

MFN 28285

Universidade de São Paulo

Instituto de Física



Estudo do Espalhamento Elástico de Eletrons por Atomos através de
Pseudopotenciais

SBI-IFUSP



305M810T1641

Márcio Henrique Franco Bettega

orientador - Prof. Dr. Luiz Guimarães Ferreira

Dissertação de Mestrado apresentada
ao Instituto de Física da Universidade
de São Paulo

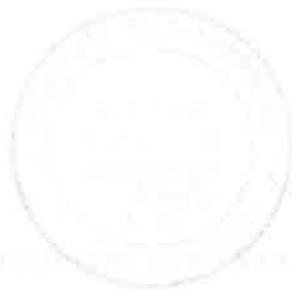
São Paulo

1990

lucy guimaraes ferreira
MPB
16/4/90

Defesa : 17/04/90

1539.1
B565e
M
e.1



FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Bettega, Márcio Henrique Franco

Estudo do espalhamento elástico de elétrons por
átomos através de pseudopotenciais. São Paulo, 1990.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo.
Instituto de Física. Departamento de Física dos Mate-
riais e Mecânica.

Área de Concentração: Física do Estado Sólido
Orientador: Prof. Dr. Luiz Guimarães Ferreira

Unitermos: 1.Física atômica; 2.Espalhamento.

A meus pais,

Francisco e Semiramis

A meus avós,

Henrique, Dinorah e Márcio

E ao Sérgio,

Um grande amigo que vai
fazer muita falta.

(Tem uma poesia do Cristiano R.
de Mattos que diz assim:

A morte não

Amortece

O que o amor

Tece.)

...o pulso ainda pulsa...

...o corpo ainda é pouco...

(Arnaldo Antunes)

AGRADECIMENTOS

Acho que esta vai ser a parte mais difícil da tese, pois nestes dois anos de Sampa tive contato com um montão de gente, fiz muitas amizades novas e se eu for colocar o nome de todo mundo...Mas existem certas pessoas que eu jamais poderia deixar de citar aqui, pois seria uma Heresia sem tamanho e meu lugar no céu ficaria ameaçado.

Então vamos lá. Gostaria de agradecer a todas as pessoas que direta ou indiretamente ajudaram que esta tese tivesse um parto saudável e sem problemas; em especial às seguintes pessoas:

Ao prof. Luiz Guimarães Ferreira, que além de ter sido um brilhante orientador foi muito amigo, sendo super compreensivo nas horas de angústia e desespero. Foi muito bom ter trabalhado com ele.

Ao prof. Cristiano Johannes Friederich Graf, meu professor, amigo e guru, pela formação intelectual e grande incentivo. Acima de tudo pela grande amizade.

Aos profs. Gilberto M. Kremer e Paula Vercelli, pela minha formação, pelo grande apoio que deram e pela amizade que temos.

Aos profs. Marco Aurélio P. Lima e Luiz Marco Brescansin, pela sugestão do tema de tese e pelo interesse demonstrado durante o desenvolvimento desta.

1
Ao prof. Armando Corbani Ferraz, pelas referências a respeito de pseudopotenciais.

Ao prof. José Roberto Leite, pela grande força para a minha ida para a UNICAMP.

Ao Ricardo Viana (grande Viana) e ao Cristóvão Rincónski, pela grande ajuda na minha chegada em Sampa. Eles me ensinaram muitas coisas.

Ao Ibrahim, Ricardo, Chiquinho e Sérgio. Um por todos e todos por um. Que a nossa amizade seja duradoura, haja o que houver.

Ao Cristiano R. de Mattos, figura que conheci na primeira aula de Mecânica II e com quem até hoje convivo. Carioca "ishpérrtu"; aprontamos bastante, né meu caro? Saladas no Almanara, paqueras, discussões, pizzas no Camello e tantas outras (ôrra meu, olha lá o "buné dú" cara). Agradecer você em algumas linhas fica complicado.

Valeu!

A Maria Luisa Sartorelli, uma incrível figura humana e uma grande amiga.

A Valquiria, pela alegria e alto-astral que ela passa. Uma pessoa formidável.

A Aurea, pelos bons momentos que tivemos juntos.

A Margot, pela amizade e pelo carinho.

A Roberta e à Ivone, duas garotas super incríveis e grandes amigas.

Ao Jorge Kintop, o ser que se desloca, pelas dicas computacionais e pela grande figura humana que ele é.

Ao pessoal da sala 109 - Cláudia, Tomé, Luiz, Jaime, Sandra, Pascoal, Paulo, Júlio, "Seu" Francisco, Yara, Silvana (elas nos abandonaram) e o "stranger" Valdir, pelo coleguismo e muitas outras coisas.

Ao pessoal das adjacências da sala 109, em especial o Bianor, Rogério, Maurício, César, Guina, Gilson e às "fessóras" Euzi e Helena.

Ao Jorge Futoshi e à Sandra, pela iniciação no CHIWRITER.

Ao Pascoal, pelas dicas computacionais.

Ao Luiz e ao Paulo, pela iniciação no Grapher.

Ao Jaime (JDJ), pelos papos sobre os mais diversos assuntos.

Ao trio Enza, Rui e Roze, por tudo. Em especial à Enza pela grande força no início de tudo.

Ao Iran (bzzz) e à Marisa, duas pessoas muito legais e atenciosas.

1
Ao pessoal do CCE da USP, pela grande ajuda.

A Dona Elora, minha avó, com quem eu morei quase dez anos, pelo carinho, pelo afeto e um montão de outras coisas.

Aos porteiros do DFMT, pelos papos e cafés nos fins de semana.

Aos porteiros do CRUSP, blocos E e G, donde eu "acampei" nestes dois anos, pela segurança.

Ao pessoal do "olímpo", ou seja, do DFM, em especial ao Farnézio, J. Brunelli, Zé Roberto, Rubens, Hugão, Antônio Sérgio, Hatsumi, Lin e a dupla Nelmaria e Mirian, todos grandes (e ilustres) figuras.

Aos meus irmãos, Paulo Henrique e Cláudio Henrique.

Ao Zé Luiz, pelas grandes discussões quânticas que tivemos na preparação para o exame.

Ao pessoal do "plasma physics", Célia, Suzana, Celso Wanderley e Regina (a mais nova "plasmática"), que me aturaram quase todos os dias em suas salas.

Aos colegas Mauro, Rocine e Oswaldo (o mais novo curitibano em São Paulo), pelo grande coleguismo.

Ao Pedro Pascutti e ao Paulo Augusto, pela vaga no 604-E.

1
A todos aqueles que lutam pela melhoria do ensino e da ciéncia
neste paíis.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

INDICE

Resumo	1
Abstract	2
Introducao	3
Capitulo 1 - Pseudopotenciais	
1 - Histórico	4
2 - O Método do Pseudopotencial	9
3 - Os Pseudopotenciais de Bachelet, Hamann e Schlüter	17
Capitulo 2 - Uma Revisão da Teoria do Espalhamento	
1 - Introdução	29
2 - O Método das Ondas Parciais	33
Capitulo 3 - Resultados	
1 - Introdução	42
2 - Autovalores	43
3 - Phase-Shifts e Seções de Choque	48
Conclusao	70
Apendice A - Um programa em Fortran	71
Bibliografia	76

RESUMO

Através do uso de pseudopotenciais é possível simplificarmos o cálculo da estrutura eletrônica de átomos, moléculas ou sólidos, pois não há necessidade de incluirmos os orbitais do caroço. Entretanto, tais pseudopotenciais ainda não foram utilizados em cálculos de espalhamento, havendo a necessidade de serem testados.

Realizamos um estudo utilizando os pseudopotenciais de Bachelet, Hamann e Schlüter em cálculos de espalhamento de elétrons por átomos, calculando phase shifts e seções de choque para momentos angulares $l=0, 1$ e 2 com elétrons incidentes possuindo energia até 5Ry.

Comparamos os resultados obtidos com o uso dos pseudopotenciais e do potencial de todos os elétrons, os quais se mostraram em ótimo acordo, existindo, porém, restrições na faixa de energia em que os cálculos podem ser realizados.

Visamos, desta forma, simplificar o cálculo de espalhamento por moléculas complexas.

ABSTRACT

Pseudopotentials allow an extraordinary simplification in the calculation of the electronic structure of atoms, molecules and crystals. Though they have been used extensively for electronic structure calculations, little is known of their applicability to scattering.

We made a study of the pseudopotentials of Bachelet, Hamann and Schlüter in the electron scattering by atoms, calculating phase-shifts and cross sections for angular momenta $l=0,1$ and 2 and energy up to 5Ry .

We compare the results for the pseudopotential with the all-electron calculations. The agreement is very good in a broad energy band.

We aim at simplifying the calculation of scattering by complex molecules where an all-electron calculation is impossible.

INTRODUCAO

O cálculo da estrutura eletrônica de um átomo, de uma molécula ou de um sólido requer, para um grande número de orbitais, um tempo de computação muito grande, o que às vezes se torna inviável. Podemos, no entanto, reduzir este tempo com o uso de pseudopotenciais, os quais nos permitem trabalhar apenas com os orbitais de valência, reduzindo assim o número de funções de base e de orbitais necessários para os cálculos.

Os pseudopotenciais tem sido utilizados já há muito tempo na Física do Estado Sólido com enorme sucesso. Porém, não se tem notícias de seu uso em cálculos de espalhamento atômico ou molecular. Torna-se atraente, então, realizarmos um teste e verificar se os pseudopotenciais funcionam em espalhamento. i.e., se reproduzem bem phase-shifts e seções de choque. Em caso afirmativo, conseguiríamos fazer cálculos de espalhamento usando moléculas complexas, o que é impossível com uso do potencial de todos os elétrons.

O teste que faremos neste trabalho é o de espalhamento elástico de elétrons de baixa energia por átomos, utilizando para isto os pseudopotenciais de Bachelet, Hamann e Schlüter.

No capítulo 1, falaremos a respeito dos pseudopotenciais em geral, fazendo um pequeno histórico, falando da teoria e por fim descrevendo os pseudopotenciais utilizados em nossos cálculos. No capítulo 2, faremos uma breve revisão de alguns tópicos da teoria do espalhamento, apresentando um breve resumo e as equações a serem usadas. No capítulo 3, faremos alguns comentários a respeito de como realizamos os cálculos e apresentaremos os resultados. Para finalizar, tiraremos nossas conclusões.

CAPITULO I - PSEUDOPOTENCIAIS

1 - Histórico.

O conceito de pseudopotencial atômico foi introduzido por Fermi¹, no inicio dos anos 30, com a finalidade de explicar as observações de Almaldi e Segrè² a respeito do deslocamento das linhas espectrais dos átomos alcalinos quando, em amostras de vapor destes átomos estavam presentes outros gases. Pouco depois, Hellmann³ utilizou um pseudopotencial para reproduzir níveis de energia atômicos e moleculares.

O grande desenvolvimento do pseudopotencial aconteceu na Física do Estado Sólido no final dos anos 50, com o trabalho de Phillips e Kleinman⁴ (PK). Baseados no método da Orthogonalized Plane Wave (OPW)⁵, PK obtiveram uma nova maneira de se calcular funções de onda em moléculas e cristais envolvendo um pseudopotencial. Devido a grande importância deste trabalho para o método do pseudopotencial, passaremos a descrevê-lo a seguir.

No método OPW, a função de onda para um elétron de valência - a função de onda OPW ψ_{opw} - é escrita como sendo a soma de ondas planas misturadas com os estados do caroço, i.e:

$$\psi_{opw}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} + \sum_c a_c \psi_c(\vec{r}) \quad (1.1.1)$$

Esta função, porém, deve ser ortogonal aos estados de caroço (c), i.e.:

$$\int \psi_o^*(\vec{r}) \psi_{opv}(\vec{r}) d\vec{r} = 0 \quad (1.1.2)$$

Desta condição seguem os coeficientes a_o ,

$$a_o = - \int \psi_o^*(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \quad (1.1.3)$$

PK mantiveram a forma da equação (1.1.1) escrevendo:

$$\psi_v(\vec{r}) = \phi_v(\vec{r}) + \sum_c b_c \psi_c(\vec{r}) \quad (1.1.4)$$

• mantiveram a condição de ortogonalidade aos estados de caroço:

$$\int \psi_c^*(\vec{r}) \psi_v(\vec{r}) d\vec{r} = 0 \quad (1.1.5)$$

de onde seguem os coeficientes b_c ,

$$b_c = - \int \psi_c^*(\vec{r}) \phi_v(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.1.6)$$

O próximo passo dado por PK foi usar a equação de Schrödinger, que deve ser satisfeita pelas funções ψ_v e ψ_c , i.e.:

$$H\psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}); i=v,c$$

(1.1.7)

Fazendo $i=v$ na equação (1.1.7) e usando as equações (1.1.4) e (1.1.6) eles chegaram a uma equação para a função ϕ_v dada por:

$$H\phi_v(\vec{r}) + \sum_i (E_v - E_i) \int \psi_o^*(\vec{r}') \phi_v(\vec{r}') \psi_o(\vec{r}') d\vec{r}' = E_v \phi_v(\vec{r}) \quad (1.1.8)$$

que pode ser reescrita como:

$$(H + V_p)\phi_v(\vec{r}) = E_v \phi_v(\vec{r}) \quad (1.1.9)$$

onde o operador V_p é dado por:

$$V_p \phi_v(\vec{r}) = \int V(\vec{r}, \vec{r}') \phi_v(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (1.1.10)$$

com:

$$V(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_i (E_v - E_i) \psi_o^*(\vec{r}') \psi_o(\vec{r}') \quad (1.1.11)$$

A interpretação dada por PK ao termo V_p foi a de um potencial repulsivo - o pseudopotencial - o qual cancela parte do potencial atrativo V na região do carogo. Além disso, V_p tem a forma de um potencial não local.

A função ϕ_v , a pseudofunção de onda, representa a parte suave

de ψ ; não possui suas oscilações na região do caroço, mas ambas coincidem fora desta região e possuem o mesmo autovalor E , embora sejam autofunções de operadores diferentes.

O pseudopotencial de PK serviu como base para aplicações posteriores de pseudopotenciais no estudo de estruturas eletrônicas em sólidos.

Os pseudopotenciais, com o passar dos anos, se tornaram autoconsistentes, baseados em cálculos ab initio. A construção de pseudopotenciais desta forma foi introduzida por Goddard et al.⁶ em cálculos Hartree-Fock (HF). Topiol et al.⁷ extenderam estes pseudopotenciais para a aproximação da densidade local (Local Density Approximation - LDA) os quais receberam, de Zunger⁸, a inclusão de efeitos de polarização de spin, que permitiu o estudo de propriedades magnéticas.

Haman, Schlüter e Chiang (HSC)⁹, a partir de cálculos atômicos ab initio, obtiveram um procedimento para a construção de pseudopotenciais baseados na LDA. Estes pseudopotenciais pertencem a uma classe chamada "Pseudopotenciais que Conservam a Norma" (PCN). Kleinmann¹⁰, seguido depois por Bachelet e Schlüter¹¹, desenvolveu os PCN relativísticos. Bachelet, Haman e Schlüter (BHS)¹², seguindo o esquema de HSC, construiram um conjunto de pseudopotenciais, os quais apresentam uma forma analítica útil para ser usada em bases gaussianas. Estes pseudopotenciais incluem efeitos relativísticos, mas podem ser utilizados em uma formulação não relativística. Apesar de construídos com base na LDA, os pseudopotenciais de BHS foram utilizados no formalismo Hartree-Fock, por Woodward e Kunz¹³, para cálculos de níveis de energia atômicos, e os resultados se mostraram satisfatórios para átomos com $Z < 21$.

Do ponto de vista operacional, o uso de pseudopotenciais é muito simples. Trata-se apenas de substituir o núcleo e os elétrons de caroço por um potencial não local do tipo:

$$\sum_{l,m} V_l(r) |lm\rangle \langle lm| \quad (1.1.12)$$

Esta substituição pode ser feita tanto em cálculos baseados na LDA como em cálculos baseados em HF.

Recentemente, os PCN foram generalizados por Hamann¹⁴ para serem obtidos a partir de energias arbitrárias; não só discretas mas também contínuas.

O procedimento usado por Hamann para a construção dos Pseudopotenciais que Conservam a Norma Generalizados (GNCPP), difere em alguns pontos do método utilizado por BHS e que veremos em detalhe um pouco mais adiante. A principal diferença é que não são utilizadas configurações excitadas para construir o pseudopotencial para um determinado momento angular que não faz parte da valéncia do átomo.

As aplicações feitas por Hamann estão principalmente ligadas a cálculos de estruturas de sólidos.

A seguir falaremos sobre o método do pseudopotencial, mostrando as principais diferenças com relação ao potencial de todos os elétrons.

Neste trabalho, estamos interessados em pseudopotenciais construídos a partir LDA. Faremos, então, uma breve revisão sobre este assunto antes de falarmos sobre o método do pseudopotencial propriamente dito. Embora a LDA tenha sido usada para a obtenção dos pseudopotenciais, nada impede seu uso em cálculos baseados na aproximação HF¹⁸.

De acordo com Hohenberg e Kohn¹⁵, a energia total do estado fundamental de um sistema de elétrons que interagem entre si, com densidade $\rho(\vec{r})$, sujeitos a ação de um potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, pode ser escrita como sendo um funcional da densidade ρ :

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ext}[\rho] + E_{ee}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (1.2.1)$$

onde:

$$E_{ext}[\rho] = \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.2.2)$$

e:

$$E_{ee}[\rho] = \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (1.2.3)$$

Na equação (1.2.1), $T[\rho]$ é a energia cinética dos elétrons não interagentes, $E_{ext}[\rho]$ é a energia de interação dos elétrons com o potencial externo, $E_{ee}[\rho]$ é a energia de interação coulombiana entre os elétrons e, finalmente, $E_{xc}[\rho]$ é a energia de

exchange-correlação. A forma do funcional $E_{xc}[\rho]$ é desconhecida, mas, em uma forma aproximada pode ser escrito como:

$$E_{xc}[\rho] = \int \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.2.4)$$

$\epsilon_{xc}(\rho)$, função da densidade ρ , é a densidade de energia de exchange-correlação de um gás de elétrons com densidade homogênea ρ . A escolha de uma aproximação confiável para ϵ_{xc} é de muita importância e falaremos sobre ela mais adiante.

Segundo Kohn e Sham¹⁶, uma solução variacional para a equação (1.2.1) pode ser obtida se resolvemos um conjunto de equações tipo Schrödinger para uma partícula por um processo autoconsistente. Essas equações são: (usamos unidades atômicas com $\hbar=1$, $2m=1$, $e^2=2$)

$$\left[-\nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_{bl}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (1.2.5)$$

com:

$$V_{bl}(\vec{r}) = 2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \mu_{xc}(\rho(\vec{r})) \quad (1.2.6)$$

e:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=\text{est. ocup.}} \omega_i |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (1.2.7)$$

ω_i é o número de ocupação do i -ésimo estado, ϵ_i seu autovalor e ψ_i sua autofunção; ambos para uma partícula. O potencial V_{bl} , definido

na equação (1.2.6), se refere à blindagem eletrônica.

O termo μ_{xc} representa o potencial de exchange-correlação e é relacionado com ϵ_{xc} por:

$$\mu_{xc}(\rho(\vec{r})) = \frac{d\langle \rho \epsilon_{xc} \rangle}{d\rho(\vec{r})} \quad (1.2.8)$$

Vamos agora particularizar o nosso sistema de elétrons considerando um átomo. O potencial externo passa a ser agora o potencial de interação dos elétrons com o núcleo atômico contendo Z prótons, i.e.:

$$V_{ext}(\vec{r}) = -\frac{Z^2}{r} \quad (1.2.9)$$

Podemos resolver nosso problema, i.e., as equações de (1.2.5) à (1.2.7), de duas maneiras: considerando todos os elétrons (caroço + valência) ou considerando apenas os elétrons de valência, através do uso de um pseudopotencial.

O pseudopotencial nada mais é do que uma aproximação do potencial real (de todos os elétrons) que age sobre os elétrons nos átomos (moléculas ou sólidos). Seu conceito vem da idéia do cancelamento¹⁷ entre a energia cinética (positiva) que um elétron de valência possui na região do caroço, que é inerente às oscilações da sua função de onda nessa região, e entre o forte potencial atrativo (negativo) responsável pela ligação dos elétrons, no caroço. As funções de onda obtidas com este processo,

para elétrons de valéncia, são suaves, não possuindo nós. Na figura 1.1 mostramos esquematicamente o cancelamento entre função de onda e potencial.

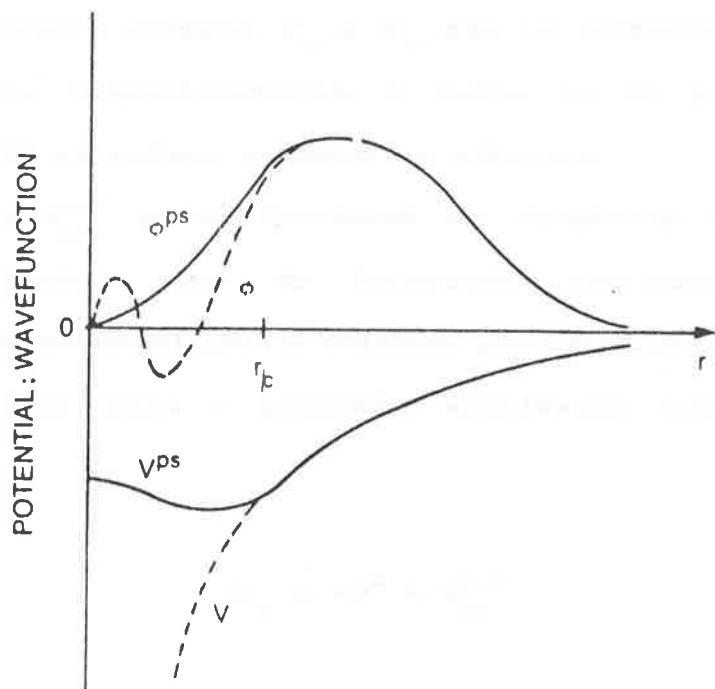


figura 1.1 - cancelamento entre função de onda e potencial²⁵.

Quando atacamos o problema considerando todos os elétrons, incluimos na solução caroço (c) e valência (v). Então, o potencial efetivo que um elétron sente fica sendo a soma do potencial externo, devido ao núcleo, mais o potencial devido aos outros elétrons (blindagem):

$$V_{\text{ef}}^{\text{te}} = V_{\text{ext}}(\vec{r}) + V_{\text{bl}}^{c,v}(\vec{r}) \quad (1.2.10)$$

com o potencial externo sendo dado por:

$$V_{\text{ext}}(\vec{r}) = - \frac{2(Z_c + Z_v)}{r} \quad (1.2.11)$$

$Z = Z_c + Z_v$ é o número atômico, Z_c e Z_v são os números de elétrons do caroço e valência respectivamente. O índice te do potencial efetivo na equação (1.2.10) se refere a todos os elétrons.

O potencial $V_{\text{bl}}^{c,v}$ é um funcional da densidade eletrônica total $\rho (\rho_c + \rho_v)$ e inclui, além da interação eletrônica coulombiana, termos de exchange-correlação. É definido pela equação (1.2.6).

O hamiltoniano para o problema envolvendo todos os elétrons fica sendo:

$$H_{\text{te}} = -\nabla^2 + V_{\text{ef}}^{c,v} \quad (1.2.12)$$

As autofunções $\langle \psi_i(\vec{r}) \rangle$ deste hamiltoniano possuem uma estrutura oscilante e formam a base para a construção da densidade eletrônica total $\rho(\vec{r})$, que por sua vez é utilizada no cálculo do potencial de blindagem e da energia total - equação (1.2.1) -. As equações que devemos resolver autoconsistentemente são as (1.2.5),

1
(1.2.6) e (1.2.7) com a densidade total ρ .

Podemos, no entanto, obter uma simplificação se o nosso problema envolve apenas os elétrons de valência, como é o caso do espalhamento de elétrons a baixas energias, com o uso de pseudopotenciais. Para isto, substituimos o átomo com todos os elétrons por um "pseudoátomo" contendo Z_v elétrons de valência com uma "pseudodensidade" eletrônica $n(r)$, sobre a qual falaremos daqui a pouco. O potencial efetivo agora é:

$$V_{\text{ef}}^v = V_{\text{pe}} + V_{\text{bl}}^v(\vec{r}) \quad (1.2.13)$$

onde substituimos o potencial externo por um pseudopotencial V_{pe} dado por:

$$V_{\text{pe}} = V_{\text{ext}}^v(\vec{r}) + V_R(\vec{r}, \vec{r}') \quad (1.2.14)$$

com:

$$V_{\text{ext}}^v = - \frac{2 \cdot Z_v}{r} \quad (1.2.15)$$

O termo V_R é a parte repulsiva do pseudopotencial, e a sua não localidade espacial é geralmente trocada por uma dependência no momento angular l do tipo:

$$V_R(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_l V_l(\vec{r}) |l\rangle \langle l| \quad (1.2.16)$$

O potencial de blindagem V_{bl}^v , da mesma forma que $V_{\text{bl}}^{c,v}$, é um

1
funcional da densidade eletrônica (pseudodensidade) $n(\vec{r})$.

O hamiltoniano envolvendo o pseudopotencial, o "pseudohamiltoniano", é:

$$H_{pe} = -\nabla^2 + V_{ef}^v \quad (1.2.17)$$

cujas autofunções $\langle\phi_i(\vec{r})\rangle$ formam a base para o cálculo da pseudodensidade $n(\vec{r})$ autoconsistente.

A energia total do pseudoátomo é dada pela equação (1.2.1),
onde substituimos a densidade ρ pela densidade n e o potencial
externo pelo pseudopotencial, e o conjunto de equações
autoconsistentes é:

$$\left[-\nabla^2 - V_{pe} + V_{bl}^v(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \lambda_i \phi_i(\vec{r}) \quad (1.2.18)$$

com:

$$V_{bl}^v(\vec{r}) = 2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} dr' + \mu_{xo}(n(\vec{r})) \quad (1.2.19)$$

e:

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=est. val. ocup.} \omega_i |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (1.2.20)$$

As densidades $n(\vec{r})$ e $\rho(\vec{r})$, calculada incluindo somente os estados de valência, diferem na região do caroço.

Desejamos, porém, que o pseudopotencial possua algumas propriedades, que são:

i) $\langle \alpha_i \rangle = \langle \epsilon_i \rangle$ para os elétrons de valência.

ii) $\langle \phi_i(r) \rangle$ sejam normalizadas e sem nós para os elétrons de valência na configuração do estado fundamental.

iii) $\langle \psi_i(r) \rangle = \langle \phi_i(r) \rangle$ coincidam além da região do caroço.

O pseudopotencial, na verdade, é obtido através de um processo de desblindagem do potencial efetivo de todos os elétrons, ajustado de tal forma a satisfazer às propriedades acima. Isto é feito subtraindo deste potencial o termo de blindagem, dado pela equação (1.2.19). Este processo de desblindagem implica em uma linearização da energia de exchange-correlação em relação à densidade de carga de valência $\rho^V(\vec{r})$ e o termo contendo o produto das densidades de caroço e valência são incluídos no pseudopotencial.

A seguir, descreveremos os pseudopotenciais de BHS.

Os pseudopotenciais de BHS são construídos a partir de cálculos atômicos LDA e incluem efeitos relativísticos, podendo ser usados em uma formulação não relativística, que é o caso deste trabalho. Eles pertencem à classe dos PCN e possuem algumas propriedades particulares que são:

- i) Fornecem os mesmos autovalores de energia de valência que o potencial de todos os elétrons.
- ii) As pseudofunções de onda coincidem com as funções de onda de todos os elétrons além de um raio escolhido r_c .
- iii) As integrais das pseudodensidade e densidade total eletrônicas, para cada estado de valência, são iguais para $r > r_c$ - conservação da norma.

Os PCN são não singulares e imitam as propriedades de espalhamento do potencial de todos os elétrons dentro da região do caroço e, em geral, já se mostraram eficientes em cálculos de constantes de rede, propriedades elásticas, frequências vibracionais etc, em ótima concordância com a experiência.

O objetivo no restante desta seção é descrever detalhadamente os pseudopotenciais de BHS; os cálculos dos átomos com todos os elétrons (átomo de referência) a partir dos quais os pseudopotenciais serão construídos, a construção destes pseudopotenciais a partir das funções de onda, autovalores e potencial de referência e, finalmente, a expansão dos

pseudopotenciais em uma base Gaussiana.

Falamos, no item 2, a respeito da escolha para o termo ϵ_{xc} . BHS optaram pelos resultados de Ceperly e Alder¹⁰, que são baseados em uma simulação estocástica exata da equação de Schrödinger e são interpolados por Perdew e Zunger¹⁰ para darem os limites corretos à altas e baixas densidades.

Para um gás de elétrons não polarizado, ϵ_{xc} é:

$$\epsilon_{xc} = \epsilon_x + \epsilon_c \quad (1.3.2)$$

com,

$$\epsilon_x = - \frac{0.9164}{r_e} \quad (1.3.3)$$

$$\epsilon_c = \begin{cases} \frac{-0.2862}{1 + 1.0529\sqrt{r_e} + 0.3334 r_e} & ; \quad r_e \geq 1 \\ -0.0960 + 0.06221nr_e - 0.0232 r_e + 0.0040 r_e \ln r_e & ; \quad r_e < 1 \end{cases} \quad (1.3.4)$$

A relação entre ρ e r_e é dada por,

$$\rho^{-1} = \frac{4}{3} \pi r_e^3 \quad (1.3.5)$$

Com isto o potencial de exchange-correlação fica,

$$\mu_{x_0} = \epsilon_{x_0} - \frac{r_0}{3} \frac{d\epsilon_{x_0}}{dr_0} \quad (1.3.6)$$

Para os efeitos relativísticos serem incluídos é necessário partirmos da equação de Dirac. Temos então um par de equações diferenciais de primeira ordem acopladas para as funções $F_i(r)$ e $G_i(r)$, componentes maior e menor da função de onda. A forma radial destas equações é,

$$\frac{dF_i}{dr} - \frac{k}{r} F_i(r) + \alpha \left[\epsilon_i - V(r) \right] G_i(r) = 0 \quad (1.3.7a)$$

$$\frac{dG_i}{dr} + \frac{k}{r} G_i(r) - \alpha \left[\frac{2}{\alpha^2} + \epsilon_i - V(r) \right] F_i(r) = 0. \quad (1.3.7b)$$

onde k é um número quântico inteiro diferente de zero,

$$k = \begin{cases} 1; j = 1 - 1/2 \\ -(1+1); j = 1 + 1/2 \end{cases} \quad (1.3.8)$$

A densidade eletrônica é dada por:

$$\rho(r) = \sum_{i=\text{est. oc.}} \text{ocupação}_i [|G_i(r)|^2 + |F_i(r)|^2] \quad (1.3.9)$$

Os pseudopotenciais de BHS, como veremos mais adiante,

dependem do momento angular l dos estados de valéncia e são construídos para l=0,1,2 (e l=3 para átomos com Z>55). Para estados de valéncia presentes na configuração do estado fundamental do átomo de referência, os pseudopotenciais correspondentes a estes estados são construídos a partir de funções de onda, autovalores e potencial resultantes de cálculos feitos com esta configuração. Caso contrário, os cálculos são feitos com configurações excitadas. Tanto as configurações do estado fundamental como as excitadas são chamadas por BHS de configurações de referência e rotuladas por ν . Algumas destas configurações excitadas são mostradas na tabela

(1.1)

Átomo	$l=1$	$l=2$
H	$p^{0.5}$	$d^{0.5}$
He	$s^{0.8} p^{0.2}$	$s^{0.8} d^{0.2}$
Li-Be	$p^{0.25} d^{0.25}$	idem
B		$s^1 d^{0.2}$
C		$s^{0.75} p^1 d^{0.25}$
N-O		$s^1 p^{1.75} d^{0.25}$
F		$s^{1.25} p^{2.5} d^{0.25}$
Ne		$s^1 p^{2.75} d^{0.25}$
Na	$p^{0.25} d^{0.25}$	idem
Mg	$s^{0.5} p^{0.25} d^{0.25}$	idem
Al		$s^{0.75} d^{0.25}$
Si-Ar		$s^1 p^{0.75} d^{0.25}$
K	$p^{0.25}$	$d^{0.25}$
Ca	$s^{0.5} p^{0.25} d^{0.25}$	idem
Sc-Zn	$s^{0.75} p^{0.25} d^{1*}$	
Ga		$s^{0.75} d^{0.25}$
Ge-Kr		$s^1 p^{0.75} d^{0.25}$
Rb	$p^{0.25}$	$d^{0.25}$
Sr	$s^{0.5} p^{0.25} d^{0.25}$	idem

tabela 1.1 - Configurações excitadas usadas por BHS.
O asterisco representa o acréscimo de um elétron.

A construção dos pseudopotenciais é feita em cinco etapas, que são realizadas independentemente para cada estado de momento angular (l,j) e que passaremos a descrever a seguir:

i) O par de equações (1.3.7) é resolvido para o átomo com todos os elétrons, para uma configuração de referência ν e fornece F_i , G_i , ϵ_i^ν e $V_{(r)}^\nu$.

Segundo Kleinmann¹⁰, as equações (1.3.7) podem ser substituídas por uma equação tipo Schrödinger para elétrons de valência fora da região do caroço. Esta equação tem a forma:

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{k(k+1)}{r^2} + V^\nu \right] G_k = \epsilon_k^\nu G_k \quad (1.3.10)$$

que é o ponto de partida para a construção dos pseudopotenciais.

ii) O potencial de todos os elétrons é ajustado para $V_{ij}^\nu(r)$,

$$V_{ij}^\nu(r) = V_{(r)}^\nu \left[1 - f(r/r_{c_j}) \right] + c_j^\nu f(r/r_{c_j}) \quad (1.3.11)$$

que não possui singularidade na origem.

A função de corte f é definida como,

$$f(r/r_{c_j}) = \exp [-(r/r_{c_j})^\lambda]; \lambda = 3.5 \quad (1.3.12)$$

O valor escolhido para $\lambda = 3.5$ demonstrou fornecer melhores resultados.

A constante c_{ij}^{ν} é ajustada de tal forma que a solução do estado de valência mais baixo, $\omega_{ij}^{\nu}(r)$, obtida da equação (1.3.10) com o potencial $V_{ij}^{\nu}(r)$, possua o autovalor correto: $c_{ij}^{\nu} = c_j^{\nu}$.

A função ω_{ij}^{ν} não possui nós, e coincide com G_j^{ν} além do raio de corte r_{cj} a menos de uma constante de proporcionalidade γ_j^{ν} ,

$$\gamma_j^{\nu} \omega_{ij}^{\nu} \rightarrow G_j^{\nu}; r > r_{cj} \quad (1.3.13)$$

O raio de corte r_{cj} é dado por,

$$r_{cj} = r_{\max} / cc_l \quad (1.3.14)$$

onde r_{\max} é a posição do pico mais externo de G_j^{ν} e cc_l é um número entre 1.5 e 2.0. O menor limite para r_{cj} é o último nó da função G_j^{ν} .

Na tabela (1.2) fornecemos alguns valores para cc_l .

átomo	$l=0$	$l=1$	$l=2$
H-He	3.0	3.6	3.6
Li	2.0	3.0	3.5
Be-Ne	1.8	3.0	3.5
Na	2.0	1.8	3.5
Mg-Ar	1.8	1.45	2.2
K-Zn	1.8	1.6	3.0
Ga-Kr	1.8	1.7	2.0
Rb-Sr	1.8	1.7	1.6

tabela 1.2 - valores para cc_l

iii) A pseudofunção ω_{1j}^ν é modificada para ω_{2j}^ν , que tem a seguinte forma,

$$\omega_{2j}^\nu(r) = \gamma_j^\nu \left[\omega_{1j}^\nu(r) + \delta_j^\nu g_j(r/r_{oj}) \right] \quad (1.3.15)$$

onde a função g é dada por,

$$g_j(r/r_{oj}) = r^{l+1} f(r/r_{oj}) \quad (1.3.16)$$

A constante δ_j^ν é obtida da condição de que ω_{2j}^ν seja normalizada, i.e.,

$$\int_0^\infty (\gamma_j^\nu)^2 \left[\omega_{1j}^\nu(r) + \delta_j^\nu g_j(r/r_{oj}) \right]^2 dr = 1 \quad (1.3.17)$$

iv) O pseudopotencial final $V_{2j}^\nu(r)$ é obtido pela inversão direta da equação (1.3.10) contendo V_{2j}^ν e ω_{2j}^ν com o autovalor correto, i.e., $\epsilon_{2j}^\nu = \epsilon_j^\nu$. A inversão é feita isolando V_{2j}^ν e usando (1.3.15) e (1.3.10) para ω_{1j}^ν . Isto resulta em:

$$V_{2j}^\nu(r) = V_{1j}^\nu(r) + \frac{\delta_j^\nu g_j^\nu}{2 \omega_{2j}^\nu} \left[\frac{\lambda^2 [r/r_{oj}]^{2\lambda} - [2\lambda 1 + \lambda(\lambda+1)] [r/r_{oj}]^\lambda}{r^2} + \right. \\ \left. + 2\epsilon_j^\nu - 2V_{1j}^\nu \right] \quad (1.3.18)$$

v) Nesta última etapa, o pseudopotencial V_{2j}^ν é desblindado de seus

elétrons de valéncia, usando as pseudofunções ω_{2j}^{ν} sem nós, resultando no potencial iônico (bare-ion) $V_{l+1/2}^{\text{ion}}(r)$, dado por:

$$V_{l+1/2}^{\text{ion}}(r) = V_{2j}^{\nu}(r) - \int \frac{\rho_{\text{val}}^{\nu}(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} dr' - \frac{\delta E_{xc}[\rho_{\text{val}}^{\nu}]}{\delta \rho_{\text{val}}^{\nu}(\vec{r})} \quad (1.3.19)$$

onde a densidade eletrônica $\rho_{\text{val}}^{\nu}(r)$ (esfericamente simétrica) é:

$$\rho_{\text{val}}^{\nu}(r) = \sum_{\substack{i=\text{est. val.} \\ \text{ocup.}}} \text{ocupação}_i \left[\frac{\omega_{2j}^{\nu}(r)}{r^2} \right]^2 \quad (1.3.20)$$

Quando usados em cálculos envolvendo elétrons de valéncia, estes pseudopotenciais dão origem ao pseudopotencial blindado V_{2j}^{ν} e às pseudofunções ω_{2j}^{ν} , que são autoconsistentes por construção.

Por conveniência, BHS definem um pseudopotencial médio, ponderado pelas degenerescências de j , e um pseudopotencial que descreve a interação spin-órbita como:

$$V_l^{\text{ion}}(r) = \frac{1}{2l+1} \left[lV_{l-1/2}^{\text{ion}} + (l+1)V_{l+1/2}^{\text{ion}} \right] \quad (1.3.21)$$

$$V_l^{so}(r) = \frac{2}{2l+1} \left[V_{l+1/2}^{\text{ion}} - V_{l-1/2}^{\text{ion}} \right] \quad (1.3.22)$$

Para uso em cálculos relativísticos, o pseudopotencial iônico total é:

$$V_{ps}^{\text{ion}}(r) = \sum_l |D| \left[V_l^{\text{ion}}(r) + V_l^{so}(r) \text{ L.S.} \right] \quad (1.3.23)$$

Estes pseudopotenciais foram ajustados com o uso de funções analíticas tipo função erro e gaussianas, facilitando assim o seu uso. Com este propósito, BHS escreveram V_l^{ion} em duas partes; uma coulombiana de longo alcance, independente do momento angular e uma de curto alcance, que é não local no sentido de que existe dependência no momento angular dos estados de valência. Desta forma, BHS apresentam os pseudopotenciais como:

$$V_l^{\text{ion}}(r) = V_{\text{caroco}}(r) + \Delta V_l^{\text{ion}}(r) \quad (1.3.24)$$

com:

$$V_{\text{caroco}}(r) = - \frac{2 Z_v}{r} \sum_{i=1}^z C_i^{\text{caroco}} \text{erf} \left[\left(\alpha_i^{\text{caroco}} \right)^{1/2} r \right] \quad (1.3.25)$$

sendo a parte restante dada por:

$$\Delta V_l^{\text{ion}}(r) = 2 \sum_{i=1}^z (A_i + r^2 A_{i+2}) e^{-\alpha_i^2 r^2} \quad (1.3.26)$$

A escolha destas funções permite o cálculo de elementos de matriz com ondas planas e o uso destes pseudopotenciais em bases gaussianas.

Cada átomo, então, fica sendo caracterizado por um conjunto de parâmetros, todos tabelados por BHS, da seguinte maneira:

i) carga de valência Z_v , dois coeficientes lineares C_i^{caroco} e duas constantes de decaimento α_i^{caroco} , todos descrevendo o caroço ($C_1^{\text{caroco}} + C_2^{\text{caroco}} = 1$)

ii) seis coeficientes lineares A_i , A_{i+3} correspondendo às constantes de decimento α_i ($\alpha_i = \alpha_{i+3}$, $i=1,2,3$), para cada momento angular.

iii) um conjunto similar à ii para o termo spin-órbita.

Devido à não linearidade do conjunto de funções gaussianas e r² vezões gaussianas, alguns dos coeficientes A_i ($i=1,6$) são grandes e fica impraticável o seu tabelamento. Para remediar este fato, BHS optaram, através de uma transformação ortogonal, obter um novo conjunto de coeficientes, que aparecem nas tabelas. Esta transformação é da seguinte forma:

$$C_i = - \sum_{j=1}^6 Q_{ij} A_j \quad (1.3.30)$$

com a matriz Q sendo dada pela seguinte relação de recorrência:

$$Q_{ij} = \begin{cases} 0; & \text{se } i > j \\ \left[S_{i,j} - \sum_{k=1}^{i-1} Q_{ki}^2 \right]^2; & \text{se } i=j \\ \left[S_{i,j} - \sum_{k=1}^{i-1} Q_{ki} Q_{kj} \right] Q_{ii}^{-1}; & \text{se } i < j \end{cases} \quad (1.3.31)$$

• a matriz "overlap" S:

$$S_{ij} = \int_0^{\infty} r^2 \phi_i(r) \phi_j(r) dr \quad (1.3.32)$$

onde as funções ϕ são:

$$\phi_i(r) = \begin{cases} e^{-\alpha_i r^2}; & i=1,2,3 \\ r^2 e^{-\alpha_i r^2}; & i=4,5,6 \end{cases} \quad (1.3.33)$$

Para obtermos o conjunto de coeficientes $\{A_i\}$, precisamos resolver a seguinte equação:

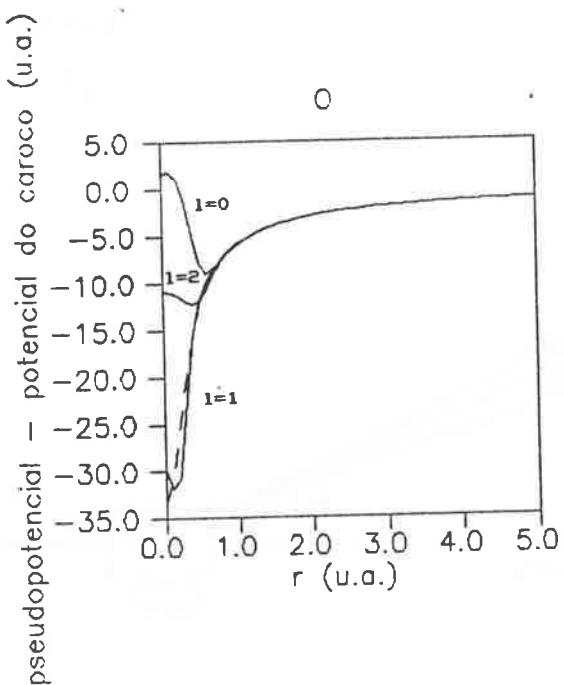
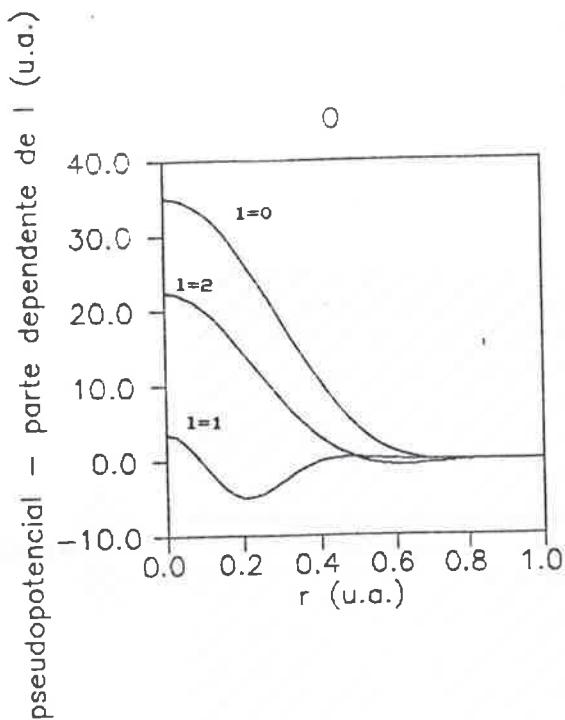
$$A_i = - \sum_{j=1}^6 Q_{ij}^{-1} C_j \quad (1.3.34)$$

a qual necessita da inversão da matriz 6x6 Q, que pode ser feita numericamente ou usando as expressões analíticas para os elementos Q_{ij}^{-1} obtidas por Patnaik et al.²⁰. Neste trabalho realizamos a inversão numericamente. Para verificar a precisão da inversão, BHS apresentam resultados do termo V_l^{ion} para o silício ($l=0,1,2$).

Apresentamos, no apêndice A, um programa em FORTRAN, que calcula estes pseudopotenciais e também nossos resultados para o Si, em comparação com os de BHS.

Estes pseudopotenciais são construídos para quase todos os átomos da tabela periódica - H ao Pu - para momentos angulares $l=0,1,2$ ($l=3$ para átomos com $Z > 55$). Todos os coeficientes necessários para os cálculos são tabelados para cada átomo.

A título de ilustração, apresentamos dois gráficos para o oxigénio um para as equações (1.3.24) -curvas lisas- e (1.3.25) - curvas tracejadas- e outro para a equação (1.3.26).



CAPITULO 2 - UMA REVISAO DA TEORIA DO ESPALHAMENTO

1 Introdução.

Através de experiências de espalhamento, muitas informações foram obtidas a respeito da estrutura da matéria, como por exemplo forças e interações em átomos e núcleos. Uma experiência típica é ilustrada na figura 2.1, donde um feixe de partículas incide sobre um alvo e, após colidirem, são espalhadas em diversos ângulos, sendo detectadas por aparelhos apropriados, que compreendem um ângulo sólido $d\Omega$ com a origem. Se I_0 partículas incidem por unidade de área e $I d\Omega$ são espalhadas dentro do ângulo sólido $d\Omega$, definimos a seção de choque diferencial (SCD) como:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{I(\theta, \phi)}{I_0} \quad (2.1.1)$$

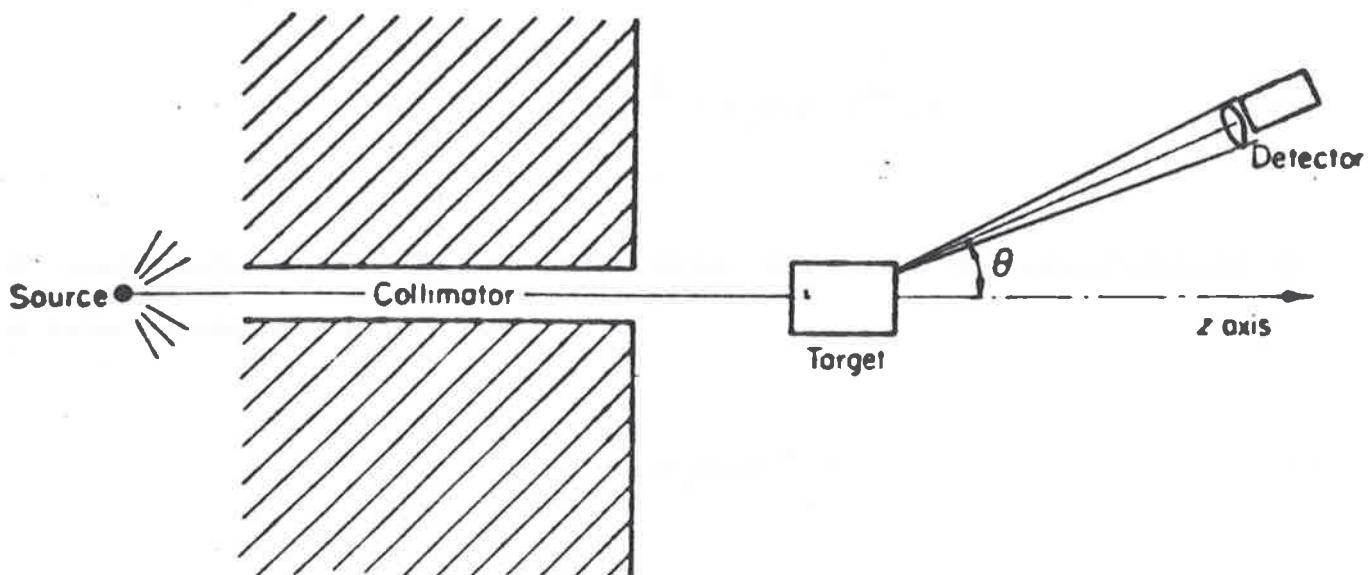


figura 2.1- experiência de espalhamento²⁶.

Podemos interpretar a seção de choque geometricamente como sendo a área que, se colocada perpendicularmente ao feixe incidente, é atravessada por tantas partículas quantas forem espalhadas dentro do ângulo $d\Omega$, e portanto detectadas.

Quando tratamos de espalhamento, estamos lidando com a parte contínua do espectro de autovalores e autofunções. Neste caso, os autovalores são positivos e podem variar dentro do intervalo $(0, \infty)$. O nosso interesse, no entanto, está nas autofunções, pois é com elas que poderemos calcular certas quantidades relacionadas com o espalhamento, como por exemplo seções de choque e phase-shifts.

Precisamos, então, resolver a equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\left[-\nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) = E \psi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) \quad (2.1.2)$$

cujas soluções devem possuir o seguinte comportamento assintótico:

$$\psi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) \Big|_{r \rightarrow \infty} \sim e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + f_{\vec{k}_i}(\theta, \phi) e^{ikr/r} \quad (2.1.3)$$

O coeficiente $f_{\vec{k}_i}(\theta, \phi)$ é conhecido como amplitude de espalhamento e é relacionada com a SCD por:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f_{\vec{k}_i}(\theta, \phi)|^2 \quad (2.1.4)$$

Para resolvemos a equação (2.1.2) devemos conhecer, a priori, o potencial espalhador produzido pelo alvo e, se o potencial exibir alguma simetria, tirar proveito dela a fim de simplificar o

problema.

Um caso muito comum é o de potenciais que apresentam simetria esférica, na qual a equação (2.1.2) torna-se separável em um sistema de coordenadas esféricas (r, θ, ϕ) . Podemos simplificar ainda mais escolhendo o eixo z como eixo de incidência, o que possibilita uma simetria azimutal, independente do ângulo ϕ . Neste caso as equações (2.1.3) e (2.1.4) ficam:

$$\psi_k(r, \theta) \Big|_{r \rightarrow \infty} \sim e^{ikr \cos \theta} + f(\theta) e^{ikr/r} \quad (2.1.5)$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f_k(\theta)|^2 \quad (2.1.6)$$

Neste trabalho, estamos interessados em estudar espalhamento elástico de elétrons por potenciais atómicos esfericamente simétricos que satisfazem a seguinte condição:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} rV(r) = 0 \quad (2.1.5)$$

ou seja, estes potenciais são apreciáveis em uma região $r < R$, podendo ser desprezados para $r > R$. Chamaremos R de alcance do potencial. Com esta condição, algumas integrais podem ser calculadas até o alcance do potencial, sem a necessidade de ir até o infinito. Os potenciais discutidos no capítulo anterior são exemplos de potenciais esfericamente simétricos que satisfazem a condição (2.1.5).

No caso do espalhamento elástico, não há perda ou ganho de

energia pelo sistema durante a colisão, ié:

$$k = |\vec{k}_i| = |\vec{k}_f| \quad (2.1.6)$$

onde:

$$\epsilon = k^2 \quad (2.1.7)$$

Dizemos então que o sistema elétron + átomo permanece no canal inicial. Uma reação deste tipo pode ser representada na seguinte forma:



onde X representa um átomo alvo qualquer.

No próximo item, falaremos a respeito do método das ondas parciais e obteremos as equações para seções de choque e phase-shifts envolvendo as autofunções e potencial de interação.

2. O Método das Ondas Parciais^{21,22}

Para separarmos a equação (2.1.2) em coordenadas esféricas, precisamos escrever o operador Laplaciano neste sistema, o que dá:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{1}{r^2} L^2(\theta, \phi) \quad (2.2.1)$$

onde L^2 , que depende apenas das variáveis angulares, representa o quadrado do operador de momento angular orbital e possui, como autofunções, os harmônicos esféricos $Y_l^m(\theta, \phi)$ com autovalores $l(l+1)$. A equação de autovalores para L^2 é:

$$L^2 Y_l^m(\theta, \phi) = l(l+1) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (2.2.2)$$

Podemos então reescrever a equação (2.1.2), já em coordenadas esféricas como:

$$\left[-\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} L^2 + V(r) \right] \psi_k(\vec{r}) = \epsilon \psi_k(\vec{r}) \quad (2.2.3)$$

Uma solução de (2.2.3) pode ser escrita como uma combinação linear de produtos do tipo $R_{k,l,m}(r)Y_l^m(\theta, \phi)$, ou seja:

$$\psi_k(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} a_{l,m}(k) R_{k,l,m}(r) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (2.2.4)$$

Obtemos então com a substituição de (2.2.4) em (2.2.3) e com o auxílio de (2.2.2), uma equação para a função radial $R_{k,l,m}$:

$$\left[-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{1(l+1)}{r^2} + V(r) \right] R_{k,l}(r) = \epsilon R_{k,l}(r)$$

(2.2.5)

Como a equação acima não depende do número quântico m iremos omiti-lo daqui em diante.

Por conveniência, definimos uma nova função $u_{k,l}(r)$ como:

$$u_{k,l}(r) = r R_{k,l}(r)$$

(2.2.6)

o qual deve satisfazer a seguinte equação:

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{1(l+1)}{r^2} + V(r) \right] u_{k,l}(r) = k^2 u_{k,l}(r)$$

(2.2.7)

Esta equação é idêntica a uma equação de Schrödinger a uma dimensão para uma partícula que se move sob a ação de um potencial $V + l(l+1)/r^2$ no intervalo $(0, \infty)$ e sujeito a uma barreira infinita para $r < 0$. Como a função $u_{k,l}$ deve ser finita na origem, $u_{k,l}$ deve satisfazer a seguinte condição de contorno:

$$u_{k,l}(0) = 0$$

(2.2.8)

Para pequenos raios, donde o termo $l(l+1)/r^2$ é dominante, $u_{k,l}$ possui o seguinte comportamento:

$$u_{k,l}(r) \Big|_{r \rightarrow 0} = C_l(kr) r^{l+1} \quad (2.2.9)$$

onde $C_l(kr)$ é uma constante a ser determinada.

Vamos considerar agora a região fora do alcance do potencial, donde a equação (2.2.5) fica:

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{d}{d\rho} + \left[1 - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] \right] \chi_l(\rho) = 0 \quad (2.2.10)$$

onde introduzimos a variável adimensional $\rho = kr$. A equação acima tem como soluções particulares as funções esféricas de Bessel, $j_l(kr)$, e de Neumann, $n_l(kr)$. Para pequenas e grandes distâncias, elas se comportam da seguinte maneira:

$$j_l(kr) \Big|_{r \rightarrow 0} = \frac{2^l l!}{(2l+1)!} (kr)^l \quad (2.2.11a)$$

$$j_l(kr) \Big|_{r \rightarrow \infty} \sim \frac{\sin(kr - l\pi/2)}{kr} \quad (2.2.11b)$$

$$n_l(kr) \Big|_{r \rightarrow 0} \sim - \frac{(2l+1)}{(2l+1)!} (kr)^{-(l+1)} \quad (2.2.12a)$$

$$n_l(kr) \Big|_{r \rightarrow \infty} \sim \frac{-\cos(kr - l\pi/2)}{kr} \quad (2.2.12b)$$

Vemos que apenas j_l é regular na origem. Com isto, uma solução para $r > R$ pode ser escrita como:

$$r^{-1}u_{k,l}(r) = A_l(k)j_l(kr) + B_l(k)n_l(kr) \quad (2.2.13)$$

a qual possui, para grandes raios, o seguinte comportamento:

$$r^{-1}u_{k,l}(r)|_{r \rightarrow \infty} \sim \frac{\sin(kr - l\pi/2 + \delta_l(k))}{kr} \quad (2.2.14)$$

onde:

$$\tan \delta_l(k) = - \frac{B_l(k)}{A_l(k)} \quad (2.2.15)$$

A quantidade $\delta_l(k)$, que depende da energia incidente (ou de k), é denominada phase-shift e aparece devido à presença do potencial V , representando uma diferença de fase em relação ao caso não espalhado, i.e., quando $V=0$.

O que faremos a seguir é, usando as equações (2.1.5), (2.2.6), (2.2.11b) e (2.2.14), obter uma expressão para $f_k(\theta)$. Antes, porém, precisamos conhecer a expansão de ondas planas em harmônicos esféricos, que é:

$$e^{ikz} = e^{ikr \cos \theta} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l j_l(kr) P_l(\cos \theta) \quad (2.2.16)$$

onde usamos a simetria azimutal e o fato que:

$$P_l(\cos\theta) = \left[\frac{4\pi}{(2l+1)} \right] Y_l^c(\theta) \quad (2.2.17)$$

Escrevendo (2.2.4), que agora independe de m, como:

$$\psi_k(r, \theta) \Big|_{r \rightarrow \infty} \sim \sum_{l=0}^{\infty} a_l(k) \frac{\sin(kr - l\pi/2 + \delta_l(k))}{kr} P_l(\cos\theta) \quad (2.2.18)$$

e (2.1.5) como:

$$\psi_k(r, \theta) \Big|_{r \rightarrow \infty} \sim \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l \frac{\sin(kr - l\pi/2)}{kr} P_l(\cos\theta) + f(\theta) e^{ikr}/r \quad (2.2.19)$$

desenvolvendo os senos em exponenciais complexas e comparando os coeficientes de e^{-ikr} e e^{ikr}/r obtemos:

$$a_l(k) = (2l+1) i^l e^{i\delta_l(k)} \quad (2.2.20)$$

$$f_k(\theta) = k^{-1} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{i\delta_l(k)} \sin \delta_l(k) P_l(\cos\theta) \quad (2.2.21)$$

Com (2.1.4) podemos calcular a SCD, que é:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = k^{-2} \sum_l \sum_{l'} (2l+1)(2l'+1) e^{i(\delta_l - \delta_{l'})} \sin \delta_l \sin \delta_{l'} P_l(\cos \theta) P_{l'}(\cos \theta) \quad (2.2.22)$$

A seção de choque total é obtida integrando-se a equação (2.2.22) nos ângulos. Isto dá:

$$\sigma(k) = \sum_{l=0}^{\infty} \sigma_l(k) \quad (2.2.23)$$

onde:

$$\sigma_l(k) = \frac{4\pi}{k^2} (2l+1) \sin^2 \delta_l \quad (2.2.24)$$

onde usamos:

$$\int_{-1}^{+1} P_l(x) P_{l'}(x) dx = 2/(2l+1) \delta_{ll'} \quad (2.2.25)$$

Precisamos, agora, obter uma relação entre phase-shift, autofunções e potencial de interação. Faremos isto considerando o espalhamento por dois potenciais, $V(r)$ e $\bar{V}(r)$, que fornecem funções $u_{k,l}(r)$ e $\bar{u}_{k,l}(r)$ e phase-shifts $\delta_l(k)$ e $\bar{\delta}_l(k)$. Vamos assumir estas funções normalizadas como:

$$u_{k,l}(r)|_{r \rightarrow \infty} \sim k^{-1} \left[\sin(kr - l\pi/2) + \tan \delta_l(k) \cos(kr - l\pi/2) \right] \quad (2.2.26)$$



$$\bar{u}_{k,l}(r) \Big|_{r \rightarrow \infty} \sim k^{-1} \left[\sin(kr - \pi/2) + \tan \delta_l (\cos(kr - \pi/2)) \right] \quad (2.2.27)$$

O Wronskiano das soluções é:

$$W = u_{k,l} \bar{u}'_{k,l} - u'_{k,l} \bar{u}_{k,l} \quad (2.2.28)$$

onde u' representa a derivada primeira da função u em relação à r .

Usando agora (2.2.7) para $u_{k,l}$ e $\bar{u}_{k,l}$ e fazendo algumas manipulações chegamos a:

$$\bar{u}_{k,l} u''_{k,l} - u_{k,l} \bar{u}''_{k,l} - \langle V - \bar{V} \rangle u_{k,l} \bar{u}_{k,l} = 0 \quad (2.2.29)$$

que pode ser reescrita como:

$$\frac{dW}{dr} = - \langle V - \bar{V} \rangle u_{k,l} \bar{u}_{k,l} \quad (2.2.30)$$

Integrando (2.2.30) no intervalo $[a, b]$ obtemos:

$$[W]_a^b = - \int_a^b \langle V - \bar{V} \rangle u_{k,l} \bar{u}_{k,l} dr \quad (2.2.31)$$

Escolhendo $a=0$, $b=\infty$ e usando (2.2.26) e (2.2.27) e a condição (2.2.8) chegamos a:

$$\tan \delta_l - \tan \bar{\delta}_l = -k \int_{-\infty}^{\infty} (V - \bar{V}) u_{k,l} \bar{u}_{k,l} dr \quad (2.2.32)$$

Fazendo agora $\bar{V}=0$ temos finalmente:

$$\tan \delta_l(k) = -k \int_0^{\infty} j_l(kr) V(r) u_{k,l}(r) r dr \quad (2.2.33)$$

onde $\bar{u}_{k,l} = r j_l$, que é a solução para o caso do potencial nulo, junto com $\bar{\delta}_l=0$.

Resta ainda calcularmos a constante $C_l(k)$. Para isto, partiremos de uma equação integral para a função $u(r)$ dada por:

$$u_{k,l}(r) = r j_l(kr) + kr n_l(kr) \int_0^r j_l(kr') V(r') u_{k,l}(r') r' dr' + \\ + kr j_l(kr) \int_r^{\infty} n_l(kr') V(r') u_{k,l}(r') r' dr' \quad (2.2.34)$$

Se resolvermos a equação (2.2.7) sem conhecermos $C_l(k)$, obteremos uma solução a qual chamaremos $u_{k,l}^{(0)}(r)$, e que é relacionada com a solução exata $u_{k,l}(r)$ por:

$$u_{k,l}(r) = C_l(k) u_{k,l}^{(0)}(r) \quad (2.2.35)$$

Escrevendo agora a equação (2.1.20) para pequenos raios, levando em conta as equações (2.1.9) e (2.1.14) temos:

$$C_l \text{dor}^{l+1} = \frac{2^l l!}{(2l+1)!} k^l r^{l+1} \left[1 + k \int_0^\infty n_l(kr') V(r') C_l \text{dou}_{k,l}^{(0)}(r') r' dr' \right] \quad (2.2.36)$$

daonde tiramos o valor de $C_l \text{do}$:

$$C_l \text{do} = \frac{A_l(k)}{\left[1 + A_l(k) k \int_0^\infty n_l(kr) V(r) u_{k,l}^{(0)}(r) r dr \right]} \quad (2.2.37)$$

aonde:

$$A_l \text{do} = \frac{2^l l!}{(2l+1)!} k^l \quad (2.2.38)$$

Com a constante $C_l \text{do}$ determinada nossas equações tornam-se exatas. A vantagem do procedimento acima é que as integrais (2.2.33), (2.2.36) e (2.2.37) podem ser efetuadas dentro do alcance do potencial. Para verificar a precisão de nossos cálculos, realizamos um teste com um potencial espalhador tipo Yukawa, aonde calculamos a tangente do phase-shift usando a equação (2.1.17). Os resultados por nós obtidos foram excelentes, estando em ótima concordância com os resultados disponíveis na literatura²¹.

No próximo capítulo faremos uma discussão a respeito de como geramos os potenciais atómicos para espalhamento de como foram realizados os cálculos de espalhamento e apresentaremos nossos resultados.

CAPITULO 3 - RESULTADOS

3.1 Introdução

Apresentaremos aqui os resultados que obtivemos para os átomos desde o H até o Sr: autovalores para configurações atômicas de valência do estado fundamental e de alguns estados excitados (estes para alguns átomos), phase-shifts e seções de choque para momentos angulares $l=0, 1$ e 2 . Todos estes resultados foram obtidos para os átomos com todos os elétrons e para os pseudoátomos, permitindo assim uma comparação.

Para a realização dos cálculos utilizamos dois programas atômicos autoconsistentes; um para o átomo com todos os elétrons, que resolve as equações (1.2.5) à (1.2.7), e outro para o pseudoátomo, que resolve às equações (1.2.18) à (1.2.20), ambos usando para energia e potencial de exchange-correlação as equações (1.3.4) e (1.3.6) respectivamente. Para iniciar o processo de autoconsistência é necessário fornecer, para cada átomo, seu número de orbitais, ocupação, momento angular l e autovalor de partida para cada orbital e potencial de partida. Como saída temos autovalores e autofunções com seus respectivos números de nós, densidade de carga e potenciais autoconsistentes, que posteriormente servirão como alvos para espalhamento. O processo de convergência para o potencial e autovalores é rápido, sendo alcançado em torno de 80 iterações, para um coeficiente de mistura igual a 0.20.

Os resultados serão apresentados a seguir.

3.2 - Autovalores.

Como primeira etapa do trabalho efetuamos os cálculos de autovalores, que além de servirem como um teste para verificarmos a confiabilidade dos pseudopotenciais e de nossos programas, fazem parte do processo para gerar os potenciais autoconsistentes.

Na tabela 3.1, apresentamos os autovalores correspondentes às configurações atómicas do estado fundamental. O número de nós das autofunções, que servem como um guia para o cálculo dos autovalores, são dados por $n-l-1$, para o potencial de todos os elétrons e zero, para o pseudopotencial.

Na tabela 3.2, apresentamos os autovalores correspondentes às configurações de estados excitados, com os respectivos números de nós das autofunções que, para o pseudopotencial, não são mais necessariamente zero. A vantagem de se calcular estas configurações excitadas é que podemos ter uma idéia de como o pseudopotencial se comporta com a aproximação do contínuo.

Observando as tabelas 3.1 e 3.2 vemos que a concordância dos autovalores para o potencial de todos os elétrons e para o pseudopotencial é muito boa. Para a configuração do estado fundamental obtivemos autovalores mais rasos dos que aqueles obtidos por Herman-Skillman²⁹. Isto ocorre porque não utilizamos a correção de Latter^{29,24} para o potencial, $V(r)=-2/r$ para r grande, a qual não obedece a condição (2.1.5).

Na tabela 3.1 podemos ver que, para os estados 3d, a diferença entre os autovalores, para os dois potenciais, é maior do que nos outros casos. Como neste caso existem elétrons d na valéncia, isto pode ser uma falha no ajuste do pseudopotencial, uma vez que não é utilizada nenhuma configuração excitada para sua construção.

Atomos	Valencia	Potencial_de_todos_os_eletrons	Pseudopotencial
H	1s ¹	$\epsilon_{1s} = -0.4679$	$\epsilon_{1s} = -0.4688$
He	1s ²	$\epsilon_{1s} = -1.1409$	$\epsilon_{1s} = -1.1436$
Li	2s ¹	$\epsilon_{2s} = -0.2118$	$\epsilon_{2s} = -0.2117$
Be	2s ²	$\epsilon_{2s} = -0.4125$	$\epsilon_{2s} = -0.4123$
B	2s ² 2p ¹	$\epsilon_{2s} = -0.6903$	$\epsilon_{2s} = -0.6905$
C	2s ² 2p ²	$\epsilon_{2s} = -1.0025$	$\epsilon_{2s} = -1.0033$
N	2s ² 2p ³	$\epsilon_{2s} = -1.3527$	$\epsilon_{2s} = -1.3547$
O	2s ² 2p ⁴	$\epsilon_{2s} = -1.7429$	$\epsilon_{2s} = -1.7469$
F	2s ² 2p ⁵	$\epsilon_{2s} = -2.1736$	$\epsilon_{2s} = -2.1809$
Ne	2s ² 2p ⁶	$\epsilon_{2s} = -2.6452$	$\epsilon_{2s} = -2.6560$
Na	3s ¹	$\epsilon_{3s} = -0.2075$	$\epsilon_{3s} = -0.2075$
Mg	3s ²	$\epsilon_{3s} = -0.3518$	$\epsilon_{3s} = -0.3519$
Al	3s ² 3p ¹	$\epsilon_{3s} = -0.5746$	$\epsilon_{3s} = -0.5762$
Si	3s ² 3p ²	$\epsilon_{3s} = -0.7971$	$\epsilon_{3s} = -0.8003$
P	3s ² 3p ³	$\epsilon_{3s} = -1.0255$	$\epsilon_{3s} = -1.0305$
S	3s ² 3p ⁴	$\epsilon_{3s} = -1.2624$	$\epsilon_{3s} = -1.2700$
Cl	3s ² 3p ⁵	$\epsilon_{3s} = -1.5093$	$\epsilon_{3s} = -1.5332$
Ar	3s ² 3p ⁶	$\epsilon_{3s} = -1.7669$	$\epsilon_{3s} = -1.7823$
K	4s ¹	$\epsilon_{4s} = -0.1782$	$\epsilon_{4s} = -0.1787$
Ca	4s ²	$\epsilon_{4s} = -0.2836$	$\epsilon_{4s} = -0.2844$
Sc	3d ¹ 4s ²	$\epsilon_{3d} = -0.2622$	$\epsilon_{3d} = -0.3139$
Ti	3d ² 4s ²	$\epsilon_{3d} = -0.3400$	$\epsilon_{3d} = -0.3352$
V	3d ³ 4s ²	$\epsilon_{3d} = -0.4092$	$\epsilon_{3d} = -0.3530$
Cr	3d ⁵ 4s ¹	$\epsilon_{3d} = -0.2367$	$\epsilon_{3d} = -0.3020$
Mn	3d ⁵ 4s ²	$\epsilon_{3d} = -0.5329$	$\epsilon_{3d} = -0.3833$
Fe	3d ⁶ 4s ²	$\epsilon_{3d} = -0.5899$	$\epsilon_{3d} = -0.3970$
Co	3d ⁷ 4s ²	$\epsilon_{3d} = -0.6444$	$\epsilon_{3d} = -0.4100$
Ni	3d ⁸ 4s ²	$\epsilon_{3d} = -0.6971$	$\epsilon_{3d} = -0.4226$
Cu	3d ¹⁰ 4s ¹	$\epsilon_{3d} = -0.4047$	$\epsilon_{3d} = -0.3452$
Zn	3d ¹⁰ 4s ²	$\epsilon_{3d} = -0.7975$	$\epsilon_{3d} = -0.4464$
Ga	4s ² 4p ¹	$\epsilon_{4s} = -0.6568$	$\epsilon_{4s} = -0.2041$
Ge	4s ² 4p ²	$\epsilon_{4s} = -0.8537$	$\epsilon_{4s} = -0.3007$
As	4s ² 4p ³	$\epsilon_{4s} = -1.0480$	$\epsilon_{4s} = -0.3959$
Se	4s ² 4p ⁴	$\epsilon_{4s} = -1.2431$	$\epsilon_{4s} = -0.4924$
Br	4s ² 4p ⁵	$\epsilon_{4s} = -1.4408$	$\epsilon_{4s} = -0.5914$
Kr	4s ² 4p ⁶	$\epsilon_{4s} = -1.6415$	$\epsilon_{4s} = -0.6933$
Rb	5s ¹	$\epsilon_{5s} = -0.1713$	$\epsilon_{5s} = -0.1738$
Sr	5s ²	$\epsilon_{5s} = -0.2644$	$\epsilon_{5s} = -0.2678$

tabela 3.1 - autovalores - configuração do estado fundamental

atomo	conf. exc.	potencial de todos os eletrons	pseudopotencial
Li	$2p^1$	$\epsilon_{2p,0} = -0.1166$	$\epsilon_{2p,0} = -0.1180$
	$3p^1$	$\epsilon_{3p,1} = -0.0941$	$\epsilon_{3s,1} = -0.0931$
Be	$2s^2 2p^1$	$\epsilon_{2s,1} = -0.4517$	$\epsilon_{2s,0} = -0.4486$
	$2s^2 3p^1$	$\epsilon_{2s,1} = -0.7441$	$\epsilon_{2s,0} = -0.7403$
	$4s^2$	$\epsilon_{4s,2} = -0.1083$	$\epsilon_{4s,2} = -0.1076$
C	$2s^2 3s^2$	$\epsilon_{2s,1} = -1.9721$	$\epsilon_{2s,0} = -1.9648$
	$2s^2 3p^2$	$\epsilon_{2s,1} = -2.0587$	$\epsilon_{2s,0} = -2.0550$
	$2s^2 4s^2$	$\epsilon_{2s,1} = -2.4196$	$\epsilon_{2s,0} = -2.4113$
Na	$3p^1$	$\epsilon_{3p,1} = -0.1101$	$\epsilon_{3p,0} = -0.1113$
	$3d^1$	$\epsilon_{3d,0} = -0.0534$	$\epsilon_{3d,0} = -0.0534$
	$4s^1$	$\epsilon_{4s,2} = -0.0932$	$\epsilon_{4s,1} = -0.0912$
Al	$3s^2 4s^1$	$\epsilon_{3s,2} = -0.8013$	$\epsilon_{3s,0} = -0.8014$
	$3s^2 3d^1$	$\epsilon_{3s,2} = -0.8131$	$\epsilon_{3s,0} = -0.8106$
Rb	$4d^1$	$\epsilon_{4d,1} = -0.0461$	$\epsilon_{4d,0} = -0.0461$
	$5p^1$	$\epsilon_{5p,3} = -0.1009$	$\epsilon_{5p,0} = -0.1029$

tabela 3.2 - autovalores - configuração excitada. O número de nós aparece após o índice do orbital.

Nas tabelas 3.3a e 3.3b, apresentamos as energias totais para alguns átomos e íons. Note que elas são diferentes para os dois potenciais, sendo que para o pseudopotencial são menores em valor absoluto. Isto ocorre porque o pseudopotencial não inclui os orbitais de caroço, os quais contribuem com uma parcela negativa para a energia total.

energia total		
atomo	pot. todos os eletrons	pseudopotencial
He	-5.6693	-5.6802
Be	-28.8935	-1.9874
B	-48.6881	-5.1602
C	-74.8507	-10.6925
Al	-482.6192	-3.8931

tabela 3.3a - energias totais atómicas

energia total		
ion	pot. todos os eletrons	pseudopotencial
He ⁺	-3.7224	-3.7291
Be ⁺	-28.1935	-1.2889
B ⁺	-48.0754	-4.5502
C ⁺	-74.0424	-9.8866
Al ⁺	-482.1884	-3.4631

tabela 3.3b - energias totais iônicas

Calculamos também autovalores para íons, assim como o potencial de ionização (Ionization Potential-IP) que é obtido a partir da seguinte relação:

$$IP = E_{tot}^{ion} - E_{tot}^{atomo} \sim -1/2 (\epsilon_i^{ion} + \epsilon_i^{atomo})$$

onde o índice i representa o orbital atômico ionizado. Os resultados aparecem na tabela 3.4. Apesar de construídos utilizando átomos neutros, podemos observar através dos resultados da tabela 3.4 que os pseudopotenciais de BHS fornecem autovalores iônicos em boa concordância com os obtidos usando o potencial de todos os elétrons.

atomo	orb.ion.	pot. todos os el.		pseudopotencial	
		IP	autov.ion.	IP	autov.ion.
He	1s ¹	1.9469	-2.8216	1.9511	-2.8271
Be	2s ¹	0.7000	-1.0034	0.6988	-0.9991
B	2p ⁰	0.6127	-0.9901	0.6100	-0.9843
C	2p ⁴	0.8083	-1.2593	0.8059	-1.2553
Al	3p ⁰	0.4308	-0.6743	0.4300	-0.6729

tabela 3.4 - autovalores iônicos e potenciais de ionização

3.3 - Phase-Shifts e Seções de Choque.

Utilizando os potenciais alvos autoconsistentes citados no item anterior, realizamos os cálculos de espalhamento obtendo phase-shifts e seções de choque para $l=0,1$ e 2 com elétrons incidentes possuindo energia até 5.0 Ry.

Para o átomo com todos os elétrons existe apenas um potencial espalhador, enquanto que, para o pseudoátomo, temos um potencial para cada momento angular de valência, sendo que, no espalhamento, o momento angular do termo $l(l+1)/r^2$ da equação de Schrödinger deve ser igual ao momento angular do pseudopotencial, devido à forma não local dos pseudopotenciais dada pela equação (1.2.16). Caso o átomo não possua na sua camada de valência um dos três momentos angulares, i. e., $l=0,1$ ou 2 , construimos um potencial para o momento angular que falta adicionando ao pseudopotencial desblindado, equação (1.3.24), os termos de exchange-correlação e de Coulomb autoconsistentes, realizando o processo de blindagem citado no item 3 do capítulo 3.

Optamos por fazer gráficos de seções de choque ao invés de phase shifts porque, ao calcularmos os phase-shifts, obtemos uma indefinição de π , o que dificulta a confecção dos gráficos. Como a seção de choque depende de $\sin^2 \delta_l$, este fator de π não importa. Apresentamos os phase-shifts em tabelas para os átomos do H até o Sr, contendo o símbolo do átomo, energia, momento angular e os phase-shifts. Para o pseudopotencial os phase-shifts são denotados com uma barra sobre o símbolo δ_l .

H	ϵ	δ_0	δ_1	δ_2	$\bar{\delta}_0$	$\bar{\delta}_1$	$\bar{\delta}_2$
	0.5	-0.7789	1.1994	0.6411	-0.7783	1.1941	0.6316
	1.0	-1.1671	1.0756	0.6661	-1.1666	1.0706	0.6377
	1.5	-1.3813	0.9988	0.6501	-1.3810	0.9938	0.6050
	2.0	-1.5252	0.9433	0.6338	-1.5253	0.9372	0.5678
	2.5	1.5099	0.9004	0.6179	1.5095	0.8919	0.5312
	3.0	1.4264	0.8655	0.6034	1.4256	0.8534	0.4969
	3.5	1.3586	0.8362	0.5902	1.3574	0.8194	0.4654
	4.0	1.3018	0.8107	0.5785	1.3002	0.7885	0.4371
	4.5	1.2530	0.7885	0.5676	1.2509	0.7602	0.4116
	5.0	1.2106	0.7689	0.5577	1.2081	0.7340	0.3889

He	ϵ	δ_0	δ_1	δ_2	$\bar{\delta}_0$	$\bar{\delta}_1$	$\bar{\delta}_2$
	0.5	-0.3953	0.8776	0.2956	-0.3948	0.8850	0.2982
	1.0	-0.7407	0.8841	0.4018	-0.7399	0.8961	0.4066
	1.5	-0.9481	0.8684	0.4388	-0.9473	0.8833	0.4374
	2.0	-1.0943	0.8517	0.4550	-1.0935	0.8683	0.4394
	2.5	-1.2058	0.8365	0.4627	-1.2055	0.8537	0.4274
	3.0	-1.2951	0.8227	0.4664	-1.2944	0.8397	0.4083
	3.5	-1.3691	0.8102	0.4680	-1.3684	0.8263	0.3859
	4.0	-1.4319	0.7987	0.4685	-1.4313	0.8132	0.3624
	4.5	-1.4863	0.7881	0.4682	-1.4858	0.8005	0.3389
	5.0	-1.5341	0.7783	0.4674	-1.5337	0.7882	0.3162

Li	ϵ	δ_0	δ_1	δ_2	$\bar{\delta}_0$	$\bar{\delta}_1$	$\bar{\delta}_2$
	0.5	1.3734	-0.6933	1.5407	1.3910	-0.6154	1.5531
	1.0	0.7711	-1.0083	1.3807	0.8223	-0.9561	1.3858
	1.5	0.4274	-1.1757	1.2842	0.5313	-1.1535	1.2545
	2.0	0.1899	-1.2877	1.2187	0.3646	-1.2954	1.1387
	2.5	0.0094	-1.3724	1.1706	0.2689	-1.4085	1.0393
	3.0	-0.1348	-1.4400	1.1332	0.2179	-1.5025	0.9571
	3.5	-0.2552	-1.4972	1.1035	0.1928	-1.5576	0.8903
	4.0	-0.3578	-1.5457	1.0789	0.1831	-1.4867	0.8361
	4.5	-0.4465	1.5537	1.0573	0.1804	-1.4242	0.7902
	5.0	-0.5251	1.5162	1.0388	0.1797	-1.3680	0.7515

$B \epsilon$	δ_o	δ_i	δ_z	$\bar{\delta}_o$	$\bar{\delta}_i$	$\bar{\delta}_z$
0.5	-1.2366	-0.3046	1.4082	-1.2285	-0.2841	1.4113
1.0	1.3227	-0.6341	1.3933	1.3414	-0.6139	1.3987
1.5	0.9800	-0.8198	1.3580	1.0140	-0.8006	1.3651
2.0	0.7388	-0.9460	1.3234	0.7932	-0.9285	1.3312
2.5	0.5530	-1.0410	1.2920	0.6329	-1.0261	1.2985
3.0	0.4026	-1.1167	1.2642	0.5128	-1.1052	1.2664
3.5	0.2762	-1.1797	1.2398	0.4215	-1.1722	1.2347
4.0	0.1681	-1.2329	1.2181	0.3526	-1.2301	1.2025
4.5	0.0736	-1.2793	1.1983	0.3009	-1.2817	1.1699
5.0	-0.0103	-1.3204	1.1806	0.2626	-1.3284	1.1373
$B \epsilon$	δ_o	δ_i	δ_z	$\bar{\delta}_o$	$\bar{\delta}_i$	$\bar{\delta}_z$
0.5	-0.7570	0.0842	1.3114	-0.7507	0.0846	1.3142
1.0	-1.3378	-0.2673	1.3751	-1.3272	-0.2674	1.3790
1.5	1.4575	-0.4714	1.3833	1.4740	-0.4724	1.3877
2.0	1.2114	-0.6125	1.3770	1.2354	-0.6151	1.3812
2.5	1.0207	-0.7198	1.3654	1.0538	-0.7244	1.3686
3.0	0.8653	-0.8057	1.3517	0.9093	-0.8128	1.3534
3.5	0.7345	-0.8772	1.3377	0.7910	-0.8869	1.3371
4.0	0.6221	-0.9377	1.3236	0.6929	-0.9504	1.3198
4.5	0.5233	-0.9905	1.3097	0.6099	-1.0063	1.3018
5.0	0.4353	-1.0371	1.2964	0.5394	-1.0563	1.2836
$C \epsilon$	δ_o	δ_i	δ_z	$\bar{\delta}_o$	$\bar{\delta}_i$	$\bar{\delta}_z$
0.5	-0.4949	0.2599	1.0921	-0.4898	0.2607	1.0948
1.0	-1.0459	-0.0723	1.2209	-1.0387	-0.0717	1.2251
1.5	-1.3799	-0.2721	1.2710	-1.3701	-0.2718	1.2762
2.0	1.5216	-0.4131	1.2957	1.5347	-0.4134	1.3011
2.5	1.3344	-0.5215	1.3078	1.3514	-0.5225	1.3129
3.0	1.1811	-0.6092	1.3130	1.2027	-0.6111	1.3174
3.5	1.0517	-0.6823	1.3143	1.0785	-0.6854	1.3177
4.0	0.9398	-0.7447	1.3128	0.9725	-0.7491	1.3148
4.5	0.8412	-0.7993	1.3093	0.8804	-0.8052	1.3099
5.0	0.7532	-0.8477	1.3048	0.7996	-0.8551	1.3036

N	ω	δ_0	δ_1	δ_2	$\bar{\delta}_0$	$\bar{\delta}_1$	$\bar{\delta}_2$
0.5		-0.3146	0.3599	0.8884	-0.3093	0.3611	0.8913
1.0		-0.8342	0.0556	1.0523	-0.8277	0.0563	1.0567
1.5		-1.1538	-0.1345	1.1278	-1.1456	-0.1340	1.1339
2.0		-1.3857	-0.2713	1.1740	-1.3755	-0.2709	1.1812
2.5		-1.5676	-0.3776	1.2047	-1.5551	-0.3773	1.2124
3.0		1.4244	-0.4641	1.2259	1.4396	-0.4642	1.2335
3.5		1.2977	-0.5367	1.2408	1.3159	-0.5371	1.2480
4.0		1.1877	-0.5990	1.2513	1.2093	-0.6000	1.2577
4.5		1.0906	-0.6537	1.2583	1.1159	-0.6553	1.2636
5.0		1.0037	-0.7024	1.2629	1.0331	-0.7046	1.2670

N	ω	δ_0	δ_1	δ_2	$\bar{\delta}_0$	$\bar{\delta}_1$	$\bar{\delta}_2$
0.5		-0.1812	0.4180	0.7192	-0.1761	0.4194	0.7213
1.0		-0.6712	0.1446	0.8993	-0.6654	0.1453	0.9018
1.5		-0.9762	-0.0338	0.9872	-0.9695	-0.0332	0.9903
2.0		-1.1994	-0.1646	1.0452	-1.1916	-0.1640	1.0491
2.5		-1.3755	-0.2674	1.0874	-1.3665	-0.2667	1.0918
3.0		-1.5208	-0.3516	1.1196	-1.5104	-0.3510	1.1244
3.5		1.4972	-0.4226	1.1448	1.5092	-0.4221	1.1499
4.0		1.3897	-0.4840	1.1648	1.4034	-0.4836	1.1699
4.5		1.2944	-0.5380	1.1805	1.3101	-0.5378	1.1856
5.0		1.2091	-0.5861	1.1931	1.2269	-0.5862	1.1930

F	ω	δ_0	δ_1	δ_2	$\bar{\delta}_0$	$\bar{\delta}_1$	$\bar{\delta}_2$
0.5		-0.0784	0.4499	0.5826	-0.0728	0.4513	0.5845
1.0		-0.5413	0.2080	0.7689	-0.5352	0.2087	0.7708
1.5		-0.8323	0.0422	0.8615	-0.8255	0.0428	0.8636
2.0		-1.0467	-0.0818	0.9245	-1.0392	-0.0812	0.9269
2.5		-1.2168	-0.1803	0.9724	-1.2084	-0.1796	0.9752
3.0		-1.3577	-0.2617	1.0107	-1.3484	-0.2609	1.0138
3.5		-1.4780	-0.3307	1.0424	-1.4676	-0.3299	1.0457
4.0		1.5587	-0.3905	1.0687	1.5703	-0.3898	1.0723
4.5		1.4656	-0.4434	1.0908	1.4785	-0.4427	1.0945
5.0		1.3820	-0.4906	1.1095	1.3963	-0.4900	1.1132

$N_e \omega$	δ_0	δ_1	δ_2	$\bar{\delta}_0$	$\bar{\delta}_1$	$\bar{\delta}_2$
0.5	0.0030	0.4637	0.4735	0.0090	0.4655	0.4756
1.0	-0.4352	0.2535	0.6596	-0.4288	0.2544	0.6621
1.5	-0.7129	0.1007	0.7532	-0.7061	0.1014	0.7566
2.0	-0.9189	-0.0162	0.8173	-0.9115	-0.0155	0.8218
2.5	-1.0830	-0.1101	0.8670	-1.0750	-0.1094	0.8728
3.0	-1.2195	-0.1883	0.9080	-1.2108	-0.1875	0.9150
3.5	-1.3364	-0.2550	0.9428	-1.3269	-0.2541	0.9509
4.0	-1.4386	-0.3131	0.9728	-1.4283	-0.3122	0.9818
4.5	-1.5295	-0.3646	0.9987	-1.5182	-0.3637	1.0086
5.0	1.5304	-0.4107	1.0215	1.5426	-0.4098	1.0320
$Na \omega$	δ_0	δ_1	δ_2	$\bar{\delta}_0$	$\bar{\delta}_1$	$\bar{\delta}_2$
0.5	1.2612	-1.3701	-1.4581	1.2814	-1.2310	-1.3853
1.0	0.6066	1.3131	-1.5377	0.6631	1.4705	-1.4747
1.5	0.2189	1.0423	-1.5590	0.3330	1.2274	1.5620
2.0	-0.0580	0.8485	-1.5635	0.1362	1.0684	1.4446
2.5	-0.2738	0.6986	-1.5634	0.0206	0.9568	1.3330
3.0	-0.4502	0.5762	-1.5632	-0.0399	0.8740	1.2353
3.5	-0.5996	0.4735	-1.5627	-0.0652	0.8101	1.1540
4.0	-0.7296	0.3842	-1.5636	-0.0685	0.7581	1.0867
4.5	-0.8437	0.3060	-1.5650	-0.0606	0.7157	1.0301
5.0	-0.9458	0.2367	-1.5663	-0.0491	0.6796	0.9826
$Mg \omega$	δ_0	δ_1	δ_2	$\bar{\delta}_0$	$\bar{\delta}_1$	$\bar{\delta}_2$
0.5	-1.5047	-0.9808	-1.2890	-1.4903	-0.9351	-1.2682
1.0	0.9789	-1.4488	-1.3023	1.0130	-1.3902	-1.3044
1.5	0.5845	1.4094	-1.3138	0.6478	1.4898	-1.3891
2.0	0.3023	1.2057	-1.3212	0.4052	1.3139	-1.4958
2.5	0.0819	1.0472	-1.3255	0.2348	1.1868	1.5377
3.0	-0.0986	0.9177	-1.3290	0.1142	1.0902	1.4379
3.5	-0.2522	0.8083	-1.3321	0.0296	1.0137	1.3510
4.0	-0.3856	0.7131	-1.3362	-0.0266	0.9509	1.2764
4.5	-0.5030	0.6298	-1.3406	-0.0614	0.8989	1.2129
5.0	-0.6082	0.5554	-1.3453	-0.0805	0.8544	1.1589

$A_1 \epsilon$	δ_o	δ_i	δ_z	$\bar{\delta}_o$	$\bar{\delta}_i$	$\bar{\delta}_z$
0.5	-0.9766	-0.4203	-0.9045	-0.9361	-0.4113	-0.8711
1.0	1.4661	-0.9464	-0.9084	1.4908	-0.9251	-0.8742
1.5	1.0464	-1.2626	-0.9330	1.0868	-1.2250	-0.9072
2.0	0.7464	-1.4886	-0.9570	0.8072	-1.4301	-0.9483
2.5	0.5120	1.4770	-0.9770	0.5979	1.5598	-0.9932
3.0	0.3202	1.3335	-0.9944	0.4360	1.4425	-1.0423
3.5	0.1570	1.2118	-1.0096	0.3076	1.3481	-1.0940
4.0	0.0160	1.1065	-1.0244	0.2060	1.2705	-1.1485
4.5	-0.1083	1.0143	-1.0377	0.1255	1.2056	-1.2032
5.0	-0.2198	0.9319	-1.0503	0.0620	1.1496	-1.2576
$S_1 \epsilon$	δ_o	δ_i	δ_z	$\bar{\delta}_o$	$\bar{\delta}_i$	$\bar{\delta}_z$
0.5	-0.7291	-0.1594	-0.8176	-0.7164	-0.1530	-0.8013
1.0	-1.4102	-0.6763	-0.7522	-1.3901	-0.6599	-0.7340
1.5	1.3171	-0.9921	-0.7562	1.3469	-0.9644	-0.7440
2.0	1.0183	-1.2195	-0.7737	1.0604	-1.1779	-0.7720
2.5	0.7840	-1.3977	-0.7929	0.8408	-1.3401	-0.8053
3.0	0.5913	-1.5439	-0.8115	0.6654	-1.4685	-0.8419
3.5	0.4274	1.4733	-0.8292	0.5213	1.5678	-0.8808
4.0	0.2854	1.3657	-0.8463	0.4017	1.4801	-0.9221
4.5	0.1598	1.2709	-0.8619	0.3010	1.4058	-0.9642
5.0	0.0473	1.1861	-0.8768	0.2157	1.3416	-1.0071
$P \epsilon$	δ_o	δ_i	δ_z	$\bar{\delta}_o$	$\bar{\delta}_i$	$\bar{\delta}_z$
0.5	-0.5601	0.0124	-0.8297	-0.5471	0.0162	-0.8232
1.0	-1.2158	-0.4831	-0.6754	-1.1971	-0.4713	-0.6643
1.5	1.5222	-0.7912	-0.6498	1.5481	-0.7716	-0.6432
2.0	1.2288	-1.0152	-0.6548	1.2634	-0.9865	-0.6558
2.5	0.9977	-1.1917	-0.6683	1.0427	-1.1525	-0.6793
3.0	0.8069	-1.3374	-0.6844	0.8638	-1.2863	-0.7080
3.5	0.6444	-1.4617	-0.7012	0.7149	-1.3975	-0.7399
4.0	0.5032	-1.5695	-0.7181	0.5889	-1.4913	-0.7739
4.5	0.3781	1.4768	-0.7340	0.4807	1.5698	-0.8089
5.0	0.2657	1.3913	-0.7493	0.3869	1.4997	-0.8450

S	ϵ	δ_0	δ_1	δ_2	$\bar{\delta}_0$	$\bar{\delta}_1$	$\bar{\delta}_2$
	0.5	-0.4333	0.1349	-0.9048	-0.4200	0.1369	-0.9108
	1.0	-1.0625	-0.3349	-0.6466	-1.0444	-0.3256	-0.6418
	1.5	-1.4538	-0.6324	-0.5856	-1.4299	-0.6172	-0.5831
	2.0	1.4015	-0.8509	-0.5745	1.4320	-0.8290	-0.5770
	2.5	1.1749	-1.0241	-0.5797	1.2132	-0.9946	-0.5891
	3.0	0.9872	-1.1677	-0.5912	1.0344	-1.1296	-0.6091
	3.5	0.8271	-1.2905	-0.6055	0.8842	-1.2429	-0.6335
	4.0	0.6876	-1.3974	-0.6206	0.7558	-1.3395	-0.6605
	4.5	0.5637	-1.4921	-0.6356	0.6442	-1.4233	-0.6888
	5.0	0.4523	1.5643	-0.6504	0.5463	-1.4969	-0.7183
<hr/>							
C_1	ϵ	δ_0	δ_1	δ_2	$\bar{\delta}_0$	$\bar{\delta}_1$	$\bar{\delta}_2$
	0.5	-0.3333	0.2251	-1.0333	-0.3161	0.2252	-1.0440
	1.0	-0.9369	-0.2170	-0.6529	-0.9164	-0.2103	-0.6462
	1.5	-1.3154	-0.5028	-0.5509	-1.2908	-0.4913	-0.5458
	2.0	1.5474	-0.7147	-0.5211	-1.5646	-0.6982	-0.5201
	2.5	1.3260	-0.8836	-0.5163	1.3615	-0.8615	-0.5202
	3.0	1.1421	-1.0243	-0.5218	1.1845	-0.9959	-0.5311
	3.5	0.9849	-1.1449	-0.5323	1.0350	-1.1096	-0.5475
	4.0	0.8475	-1.2502	-0.5448	0.9064	-1.2074	-0.5666
	4.5	0.7253	-1.3438	-0.5580	0.7939	-1.2929	-0.5870
	5.0	0.6152	-1.4281	-0.5716	0.6946	-1.3687	-0.6084
<hr/>							
Ar	ϵ	δ_0	δ_1	δ_2	$\bar{\delta}_0$	$\bar{\delta}_1$	$\bar{\delta}_2$
	0.5	-0.2521	0.2924	-1.2137	-0.2376	0.2917	-1.2333
	1.0	-0.8314	-0.1214	-0.6890	-0.8133	-0.1160	-0.6837
	1.5	-1.1973	-0.3948	-0.5391	-1.1755	-0.3854	-0.5338
	2.0	-1.4683	-0.5995	-0.4879	-1.4422	-0.5863	-0.4859
	2.5	1.4573	-0.7638	-0.4716	1.4881	-0.7464	-0.4734
	3.0	1.2774	-0.9010	-0.4701	1.3135	-0.8791	-0.4760
	3.5	1.1233	-1.0190	-0.4760	1.1652	-0.9921	-0.4862
	4.0	0.9883	-1.1223	-0.4853	1.0366	-1.0899	-0.5001
	4.5	0.8680	-1.2144	-0.4962	0.9234	-1.1761	-0.5161
	5.0	0.7596	-1.2975	-0.5080	0.8226	-1.2529	-0.5333

K	ε	δ_0	δ_1	δ_2	$\bar{\delta}_0$	$\bar{\delta}_1$	$\bar{\delta}_2$
0.5		0.8512	1.4399	0.6083	0.8961	-1.5352	0.4988
1.0		0.0831	0.8219	0.5209	0.2146	1.0740	0.4170
1.5		-0.3800	0.4466	0.4277	-0.1119	0.8185	0.3220
2.0		-0.7154	0.1737	0.3542	-0.2658	0.6759	0.2437
2.5		-0.9776	-0.0402	0.2915	-0.3189	0.5879	0.1744
3.0		-1.1937	-0.2168	0.2372	-0.3187	0.5268	0.1113
3.5		-1.3761	-0.3661	0.1877	-0.2976	0.4821	0.0510
4.0		-1.5354	-0.4955	0.1441	-0.2720	0.4458	-0.0056
4.5		1.4653	-0.6104	0.1043	-0.2475	0.4167	-0.0598
5.0		1.3396	-0.7126	0.0676	-0.2271	0.3924	-0.1125

Ca	ε	δ_0	δ_1	δ_2	$\bar{\delta}_0$	$\bar{\delta}_1$	$\bar{\delta}_2$
0.5		1.2075	-1.3210	1.2251	1.2385	-1.3050	1.1622
1.0		0.4341	1.1908	1.0126	0.5126	1.2537	0.9223
1.5		-0.0357	0.8045	0.8608	0.1136	0.9334	0.7649
2.0		-0.3763	0.5229	0.7486	-0.1315	0.7320	0.6529
2.5		-0.6437	0.3017	0.6590	-0.2807	0.5996	0.5665
3.0		-0.8642	0.1188	0.5847	-0.3633	0.5091	0.4968
3.5		-1.0515	-0.0361	0.5206	-0.4000	0.4455	0.4379
4.0		-1.2154	-0.1713	0.4652	-0.4064	0.3978	0.3877
4.5		-1.3603	-0.2913	0.4151	-0.3940	0.3613	0.3425
5.0		-1.4902	-0.3986	0.3699	-0.3730	0.3324	0.3014

Sc	ε	δ_0	δ_1	δ_2	$\bar{\delta}_0$	$\bar{\delta}_1$	$\bar{\delta}_2$
0.5		1.3194	-1.2201	1.3103	1.3518	-1.2003	1.3550
1.0		0.5628	1.3127	1.1169	0.6317	1.3848	1.1187
1.5		0.1012	0.9357	0.9707	0.2245	1.0863	0.9547
2.0		-0.2338	0.6595	0.8595	-0.0374	0.9053	0.8328
2.5		-0.4974	0.4419	0.7697	-0.2102	0.7888	0.7362
3.0		-0.7150	0.2616	0.6946	-0.3207	0.7079	0.6571
3.5		-0.9003	0.1085	0.6299	-0.3865	0.6473	0.5902
4.0		-1.0625	-0.0255	0.5738	-0.4197	0.5984	0.5333
4.5		-1.2060	-0.1445	0.5231	-0.4294	0.5583	0.4826
5.0		-1.3348	-0.2511	0.4773	-0.4245	0.5247	0.4372

Ti ϵ	δ_0	δ_1	δ_2	$\bar{\delta}_0$	$\bar{\delta}_1$	$\bar{\delta}_2$
0.5	1.4004	-1.1557	1.3358	1.4257	-1.1488	1.3867
1.0	0.6605	1.3986	1.1696	0.7137	1.4413	1.1717
1.5	0.2077	1.0324	1.0338	0.3014	1.1308	1.0172
2.0	-0.1212	0.7629	0.9276	0.0264	0.9329	0.9012
2.5	-0.3805	0.5498	0.8406	-0.1654	0.8011	0.8090
3.0	-0.5947	0.3729	0.7672	-0.2988	0.7095	0.7335
3.5	-0.7775	0.2223	0.7038	-0.3891	0.6428	0.6700
4.0	-0.9375	0.0902	0.6484	-0.4458	0.5908	0.6158
4.5	-1.0792	-0.0271	0.5984	-0.4761	0.5492	0.5676
5.0	-1.2065	-0.1324	0.5531	-0.4872	0.5146	0.5243

V ϵ	δ_0	δ_1	δ_2	$\bar{\delta}_0$	$\bar{\delta}_1$	$\bar{\delta}_2$
0.5	1.4683	-1.1072	1.3370	1.4922	-1.1128	1.3873
1.0	0.7435	1.4673	1.1990	0.7906	1.4984	1.2033
1.5	0.2992	1.1117	1.0750	0.3790	1.1949	1.0613
2.0	-0.0239	0.8490	0.9750	0.0991	0.9971	0.9508
2.5	-0.2790	0.6407	0.8919	-0.1019	0.8618	0.8610
3.0	-0.4898	0.4675	0.8211	-0.2482	0.7655	0.7861
3.5	-0.6700	0.3196	0.7597	-0.3539	0.6942	0.7225
4.0	-0.8278	0.1897	0.7058	-0.4278	0.6386	0.6679
4.5	-0.9676	0.0742	0.6569	-0.4756	0.5944	0.6193
5.0	-1.0933	-0.0296	0.6126	-0.5034	0.5580	0.5759

Cr ϵ	δ_0	δ_1	δ_2	$\bar{\delta}_0$	$\bar{\delta}_1$	$\bar{\delta}_2$
0.5	1.3952	-1.2217	1.1349	1.4271	-1.2062	1.2014
1.0	0.6954	1.3897	1.0406	0.7478	1.4190	1.0588
1.5	0.2673	1.0554	0.9424	0.3504	1.1169	0.9447
2.0	-0.0441	0.8072	0.8606	0.0805	0.9166	0.8556
2.5	-0.2900	0.6096	0.7910	-0.1131	0.7783	0.7824
3.0	-0.4935	0.4449	0.7309	-0.2535	0.6797	0.7206
3.5	-0.6675	0.3039	0.6779	-0.3546	0.6073	0.6671
4.0	-0.8200	0.1797	0.6311	-0.4249	0.5513	0.6204
4.5	-0.9552	0.0693	0.5883	-0.4701	0.5072	0.5780
5.0	-1.0769	-0.0302	0.5493	-0.4962	0.4711	0.5394

Mn ϵ	δ_o	δ_i	δ_z	$\bar{\delta}_o$	$\bar{\delta}_i$	$\bar{\delta}_z$
0.5	-1.5610	-1.0385	1.3042	-1.5414	-1.0349	1.3522
1.0	0.8826	-1.5687	1.2200	0.9199	-1.5438	1.2266
1.5	0.4535	1.2373	1.1200	0.5145	1.2974	1.1128
2.0	0.1411	0.9881	1.0337	0.2327	1.0965	1.0200
2.5	-0.1060	0.7894	0.9596	0.0233	0.9563	0.9424
3.0	-0.3105	0.6236	0.8952	-0.1362	0.8557	0.8763
3.5	-0.4857	0.4813	0.8386	-0.2593	0.7915	0.8191
4.0	-0.6391	0.3560	0.7885	-0.3534	0.7241	0.7689
4.5	-0.7752	0.2445	0.7427	-0.4237	0.6785	0.7235
5.0	-0.8978	0.1440	0.7010	-0.4746	0.6404	0.6824

Fe ϵ	δ_o	δ_i	δ_z	$\bar{\delta}_o$	$\bar{\delta}_i$	$\bar{\delta}_z$
0.5	-1.5130	-1.0140	1.2790	-1.4939	-1.0145	1.3224
1.0	0.9425	-1.5272	1.2191	0.9774	-1.5081	1.2244
1.5	0.5203	1.2884	1.1305	0.5760	1.3389	1.1229
2.0	0.2128	1.0457	1.0511	0.2947	1.1391	1.0372
2.5	-0.0306	0.8516	0.9817	0.0837	0.9972	0.9643
3.0	-0.2322	0.6895	0.9207	-0.0795	0.8937	0.9014
3.5	-0.4050	0.5500	0.8668	-0.2078	0.8162	0.8466
4.0	-0.5563	0.4271	0.8187	-0.3083	0.7561	0.7982
4.5	-0.6906	0.3175	0.7747	-0.3859	0.7083	0.7544
5.0	-0.8116	0.2187	0.7344	-0.4450	0.6688	0.7145

Co ϵ	δ_o	δ_i	δ_z	$\bar{\delta}_o$	$\bar{\delta}_i$	$\bar{\delta}_z$
0.5	-1.4690	-0.9943	1.2512	-1.4502	-1.0259	1.2931
1.0	0.9974	-1.4914	1.2133	1.0307	-1.4817	1.2181
1.5	0.5818	1.3334	1.1357	0.6334	1.3886	1.1274
2.0	0.2788	1.0969	1.0631	0.3534	1.2025	1.0479
2.5	0.0390	0.9075	0.9983	0.1416	1.0671	0.9790
3.0	-0.1598	0.7489	0.9408	-0.0240	0.9651	0.9190
3.5	-0.3303	0.6123	0.8896	-0.1560	0.8860	0.8664
4.0	-0.4796	0.4917	0.8436	-0.2613	0.8234	0.8197
4.5	-0.6122	0.3842	0.8013	-0.3448	0.7733	0.7772
5.0	-0.7317	0.2871	0.7626	-0.4104	0.7322	0.7387

Ni ω	δ_0	δ_1	δ_2	$\bar{\delta}_0$	$\bar{\delta}_1$	$\bar{\delta}_2$
0.5	-1.4285	-0.9787	1.2222	-1.4100	-0.9815	1.2622
1.0	1.0482	-1.4604	1.2041	1.0801	-1.4424	1.2088
1.5	0.6387	1.3732	1.1369	0.6870	1.4220	1.1292
2.0	0.3401	1.1429	1.0707	0.4087	1.2324	1.0569
2.5	0.1037	0.9580	1.0105	0.1968	1.0964	0.9930
3.0	-0.0925	0.8029	0.9564	0.0297	0.9960	0.9368
3.5	-0.2607	0.6691	0.9079	-0.1050	0.9198	0.8870
4.0	-0.4081	0.5509	0.8640	-0.2140	0.8600	0.8427
4.5	-0.5390	0.4453	0.8236	-0.3020	0.8120	0.8021
5.0	-0.6571	0.3499	0.7864	-0.3728	0.7718	0.7651

Cu ω	δ_0	δ_1	δ_2	$\bar{\delta}_0$	$\bar{\delta}_1$	$\bar{\delta}_2$
0.5	-1.5462	-1.1522	1.0242	-1.5153	-1.1766	1.0730
1.0	0.9550	1.5500	1.0233	0.9985	1.5519	1.0382
1.5	0.5619	1.2661	0.9725	0.6220	1.2988	0.9748
2.0	0.2754	1.0519	0.9202	0.3568	1.1200	0.9157
2.5	0.0484	0.8790	0.8714	0.1563	0.9865	0.8627
3.0	-0.1400	0.7334	0.8269	-0.0004	0.8835	0.8154
3.5	-0.3018	0.6074	0.7864	-0.1251	0.8023	0.7730
4.0	-0.4436	0.4956	0.7497	-0.2244	0.7370	0.7350
4.5	-0.5696	0.3956	0.7155	-0.3028	0.6846	0.7001
5.0	-0.6835	0.3051	0.6838	-0.3642	0.6417	0.6680

Zn ω	δ_0	δ_1	δ_2	$\bar{\delta}_0$	$\bar{\delta}_1$	$\bar{\delta}_2$
0.5	0.1994	0.8003	0.0820	-1.3369	-0.9641	1.2000
1.0	-0.7496	-0.0410	-0.4159	1.1706	-1.3980	1.1826
1.5	-1.3066	-0.5352	-0.6930	0.7859	1.4773	1.1224
2.0	1.4406	-0.8795	-0.8995	0.5117	1.2907	1.0624
2.5	1.1349	-1.1447	-1.0607	0.3008	1.1529	1.0073
3.0	0.8844	-1.3585	-1.1922	0.1323	1.0482	0.9576
3.5	0.6711	-1.5405	-1.2996	-0.0058	0.9670	0.9128
4.0	0.4874	1.4443	-1.3924	-0.1197	0.9027	0.8724
4.5	0.3243	1.3063	-1.4725	-0.2143	0.8511	0.8350
5.0	0.1779	1.1814	-1.5426	-0.2929	0.8086	0.8007

Ga ϵ	δ_0	δ_1	δ_z	$\bar{\delta}_0$	$\bar{\delta}_1$	$\bar{\delta}_z$
0.5	-0.8820	-0.4376	-1.5286	-0.8451	-0.4228	-1.3500
1.0	1.5516	-0.9794	-1.5503	-1.5412	-0.9473	-1.4496
1.5	1.1186	-1.3149	1.5138	1.1856	-1.2590	-1.5521
2.0	0.8048	-1.5610	1.4385	0.8953	-1.4742	1.4949
2.5	0.5570	1.3846	1.3664	0.6763	1.5080	1.4077
3.0	0.3523	1.2215	1.3034	0.5057	1.3856	1.3265
3.5	0.1768	1.0810	1.2473	0.3696	1.2884	1.2519
4.0	0.0240	0.9574	1.1964	0.2614	1.2095	1.1832
4.5	-0.1117	0.8476	1.1496	0.1748	1.1444	1.1201
5.0	-0.2340	0.7481	1.1069	0.1059	1.0890	1.0631

Ge ϵ	δ_0	δ_1	δ_z	$\bar{\delta}_0$	$\bar{\delta}_1$	$\bar{\delta}_z$
0.5	-0.6947	-0.2268	-1.3876	-0.6556	-0.2154	-1.2281
1.0	-1.3958	-0.7748	-1.3700	-1.3478	-0.7498	-1.2956
1.5	1.3130	-1.1160	-1.4385	1.3747	-1.0758	-1.3873
2.0	0.9975	-1.3664	-1.5146	1.0762	-1.3069	-1.4748
2.5	0.7478	-1.5658	1.5557	0.8469	-1.4831	-1.5553
3.0	0.5409	1.4098	1.4904	0.6637	1.5193	1.5117
3.5	0.3637	1.2667	1.4316	0.5135	1.4060	1.4427
4.0	0.2091	1.1410	1.3777	0.3894	1.3127	1.3778
4.5	0.0718	1.0292	1.3281	0.2856	1.2350	1.3170
5.0	-0.0520	0.9280	1.2827	0.1986	1.1690	1.2606

As ϵ	δ_0	δ_1	δ_z	$\bar{\delta}_0$	$\bar{\delta}_1$	$\bar{\delta}_z$
0.5	-0.5660	-0.0831	-1.3215	-0.5248	-0.0745	-1.1664
1.0	-1.2515	-0.6236	-1.2492	-1.2042	-0.6034	-1.1849
1.5	1.4630	-0.9633	-1.3007	1.5205	-0.9337	-1.2604
2.0	1.1498	-1.2135	-1.3700	1.2197	-1.1728	-1.3410
2.5	0.9012	-1.4131	-1.4386	0.9857	-1.3592	-1.4177
3.0	0.6946	1.5620	-1.5028	0.7958	-1.5102	-1.4897
3.5	0.5175	1.4184	-1.5617	0.6376	1.5056	-1.5567
4.0	0.3628	1.2924	1.5253	0.5040	1.3995	1.5216
4.5	0.2252	1.1801	1.4748	0.3894	1.3089	1.4622
5.0	0.1010	1.0784	1.4282	0.2906	1.2307	1.4066

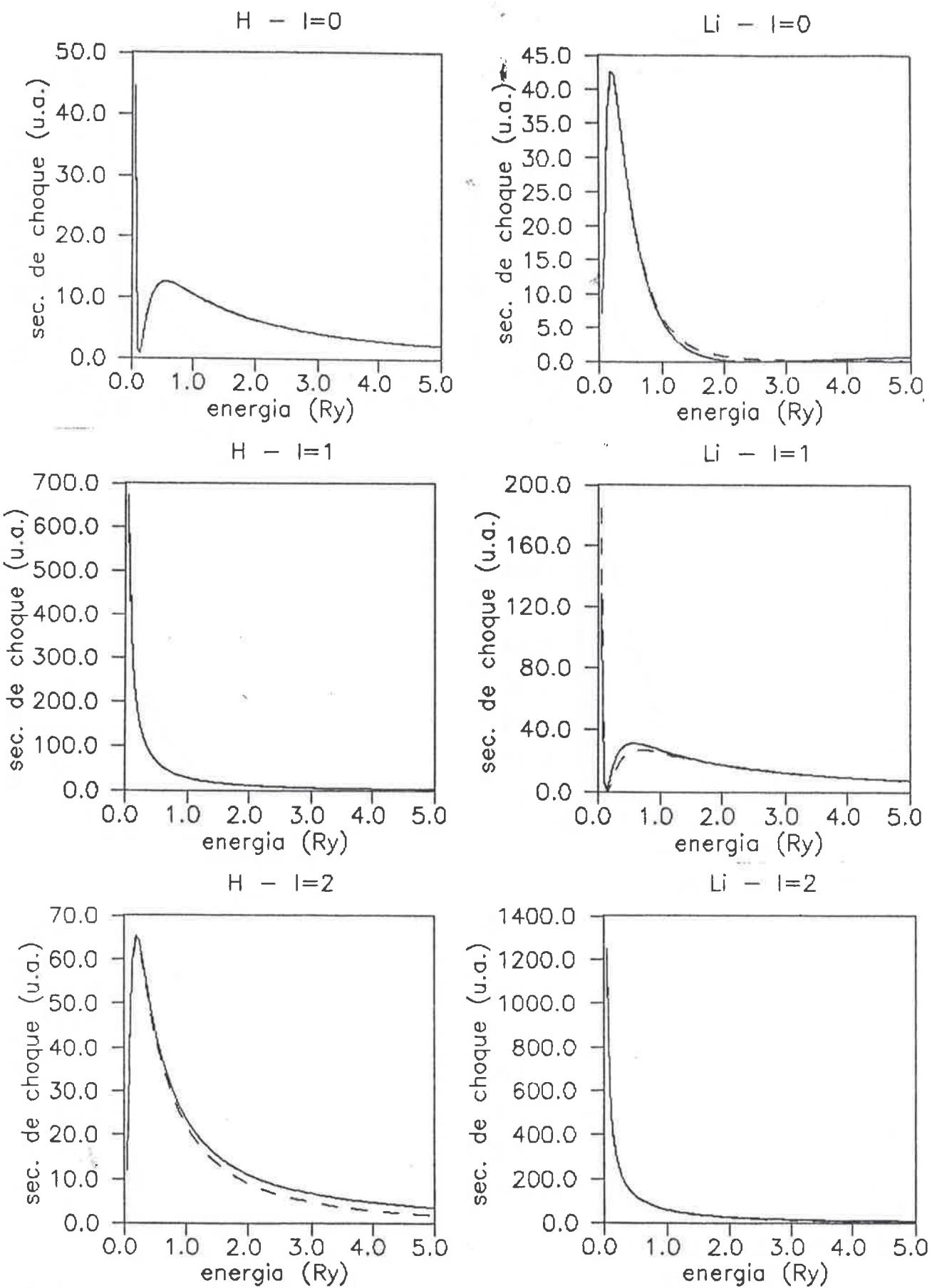
$Se \cdot \epsilon$	δ_0	δ_1	δ_2	$\bar{\delta}_0$	$\bar{\delta}_1$	$\bar{\delta}_2$
0.5	-0.4672	0.0256	-1.2989	-0.4248	0.0316	-1.1434
1.0	-1.1346	-0.5020	-1.1624	-1.0881	-0.4833	-1.1054
1.5	-1.5538	-0.8371	-1.1933	-1.4997	-0.8102	-1.1607
2.0	1.2786	-1.0850	-1.2532	1.3421	-1.0495	-1.2315
2.5	1.0323	-1.2833	-1.3168	1.1068	-1.2380	-1.3025
3.0	0.8272	-1.4490	-1.3784	0.9139	-1.3923	-1.3705
3.5	0.6512	1.5496	-1.4360	0.7516	-1.5222	-1.4345
4.0	0.4972	1.4239	-1.4900	0.6127	1.5084	-1.4953
4.5	0.3599	1.3118	-1.5403	0.4919	1.4125	-1.5525
5.0	0.2361	1.2103	1.5545	0.3859	1.3285	1.5352

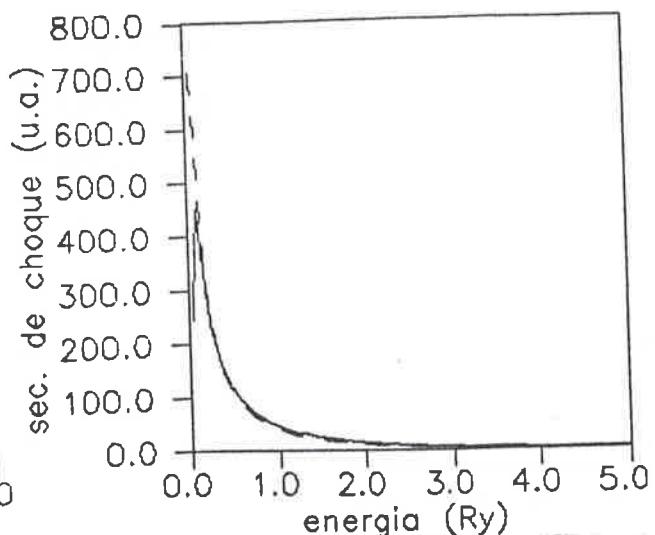
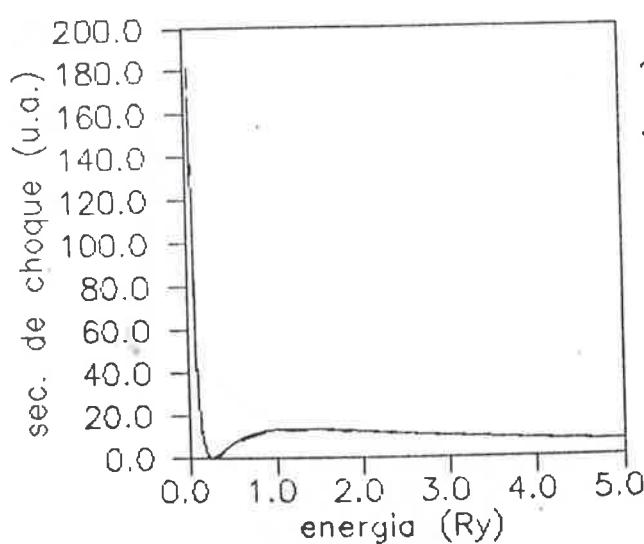
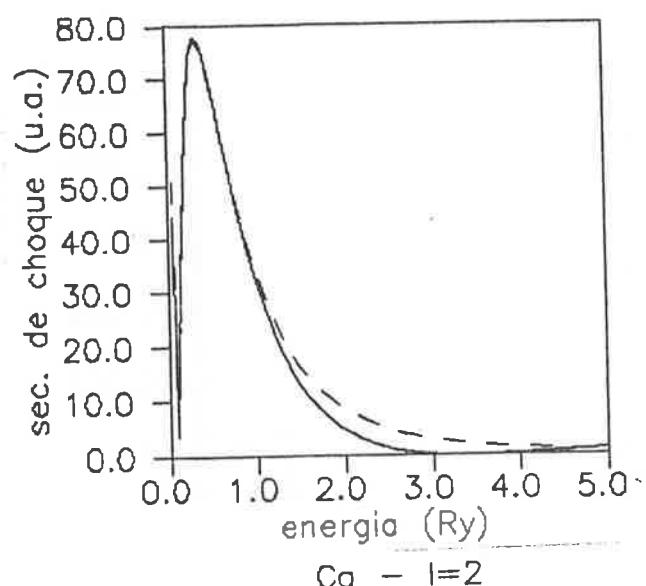
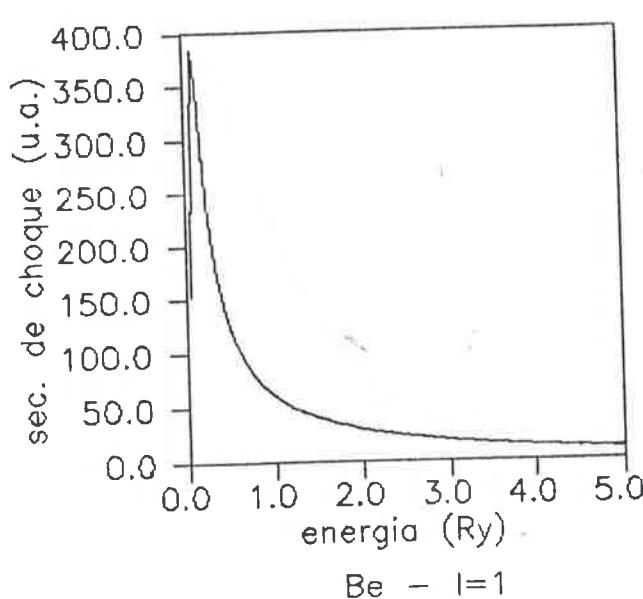
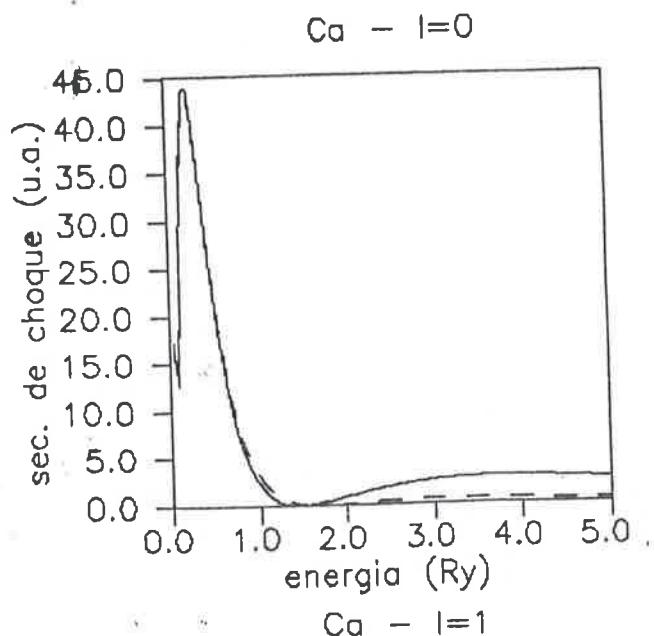
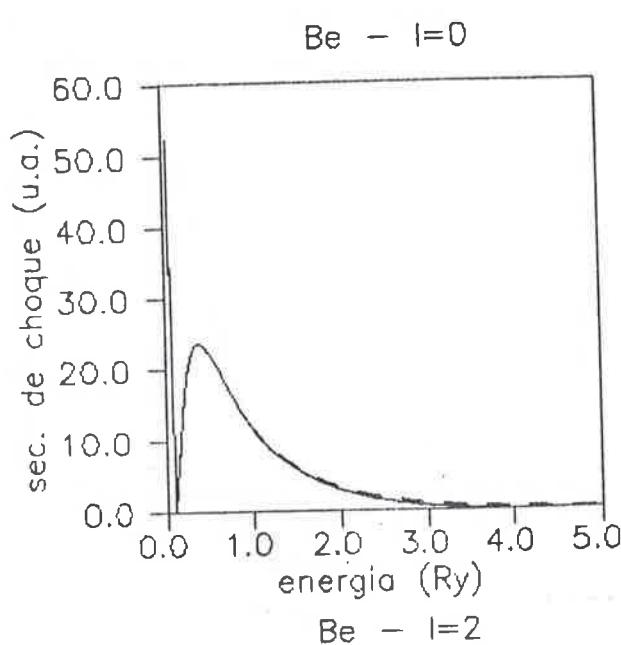
$Br \cdot \epsilon$	δ_0	δ_1	δ_2	$\bar{\delta}_0$	$\bar{\delta}_1$	$\bar{\delta}_2$
0.5	-0.3869	0.1118	-1.2996	-0.3434	0.1146	-1.1505
1.0	-1.0359	-0.4004	-1.0985	-0.9895	-0.3832	-1.0506
1.5	-1.4464	-0.7292	-1.1070	-1.3940	-0.7045	-1.0826
2.0	1.3908	-0.9737	-1.1560	1.4508	-0.9421	-1.1413
2.5	1.1477	-1.1698	-1.2136	1.2162	-1.1307	-1.2048
3.0	0.9447	-1.3341	-1.2715	1.0228	-1.2866	-1.2674
3.5	0.7703	-1.4759	-1.3269	0.8589	-1.4189	-1.3275
4.0	0.6174	1.5409	-1.3796	0.7175	-1.5329	-1.3850
4.5	0.4810	1.4295	-1.4290	0.5935	-1.5091	-1.4396
5.0	0.3578	1.3285	-1.4753	0.4836	1.4210	-1.4914

$Kr \cdot \epsilon$	δ_0	δ_1	δ_2	$\bar{\delta}_0$	$\bar{\delta}_1$	$\bar{\delta}_2$
0.5	-0.3198	0.1819	-1.3222	-0.2737	0.1810	-1.1815
1.0	-0.9506	-0.3135	-1.0512	-0.9020	-0.2979	-1.0145
1.5	-1.3521	-0.6352	-1.0363	-1.2979	-0.6121	-1.0216
2.0	1.4905	-0.8756	-1.0738	1.5518	-0.8467	-1.0670
2.5	1.2509	-1.0690	-1.1248	1.3204	-1.0342	-1.1222
3.0	1.0505	-1.2313	-1.1784	1.1289	-1.1902	-1.1789
3.5	0.8780	-1.3717	-1.2311	0.9662	-1.3234	-1.2346
4.0	0.7266	-1.4952	-1.2819	0.8254	-1.4390	-1.2885
4.5	0.5912	1.5359	-1.3300	0.7015	-1.5409	-1.3400
5.0	0.4689	1.4357	-1.3753	0.5914	1.5100	-1.3892

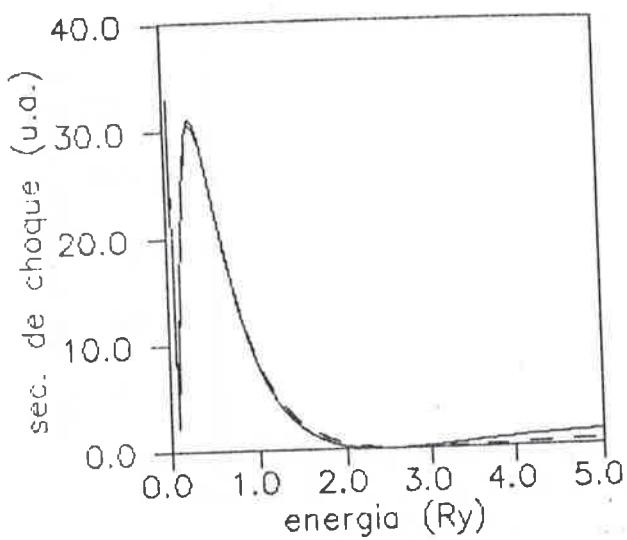
Rb ε	δ_0	δ_1	δ_z	$\bar{\delta}_0$	$\bar{\delta}_1$	$\bar{\delta}_z$
0.5	0.6853	1.2626	0.4220	0.7645	1.4167	0.2289
1.0	-0.1227	0.5636	0.0774	0.0507	0.8504	-0.0910
1.5	-0.6149	0.1378	-0.1290	-0.2880	0.5919	-0.3440
2.0	-0.9742	-0.1712	-0.2819	-0.4434	0.4589	-0.5498
2.5	-1.2568	-0.4143	-0.4057	-0.4918	0.3833	-0.7204
3.0	-1.4913	-0.6151	-0.5107	-0.4845	0.3338	-0.8641
3.5	1.4512	-0.7864	-0.6029	-0.4550	0.2997	-1.0907
4.0	1.2773	-0.9346	-0.6856	-0.4214	0.2730	-1.0907
4.5	1.1222	-1.0667	-0.7593	-0.3890	0.2523	-1.1802
5.0	0.9836	-1.1852	-0.8271	-0.3614	0.2357	-1.2576

Sr ε	δ_0	δ_1	δ_z	$\bar{\delta}_0$	$\bar{\delta}_1$	$\bar{\delta}_z$
0.5	1.0125	-1.5126	1.0379	1.0823	-1.5338	0.7635
1.0	0.1952	0.9127	0.5599	0.3253	0.9797	0.4098
1.5	-0.3049	0.4718	0.2927	-0.0784	0.6454	0.1662
2.0	-0.6708	0.1504	0.1034	-0.3100	0.4462	-0.0217
2.5	-0.9598	-0.1025	-0.0458	-0.4308	0.3247	-0.1771
3.0	-1.1997	-0.3119	-0.1691	-0.4759	0.2482	-0.3098
3.5	-1.4040	-0.4901	-0.2757	-0.4732	0.1997	-0.4270
4.0	1.5584	-0.6451	-0.3692	-0.4456	0.1664	-0.5314
4.5	1.3989	-0.7833	-0.4522	-0.4082	0.1429	-0.6248
5.0	1.2558	-0.9071	-0.5279	-0.3717	0.1260	-0.7100

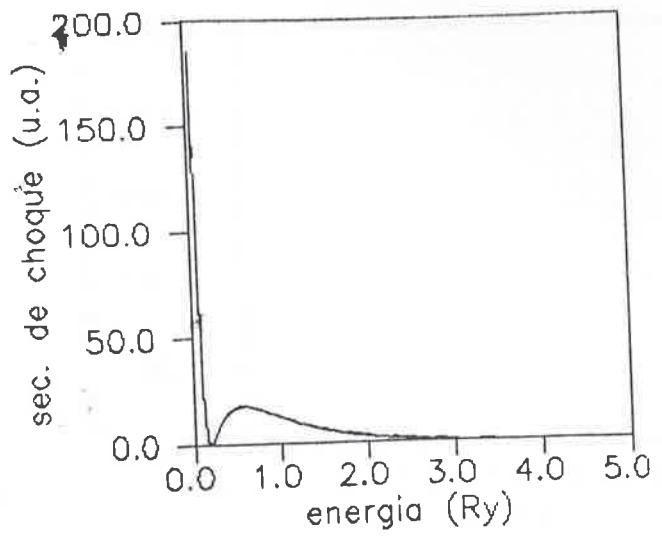




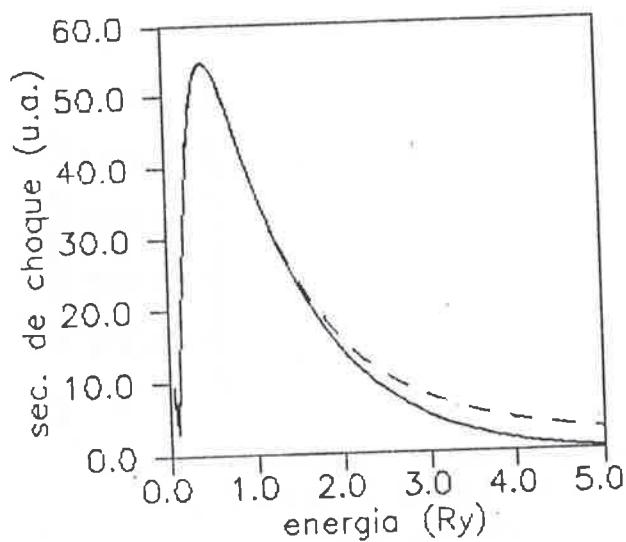
Fe - I=0



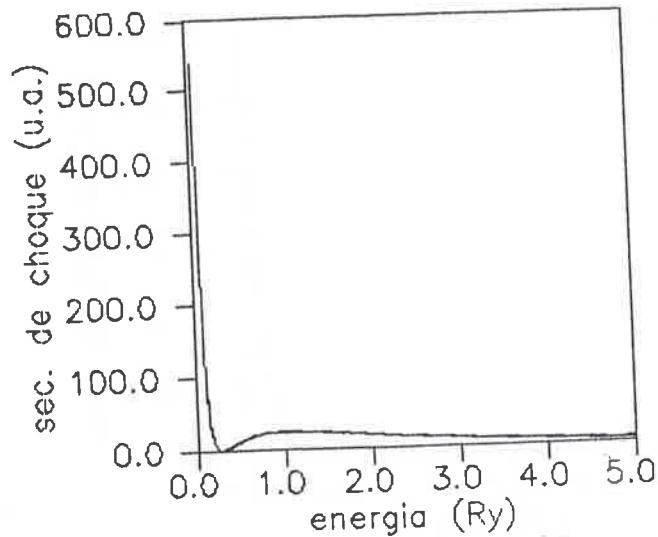
Al - I=0



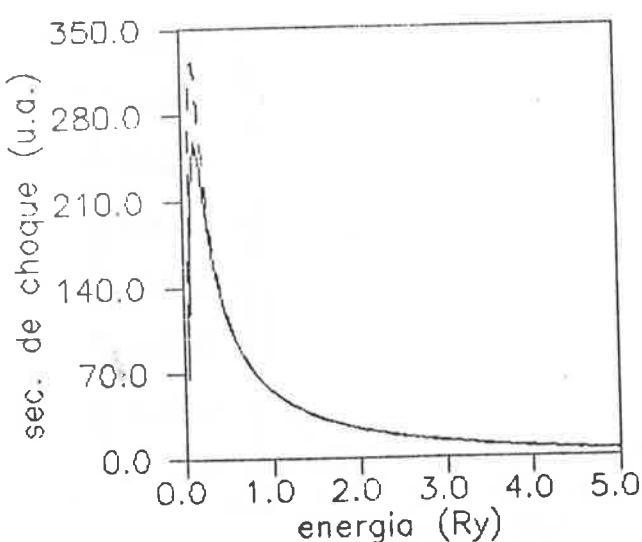
Fe - I=1



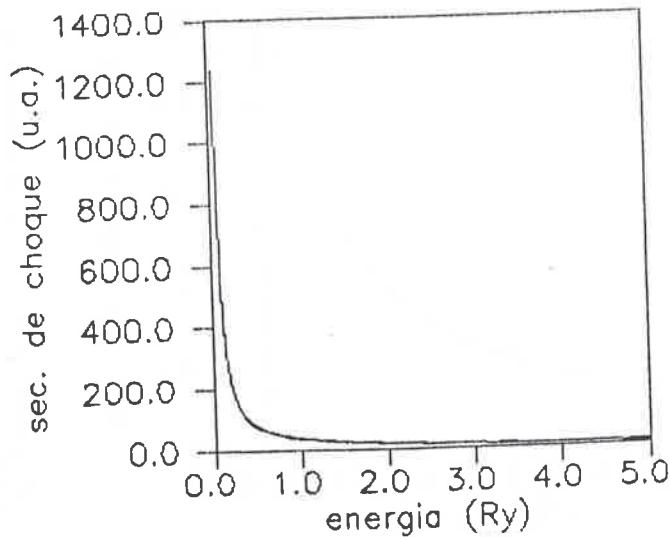
Al - I=1

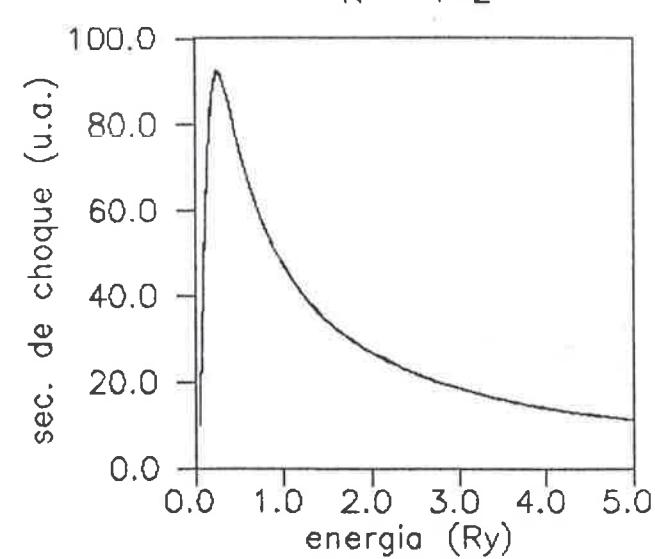
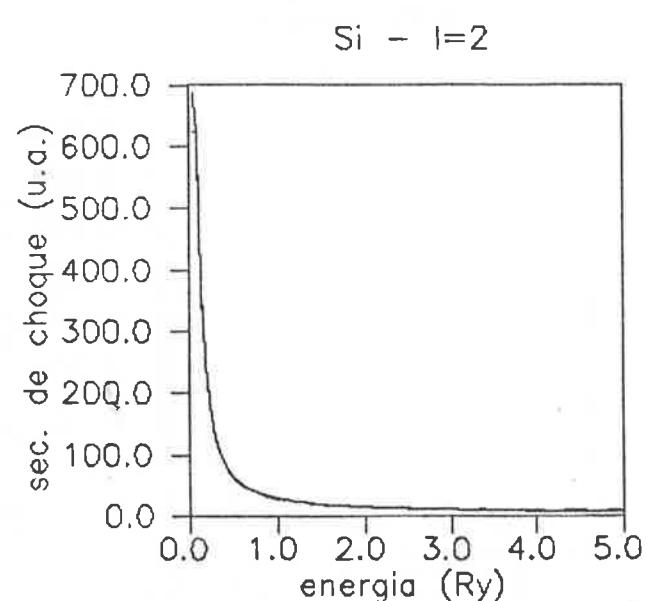
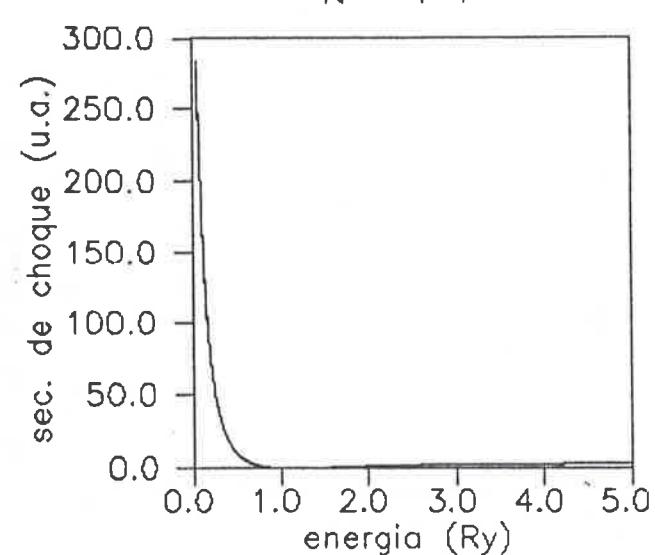
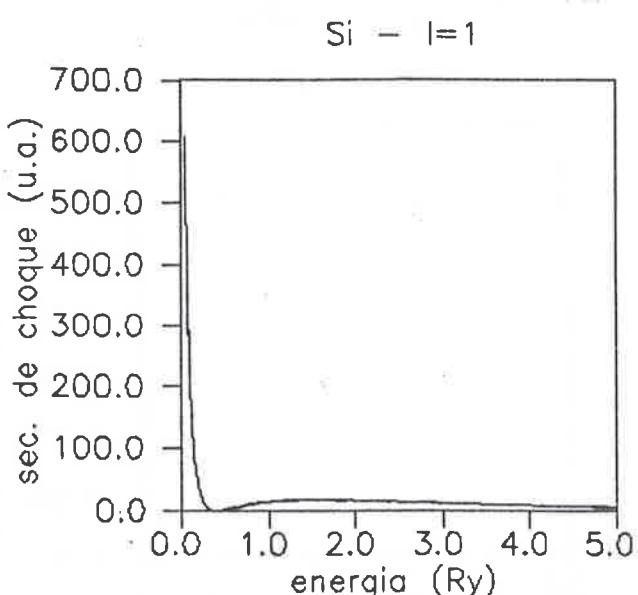
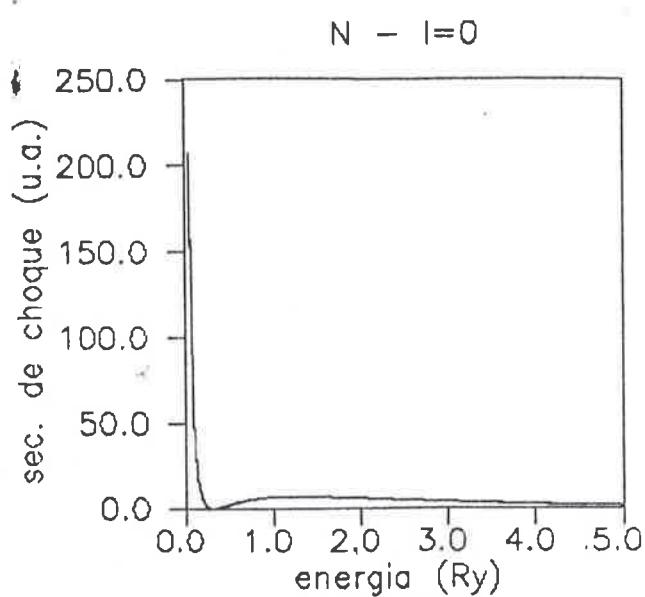
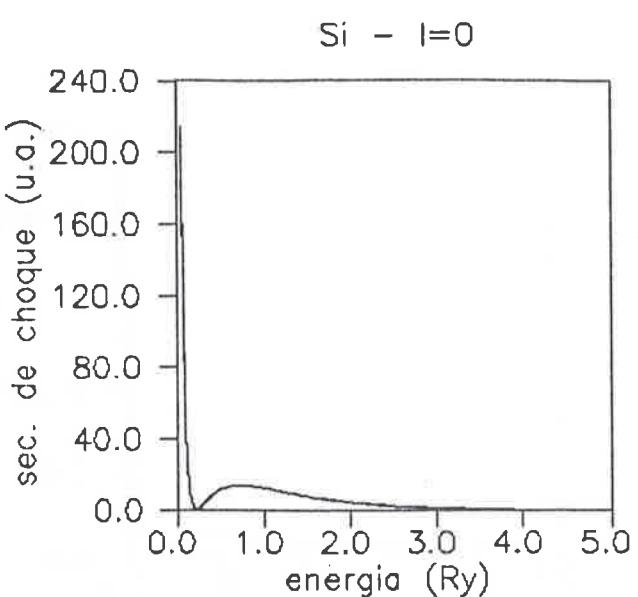


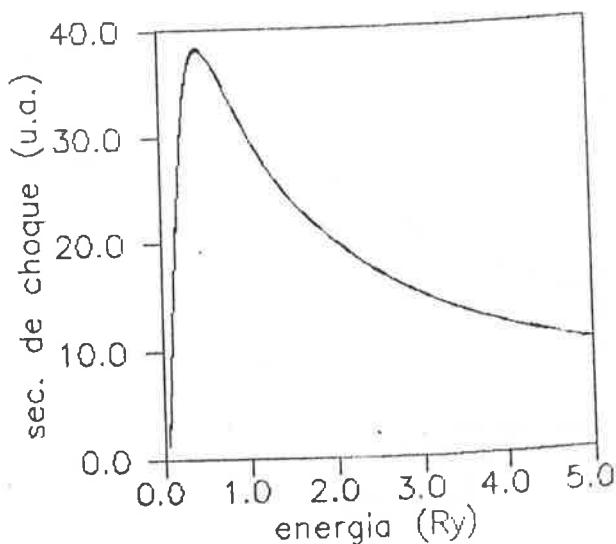
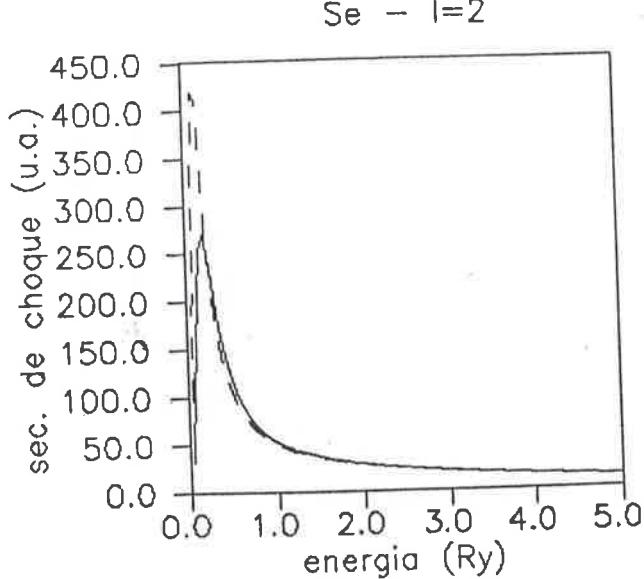
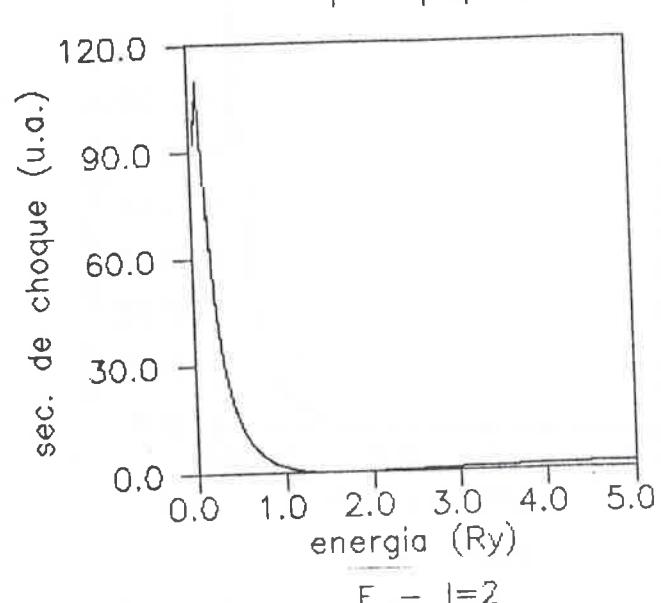
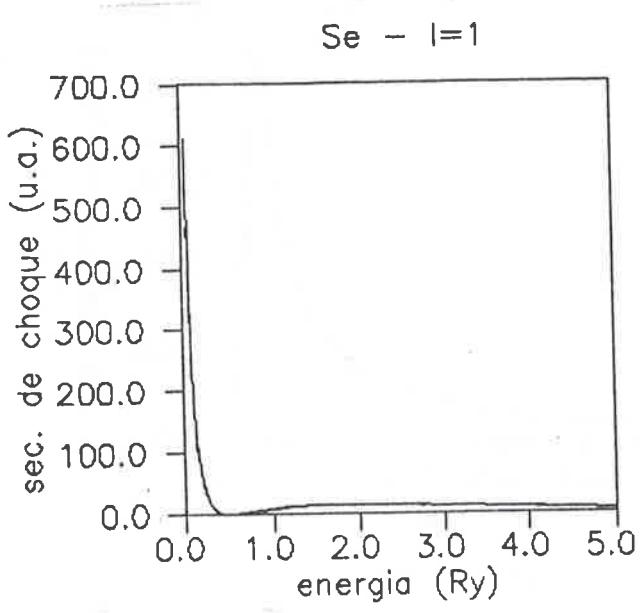
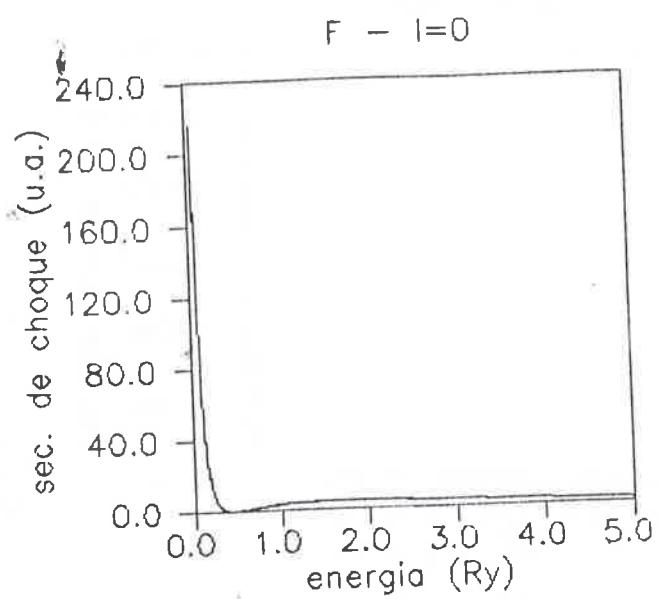
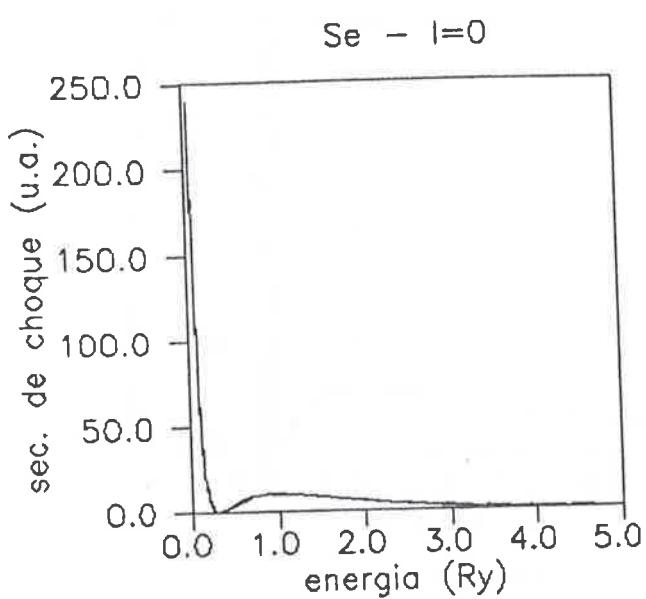
Fe - I=2

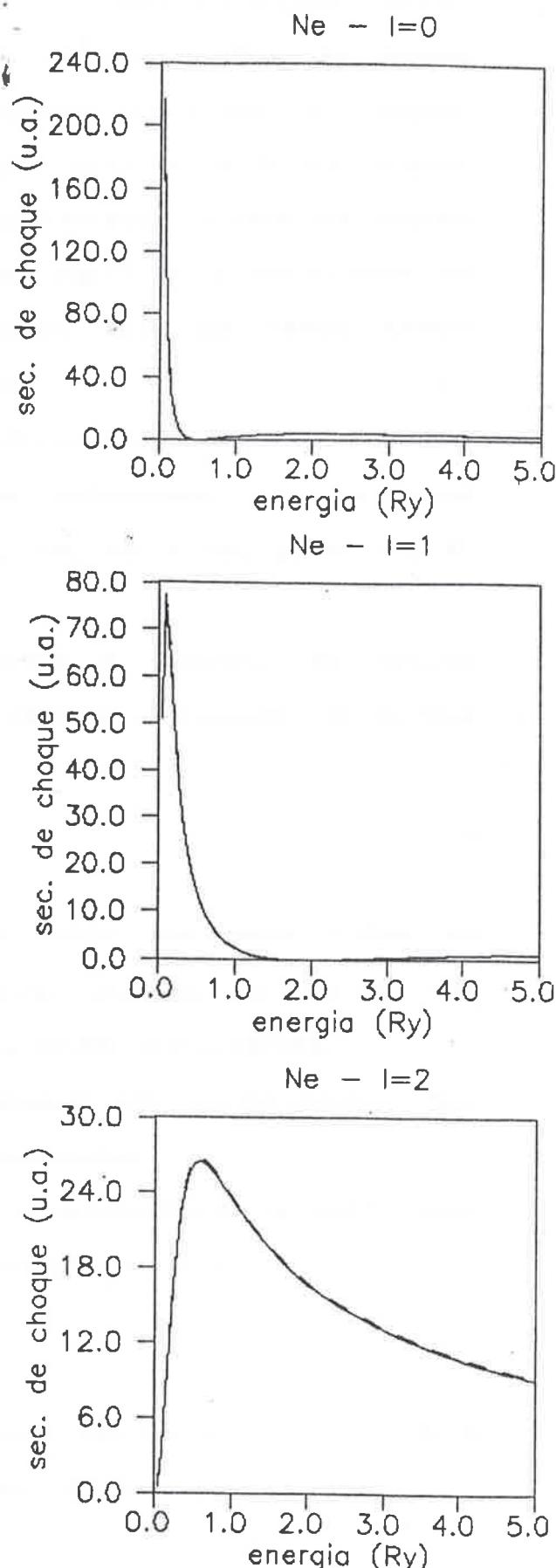
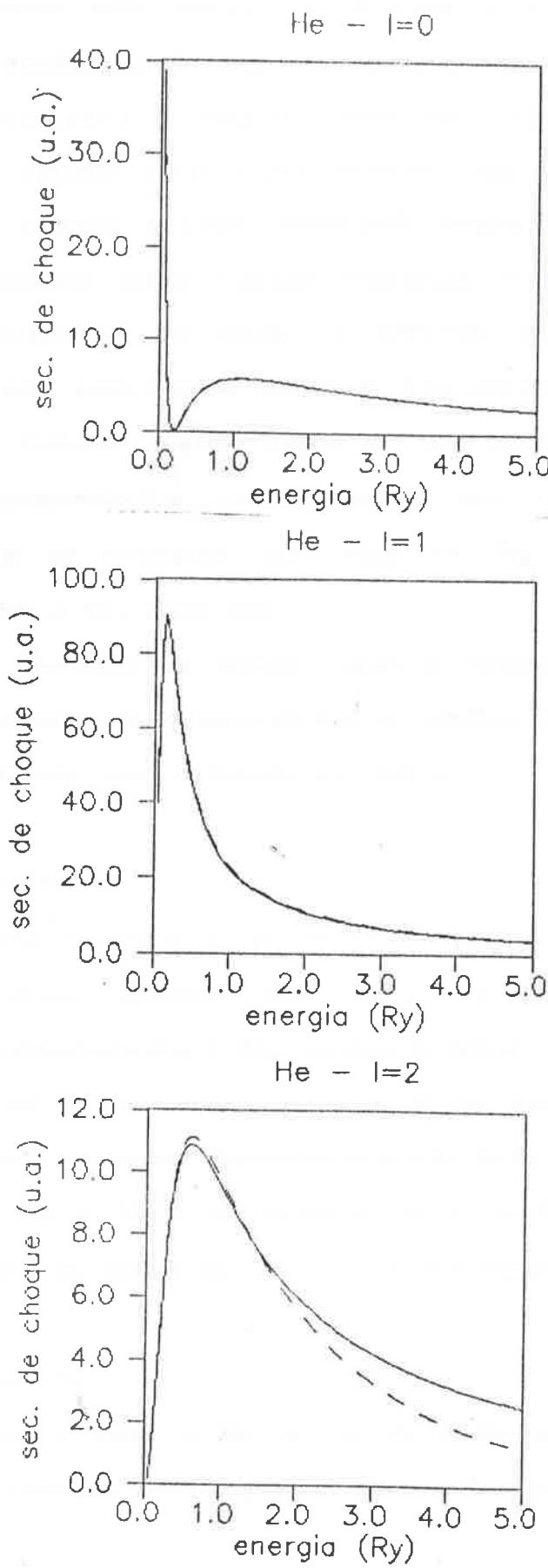


Al - I=2









Analisando os gráficos, que para o potencial de todos os elétrons são curvas contínuas e para o pseudopotencial curvas tracejadas, pode parecer que, para $s=0$, algumas seções de choque tendem para o infinito, mas isto não ocorre. Para $l=0$, na origem, elas tendem a um valor grande, mas finito. Para $l=1$ e 2, na origem, elas tendem a zero, existindo assim uma variação brusca na seção de choque para baixas energias, o que significa a existência de ressonância, ou seja, o elétron incidente fica um certo tempo "retido" pelo átomo antes de ser espalhado.

Existem alguns casos em que as diferenças das seções de choque e phase-shifts com relação aos dois potenciais ocorrem para todas as energias. São eles: Na, Mg, K, Ca, Rb e Sr, para $l=1$; K, Ca, Rb e Sr, para $l=2$.

Faremos a seguir alguns comentários a respeito de nossos resultados de phase-shifts e seções de choque, agrupando os átomos de acordo com a tabela periódica.

Grupo IA.

- i) $l=0$ - Para o H a concordância é muito boa para todas as energias, sendo que para os outros átomos, a partir de aproximadamente 1 Ry, começa a haver uma nítida discordância.
- ii) $l=1$ - Novamente para o H os resultados são satisfatórios. Nos outros casos as divergências são mais acentuadas.
- iii) $l=2$ - Para os átomos de Li e Na a concordância é muito boa. Para o H, acima de 1 Ry, os resultados começam a falhar.

Grupo IIA.

- i) $l=0$ - Para o Be, acima de 2 Ry e para Mg, Ca e Sr, acima de 1 Ry, podemos notar que os resultados já se diferenciam.

- ii) $l=1$ - Para o Be os resultados são bons. Para o Ca, acima de 1 Ry começam as diferenças.
iii) $l=2$ - Bons resultados para Be e Mg.

Grupos IIIA & VIIIA.

- i) $l=0, 1$ - Para todos os átomos a concordância é muito boa.
ii) $l=2$ - Para o He, acima de 1 Ry, e para os átomos do Ga até o Kr, aparecem, para baixas energias, diferenças notáveis.

Metalis de Transição.

Para os átomos do Sc até o Zn, existem, para baixas energias, diferenças acentuadas no caso de $l=2$. Para $l=0 + 1$, as diferenças surgem acima de 1 Ry.

Pensamos que a razão pela qual as seções de choque e phase-shifts falham para alguns átomos é devido a uma má construção dos pseudopotenciais. É certo que os autovalores estão em bom acordo, mas, por construção, os pseudopotenciais são forçados a reproduzir-los corretamente, o que não ocorre para o contínuo. Além disso, esperamos que para altas energias, donde o comprimento de onda λ ($2\pi/k$) do elétron incidente é pequeno, os resultados de espalhamento para o potencial de todos os elétrons e para o pseudopotencial começem a divergir pois, neste caso, a região próxima ao núcleo torna-se importante, o que não ocorre para baixas energias, donde λ é grande.

CONCLUSAO:

Podemos concluir dizendo que estes pseudopotenciais reproduzem bem, para a maioria dos átomos por nós estudados, phase-shifts e seções de choque, existindo, em alguns casos, restrições na faixa de energia em que são feitos os cálculos.

Nosso objetivo neste trabalho foi alcançado, restando agora utilizar estes pseudopotenciais em cálculos de espalhamento molecular.

APENDICE A - UMA PROGRAMA EM FORTRAN

A fim de reproduzir os pseudopotenciais da BHS fizemos um programa em FORTRAN IV, o qual apresentamos a seguir, juntamente com nossos resultados para o Silício em comparação aos de BHS.

Resultados para o Si

r	B.H.S			MHFB e LGF		
	l=0	l=1	l=2	l=0	l=1	l=2
0.0	2.2360	-2.4805	-4.6679	2.2374	-2.4807	-4.6695
0.1	2.1929	-2.4857	-4.7191	2.1942	-2.4858	-4.7203
0.2	2.0610	-2.5009	-4.8554	2.0616	-2.5010	-4.8560
0.3	1.8327	-2.5258	-5.0375	1.8327	-2.5258	-5.0375
0.4	1.5002	-2.5588	-5.2249	1.5000	-2.5588	-5.2245
0.5	1.0598	-2.5971	-5.3899	1.0598	-2.5972	-5.3895
0.6	0.5170	-2.6366	-5.5125	0.5172	-2.6366	-5.5122
0.7	-0.1078	-2.6724	-5.5657	-0.1075	-2.6724	-5.5657
0.8	-0.7729	-2.7000	-5.5108	-0.7727	-2.7000	-5.5108
0.9	-1.4175	-2.7158	-5.3107	-1.4175	-2.7159	-5.3106
1.0	-1.9743	-2.7175	-4.9543	-1.9744	-2.7176	-4.9542
1.1	-2.3894	-2.7037	-4.4725	-2.3895	-2.7038	-4.4723
1.2	-2.6395	-2.6737	-3.9321	-2.6395	-2.6738	-3.9319
1.3	-2.7354	-2.6275	-3.4117	-2.7354	-2.6275	-3.4116
1.4	-2.7133	-2.5655	-2.9730	-2.7133	-2.5656	-2.9730
1.5	-2.6181	-2.4895	-2.6438	-2.6181	-2.4895	-2.6439
1.6	-2.4893	-2.4018	-2.4182	-2.4894	-2.4018	-2.4183
1.7	-2.3534	-2.3058	-2.2690	-2.3536	-2.3058	-2.2690
1.8	-2.2245	-2.2054	-2.1641	-2.2246	-2.2054	-2.1641
1.9	-2.1071	-2.1043	-2.0782	-2.1073	-2.1043	-2.0782
2.0	-2.0016	-2.0057	-1.9966	-2.0017	-2.0057	-1.9966
2.1	-1.9062	-1.9119	-1.9143	-1.9063	-1.9120	-1.9143
2.2	-1.8196	-1.8244	-1.8319	-1.8197	-1.8244	-1.8319
2.3	-1.7403	-1.7436	-1.7518	-1.7404	-1.7437	-1.7518
2.4	-1.6676	-1.6695	-1.6762	-1.6677	-1.6695	-1.6762
2.5	-1.6007	-1.6016	-1.6063	-1.6007	-1.6016	-1.6063

```

C$ RESET LIST
FILE 4=RESULT,UNIT=DISK,AREA=1000
FILE 8=PLOT,UNIT=DISK,AREA=1000
C
C
C
C -----
C = ESTE PROGRAMA CALCULA OS PSEUDOPOTENCIAIS DE BHS =
C -----
C
C
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
DIMENSION S(6,6),Q(6,6),ALFA(6),QINV(6,6),ALCOR(2),CCOR(2),
1NL(6),NC(6),C(6),A(6),VCOR(481),D1ON(481),R(481),OO(6,6),
2SS(6,6),PSEUDO(481),ICHG(13),CC(6)
C
C
C -----
C = CONSTRUCAO DA REDE RADIAL =
C -----
C
I=1
R(1)=0.
H=0.1
DO 19 J=1,25
I=I+1
19 R(I)=R(I-1)+H
C
C
C -----
C = LEITURA DOS PARAMETROS FORNECIDOS =
C = NO ARTIGO-PARTE INDEP. DE L =
C -----
C
READ(5,/) (ALCOR(J),CCOR(J),J=1,2),ZV,NORB
WRITE(6,25) (ALCOR(J),CCOR(J),J=1,2),ZV
WRITE(4,25) (ALCOR(J),CCOR(J),J=1,2),ZV
25 FORMAT (//10X,"COEF. ALCOR,CCOR,CARGA DE VAL. ZV ",/5F10.4)
PI=4.*DATAN(1.D0)
C
C
C -----
C = CALCULA PARTE DO PSEUDO INDEP. DE L =
C -----
C
VCOR(1)=((-2.)*ZV)/(PI**0.5)+CCOR(1)*(ALCOR(1)**0.5)+*
1CCOR(2)*(ALCOR(2)**0.5)
DO 9 I=2,26
VCOR(I)=((-1.)*(ZV/R(I)))*(CCOR(1)*DERF((ALCOR(1)**0.5)*R(I))+*
1CCOR(2)*DERF((ALCOR(2)**0.5)*R(I)))
9 CONTINUE
DO 100 KK=1,NORB
MOAN=KK-1
WRITE(6,65) MOAN
WRITE(4,65) MOAN
65 FORMAT (//20X,"RESULTADOS PARA MOMENTO ANGULAR IGUAL A",IZ)
C
C

```

```

C$ RESET LIST
FILE 4=RESULT,UNIT=DISK,AREA=1000
FILE 8=PLOT,UNIT=DISK,AREA=1000
C
C
C
C -----
C = ESTE PROGRAMA CALCULA OS PSEUDOPOTENCIAIS DE BHS =
C -----
C
C
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
DIMENSION S(6,6),Q(6,6),ALFA(6),QINV(6,6),ALCOR(2),CCOR(2),
1NL(6),NC(6),C(6),A(6),VCOR(481),D10N(481),R(481),OO(6,6),
2SS(6,6),PSEUDO(481),ICHE(13),CC(6)
C
C
C -----
C = CONSTRUCAO DA REDE RADIAL =
C -----
C
I=1
R(1)=0.
H=0.1
DO 19 J=1,25
I=I+1
19 R(I)=R(I-1)+H
C
C
C -----
C = LEITURA DOS PARAMETROS FORNECIDOS =
C = NO ARTIGO-PARTE INDEP. DE L =
C -----
C
READ(5,/) (ALCOR(J),CCOR(J),J=1,2),ZV,NORB
WRITE(6,25) (ALCOR(J),CCOR(J),J=1,2),ZV
WRITE(4,25) (ALCOR(J),CCOR(J),J=1,2),ZV
25 FORMAT (//10X,"COEF. ALCOR,CCOR,CARGA DE VAL. ZV ",/5F10.4)
PI=4.*DATAN(1.0D0)
C
C
C -----
C = CALCULA PARTE DO PSEUDO INDEP. DE L =
C -----
C
VCOR(1)=((-2.)*ZV)/(PI**0.5)*(CCOR(1)*(ALCOR(1)**0.5)+*
1CCOR(2)*(ALCOR(2)**0.5))
DO 9 I=2,26
VCOR(I)=((-1.)*(ZV/R(I)))*(CCOR(1)*DERF((ALCOR(1)**0.5)*R(I))+*
1CCOR(2)*DERF((ALCOR(2)**0.5)*R(I)))
9 CONTINUE
DO 100 KK=1,NORB
MOAN=KK-1
WRITE(6,65) MOAN
WRITE(4,65) MOAN
65 FORMAT (//20X,"RESULTADOS PARA MOMENTO ANGULAR IGUAL A",IZ)
C
C

```

```

- LEITURA DOS PARAMETROS FORNECIDOS DEP. DE L -
-----  

      READ(5,/) (ALFA(I),I=1,3)
      READ(5,/) (C(M),M=1,6)
      DD 10 J=1,3
10 ALFA(J+3)=ALFA(J)
      WRITE (6,16) (ALFA(I),I=1,6)
      WRITE (4,16) (ALFA(I),I=1,6)
      WRITE(6,35) (C(M),M=1,6)
      WRITE(4,35) (C(M),M=1,6)
16 FORMAT (//10X,"COEFICIENTES ALFA(I),I=1,6",/6F0.2)
35 FORMAT (//10X,"COEFICIENTES C(I),I=1,6",/6F10.4)

```

- CONSTRUCAO DA MATRIZ OVERLAP S(I,J) -

```

DO 20 I=1,6
DO 20 L=1,6
IF ((I.LT.4).AND.(L.LT.4)) GOTO 1
IF (((I.GT.3).AND.(L.LT.4)).OR.((I.LT.4).AND.(L.GT.3))) GOTO 2
IF ((I.GT.3).AND.(L.GT.3)) GOTO 3
1 X=1.5
GOTO 30
2 X=2.5
GOTO 30
3 X=3.5
30 COXA=(ALFA(I)+ALFA(L))
S(I,L)=DGAMMA(X)/(2*(COXA**X))
20 CONTINUE
      WRITE(4,199) ((S(M,N),N=1,6),M=1,6)
      WRITE(6,199) ((S(M,N),N=1,6),M=1,6)
99 FORMAT (//10X,'MATRIZ S'/(6E17.9))

```

- CONSTRUCAO DA MATRIZ Q(I,J) ATRAVES DAS -
RELACOES DE RECORRENCA, USANDO S(I,J) -

```

Q(1,1)=S(1,1)**0.5
DO 40 L=2,6
40 Q(1,L)=S(1,L)/Q(1,1)
DO 50 I=2,6
DO 50 L=1,6
IF (I=L) 4,5,6
6 Q(I,L)=0.0
GOTO 50
5 SUAD=0.
DO 60 N=1,(I-1)
60 SUAD=SUAD+Q(N,I)**2
Q(I,L)=(S(I,L)-SUAD)**0.5
GOTO 50
4 QUAD=0.
DO 70 K=1,(I-1)
70 QUAD=QUAD+Q(K,I)*Q(K,L)
Q(I,L)=(S(I,L)-QUAD)/Q(I,I)

```

```
- SALVA A MATRIZ Q(I,J) -
```

```
DO 55 M=1,6
DO 55 N=1,6
55 QQ(M,N)=Q(M,N)
WRITE(4,200) ((QQ(M,N),N=1,6),M=1,6)
WRITE(6,200) ((QQ(M,N),N=1,6),M=1,6)
200 FORMAT (//10X,'MATRIZ QQ'/(6E17.9))
```

```
- CONSTROI S(I,J) ATRAVES DE Q(I,J) -
```

```
DO 71 I=1,6
DO 71 J=1,6
ROZE=0.
DO 72 L=1,I
72 ROZE=ROZE+QQ(L,I)*QQ(L,J)
71 SS(I,J)=ROZE
WRITE(4,201) ((SS(M,N),N=1,6),M=1,6)
WRITE(6,201) ((SS(M,N),N=1,6),M=1,6)
201 FORMAT (//10X,'MATRIZ SS'/(6E17.9))
CALL INVMAT (1,6,6,NL,NC,ISIG,DET,Q,QINV)
WRITE(4,255) ((QINV(M,N),N=1,6),M=1,6)
WRITE(6,255) ((QINV(M,N),N=1,6),M=1,6)
255 FORMAT (//10X,'MATRIZ QINV'/(6E17.9))
```

```
- CALCULA OS COEFICIENTES A''S ATRAVES DOS C''S TABELADOS -
```

```
DO 12 J=1,6
GOTA=0.
DO 13 I=1,6
13 GOTA=GOTA+QINV(J,I)*C(I)
12 A(J)=(-1.)*GOTA
```

```
- CALCULA OS COEFICIENTES C''S ATRAVES DOS A''S CALCULADOS -
```

```
DO 7 L=1,6
SRM=0.
DO 8 M=1,6
8 SRM=SRM+QQ(L,M)*A(M)
7 CC(L)=(-1.)*SRM
```

```
- CALCULA PARTE DEF. DE L E PSEUDOPOTENCIAL -
```

```
DION(1)=A(1)+A(2)+A(3)
PSEUDO(1)=VCOR(1)+DION(1)
DO 14 I=2,26
PRIS=0.
DO 17 M=1,3
17 PRIS=PRIS+(A(M)+A(M+3)*R(I)**2)*DEXP((-1.)*ALFA(M)*R(I)**2)
DION(I)=PRIS
14 PSEUDO(I)=VCOR(I)+DION(I)
```

```
- IMPRESSAO DOS RESULTADOS -
```

```
WRITE(6,110) (A(I),I=1,6)
WRITE(4,110) (A(I),I=1,6)
WRITE(6,130) (CC(I),I=1,6)
WRITE(4,130) (CC(I),I=1,6)
WRITE(6,120) (R(I),VCOR(I),DION(I),PSEUDO(I),I=1,26)
WRITE(4,120) (R(I),VCOR(I),DION(I),PSEUDO(I),I=1,26)
WRITE(8,125) (R(I),VCOR(I),DION(I),PSEUDO(I),I=1,26)
110 FORMAT (//10X,"COEFICIENTES A(I),I=1,6",/6F15.4)
130 FORMAT (//10X,"COEFICIENTES CC(I),I=1,6",/6F15.4)
120 FORMAT (//," R=",F8.4,2X,"VCOR=",F8.4,2X,"DION=",F8.4,2X
1,"PSEUDO=",F8.4)
125 FORMAT (4F8.4)
```

```
100 CONTINUE
LOCK 4
LOCK 8
STOP
END
```

BIBLIOGRAFIA

- 1- E. Fermi, Nuovo Cimento II, 157 (1934)
- 2- E. Almaldi, E. Segrè, Nuovo Cimento II, 145 (1934)
- 3- H. Hellman, J. Chem. Phys. 61, 9 (1969)
- 4- J. C. Phillips, L. Kleinman, Phys. Rev. 116, 2, 287 (1959)
- 5- G. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940)
- 6- L. R. Kahn, W. A. Goddard III, J. Chem. Phys. 56, 2685 (1972)
C. F. Melius, W. A. Goddard III, Phys. Rev. A 10, 1528 (1974)
- 7- S. Topiol, A. Zunger, M. A. Ratner, Chem. Phys. Lett. 49, 2, 367
(1977)
- 8- A. Zunger, Phys. Rev. B 22, 2, 649, (1980)
S. G. Louie, S. Froyen, M. L. Cohen, Phys. Rev. B 26, 1738
(1982)
- 9- D. R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, Phys. Rev. Lett. 43, 20,
1494 (1979)
- 10- L. Kleinman, Phys. Rev. B 21, 6, 2630 (1980)
- 11- G. B. Bachelet, M. Schlüter, Phys. Rev. B 25, 4, 2103 (1982)
- 12- G. B. Bachelet, D. R. Hamann, M. Schlüter, Phys. Rev. B 26, 8,
4100 (1982)
- 13- C. Woodward, A. B. Kunz, Phys. Rev. B 37, 2674 (1988)
- 14- D. R. Hamann, Phys. Rev. B 40, 5, 2080 (1989-I)
- 15- P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136, 3B, B864 (1964)
- 16- W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. 140, 4A, A1133 (1965)
- 17- M. H. Cohen, V. Heine, Phys. Rev. 122, 6, 1821 (1961)
B. J. Austin, V. Heine, L. J. Sham, Phys. Rev. 127, 1, 267
(1962)

- 18- D. M. Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980)
(1977)
- 19- J. P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 10, 5048 (1981)
- 20- P. C. Pattnaik, G. Fletcher, J. L. Fly, Phys. Rev. B 29, 6,
3564 (1983)
- 21- C. J. Joachain, Quantum Collision Theory, North Holland, 1975
- 22- E. Merzbacher, Quantum Mechanics, John Wiley & Sons, segunda
edição
- 23- F. Herman, S. Skillman, Atomic Structure Calculation, Prentice
Hall
- 24- R. Latter, Phys. Rev. 99, 510 (1955)
- 25- W. E Pickett, Comp. Phys. Rep. 9, (1989)
- 26- A. Messiah, Quantum Mechanics, North Holland, 1965