \in \omega_\beta} \sum_{US_\beta} \left[t_{q\ell}^{-1} \delta_{pq} \delta_{\lambda\lambda'} + G_{\lambda\lambda'}^{qp} \right] A_\lambda^p = 0 \quad (2.114)$$

onde

$$t_{q\ell}^{-1} = \frac{[u_\ell^q(b_q, E), f_\ell^q(\chi_\beta b_q)]}{[u_\ell^q(b_q, E), g_\ell^q(\chi_\beta b_q)]} \quad (2.115)$$

Em resumo, as relações (2.102), (2.108), (2.111) e (2.114) constituem a equação secular do MSM que formam um sistema linear de equações homogêneas de incógnitas A_λ^p . Para este sistema admitir solução não trivial devemos ter a condição

$$\det [\text{matriz da equação secular}] = 0 \quad (2.116)$$

como no EMP. Como cada elemento da matriz é uma função de E , novamente, procuramos os valores de E que satisfaz em (2.116) pelo método de tentativas.

Os termos $t_{q\ell}$ são os "fatores de estrutura" que só dependem dos átomos em si, como no EMP. Os termos $t_{\beta\ell}$ e $t_{S\beta\ell}$ são também "fatores de espalhamento" que, desta vez, dependem dos subclusters (isto é, dos potenciais V_{II} e V_{IV}^β através das funções esféricas de Bessel e Neumann ou Bessel e Hankel modificadas). Os termos $G_{\lambda\lambda'}^{qp}$ continuam com a interpretação de "fatores de estrutura" e podemos mostrar que são simétricos. As expressões $I_\lambda^{\beta S\beta}$ e $I_\lambda^{S\beta\beta}$ que aparecem em (2.108) e (2.111) são

os "termos de acoplamento" entre o exterior e o interior do "subcluster" β .

Observemos que os átomos de um determinado "subcluster" não são acoplados diretamente com os átomos da região II nem com os do outro "subcluster".

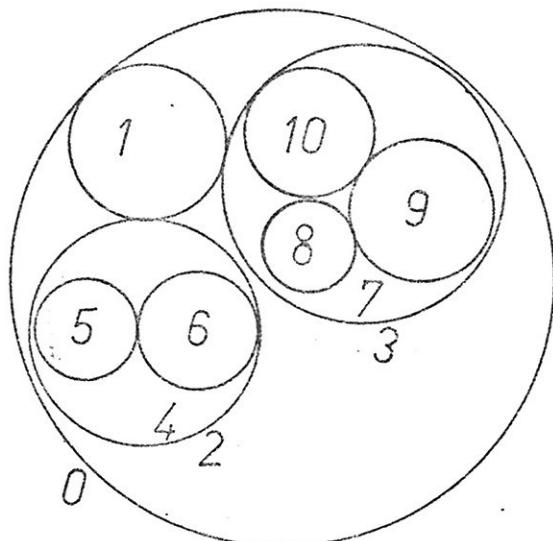


Figura 2.5

A título de exemplo ilustrativo, tomemos uma molécula com dois subclusters como o da Figura 2.5 e, consideremos somente a onda parcial $\ell = 0$ para cada esfera. A equação secular do MSM neste caso tem dimensão 11 e tem o aspecto a baixo:

$$\begin{bmatrix}
 t_{00}^{-1} G^{01} G^{02} G^{03} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 G^{10} t_{10}^{-1} G^{12} G^{13} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 G^{20} G^{21} t_{20}^{-1} G^{23} & I^{24} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 G^{30} G^{31} G^{32} t_{30}^{-1} & 0 & 0 & 0 & 0 & I^{37} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 \\
 0 & 0 & I^{42} & 0 & t_{40}^{-1} G^{45} G^{46} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & A^4 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & G^{54} t_{50}^{-1} G^{56} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & A^5 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & G^{64} G^{65} t_{60}^{-1} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & A^6 \\
 \\
 0 & 0 & 0 & I^{73} & 0 & 0 & 0 & t_{70}^{-1} G^{78} G^{79} G^{7,10} & 0 & A^7 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & G^{87} t_{80}^{-1} G^{89} G^{8,10} & 0 & A^8 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & G^{97} G^{98} t_{90}^{-1} G^{9,10} & 0 & A^9 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & G^{10,7} G^{10,8} G^{10,9} t_{10,0}^{-1} & 0 & A^{10}
 \end{bmatrix} = 0$$

(2.117)

Observe que 4 e 7 referem-se, respectivamente, às superfícies internas dos subclusters 2 e 3. O fato de considerarmos as duas faces da superfície do subcluster é óbvio se lembrarmos que este tem duas interpretações:

- a) Visto da região II, é como se fosse esfera "atômica";
- b) Visto da região IV, é como se fosse esfera "externa".

Assim, vale a pena ressaltar que a introdução de uma esfera do subcluster é equivalente ao acréscimo de dois centros espalhadores, o que pode ser visto na equação (2.117). Os elementos a_{3i} e a_{j3} ($1 \leq i \leq 11, 1 \leq j \leq 11$) são devidos ao subcluster 2, ao passo que a_{5i} e a_{j5} ($1 \leq i \leq 11, 1 \leq j \leq 11$) são devidos ao lado interno do mesmo subcluster. Analogamente, os elementos a_{4i} e a_{4j} ($1 \leq i \leq 11, 1 \leq j \leq 11$) referem-se ao subcluster 3 e a_{8i} e a_{j8} ($1 \leq i \leq 11, 1 \leq j \leq 11$) ao lado interno do mesmo. Apesar da introdução de uma esfera de "subcluster" ser equivalente ao acréscimo de dois centros espalhadores, aqui levamos vantagem em relação ao EMP. Como é nítido em (2.117), o subcluster no MSM provoca o aparecimento de elementos nulos na matriz secular, ao passo que os centros em EMP não [comparar com a equação (2.118) abaixo que é a equação secular de EMP, com somente $\lambda = 0$ e 11 centros (corresponde ao mesmo números de centros do MSM)].

$$\begin{bmatrix}
 t_{00}^{-1} & G^{01} & G^{02} & G^{03} & G^{04} & G^{05} & G^{06} & G^{07} & G^{08} & G^{09} & G^{0,10} \\
 G^{10} & t_{10}^{-1} & G^{12} & G^{13} & G^{14} & G^{15} & G^{16} & G^{17} & G^{18} & G^{19} & G^{1,10} \\
 G^{20} & G^{21} & t_{20}^{-1} & G^{23} & G^{24} & G^{25} & G^{26} & G^{27} & G^{28} & G^{29} & G^{2,10} \\
 G^{30} & G^{31} & G^{32} & t_{30}^{-1} & G^{34} & G^{35} & G^{36} & G^{37} & G^{38} & G^{39} & G^{3,10} \\
 G^{40} & G^{41} & G^{42} & G^{43} & t_{40}^{-1} & G^{45} & G^{46} & G^{47} & G^{48} & G^{49} & G^{4,10} \\
 G^{50} & G^{51} & G^{52} & G^{53} & G^{54} & t_{50}^{-1} & G^{56} & G^{57} & G^{58} & G^{59} & G^{5,10} \\
 G^{60} & G^{61} & G^{62} & G^{63} & G^{64} & G^{65} & t_{60}^{-1} & G^{67} & G^{68} & G^{69} & G^{6,10} \\
 G^{70} & G^{71} & G^{72} & G^{73} & G^{74} & G^{75} & G^{76} & t_{70}^{-1} & G^{78} & G^{79} & G^{7,10} \\
 G^{80} & G^{81} & G^{82} & G^{83} & G^{84} & G^{85} & G^{86} & G^{87} & t_{80}^{-1} & G^{89} & G^{8,10} \\
 G^{90} & G^{91} & G^{92} & G^{93} & G^{94} & G^{95} & G^{96} & G^{97} & G^{98} & t_{90}^{-1} & G^{9,10} \\
 G^{10,0} & G^{10,1} & G^{10,2} & G^{10,3} & G^{10,4} & G^{10,5} & G^{10,6} & G^{10,7} & G^{10,8} & G^{10,9} & t_{10,0}^{-1}
 \end{bmatrix} =
 \begin{bmatrix}
 A^0 \\
 A^1 \\
 A^2 \\
 A^3 \\
 A^4 \\
 A^5 \\
 A^6 \\
 A^7 \\
 A^8 \\
 A^9 \\
 A^{10}
 \end{bmatrix}$$

(2.118)

Podemos identificar, na equação (2.117), um bloco cujos elementos a_{ij} estão localizados na região de índices dadas por

$$8 \leq i \leq 11 \quad \text{e} \quad 5 \leq j \leq 7$$

e um outro bloco na região

$$5 \leq i \leq 7 \quad \text{e} \quad 8 \leq j \leq 11 .$$

Todos os elementos destes blocos são nulos, o que mostra que as componentes do interior de um subcluster não se acoplam com as do outro, como já discutimos antes.

Excetuando os elementos a_{35} e a_{53} , todos os elementos dos blocos situados nas regiões ($1 \leq i \leq 4$, $5 \leq j \leq 7$) e ($5 \leq i \leq 7$, $1 \leq j \leq 4$) são nulos, o que significa que os átomos internos do subcluster não se acoplam diretamente com os átomos da região II e nem com os outros subclusters (visto como "átomo"). Os elementos não nulos destes blocos são os termos de acoplamen-

to entre o interior e o exterior do subcluster. A mesma observação cabe aos blocos situados em ($1 \leq i \leq 4$, $8 \leq j \leq 11$) e ($8 \leq i \leq 11$, $1 \leq j \leq 4$).

Finalmente identificamos três blocos situados ao longo da "diagonal". Um, na região ($1 \leq i \leq 4$, $1 \leq j \leq 4$), que corresponde à matriz secular do EMP para uma molécula triatômica composta de átomo 1, "átomos" 2 e 3 e a esfera externa 0. Outro, na região ($5 \leq i \leq 7$, $5 \leq j \leq 7$), que corresponde à matriz secular de uma molécula diatômica composta de átomos 5 e 6 e da esfera "externa" 4 no EMP. Um terceiro, na região ($8 \leq i \leq 11$, $8 \leq j \leq 11$), também corresponde à equação secular para uma molécula triatômica composta de átomos 8, 9 e 10 e uma esfera "externa" 7 no EMP. Vale a pena ressaltar que se $I_{\lambda}^{\beta S \beta}$ e $I_{\lambda}^{S \beta \beta}$ fossem nulos, (2.117) estaria numa "forma bloco diagonal" e poderíamos resolver os "subclusters" 2 e 3 separadamente e acoplá-los por meio do primeiro bloco ao longo da "diagonal". Porém, $I_{\lambda}^{\beta S \beta}$ e $I_{\lambda}^{S \beta \beta}$ não são nulos e não podemos proceder desta forma. Podemos dizer que (2.117) está numa forma "quase bloco diagonal" e devemos, então, determinar a solução não trivial como um todo, obtendo autovalores por meio da condição:

$$\begin{array}{cccccc|c}
 t_{00}^{-1} & G^{01} & G^{02} & G^{03} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 G^{10} & t_{10}^{-1} & G^{12} & G^{13} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 G^{20} & G^{21} & t_{20}^{-1} & G^{23} & I^{24} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 G^{30} & G^{31} & G^{32} & t_{30}^{-1} & 0 & 0 & 0 & I^{37} & 0 & 0 \\
 0 & 0 & I^{42} & 0 & t_{40}^{-1} & G^{45} & G^{46} & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & G^{54} & t_{50}^{-1} & G^{56} & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & G^{64} & G^{65} & t_{60}^{-1} & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & I^{73} & 0 & 0 & 0 & t_{70}^{-1} & G^{78} & G^{79} \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & G^{87} & t_{80}^{-1} & G^{89} \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & G^{97} & G^{98} & t_{90}^{-1} \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & G^{10,7} & G^{10,8} & G^{10,9} \\
 & & & & & & & & & t_{10}^{-1}, 0
 \end{array} = 0$$

2.2.1 Aplicação em átomo

Como na seção 2.1.3, vamos mostrar uma aplicação em átomo, a título de ilustração. A divisão do espaço no MSM está

ilustrada na Figura 2.6. As distâncias entre as esferas são: $R_{01} = R_{10} = R_{23} = R_{32} = 0$. Como $j_L(0) = \delta_{L0}$ e $i_L(0) = \delta_{L0}$, aparecem somente os termos $L=0$ na soma da expressão (2.79), (2.80) ou (2.95), (2.96). Temos

$$I_{00}(\lambda' | \lambda) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \delta_{\lambda\lambda'}$$

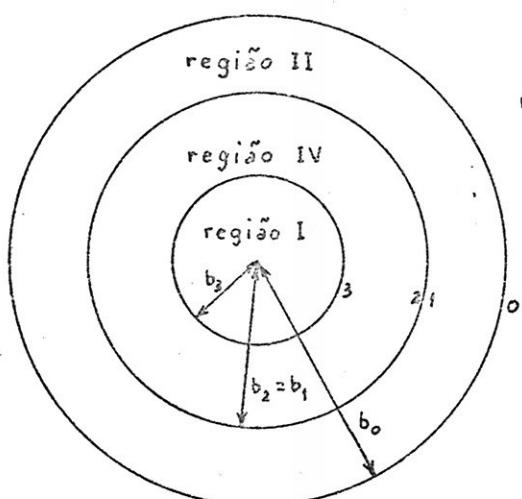


Figura 2.6

e disso resulta

$$G_{\lambda\lambda}^{01}, \quad G_{\lambda,\lambda}^{10} = \begin{cases} x_0 \delta_{\lambda\lambda}, & E - V_{II} > 0 \\ (-1)^{\ell+1} x_0 \delta_{\lambda\lambda}, & E - V_{II} < 0 \end{cases}$$

$$G_{\lambda\lambda}^{23}, \quad G_{\lambda,\lambda}^{32} = \begin{cases} x_1 \delta_{\lambda\lambda}, & E - V_{IV}^\beta > 0 \\ (-1)^{\ell+1} x_1 \delta_{\lambda\lambda}, & E - V_{IV}^\beta < 0 \end{cases}$$

Então, para um dado λ , temos quatro casos:

$$E - V_{II} > 0, \quad E - V_{IV}^1 > 0$$

$$\begin{bmatrix} t_{0\ell}^{-1} & x_0 & 0 & 0 \\ x_0 & t_{1\ell}^{-1} & I_\lambda^{12} & 0 \\ 0 & I_\lambda^{21} & t_{2\ell}^{-1} & x_1 \\ 0 & 0 & x_1 & t_{3\ell}^{-1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_\lambda^0 \\ A_\lambda^1 \\ A_\lambda^2 \\ A_\lambda^3 \end{bmatrix} = 0$$

$$E - V_{II} > 0, \quad E - V_{IV}^1 < 0$$

$$\begin{bmatrix} t_{0\ell}^{-1} & x_0 & 0 & 0 \\ x_0 & t_{1\ell}^{-1} & I_\lambda^{12} & 0 \\ 0 & I_\lambda^{21} & t_{2\ell}^{-1} & (-1)^{\ell+1} x_1 \\ 0 & 0 & (-1)^{\ell+1} x_1 & t_{3\ell}^{-1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_\lambda^0 \\ A_\lambda^1 \\ A_\lambda^2 \\ A_\lambda^3 \end{bmatrix} = 0$$

$$E - V_{II} < 0, \quad E - V_{IV}^1 > 0$$

$$\begin{bmatrix} t_{0\ell}^{-1} & (-1)^{\ell+1} x_0 & 0 & 0 \\ (-1)^{\ell+1} x_0 & t_{1\ell}^{-1} & I_\lambda^{12} & 0 \\ 0 & I_\lambda^{21} & t_{2\ell}^{-1} & x_1 \\ 0 & 0 & x_1 & t_{3\ell}^{-1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_\lambda^0 \\ A_\lambda^1 \\ A_\lambda^2 \\ A_\lambda^3 \end{bmatrix} = 0$$

$$E - V_{II} < 0, \quad E - V_{IV}^1 < 0$$

$$\begin{bmatrix} t_{o\ell}^{-1} & (-1)^{\ell+1} x_o & 0 & 0 \\ (-1)^{\ell+1} x_o & t_{1\ell}^{-1} & I_\lambda^{12} & 0 \\ 0 & I_\lambda^{21} & t_{2\ell}^{-1} & (-1)^{\ell+1} x_1 \\ 0 & 0 & (-1)^{\ell+1} x_1 & t_{3\ell}^{-1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_\lambda^0 \\ A_\lambda^1 \\ A_\lambda^2 \\ A_\lambda^3 \end{bmatrix} = 0.$$

Em quaisquer desses casos, o determinante da matriz secular é

$$\Delta = \left[t_{o\ell}^{-1} t_{1\ell}^{-1} - x_o^2 \right] \left[t_{2\ell}^{-1} t_{3\ell}^{-1} - x_1^2 \right] - \left(I_\lambda^{12} \right)^2 t_{3\ell}^{-1} t_{o\ell}^{-1}$$

que deve satisfazer a condição $\Delta = 0$ para que o sistema admita solução não trivial.

Fazendo $V_{IV}^1 \rightarrow V_{II}$ e $b_3 \rightarrow b_1$, temos

$$t_{1\ell}^{-1} = t_{2\ell}^{-1} = 0 \quad \text{e} \quad \left(I_\lambda^{12} \right)^2 = x_o^2$$

de onde resulta

$$\Delta = x_o^2 \left(x_o^2 - t_{3\ell}^{-1} t_{o\ell}^{-1} \right) = 0$$

ou

$$t_{o\ell}^{-1} t_{3\ell}^{-1} - x_o^2 = 0$$

que é exatamente o resultado da aplicação do EMP em átomo.

Desse resultado concluimos que, nesse caso, reobtemos FMP ao fazermos o limite $V_{IV}^1 \rightarrow V_{II}$ e $b_3 \rightarrow b_1$ no MSM.

C A P I T U L O 3S I M E T R I A

No capítulo anterior descrevemos o formalismo do espalhamento múltiplo padrão (EMP) e do modelo de "subcluster" molecular (MSM). Geralmente, em ambos os casos, a matriz da equação secular tem dimensão muito grande. Consideremos, por exemplo, um caso típico em que temos uma molécula com 7 átomos (como SF_6 , CrBr_6^{3-} , etc). No EMP teremos 7 esferas atômicas centradas sobre cada um desses átomos e uma esfera externa. Considerando as ondas parciais até $\ell = 0$ na esfera externa e até $\ell = 1$ nas esferas atômicas, a matriz secular será quadrada com $8 \times 1 + 7 \times 3 = 29$ linhas. A matriz secular com 8 centros no MSM (contando cada esfera do subcluster duas vezes), apesar de possuir muito mais elementos nulos do que no caso do EMP, será também quadrada com 29 linhas, desde que utilizemos o mesmo número de ondas parciais em cada esfera. Aumentando o número de ondas parciais ou o número de centros, ou ambos, aumenta o número de linhas. O tamanho muito grande da matriz secular não simetrizada traz grandes dificuldades computacionais. Entretanto, uma grande variedade de moléculas são altamente simétricas, permitindo uma classificação dos níveis de energia de acordo com essa simetria. Explorando a simetria com a aplicação da teoria de grupos, a matriz secular pode ser bloco-diagonalizada, o que diminui a dificuldade computacional.

Neste capítulo mostraremos como aplicar a teoria de grupos no EMP e MSM, cujos conceitos e fórmulas básicas são bem conhecidos^{15,20}.

3.1 Simetria no Modelo do Espalhamento Múltiplo Padrão⁸⁴

No capítulo anterior expandimos as funções de onda de todas as regiões em termos dos harmônicos esféricos reais $Z_\lambda(\hat{r})$ em torno de cada centro p . Entretanto, se a molécula tiver algum tipo de simetria podemos expandir as funções de onda em termos das combinações lineares dos harmônicos esféricos

$$K_{\ell n}^{\Gamma P}(\hat{r}) = \sum_m C_{\ell n m}^{\Gamma P} Z_\lambda(\hat{r})$$

que sejam funções de base para as várias representações irreduíveis Γ do grupo pontual de simetria do cluster molecular. O índice P representa uma dada espécie atômica, pois, uma operação de simetria do grupo pontual leva átomos equivalentes a se coincidirem. O índice Γ indica uma das várias representações irreduíveis do grupo de simetria. O índice n indica que um valor particular do momento angular ℓ pode aparecer mais de uma vez numa dada representação irreduível.

As funções $K_{\ell n}^{\Gamma P}(\hat{r})$ são normalizadas e ortogonais para diferentes Γ e diferentes pares (ℓn) . Os coeficientes $C_{\ell n m}^{\Gamma P}$ (chamados coeficientes de simetria) podem ser gerados pela aplicação dos operadores de projeção do grupo.

O operador de projeção é definido como

$$P_{ij}^\Gamma = \frac{n_\Gamma}{h} \sum_R \Gamma(R)_{ij}^* P_R \quad (3.1)$$

onde h é o número de operações do grupo, Γ é uma das várias representações irreduíveis desse grupo, n_Γ é a dimensionalidade da representação irreduível Γ , R é uma das operações do grupo, P_R é o operador que atua sobre uma função $f(\vec{x})$ definida por

$$P_R f(\vec{x}) = f(R^{-1} \vec{x}).$$

Seja a função simetrizada, $K_{P\ell M}^{\Gamma ij}$, dada por

$$\begin{aligned}
 K_{P\ell M}^{\Gamma ij} &= P_{ij}^{\Gamma} f_{\ell}^P(\chi_0 r_p) z_{\ell M}(\hat{r}_p) = \\
 &= \frac{n_{\Gamma}}{h} \sum_R \Gamma(R)_{ij}^* P_R f_{\ell}^P(\chi_0 r_p) z_{\ell M}(\hat{r}_p) = \\
 &= \sum_{pm} (pm|P\ell Mj)_i f_{\ell}^P(\chi_0 r_p) z_{\ell m}(\hat{r}_p)
 \end{aligned} \tag{3.2}$$

onde P é uma dada espécie atômica, M é uma das $2\ell + 1$ projeções z do momento angular ℓ , Γ uma representação irredutível do grupo, i é o índice de linha do operador de projeção (às vezes será omitido) e j o índice de coluna. Os números $(pm|P\ell Mj)_i$ são os coeficientes de simetria e são nulos a menos que p seja da mesma espécie e equivalente a P .

A função $K_{P\ell M}^{\Gamma ij} = |P\ell Mj\rangle$ satisfaz a condição de orthonormalização, isto é,

$$\langle P'\ell'M'j | P\ell Mj \rangle = \delta_{PP}, \delta_{\ell\ell}, \delta_{MM'}$$

Usando (3.2) obtemos

$$\begin{aligned}
 \langle P'\ell'M'j | P\ell Mj \rangle &= \sum_{p'm'} \sum_{pm} (p'm'|P'\ell'M'j)_i (pm|P\ell Mj)_i \langle p'\ell'm' | p\ell m \rangle = \\
 &= \sum_{p'm'} \sum_{pm} (p'm'|P'\ell'M'j)_i (pm|P\ell Mj)_i \delta_{pp}, \delta_{\ell\ell}, \delta_{mm}, = \\
 &= \sum_{pm} (pm|P'\ell'M'j)_i (pm|P\ell Mj)_i \delta_{\ell\ell}, = \delta_{PP}, \delta_{\ell\ell}, \delta_{MM'}
 \end{aligned}$$

onde $|p\ell m\rangle = f_{\ell}^P(\chi_0 r_p) z_{\ell m}(\hat{r}_p)$. Disso concluimos que

$$\sum_{pm} (pm|P'\ell M'j)_i (pm|P\ell Mj)_i = \delta_{PP}, \delta_{MM'}, \dots \tag{3.3}$$

A função de onda da região II, em termos de função de onda simetrizada, é

$$\begin{aligned}\psi_{II}^{sim} &= \sum_{\ell} \sum''_{P} \sum_{M} A_{P\ell M}^{\Gamma j} K_{P\ell M}^{\Gamma i j} = \\ &= \sum_{\ell} \sum_{pm} f_{\ell}^p(\chi_0 r_p) z_{\ell m}(\hat{r}_p) \sum''_{P} \sum_{M} (pm|P\ell M j)_i A_{P\ell M}^{\Gamma j}\end{aligned}\quad (3.4)$$

onde \sum''_P significa soma sobre os átomos P inequivalentes e $A_{P\ell M}^{\Gamma j}$ é o coeficiente da função de onda simetrizada. Por outro lado, vimos no capítulo 2 que a função de onda não simetrizada com coeficientes $A_{\ell m}^p$ escreve-se como

$$\psi_{II} = \sum_{\ell} \sum_{pm} f_{\ell}^p(\chi_0 r_p) z_{\ell m}(\hat{r}_p) A_{\ell m}^p$$

Comparando com (3.4), concluimos que

$$A_{\ell m}^p = \sum''_{P} \sum_{M} (pm|P\ell M j)_i A_{P\ell M}^{\Gamma j}\quad (3.5)$$

Devido à propriedade de $(pm|P\ell M j)_i$, na soma em P aparece só o termo com $P = p$. Assim, podemos omitir \sum''_P em (3.5) e escrever

$$A_{\ell m}^p = \sum_{M} (pm|P\ell M j)_i A_{P\ell M}^{\Gamma j}\quad (3.6)$$

Multiplicando (3.5) por $(pm|P' \ell M' j)_i$ e somando em p e m, levando em conta (3.3), obtemos a inversa

$$A_{P\ell M}^{\Gamma j} = \sum_{pm} (pm|P\ell M j)_i A_{\ell m}^p\quad (3.7)$$

Das relações de $A_{\ell m}^p$ com $C_{\ell m}^p$ (coeficiente da função de onda da região I) dadas pelas equações (2.15) e (2.40), concluimos que a função de onda simetrizada da região I tem como coeficiente $C_{P\ell M}^{\Gamma j}$ a expressão:

$$C_{P\ell M}^{\Gamma j} = \sum_{pm} (pm|P\ell M j)_i C_{\ell m}^p\quad (3.8)$$

ou inversamente

$$C_{\ell m}^P = \sum_P'' \sum_M (pm|P\ell M j)_i C_{P\ell M}^{\Gamma j} \quad (3.9)$$

A função de onda simetrizada da região I (para uma dada espécie P) é

$$\begin{aligned} \psi_{P, I}^{sim} &= \sum_{\ell M} C_{P\ell M}^{\Gamma j} P_{ij}^{\Gamma} u_{\ell}^P(r_p, E) z_{\ell M}(\hat{r}_p) = \\ &= \sum_{\ell M} C_{P\ell M}^{\Gamma j} \sum_{pm} (pm|P\ell M j)_i u_{\ell}^P(r_p, E) z_{\ell M}(\hat{r}_p) = \\ &= \sum_P' \sum_{\ell m} \left[\sum_M (pm|P\ell M j)_i C_{P\ell M}^{\Gamma j} \right] u_{\ell}^P(r_p, E) z_{\ell M}(\hat{r}_p) . \end{aligned} \quad (3.10)$$

O termo entre os colchetes é $C_{\ell m}^P$ dado por (3.9). Então,

$$\psi_{P, I}^{sim} = \sum_P' \sum_{\ell m} C_{\ell m}^P u_{\ell}^P(r_p, E) z_{\ell m}(\hat{r}_p)$$

onde \sum_P' significa soma sobre p equivalente a P. As expressões (3.10) e (3.11) são também válidas na região III, com a diferença que não aparece \sum_P' , pois só existe uma esfera externa.

A equação secular é dada por [vide equação (2.44)]

$$t_{q\ell}^{-1} A_{\ell m}^q + \sum_{p \neq q} \sum_{\ell' m'} G_{\ell m \ell' m'}^{qp} A_{\ell' m'}^p = 0 \quad (3.12)$$

De (3.5), (3.12) torna-se

$$\begin{aligned} &t_{q\ell}^{-1} \sum_{Q''}'' \sum_{M''} (qm|Q''\ell M'' j)_i A_{Q''\ell M''}^{\Gamma j} + \\ &+ \sum_{p \neq q} \sum_{\ell' m'} G_{\ell m \ell' m'}^{qp} \sum_P'' \sum_{M'} (pm'|P\ell' M' j)_i A_{P\ell' M'}^{\Gamma j} = 0 \end{aligned}$$

que multiplicando por $(qm|Q\ell M j)_i$ e somando em q e m, obtemos:

$$\begin{aligned} &\sum_{qm} t_{q\ell}^{-1} \sum_{Q''}'' \sum_{M''} (qm|Q\ell M j)_i (qm|Q''\ell M'' j)_i A_{Q''\ell M''}^{\Gamma j} + \\ &+ \sum_{\ell'} \sum_P'' \sum_{M'} \sum_{qm} \sum_{p \neq q} \sum_m (qm|Q\ell M j)_i G_{\ell m \ell' m'}^{qp} (pm'|P\ell' M' j)_i A_{P\ell' M'}^{\Gamma j} = 0 . \end{aligned} \quad (3.13)$$

No primeiro termo, $(qm|Q''\ell M''j)_i \neq 0$ só se q for equivalente a Q'' . Da mesma maneira, $(qm|Q\ell Mj)_i \neq 0$ só se q for equivalente a Q. Disso conclui-se que $(qm|Q\ell Mj)_i (qm|Q''\ell M''j)_i \neq 0$ só se $Q'' = Q$ e q equivalente a Q. Então, na \sum_Q'' aparece somente o termo com $Q'' = Q$. Uma vez que $t_{Q\ell}^{-1}$ é igual para todos os átomos equivalentes, podemos escrever o primeiro termo de (3.13) como

$$t_{Q\ell}^{-1} \sum_{M''} \sum_{qm} (qm|Q\ell Mj)_i (qm|Q''\ell M''j)_i A_{Q\ell M''}^{\Gamma j}$$

e levando em conta a propriedade (3.3), chegamos a

$$t_{Q\ell}^{-1} \sum_{M''} \delta_{MM''} A_{Q\ell M''}^{\Gamma j} = t_{Q\ell}^{-1} A_{Q\ell M}^{\Gamma j}$$

Com isso a equação secular simetrizada reduz a

$$t_{Q\ell}^{-1} A_{Q\ell M}^{\Gamma j} + \sum_{\ell' M'} \sum_P'' \bar{G}_{\ell M \ell' M'}^{QP} A_{P\ell' M'}^{\Gamma j} = 0 \quad (3.14)$$

onde

$$\bar{G}_{\ell M \ell' M'}^{QP} = \sum_{qm} \sum_{pm} (qm|Q\ell Mj)_i G_{\ell m \ell' m'}^{qp} (pm'|P\ell' M'j)_i \quad (3.15)$$

$p \neq q$

é o fator de estrutura simetrizado.

Observe que a equação secular sem simetria, (3.12), depende de q, ℓ e m, o que significa que temos uma equação com coeficientes $A_{\ell m}^q$ para cada átomo q, cada ℓ e cada m. Além disso, a somatória é sobre todos os átomos p. A equação secular simetrizada, (3.14), depende de P, ℓ e do par (M,j) e assim temos uma equação com coeficientes $A_{Q\ell M}^{\Gamma j}$ para cada espécie atômica Q, inequivalentes, cada ℓ e cada par (M,j) permitido pela simetria. Portanto, a simplificação é grande, principalmente se uma molécula tiver muitos átomos equivalentes. Por exemplo, se colocássemos ondas parciais até $\ell = 1$ em todos os átomos da molécula de CrBr_6^{3-} , a dimensão da matriz secular sem

simetria seria $1 \times 8 + 3 \times 8 = 32$. Entretanto, CrBr_6^{3-} tem 6 átomos de Br que são equivalentes e assim, a dimensão da matriz secular simetrizada seria no máximo $1 \times 5 + 3 \times 3 = 12$, com as mesmas ondas parciais, porque temos apenas três "átomos" inequivalentes (esfera externa, átomo de Cr e um dos átomos de Br). Na realidade, a dimensão da matriz secular pode ser menor ainda, o que em termos computacionais representa uma simplificação substancial do trabalho.

3.1.1 Obtenção dos coeficientes de simetria

Escolhendo-se uma função radial genérica $v_\ell(r_p)$ tal que

$$\langle p' \ell' m' | p \ell m \rangle = \delta_{pp'} \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'}$$

onde $| p \ell m \rangle = v_\ell(r_p) Z_{\ell m}(\hat{r}_p)$ e tomando-se o produto escalar de $| P \ell M j \rangle = P_{ij}^\Gamma | P \ell M \rangle = K_{P\ell M}^{\Gamma ij}$ com $| p \ell m \rangle$, obtemos

$$(pm | P \ell M j)_i = \langle p \ell m | P \ell M j \rangle = \langle p \ell m | P_{ij}^\Gamma | P \ell M \rangle \quad (3.16)$$

onde p é equivalente a P. Este resultado mostra que os coeficientes de simetria são obtidos através de operador de projeção.

3.2 Simetria no Modelo de "Subcluster" Molecular

Da mesma maneira que no EMP, podemos expandir a função de onda do MSM em termos de combinação linear dos harmônicos esféricos. Aqui consideraremos apenas as simetrias globais da molécula, apesar de haver a possibilidade de cada "subcluster" possuir simetrias locais.

A função de onda simetrizada da região II pode ser escrita como

$$\begin{aligned}\psi_{II}^{sim} &= \sum_{\ell} \sum_{P \in \tilde{\omega}_o} \sum_M A_{P \ell M}^{\Gamma j} K_{P \ell M}^{\Gamma j} = \\ &= \sum_{\ell m} \sum_{P \in \tilde{\omega}_o} f_{\ell}^P(x_o r_p) z_{\ell m}(\hat{r}_p) \sum_{P \in \tilde{\omega}_o} \sum_M (pm|P \ell M j)_i A_{P \ell M}^{\Gamma j}\end{aligned}\quad (3.17)$$

onde $K_{P \ell M}^{\Gamma j}$ está definido em (3.2). A função de onda não simetrizada é

$$\psi_{II} = \sum_{P \in \tilde{\omega}_o} \sum_{\ell m} A_{\ell m}^P f_{\ell}^P(x_o r_p) z_{\ell m}(\hat{r}_p)$$

de onde se conclui que se $P \in \tilde{\omega}_o$

$$A_{\ell m}^P = \sum_{P \in \tilde{\omega}_o} \sum_M (pm|P \ell M j)_i A_{P \ell M}^{\Gamma j} \quad (3.18)$$

Quando P é um átomo da região II, devido à relação de $A_{\ell m}^P$ com $C_{\ell m}^P$, temos

$$C_{\ell m}^P = \sum_{P \in \tilde{\omega}_o} \sum_M (pm|P \ell M j)_i C_{P \ell M}^{\Gamma j} \quad (3.19)$$

Se P é um átomo da região IV, temos

$$\begin{aligned}|P \ell M j> &= P_{ij}^{\Gamma} u_{\ell}^P(r_p, E) z_{\ell M}(\hat{r}_p) = \\ &= \sum_{\beta} \sum_{P \in \omega_{\beta}} \sum_m (pm|P \ell M j)_i u_{\ell}^P(r_p, E) z_{\ell m}(\hat{r}_p)\end{aligned}\quad (3.20)$$

onde \sum_{β}' significa soma sobre todos os subclusters equivalentes àquele que contém P e $\sum_{P \in \omega_{\beta}}'$ significa soma sobre todos os átomos equivalentes a P do mesmo subcluster que contém P . Como a função simetrizada da espécie atômica P da região IV é

$$\begin{aligned}
 \psi_{P, IV}^{sim} &= \sum_{\ell} \sum_M C_{P\ell M}^{\Gamma j} |P\ell Mj\rangle = \\
 &= \sum_{\ell M} \sum_{\beta} \sum_{p \in \omega_{\beta}} \sum_m (pm|P\ell Mj)_i C_{P\ell M}^{\Gamma j} u_{\ell}^p(r_p, E) z_{\ell m}(\hat{r}_p) = \\
 &= \sum_{\ell} \sum_{\beta} \sum_{p \in \omega_{\beta}} \sum_m \sum_M (pm|P\ell Mj)_i C_{P\ell M}^{\Gamma j} u_{\ell}^p(r_p, E) z_{\ell m}(\hat{r}_p) \quad (3.21)
 \end{aligned}$$

e por outro lado, a função não simetrizada de todos os átomos equivalentes a P é

$$\psi_P = \sum_{\ell} \sum_{\beta} \sum_{p \in \omega_{\beta}} \sum_m C_{\ell m}^p u_{\ell}^p(r_p, E) z_{\ell m}(\hat{r}_p),$$

concluimos que se $p \in \omega_{\beta}$

$$C_{\ell m}^p = \sum_M (pm|P\ell Mj)_i C_{P\ell M}^{\Gamma j} = \sum_B \sum_{p \in \omega_{\beta}} (pm|P\ell Mj)_i C_{P\ell M}^{\Gamma j} \quad (3.22)$$

onde incluimos \sum_B e $\sum_{p \in \omega_{\beta}}$ por causa da propriedade de $(pm|P\ell Mj)_i$ que permite aparecer só o termo com $B = \beta$ e $P = p$. Da relação que tem $C_{\ell m}^p$ com $A_{\ell m}^p$, temos

$$A_{\ell m}^p = \sum_B \sum_{p \in \omega_B} \sum_M (pm|P\ell Mj)_i A_{P\ell M}^{\Gamma j}, \quad p \in \omega_{\beta} \quad (3.23)$$

Seja agora, $|S_B \ell Mj\rangle$ definida por

$$\begin{aligned}
 |S_B \ell Mj\rangle &= P_{ij}^{\Gamma} f_{\ell}^B(x_B r_{S_B}) z_{\ell m}(\hat{r}_{S_B}) = \\
 &= \sum_{\beta m} (S_{\beta m}|S_B \ell Mj)_i f_{\ell}^B(x_{\beta} r_{S_{\beta}}) z_{\ell m}(\hat{r}_{S_{\beta}}). \quad (3.24)
 \end{aligned}$$

Juntamente com (3.23), podemos escrever a função de onda simétrizada da região IV do "subcluster" B como

$$\begin{aligned}
 \psi_{IV,B}^{sim} &= \sum_{\ell M} A_{S_B \ell M}^{\Gamma j} |S_B \ell M j\rangle + \sum_{P \in \omega_B} \sum_{\ell M} A_{P \ell M}^{\Gamma j} |P \ell M j\rangle = \\
 &= \sum_{\beta} \sum_{\ell m} \left[\sum_M (S_{\beta m} | S_B \ell M j)_i A_{S_B \ell M}^{\Gamma j} \right] f_{\ell}^{S_{\beta}} (\chi_{\beta} r_{S_{\beta}}) z_{\ell m} (\hat{r}_{S_{\beta}}) + \\
 &+ \sum_{\beta} \sum_{\ell m} \sum_{p \in \omega_{\beta}} \left[\sum_M \sum_{P \in \omega_B} (p m | P \ell M j)_i A_{P \ell M}^{\Gamma j} \right] f_{\ell}^p (\chi_{\beta} r_p) z_{\ell m} (\hat{r}_p)
 \end{aligned} \tag{3.25}$$

que comparado com a função de onda não simetrizada

$$\begin{aligned}
 \psi_{IV} &= \sum_{\beta} \sum_{\ell m} A_{\ell m}^{S_{\beta}} f_{\ell}^{S_{\beta}} (\chi_{\beta} r_{S_{\beta}}) z_{\ell m} (\hat{r}_{S_{\beta}}) + \\
 &+ \sum_{\beta} \sum_{\ell m} \sum_{p \in \omega_{\beta}} A_{\ell m}^p f_{\ell}^p (\chi_{\beta} r_p) z_{\ell m} (\hat{r}_p)
 \end{aligned}$$

concluímos que

$$A_{\ell m}^{S_{\beta}} = \sum_B \sum_M (S_{\beta m} | S_B \ell M j)_i A_{S_B \ell M}^{\Gamma j} \tag{3.26}$$

A equação secular na região II, para um átomo q, é
[vide equação (2.102)]

$$t_{q \ell}^{-1} A_{\ell m}^q + \sum_{p \in \tilde{\omega}_o} \sum_{U S_o} \sum_{\ell' m'} G_{\ell m \ell' m'}^{qp} A_{\ell' m'}^p = 0 \tag{3.27}$$

Substituindo $A_{\ell m}^q$ e $A_{\ell' m'}^p$, pela relação (3.18), (3.27) torna-se

$$\begin{aligned}
 &t_{q \ell}^{-1} \sum_{Q'' \in \tilde{\omega}_o} \sum_{U S_o} \sum_{M''} (q m | Q'' \ell M'' j)_i A_{Q'' \ell M''}^{\Gamma j} + \\
 &+ \sum_{\ell'} \sum_{P \in \tilde{\omega}_o} \sum_{U S_o} \sum_{M'} \sum_{p \in \tilde{\omega}_o} \sum_{U S_o} \sum_{m'} G_{\ell m \ell' m'}^{qp} (p m' | P \ell' M' j)_i A_{P \ell' M'}^{\Gamma j} = 0
 \end{aligned}$$

que multiplicando por $(q m | Q \ell M j)_i$ e somando em q e m, usando a propriedade (3.3), ficamos com

$$t_{Q \ell}^{-1} A_{Q \ell M}^{\Gamma j} + \sum_{\ell' M'} \sum_{P \in \tilde{\omega}_o} \sum_{U S_o} \bar{G}_{\ell M \ell' M'}^{QP} A_{P \ell' M'}^{\Gamma j} = 0, \quad Q \in \tilde{\omega}_o \tag{3.28}$$

onde

$$\bar{G}_{\ell M \ell' M'}^{QP} = \sum_{q \in \tilde{\omega}_0^*} \sum_{p \in \tilde{\omega}_0^*} \sum_{mm'} (qm|Q\ell Mj)_i G_{\ell m \ell' m'}^{qp}, (pm'|P\ell' M' j)_i. \quad (3.29)$$

A equação (2.108) para subcluster β é

$$t_{\beta \ell}^{-1} A_{\ell m}^\beta + \sum_{p \in \tilde{\omega}_0^*} \sum_{US_0} \sum_{\ell' m'} G_{\ell m \ell' m'}^{\beta p}, A_{\ell' m'}^p + I_\ell^{\beta S_\beta} A_{\ell m}^\beta = 0. \quad (3.30)$$

Usando (3.18), (3.26) e procedendo como antes, levando em conta que $(S_\beta m | S_B \ell M j)_i = (\beta m | B \ell M j)_i$ porque $\vec{r}_{S_\beta} = \vec{r}_\beta$, obtemos:

$$t_{B \ell}^{-1} A_{B \ell M}^{\Gamma j} + \sum_{\ell' M'} \sum_{p \in \tilde{\omega}_0^*} \bar{G}_{\ell M \ell' M'}^{BP}, A_{P \ell' M'}^{\Gamma j} + I_\ell^{\beta S_\beta} A_{S_B \ell' M'}^{\Gamma j} = 0 \quad (3.31)$$

onde

$$\bar{G}_{\ell M \ell' M'}^{BP} = \sum_{\beta m} \sum_{p \in \tilde{\omega}_0^*} \sum_{m'} (\beta m | B \ell M j)_i G_{\ell m \ell' m'}^{\beta p}, (pm' | P \ell' M' j)_i \quad (3.32)$$

e também usamos o fato que $I_\ell^{\beta S_\beta}$ é mesmo para todos os subclusters equivalentes.

Procedendo da mesma maneira na equação (2.111) que

é

$$I_\ell^{S_\beta \beta} A_{\ell m}^\beta + t_{S_\beta \ell}^{-1} A_{\ell m}^{S_\beta} + \sum_{\ell' m'} \sum_{p \in \omega_\beta} G_{\ell m \ell' m'}^{S_\beta p}, A_{\ell' m'}^p = 0 \quad (3.33)$$

obtemos

$$I_\ell^{S_B \beta} A_{B \ell M}^{\Gamma j} + t_{S_B \ell}^{-1} A_{S_B \ell M}^{\Gamma j} + \sum_{\ell' M'} \sum_{p \in \omega_B} \bar{G}_{\ell M \ell' M'}^{S_B P}, A_{P \ell' M'}^{\Gamma j} = 0 \quad (3.34)$$

com

$$\bar{G}_{\ell M \ell' M'}^{S_B P} = \sum_{\beta m} \sum_{p \in \omega_\beta} \sum_{m'} (S_\beta m | S_B \ell M j)_i G_{\ell m \ell' m'}^{S_\beta p}, (pm' | P \ell' M' j)_i. \quad (3.35)$$

Também de maneira análoga em (2.114) que é

$$t_{q \ell}^{-1} A_{\ell m}^q + \sum_{\ell' m'} \sum_{p \in \omega_\beta} G_{\ell m \ell' m'}^{qp}, A_{\ell' m'}^p = 0 \quad (3.36)$$

chegamos a

$$t_{Q\ell}^{-1} A_{Q\ell M}^{\Gamma j} + \sum_{\ell' M'} \sum_{P \in \omega_B} \bar{G}_{\ell M \ell' M'}^{QP} A_{P\ell' M'}^{\Gamma j} = 0, \quad Q \in \omega_B \quad (3.37)$$

onde

$$\bar{G}_{\ell M \ell' M'}^{QP} = \sum_{\beta} \sum_{q \in \omega_{\beta}} \sum_{U S_{\beta}} \sum_{p \in \omega_{\beta}} \sum_{U S_{\beta}} (qm|Q\ell Mj)_i G_{\ell m \ell' m'}^{qp} (pm'|P\ell' M' j)_i. \quad (3.38)$$

Em resumo, as expressões (3.28), (3.31), (3.34) e (3.37) constituem a equação secular simetrizada do MSM. As mesmas observações, quanto ao tamanho da matriz secular, feita para o EMP são válidas para o MSM.

C A P Í T U L O 4

NORMALIZAÇÃO DA FUNÇÃO DE ONDA

Através da resolução das equações (2.50) no caso do EMP ou (2.116) no caso do MSM, obtemos o autovalor de energia do problema. O passo seguinte é determinar os coeficientes A_λ^p usando as técnicas de resolução de sistema de equações lineares e homogêneas. Uma vez obtido os coeficientes A_λ^p , as funções de onda ficam determinadas e estas devem ser normalizadas.

Existem dois métodos de normalizar estas funções de onda e descreveremos, a seguir, os casos para EMP e para MSM.

4.1 Normalização Comum de Funções de Onda no EMP

Fazendo-se uma variação pequena, δV_{II} , no potencial V_{II} da região II, o autovalor de energia varia de E para $E + \delta E$. Por teoria de perturbação, a correção de 1^a ordem, δE , é dada por

$$\delta E = \int_{\Omega_{II}} \psi^* \delta V_{II} \psi d\tau = \delta V_{II} \int_{\Omega_{II}} \psi^* \psi d\tau$$

onde $d\tau$ é o elemento de volume e Ω_{II} é o volume da região II. Essa equação será tanto mais precisa quanto menor for δV_{II} . Disso resulta que a "carga"^{*} da região II, Q_{II} , será dada por

$$Q_{II} = \lim_{\delta V_{II} \rightarrow 0} \frac{\delta E}{\delta V_{II}} = \frac{\partial E}{\partial V_{II}} = \int_{\Omega_{II}} \psi^* \psi d\tau. \quad (4.1)$$

Nas esferas, as funções de onda são

* Neste capítulo "carga" significará probabilidade do elétron estar em uma dada região.

$$\psi_I^p = \sum_{\lambda} C_{\lambda}^p u_{\lambda}^p(r_p, E) z_{\lambda}(\hat{r}_p)$$

$$\psi_{III} = \sum_{\lambda} C_{\lambda}^o u_{\lambda}^o(r_o, E) z_{\lambda}(\hat{r}_o).$$

Com isso as "cargas" totais das regiões I e II são respectivamente

$$Q_p = \int_{\Omega_I} \psi_I^{p*} \psi_I^p d\tau = \sum_{\lambda} |C_{\lambda}^p|^2 \int_0^{b_p} r^2 |u_{\lambda}^p(r, E)|^2 dr \quad (4.2)$$

$$Q_o = \int_{\text{região III}} \psi_{III}^{*} \psi_{III} d\tau = \sum_{\lambda} |C_{\lambda}^o|^2 \int_{b_o}^{\infty} r^2 |u_{\lambda}^o(r, E)|^2 dr \quad (4.3)$$

onde Ω_I é o volume da região I. Se as funções de onda forem normalizadas, teremos

$$\sum_{p=0}^N Q_p = 1 - Q_{II} \quad (4.4)$$

onde N é o número de átomos na molécula.

Os coeficientes C_{λ}^p está relacionado com A_{λ}^p por meio da equação

$$C_{\lambda}^p = \frac{A_{\lambda}^p}{b_p^2 [g_{\lambda}^p(x_o b_p), u_{\lambda}^p(b_p, E)]}$$

$$C_{\lambda}^o = \frac{A_{\lambda}^o}{b_o^2 [u_{\lambda}^o(b_o, E), g_{\lambda}^o(x_o b_o)]}$$

Assim, se as funções de onda forem não normalizadas,

$$\begin{aligned} & \sum_{\lambda} \frac{|A_{\lambda}^o|^2}{b_o^4 [u_{\lambda}^o(b_o, E), g_{\lambda}^o(x_o b_o)]^2} \int_{b_o}^{\infty} r^2 |u_{\lambda}^o(r, E)|^2 dr + \\ & + \sum_{p=1}^N \sum_{\lambda} \frac{|A_{\lambda}^p|^2}{b_p^4 [g_{\lambda}^p(x_o b_p), u_{\lambda}^p(b_p, E)]^2} \int_0^{b_p} r^2 |u_{\lambda}^p(r, E)|^2 dr = \alpha. \end{aligned} \quad (4.5)$$

Para se normalizar as funções de onda, definimos agora

$$N_{\text{norm}} = \frac{\alpha}{1 - Q_{\text{II}}} \quad (4.6)$$

Dividindo todos os A_{λ}^p por $\sqrt{N_{\text{norm}}}$, obtemos as funções de onda normalizadas, satisfazendo a condição (4.4).

4.2 Matriz de Normalização no EMP

Em geral, o cálculo de Q_{II} , usada na normalização comum, é feito utilizando os métodos numéricos de derivação. Para isso, procedemos da seguinte maneira:

- fazemos a variação δV_{II} em V_{II} e recalculamos o autovalor para $V_{\text{II}} + \delta V_{\text{II}} = V'_{\text{II}}$;
- repetimos o procedimento anterior para V'_{II} , até obtermos um número desejável de autovalores em função de V_{II} para serem usados nos métodos numéricos da derivação.

Este procedimento é muito demorado em termos computacionais e para contornar o problema utilizamos a matriz de normalização que descreveremos a seguir.

Na região II,

$$\nabla^2 \psi_X = -\text{sinal}(E - V_{\text{II}}) x^2 \psi_X \quad (4.7)$$

onde $x = \sqrt{E - V_{\text{II}}}$ se $E - V_{\text{II}} > 0$ e $x = \sqrt{V_{\text{II}} - E}$ se $E - V_{\text{II}} < 0$. Para uma pequena variação δV_{II} no potencial V_{II} ,

$$\nabla^2 \psi_{X+\delta X} = -\text{sinal}(E - V_{\text{II}})(x + \delta x)^2 \psi_{X+\delta X}. \quad (4.8)$$

Multiplicando (4.8) por ψ_X^* e o complexo conjugado de (4.7) por $\psi_{X+\delta X}$, subtraindo e integrando em Ω_{II} , temos que

$$\begin{aligned}
 & \text{sinal}(E - V_{II}) \left[2\chi \delta\chi + (\delta\chi)^2 \right] \int_{\Omega_{II}} \psi_X^* \psi_{X+\delta\chi} d\tau = \\
 & = \int_{\Omega_{II}} \left(\psi_{X+\delta\chi} \nabla^2 \psi_X^* - \psi_X^* \nabla^2 \psi_{X+\delta\chi} \right) d\tau . \quad (4.9)
 \end{aligned}$$

De (4.7) e seu complexo conjugado, obtemos

$$\psi_X^* \nabla^2 \psi_X - \psi_X \nabla^2 \psi_X^* = 0$$

Somando isto no integrando do segundo membro de (4.9), dividindo por $2\chi \delta\chi$, fazendo o limite para $\delta\chi \rightarrow 0$, temos

$$\begin{aligned}
 \int_{\Omega_{II}} \psi_X^* \psi_X d\tau &= \frac{\text{sinal}(E - V_{II})}{2\chi} \lim_{\delta\chi \rightarrow 0} \frac{1}{\delta\chi} \int_{\Omega_{II}} \vec{\nabla} \cdot \left[(\psi_{X+\delta\chi} - \psi_X) \vec{\nabla} \psi_X^* + \right. \\
 &\quad \left. - \psi_X^* \vec{\nabla} (\psi_{X+\delta\chi} - \psi_X) \right] d\tau = \frac{\text{sinal}(E - V_{II})}{2\chi} \times \\
 &\quad \times \int_{\Omega_{II}} \vec{\nabla} \cdot \left[\left(\frac{\partial \psi_X}{\partial \chi} \right) \vec{\nabla} \psi_X^* - \psi_X^* \vec{\nabla} \left(\frac{\partial \psi_X}{\partial \chi} \right) \right] d\tau .
 \end{aligned}$$

Pelo teorema de Gauss,

$$\begin{aligned}
 \int_{\Omega_{II}} \psi_X^* \psi_X d\tau &= \frac{\text{sinal}(E - V_{II})}{2\chi} \left\{ \int_{S_O} \left[\left(\frac{\partial \psi_X}{\partial \chi} \right) \left(\frac{\partial \psi_X^*}{\partial n_O} \right) - \psi_X^* \frac{\partial}{\partial n_O} \left(\frac{\partial \psi_X}{\partial \chi} \right) \right]_{r_O=b_O} dS_O + \right. \\
 &\quad \left. + \sum_{p=1}^N \int_{S_p} \left[\psi_X^* \frac{\partial}{\partial n_p} \left(\frac{\partial \psi_X}{\partial \chi} \right) - \left(\frac{\partial \psi_X}{\partial \chi} \right) \left(\frac{\partial \psi_X^*}{\partial n_p} \right) \right]_{r_p=b_p} dS_p \right\} . \quad (4.10)
 \end{aligned}$$

onde S_p é a superfície da esfera p .

Como a função de onda e a sua derivada normal são contínuas nas superfícies das esferas, podemos tomar arbitrariamente

$$\psi_X = \sum_{\lambda} \left[A_{\lambda}^p f_{\lambda}^p(x r_p) z_{\lambda}(\hat{r}_p) + \sum_q \sum_{\lambda} G_{\lambda\lambda}^{pq} A_{\lambda}^q g_{\lambda}^p(x r_p) z_{\lambda}(\hat{r}_p) \right] \quad (4.11a)$$

$$\psi_{\chi}^* = \sum_{\lambda} C_{\lambda}^p u_{\lambda}^p(r_p, E) z_{\lambda}(\hat{r}_p). \quad (4.11b)$$

Com isso, a integral de superfície para um dado $p \neq 0$ é

$$\begin{aligned} & \sum_{\lambda} \sum_{\lambda''} \left\{ C_{\lambda}^p u_{\lambda''}^p(b_p, E) \left[-\frac{\partial}{\partial r_p} \left(A_{\lambda}^p \frac{\partial f_{\lambda}^p(xr_p)}{\partial \chi} + \right. \right. \right. \\ & + \sum_q \sum_{\lambda'} A_{\lambda'}^q, \frac{\partial}{\partial \chi} \left(G_{\lambda \lambda'}^{pq}, g_{\lambda'}^p(xr_p) \right) \left. \right] \Big|_{r_p=b_p} - C_{\lambda}^p \left\{ \frac{\partial u_{\lambda''}^p(r_p, E)}{\partial r_p} \right\} \Big|_{r_p=b_p} \times \\ & \times \left. \left[A_{\lambda}^p \frac{\partial f_{\lambda}^p(xb_p)}{\partial \chi} + \sum_q \sum_{\lambda'} A_{\lambda'}^q, \frac{\partial}{\partial \chi} \left(G_{\lambda \lambda'}^{pq}, g_{\lambda'}^p(xb_p) \right) \right] \Big|_{r_p=b_p} \right\} \times \\ & \times b_p^2 \int z_{\lambda''}(\hat{r}_p) z_{\lambda}(\hat{r}_p) d\Omega_p \end{aligned}$$

onde $dS_p = b_p^2 d\Omega_p$. Efetuando as derivações e tomando seus valores em $r_p = b_p$ e reagrupando os termos convenientemente, temos:

$$\begin{aligned} & \sum_{\lambda} b^2 C_{\lambda}^p \left\{ -\frac{A_{\lambda}^p}{\chi} [u(b), f(\chi b)] + [u(b), g(\chi b)] \frac{1}{\chi} \sum_q \sum_{\lambda'} G_{\lambda \lambda'}^{pq}, A_{\lambda'}^q, + \right. \\ & + A_{\lambda}^p [u(b)f'(\chi b) - u'(b)b f'(\chi b) + u(b)\chi b f''(\chi b)] + \\ & + \sum_q \sum_{\lambda'} G_{\lambda \lambda'}^{pq}, A_{\lambda'}^q, [u(b)g'(\chi b) + \chi b g''(\chi b) u(b) - u'(b)b g'(\chi b)] + \\ & \left. + [u(b), g(\chi b)] \sum_{q \lambda'} F_{\lambda \lambda'}^{pq}, A_{\lambda'}^q, \right\} \quad (4.12) \end{aligned}$$

onde eliminamos os índices p e λ das funções u , f e g e o índice p do raio b_p a fim de tornar a notação mais clara. As notações $f'(\chi r)$, $f''(\chi r)$, $g'(\chi r)$, $g''(\chi r)$ significam, respectivamente, a primeira e a segunda derivada em relação ao argumento χr das funções f e g . O índice ' em $u'(r)$ significa derivada em relação a r .

Observe que pela definição de $f_{\lambda}^p(xr_p)$ [equação

(2.48)], temos:

$$\frac{\partial f_{\ell}^p(xr_p)}{\partial x} = \frac{1}{x} f_{\ell}^p(xr_p) + r_p f_{\ell}'^p(xr_p)$$

e da definição de $G_{\lambda\lambda}^{pq}$, [equações (2.46) e (2.47)]:

$$\frac{\partial G_{\lambda\lambda}^{pq}}{\partial x} = -\frac{1}{x} G_{\lambda\lambda}^{pq} + F_{\lambda\lambda}^{pq},$$

onde

$$F_{\lambda\lambda}^{pq} = R_{pq} \frac{\partial G_{\lambda\lambda}^{pq}}{\partial (xR_{pq})}. \quad (4.13)$$

Para elaborar um pouco mais a expressão (4.12), levaremos em conta as relações

$$j_{\ell}(x) n_{\ell}'(x) - j_{\ell}'(x) n_{\ell}(x) = -\frac{1}{x^2} \quad (4.14)$$

$$j_{\ell}(x) n_{\ell}''(x) - j_{\ell}''(x) n_{\ell}(x) = -\frac{2}{x^3} \quad (4.15)$$

$$j_{\ell}'(x) n_{\ell}''(x) - j_{\ell}''(x) n_{\ell}'(x) = -\frac{\ell(\ell+1) - x^2}{x^4} \quad (4.16)$$

$$i_{\ell}(x) k_{\ell}^{(1)}(x) - i_{\ell}'(x) k_{\ell}^{(1)}(x) = \frac{(-1)^{\ell+1}}{x^2} \quad (4.17)$$

$$i_{\ell}(x) k_{\ell}^{(1)}(x) - i_{\ell}''(x) k_{\ell}^{(1)}(x) = -\frac{2(-1)^{\ell+1}}{x^3} \quad (4.18)$$

$$i_{\ell}'(x) k_{\ell}^{(1)}(x) - i_{\ell}''(x) k_{\ell}^{(1)}(x) = -\frac{\ell(\ell+1) + x^2}{x^4} (-1)^{\ell+1} \quad (4.19)$$

e a equação secular (2.44)

$$\frac{\left[u_{\ell}^p(b_p, E), f_{\ell}^p(xb_p) \right]}{\left[u_{\ell}^p(b_p, E), g_{\ell}^p(xb_p) \right]} A_{\lambda}^p + \sum_q \sum_{\lambda} G_{\lambda\lambda}^{pq} A_{\lambda}^q = 0. \quad (4.20)$$

Através destas relações teremos para a expressão (4.12)

$$\begin{aligned}
 & - \sum_{\lambda} b^2 \left[g(\chi b), u(b) \right] C_{\lambda}^p \left\{ \frac{A_{\lambda}^p}{\chi b^3 [u, g]^2} \times \right. \\
 & \times \left[u'^2 b^2 + uu' b - u^2 [\ell(\ell+1) - \text{sinal}(E - V_{II}) \chi^2 b^2] \right] + \\
 & \left. + \sum_q \sum_{\lambda} F_{\lambda\lambda}^{pq}, A_{\lambda}^q \right\}.
 \end{aligned}$$

Lembrando que

$$A_{\lambda}^p = b_p^2 \left[g_{\lambda}^p(\chi b_p), u_{\lambda}^p(b_p, E) \right] C_{\lambda}^p, \quad (4.21)$$

a integral de superfície na esfera $p \neq 0$ é

$$\begin{aligned}
 & - \sum_{\lambda} A_{\lambda}^p \left\{ \frac{A_{\lambda}^p}{\chi b_p^3 [u_{\lambda}^p(b_p, E), g_{\lambda}^p(\chi b_p)]^2} \times \right. \\
 & \times \left[[b_p u_{\lambda}^p(b_p, E) + u_{\lambda}^p(b_p, E)] b_p u_{\lambda}^p(b_p, E) + \right. \\
 & \left. - [\ell(\ell+1) - \text{sinal}(E - V_{II}) \chi^2 b_p^2] [u_{\lambda}^p(b_p, E)]^2 \right] + \sum_q \sum_{\lambda} F_{\lambda\lambda}^{pq}, A_{\lambda}^q \left. \right\}. \quad (4.22)
 \end{aligned}$$

Procedendo de maneira análoga, lembrando que

$$A_{\lambda}^0 = b_0^2 \left[u_{\lambda}^0(b_0, E), g_{\lambda}^0(\chi b_0) \right] C_{\lambda}^0 \quad (4.23)$$

a integral de superfície para $p = 0$ resulta em

$$\begin{aligned}
 & - \sum_{\lambda} A_{\lambda}^0 \left\{ \frac{-A_{\lambda}^0}{\chi b_0^3 [u_{\lambda}^0(b_0, E), g_{\lambda}^0(\chi b_0)]^2} \times \right. \\
 & \times \left[[b_0 u_{\lambda}^0(b_0, E) + u_{\lambda}^0(b_0, E)] b_0 u_{\lambda}^0(b_0, E) + \right. \\
 & \left. - [\ell(\ell+1) - \cancel{\text{sinal}(E - V_{II})} \chi^2 b_0^2] [u_{\lambda}^0(b_0, E)]^2 \right] + \sum_q \sum_{\lambda} F_{\lambda\lambda}^{0q}, A_{\lambda}^q \left. \right\}. \quad (4.24)
 \end{aligned}$$

Portanto, de (4.22) e (4.24), a "carga" da região II é dada por

$$\begin{aligned}
 Q_{II} &= \int_{\Omega_{II}} \psi_X^* \psi_X d\tau = \\
 &= - \frac{\text{sinal}(E - V_{II})}{2x^2} \sum_{p=0}^N \sum_{\lambda} A_{\lambda}^p \left\{ \frac{A_{\lambda}^p (1 - 2\delta_{po})}{b_p^3 [u_{\lambda}^p(b_p, E), g_{\lambda}^p(xb_p)]^2} \times \right. \\
 &\quad \times \left[[b_p u_{\lambda}^p(b_p, E) + u_{\lambda}^p(b_p, E)] b_p u_{\lambda}^p(b_p, E) + \right. \\
 &\quad \left. \left. - [\lambda(\lambda+1) - \text{sinal}(E-V_{II}) x^2 b_p^2] [u_{\lambda}^p(b_p, E)]^2 \right] + \sum_q \sum_{\lambda} F_{\lambda\lambda}^{pq} A_{\lambda}^q \right\}. \tag{4.25}
 \end{aligned}$$

Observe que (4.25) é um produto matricial do tipo

$$A^t \ N \ A$$

onde A é o vetor coluna dos coeficientes A_{λ}^p , A^t é o seu transposto e N é a matriz de normalização cujos elementos fora da diagonal são dados por $F_{\lambda\lambda}^{pq}$, e o elemento da diagonal por

$$\begin{aligned}
 &\frac{(1 - 2\delta_{po})}{b_p^3 [u_{\lambda}^p(b_p, E), g_{\lambda}^p(xb_p)]^2} \left\{ [b_p u_{\lambda}^p(b_p, E) + u_{\lambda}^p(b_p, E)] b_p u_{\lambda}^p(b_p, E) + \right. \\
 &\quad \left. - [\lambda(\lambda+1) - \text{sinal}(E-V_{II}) x^2 b_p^2] [u_{\lambda}^p(b_p, E)]^2 \right\}.
 \end{aligned}$$

Calculando-se Q_{II} com (4.25), Q_p com (4.2) e Q_0 com (4.3), obtemos

$$Q_{II} + \sum_{p=0}^N Q_p = N_{\text{norm}} \tag{4.26}$$

se as funções de onda não forem normalizadas.

Para se obter a função de onda normalizada, dividimos os coeficientes A_{λ}^p por $\sqrt{N_{\text{norm}}}$. Ao mesmo tempo, dividimos a "carga" da região II, Q_{II} , por N_{norm} . Procedendo assim,

a soma das "cargas" da equação (4.26) será igual a 1.

4.3 Normalização Comum no MSM

No MSM as "cargas" das regiões II, I e III (Q_{II} , Q_p e Q_o) são obtidas respectivamente pelas expressões (4.1), (4.2) e (4.3), como no EMP. Agora temos um trabalho adicional de calcular a "carga" da região IV. O procedimento é exatamente o mesmo para obter Q_{II} . Fazendo-se variar só o potencial V_{IV}^β de um subcluster β , por uma quantidade pequena δV_{IV}^β , a energia variará de E para $E + \delta E$. Novamente, a correção na energia, δE , pode ser obtida da teoria de perturbação de primeira ordem, e concluimos que

$$Q_{IV}^\beta = \lim_{\delta V_{IV}^\beta \rightarrow 0} \frac{\delta E}{\delta V_{IV}^\beta} = \frac{\partial E}{\partial V_{IV}^\beta} = \int_{\Omega_{IV}^\beta} \psi^* \psi d\tau \quad (4.27)$$

onde Ω_{IV}^β é o volume da região IV. Se as funções de onda são normalizadas teremos

$$Q_o + \sum_p Q_p = 1 - Q_{II} - \sum_\beta Q_{IV}^\beta \quad (4.28)$$

onde \sum_p é a soma sobre todos os átomos do "cluster" e \sum_β é a soma sobre todos os "subclusters".

Procedendo como na seção 4.1, temos que se as funções de onda não são normalizadas,

$$\begin{aligned} & \sum_\lambda \frac{|A_\lambda^o|^2}{b_o^4 [u_\lambda^o(b_o, E), g_\lambda^o(x_o b_o)]^2} \int_{b_o}^\infty r^2 |u_\lambda^o(r, E)|^2 dr + \\ & + \sum_{p \in \omega_o} \sum_\lambda \frac{|A_\lambda^p|^2}{b_p^4 [g_\lambda^p(x_o b_p), u_\lambda^p(b_p, E)]^2} \int_0^{b_p} r^2 |u_\lambda^p(r, E)|^2 dr + \end{aligned}$$

$$+ \sum_{\beta} \sum_{p \in \omega_{\beta}} \sum_{\lambda} \frac{|\Lambda_{\lambda}^p|^2}{b_p^4 \left[g_{\lambda}^p(\chi_{\beta} b_p), u_{\lambda}^p(b_p, E) \right]^2} \int_0^{b_p} r^2 |u_{\lambda}^p(r, E)|^2 dr = \alpha. \quad (4.29)$$

Definindo agora

$$N_{\text{norm}} = \frac{\alpha}{1 - Q_{\text{II}} - \sum_{\beta} Q_{\text{IV}}^{\beta}} \quad (4.30)$$

e dividindo todos os A_{λ}^p por $\sqrt{N_{\text{norm}}}$, obtemos as funções de onda normalizadas que satisfazem a condição (4.28).

Os comentários a respeito da normalização comum feitos no início da seção 4.2 é válido também para MSM, aumentando o trabalho computacional pelo fato de se ter que calcular Q_{IV}^{β} (com o mesmo procedimento do EMP) a mais para cada subcluster.

4.4. Matriz de Normalização no MSM

Procedendo como no EMP, obtemos uma expressão para o cálculo da "carga", Q_{II} , da região II dada por

$$\begin{aligned} Q_{\text{II}} &= \int_{\Omega_{\text{II}}} \psi_{\chi_0}^* \psi_{\chi_0} d\tau = \\ &= \frac{\text{sinal}(E - V_{\text{II}})}{2\chi_0} \left\{ \int_{S_0} \left[\left(\frac{\partial \psi_{\chi_0}}{\partial \chi_0} \right) \left(\frac{\partial \psi_{\chi_0}^*}{\partial n_0} \right) - \psi_{\chi_0}^* \frac{\partial}{\partial n_0} \left(\frac{\partial \psi_{\chi_0}}{\partial \chi_0} \right) \right]_{r_0=b_0} dS_0 + \right. \\ &\quad \left. + \sum_{p \in \tilde{\omega}_0} \sum_{S_p} \int_{S_p} \left[\psi_{\chi_0}^* \frac{\partial}{\partial n_p} \left(\frac{\partial \psi_{\chi_0}}{\partial \chi_0} \right) - \left(\frac{\partial \psi_{\chi_0}}{\partial \chi_0} \right) \left(\frac{\partial \psi_{\chi_0}^*}{\partial n_p} \right) \right]_{r_p=b_p} dS_p \right\} \end{aligned} \quad (4.31)$$

e uma expressão para o cálculo da "carga", Q_{IV}^{β} , da região IV do subcluster β

$$\begin{aligned}
 Q_{IV}^{\beta} &= \int_{\Omega_{IV}^{\beta}} \psi_{\chi_{\beta}}^* \psi_{\chi_{\beta}} d\tau = \\
 &= \frac{\text{sinal}(E - V_{IV}^{\beta})}{2\chi_{\beta}} \left\{ \int_{S_{\beta}} \left[\left(\frac{\partial \psi_{\chi_{\beta}}}{\partial \chi_{\beta}} \right) \left(\frac{\partial \psi_{\chi_{\beta}}^*}{\partial n_{\beta}} \right) - \psi_{\chi_{\beta}}^* \frac{\partial}{\partial n_{\beta}} \left(\frac{\partial \psi_{\chi_{\beta}}}{\partial \chi_{\beta}} \right) \right]_{r_{\beta}=b_{\beta}} dS_{\beta} + \right. \\
 &\quad \left. + \sum_{p \in \omega_{\beta}} \int \left[\psi_{\chi_{\beta}}^* \frac{\partial}{\partial n_p} \left(\frac{\partial \psi_{\chi_{\beta}}}{\partial \chi_{\beta}} \right) - \left(\frac{\partial \psi_{\chi_{\beta}}}{\partial \chi_{\beta}} \right) \left(\frac{\partial \psi_{\chi_{\beta}}^*}{\partial n_p} \right) \right]_{r_p=b_p} dS_p \right\}. \quad (4.32)
 \end{aligned}$$

Novamente, devido à continuidade de funções de onda e de sua derivada normal nas superfícies das esferas, podemos tomar arbitrariamente

$$\psi_{\chi_0} = \sum_{\lambda} \left[A_{\lambda}^p f_{\lambda}^p(\chi_0 r_p) + \sum_q \sum_{\lambda} G_{\lambda\lambda}^{pq}, A_{\lambda}^q, g_{\lambda}^p(\chi_0 r_p) \right] z_{\lambda}(\hat{r}_p) \quad (4.33a)$$

$$\psi_{\chi_0}^* = \sum_{\lambda} C_{\lambda}^p u_{\lambda}^p(r_p, E) z_{\lambda}(\hat{r}_p) \quad (4.33b)$$

para o cálculo da contribuição da esfera atômica para Q_{II} . Se queremos a contribuição de uma esfera do subcluster, β , vista da região II, podemos tomar ψ_{χ_0} como (4.33a) com $p = \beta$ e $\psi_{\chi_0}^*$ como

$$\psi_{\chi_0}^* = \sum_{\lambda} \left[A_{\lambda}^{\beta} f_{\lambda}^{\beta}(\chi_{\beta} r_{\beta}) + \sum_{\lambda} \sum_{q \in \omega_{\beta}} G_{\lambda\lambda}^{q\beta}, A_{\lambda}^q, g_{\lambda}^{\beta}(\chi_{\beta} r_q) \right] z_{\lambda}(\hat{r}_{\beta}) \quad (4.33c)$$

Para o cálculo de Q_{IV} , podemos tomar

$$\begin{aligned}
 \psi_{\chi_{\beta}} &= \sum_{\lambda} \left[A_{\lambda}^{\beta} f_{\lambda}^{\beta}(\chi_{\beta} r_{\beta}) + \sum_{\lambda} \sum_{q \in \omega_{\beta}} G_{\lambda\lambda}^{q\beta}, A_{\lambda}^q, g_{\lambda}^{\beta}(\chi_{\beta} r_{\beta}) \right] z_{\lambda}(\hat{r}_{\beta}) \\
 \text{e}
 \end{aligned} \quad (4.34a)$$

$$\psi_{\chi_{\beta}}^* = \sum_{\lambda} \left[A_{\lambda}^{\beta} f_{\lambda}^{\beta}(\chi_{\beta} r_{\beta}) + \sum_{\lambda} \sum_{q \in \tilde{\omega}_{\beta} \cup S_{\beta}} G_{\lambda\lambda}^{\beta q}, A_{\lambda}^q, g_{\lambda}^{\beta}(\chi_{\beta} r_{\beta}) \right] z_{\lambda}(\hat{r}_{\beta}) \quad (4.34b)$$

quando estamos determinando a contribuição do lado interno do subcluster β à "carga" da região IV, e

$$\psi_{\chi_\beta} = \sum_{\lambda} \left[A_{\lambda}^p f_{\lambda}^p(\chi_{\beta} r_p) + \sum_{\lambda'} q \in \omega_{\beta} \sum_{US_{\beta}} G_{\lambda \lambda'}^{pq}, A_{\lambda}^q, g_{\lambda}^p(\chi_{\beta} r_p) \right] z_{\lambda}(\hat{r}_p) \quad (4.34c)$$

$$\psi_{\chi_\beta}^* = \sum_{\lambda} C_{\lambda}^p u_{\lambda}^p(r_p, E) z_{\lambda}(\hat{r}_p) \quad (4.34d)$$

quando queremos a contribuição da esfera atômica da região IV, para Q_{IV}^{β} .

A contribuição dos átomos, tanto para Q_{II} como para Q_{IV}^{β} , resulta na expressão com a mesma forma de (4.25)

O subcluster β contribui para Q_{II} com

$$\begin{aligned}
 & - \frac{\text{sinal}(E - V_{II})}{2x_0^2} \sum_{\lambda} A_{\lambda}^{\beta} \left\{ \frac{A_{\lambda}^{\beta}}{b_{\beta}^3 [g_{\beta}^{S_{\beta}}, g^{\beta}]^2} \times \right. \\
 & \times \left[[\chi_{\beta} b_{\beta} g^{\beta} + g^{S_{\beta}}] x_{\beta} b_{\beta} g^{\beta} S_{\beta} - [\ell(\ell+1) - \text{sinal}(E - V_{II}) x_0^2 b_{\beta}^2] (g^{\beta})^2 \right] + \\
 & + p \in \tilde{\omega}_{\beta} \sum_{\lambda'} F_{\lambda \lambda'}^{\beta q}, A_{\lambda'}^q, + \frac{A_{\lambda}^{S_{\beta}}}{b_{\beta}^3 [g_{\beta}^{S_{\beta}}, g^{\beta}]^2} \times \\
 & \times \left[[\chi_{\beta} b_{\beta} g^{\beta} + g^{S_{\beta}}] x_{\beta} b_{\beta} g^{\beta} S_{\beta} - [\ell(\ell+1) - \text{sinal}(E - V_{II}) x_0^2 b_{\beta}^2] g^{\beta} g^{S_{\beta}} \right] \} + \\
 & - \frac{\text{sinal}(E - V_{II})}{2x_0^2} \sum_{\lambda} A_{\lambda}^{S_{\beta}} \left\{ \frac{A_{\lambda}^{\beta}}{b_{\beta}^3 [g_{\beta}^{S_{\beta}}, g^{\beta}]^2} \left[[\chi_{\beta} b_{\beta} g^{\beta} + g^{S_{\beta}}] x_{\beta} b_{\beta} g^{\beta} + \right. \right. \\
 & - \left. \left. [\ell(\ell+1) - \text{sinal}(E - V_{II}) x_0^2 b_{\beta}^2] g^{\beta} g^{S_{\beta}} \right] g^{\beta} g^{S_{\beta}} \right\} + \\
 & - \left[[\ell(\ell+1) - \text{sinal}(E - V_{II}) x_0^2 b_{\beta}^2] g^{\beta} g^{S_{\beta}} \right] + \frac{A_{\lambda}^{S_{\beta}}}{b_{\beta}^3 [g_{\beta}^{S_{\beta}}, g^{\beta}]^2} \times \\
 & \times \left[[\chi_{\beta} b_{\beta} g^{\beta} + g^{S_{\beta}}] x_{\beta} b_{\beta} g^{\beta} - [\ell(\ell+1) - \text{sinal}(E - V_{II}) x_0^2 b_{\beta}^2] (g^{\beta})^2 \right] \} \quad (4.35)
 \end{aligned}$$

onde $g^{\beta} = g_{\beta}^{\beta}(\chi_{\beta} b_{\beta})$ e $g^{S_{\beta}} = g_{\beta}^{S_{\beta}}(\chi_{\beta} b_{\beta})$. Para Q_{IV}^{β} contribui com

$$\begin{aligned}
& - \frac{\sinh(E-V_{IV}^\beta)}{2x_\beta^2} \sum_\lambda A_\lambda^{S_\beta} \left\{ \frac{-A_\lambda^\beta}{b_\beta^3 [g^{S_\beta}, g^\beta]^2} \left[\left[x_\beta b_\beta g^{S_\beta} + g^{S_\beta} \right] x_0 b_\beta g^{S_\beta} + \right. \right. \\
& - \left. \left. \left[\ell(\ell+1) - \sinh(E-V_{IV}^\beta) x_\beta^2 b_\beta^2 \right] g^{S_\beta} g^\beta \right] - \frac{A_\lambda^\beta}{b_\beta^3 [g^{S_\beta}, g^\beta]^2} \times \right. \\
& \times \left. \left[\left[x_0 b_\beta g^{S_\beta} + g^\beta \right] x_0 b_\beta g^{S_\beta} - \left[\ell(\ell+1) - \sinh(E-V_{IV}^\beta) x_\beta^2 b_\beta^2 \right] (g^\beta)^2 \right] + \right. \\
& + \left. \left. \sum_{q \in \omega_\beta} \sum_{\lambda'} F_{\lambda \lambda'}^{S_\beta q} A_\lambda^q \right\} - \frac{\sinh(E-V_{IV}^\beta)}{2x_\beta^2} \sum_\lambda A_\lambda^\beta \left\{ \frac{-A_\lambda^\beta}{b_\beta^3 [g^{S_\beta}, g^\beta]^2} \times \right. \right. \\
& \times \left. \left. \left[\left[x_0 b_\beta g^{S_\beta} + g^\beta \right] x_\beta b_\beta g^{S_\beta} - \left[\ell(\ell+1) - \sinh(E-V_{IV}^\beta) x_\beta^2 b_\beta^2 \right] g^\beta g^{S_\beta} \right] + \right. \right. \\
& - \left. \left. \frac{A_\lambda^\beta}{b_\beta^3 [g^{S_\beta}, g^\beta]^2} \left[\left[x_\beta b_\beta g^{S_\beta} + g^{S_\beta} \right] x_\beta b_\beta g^{S_\beta} + \right. \right. \right. \\
& - \left. \left. \left. \left[\ell(\ell+1) - \sinh(E-V_{IV}^\beta) x_\beta^2 b_\beta^2 \right] (g^{S_\beta})^2 \right] \right\}. \quad (4.36)
\end{aligned}$$

onde $F_{\lambda \lambda'}^{S_\beta q} = R_{S_\beta q} \frac{\partial G_{\lambda \lambda'}}{\partial (x_\beta R_{S_\beta q})}$.

Assim, a expressão total da "carga" Q_{II} é

$$\begin{aligned}
Q_{II} &= \int_{\Omega_{II}} \psi_{x_0}^* \psi_{x_0} d\tau = - \frac{\sinh(E-V_{II})}{2x_0^2} \sum_{p \in \tilde{\omega}_0} \sum_\lambda A_\lambda^p \left\{ \frac{(1 - 2\delta_{po}) A_\lambda^p}{b_p^3 [u^p, g^p]^2} \times \right. \\
&\times \left. \left[[b_p u^{,p} + u^p] b_p u^{,p} - \left[\ell(\ell+1) - \sinh(E-V_{II}) x_p^2 b_p^2 \right] (u^p)^2 \right] + \right. \\
&+ \left. \left. \sum_{q \in \tilde{\omega}_0} \sum_{\lambda'} F_{\lambda \lambda'}^{qp} A_\lambda^q \right\} - \frac{\sinh(E-V_{II})}{2x_0^2} \sum_{\beta \in S_0} \sum_\lambda A_\lambda^\beta \left\{ \frac{A_\lambda^\beta}{b_\beta^3 [g^{S_\beta}, g^\beta]^2} \times \right. \right.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \times \left[\left[\chi_{\beta} b_{\beta} g^{S_{\beta}} + g^{S_{\beta}} \right] \chi_{\beta} b_{\beta} g^{S_{\beta}} - \left[\ell(\ell+1) - \sin(E-V_{II}) \chi_{\beta}^2 b_{\beta}^2 \right] (g^{S_{\beta}})^2 \right] + \\
& + \sum_{q \in \omega_0} \sum_{\lambda} F_{\lambda \lambda}^{Bq}, A_{\lambda}^q, + \frac{A_{\lambda}^{S_{\beta}}}{b_{\beta}^3 [g^{S_{\beta}}, g^{\beta}]^2} \times \\
& \times \left[\left[\chi_{\beta} b_{\beta} g^{S_{\beta}} + g^{\beta} \right] \chi_{\beta} b_{\beta} g^{S_{\beta}} - \left[\ell(\ell+1) - \sin(E-V_{II}) \chi_{\beta}^2 b_{\beta}^2 \right] g^{S_{\beta}} g^{\beta} \right] + \\
& - \frac{\sin(E-V_{II})}{2 \chi_{\beta}^2} \sum_{\beta \in S_0} \sum_{\lambda} A_{\lambda}^{S_{\beta}} \left\{ \frac{A_{\lambda}^{\beta}}{b_{\beta}^3 [g^{S_{\beta}}, g^{\beta}]^2} \left[\left[\chi_{\beta} b_{\beta} g^{S_{\beta}} + g^{S_{\beta}} \right] \chi_{\beta} b_{\beta} g^{\beta} + \right. \right. \\
& - \left. \left. \left[\ell(\ell+1) - \sin(E-V_{II}) \chi_{\beta}^2 b_{\beta}^2 \right] g^{S_{\beta}} g^{\beta} \right] + \frac{A_{\lambda}^{S_{\beta}}}{b_{\beta}^3 [g^{S_{\beta}}, g^{\beta}]^2} \times \right. \\
& \times \left. \left[\left[\chi_{\beta} b_{\beta} g^{S_{\beta}} + g^{\beta} \right] \chi_{\beta} b_{\beta} g^{\beta} - \left[\ell(\ell+1) - \sin(E-V_{II}) \chi_{\beta}^2 b_{\beta}^2 \right] (g^{\beta})^2 \right] \right\} \\
& \quad (4.37)
\end{aligned}$$

onde $u^p = u_{\ell}^p(b_p, E)$.

A expressão total da "carga" Q_{IV}^{β} é

$$\begin{aligned}
Q_{IV}^{\beta} &= \int_{\Omega_{IV}^{\beta}} \psi_{\chi_{\beta}}^* \psi_{\chi_{\beta}} d\tau = - \frac{\sin(E-V_{IV}^{\beta})}{2 \chi_{\beta}^2} \sum_{\lambda} A_{\lambda}^{S_{\beta}} \left\{ \frac{-A_{\lambda}^{S_{\beta}}}{b_{\beta}^3 [g^{S_{\beta}}, g^{\beta}]^2} \times \right. \\
&\times \left[\left[\chi_{\beta} b_{\beta} g^{S_{\beta}} + g^{\beta} \right] \chi_{\beta} b_{\beta} g^{S_{\beta}} - \left[\ell(\ell+1) - \sin(E-V_{IV}^{\beta}) \chi_{\beta}^2 b_{\beta}^2 \right] (g^{\beta})^2 \right] \\
&- \frac{A_{\lambda}^{\beta}}{b_{\beta}^3 [g^{S_{\beta}}, g^{\beta}]^2} \left[\left[\chi_{\beta} b_{\beta} g^{S_{\beta}} + g^{S_{\beta}} \right] \chi_{\beta} b_{\beta} g^{S_{\beta}} + \right. \\
&\left. - \left[\ell(\ell+1) - \sin(E-V_{IV}^{\beta}) \chi_{\beta}^2 b_{\beta}^2 \right] g^{S_{\beta}} g^{\beta} \right] + \sum_{q \in \omega_{\beta}} \sum_{\lambda} F_{\lambda \lambda}^{S_{\beta} q}, A_{\lambda}^q, \left. \right\} +
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & - \frac{\sinh(E-V_{IV}^\beta)}{2x_\beta^2} \sum_\lambda A_\lambda^\beta \left\{ - \frac{A_\lambda^{S_\beta}}{b_\beta^3 [g^{S_\beta}, g^\beta]^2} \left[[x_0 b_\beta g^{, \beta} + g^\beta] x_\beta b_\beta g^{, S_\beta} + \right. \right. \\
 & - \left[\ell(\ell+1) - \sinh(E-V_{IV}^\beta) x_\beta^2 b_\beta^2 \right] g^\beta g^{S_\beta} \left. \right] - \frac{A_\lambda^\beta}{b_\beta^3 [g^{S_\beta}, g^\beta]^2} \times \\
 & \times \left. \left[[x_\beta b_\beta g^{, S_\beta} + g^{S_\beta}] x_\beta b_\beta g^{, S_\beta} - \left[\ell(\ell+1) - \sinh(E-V_{IV}^\beta) x_\beta^2 b_\beta^2 \right] (g^{S_\beta})^2 \right] \right\} + \\
 & - \frac{\sinh(E-V_{IV}^\beta)}{2x_\beta^2} \sum_{p \in \omega_\beta} \sum_\lambda A_\lambda^p \left\{ \frac{A_\lambda^p}{b_p^3 [u^p, g^p]^2} \left[[b_p u^{, p} + u^p] b_p u^{, p} + \right. \right. \\
 & - \left. \left. \left[\ell(\ell+1) - \sinh(E-V_{IV}^\beta) x_p^2 b_p^2 \right] (u^p)^2 \right] + \sum_{q \in \omega_\beta} \sum_{US_\beta} F_{\lambda\lambda}^{pq} A_\lambda^q, \right\} . \\
 & \quad (4.38)
 \end{aligned}$$

Além disso, calculando as "cargas" Q_p dos átomos com (4.2) e Q_o da região externa com (4.3), temos

$$Q_{II} + \sum_{\beta \in S_o} Q_{IV}^\beta + Q_o + \sum_{p \in \omega_o} Q_p + \sum_\beta \sum_{p \in \omega_\beta} Q_p = N_{norm} \quad (4.39)$$

se as funções de onda não forem normalizadas.

Dividindo-se todos os coeficientes A_λ^p por $\sqrt{N_{norm}}$ obtemos as funções de onda normalizadas. Para que as "cargas" Q_{II} e Q_{IV}^β fiquem compatíveis com as funções de onda normalizadas, dividimo-las por N_{norm} .

Para a dedução das expressões (4.35) e (4.36), levamos em conta não só as relações (4.14) a (4.19), mas também (2.108) e (2.111).

C A P I T U L O 5P O T E N C I A L

Hartree⁸⁵ e Herman-Skillman⁸⁵ apresentaram teoria e método para o cálculo dos níveis de energia e orbitais atômicos. Este método consiste num cálculo auto-consistente, começando por um potencial de partida $v(\vec{r})$. Para $Z \gg 1$, podemos determinar este potencial aproximado (para um átomo) pelo modelo semi-clássico de Thomas-Fermi⁸¹. Com isso, determinamos um conjunto de funções de onda inicial e a partir dele podemos determinar a densidade de cargas eletrônicas. A seguir, recalculamos o potencial, e deste, determinamos um novo conjunto de funções de onda. Assim, o procedimento é repetido até a auto-consistência ser atingida.

No caso da molécula, o esquema de auto-consistência utilizado é o mesmo. Podemos obter o potencial inicial por meio de potenciais atômicos de cada espécie atômica que compõe a molécula. Disso determinamos um conjunto inicial de funções de onda de um elétron para os orbitais ocupados e damos o início ao processo de auto-consistência.

Neste capítulo apresentaremos como determinar o potencial "muffin-tin" no EMP e no MSM.

5.1 Potencial "Muffin-Tin" no EMP

Dentro de cada uma das regiões I, II e III, o potencial local pode ser escrito como

$$V(\vec{r}) = V_c(\vec{r}) + V_{X\alpha}(\vec{r}) \quad (5.1)$$

onde $V_c(\vec{r})$ é o potencial Coulombiano usual e $V_{X\alpha}(\vec{r})$ é a aproximação Xα para o potencial de exchange dado por

$$V_{X\alpha}(\vec{r}) = -6 \alpha \left[-\frac{3}{8\pi} \rho(\vec{r}) \right]^{1/3} \quad (5.2)$$

com $\rho(\vec{r})$ representando a densidade total de cargas.

Obtemos o potencial "muffin-tin" fazendo a média de acordo com a região, a saber

$$V_p(r) = \frac{1}{4\pi} \int d\Omega_p V(\vec{r}) , \text{ para regiões I e III} \quad (5.3)$$

$$V_{II} = \frac{1}{\Omega_{II}} \int_{\Omega_{II}} V(\vec{r}) d\tau , \text{ para região II} \quad (5.4)$$

onde o índice p representa a região III se $p = 0$ e região I se $p \neq 0$; $d\Omega_p = \sin\theta_p d\theta_p d\phi_p$ é o ângulo sólido visto do centro p e, Ω_{II} é o volume da região II dado por

$$\Omega_{II} = \frac{4\pi}{3} \left(b_0^3 - \sum_{p=1}^N b_p^3 \right) . \quad (5.5)$$

A partir dos conjuntos iniciais de funções de onda para os orbitais ocupados, determinamos a densidade de cargas eletrônicas e disso obtemos o potencial que será feito "muffin-tin".

5.1.1 Determinação da Densidade de Carga Eletrônica

Numa esfera p , de raio r , a densidade de carga média do n -ésimo estado (descrito pela função de onda ψ_{np}) é dada por

$$\rho_{np}(r) = \frac{1}{4\pi} \int \psi_{np}^* \psi_{np} d\Omega_p = \frac{1}{4\pi} \sum_{n,\lambda} |C_{\lambda}^{p,n}|^2 u_{\lambda}^p(r, E_n)^2 \quad (5.6)$$

onde

$$\psi_{np} = \sum_{\lambda} C_{\lambda}^{p,n} u_{\lambda}^p(r, E_n) z_{\lambda}(\hat{r}) \quad (5.7)$$

para a região I ou III. Então, a densidade eletrônica total das regiões I ou III é

$$\rho_p(r) = \sum_n \rho_{np}(r) = \frac{1}{4\pi} \sum_{n,\lambda} |c_{\lambda}^{p,n}|^2 u_{\lambda}^p(r, E_n)^2 . \quad (5.8)$$

Na região II, a densidade de carga eletrônica do n -ésimo estado é dada por

$$\rho_{II}^n = \frac{1}{\Omega_{II}} \frac{\partial E_n}{\partial V_{II}} \quad (5.9)$$

como já havíamos provado no capítulo 4. Esta densidade pode ser obtida calculando a derivada numericamente (na normalização comum) ou pela expressão (4.25) (na normalização por matriz). A densidade total é

$$\rho_{II} = \sum_n \rho_{II}^n . \quad (5.10)$$

As somas totais das densidades de carga em cada região são dadas pelas expressões

$$Q_o = 4\pi \int_{b_o}^{\infty} r^2 \rho_o(r) dr , \text{ para região III,} \quad (5.11)$$

$$Q_p = 4\pi \int_0^{b_p} r^2 \rho_p(r) dr , \text{ para região I,} \quad (5.12)$$

$$Q_{II} = \rho_{II} \Omega_{II} , \text{ para região II,} \quad (5.13)$$

que multiplicado por $e = \sqrt{2}$ nos fornecem as cargas totais de cada uma das regiões em unidades atômicas.

As densidades de carga $\rho_o(r)$ e $\rho_p(r)$ são esfericamente simétricas e ρ_{II} é uma constante. Observe, então, que colocamos a densidade de carga, como um todo, na forma "muffin-tin". A partir desta densidade determinamos o potencial que vamos tornar "muffin-tin".

5.1.2 Determinação do Potencial "Muffin-Tin"⁸⁶

O potencial é a soma das contribuições abaixo relacionadas

a) Do potencial $v_o(r)$ devido à distribuição de carga eletrônica $e\rho_o(r)$ na região III, dado em Ry por

$$v_o(\vec{r}) = 2 \int \frac{\rho_o(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\tau'$$

ou seja,

$$v_o(\vec{r}) = \begin{cases} 8\pi \int_{b_o}^{\infty} r' \rho_o(r') dr', & r \leq b_o \end{cases} \quad (5.14a)$$

$$v_o(\vec{r}) = \begin{cases} -\frac{8\pi}{r} \int_{b_o}^{\infty} r'^2 \rho_o(r') dr' + 8\pi \int_r^{\infty} r' \rho_o(r') dr', & r > b_o \end{cases} \quad (5.14b)$$

b) Do potencial $v_p(r)$ devido à distribuição de carga $e\rho_p(r)$ mais a de Z_p prótons na esfera atômica p, dado em Ry por

$$v_p(\vec{r}) = 2 \int \frac{\rho_p(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\tau' - \frac{2Z_p}{r}$$

isto é,

$$v_p(\vec{r}) = \begin{cases} -\frac{2Z_p}{r} + \frac{8\pi}{r} \int_0^r r'^2 \rho_p(r') dr' + 8\pi \int_r^{b_p} r' \rho_p(r') dr', & r < b_p \end{cases} \quad (5.15a)$$

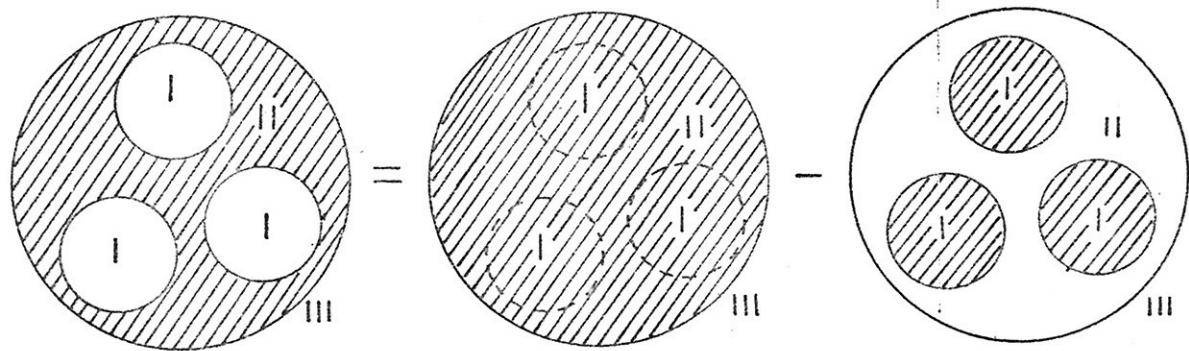
$$v_p(\vec{r}) = \begin{cases} -\frac{2Z_p}{r} + \frac{2Q_p}{r}, & r \geq b_p \end{cases} \quad (5.15b)$$

onde Q_p é dado pela equação (5.12).

c) Do potencial $v_{II}(r)$ devido à distribuição $e\rho_{II}$ na região II,

$$v_{II}(\vec{r}) = 2 \int \frac{\rho_{II}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\tau'$$

Podemos usar o princípio de superposição e considerar que $v_{II}(r)$ é a soma dos potenciais devidas às configurações de carga ilustradas na figura abaixo:

Figura 5.1

A esfera cheia contribui com

$$v_{II}^{(1)}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{8\pi}{r} \rho_{II} \int_0^r r'^2 dr' + 8\pi \rho_{II} \int_r^{b_0} r' dr' = \frac{4\pi}{3} [3b_0^2 - r^2], & r < b_0 \\ \frac{8\pi}{r} \rho_{II} \int_0^{b_0} r'^2 dr' = \frac{8\pi}{3} b_0^3 \rho_{II} \frac{1}{r}, & r \geq b_0 \end{cases} \quad (5.16a)$$

A segunda configuração contribui com

$$v_{II,p}^{(2)}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{8\pi \rho_{II}}{|\vec{r} - \vec{R}_{op}|} \int_0^{b_p} r'^2 dr' = \frac{8\pi \rho_{II}}{3} \frac{b_p^3}{|\vec{r} - \vec{R}_{op}|}, & |\vec{r} - \vec{R}_{op}| \geq b_p \\ \frac{8\pi \rho_{II}}{|\vec{r} - \vec{R}_{op}|} \int_0^{|\vec{r} - \vec{R}_{op}|} r'^2 dr' + 8\pi \rho_{II} \int_{|\vec{r} - \vec{R}_{op}|}^{b_p} r' dr' = & \end{cases} \quad (5.16c)$$

$$= \frac{4\pi \rho_{II}}{3} [3b_p^2 - |\vec{r} - \vec{R}_{op}|^2], \quad |\vec{r} - \vec{R}_{op}| < b_p \quad (5.16d)$$

onde os vetores \vec{r} e \vec{R}_{op} estão ilustrados na figura 5.2. Assim,

$$v_{II}(\vec{r}) = v_{II}^{(1)}(\vec{r}) - \sum_{p=1}^N v_{II,p}^{(2)}(\vec{r})$$

isto é,

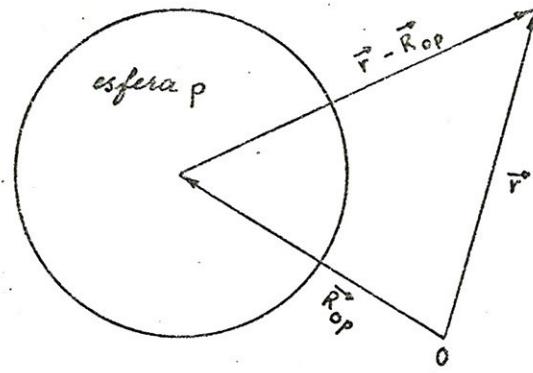


Figura 5.2

$$v_{II}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{8\pi}{3} \rho_{II} \left[\frac{b_o^3}{r} - \sum_{p=1}^N \frac{b_p^3}{|\vec{r} - \vec{R}_{op}|} \right], & r \geq b_o \\ \frac{4\pi}{3} \rho_{II} \left[3b_o^2 - r^2 - 2 \sum_{p=1}^N \frac{b_p^3}{|\vec{r} - \vec{R}_{op}|} \right], & r < b_o, \\ & |\vec{r} - \vec{R}_{op}| \geq b_p \end{cases} \quad (5.17a)$$

$$\begin{cases} & \\ & \frac{4\pi}{3} \rho_{II} \left[3(b_o^2 - b_q^2) - (r^2 - |\vec{r} - \vec{R}_{oq}|^2) + \right. \\ & \left. - 2 \sum_{p \neq q} \frac{b_p^3}{|\vec{r} - \vec{R}_{op}|} \right], & r < b_o, \quad |\vec{r} - \vec{R}_{oq}| \leq b_q. \end{cases} \quad (5.17b)$$

$$(5.17c)$$

O potencial final na região III é, então

$$V_o(r) = V_{oo}(r) + V_{oII}(r) + \sum_{p=1}^N V_{op}(r) \quad (5.18)$$

onde V_{oo} é a contribuição devida à própria região III, V_{oII} à região II e V_{op} à esfera p (região I). As parcelas V_{oo} , V_{oII} e V_{op} foram obtidas calculando-se a média esférica das funções $v_o(\vec{r})$, $v_{II}(\vec{r})$ e $v_p(\vec{r})$ respectivamente, através da expressão (D.2b) do Apêndice D, pois temos sempre $r > D$ nesta região. Assim,

$$V_{oo}(r) = -\frac{8\pi}{r} \int_{b_o}^r r'^2 \rho_o(r') dr' + 8\pi \int_r^\infty r' \rho_o(r') dr' \quad (5.19)$$

$$V_{oII}(r) = -\frac{8\pi}{3} \rho_{II} \left\{ \frac{b_o^3}{r} - \sum_{p=1}^N \frac{b_p^3}{r} \right\} = \frac{2 \rho_{II} \Omega_{II}}{r} \quad (5.20)$$

$$V_{op}(r) = -\frac{2(z_p - Q_p)}{r} \quad (5.21)$$

Tomando-se a média esférica de $v_o(r)$, $v_{II}(r)$ e $v_p(r)$ no interior da esfera p , através da expressão (D.2a) e (D.2b) (lembrar que agora temos tanto $r < D$ quanto $r > D$), o potencial final da região I é

$$V_p(r) = V_{po} + V_{pp}(r) + V_{pII} + \sum_{q \neq p} V_{pq} \quad (5.22)$$

onde V_{po} , V_{pp} , V_{pII} e V_{pq} significam contribuições devidas à região externa, à região I da própria esfera p , à região II e à região I da outra esfera, q , respectivamente. Temos

$$V_{po} = 8\pi \int_{b_o}^{\infty} r' \rho_o(r') dr' \quad (5.23)$$

$$V_{pp}(r) = -\frac{2z_p}{r} + \frac{8\pi}{r} \int_0^r r'^2 \rho_p(r') dr' + 8\pi \int_r^{b_p} r' \rho_p(r') dr' \quad (5.24)$$

$$V_{pq} = -\frac{2(z_q - Q_q)}{R_{pq}} \quad (5.25)$$

$$V_{pII} = 4\pi \rho_{II} \left[(b_o^2 - b_p^2) - \frac{R_{op}^2}{3} - \frac{2}{3} \sum_{q \neq p} \frac{b_q^3}{R_{pq}} \right] \quad (5.26)$$

Na expressão (5.26) levamos em conta que $\vec{R}_{oq} - \vec{R}_{op} = \vec{R}_{pq}$ e que a média esférica de $|\vec{r} - \vec{R}_{op}|^2 - r^2$ na esfera p é R_{op}^2 .

Finalmente, para se obter o potencial constante da região II, devemos tomar a média no volume dos potenciais $v_o(\vec{r})$, $v_{II}(\vec{r})$ e $v_p(\vec{r})$, isto é, devemos tomar

$$\frac{1}{\Omega_{II}} \int_{\Omega_{II}} f(\vec{r}') d\tau'.$$

Para isso, utilizamos a relação matemática

$$\int_{\Omega_{II}} f(\vec{r}') d\tau' = \int_{\Omega} f(\vec{r}') d\tau'_o - \sum_{p=1}^N \int_{\Omega_p} f(\vec{r}') d\tau'_p \quad (5.27)$$

onde Ω é o volume da esfera externa sem descontar o das esferas atômicas e Ω_p o volume das esferas atômicas.

A expressão final é dada por

$$V_{II} = V_{IIo} + V_{III} + \sum_{p=1}^N V_{IIP} \quad (5.28)$$

onde V_{IIo} , V_{III} e V_{IIP} significam contribuições devidas à região externa, à própria região II e à região I da esfera p , com

$$V_{IIo} = 8\pi \int_{b_o}^{\infty} r' \rho_o(r') dr' \quad (5.29)$$

$$V_{III} = \frac{4\pi}{3} \rho_{II} \left\{ 3b_o^2 - \frac{4\pi}{\Omega_{II}} \left[\frac{b_o^5}{5} - \sum_{p=1}^N b_p^3 \left(\frac{b_p^2}{5} + \frac{R_{op}^2}{3} \right) \right] + \right. \\ \left. - \frac{4\pi}{\Omega_{II}} \sum_{p=1}^N b_p^3 \left[b_o^2 - b_p^2 - \frac{R_{op}^2}{3} - \frac{2}{3} \sum_{q \neq p} \frac{b_q^3}{R_{pq}} \right] \right\} \quad (5.30)$$

$$V_{IIP} = - (Z_p - Q_p) \frac{4\pi}{\Omega_{II}} \left[b_o^2 - b_p^2 - \frac{R_{op}^2}{3} - \frac{2}{3} \sum_{q \neq p} \frac{b_q^3}{R_{pq}} \right] \quad (5.31)$$

a qual levamos em conta as expressões (D.3), (D.4) e (D.5) (ver Apêndice D).

Em resumo, agrupando as expressões (5.18), (5.22) e (5.28), temos o potencial "muffin-tin" da parte Coulombiana para uma molécula no EMP.

A parte de exchange $V_{X\alpha}(\vec{r})$ é feita da mesma maneira, usando-se a expressão (5.2) onde no lugar de $\rho(\vec{r})$ utilizamos $\rho_o(r)$ ou $\rho_p(r)$ ou ρ_{II} conforme estamos na região III ou I ou II, isto é,

$$V_{X\alpha}^0(r) = -6\alpha \left[\frac{3}{8\pi} \rho_0(r) \right]^{1/3} \quad (5.32)$$

$$V_{X\alpha}^p(r) = -6\alpha \left[\frac{3}{8\pi} \rho_p(r) \right]^{1/3} \quad (5.33)$$

$$V_{X\alpha}^{II} = -6\alpha \left[\frac{3}{8\pi} \rho_{II} \right]^{1/3}. \quad (5.34)$$

Adicionando (5.32), (5.33) e (5.34) nas expressões (5.18), (5.22) e (5.28) respectivamente, temos o potencial "muf-fin-tin" completo no EMP.

5.2 Potencial no MSM

O potencial local no MSM também é dado por (5.1) nas regiões I, II, III e IV. O potencial do MSM é obtido fazendo-se a média esférica nas regiões I e III por meio de

$$V_p(r) = \frac{1}{4\pi} \int d\Omega_p V(\vec{r}) , \quad (5.35)$$

e média no volume nas regiões II e IV, com

$$V_{II} = \frac{1}{\Omega_{II}} \int_{\Omega_{II}} V(\vec{r}) d\tau \quad (5.36)$$

$$V_{IV}^\beta = \frac{1}{\Omega_{IV}^\beta} \int_{\Omega_{IV}^\beta} V(\vec{r}) d\tau \quad (5.37)$$

onde agora

$$\Omega_{II} = \frac{4\pi}{3} \left(b_0^3 - \sum_{p \in \omega_0 \cup S_0} b_p^3 \right) \quad (5.38)$$

$$\Omega_{IV}^\beta = \frac{4\pi}{3} \left(b_\beta^3 - \sum_{p \in \omega_\beta} b_p^3 \right) \quad (5.39)$$

são, respectivamente, volumes da região II e da região IV do sub cluster β .

As densidades eletrônicas totais são dadas por (5.8), tanto para a região externa (III) como para a esfera atômica (que pode ser da região II ou da região IV). Na região II, a densidade total é obtida por (5.10) onde $\partial E_n / \partial V_{II}$ pode ser calculada por (4.37). Na região IV, do subcluster β , calculamos por

$$\rho_{IV}^\beta = \sum_n \rho_{IV,n}^\beta = \frac{1}{\Omega_{IV}^\beta} \sum_n \frac{\partial E_n}{\partial V_{IV}^\beta} \quad (5.40)$$

cuja quantidade $\partial E_n / \partial V_{IV}^\beta$ pode ser calculada por derivação numérica ou pela expressão (4.38).

As somas das densidades nas regiões III, I e II são obtidas por (5.11), (5.12) e (5.13) respectivamente. Na região IV, do subcluster β , é

$$Q_{IV}^\beta = \rho_{IV}^\beta \Omega_{IV}^\beta \cdot \quad (5.41)$$

O potencial será a soma das contribuições $v_o(\vec{r})$ devida às cargas na região III [expressão (5.14)], $v_p(\vec{r})$ devida às cargas na esfera atômica p [expressão (5.15)], $v_{II}(\vec{r})$ devida às cargas na região II dada pela expressão (5.17) modificado como segue:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{8\pi}{3} \rho_{II} \left[\frac{b_o^3}{r} - \sum_{p \in \omega_o US_o} \frac{b_p^3}{|\vec{r} - \vec{R}_{op}|} \right], \quad r > b_o \\ \frac{4\pi}{3} \rho_{II} \left[3b_o^2 - r^2 - 2 \sum_{p \in \omega_o US_o} \frac{b_p^3}{|\vec{r} - \vec{R}_{op}|} \right], \end{array} \right. \quad (5.42a)$$

$$v_{II}(\vec{r}) = \left\{ \begin{array}{l} r < b_o, \quad |\vec{r} - \vec{R}_{op}| \geq b_p, \quad p \in \omega_o US_o \\ \frac{4\pi}{3} \rho_{II} \left[3(b_o^2 - b_p^2) - (r^2 - |\vec{r} - \vec{R}_{op}|)^2 - 2 \sum_{q \in \omega_o US_o} \frac{b_q^3}{|\vec{r} - \vec{R}_{oq}|} \right], \end{array} \right. \quad (5.42b)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} r < b_o, \quad |\vec{r} - \vec{R}_{op}| < b_p, \quad p \in \omega_o US_o \\ \frac{4\pi}{3} \rho_{II} \left[3(b_o^2 - b_p^2) - (r^2 - |\vec{r} - \vec{R}_{op}|)^2 - 2 \sum_{q \in \omega_o US_o} \frac{b_q^3}{|\vec{r} - \vec{R}_{oq}|} \right], \end{array} \right. \quad (5.42c)$$

Além disso, existe a contribuição $V_{IV}(r)$ devida às cargas na região IV, do subcluster β , dada por

$$V_{IV}^\beta(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{8\pi}{3} \rho_{IV}^\beta \left[\frac{b_\beta^3}{r} - \sum_{p \in \omega_\beta} \frac{b_p^3}{|\vec{r} - \vec{R}_{\beta p}|} \right], & r > b_\beta \\ \frac{4\pi}{3} \rho_{IV}^\beta \left[3b_\beta^2 - r^2 - 2 \sum_{p \in \omega_\beta} \frac{b_p^3}{|\vec{r} - \vec{R}_{\beta p}|} \right], & r < b_\beta, \\ |\vec{r} - \vec{R}_{\beta p}| > b_p, & p \in \omega_\beta \end{cases} \quad (5.43a)$$

$$\begin{aligned} V_{IV}^\beta(\vec{r}) = & \frac{4\pi}{3} \rho_{IV}^\beta \left[3(b_\beta^2 - b_p^2) - (r^2 - |\vec{r} - \vec{R}_{\beta p}|^2) - 2 \sum_{\substack{q \in \omega_\beta \\ q \neq p}} \frac{b_q^3}{|\vec{r} - \vec{R}_{\beta q}|} \right], \\ & r < b_\beta, \quad |\vec{r} - \vec{R}_{\beta p}| < b_p, \quad p \in \omega_\beta. \end{aligned} \quad (5.43b)$$

Tomando as médias esféricas de (5.14b), (5.15b), (5.

42a) e (5.43a), o potencial final da região III é

$$\begin{aligned} V_O(r) = & V_{OO}(r) + V_{OII}(r) + \sum_{\beta \in S_O} V_{OIV}^\beta(r) + \sum_{\beta \in S_O} \sum_{p \in \omega_\beta} V_{op}^\beta(r) + \\ & + \sum_{p \in \omega_O} V_{op}(r) \end{aligned} \quad (5.44)$$

onde V_{OO} , V_{OII} , V_{OIV}^β , V_{op}^β , V_{op} significam contribuições à região III devidas à própria região III, à região II, à região IV do subcluster β , à esfera p do subcluster β , à esfera p da região II respectivamente. A expressão para cada uma delas é

$$V_{OO}(r) = \frac{8\pi}{r} \int_{b_O}^r r'^2 \rho_O(r') dr' + 8\pi \int_r^\infty r' \rho_O(r') dr' \quad (5.45)$$

$$V_{OII}(r) = \frac{2\rho_{II}}{r} - \frac{4\pi}{3} \left(b_O^3 - \sum_{p \in \omega_O} b_p^3 \right) = \frac{2 \rho_{II} \Omega_{II}}{r} \quad (5.46)$$

$$V_{oIV}^{\beta}(r) = \frac{2}{r} \frac{\rho_{IV}^{\beta}}{3} \left(b_{\beta}^3 - \sum_{p \in \omega_{\beta}} b_p^3 \right) = \frac{2}{r} \frac{\rho_{IV}^{\beta} \Omega_{IV}^{\beta}}{3} \quad (5.47)$$

$$V_{op}^{\beta}(r) = - \frac{2(Z_p - Q_p)}{r}, \quad p \in \omega_{\beta} \quad (5.48)$$

$$V_{op}(r) = - \frac{2(Z_p - Q_p)}{r}, \quad p \in \omega_o. \quad (5.49)$$

O potencial final da esfera p , $p \in \omega_o$, é obtido da média esférica de (5.14a), (5.15), (5.42c) e (5.43b), resultando em

$$\begin{aligned} V_p(r) &= V_{po} + V_{pp}(r) + V_{pII} + \\ &+ \sum_{q \in \omega_o} V_{pq} + \sum_{\beta \in S_o} \sum_{v \in \omega_{\beta}} V_{pv}^{\beta} + \sum_{\beta \in S_o} V_{pIV}^{\beta} \end{aligned} \quad (5.50)$$

onde V_{po} , V_{pp} , V_{pII} , V_{pq} , V_{pv}^{β} , V_{pIV}^{β} são as contribuições devidas à região III, à região I da própria esfera p , à região II, à outra esfera atômica q da região II, à esfera atômica v do subcluster β e à região IV do subcluster β respectivamente.

Cada uma delas tem a expressão

$$V_{po} = 8\pi \int_{b_o}^{\infty} r' \rho_o(r') dr' \quad (5.51)$$

$$V_{pp}(r) = - \frac{2Z_p}{r} + \frac{8\pi}{r} \int_0^r r'^2 \rho_p(r') dr' + 8\pi \int_r^{b_p} r' \rho_p(r') dr' \quad (5.52)$$

$$V_{pII} = 4\pi \rho_{II} \left[b_o^2 - b_p^2 - \frac{R_{op}^2}{3} - \frac{2}{3} \sum_{\substack{q \in \omega_o \\ q \neq p}} \sum_{US_o} \frac{b_q^3}{R_{pq}} \right] \quad (5.53)$$

$$V_{pq} = - \frac{2(Z_q - Q_q)}{R_{pq}}, \quad q \in \omega_o \quad (5.54)$$

$$V_{pv}^{\beta} = - \frac{2(Z_v - Q_v)}{R_{pv}}, \quad v \in \omega_{\beta} \quad (5.55)$$

$$V_{pIV}^{\beta} = -\frac{8\pi}{3} \rho_{IV}^{\beta} \left[\frac{b_{\beta}^3}{R_{p\beta}} - \sum_{v \in \omega_{\beta}} \frac{b_v^3}{R_{pv}} \right]. \quad (5.56)$$

Na esfera atômica v do subcluster β , o potencial final é obtido fazendo-se a média esférica das expressões (5.14a), (5.15), (5.42c), (5.43c). Temos

$$\begin{aligned} V_v^{\beta}(r) &= V_{vo}^{\beta} + V_{vv}^{\beta}(r) + V_{vIV}^{\beta} + V_{vII}^{\beta} + \sum_{\beta \in S_o} \sum_{\mu \in \omega_{\beta}} V_{v\mu}^{\beta} + \\ &+ \sum_{p \in \omega_o} V_{vp}^{\beta} + \sum_{\alpha \in S_o} \sum_{p \in \omega_{\alpha}} V_{vp}^{\beta\alpha} + \sum_{\alpha \in S_o} V_{vIV}^{\beta\alpha} \end{aligned} \quad (5.57)$$

onde V_{vo}^{β} , V_{vv}^{β} , V_{vIV}^{β} , V_{vII}^{β} , $V_{v\mu}^{\beta}$, V_{vp}^{β} , $V_{vp}^{\beta\alpha}$ e $V_{vIV}^{\beta\alpha}$ são, respectivamente, contribuições devidas à região III, à região I da própria esfera v , à região IV do subcluster β , à região II, à outra esfera atômica μ do subcluster β , à esfera atômica p da região II, à esfera atômica p do subcluster α e à região IV do subcluster α . Temos

$$V_{vo}^{\beta} = 8\pi \int_{b_o}^{\infty} r' \rho_o(r') dr' \quad (5.58)$$

$$V_{vv}^{\beta}(r) = -\frac{2Z_v}{r} + \frac{8\pi}{r} \int_0^r r'^2 \rho_v(r') dr' + 8\pi \int_r^{b_v} r' \rho_v(r') dr' \quad (5.59)$$

$$V_{vIV}^{\beta} = 4\pi \rho_{IV}^{\beta} \left[b_{\beta}^2 - b_v^2 - \frac{R_{v\beta}^2}{3} - \frac{2}{3} \sum_{\mu \in \omega_{\beta}} \frac{b_{\mu}^3}{R_{v\mu}} \right] \quad (5.60)$$

$$V_{vII}^{\beta} = 4\pi \rho_{II} \left[b_o^2 - b_{\beta}^2 - \frac{R_{vo}^2 - R_{v\beta}^2}{3} - \frac{2}{3} \sum_{\substack{p \in \omega_o \\ p \neq \beta}} \frac{b_p^3}{R_{vp}} \right] \quad (5.61)$$

$$V_{v\mu}^{\beta} = -\frac{2(Z_{\mu} - Q_{\mu})}{R_{v\mu}}, \quad \mu \in \omega_{\beta}. \quad (5.62)$$

$$V_{vp}^{\beta} = -\frac{2(Z_p - Q_p)}{R_{vp}}, \quad p \in \omega_o \quad (5.63)$$

$$V_{vp}^{\beta\alpha} = - \frac{2(z_p - Q_p)}{R_{vp}} , \quad p \in \omega_\alpha \quad (5.64)$$

$$V_{vIV}^{\beta\alpha} = - \frac{8\pi}{3} \rho_{IV}^\alpha \left[\frac{b_\alpha^3}{R_{v\alpha}} - \sum_{\mu \in \omega_\alpha} \frac{b_\mu^3}{R_{v\mu}} \right] . \quad (5.65)$$

Na região II, o potencial final é obtido tomando-se a média no volume das expressões (5.14a), (5.15b), (5.42b) e (5.43a) usando-se a relação análoga a (5.27) e levando-se em conta as expressões (D.3), (D.4) e (D.5). O resultado é

$$\begin{aligned} V_{II} &= V_{IIO} + V_{III} + \sum_{p \in \omega_O} V_{IIP} + \sum_{\beta \in S_O} V_{IIIV}^\beta + \\ &+ \sum_{\beta \in S_O} \sum_{\mu \in \omega_\beta} V_{IIm}^\beta \end{aligned} \quad (5.66)$$

com V_{IIO} , V_{III} , V_{IIP} , V_{IIIV}^β , V_{IIm}^β sendo, respectivamente, contribuições devidas à região III, à própria região II, à esfera p da região II, à região IV do subcluster β , à esfera μ da região IV. As expressões resultantes são:

$$V_{IIO} = 8\pi \int_{b_O}^{\infty} r' \rho_O(r') dr' \quad (5.67)$$

$$\begin{aligned} V_{III} &= \frac{4\pi}{3} \rho_{II} \left\{ 3b_O^2 - \frac{4\pi}{\Omega_{II}} \left[\frac{b_O^5}{5} - \sum_{p \in \omega_O \cup S_O} b_p^3 \left(\frac{b_p^2}{5} - \frac{R_{op}^2}{3} \right) \right] + \right. \\ &- \left. \frac{4\pi}{\Omega_{II}} \sum_{p \in \omega_O \cup S_O} b_p^3 \left[b_O^2 - b_p^2 - \frac{R_{op}^2}{3} - \frac{2}{3} \sum_{\substack{q \in \omega_O \cup S_O \\ q \neq p}} \frac{b_q^3}{R_{pq}} \right] \right\} \end{aligned} \quad (5.68)$$

$$V_{IIP} = -(z_p - Q_p) \frac{4\pi}{\Omega_{II}} \left[b_O^2 - b_p^2 - \frac{R_{op}^2}{3} - \frac{2}{3} \sum_{\substack{q \in \omega_O \cup S_O \\ q \neq p}} \frac{b_q^3}{R_{pq}} \right],$$

$$p \in \omega_O \quad (5.69)$$

$$V_{III\text{ IV}}^{\beta} = \frac{4\pi}{3} \frac{\rho_{IV}^{\beta}}{\Omega_{II}} \left\{ 3(b_0^2 - b_{\beta}^2) \Omega_{IV}^{\beta} - \frac{4\pi}{3} \left[b_{\beta}^3 R_{0\beta}^2 - \sum_{\mu \in \omega_{\beta}} b_{\mu}^3 (R_{0\mu}^2 - R_{\beta\mu}^2) \right] + \right. \\ \left. - \frac{8\pi}{3} \sum_{\substack{q \in \omega_0 \cup S_0 \\ q \neq p}} b_q^3 \left(\frac{b_{\beta}^3}{R_{\beta q}} - \sum_{\mu \in \omega_{\beta}} \frac{b_{\mu}^3}{R_{\mu q}} \right) \right\} \quad (5.70)$$

$$V_{II\mu}^{\beta} = - (Z_{\mu} - Q_{\mu}) \frac{4\pi}{\Omega_{II}} \left[b_0^2 - b_{\beta}^2 + \frac{R_{\beta\mu}^2 - R_{0\mu}^2}{3} - \frac{2}{3} \sum_{\substack{q \in \omega_0 \cup S_0 \\ q \neq p}} \frac{b_q^3}{R_{\mu q}} \right], \\ \mu \in \omega_{\beta}. \quad (5.71)$$

Finalmente, obtemos a expressão do potencial constante da região IV, tomando-se a média no volume da região IV das equações (5.14a), (5.15b), (5.42c), (5.43b) e (5.43c). Assim,

$$V_{IV}^{\beta} = V_{IV0}^{\beta} + V_{IVII}^{\beta} + V_{IVIV}^{\beta} + \sum_{v \in \omega_{\beta}} V_{IVv}^{\beta} + \sum_{\substack{\alpha \in S_0 \\ \alpha \neq \beta}} V_{IVIV}^{\beta\alpha} + \\ + \sum_{p \in \omega_0} V_{IVp}^{\beta} + \sum_{\alpha \in S_0} \sum_{\substack{p \in \omega_{\alpha} \\ \alpha \neq \beta}} V_{IVp}^{\beta\alpha} \quad (5.72)$$

onde V_{IV0}^{β} , V_{IVII}^{β} , V_{IVIV}^{β} , V_{IVv}^{β} , $V_{IVIV}^{\beta\alpha}$, V_{IVp}^{β} , $V_{IVp}^{\beta\alpha}$ são, respectivamente, contribuições devidas à região III, à região II, à própria região IV do subcluster β , à esfera v do subcluster β , à região IV de um outro subcluster α , à esfera p da região II e à esfera p do subcluster α . Temos

$$V_{IV0}^{\beta} = 8\pi \int_{b_0}^{\infty} r' \rho_0(r') dr' \quad (5.73)$$

$$V_{IVII}^{\beta} = \frac{4\pi}{3} \frac{\rho_{II}}{\Omega_{IV}^{\beta}} \left\{ 3(b_0^2 - b_{\beta}^2) \Omega_{IV}^{\beta} - \frac{4\pi}{3} \left[b_{\beta}^3 R_{0\beta}^2 - \sum_{\mu \in \omega_{\beta}} b_{\mu}^3 (R_{0\mu}^2 - R_{\beta\mu}^2) \right] + \right. \\ \left. - \frac{8\pi}{3} \sum_{\substack{q \in \omega_0 \cup S_0 \\ q \neq p}} b_q^3 \left(\frac{b_{\beta}^3}{R_{\beta q}} - \sum_{\mu \in \omega_{\beta}} \frac{b_{\mu}^3}{R_{\mu q}} \right) \right\} \quad (5.74)$$

$$V_{IV IV}^{\beta} = \frac{4\pi}{3} \rho_{IV}^{\beta} \left\{ 3b_{\beta}^2 - \frac{4\pi}{\Omega_{IV}^{\beta}} \left[\frac{b_{\beta}^5}{5} - \sum_{\mu \in \omega_{\beta}} b_{\mu}^3 \left(\frac{b_{\mu}^2}{5} + \frac{R_{\mu \beta}^2}{3} \right) \right] + \right. \\ \left. - \frac{4\pi}{\Omega_{IV}^{\beta}} \sum_{\mu \in \omega_{\beta}} b_{\mu}^3 \left[b_{\beta}^2 - b_{\mu}^2 - \frac{R_{\beta \mu}^2}{3} - \frac{2}{3} \sum_{\substack{\nu \in \omega_{\beta} \\ \mu \neq \nu}} \frac{b_{\nu}^3}{R_{\mu \nu}} \right] \right\} \quad (5.75)$$

$$V_{IVv}^{\beta} = - (z_v - Q_v) \frac{4\pi}{\Omega_{IV}^{\beta}} \left[b_{\beta}^2 - b_v^2 - \frac{R_{\beta v}^2}{3} - \frac{2}{3} \sum_{\substack{\mu \in \omega_{\beta} \\ \mu \neq v}} \frac{b_{\mu}^3}{R_{\mu v}} \right], \quad v \in \omega_{\beta} \quad (5.76)$$

$$V_{IV IV}^{\beta \alpha} = \frac{8\pi}{3} \frac{4\pi}{3} \frac{\rho_{IV}^{\alpha}}{\Omega_{IV}^{\beta}} \left[b_{\alpha}^3 \left(\frac{b_{\beta}^3}{R_{\beta \alpha}} - \sum_{\nu \in \omega_{\beta}} \frac{b_{\nu}^3}{R_{\nu \alpha}} \right) + \right. \\ \left. - \sum_{\mu \in \omega_{\alpha}} b_{\mu}^3 \left(\frac{b_{\beta}^3}{R_{\beta \mu}} - \sum_{\nu \in \omega_{\beta}} \frac{b_{\nu}^3}{R_{\nu \mu}} \right) \right] \quad (5.77)$$

$$V_{IVp}^{\beta} = - (z_p - Q_p) \frac{8\pi}{3\Omega_{IV}^{\beta}} \left[\frac{b_{\beta}^3}{R_{\beta p}} - \sum_{\mu \in \omega_{\beta}} \frac{b_{\mu}^3}{R_{\mu p}} \right], \quad p \in \omega_0 \quad (5.78)$$

$$V_{IVp}^{\beta \alpha} = - (z_p - Q_p) \frac{8\pi}{3\Omega_{IV}^{\beta}} \left[\frac{b_{\beta}^3}{R_{\beta p}} - \sum_{\mu \in \omega_{\beta}} \frac{b_{\mu}^3}{R_{\mu p}} \right], \quad p \in \omega_{\alpha}. \quad (5.79)$$

Resumindo, as equações (5.44), (5.50), (5.57), (5.66) e (5.72) constituem o potencial final da parte Coulombiana no MSM.

A parte do exchange $V_{X\alpha}(\vec{r})$ é feita da mesma maneira, e os resultados são dados por (5.32), (5.33), (5.34) e mais o da região IV que é

$$V_{X\alpha}^{IV} = - 6 \alpha \left[\frac{3}{8\pi} \rho_{IV}^{\beta} \right]^{1/3}. \quad (5.80)$$

Adicionando-se, então, (5.32), (5.33), (5.34) e (5.80) em (5.44), (5.50), (5.57), (5.66) e (5.72) temos o potencial completo do MSM.

C A P I T U L O 6

APLICAÇÃO PARA O ÍON $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

A estrutura eletrônica dos complexos de metais de transição foram intensamente estudadas nos últimos tempos, tanto teórica como experimentalmente.⁸⁰ A maioria dos cálculos teóricos foram feitos com os métodos semi-empíricos devido à dificuldade computacional. Recentemente, o método de espalhamento múltiplo padrão foi aplicado a esses complexos^{33,80}. Em particular, o íon $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (ferrocianeto) foi detalhadamente estudado por Guenzburger e colaboradores⁸⁰ por esse método. Uma distribuição de carga molecular bastante desviada daquela esperada, foi obtida. Por essa razão, escolhemos o ferrocianeto para a aplicação do modelo de "subcluster" molecular a fim de compararmos os resultados com os do EMP.

6.1 Resultado do EMP⁸⁰ para o $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

A divisão do espaço ocupado por íon $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ no EMP está indicado na Figura 6.1. Os raios das esferas foram escolhidos de tal maneira que a esfera atômica do Fe, centrada na origem do sistema de coordenadas, tangencia as esferas dos carbonos C, seus primeiros vizinhos. Cada esfera de C, por sua vez tangencia a esfera de N mais próximo. O conjunto das esferas dos nitrogênios formam os segundos vizinhos da esfera do Fe. A esfera externa está, também, centrada na origem das coordenadas e tangencia as esferas dos nitrogênios. Este conjunto forma um aglomerado com geometria de estrutura octaédrica pertencente ao grupo de simetria O_h .

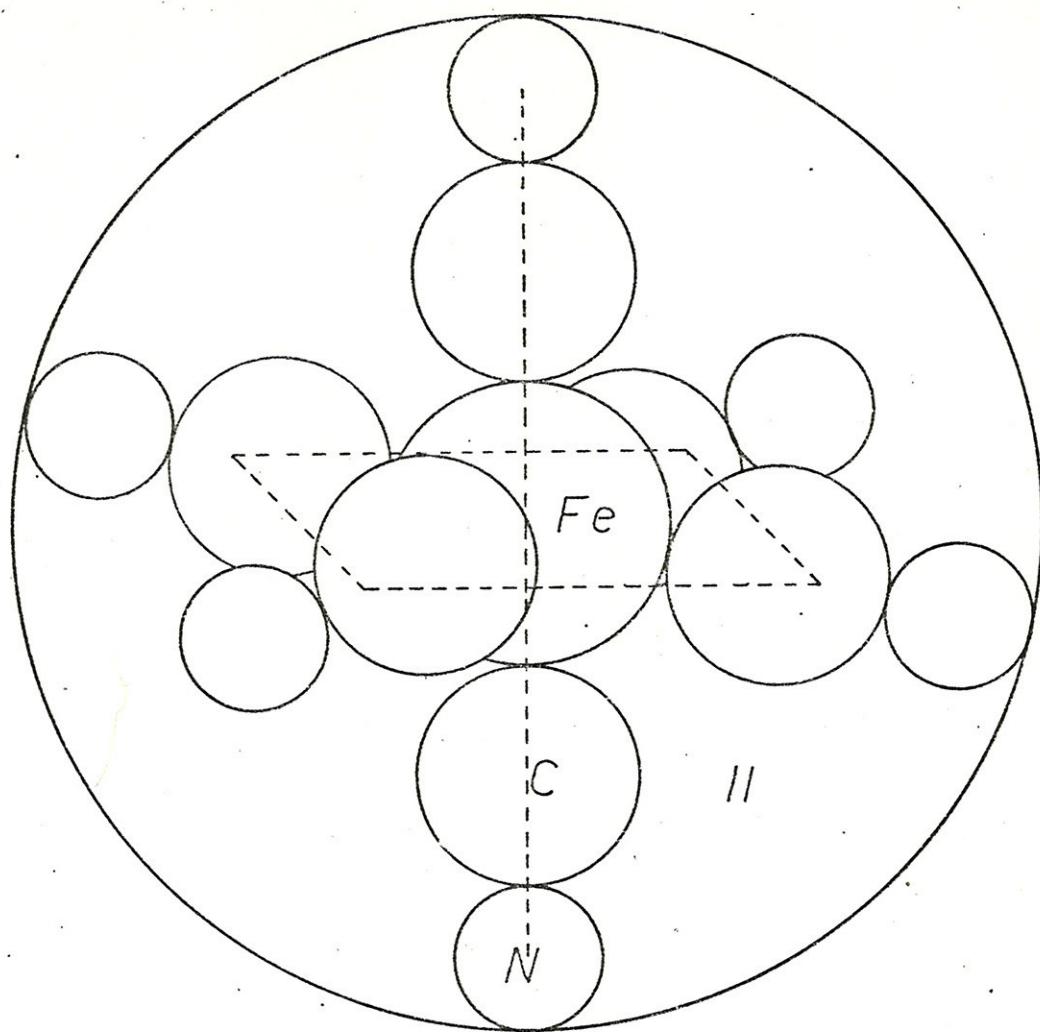


Figura 6.1

A esfera externa serve também como a "esfera de Watson"⁸⁷ onde uma carga é distribuída para simular o efeito de estabilização do íon. Essa carga chamada "carga de Watson" (Q_W) cria, no sistema, um potencial adicional dado por

$$V_W(r) = \begin{cases} -\frac{2Q_W}{b_0}, & r \leq b_0 \\ -\frac{2Q_W}{r}, & r > b_0 \end{cases} \quad (6.1a)$$

$$V_W(r) = \begin{cases} -\frac{2Q_W}{b_0}, & r \leq b_0 \\ -\frac{2Q_W}{r}, & r > b_0 \end{cases} \quad (6.1b)$$

em Rydbergs. O principal efeito deste potencial é provocar um desvio relativo dos níveis de energia do sistema.

Transcrevemos na Tabela 6.1, os parâmetros utilizados na referência 80. Para a aplicação do MSM, utilizaremos os mes-

mos parâmetros.

TABELA 6-1. Parâmetros usados para o $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ no EMP

Distâncias Interatômicas (em raios de Bohr)

$$\text{Fe} - \text{C} : 3.6282$$

$$\text{C} - \text{N} : 2.1863$$

Valores do α de Exchange

$$\alpha(\text{Fe}) = 0.71$$

$$\alpha(\text{C}) = 0.76$$

$$\alpha(\text{N}) = 0.75$$

$$\alpha(\text{II}) = \alpha(\text{III}) = 0.75$$

Raios das Esferas (em raios de Bohr)

$$R_{\text{Fe}} = 2.4818$$

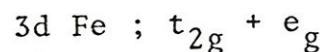
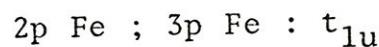
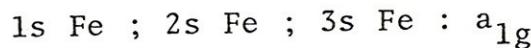
$$R_{\text{C}} = 1.1464$$

$$R_{\text{N}} = 1.0399$$

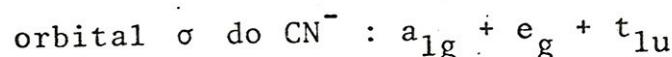
$$R_{\text{ext}} = 6.855$$

O íon $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ possui 108 elétrons no total e ocupam os orbitais moleculares classificados de acordo com as representações irreduutíveis do grupo de simetria O_h .

Se considerarmos o complexo com um caráter iônico podemos por teoria de grupos determinar quais são as simetrias dos estados ocupados pelos 108 elétrons. Os orbitais localizados no ferro são facilmente obtidos:



Para os orbitais localizados no CN^- temos,



orbital π do CN^- : $t_{1g} + t_{2g} + t_{1u} + t_{2u}$.

Considerando os 108 elétrons ocupando os níveis mais baixos do Fe e os níveis mais baixos com simetria σ e π do CN^- , encontramos a estrutura de níveis prevista por teoria de grupos e obtida pelos cálculos.

Neste trabalho não foi considerado o efeito de polarização de spin e, portanto, cada orbital tem uma degenerescência de spin, o que leva cada nível ter uma ocupação múltiplo de 2. Assim, temos ocupação 2 para os níveis a_{1g} , 4 para e_g , 6 para t_{1g} , t_{2g} , t_{1u} e t_{2u} .

Guenzburguer e colaboradores apresentam uma tabela de distribuições das cargas nas diversas regiões⁸⁰. Transcrevemos esses resultados na Tabela 6.2, onde reescrevemos as cargas do C e do N como sendo de cada esfera ao passo que na referência está com total nas 6 esferas.

Para efetuar esse cálculo, os autores utilizaram as ondas parciais $\ell = 0, 1, 2, 3$ e 4 na esfera externa e na esfera do Fe, $\ell = 0$ e 1 nas esferas do C e do N. Com isso a matriz secular tem a dimensão 6 na representação irreduzível a_{1g} , 6 na e_g , 4 na t_{1g} , 4 na t_{2g} , 8 na t_{1u} e 4 na t_{2u} .

Os resultados mostrados na Tabela 6.2 foram obtidos com a carga de Watson igual a $+5$, embora a carga $+4$ seria suficiente para estabilizar o íon. Os autores argumentam que $Q_W = +4$, apesar de ser suficiente para estabilizar o íon, coloca os níveis excitados muito próximo do contínuo o que torna inconvenientes em termos computacionais. Com $Q_W = +5$ meramente desloca as energias de uma quantidade quase constante. De fato isso é verdade, como podemos confirmar na Tabela 6.3, onde apresentamos os resultados com a carga de Watson igual a $+4$. Esses resultados foram obtidos por nós a partir do potencial convergido com $Q = +4$. O intuito de colocar essa tabela é utilizá-la pa-

ra a comparação com o resultado da primeira iteração do cálculo auto-consistente do MSM, tendo como partida o potencial de EMP convergido que referimos acima. A pequena diferença da distribuição de cargas entre os dois resultados não muda em nada o caráter dos orbitais moleculares, e portanto das conclusões a serem obtidas.

Um fato importante a observar nestas tabelas é a carga total na região II somando cerca de 30 elétrons (e^-) correspondendo a $\sim 28\%$ dos 108 elétrons. Por outro lado, a carga total no grupo CN é de ~ 8.3 e quando esperávamos um número mais próximo de 13 (se considerarmos CN neutro) ou 14 (se considerarmos o íon CN^-). Isto é devido à falha do modelo "muffin-tin" do potencial, o qual faz com que, nesse exemplo, os elétrons que compõem a ligação tripla do CN se espalhe para a região II.



4-

TABELA 6-2. Níveis de energia e distribuição de cargas no $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$
com carga de Watson = + 5

Níveis de energia (Ry)	Distribuição de cargas (%)					Ocu- pação
	Fe	C	N	II	III	
-509.355	100(1s)	—	—	—	—	2.0
-59.363	100(2s)	—	—	—	—	2.0
-51.351	100(2p)	—	—	—	—	6.0
-28.801	—	—	16.67(1s)	—	—	12.0
-20.912	—	16.67(1s)	—	—	—	12.0
-6.841 ($1a_{1g}$)	99.96	0	0	0.04	0	2.0
-4.506 ($1t_{1u}$)	99.80	0	0	0.20	0	6.0
-1.730 ($2a_{1g}$)	0.53	3.30	5.38	46.63	0.79	2.0
-1.721 ($2t_{1u}$)	0.11	3.28	5.63	45.78	0.69	6.0
-1.715 ($1e_g$)	0.08	3.33	5.70	44.53	1.22	4.0
-1.259 ($3a_{1g}$)	26.19	3.59	0.97	46.33	0.13	2.0
-1.083 ($3t_{1u}$)	8.25	3.00	2.90	55.87	0.49	6.0
-1.081 ($2e_g$)	38.36	3.67	1.28	30.84	1.11	4.0
-0.986 ($4a_{1g}$)	2.74	1.72	6.36	45.66	3.15	2.0
-0.959 ($1t_{2g}$)	22.16	2.36	1.98	50.16	1.64	6.0
-0.958 ($3e_g$)	12.43	1.78	5.93	35.53	5.80	4.0
-0.956 ($4t_{1u}$)	6.04	2.79	4.50	47.06	3.18	6.0
-0.858 ($1t_{2u}$)	0.31	2.42	4.63	55.04	2.36	6.0
-0.847 ($5t_{1u}$)	3.97	3.05	4.02	52.99	0.68	6.0
-0.825 ($1t_{1g}$)	0.15	2.38	5.35	50.39	3.12	6.0
-0.760 ($2t_{2g}$)	62.59	0.12	2.32	21.41	1.40	6.0
-0.516 ($5a_{1g}$)	3.28	0.35	0.29	64.37	28.58	0.0
-0.437 ($3t_{2g}$)	8.93	0.57	3.78	59.05	5.96	0.0
-0.435 ($4e_g$)	54.33	2.82	0.61	22.90	2.22	0.0
-0.431 ($6t_{1u}$)	1.38	2.85	2.78	49.65	15.23	0.0
-0.341 ($2t_{2u}$)	1.30	3.88	4.04	51.02	0.21	0.0
carga total	26.83 e	3.68 e	4.65 e	29.94e	1.22e	

TABELA 6-3. Níveis de energia e distribuição de cargas no $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$
com carga de Watson = + 4

Níveis de energia (Ry)	Distribuição de cargas (%)					Ocupação
	Fe	C	N	II	III	
-509.091	100(1s)	—	—	—	—	2.0
-59.101	100(2s)	—	—	—	—	2.0
-51.089	100(2p)	—	—	—	—	6.0
-28.511	—	—	16.67(1s)	—	—	12.0
-20.638	—	16.67(1s)	—	—	—	12.0
-6.577 ($1a_{1g}$)	100	—	—	—	—	2.0
-4.241 ($1t_{1u}$)	99.80	—	—	0.20	—	6.0
-1.459 ($2a_{1g}$)	0.52	3.31	5.39	46.51	0.78	2.0
-1.451 ($2t_{1u}$)	0.11	3.29	5.63	45.67	0.68	6.0
-1.445 ($1e_g$)	0.08	3.34	5.71	44.43	1.21	4.0
-0.988 ($3a_{1g}$)	26.11	3.61	0.97	46.31	0.13	2.0
-0.814 ($3t_{1u}$)	8.18	3.01	2.93	55.63	0.52	6.0
-0.812 ($2e_g$)	37.48	3.70	1.33	31.19	1.18	4.0
-0.715 ($4a_{1g}$)	2.73	1.72	6.40	45.33	3.25	2.0
-0.689 ($3e_g$)	12.75	1.83	5.93	34.85	5.88	4.0
-0.688 ($1t_{2g}$)	21.18	2.39	2.03	50.58	1.69	6.0
-0.685 ($4t_{1u}$)	6.07	2.81	4.49	46.91	3.24	6.0
-0.587 ($1t_{2u}$)	0.31	2.43	4.63	54.88	2.40	6.0
-0.576 ($5t_{1u}$)	3.87	3.04	4.02	53.06	0.69	6.0
-0.553 ($1t_{1g}$)	0.15	2.39	5.34	50.27	31.50	6.0
-0.492 ($2t_{2g}$)	21.18	2.39	2.03	50.58	1.69	6.0
-0.248 ($5a_{1g}$)	30.92	0.33	0.27	62.25	31.05	0.0
-0.168 ($4e_g$)	54.69	2.77	0.59	22.57	2.59	0.0
-0.166 ($3t_{2g}$)	89.11	0.55	3.71	58.41	7.10	0.0
-0.163 ($3t_{1u}$)	1.31	2.53	2.62	49.29	18.55	0.0
carga total	26.77	3.70	4.66	29.88	1.24	

6.2 Aplicação do MSM para $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

Para tentar corrigir a distribuição de cargas não realística citada na seção anterior, incluimos o "subcluster" que consiste no grupo CN envolto por uma esfera S, no caso do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (Fig. 6.2). Existe um total de seis "subclusters" equivalentes no sistema.

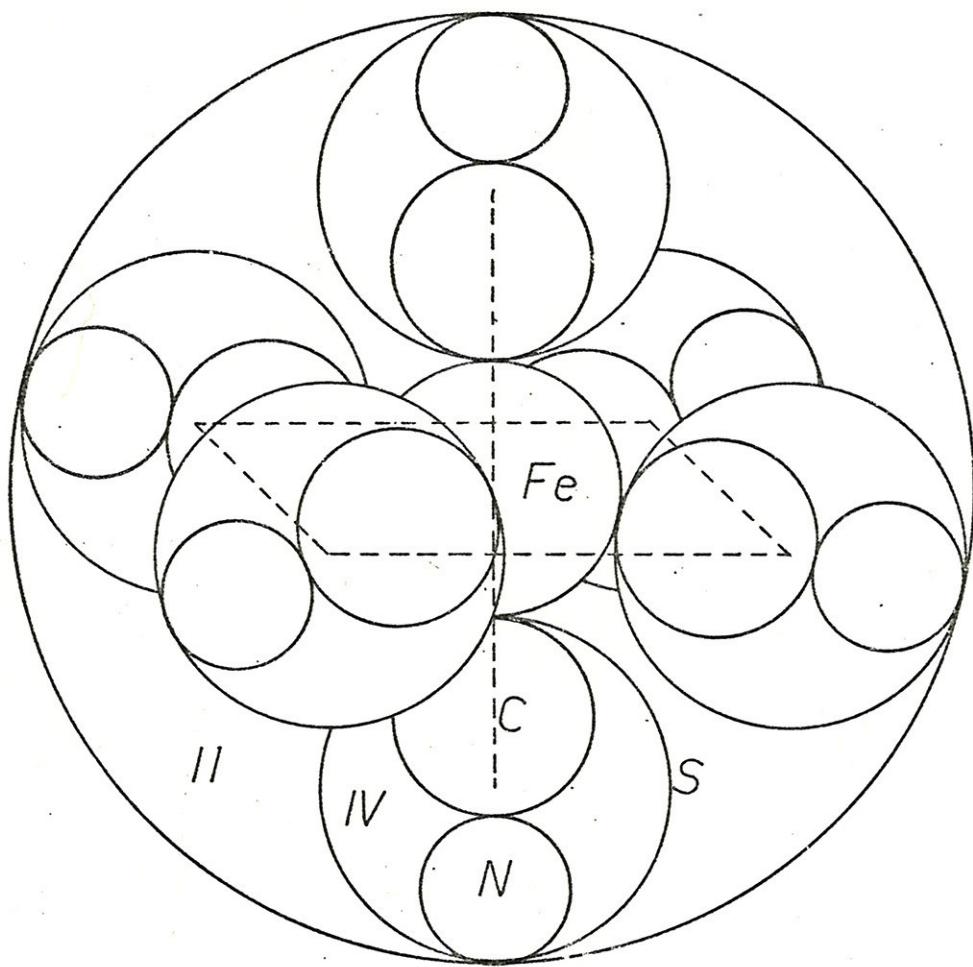


Figura 6.2

Os parâmetros usados são os mesmos da Tabela 6.1 onde acrescenta-se $R_S = 2.1863$ raios de Bohr e $\alpha(\text{IV}) = 0.75$ que são, respectivamente o raio da esfera do "subcluster" e o valor do α de exchange para a região IV. As ondas parciais usadas são as mesmas em todas as esferas e, além disso com ondas parciais $\ell = 0$ e 1 na esfera S, para a região II e para a região IV. Com isso, a dimensão da matriz secular passou a ser 10 para

a_{1g} , 10 para e_g , 6 para t_{1g} , 6 para t_{2g} , 14 para t_{1u} e 6 para t_{2u} . Observe que a dimensão da matriz secular, no caso do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, nem chegou a dobrar em relação ao do EMP que são respectivamente 6, 6, 4, 4, 8, 4.

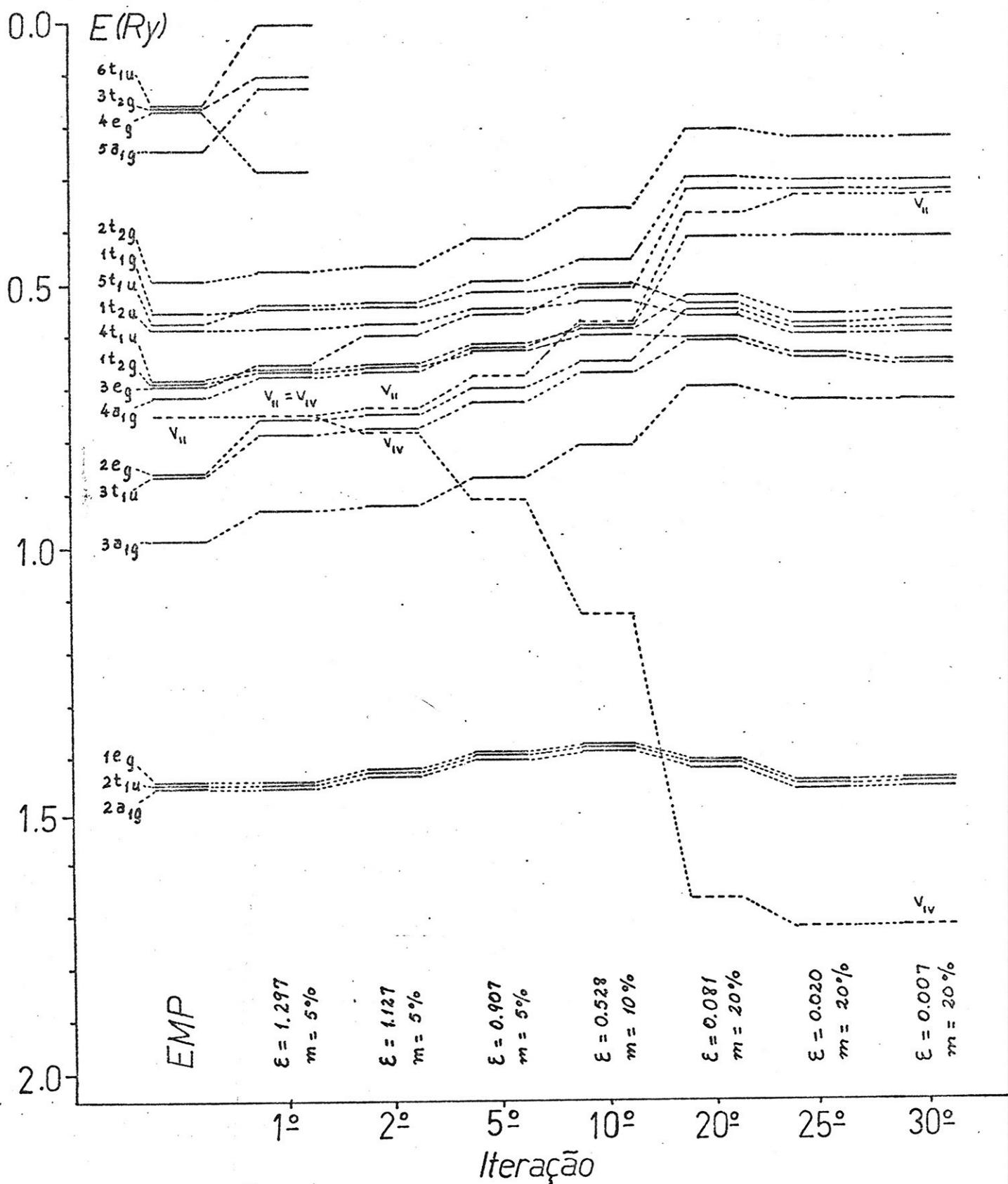
Começamos o cálculo com a carga de Watson igual a +4 e observámos que, também no caso do MSM, os níveis excitados ficam muito próximo do contínuo. Assim, refizemos os cálculos com carga +5. A Tabela 6.4 mostra o resultado da primeira iteração do MSM aplicado ao $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ tendo como potencial de partida o potencial convergido do EMP. Uma rápida comparação com a Tabela 6.3 mostra que uma quantidade significativa de cargas da região II já foram concentradas na vizinhança do grupo CN (região IV). Lembramos que os dois resultados provém do mesmo potencial. Para tornar a comparação entre as cargas coerentes, a partir dos dados da Tabela 6.3, adicionamos às cargas do C e do N as cargas contidas no volume igual à da região IV ao redor do CN. Disto resulta que a carga total no CN no modelo de EMP é ~ 9.1 e. Na primeira iteração do MSM temos ~ 11.2 e o que significa uma melhora sensível em relação ao EMP.

Descontando as cargas correspondentes à região IV, a carga na região II do EMP, com volume igual ao da região II do MSM, é ~ 25.6 e ao passo que a carga da região II do MSM é ~ 13.4 e. Este resultado mostra que, já na primeira iteração, as cargas são substancialmente concentradas na região IV, mesmo que ainda os resultados não tenham convergido (lembra que os resultados foram obtidos a partir do mesmo potencial).

A Figura 6.3 mostra o comportamento dos níveis de energia no $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ através do processo de auto-consistência. Inicialmente $V_{\text{IV}} \equiv V_{\text{II}}$ pois partimos do potencial do EMP; a medida que a auto-consistência se processa os potenciais V_{IV} e V_{II} se separam, tornando-se o V_{IV} bem profundo como é de se esperar.

TABELA 6-4. Níveis de energia e distribuição de cargas no $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$
da 1^a iteração do MSM com $Q_W = +4$

Níveis de energia (Ry)	Distribuição de cargas (%)						Ocupação
	Fe	C	N	II	IV	III	
-509.091	100(1s)	—	—	—	—	—	2.0
-59.101	100(2s)	—	—	—	—	—	2.0
-51.089	100(2p)	—	—	—	—	—	6.0
-28.511	—	—	16.67(1s)	—	—	—	12.0
-20.638	—	16.67(1s)	—	—	—	—	12.0
-6.577($1a_{1g}$)	100	—	—	—	—	—	2.0
-4.241($1t_{1u}$)	100	—	—	—	—	—	6.0
-1.459($2a_{1g}$)	0.50	3.29	5.22	9.54	6.35	0.81	2.0
-1.451($2t_{1u}$)	0.12	3.28	5.45	8.43	6.40	0.70	6.0
-1.445($1e_g$)	0.13	3.32	5.52	7.00	6.43	1.19	4.0
-0.930($3a_{1g}$)	19.71	2.54	1.84	39.10	2.41	0.44	2.0
-0.783($3t_{1u}$)	6.20	2.16	3.66	38.16	3.35	0.67	6.0
-0.758($2e_g$)	21.82	1.89	4.10	19.43	3.20	3.59	4.0
-0.673($4a_{1g}$)	0.87	2.21	5.33	21.07	4.70	4.60	2.0
-0.664($1t_{2g}$)	12.80	1.73	2.94	31.49	4.23	2.33	6.0
-0.662($4t_{1u}$)	1.06	2.35	4.29	26.65	4.72	4.10	6.0
-0.605($3e_g$)	22.03	3.06	3.10	13.40	4.27	2.26	4.0
-0.581($1t_{2u}$)	0.14	2.34	4.48	22.64	5.68	2.18	6.0
-0.547($1t_{1g}$)	0.05	2.48	5.04	16.29	6.06	2.14	6.0
-0.540($5t_{1u}$)	3.01	4.06	3.17	21.86	5.27	0.13	6.0
-0.474($2t_{2g}$)	79.77	0.35	0.82	7.23	0.88	0.72	6.0
-0.286($4e_g$)	58.86	2.99	2.06	12.09	1.63	0.05	0.0
-0.128($5a_{1g}$)	5.77	0.62	1.73	16.71	1.28	55.68	0.0
-0.103($3t_{2g}$)	0.45	0.17	3.90	32.78	2.44	27.72	0.0
carga total	26.36	3.62	4.55	13.36	3.02	1.18	



$$\epsilon = \frac{|V_{novo} - V_{antigo}|}{|V_{antigo}|}$$

m = mistura do V_{novo} para próxima iteração

Figura 6.3

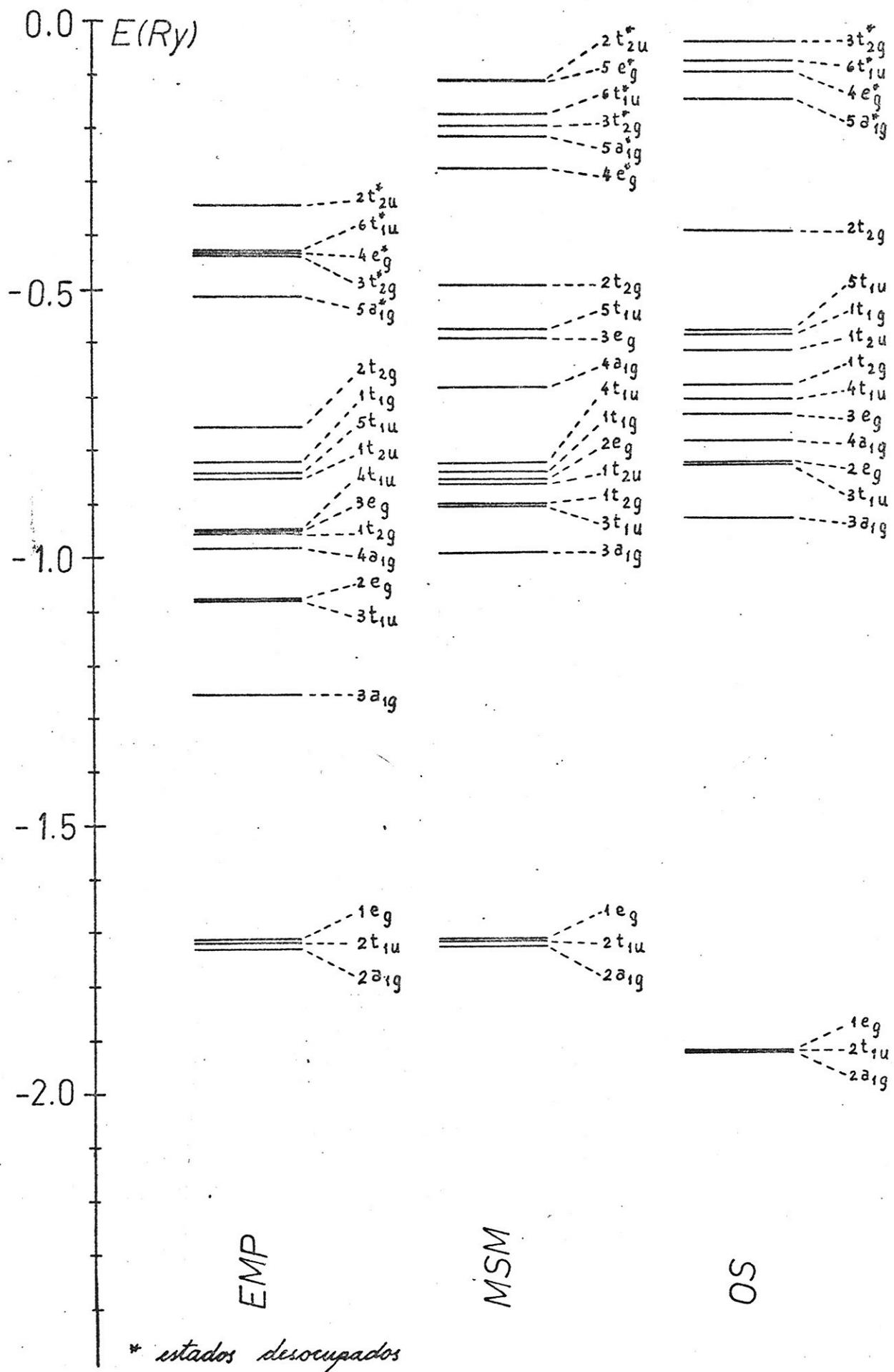
Processo de convergência no MSM.

A Tabela 6.5 mostra o resultado convergido do MSM com $Q_W = +5$. Podemos comparar com o resultado da Tabela 6.2 procedendo como acima. A carga total do grupo CN no EMP é ~ 9.1 e enquanto no MSM é ~ 11.2 e. Também a carga na região II, com igual volume do MSM, é ~ 25.6 e no EMP enquanto no MSM é ~ 12.6 e. Este resultado mostra que a inclusão do "subcluster" no espalhamento múltiplo, realmente, torna a distribuição das cargas mais realísticas agrupando - as "nos lugares corretos". Podemos afirmar que isto é uma evidência de que conseguimos corrigir, pelo menos em parte, os defeitos do método de espalhamento múltiplo com a inclusão dos "subclusters". O modelo "muffin-tin" do MSM é bem mais realístico que o do EMP.

Cabe ressaltar que, no nosso resultado, o último nível ocupado é o t_{2g} e o primeiro desocupado é e_g , em concordância com os cálculos prévios com os métodos tradicionais da química quântica (LCAO-MO)⁸⁸, enquanto o resultado do EMP dá o último nível ocupado como t_{2g} e o primeiro desocupado como a_{1g} (conforme podemos ver na Fig. 6.4).

TABELA 6-5. Níveis de energia e distribuição de cargas no $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$
do MSM com $Q_W = +5$

Níveis de energia (Ry)	Distribuição de cargas (%)						Ocupação
	Fe	C	N	II	IV	III	
-509.029	100(1s)	—	—	—	—	—	2.0
-58.988	100(2s)	—	—	—	—	—	2.0
-50.981	100(2p)	—	—	—	—	—	6.0
-28.205	—	—	16.67(1s)	—	—	—	12.0
-20.275	—	16.67(1s)	—	—	—	—	12.0
-6.520($1a_{1g}$)	100	—	—	—	—	—	2.0
-4.196($1t_{1u}$)	100	—	—	—	—	—	6.0
-1.725($2a_{1g}$)	0.50	2.90	4.32	9.54	7.66	0.74	2.0
-1.717($2t_{1u}$)	0.17	2.89	4.48	8.70	7.71	0.65	6.0
-1.714($1e_g$)	0.20	2.90	4.52	7.73	7.74	1.17	4.0
-0.993($3a_{1g}$)	18.23	2.17	2.48	33.85	3.12	1.25	2.0
-0.907($3t_{1u}$)	3.14	2.04	3.35	29.18	5.89	0.01	6.0
-0.904($1t_{2g}$)	2.03	1.92	3.30	24.21	6.81	1.60	6.0
-0.864($1t_{2u}$)	0.11	2.10	3.77	19.29	7.32	1.44	6.0
-0.855($2e_g$)	15.56	1.80	4.72	19.29	3.41	5.56	4.0
-0.843($1t_{1g}$)	0.05	2.17	3.98	16.18	7.51	1.74	6.0
-0.827($4t_{1u}$)	2.34	1.89	5.47	21.41	4.57	4.66	6.0
-0.684($4a_{1g}$)	3.21	3.36	6.53	26.90	0.30	8.73	2.0
-0.595($3e_g$)	29.84	3.70	4.31	16.95	0.0	5.18	4.0
-0.577($5t_{1u}$)	5.29	5.29	4.16	32.21	0.35	3.68	6.0
-0.493($2t_{2g}$)	90.87	0.06	0.20	6.20	0.20	0.15	6.0
-0.273($4e_g$)	54.10	3.12	0.62	18.41	0.59	1.54	0.0
-0.218($5a_{1g}$)	3.25	0.32	1.35	12.02	0.0	74.71	0.0
-0.198($3t_{2g}$)	0.07	0.05	0.63	19.62	0.28	74.63	0.0
-0.173($6t_{1u}$)	0.35	0.49	1.27	0.0	0.0	89.07	0.0
-0.112($5e_g$)	0.19	0.24	0.48	0.0	0.0	95.50	0.0
-0.110($2t_{2u}$)	0.0	0.01	0.34	10.12	0.10	87.19	0.0
carga total	26.50	3.61	4.53	12.61	3.09	3.09	

Figura 6.4

Comparação dos níveis de energia obtidos a partir de espalhamento múltiplo padrão (EMP), modelo de "subcluster" molecular (MSM) e modelo de superposição das esferas (OS).

6.3 Resultado do Modelo OS

Recentemente, Braga⁷⁷ e colaboradores calcularam a estrutura eletrônica do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ com o modelo de superposição de esferas ou OS. (Os resultados estão na Tabela 6.6). O modelo utilizado corresponde àquele descrito na Referência 59.

TABELA 6-6. Níveis de energia e distribuição de cargas do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ com o modelo OS. Carga de Watson = + 4

Níveis de energia (Ry)	Distribuição de cargas (%)					Ocupação
	Fe	C	N	II	III	
-508.984	100(1s)	—	—	—	—	2.0
-58.952	100(2s)	—	—	—	—	2.0
-50.943	100(2p)	—	—	—	—	6.0
-28.070	—	—	16.67(1s)	—	—	12.0
-19.949	—	16.67(1s)	—	—	—	12.0
-6.494(1a _{1g})	99.71	—	—	0.27	—	2.0
-4.160(1t _{1u})	99.08	0.02	—	0.80	—	6.0
-1.924(2a _{1g})	0.0	6.93	7.96	10.56	0.08	2.0
-1.922(2t _{1u})	0.0	6.89	7.95	10.88	0.07	6.0
-1.920(1e _g)	0.0	6.86	7.93	11.12	0.12	4.0
-0.929(3a _{1g})	9.24	6.81	1.85	38.52	0.26	2.0
-0.830(3t _{1u})	0.84	2.81	8.34	30.36	1.90	6.0
-0.822(2e _g)	8.11	3.61	7.14	23.55	3.84	4.0
-0.782(4a _{1g})	2.16	2.58	9.21	23.84	3.27	2.0
-0.733(3e _g)	26.69	5.43	3.81	15.69	2.18	4.0
-0.708(4t _{1u})	3.41	6.25	3.88	34.24	1.62	6.0
-0.680(1t _{2g})	6.84	4.56	4.38	38.48	1.07	6.0
-0.614(1t _{2u})	0.07	4.42	6.31	34.30	1.24	6.0
-0.587(1t _{1g})	0.03	4.29	6.94	30.87	1.69	6.0
-0.578(5t _{1u})	1.80	6.23	4.88	31.48	0.01	6.0
-0.390(2t _{2g})	75.96	0.01	1.65	13.57	0.57	6.0
-0.146(5a _{1g})	0.09	0.32	0.27	56.94	38.62	0.0
-0.094(4e _g)	60.93	3.52	0.53	12.59	2.22	0.0
-0.073(6t _{1u})	0.23	0.07	1.62	44.06	41.60	0.0
-0.038(3t _{2g})	2.30	0.09	2.86	49.57	30.41	0.0
carga total	24.90	5.09	5.80	16.98	1.48	

Observe que este resultado apresenta uma distribuição de carga muito mais realística do que EMP, com ~ 10.9 e no CN e ~ 17 e na região II. Entretanto, para se chegar a este resultado, foi necessário fazer uma superposição de esferas de C com a de N aumentando os seus raios de 40% em relação à da Tabela 6.1 e diminuindo o raio da esfera do Fe de tal maneira que tangencie a esfera do C. Os novos raios das esferas foram $R_C = 1.5716 a_0$, $R_N = 1.4258 a_0$, $R_{Fe} = 2.0246 a_0$ e $R_{ext} = 7.1631 a_0$. Além disso, mesmo com a superposição de esferas, o primeiro nível desocupado continua sendo a_{1g} conforme está ilustrado na Figura 6.4.

6.4 Comparação com Espectro de Raio X

A experiência de emissão fotoeletrônica de raio X é uma das técnicas espectroscópicas para o estudo da estrutura eletrônica dos materiais⁸⁹. A experiência consiste em medir a distribuição de energia dos fotoelétrons emitidos, obtendo diretamente informações a respeito da densidade de estados do material. Para compararmos os nossos cálculos com os dados experimentais, lançamos mão de uma função densidade de estado $\rho(\varepsilon)$, que nos sólidos é dada por

$$\rho(\varepsilon) = \sum_{\substack{\text{todos os} \\ \text{estados } i \\ \text{ocupados}}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_i)$$

onde ε_i é a energia orbital do estado i . Como na molécula temos um número finito de estados discretos ocupados, introduzimos uma aproximação gaussiana no lugar da função δ^{43} , isto é,

$$\rho(\varepsilon) = \sum_{\substack{\text{todos os} \\ \text{estados } i \\ \text{ocupados}}} \frac{n_i}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{(\varepsilon - \varepsilon_i)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (6.2)$$

onde ϵ_i é a energia orbital do estado i , n_i é o número de ocupação e σ é escolhido de maneira a fornecer a melhor resolução. Para os nossos resultados tomamos $\sigma = 0.35$ eV.

Prins e Biloen⁸⁹ obtiveram, recentemente, o espectro da emissão fotoeletrônica de raio X dos orbitais de valência do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Esse espectro encontra-se transcreto na Fig. 6.5. Em nossos cálculos as energias de ionização dos diferentes estados i , ϵ_i , foram obtidas por meio do conceito de estado de transição. O conceito permite obter auto-valores de energias mais compatíveis com a experiência, levando em conta a relaxação dos orbitais do sistema, que acompanha o processo de ionização. Este conceito foi estabelecido durante 1971 e 1972 por Leite, Ferreira e Slater^{21,27}. Em seguida, ajustamos ϵ_i do estado ocupado de energia mais alta com o pico de 2 eV. Com isso, deslocamos todos os outros ϵ_i de uma mesma quantidade. Usando essas energias, calculamos a função densidade de estados pela expressão (6.2), cujo gráfico se encontra também apresentado na Figura 6.5. Na mesma figura mostramos os níveis de energia obtidos através do conceito de estado de transição.

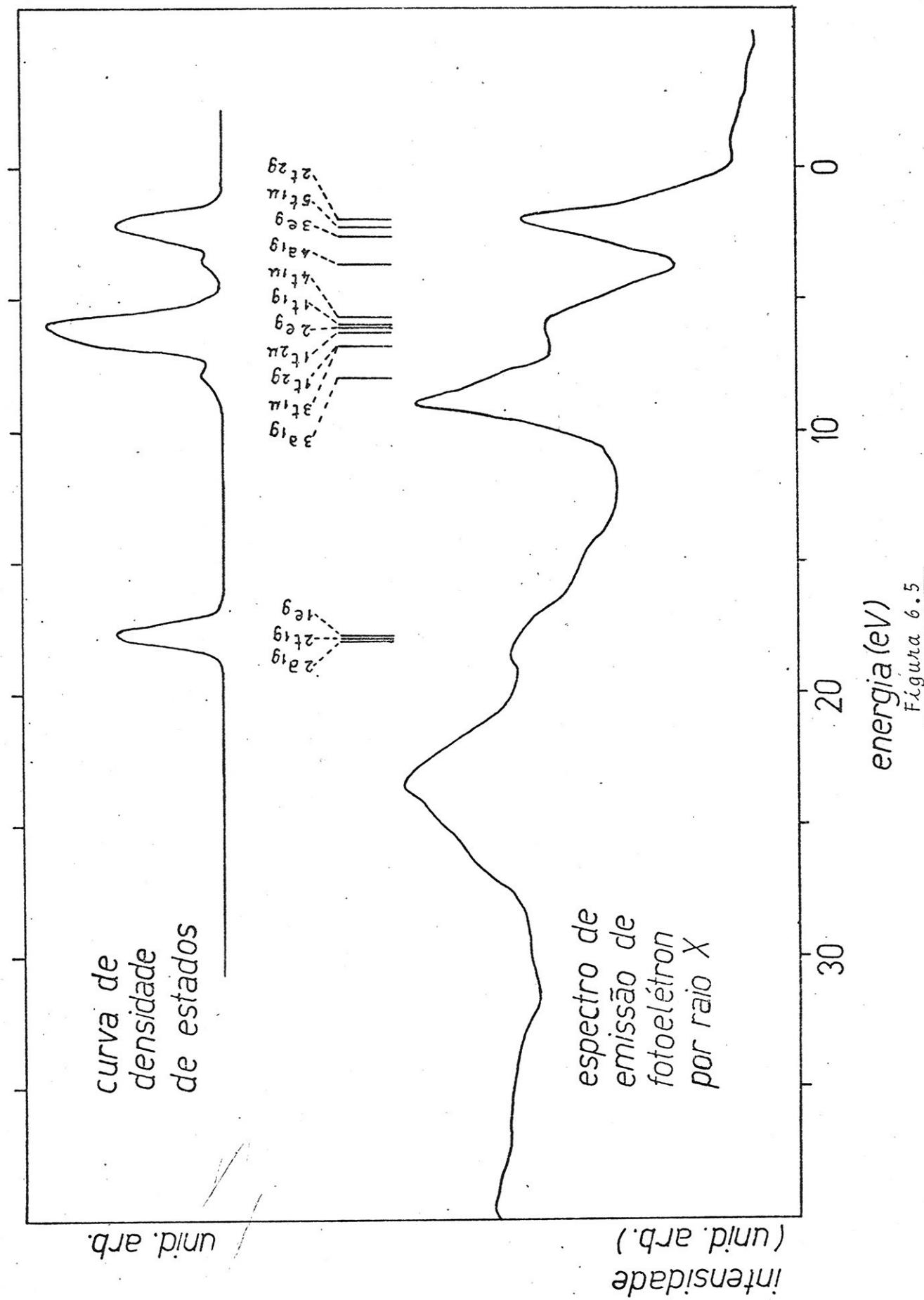
A função densidade de estados apresenta picos intensos em ~ 2.4 eV, ~ 6 eV, ~ 18 eV e picos de menor intensidade em ~ 3.7 eV e ~ 8 eV. O espectro experimental apresenta picos intensos em ~ 2 eV, ~ 9 eV e 23.5 eV, um pico de intensidade menor em ~ 18.5 eV e um ombro em ~ 6 eV.

Analisemos agora a função densidade de estados conjuntamente com as distribuições de cargas da Tabela 6.5. O orbital $2t_{2g}$ tem um caráter essencialmente do orbital d do Fe, com $\sim 91\%$ das cargas na esfera central. O caráter do orbital $5t_{1u}$ é essencialmente o do orbital σ do CN com $\sim 57\%$ das cargas concentradas nos 6 conjuntos de CN (região IV + esfera do C + esfera do N). O orbital $3e_g$ é um orbital híbrido entre o σ

do CN e 4p do Fe, tendo uma concentração de ~ 48% das cargas nos 6 conjuntos de CN e ~ 30% na esfera do Fe. Todos esses orbitais contribuem para a faixa em torno de 2.4 eV da curva da densidade de estados. Isto mostra que podemos interpretar a faixa em torno de 2 eV do espectro experimental como sendo devida ao conjunto dos orbitais d do Fe e σ do CN com uma participação do 4p do Fe também. Isto difere um pouco da interpretação de Prins e Biloen que atribui esse mesmo pico como sendo devido somente à ionização dos elétrons d do Fe⁸⁹.

A faixa em torno de 6 eV da curva da densidade de estados vem da contribuição dos níveis $1t_{1g}$, $1t_{2u}$, $1t_{2g}$, $4t_{1u}$, $3t_{1u}$ e $2e_g$. Os três primeiros são provenientes dos orbitais π do CN sendo a concentração das cargas nos 6 conjuntos CN, respectivamente, ~ 82%, ~ 79% e ~ 72%. Os dois últimos provêm dos orbitais σ do CN tendo ~ 72% e ~ 67% das cargas nos 6 conjuntos CN respectivamente. O nível $2e_g$ apresenta uma hibridização entre σ do CN e 4p do Fe com concentração de 54% das cargas nos 6 conjuntos CN e 16% na esfera do Fe. Interpretamos então, a faixa em torno de 6 eV do espectro experimental como sendo essencialmente devido a ionização dos orbitais σ e π do CN. Isto coincide com a interpretação de Prins e Biloen. Estes mesmos autores ainda comentam que a separação entre os níveis π e σ é, aparentemente, muito pequena para ser resolvida.

O pico de intensidade menor de 8 eV na curva da densidade de estados é devido ao orbital $3a_{1g}$ que tem o caráter σ do CN com ~ 47% das cargas nos 6 conjuntos e uma mistura do orbital 4s do Fe com ~ 18% de cargas na esfera do Fe (este orbital é também híbrido). Isto sustenta a interpretação de Prins e Biloen sobre o pico de 9 eV no espectro experimental, com a diferença que os nossos cálculos indicam a participação do orbital 4s do Fe.



No que se refere aos níveis do primeiro grupo de valência ($2a_{1g}$, $2t_{1u}$ e $2e_g$) que são provenientes do orbital σ do CN, o valor calculado (~ 18 eV) está muito diferente daquele do pico da curva experimental a que Prins e Biloen atribuem para o orbital σ de valência mais profundo do CN^- . Entretanto o espectro experimental apresenta um pico em 18.5 eV. Esse pico existe também em todas as curvas apresentadas na referência 90, aparecendo na região do 18.5 eV para cianetos de metais de transição e na região do 15 eV para NaCN, e suas origens não são muito bem explicadas. Apesar da interpretação diferir daquela do Prins e Biloen, podemos atribuir o nosso resultado para o pico em 18.5 eV como sendo devido ao orbital σ de valência mais profundo do CN^- . A justificativa está na própria referência 89, onde os autores reconhecem que o pico de 23.5 eV tem uma contribuição não desprezível devido às impurezas de oxigênio contidos nas amostras e põem em dúvida a origem deste pico. Esta diferença foi encontrada também por Guenzburger e colaboradores⁸⁰, com o EMP, que obtiveram ~ 15 eV. A partir daí inferiram a possibilidade de se atribuir a contribuição do σ de valência mais profundo do CN^- para o pico de 18.5 eV. O nosso resultado vem confirmar essa hipótese feita sobre os resultados do EMP.

Finalmente, a nossa curva da densidade de estados prevê um pico em 3.7 eV que não aparece no espectro experimental e é devido ao orbital $4a_{1g}$ que tem essencialmente o caráter σ do CN com 61% das cargas nos 6 conjuntos de CN, misturado com uma pequena quantidade do orbital s do Fe ($\sim 3\%$). Podemos sugerir que na curva experimental, esse pico foi absorvido pelo pico de 2 eV, pelo fato de ter uma densidade de estados muito baixa.

Uma outra maneira de se comparar é superpor o espectro calculado com a curva experimental como mostramos na Figu-

ra 6.5. A interpretação que podemos atribuir não muda muito em sua essência. Entretanto, fica muito difícil de prever certas estruturas que poderiam aparecer, como aquela que referimos no parágrafo anterior. Guenzburger e colaboradores⁸⁰ analizaram esse mesmo espectro experimental com a superposição do espectro de energia de ionização calculado por EMP. Os métodos EMP e MSM praticamente dão os mesmos resultados para os picos de baixas energias, entretanto o MSM atribui ao pico de 18.5 eV uma interpretação aparentemente mais realística.

6.5 Transições Óticas

Analisaremos agora as transições óticas no $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. O dipolo elétrico, $\vec{P} = -e\vec{r}$, pertence à representação t_{1u} no grupo O_h . O produto direto entre representações $t_{1u} \times \Gamma$, onde Γ é uma das representações irreduutíveis de O_h , tem paridade contrária à de Γ e, portanto, não contém nenhuma componente com a mesma paridade de Γ . Assim, as transições entre Γ e Γ' só serão possíveis entre estados de paridades contrárias, de maneira que o elemento de matriz $\langle \Gamma' | t_{1u} | \Gamma \rangle$ não se anule. Para isso, Γ' deve estar entre as representações irreduutíveis que compõem o produto direto $t_{1u} \times \Gamma$. Esta é a regra de seleção por paridade, que pode ser violada se a simetria do sistema for ligeiramente distorcida pela presença de vibração em certos modos. Em ambos os casos, misturam estados de paridade par com os de ímpar, resultando num elemento de matriz do momento dipolar não nulo.

No caso do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, temos o último nível ocupado t_{2g} completamente preenchido e assim, a simetria global do estado do íon é A_{1g} . Pelo exposto acima, somente é permitida a transição para o estado cuja simetria global é T_{1u} . Além dessas

transições podem ocorrer outras proibidas.

O espectro ótico do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ foi obtido por Gray e Beach e interpretado por eles usando o esquema de cálculo LCAO-MO⁸⁸. As transições obtidas estão transcritas na Tabela 6.7. Na mesma tabela apresentamos também os resultados dos cálculos com EMP e MSM, dentro deste esquema de interpretação somente para efeito de comparação.

TABEЛА 6-7. Transições Óticas do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ em unidade de 10^3 cm^{-1}

	EMP ^a		MSM		Transições Experimentais ^d
	Koop. ^b	cet ^c	Koop. ^b	cet ^c	
$2t_{2g} \rightarrow 4e_g$	35.65	35.85	24.08	30.40	($\Delta=33.8$) { 23.70 $^1A_{1g} \rightarrow ^3T_{1g}$ 31.00 $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$ 37.04 $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$
$2t_{2g} \rightarrow 6t_{1u}$	36.03	38.48	34.98	42.13	45.87 $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1u}$
$2t_{2g} \rightarrow 2t_{2u}$	45.95	48.33	41.92	49.59	50.00 $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1u}$
$2t_{2g} \rightarrow 3t_{2g}$	35.39	37.28	32.26	39.15	
$2t_{2g} \rightarrow 5a_{1g}$	26.74	29.66	30.10	36.98	

a : Ref. 80

b : Diferenças de auto-valores (Teorema de Koopmans) - Ref. 20

c : Conceito de estado de transição - Ref. 21 e 27

d : Ref. 80 e 88.

Esse esquema de interpretação apresentado na Tabela 6.7, é feito dentro do usual conceito de campo cristalino. É difícil uma comparação fiel entre teoria e experiência baseando-se nos resultados da Tabela 6.7.

Uma tentativa de dar uma interpretação teórica me-

lhor para o espectro ótico pode ser feita baseando-se no conceito de "joint density of states" que chamaremos de densidade de transições. Este conceito é discutido por Callaway⁹⁰ e foi recentemente adaptado para o estudo de impurezas em KCl⁷³. Este modelo molecular de interpretação explica espectro de absorção ótica como sendo formado de transições multi-eletatrônicas em vez de mono-eletatrônicas dada no enfoque do campo cristalino.

O cálculo das densidades de transições $N(\epsilon)$ permitidas por dipolo elétrico está baseada nas expressões:

$$N(\epsilon) = \sum_{\substack{\text{transições} \\ \text{permitidas}}} G_{ij} \quad (6.3)$$

onde para os sólidos

$$G_{ij} = n_i n_j \delta(\epsilon_j - \epsilon_i - \epsilon)$$

com n_i e n_j sendo as degenerescências dos níveis com energias ϵ_i e ϵ_j , respectivamente. Introduzindo um parâmetro de dispersão σ , podemos obter uma densidade de transições contínua, aproximando a função δ por uma gaussiana:

$$G_{ij} = \frac{n_i n_j}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{(\epsilon_j - \epsilon_i - \epsilon)^2}{2\sigma^2}\right]. \quad (6.4)$$

Cabe lembrar que a densidade de transições pode ser usada para localizar as possíveis posições dos picos de absorção do espectro ótico. Porém, não pode ser comparada diretamente com este espectro. A razão disso está no fato que a curva de absorção ótica é dada pela expressão

$$\alpha = \frac{8\pi^2 e^2}{m^2 n c \omega} \sum_{i,j} I_{ij} G_{ij},$$

dependendo de G_{ij} e do elemento de matriz de transição de dipolo elétrico I_{ij} e nós não consideraremos I_{ij} . Não temos portanto informações sobre as intensidades dos picos.

Através da expressão (6.3), construimos as densidades de transições cuja curva está na Figura 6.6. A posição dos

picos estão transcritas na Tabela 6.8, onde comparamos com as transições óticas experimentais medidas em soluções aquosas. Observemos que quatro dos cinco picos experimentais são interpretados razoavelmente com a margem de $\sim 10\%$, além de prever outros picos. Um dos picos experimentais não foi possível ser interpretado por este modelo.

TABELA 6-8. Comparação entre as posições dos picos de transição ótica obtidas experimentalmente e previstas teoricamente, em unidade de 10^3 cm^{-1} .

Experimental (Ref. 80 e 88)	MSM
23.70	
31.00	34.90
37.04	41.80
45.87	46.50
50.00	52.10
	55.80
	58.80

Mudando o parâmetro σ podemos, além dos resultados mostrados na Tabela 6.8, prever a existência de outros picos. É provável que de fato estes picos existam porém só observados em baixas temperaturas.

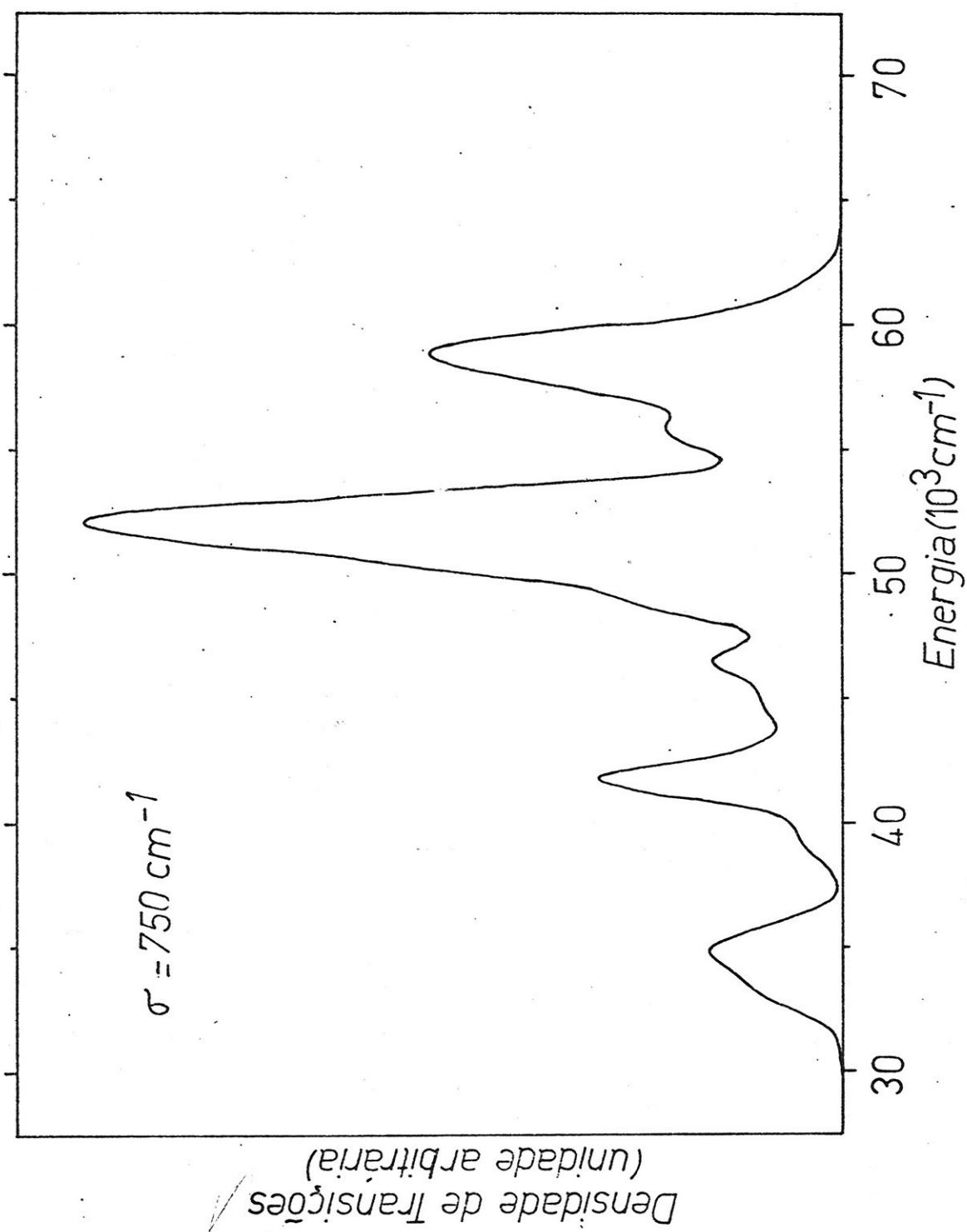


Figura 6.6

Densidade de transições para $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

C A P I T U L O 7C O N C L U S Õ E S

O modelo de espalhamento múltiplo na sua forma padrão tem um potencial constante único para região II. Quando este é aplicado no tratamento de uma variedade de materiais, que tem radicais ou moléculas que rodeiam um íon metálico, espalha de masiadamente as cargas dos ligantes. Assim o modelo conduz a estruturas eletrônicas não muito realísticas de moléculas ou "clusters".

A teoria do "subcluster" molecular desenvolvida por nós permitirá um estudo mais sistemático desses tipos de materiais. Nesta tese desenvolvemos esta teoria matemática completamente e fizemos uma aplicação simples ao "cluster" de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. O MSM corrige basicamente as deficiências apresentadas pelo EMP.

A introdução do "subcluster" provoca um aumento no tamanho da matriz secular. Isto aumenta também o tempo computacional. Entretanto, como a matriz secular do novo modelo contém muitos elementos nulos, espera-se que o tempo computacional não aumente muito. De fato, em um caso típico de uma iteração para o $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ com 25 níveis, o modelo padrão conclui o ciclo em ~ 5 minutos no computador Burroughs B-6700 se usar o procedimento de normalização por matriz. O modelo de "subcluster" faz o mesmo cálculo em ~ 6 minutos com o mesmo tipo de normalização. Concluimos então que o realismo físico pode ser melhorado sem a acréscimo a preciável de tempo computacional quando se introduz "subcluster".

Finalmente, os resultados obtidos mostram uma perspectiva animadora de se abrir um vasto campo de aplicação. Entre eles podemos citar como trabalho no futuro imediato, a aplicação em TTF e TCNQ (que são moléculas planas) onde os cálculos com espalhamento múltiplo padrão não deram bons resultados^{55,56}.

A P E N D I C E A

HARMÔNICOS ESFÉRICOS REAIS

Sejam os harmônicos esféricos convencionais $Y_{\ell m}(\hat{r})$ (com fase de Condon e Shortly⁹¹⁾ dados pela expressão

$$Y_{\ell m}(\hat{r}) = \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi}} \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!} P_{\ell}^m(\cos\theta) \exp(im\phi) \quad (\text{A.1})$$

onde $P_{\ell}^m(\cos\theta)$ são os polinômios associados de Legendre. A partir disso, define-se os harmônicos esféricos reais como sendo

$$Z_{\ell m}(\hat{r}) = \frac{1}{\sqrt{2(1+\delta_{m0})}} \left[Y_{\ell m}(\hat{r}) + (-1)^m Y_{\ell, -m}(\hat{r}) \right], \quad m \geq 0 \quad (\text{A.2})$$

$$Z_{\ell, -m}(\hat{r}) = \frac{-i}{\sqrt{2}} \left[Y_{\ell m}(\hat{r}) - (-1)^m Y_{\ell, -m}(\hat{r}) \right], \quad m > 0 . \quad (\text{A.3})$$

Usando (A.1) em (A.2) e (A.3) temos

$$Z_{\ell m}(\hat{r}) = \sqrt{\frac{2\ell+1}{2\pi(1+\delta_{m0})}} \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!} P_{\ell}^m(\cos\theta) \cos m\phi, \quad m \geq 0 \quad (\text{A.4})$$

$$Z_{\ell, -m}(\hat{r}) = \sqrt{\frac{2\ell+1}{2\pi}} \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!} P_{\ell}^m(\cos\theta) \sin m\phi, \quad m > 0 . \quad (\text{A.5})$$

Assim, $Z_{\ell m}(\hat{r})$ são reais.

A partir de (A.2) e (A.3) e da propriedade

$$Y_{\ell m}^*(\hat{r}) = (-1)^m Y_{\ell, -m}(\hat{r}) \quad (\text{A.6})$$

prova-se que

$$\sum_{m=-\ell}^{\ell} Z_{\ell m}(\hat{r}) Z_{\ell m}(\hat{R}) = \sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_{\ell m}^*(\hat{r}) Y_{\ell m}(\hat{R}) . \quad (\text{A.7})$$

Como consequência da igualdade (A.7), as funções $Z_{\ell m}(\hat{r})$ satisfazem o teorema de adição

$$\sum_{m=-\ell}^{\ell} Z_{\ell m}(\hat{r}) Z_{\ell m}(\hat{R}) = \frac{2\ell+1}{4\pi} P_{\ell}(\hat{r} \cdot \hat{R}) . \quad (\text{A.8})$$

Além disso, as funções $Z_{\ell m}(\hat{r})$ satisfazem as condições de ortonormalização

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} d\theta \sin\theta Z_{\ell',m'}(\hat{r}) Z_{\ell m}(\hat{r}) = \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} . \quad (\text{A.9})$$

A TABELA A abaixo mostra os harmônicos esféricos reais de ordem mais baixa.

TABELA A. Harmônicos Esféricos Reais
(fase de Condon e Shortley)

$Z_{00}(\hat{r})$	=	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
$Z_{11}(\hat{r})$	=	$-\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \cos\phi = -\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r}$
$Z_{10}(\hat{r})$	=	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r}$
$Z_{1,-1}(\hat{r})$	=	$-\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \sin\phi = -\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r}$
$Z_{22}(\hat{r})$	=	$\sqrt{\frac{5}{48\pi}} 3\sin^2\theta \cos 2\phi = \sqrt{\frac{5}{48\pi}} 3 \frac{x^2 - y^2}{r^2}$
$Z_{21}(\hat{r})$	=	$-\sqrt{\frac{5}{12\pi}} 3\sin\theta \cos\theta \cos\phi = -\sqrt{\frac{5}{12\pi}} 3 \frac{xz}{r^2}$
$Z_{20}(\hat{r})$	=	$\sqrt{\frac{5}{4\pi}} \frac{3}{2} \left(\cos^2\theta - \frac{1}{3} \right) = \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \frac{3}{2} \left(\frac{z^2}{r^2} - \frac{1}{3} \right)$
$Z_{2,-1}(\hat{r})$	=	$-\sqrt{\frac{5}{12\pi}} 3\sin\theta \cos\theta \sin\phi = -\sqrt{\frac{5}{12\pi}} 3 \frac{yz}{r^2}$
$Z_{2,-2}(\hat{r})$	=	$\sqrt{\frac{5}{48\pi}} 3\sin^2\theta \sin 2\phi = \sqrt{\frac{5}{48\pi}} 6 \frac{xy}{r^2}$

OBSERVAÇÃO: No texto principal e nos Apêndices seguintes denotamos o par (ℓ, m) por λ .

A P E N D I C E BI N T E G R A L D E G A U N T

Seja a expansão do produto de harmônicos esféricos reais:

$$z_{\lambda'}(\hat{r}) z_{\lambda}(\hat{r}) = \sum_{\Lambda} I_{\Lambda}(\lambda' | \lambda) z_{\Lambda}(\hat{r}) \quad (\text{B.1})$$

onde $I_{\Lambda}(\lambda' | \lambda)$ é a integral de Gaunt de harmônicos esféricos reais dada por

$$I_{\Lambda}(\lambda' | \lambda) = \int d\Omega z_{\lambda'}(\hat{r}) z_{\Lambda}(\hat{r}) z_{\lambda}(\hat{r}). \quad (\text{B.2})$$

Quais as condições que os índices $\lambda' = (\ell', m')$, $\lambda = (\ell, m)$ e $\Lambda = (L, M)$ devem satisfazer para que (B.2) não se anule?

Exceto por constante de normalização, o harmônico esférico $z_{\lambda}(\hat{r})$ é o produto de polinômio associado de Legendre, $P_{\ell}^{|m|}(\cos\theta)$ com $\cos|m|\phi$ (se $m \geq 0$) ou com $\sin|m|\phi$ (se $m < 0$). Isto significa que, a menos de uma constante multiplicativa, (B.2) é igual ao produto da integral

$$\int_0^{\pi} d\theta \sin\theta P_{\ell'}^{|m'|}(\cos\theta) P_L^{|M|}(\cos\theta) P_{\ell}^{|m|}(\cos\theta) \quad (\text{B.3})$$

com uma das oito integrais seguintes

$$\int_0^{2\pi} d\phi \cos|m'|\phi \cos|M|\phi \cos|m|\phi \quad (\text{B.4a})$$

$$\int_0^{2\pi} d\phi \cos|m'|\phi \sin|M|\phi \sin|m|\phi \quad (\text{B.4b})$$

$$\int_0^{2\pi} d\phi \sin|m'|\phi \sin|M|\phi \cos|m|\phi \quad (\text{B.4c})$$

$$\int_0^{2\pi} d\phi \sin|m'|\phi \cos|M|\phi \sin|m|\phi \quad (\text{B.4d})$$

$$\int_0^{2\pi} d\phi \cos|m'|\phi \sin|M|\phi \cos|m|\phi \quad (\text{B.4e})$$

$$\int_0^{2\pi} d\phi \cos|m'| \phi \cos|M| \phi \sin|m| \phi \quad (B.4f)$$

$$\int_0^{2\pi} d\phi \sin|m'| \phi \cos|M| \phi \cos|m| \phi \quad (B.4g)$$

$$\int_0^{2\pi} d\phi \sin|m'| \phi \sin|M| \phi \sin|m| \phi \quad (B.4h)$$

que dependem do conjunto (m', m, M) . Pelo cálculo direto, concluimos que as quatro últimas integrais se anulam para quaisquer valores de m' , m e M . As quatro primeiras só são diferentes de zero se uma das condições

$$|M| = |m'| + |m| \quad (B.5a)$$

$$|M| = |m| - |m'| \quad (\text{se } |m| \geq |m'|) \quad (B.5b)$$

$$\text{ou} \quad |M| = |m'| - |m| \quad (\text{se } |m| < |m'|) \quad (B.5c)$$

estiver satisfeita.

Pela propriedade

$$P_{\ell}^{|m|}(-x) = (-1)^{\ell+|m|} P_{\ell}^{|m|}(x)$$

onde $x = \cos\theta$, (B.3) pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} & \int_{-1}^1 dx P_{\ell'}^{|m'|}(x) P_L^{|M|}(x) P_{\ell}^{|m|}(x) = \\ &= \left(1 + (-1)^{\ell'+L+\ell} \right) \int_0^1 dx P_{\ell'}^{|m'|}(x) P_L^{|M|}(x) P_{\ell}^{|m|}(x). \end{aligned}$$

Assim, devemos ter, além das condições (B.5)

$$\ell' + L + \ell = \text{par} \quad (B.6)$$

para que (B.3), e portanto, (B.2) não se anule.

Para valores fixos de ℓ e ℓ' dados, temos as restrições

$$-\ell \leq m \leq \ell \quad (B.7a)$$

$$-\ell' \leq m' \leq \ell'. \quad (B.7b)$$

Com isso, o maior valor de $|M| = |m'| + |m|$ ocorre quando $|m| = \ell$

e $|m'| = \ell'$, ou seja

$$|M|_{\max} = \ell + \ell'. \quad (\text{B.8})$$

Este deve ser também o maior valor de L , pois, caso contrário, os valores de $|M|$ maiores que o de (B.8) seriam permitidos. Portanto, o limite superior de L para que (B.2) não se anule é

$$L_{\max} = \ell + \ell'. \quad (\text{B.9})$$

As relações (B.7) nos mostra que temos $(2\ell+1)$ valores de m e $(2\ell'+1)$ valores de m' possíveis. Isto significa que temos $(2\ell+1)(2\ell'+1)$ valores possíveis de M , que deve ser igual a soma de $(2L+1)$ possibilidade de M para cada L . Então,

$$\sum_{L_{\min}}^{L_{\max}} (2L+1) = (2\ell+1)(2\ell'+1). \quad (\text{B.10})$$

O lado esquerdo dessa igualdade forma uma progressão aritmética de razão 2, cujos extremos são respectivamente $(2L_{\min} + 1)$ e $(2L_{\max} + 1)$. Então,

$$\sum_{L_{\min}}^{L_{\max}} (2L+1) = (L_{\max} + 1)^2 - L_{\min}^2$$

que substituindo em (B.10), obtemos

$$L_{\min}^2 = (\ell - \ell')^2$$

o que nos dá o limite inferior de L como sendo

$$L_{\min} = |\ell - \ell'|. \quad (\text{B.11})$$

Portanto, (B.9) e (B.11) fornece a outra condição para que (B.2) não se anule, isto é,

$$|\ell - \ell'| \leq L \leq \ell + \ell'. \quad (\text{B.12})$$

Além dessas propriedades, a integral de Gaunt de harmônicos esféricos reais é invariante com a permutação de índices, isto é,

$$I_{\Lambda}(\lambda'|\lambda) = I_{\Lambda}(\lambda|\lambda') = I_{\lambda}(\lambda'|\Lambda) = I_{\lambda}(\Lambda|\lambda') = I_{\lambda},(\Lambda|\lambda) = I_{\lambda},(\lambda|\Lambda). \quad (\text{B.13})$$

A PÊNDICE C

DEDUÇÃO DE EXPANSÃO DAS ONDAS ESPALHADAS

Consideremos a expansão da onda plana⁹¹

$$\exp(i\vec{\chi} \cdot \vec{r}) = 4\pi \sum_{\lambda} i^{\ell} j_{\ell}(xr) z_{\lambda}(\hat{r}) z_{\lambda}(\hat{\chi}) \quad (C.1)$$

onde $j_{\ell}(x)$ é a função esférica de Bessel^{91,92}. Podemos expressar a expansão da seguinte onda plana de duas maneiras equivalentes:

$$\exp[i\vec{\chi} \cdot (\vec{R}-\vec{r})] = 4\pi \sum_{\lambda''} i^{\ell''} j_{\ell''}(x|\vec{R}-\vec{r}|) z_{\lambda''}(\widehat{R-r}) z_{\lambda''}(\hat{\chi}) \quad (C.2)$$

e

$$\begin{aligned} \exp[i\vec{\chi} \cdot (\vec{R}-\vec{r})] &= \exp(i\vec{\chi} \cdot \vec{R}) \exp(-i\vec{\chi} \cdot \vec{r}) = \\ &= 4\pi \sum_{\Lambda} i^L j_L(xR) z_{\Lambda}(\hat{R}) z_{\Lambda}(\hat{\chi}) 4\pi \sum_{\lambda'} (-i)^{\ell'} j_{\ell'}(xr) z_{\lambda'}(\hat{r}) z_{\lambda'}(\hat{\chi}). \end{aligned} \quad (C.3)$$

Multiplicando ambos os membros de (C.2) por $z_{\lambda}(\hat{\chi})$ e integrando sobre o ângulo sólido $d\Omega_{\chi} = \sin\theta_{\chi} d\theta_{\chi} d\phi_{\chi}$ e levando em conta a ortonormalidade dos harmônicos esféricos, (A.9), temos

$$\int \exp[i\vec{\chi} \cdot (\vec{R}-\vec{r})] z_{\lambda}(\hat{\chi}) d\Omega_{\chi} = 4\pi i^{\ell} j_{\ell}(x|\vec{R}-\vec{r}|) z_{\lambda}(\widehat{R-r}). \quad (C.4)$$

Com o mesmo procedimento em (C.3), obtemos

$$\begin{aligned} \int \exp[i\vec{\chi} \cdot (\vec{R}-\vec{r})] z_{\lambda}(\hat{\chi}) d\Omega_{\chi} &= \\ &= 4\pi \sum_{\lambda'} j_{\ell'}(xr) z_{\lambda'}(\hat{r}) 4\pi \sum_{\Lambda} i^{L-\ell'} I_{\Lambda}(\lambda'|\lambda) z_{\Lambda}(\hat{R}) j_L(x\hat{R}) \end{aligned} \quad (C.5)$$

onde $I_{\Lambda}(\lambda'|\lambda)$ é a integral de Gaunt descrito detalhadamente no Apêndice B. Portanto, os membros direitos de (C.4) e (C.5) são iguais. Assim, obtemos a identidade

$$\begin{aligned} j_{\ell}(x|\vec{R}-\vec{r}|) z_{\lambda}(\widehat{R-r}) &= \\ &= \sum_{\lambda'} j_{\ell'}(xr) z_{\lambda'}(\hat{r}) 4\pi \sum_{\Lambda} i^{L-\ell'-\ell} I_{\Lambda}(\lambda'|\lambda) z_{\Lambda}(\hat{R}) j_L(xR). \end{aligned} \quad (C.6)$$

Consideremos também a expansão da onda esférica

$$\frac{\exp(i\chi|\vec{R}-\vec{r}|)}{4\pi|\vec{R}-\vec{r}|} = i\chi \sum_{\lambda} j_{\lambda}(x r_{<}) h_{\lambda}^{(1)}(x r_{>}) z_{\lambda}(\hat{r}) z_{\lambda}(\hat{R}) \quad (C.7)$$

cuja parte real é

$$\frac{\cos(\chi|\vec{R}-\vec{r}|)}{4\pi|\vec{R}-\vec{r}|} = -x \sum_{\lambda} j_{\lambda}(x r_{<}) n_{\lambda}(x r_{>}) z_{\lambda}(r) z_{\lambda}(R) \quad (C.8)$$

onde $r_{<} = \min(R, r)$, $r_{>} = \max(R, r)$, $n_{\lambda}(x)$ é a função esférica de Neumann^{91,92} e $h_{\lambda}^{(1)}(x) = j_{\lambda}(x) + i n_{\lambda}(x)$ é a função esférica de Hankel de primeira espécie.

A expressão para $|\vec{R}-\vec{r}| > r'$

$$\frac{\cos(\chi|\vec{R}-\vec{r}-\vec{r}'|)}{4\pi|\vec{R}-\vec{r}-\vec{r}'|} = -x \sum_{\lambda} j_{\lambda}(x r') z_{\lambda}(\hat{r}') n_{\lambda}(x|\vec{R}-\vec{r}|) z_{\lambda}(\widehat{R-r}) \quad (C.9)$$

e para $R > |\vec{r} + \vec{r}'|$

$$\frac{\cos(\chi|\vec{R}-\vec{r}-\vec{r}'|)}{4\pi|\vec{R}-\vec{r}-\vec{r}'|} = -x \sum_{\Lambda} n_{\Lambda}(x R) z_{\Lambda}(\hat{R}) j_{\Lambda}(x|\vec{r}+\vec{r}'|) z_{\Lambda}(\widehat{r+r'}) \quad (C.10)$$

são equivalentes desde que $R > r$ e $R > r'$. Usando (C.6), a expressão (C.10) toma a forma

$$\frac{\cos(\chi|\vec{R}-\vec{r}-\vec{r}'|)}{4\pi|\vec{R}-\vec{r}-\vec{r}'|} = -x \sum_{\lambda} j_{\lambda}(x r') z_{\lambda}(\hat{r}') \cdot \\ \cdot \sum_{\lambda'} j_{\lambda'}(x r) z_{\lambda'}(\hat{r}) 4\pi \sum_{\Lambda} i^{L-\lambda-\lambda'} I_{\Lambda}(\lambda'|\lambda) z_{\Lambda}(\hat{R}) n_{\Lambda}(x R). \quad (C.11)$$

Assim, igualando os membros direitos de (C.9) e (C.11), temos a identidade (para $R > r$)

$$n_{\lambda}(x|\vec{R}-\vec{r}|) z_{\lambda}(\widehat{R-r}) = \\ = \sum_{\lambda'} j_{\lambda'}(x r) z_{\lambda'}(\hat{r}) 4\pi \sum_{\Lambda} i^{L-\lambda-\lambda'} I_{\Lambda}(\lambda'|\lambda) z_{\Lambda}(\hat{R}) n_{\Lambda}(x R). \quad (C.12)$$

Por outro lado, para $r > |\vec{R}-\vec{r}'|$ temos

$$\frac{\cos(\chi|\vec{R}-\vec{r}-\vec{r}'|)}{4\pi|\vec{R}-\vec{r}-\vec{r}'|} = -x \sum_{\lambda'} n_{\lambda'}(x r) z_{\lambda'}(\hat{r}) j_{\lambda'}(x|\vec{R}-\vec{r}'|) z_{\lambda'}(\widehat{R-r'}) \quad (C.13)$$

que usando (C.6), torna-se

$$\frac{\cos(x|\vec{R}-\vec{r}-\vec{r}'|)}{4\pi |\vec{R}-\vec{r}-\vec{r}'|} = -x \sum_{\lambda} j_{\lambda}(xr') z_{\lambda}(\hat{r}') .$$

$$+ \sum_{\lambda'} n_{\lambda'}(xr) z_{\lambda'}(\hat{r}) 4\pi \sum_{\Lambda} i^{L-\lambda-\lambda'} I_{\Lambda}(\lambda'|\lambda) z_{\Lambda}(\hat{R}) j_{\Lambda}(xR) . \quad (C.14)$$

Esta expressão é equivalente a (C.9) desde que tenhamos $r > R$ e $r > r'$. Então (para $R < r$),

$$n_{\lambda}(x|\vec{R}-\vec{r}|) z_{\lambda}(\widehat{R-r}) =$$

$$= \sum_{\lambda'} n_{\lambda'}(xr) z_{\lambda'}(\hat{r}) 4\pi \sum_{\Lambda} i^{L-\lambda-\lambda'} I_{\Lambda}(\lambda'|\lambda) z_{\Lambda}(\hat{R}) j_{\Lambda}(xR) . \quad (C.15)$$

Consideremos também a expansão

$$\exp(-\vec{x} \cdot \vec{r}) = 4\pi \sum_{\lambda} (-1)^{\lambda} i_{\lambda}(xr) z_{\lambda}(\hat{r}) z_{\lambda}(\hat{x}) \quad (C.16)$$

(onde $i_{\lambda}(x) = i^{-\lambda} j_{\lambda}(ix)$ é a função esférica de Bessel modificada) que pode ser obtida de (C.1) trocando-se x por ix . Procedendo de maneira análoga, obtemos a identidade

$$i_{\lambda}(x|\vec{R}-\vec{r}|) z_{\lambda}(\widehat{R-r}) =$$

$$= \sum_{\lambda'} i_{\lambda'}(xr) z_{\lambda'}(\hat{r}) 4\pi \sum_{\Lambda} (-1)^{L+\lambda} I_{\Lambda}(\lambda'|\lambda) z_{\Lambda}(\hat{R}) i_{\Lambda}(xR) . \quad (C.17)$$

Fazendo a troca de x por ix em (C.7), temos

$$\frac{\exp(-x|\vec{R}-\vec{r}|)}{4\pi |\vec{R}-\vec{r}|} = x \sum_{\lambda} (-1)^{\lambda} i_{\lambda}(xr) k_{\lambda}^{(1)}(xr) z_{\lambda}(\hat{r}) z_{\lambda}(\hat{R}) \quad (C.18)$$

onde $k_{\lambda}^{(1)}(x) = -i^{-\lambda} h_{\lambda}^{(1)}(ix)$ e, procedendo como nos casos de (C.12) e (C.15) obtemos as identidades

$$k_{\lambda}^{(1)}(x|\vec{R}-\vec{r}|) z_{\lambda}(\widehat{R-r}) =$$

$$= \sum_{\lambda'} i_{\lambda'}(xr) z_{\lambda'}(\hat{r}) 4\pi \sum_{\Lambda} (-1)^{L+\lambda} I_{\Lambda}(\lambda'|\lambda) z_{\Lambda}(\hat{R}) k_{\Lambda}^{(1)}(xR) \quad (C.19)$$

para $R > r$ e

$$\begin{aligned}
 k_{\lambda}^{(1)}(\chi | \vec{R} - \vec{r} |) z_{\lambda}(\widehat{\vec{R} - \vec{r}}) &= \\
 = \sum_{\lambda'} k_{\lambda'}^{(1)}(\chi r) z_{\lambda'}(\hat{r}) & 4\pi \sum_{\Lambda} (-1)^{L+\lambda} I_{\Lambda}(\lambda' | \lambda) z_{\Lambda}(\hat{R}) i_L(\chi R) \quad (C.20) \\
 \text{para } R < r .
 \end{aligned}$$

A P E N D I C E D

CÁLCULO DA MÉDIA ESFÉRICA E DA INTEGRAL VOLUMÉTRICA

D.1 Cálculo da média esférica em torno de um centro; de uma função esfericamente simétrica em torno de outro centro

Seja uma função $f(\xi)$ esfericamente simétrica em torno de um centro A. A média esférica de $f(\xi)$ em torno de um outro centro B que dista D de A é dada pela fórmula

$$\begin{aligned} \langle f(r) \rangle &= \frac{\iiint f\left(\sqrt{r^2 + D^2 - 2Dr \cos\theta}\right) r^2 \sin\theta \, d\theta \, d\phi}{\iiint r^2 \sin\theta \, d\theta \, d\phi} = \\ &= -\frac{1}{2} \iiint f\left(\sqrt{r^2 + D^2 - 2Dr \cos\theta}\right) \sin\theta \, d\theta = \frac{1}{2Dr} \int_{|D-r|}^{D+r} f(\xi) \xi \, d\xi \quad (\text{D.1}) \end{aligned}$$

onde r , D , θ e ξ estão indicados na Figura D.1.

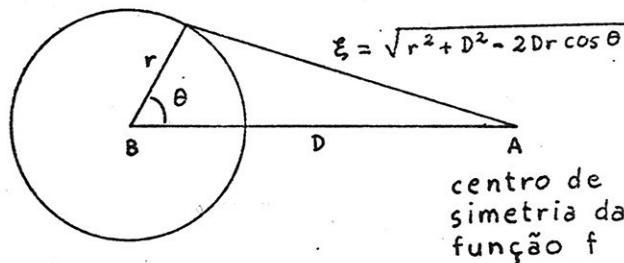


Figura D.1

Se, por exemplo, a função f for um potencial do tipo Coulombiano, $f(R) = A/R$, então

$$\langle f(r) \rangle = \begin{cases} A/D & \text{se } r < D \\ A/r & \text{se } r > D \end{cases} \quad (\text{D.2a})$$

$$\langle f(r) \rangle = \begin{cases} A/D & \text{se } r < D \\ A/r & \text{se } r > D \end{cases} \quad (\text{D.2b})$$

D.2 Cálculo de integrais volumétricas de $1/r$, $1/|\vec{r} \pm \vec{D}|$ e $|\vec{r} \pm \vec{D}|^2$, numa esfera de raio b

Os resultados das integrais que se seguem são utilizados para o cálculo da média volumétrica dos potenciais no capítulo 5.

Pelo teorema de adição⁹¹, podemos escrever

$$\frac{1}{|\vec{r} \pm \vec{D}|} = 4\pi \sum_{\lambda} \frac{(-1)^{\lambda}}{2\lambda + 1} \frac{r_{<}^{\lambda}}{r_{>}^{\lambda+1}} Y_{\lambda}^{*}(\hat{r}) Y_{\lambda}(\hat{D})$$

onde $Y_{\lambda}(\hat{r})$ é o harmônico esférico convencional e $(-1)^{\lambda}$ aparece no caso $1/|\vec{r} + \vec{D}|$. Levando em conta que

$$\int d\Omega Y_{\lambda}^{*}(\hat{r}) = \sqrt{4\pi} \delta_{\lambda,0}$$

temos

$$\int_{\text{esfera de raio } b} \frac{1}{|\vec{r} \pm \vec{D}|} dv = \begin{cases} 4\pi \left(\frac{b^2}{2} - \frac{D^2}{6} \right) & \text{se } b > D \\ 4\pi \frac{b^3}{3D} & \text{se } b < D \end{cases} \quad (\text{D.3a})$$

$$\int_{\text{esfera de raio } b} \frac{1}{|\vec{r} + \vec{D}|} dv = \begin{cases} 4\pi \left(\frac{b^2}{2} - \frac{D^2}{6} \right) & \text{se } b > D \\ 4\pi \frac{b^3}{3D} & \text{se } b < D \end{cases} \quad (\text{D.3b})$$

Os vetores \vec{r} e \vec{D} estão indicados nas Figuras D.2a e D.2b.

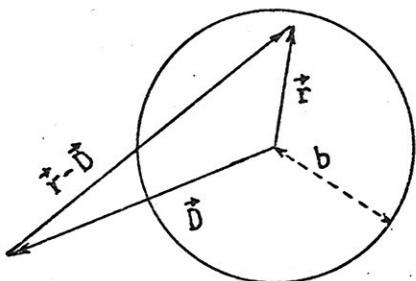


Figura D.2a

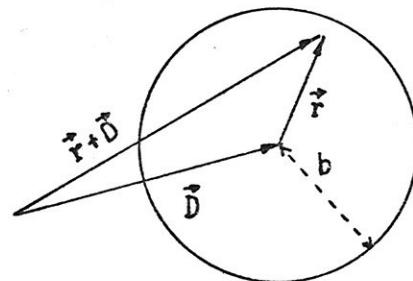


Figura D.2b

Se γ é o ângulo entre \vec{r} e \vec{D} das figuras D.2a e D.2b, temos

$$\cos\gamma = \cos\theta \cos\theta' + \sin\theta \sin\theta' \cos(\phi - \phi')$$

onde (θ, ϕ) e (θ', ϕ') são respectivamente as coordenadas angulares

lares de \vec{r} e \vec{D} . Considerando o resultado das integrais

$$\int_0^\pi \cos\theta \sin\theta d\theta = 0 \quad \text{e} \quad \int_0^{2\pi} \cos(\phi - \phi') d\phi = 0$$

resulta que

$$\int_{\text{esfera}} |\vec{r} \pm \vec{D}|^2 dv = 4\pi b^3 \left(\frac{b^2}{5} + \frac{D^2}{3} \right). \quad (\text{D.4})$$

Finalmente, a integral de $1/r$ sobre esfera de raio

b é

$$\int_{\text{esfera}} \frac{1}{r} dv = \int_0^b \frac{1}{r} r^2 dr \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin\theta d\theta = 4\pi \frac{b^2}{2}. \quad (\text{D.5})$$

REFERÉNCIAS

1. J.C. Slater, J. Chem. Phys. 43, S228 (1965).
2. F.C. Smith, Jr. e K.H. Johnson, Phys. Rev. Lett. 22, 1168 (1969).
3. K.H. Johnson, Annu. Rev. Phys. Chem. 26, 39 (1975).
4. F. Herman, J. Phys. 33C3, 13 (1972).
Mesmo artigo em IBM Research (Preprint) RJ 1020 (#= 17352)
May 2, 1972.
5. E. Wigner e F. Seitz, Phys. Rev. 43, 804 (1933).
6. J.C. Slater, Phys. Rev. 45, 794 (1934).
7. G.E. Kimball, J. Chem. Phys. 3, 560 (1935).
8. W. Shockley, Phys. Rev. 52, 866 (1937).
9. S.L. Altmann, em Orbital Theories of Molecules and Solids
(Clarendon, Oxford, 1974).
10. J.R. Leite, B.I. Bennett e F. Herman, Phys. Rev. B 12, 1466 (1975).
11. J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
12. M. Costas e A. Garritz, Int. J. Quant. Chem. S13, 141 (1979).
13. R. Keown, Phys. Rev. 150, 568 (1966).
14. U. Rössler e M. Lietz, Phys. Status Solidi 17, 597 (1966).
15. J.C. Slater, Quantum Theory of Molecules and Solids
(McGraw-Hill, New York, 1965) Vol. 2.
16. J. Korringa, Physica 13, 392 (1947).
17. W. Kohn e N. Rostoker, Phys. Rev. 94, 1111 (1954).
18. P. Eckelt, O. Madelung e J. Treusch, Phys. Rev. Lett. 18, 656 (1967).
19. L. Pincherle, em Orbital Theories of Molecules and Solids
(Clarendon, Oxford, 1974).

20. J.C. Slater, Quantum Theory of Molecules and Solids
(McGraw-Hill, New York, 1963) Vol. 1.
21. J.C. Slater, Quantum Theory of Molecules and Solids
(McGraw-Hill, New York, 1974) Vol. 4.
22. D.D. Konowalow e M.E. Rosenkrantz, Chem. Phys. Lett. 44,
321 (1976); ibid. 49, 54 (1977). Ver também Ref. 4.
23. J.C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
24. R. Gaspar, Acta Phys. Acad. Sci. Hung. 3, 263 (1954).
25. W. Kohn e L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
26. J.C. Slater e J.H. Wood, Intern. J. Quant. Chem. 4S, 3
(1971).
27. J.R. Leite e L.G. Ferreira, Phys. Rev. A3, 1224 (1971).
28. E.C. Snow e J.T. Waber, Phys. Rev. 157, 570 (1967).
E.C. Snow, Phys. Rev. 171, 785 (1968).
29. M.P. Das, M.V. Ramana e A.K. Rajagopal, Phys. Rev. A 22, 9
(1980).
30. S. Larsson e M.L. De Siqueira, Chem. Phys. Lett. 44, 537
(1976).
31. J.R. Leite, A.C. Ferraz e L.G. Ferreira, Int. J. Quant.
Chem. S13, 395 (1979).
32. J.R. Leite, J.C. Rodrigues, A.C. Ferraz e A.C. Pavão, Phys.
Rev. B 16, 978 (1977).
33. A.C. Pavão, Tese de Doutoramento. Estudo de Correlação em
Átomos e Moléculas - IQUSP - 1978.
34. A.C. Pavão, M. Braga, A. Fazzio e J.R. Leite, Int. J. Quant.
Chem. (1980) - em impressão.
35. J.R. Leite, J.R. Pereira Neto e L.G. Ferreira, J. Phys. C
5, L188 (1972).
36. A.C. Pavão, A. Fazzio, J.R. Leite, Solid Stat. Comm. 35,
329 (1980).

37. A.C. Pavão e J.R. Leite, J. Phys. Chem. Solid. 41, 953 (1980).
38. A. Antonelli e J.R. Leite, Lett. Nuovo Cimento 25, 485 (1979).
39. L.M. Brescansin, J.R. Leite e L.G. Ferreira, J. Chem. Phys. 71, 4923 (1979).
40. P. Weinberger e D.D. Konowalow, Int. J. Quant. Chem. S 7, 353 (1973).
41. D.R. Salahub e R.P. Messmer, Phys. Rev. B 16, 2526 (1977).
42. L. Noddeman, J. Chem. Phys. 64, 2342 (1976).
43. A. Fazzio, J.R. Leite e M.L. De Siqueira, J. Phys. C 12, 513 (1979).
44. M.J. Caldas, J.R. Leite e A. Fazzio, Phys. Stat. Sol. (b) 98, K109 (1980).
45. A. Fazzio, M.J. Caldas e J.R. Leite, Int. J. Quant. Chem. S13, 349 (1979).
46. A. Fazzio e J.R. Leite, Phys. Rev. B 21, 4710 (1980).
47. K.H. Johnson, J. Phys. 33C3, 195 (1972).
48. L.A. Hemstreet, Phys. Rev. B 12, 1212 (1975).
49. L.E. Oliveira, B. Maffeo, H.S. Brandi e M.L. De Siqueira, Phys. Rev. B 13, 2848 (1976).
50. A.R. Riego, J.R. Leite e M.L. De Siqueira, Solid. Stat. Comm. 31, 25 (1979).
51. R. Kjellander, Chem. Phys. Lett. 29, 270 (1974).
52. R. Kjellander, Chem. Phys. 12, 469 (1976); Ibid. 20, 153 (1977).
53. R.P. Messmer, C.W. Tucker Jr. e K.H. Johnson, Surf. Sci. 42, 341 (1974).
54. N. Rosch, R.P. Messmer, K.H. Johnson, J. Am. Chem. Soc. 96, 3855 (1974).

55. F. Herman e I.P. Batra, Phys. Rev. Lett. 33, 94 (1974).
56. B.I. Bennet e F. Herman, Chem. Phys. Lett. 32, 334 (1975).
57. F. Herman, A.R. Williams e K.H. Johnson, J. Chem. Phys. 61, 3508 (1974).
58. R.P. Messmer e D.R. Salahub, Int. J. Quant. Chem. S10, 183 (1976).
59. J. Keller, Int. J. Quant. Chem. 9, 583 (1975).
60. J.C. Slater e J.W.D. Connolly, Int. J. Quant. Chem. S10, 141 (1976).
61. C.Y. Yang e K.H. Johnson, Int. J. Quant. Chem. S10, 159 (1976).
62. A.R. Williams, Int. J. Quant. Chem. S8, 89 (1974).
63. L.G. Ferreira, A. Agostinho e D. Lida, Phys. Rev. B 14, 354 (1976).
64. J.B. Danese e J.W.D. Connolly, J. Chem. Phys. 61, 3063 (1974); ver também J.B. Danese, J. Chem. Phys. 61, 3071 (1974).
65. J.B. Danese, Chem. Phys. Lett. 45, 150 (1977).
66. H. Sambe e R.H. Felton, J. Chem. Phys. 62, 1122 (1975).
67. S. Antoci e Luisa Barino, J. Chem. Phys. 65, 257 (1976).
68. L.G. Ferreira e J.R. Leite, Phys. Rev. Lett. 40, 49 (1978).
69. L.G. Ferreira e J.R. Leite, Phys. Rev. A 18, 335 (1978).
70. L.G. Ferreira e J.R. Leite, Phys. Rev. A 20, 689 (1979).
71. K. Watari, S. Isotani, L.C. de Freitas, J.R. Leite e M.L. De Siqueira, J. Phys. Soc. Japan 47, 929 (1979).
72. M. Braga, S. Larsson e J.R. Leite, J. Am. Chem. Soc. 101, 3867 (1979).
73. G.M. Ribeiro, B.J.O. Franco, J.L.A. Alves e M.L. De Siqueira, J. Phys. C (1980) - em impressão.
74. H.L. Yu, M.L. De Siqueira e J.W.D. Connolly, Phys. Rev. B 14, 772 (1976).

75. P. Murilo Oliveira, Tese de Doutoramento. Análise Crítica do Método de Espalhamento Múltiplo Aplicado a Sistemas Iônicos - PUC - Rio de Janeiro - 1980.
76. M. Boring e J.W. Moskowitz, Chem. Phys. Lett. 38, 185 (1976).
77. M. Braga, A.C. Pavão e J.R. Leite, Phys. Rev. A (1980) - Submetido.
78. H.H. Michels, R.H. Hobbs, L.A. Wright e J.W.D. Connolly, Int. J. Quant. Chem. 13, 169 (1978).
79. C.Y. Yang, K.H. Johnson e J.A. Horsley, J. Chem. Phys. 68, 1001 (1978).
80. D. Guenzburger, B. Maffeo e M.L. De Siqueira, J. Phys. Chem. Solids 38, 35 (1977).
81. J.C. Slater, Quantum Theories of Atomic Structure (McGraw-Hill, New York, 1960) Vol. 1.
82. J.E. Robson, F. Bassani, R.S. Knox e J.R. Schrieffer, Phys. Rev. Lett. 9, 215 (1962).
83. K. Schwarz, Phys. Rev. B 5, 2466 (1972).
84. A.R. Riego, Tese de Mestrado. Impurezas de Hidrogênio em Matriz de Argônio Sólido - IFUSP - 1978.
85. D.R. Hartree, The Calculation of Atomic Structure (John Wiley & Sons, New York, 1957); F. Herman e S. Skillman, Atomic Structure Calculations (Prentice-Hall, New Jersey, 1963).
86. K. Watari, Tese de Mestrado. Cálculo da Estrutura Eletrônica do H_2^+ pelo Método de Espalhamento Múltiplo - IFUSP - 1975; J.W.D. Connolly e J.R. Sabin, J. Chem. Phys. 56, 5529 (1972).
87. R.E. Watson, Phys. Rev. 111, 1108 (1958).
88. H.B. Gray e N.A. Beach, J. Am. Chem. Soc. 85, 2922 (1963); J.J. Alexander e H.B. Gray, J. Am. Chem. Soc. 90, 4260 (1968); J.J. Alexander e H.B. Gray, Coord. Chem. Rev. 2, 29 (1967).
89. R. Prins e P. Biloen, Chem. Phys. Lett. 30, 340 (1975).

90. J. Callaway, Quantum Theory of the Solid State
(Academic Press, New York, 1976).
91. G. Arfken, Mathematical Methods for Physicists
(Academic Press, New York, 1968).
92. M. Abramowitz e I.A. Stegun, Handbook of Mathematical Functions (Dover Publications, Inc., New York, 1964).