

**DEPARTAMENTO DE FÍSICA DA FACULDADE DE FILOSOFIA,  
CIÊNCIAS E LETRAS DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

SBI-IFUSP



305M810T2228

**PESQUISA DOS NÍVEIS DE ENERGIA  
E ORBITAIS DO ÁTOMO DE CARBONO  
A PARTIR DE UM NÔVO TRATAMENTO  
PARA AS CORRELAÇÕES COULOMBIANA  
E ESTATÍSTICA (EXCHANGE).**



**JOSÉ ROBERTO LEITE**

**SÃO PAULO**

**1968**

Therzinda T. Pass

PESQUISA DOS NÍVEIS DE  
ENERGIA E ORBITAIS DO ÁTOMO DE  
CARBONO A PARTIR DE UM NOVO TRA-  
TAMENTO PARA AS CORRELAÇÕES COU-  
LOMBIANAS E ESTATÍSTICA (EXCHANGE)

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Luiz Guimarães Ferreira, pela orientação durante a execução deste trabalho.

Aos Profs. Newton Bernardes e Carlos José de Azevedo Quadros responsáveis por nossa formação.

Às Instituições :

- Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), por uma Bolsa de Aperfeiçoamento concedida durante a realização desta pesquisa.
- CNPq, CNEN e CAPES por Bolsas concedidas durante o período de Pré-Graduação.
- S.E.M.A., Setor de Matemática Aplicada "Prof. Dr. Walter Schutzer".

Agradecemos também à Srta. Eni Fernandes de Oliveira, pelo auxílio prestado na impressão deste trabalho e aos analistas do S.E.M.A. pelo auxílio prestado na elaboração dos resultados.

## S U M Á R I O

### PARTE I - INTRODUÇÃO E TEORIA

I - 1 - Introdução	Pag. 1
I - 2 - Campo auto consistente	2
I - 3 - Campo auto consistente de Hartree	3
I - 4 - Campo auto consistente de Hartree-Fock	6
I - 5 - Tratamento do "exchange" dado por Slater	8
I - 6 - Correlação coulombiana - Tratamento dado por J.R.Schrieffer, R.S.Knox, J.E.Robin- son e F.Bassani.	12
I - 7 - Tratamento do exchange e da correlação coulombiana dado por L.G.Ferreira.	14

### PARTE II - SOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES DE HARTREE-FOCK ( UTILIZAÇÃO DAS EXPRESSÕES DEDUZIDAS PARA AS CORRELAÇÕES COU- LOMBIANA E ESTATÍSTICA POR L.G.FERREIRA E ROBINSON ET AL ).

II - 1 - Detalhes do método	18
II - 2 - Resultados obtidos: Níveis de energia, di- ferenças entre os níveis, raios de máxima densidade de carga, potencial auto consis- tente e orbitais para o átomo de carbono.	22

### PARTE III - ANÁLISE DOS RESULTADOS OBTIDOS. 34

### APÊNDICE - DETALHES SOBRE OS CÁLCULOS. 37

### REFERÊNCIAS - 39



I - 1 - Introdução

Nêste trabalho apresentamos a solução do átomo de carbono, utilizando os resultados obtidos através de um novo tratamento para as correlações coulombiana e estatística ( exchange ).

A repulsão coulombiana e o exchange, fenômenos básicos na teoria de muitos corpos ( elétrons ), já tem sido tratados por muitos autores, entre êles Slater, J.R. Schrieffer e seu grupo, e os resultados obtidos são largamente empregados na solução de átomos, íons, moléculas e sólidos. Entretanto êstes resultados contém simplificações, como veremos na sequência dêste trabalho, que comprometem os resultados obtidos. As novas expressões que utilizaremos deverão fornecer resultados melhores, pois derivam de um tratamento mais completo de um sistema de muitos elétrons.

Embora os métodos desenvolvidos nêste trabalho sejam gerais, aplicáveis portanto para qualquer átomo, a escolha recaiu sobre o átomo de carbono tendo em vista um futuro cálculo dos níveis de energia do diamante, quando então esperamos obter resultados bastante satisfatórios.

O trabalho está dividido em três partes. Na primeira estão, com alguns detalhes, discutidos: o método do campo auto consistente, as equações de Hartree e Hartree-Fock, o tratamento de Slater e Robinson et al para o exchange e repulsão coulombiana e o tratamento de L.G.Ferreira, que fornece as expressões de interesse em nosso cálculo. Na segunda parte estão apresentados os detalhes da utilização prática do método auto consistente ( resolução das equações de Hartree-Fock ) e os resultados obtidos para os níveis de energia e orbitais do átomo de carbono. Inicialmente obtemos tais resultados via tratamento de Robinson et al e, a partir dêstes e aquêles de Slater, derivamos os resultados com o tratamento de L.G.Ferreira. Finalmente incluímos um apêndice no qual indicamos as alterações que devem ser feitas no processo de cálculo para a utilização das expressões de Robinson et al e de L.G.Ferreira.

## I - 2 - Campo central auto consistente (1), (2)

Os estados estacionários de um átomo são determinados pela equação de Schrodinger para um sistema de elétrons em interação elétrica, sujeitos ao campo eletrostático do núcleo. Para se resolver um átomo complexo trabalha-se segundo o "método de aproximação de um elétron" (3), ( método largamente empregado nos cálculos de átomos, íons e moléculas ) : introduz-se com uma boa aproximação a noção de "estado de um elétron ", de maneira que podemos considerar este elétron como movendo-se em um campo "efetivo" criado pelo núcleo e por todos os outros elétrons. Nestas condições o estado estacionário de cada elétron é determinado em função do campo criado pelo núcleo e por todos os outros elétrons. Estes campos para os diversos elétrons devem ser determinados simultaneamente. Um campo como este é chamado campo auto consistente.

A determinação dos níveis de energia e funções de ondas dos elétrons em um átomo de um número atômico  $Z$  é equivalente à resolução de um problema de  $Z + 1$  corpos. Portanto só obteremos soluções exatas quando  $Z = 1$ , ou seja, para o átomo de Hidrogênio. Para átomos com mais de um elétron, não conseguimos resolver a equação de Schrodinger mesmo numericamente. Portanto, lançamos mão do cálculo aproximado. Dentre os métodos aproximados de cálculo dos estados estacionários de um átomo, destaca-se o mais importante: o método do campo auto consistente. Fazemos ainda a aproximação do campo central: segundo tal aproximação, cada elétron move-se sujeito a um campo efetivo "esféricamente simétrico". Tal aproximação permite que se separe a equação de Schrodinger em coordenadas esféricas, tornando possível encontrar facilmente suas soluções

Resolvemos o átomo de carbono sem aproximação relativística ( a Hamiltoniana não contém operadores de Spin ). O estado do sistema atômico pode ser escrito como o produto de uma função espacial ( orbital ) por uma função de spin. A equação de Schrodinger é verificada separadamente para estas funções. Fixaremos nossa atenção apenas nas orbitais deixando as funções de onda de spin arbitrárias.

Através do método do campo auto consistente resolveremos o átomo de carbono, utilizando a aproximação do campo central. A suposição de um campo

esfêricamente simétrico não é a única aproximação que faremos. O conhecimento destes campos envolvem outras aproximações sobre as quais concentraremos nossa atenção neste trabalho.

### I - 3 - Campo auto consistente de Hartree (2), (4), (5).

O método do campo auto consistente foi desenvolvido e largamente empregado por Hartree. No modelo de Hartree, cada elétron é suposto mover-se independentemente de todos os outros elétrons em um campo eletrostático médio, produzido pelo núcleo e todos os outros elétrons. Portanto, o  $i$ ésimo elétron de nosso sistema é descrito por uma função de onda normalizada  $u_i(\vec{r}_i)$  que é solução da equação:

$$(1) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(\vec{r}) \right] u_i(\vec{r}_i) = \epsilon_i u_i(\vec{r}_i)$$

onde

$$(2) \quad V(\vec{r}_i) = \left[ -\frac{Z^2}{r_i} + \sum_{j \neq i} \int |u_j(\vec{r}_j)|^2 \frac{e^2}{r_{ji}} d\tau_j \right]$$

$$r_{ji} = |\vec{r}_j - \vec{r}_i|$$

O segundo termo de  $V(\vec{r})$  contém a densidade de carga associada a cada elétron, ou seja:

$$e|u_j(\vec{r}_j)|^2$$

Considerando a aproximação do campo central temos:

$$(3) \quad V(\vec{r}) = V(r)$$

Sujeita à condição (3), a equação (1) poderá ser separada em coordenadas esféricas, resultando que a função  $u_i(\vec{r}_i)$  pode ser escrita como o produto de uma função radial  $R(r)$  por uma função das variáveis angulares, ou harmônica esférica  $Y(\theta, \phi)$ ; no caso geral acrescenta-se o fator  $\chi$ , função de onda de spin. Estes estados eletrônicos serão caracterizados por 4 números quânticos  $n$ ,

l, m e S onde n é o número quântico principal, l o número quântico orbital, m o número quântico magnético e S o número quântico de spin.

A equação angular resultante da separação de (1) em coordenadas esféricas pode ser integrada formalmente e a equação radial pode ser integrada numéricamente. Esta última equação seria:

$$(5) \quad \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left\{ \frac{2m}{\hbar^2} \left[ \epsilon - V(r) \right] - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} R = 0$$

Subentende-se "resolução de um átomo" como a resolução de (5). A solução da equação de Schrodinger tridimensional se reduz à solução de (5), equação unidimensional. Observamos que as funções  $R(r)$  dependem de n, l, m e S. Uma simplificação pode ser feita reduzindo o número de equações a serem integradas:  $R(r)$  depende apenas dos números quânticos n e l, ou seja,

$$(5') \quad R_{nl\uparrow} = R_{nl\downarrow}$$

Para resolver as equações (5), Hartree utilizou o processo das aproximações sucessivas (decorrente da própria natureza do método auto consistente): uma energia potencial que aproximadamente representa a expressão  $V(r)$  é suposta, as funções de onda são calculadas, um novo potencial é gerado a partir destas funções e o ciclo se repete, até que se consiga a satisfação de um critério de auto consistência pré estabelecido. Hartree através deste método conseguiu soluções para um grande número de átomos e íons.

As equações de Hartree podem ser derivadas de um princípio variacional: a partir de  $u_i(\vec{r}_i)$ , função de onda do elétron i forma-se a função de onda do estado eletrônico global a partir de um produto simples:

$$(6) \quad \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z) = u_1(\vec{r}_1) \cdot u_2(\vec{r}_2) \cdot \dots \cdot u_Z(\vec{r}_Z)$$

As equações de Hartree serão obtidas variando-se a função de onda de cada elétron de modo a fazer  $\langle \psi | H | \psi \rangle$  um extremo, onde

$$(7) \quad H = \sum_K \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_K^2 - \frac{Ze^2}{r_K} \right) + \sum_j > \sum_K \frac{e^2}{r_{jK}}$$



O modelo de Hartree ignora a correlação espacial no movimento de qualquer par de elétrons produzida por sua repulsão coulombiana instantânea. Por outro lado, a utilização de  $\psi$  como um produto não anti-simetrizado para descrever o estado de um sistema de elétrons (fermions), se reflete no fato de não aparecer nas equações de Hartree, uma correlação entre os movimentos de elétrons de mesmo spin (5). Estes dois tipos de correlações, fenômenos básicos na teoria de muitos corpos (elétrons) são bastante importantes, estando ligados às densidades dos sistemas eletrônicos em questão. Podemos adiantar que a blindagem devida a repulsão coulombiana predomina nos sistemas de baixa densidade e a blindagem devida ao spin predomina nos sistemas de altas densidades.

Para levar em conta esta correlação devida ao spin dos elétrons, foi proposto por Hartree -Fock um modelo que será discutido no próximo item de nosso trabalho. Antes trataremos, de uma maneira simples, de examinar algum detalhe desta correlação devida aos spins dos elétrons.

Consideremos (3) dois elétrons e dois estados  $\psi_1$  e  $\psi_2$  disponíveis. Temos duas situações para o spin total:

1)  $\uparrow\downarrow$   $S = 0 \rightarrow$  spins antiparalelos

$$\text{spinor } \chi^{u_1 u_2} \text{ anti-simétrico} \rightarrow \chi^{u_1 u_2} = - \chi^{u_2 u_1}$$

2)  $\uparrow\uparrow$   $S = 1 \rightarrow$  spins paralelos

$$\text{spinor } \chi^{u_1 u_2} \text{ simétrico} \rightarrow \chi^{u_1 u_2} = \chi^{u_2 u_1}$$

O estado global do sistema será:

$$\psi(\vec{r}_1 u_1, \vec{r}_2 u_2) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi^{u_1 u_2} \quad \text{com } H = \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

Considerando que o estado global é anti-simétrico, temos duas funções das coordenadas:

$$S=0(\text{singlete}) \rightarrow \psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) + \psi_1(\vec{r}_2) \psi_2(\vec{r}_1) \right]$$

$$S=1(\text{triplete}) \rightarrow \psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) - \psi_1(\vec{r}_2) \psi_2(\vec{r}_1) \right]$$

Segue imediatamente que

$$(8) \langle \psi_S | H | \psi_S \rangle - \langle \psi_A | H | \psi_A \rangle = 2 \int \psi_1^*(\vec{r}_1) \psi_2^*(\vec{r}_2) \psi_1(\vec{r}_2) \psi_2(\vec{r}_1) \frac{e^2}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

Esta integral (8) é conhecida como o termo de "exchange". Ela mostra a diferença de energia entre as duas configurações possíveis. Para um átomo, se consideramos todos os pares de elétrons, a integral de exchange é sempre positiva (a regra de Hundt vale sempre: terá menor energia uma configuração com maior spin total). Vamos agora examinar a probabilidade de aproximação dos dois elétrons em ambos os casos.

$$1) S = 0 \rightarrow \uparrow\downarrow \rightarrow |\psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 > 0 \text{ quando } \vec{r}_1 \rightarrow \vec{r}_2$$

$$2) S = 1 \rightarrow \uparrow\uparrow \rightarrow |\psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 \rightarrow 0 \text{ quando } \vec{r}_1 \rightarrow \vec{r}_2$$

Observamos então que existe uma espécie de repulsão entre elétrons de spin paralelos. Cada elétron tende a criar em torno de si um vazio expulsando os elétrons de mesmo spin. Este vazio que acompanha cada elétron é conhecido como "buraco de exchange". Esta repulsão, ou melhor, esta correlação entre elétrons de mesmo spin, é consequência em última análise, do princípio de exclusão de Pauli, que impossibilita dois férmions livres ocuparem o mesmo estado. É importante observar que, embora em uma aproximação não relativística, nós supomos que a energia do sistema eletrônico, puramente eletrostática, independe do spin, existe uma correlação entre os pares de elétrons, influenciando na energia do sistema, devido a estes spins. Nota-se portanto que a variação de energia do sistema devida ao exchange é ainda de natureza puramente eletrostática.

#### I - 4 - Campo auto consistente de Hartree-Fock (6), (7), (8)

O método de Hartree-Fock, como já observamos, leva em conta a correlação devida aos spins dos elétrons, entretanto despreza a correlação devida a interação coulombiana que em certos casos é bastante importante. Como as equações de Hartree, as equações de Hartree-Fock podem ser derivadas de um princípio variacional, onde se substitui o produto simples das funções de onda dos elétrons por um produto anti-simetrizado (determinante de Slater), ou seja, a partir de :

(9)

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}}$$

$$\begin{vmatrix} u_1(x_1) & \dots & u_1(x_N) \\ u_2(x_1) & \dots & \\ \dots & \dots & \\ \dots & \dots & \\ u_N(x_1) & \dots & u_N(x_N) \end{vmatrix}$$

e de  $\delta \langle \psi | H | \psi \rangle = 0$

obtem-se as equações de Hartree-Fock

$$(10) \quad H_1 u_i(x_1) + \left[ \sum_{K=1}^N \int u_K^*(x_2) u_K(x_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dx_2 \right] u_i(x_1)$$

$$- \sum_{K=1}^N \left[ \int \int u_K^*(x_2) u_i(x_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dx_2 \right] u_K(x_1) =$$

$$= \epsilon_i u_i(x_1)$$

onde:

$H$  = hamiltoniana de um problema envolvendo  $N$  elétrons no campo de um núcleo.

$u_i$  = funções normalizadas das coordenadas e dos spins.

$H_1$  = operador energia cinética para o elétron de coordenada  $x_1$ , mais sua energia potencial no campo de todo o núcleo.

O segundo termo à esquerda de (10) é simplesmente a energia potencial coulombiana, agindo no elétron na posição  $x_1$ , de toda a carga eletrônica incluindo aquela da  $i$ ésima função de onda cuja equação nós estamos escrevendo. O último à esquerda de (10) é o termo de Exchange. Nota-se que, em (10) quan

do  $K = i$ , há um cancelamento entre os dois últimos termos da esquerda. Desta forma o segundo termo é exatamente aquele que já apareceu nas equações de Hartree. Por outro lado, tal devia ser com relação ao termo exchange, pois não deve existir uma correlação entre um elétron e ele próprio. Observa-se também o cancelamento automático entre os termos de exchange relativos a elétrons de spins desemparelhados.

Se levamos em conta a maneira como obtivemos as equações de Hartree-Fock, nada se pode dizer a priori a respeito de  $\epsilon_i$  que aparece nestas equações. Entretanto podemos interpretá-lo como auto valor da energia de um elétron do sistema no estado  $u_i$  graças ao teorema de Koopmans (7). Desta maneira, as equações de Hartree-Fock estão sujeitas às limitações deste teorema, cuja validade é confirmada em sistemas de alta densidade. Mesmo com esta interpretação para  $\epsilon_i$ , as equações de Hartree-Fock diferem de uma equação de Schrodinger para um elétron, em virtude do termo de exchange. A complexidade deste termo é que dificulta a obtenção de resultados a partir das equações (10).

Em 1951, Slater deu uma interpretação física para o termo de exchange em questão. Modificando o termo de exchange das equações (10), Slater mostrou que uma equação de Hartree-Fock para uma função  $u_i$ , pode ser conduzida a uma equação de Schrodinger ordinária para um elétron movendo-se em um campo central esférico convencional. A interpretação de Slater sugere um método de aproximação surpreendentemente simples. As equações de Hartree-Fock-Slater assim obtidas podem ser resolvidas com relativa facilidade. Soluções de tais equações têm sido obtidas em larga escala para um grande número de sistemas atômicos.

Tais soluções, obviamente, são melhores que as obtidas via equações de Hartree.

#### I - 5 - Tratamento do "exchange" dado por Slater (6).

Slater transforma a equação de Hartree-Fock para uma função  $u_i$  em uma equação de Schrodinger ordinária para um elétron movendo-se em um campo central. Este campo seria calculado a partir da interação eletrostática com o



núcleo e de duas densidades eletrônicas locais:  $\rho^+$ , para elétrons de spin "mais" e  $\rho^-$  para elétrons de spin "menos". Se  $u_1$  refere-se ao estado de spin mais, por exemplo, nós fazemos uma modificação em  $\rho^+$ , retirando das imediações do elétron em questão uma densidade de carga (carga de exchange). Quando pois consideramos um elétron, na realidade estamos tratando de um elétron mais uma nuvem de carga positiva ou ausência de carga negativa (quase partícula). A densidade de carga de exchange na posição do elétron é  $\rho^+$ , diminuído gradativamente se nos afastamos desta posição. O modelo concreto do "buraco de exchange" seria o de uma esfera onde a densidade de carga seria  $\rho^+$  dentro dela e zero fora. Sendo  $r_0$  o raio do buraco de exchange, temos:

$$\frac{4}{3} \pi r_0^3 |\rho^+| = e$$

$$(11) \quad r_0 = (3e/4\pi |\rho^+|)^{1/3}$$

Observa-se que em geral os buracos de exchange são diferentes para cada elétron em questão. São estas diferenças que acarretam a forma complicada das equações de Hartree-Fock. A simplificação introduzida por Slater é justamente tomar um buraco médio de exchange para todos os elétrons. Desta maneira todos os elétrons estarão sujeitos a um único "potencial de exchange". Do ponto de vista prático, a hipótese é bastante simplificadora.

A derivação de carga e do potencial de exchange para um sistema não uniforme como um átomo, foi feita por Slater supondo a aproximação do elétron livre. Como vimos a densidade de carga de exchange e o correspondente potencial dependem da densidade de carga eletrônica. Faz-se então a aproximação adicional onde supõe que o potencial médio de exchange para um sistema não uniforme é o mesmo que teríamos para um gás de elétrons livres de mesma densidade (local) que o sistema em questão.

Consideremos então um gás de elétrons livres com  $N$  elétrons em um volume  $V$ , metade de cada spin. O volume é suposto cheio com uma distribuição uniforme de carga positiva de modo a fazer o meio eletricamente neutro. Da teo-

ria temos para o momento de Fermi:

$$(12) \quad K_F = (3\pi^2 N/V)^{1/3}$$

A partir da aproximação segundo a qual a densidade (local) do gás de elétrons livres e de nosso sistema são iguais segue:

$$(13) \quad \rho^+ = Ne/2V$$

Considerando (11) vemos que o diâmetro do buraco de exchange é da ordem de  $1/K_F$ ; lembrando que a densidade do sistema é proporcional a  $K_F^3$ , vemos que o aumento de densidade do sistema, implica na redução do buraco de exchange. O resultado para a energia potencial de exchange como função da razão  $\eta = K/K_F \rightarrow (K = \text{momento da partícula}), \text{ é:}$

$$(14) \quad e(\eta) = (6/\pi)^{2/3} (e^2/4\pi\epsilon_0) 1/r_0 F(\eta)$$

onde

$$F(\eta) = \frac{1}{2} + \frac{1 - \eta^2}{4\eta} \ln \left[ (1 + \eta)/(1 - \eta) \right]$$

O próximo passo no raciocínio de Slater é tomar uma média ponderada sobre  $F(\eta)$  entre zero e 1 (9), onde  $F(\eta)$  assume valores 1 e 0,5 respectivamente. Isto significa considerar uma média entre os estados dentro da esfera de Fermi desde a situação de um elétron em repouso até ao topo da distribuição destes estados. Esta idéia é boa quando se trata de um sistema em seu estado fundamental, deixando de sê-lo entretanto, quando se trata de sistemas excitados, ou seja, sistemas onde existem estados com  $K > K_F$ . Se pretendemos aplicar as equações de Hartree-Fock a sistemas excitados a idéia de Slater não é boa, devendo o potencial de exchange depender da energia cinética dos elétrons. Intuitivamente podemos afirmar que quanto maior a energia cinética dos elétrons mais difícil torna-se sua blindagem.

O valor médio encontrado por Slater para  $F(\eta)$  é  $3/4$ , resultando a seguinte expressão para o potencial médio de exchange do gás de elétrons li-

vres:

$$(15) \quad e = -3 \left( e^2 / 4\pi\epsilon_0 \right) (3/8\pi N/V)^{1/3}$$

Interpretando  $N/V$  como a densidade local de elétrons de nosso sistema em questão, uma função da posição temos:

$$(16) \quad N/V = \sum_K u_K^*(x) u_K(x)$$

Portanto o termo de exchange da equação de Hartree-Fock para um estado  $u_1$ , segundo a aproximação de Slater é:

$$(17) \quad -3 \left( e^2 / 4\pi\epsilon_0 \right) \left\{ 3/8\pi \sum_K u_K^*(x_1) u_K(x_1) \right\}^{1/3}$$

Em unidades atômicas a equação (17) poderá ser escrita como

$$e = -6 \left[ 3/8\pi |\rho| \right]^{1/3}$$

onde:

$$\rho = \sum_K u_K^*(x_1) u_K(x_1)$$

As referências, Slater (6) e Skilman (4), mostram as discrepâncias que existem entre o potencial médio dado em (17) e aquele que obteríamos calculando a média entre os potenciais de exchange calculados para cada estado  $u_1$ . Esta discrepância é marcante quando os elétrons estão distantes dos núcleos.

A idéia de Slater realmente simplifica o trabalho com o termo de exchange. Análogamente ao potencial eletrostático o termo de exchange é imediatamente calculado a partir das orbitais.

Do exposto observa-se que no modelo de Slater não levamos em conta a blindagem coulombiana, e na blindagem estatística (devida aos spins) desprezamos a energia cinética dos elétrons. Em 1962, J.R.Schrieffer, J.E.Robinson, F. Bassani, R.S.Knox publicaram um trabalho no qual consideram a blindagem coulombiana propondo uma correção para o termo de exchange das equações de Hartree-Fock.

Considerações rápidas sobre este trabalho serão feitas no próximo item deste nosso relatório.

I - 6 - Correlação coulombiana - Tratamento dado por J.R.Schrieffer, R.S.

Knox, J.E.Robinson e F.Bassani.(3), (7), (10).

Levando em conta a repulsão coulombiana entre os elétrons, o grupo de Schrieffer introduz um fator corretivo no potencial de exchange de Slater. Tal fator tem o efeito de reduzir este potencial, efeito este desejado, desde que muitos autores já notaram ser o potencial de Slater muito grande, principalmente em sistemas de baixas densidades. A prática tem mostrado entretanto, que a correlação coulombiana é importante em todas as densidades. Essencialmente, o resultado obtido por Robinson et al deriva da substituição da interação coulombiana  $e^2/r_{12}$  no tratamento original de Slater por  $(e^2/r_{12}) \exp(-K_{FT}r_{12})$ , onde  $K_{FT}$  (raio de Thomas-Fermi) é o fator de blindagem coulombiana. (O raio do "buraco de blindagem" é pois da ordem de  $1/K_{FT}$ ).

Para o caso de um gás de elétrons livres, a inclusão da correlação coulombiana nos leva a uma interação de exchange "blindado". A transformada de Fourier desta interação será :

$$(18) \quad v(q) = V(q) / \epsilon(q)$$

onde

$$(19) \quad V(q) = 4\pi e^2 / q^2$$

é a transformada de Fourier da interação coulombiana em unidades c.g.s. e  $\epsilon(q)$

é a constante dielétrica. Tomamos

$$(20) \quad \epsilon(q) = 1 + \frac{K_{FT}^2}{q^2}$$

a função dielétrica linearizada de Thomas-Fermi, onde

$$(21) \quad K_{FT}^2 = 4/\pi K_F$$

A igualdade (21) relaciona o raio de blindagem com o momento de Fermi, consequentemente com a densidade do gás de elétrons, que na aproximação já vista é igual à densidade local do sistema não uniforme. A partir de (18), (19), (20), (21), pode-se computar o "potencial médio blindado" de exchange co-



mo função da densidade. Vamos nos limitar a transcrever o resultado de Robin - son et al.

$$(22) \quad e(\vec{r}) = -6 \left[ (3/8\pi) \rho(r) \right]^{1/3} * F\left(\frac{K_{FT}}{K_F}\right) = (\text{exchange de Slater}) * F(\alpha)$$

$F\left(\frac{K_{FT}}{K_F}\right) = F(\alpha)$  = fator de correção dependente da densidade do sistema.

$$(23) \quad F(\alpha) = 1 - \frac{4}{3} \alpha \tan^{-1}(2/\alpha) + \frac{1}{2} \alpha^2 \ln(1 + 4\alpha^{-2}) - \frac{1}{6} \alpha^2 \left[ 1 - \frac{1}{4} \alpha^2 \ln(1 + 4\alpha^{-2}) \right]$$

De (12) e (21) temos

$$(24) \quad \alpha = 0.646 \rho^{-1/6}$$

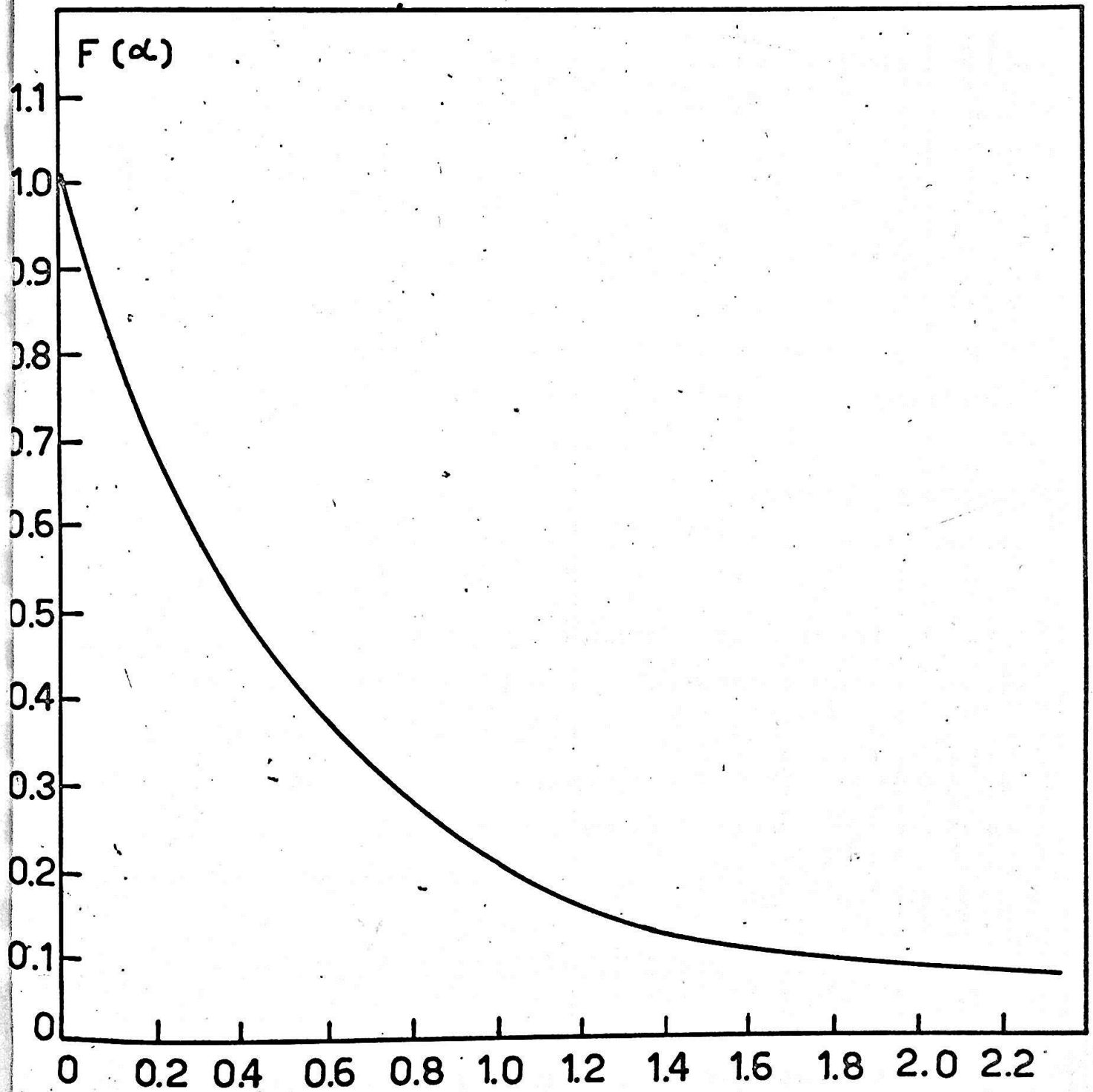
Na expressão (23),  $F(\alpha) = 1$  quando  $K_{FT} = 0$ . Nestas condições  $e(\vec{r})$  é simplesmente o potencial de Slater.

Do ponto de vista prático, nada de novo se apresenta em relação ao "exchange de Slater" :  $F(\alpha)$  é imediatamente calculado a partir das orbitais (densidades locais).

Para tornar mais ilustrativa a influência deste fator de blindagem coulombiana vamos mostrar graficamente sua variação com a densidade do sistema.

GRAFICO 1

VARIAÇÃO DO FATOR DE BLINDAGEM COULOMBIANA  $F(\alpha)$  COM A DENSIDADE  $\rho$  DO SISTEMA



$$\alpha = \frac{K_{FI}}{K_F} = 0.646 \rho^{-1/6}$$

O modelo simples de "buraco de exchange" de densidade de carga constante descrito por Slater dá um resultado qualitativamente correto para o potencial de exchange. Podemos ver diretamente isto calculando qual seria a energia eletrostática de uma carga  $e$  no centro deste buraco. Se não considerarmos a blindagem coulombiana esta energia concordará com a expressão de Slater para o exchange ( expressão 15). Entretanto se no mesmo modelo considerarmos a interação "blindada" por efeito de repulsão coulombiana, a energia concordará com a expressão de Robinson et al.

Tendo em vista o modelo acima, e as relações entre  $\rho$ ,  $K_F$  e  $K_{FT}$ , podemos concluir que a blindagem coulombiana predomina nos sistemas de baixas densidades enquanto que nos de altas densidades sobressai a blindagem estatística. Tal fato é realmente de se esperar, pois sabemos que para um gás de Fermions livres de baixa densidade, os efeitos quânticos tornam-se desprezíveis, em particular aqueles decorrentes do princípio de exclusão de Pauli.

Embora as soluções mais comumente encontradas para os sistemas eletrônicos sejam obtidas via exchange de Slater, a partir de 1962 tem sido utilizado o resultado de Robinson et al.

A pesar do tratamento de Schrieffer e seu grupo levar em conta as blindagens coulombiana e estatística, o potencial único resultante ainda é independente da energia cinética dos elétrons.

Com o objetivo de dar um tratamento mais geral aos efeitos em questão, L.G.Ferreira publicará um trabalho recém terminado, o qual abordaremos no próximo item deste relatório.

#### I - 7 - Tratamento do exchange e da correlação coulombiana dado por L.G.Ferreira (11), (12).

A expressão encontrada por L.G.Ferreira para o potencial de exchange deriva do formalismo das funções de Green para sistemas de muitos corpos. A aproximação para o potencial também é local dependendo o mesmo da densidade eletrônica do sistema. As expressões deduzidas por L.G.Ferreira englobam os dois fenômenos de correlação em questão e dependem da energia cinética dos elétrons.

Chega-se a esta expressão trabalhando-se com o "operador de massa" em lugar do termo de exchange das equações de Hartree-Fock. Este operador pode ser escrito, supondo-se desprezível o amortecimento dos estados dos quase elétrons e em R.P.A., da seguinte forma :

$$(25) \quad M(x,y) = -iG(x,y) D(x,y)$$

$X, Y$  são as coordenadas de espaço e tempo de dois pontos.

$D$  é a interação coulombiana blindada assim definida :

$$(26) \quad D^{-1}(x,y) = D^{(0)-1}(x,y) + i 2G(x,y) G(y,x)$$

$D^{(0)}$  é a interação "não blindada".

$$(27) \quad D^{(0)}(x,y) = \frac{2}{|\vec{x} - \vec{y}|} (x_0 - y_0)$$

Para se obter uma aproximação "local" para o exchange substitui-se a parte real da equação (25).

$$(28) \quad \text{Re} [M(x,y)] \rightarrow e(\vec{x}) \delta(\vec{x} - \vec{y}) \delta(x_0 - y_0)$$

Baseando-se ainda na aproximação dos elétrons livres L.G.Ferreira consegue a expressão ou as expressões finais para a parte real do auto valor do operador  $M$  como função da energia cinética. Em unidades atômicas, com  $E$  energia cinética dos elétrons, vem :

$$E = K^2$$

1) para  $E > 0$

$$(29) \quad e(K) = -\frac{2}{\pi} \left\{ \frac{K_F^2 + K_e^2 - K^2}{4K} \ln \frac{(K + K_F)^2 + K_e^2}{(K - K_F)^2 + K_e^2} + K_F \right. \\ \left. + K_e \left[ \text{tg}^{-1} \frac{K - K_F}{K_e} - \text{tg}^{-1} \frac{K + K_F}{K_e} \right] \right\}$$

2) para  $E < 0$

$$(30) \quad e(k) = -2/\pi \left\{ \frac{K_F^2 + K_e^2 + K^2 + 2KK_e}{2K} + \operatorname{tg}^{-1} \frac{2K_F K}{K_e^2 + K_F^2 - K^2} + \right. \\ \left. + K_F - 2K_e \operatorname{tg}^{-1} \frac{K_F}{K_e - K} \right\}$$

onde  $K_F$  = momento de Fermi : igualdade (12)

$K_e \equiv K_{FT}$  = raio de Thomas Fermi : igualdade (21)

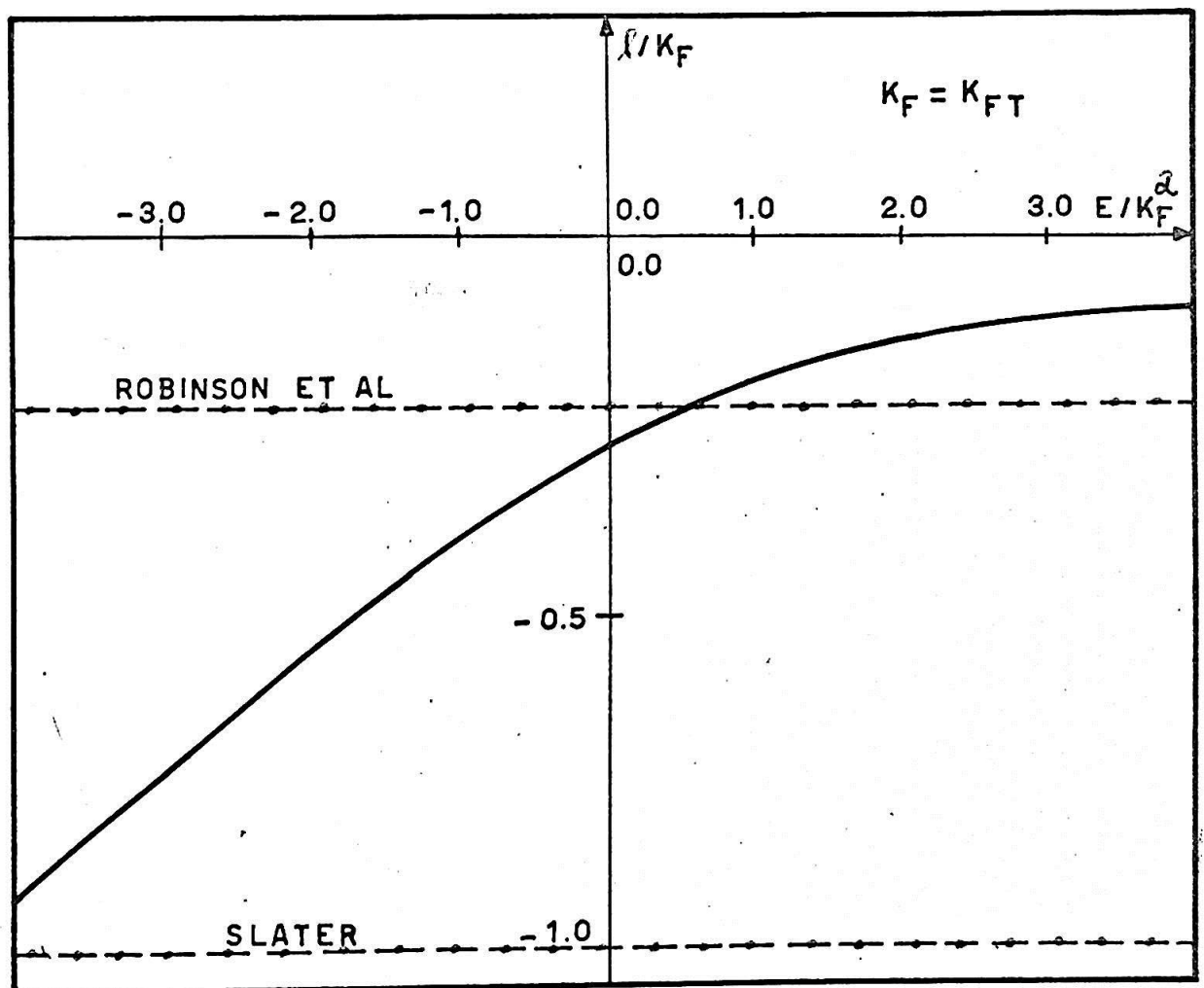
O objetivo principal de nosso trabalho é a utilização destas expressões, (29) e (30), em substituição ao termo de exchange das equações de Hartree-Fock.

Para finalizar esta parte de desenvolvimento teórico vamos apresentar através de um gráfico os potenciais obtidos nos três tratamentos. Supo -  
nhamos um sistema com densidade tal que  $K_F = K_{FT}$



GRAFICO 2

$\lambda/K_F$  COMO FUNÇÃO DE  $E/K_F^2$



COMPORTAMENTO DO EXCHANGE E CORRELAÇÃO COULOMBIANA COMO FUNÇÃO DA ENERGIA CINÉTICA: -

LINHAS PONTILHADAS - APROXIMAÇÕES DE SLATER E ROBINSON ET AL

LINHA CHEIA - EXPRESSÃO DE L.G.FERREIRA

O gráfico 2 é bastante significativo, mostrando bem as diferenças entre os termos de exchange obtidos : o exchange de Slater é obviamente ruim; o obtido pelo grupo de Schrieffer, levando em conta a blindagem coulombiana, é nesta situação quatro vezes menor que o de Slater. É importante notar a dependência do exchange com a energia cinética, especialmente para estados excitados, onde  $K > K_F$ . Para estados altamente excitados as blindagens não existem. Note-se também que nesse caso, os resultados de L.G.Ferreira e de Schrieffer e seu grupo não devem diferir muito para um sistema não excitado, visto que a média de  $e/K_F$  entre zero e 1 é quase a mesma em ambos os tratamentos.

PARTIE - II - SOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES DE HARTREE-FOCK ( UTILIZAÇÃO DAS EXPRESSÕES  
DEDUZIDAS PARA AS CORRELAÇÕES COULOMBIANA E ESTATÍSTICA POR  
L. G. FERREIRA E ROBINSON ET AL ) (4)

II - 1 - Detalhes do método

Resolvemos as equações de Hartree-Fock para o átomo de carbono, baseando-nos no método do campo central auto consistente. Utilizaremos as mesmas técnicas descritas pelos autores Herman e Skilman (3). De acordo com o item I - 3 de nosso trabalho, vamos resolver as seguintes equações radiais :

$$(31) \quad \left[ \frac{-d^2}{dr^2} + \ell(\ell + 1)/r^2 + V(r) \right] P_{nl}(r) = E_{nl} P_{nl}(r)$$

(31) é a equação (5) onde fizemos

$$P_{nls} = R_{nls}(r) * r$$

e onde utilizamos unidades atômicas

$$\hbar = 1$$

$$e = \sqrt{2}$$

$$m = 1/2$$

Devemos lembrar que estamos adotando a mesma função radial para ambos os spins ( up e down ) para qualquer orbital.

Os cálculos dos sistemas atômicos através do método do campo auto consistente podem ser feitos numericamente ou utilizando-se técnicas analíticas. Resolveremos o átomo de carbono por métodos numéricos utilizando um computador I.B.M./ 360 - mod. 44. Usaremos os programas apresentados por Herman e Skilman com as modificações no que se refere ao potencial de exchange : efetuiremos um "transplante" deste termo substituindo-o pelas expressões de L.G. Ferreira e Robinson et al ( expressões dadas por (29), (30) e (22)). No apêndice a apresentaremos com detalhes tais modificações.

No método numérico de solução das equações de Hartree-Fock,  $V(r)$  e  $P_{nl}(r)$ , são representados pelos seus valores numéricos numa rede de pontos convenientemente escolhida ( em nosso caso trabalharemos com uma rede de 441 pontos). Aproveitando-nos da vantagem que o método oferece, o de se poder aplicá-lo da mesma maneira para todos os elementos da tabela periódica, somos tentados a escolher uma rede de pontos comuns a todos os átomos. Usaremos portanto como variável independente para as funções  $V(r)$  e  $P_{nl}(r)$  o parâmetro  $x$  tal que:

$$r = ux$$

onde  $u = (1/2) (3\pi/4)^{2/3} Z^{-1/3}$  sendo  $Z$  o número atômico.

Em nosso trabalho, as distâncias serão medidas em unidades de Bohr e energias em unidades de Rydbergs.

$$a_H = \frac{me^2}{\hbar^2} = 0.529 \text{ A}^\circ = 1 \text{ raio de Bohr}$$

$$\epsilon_r = \frac{1}{2} \left( \frac{me^4}{\hbar^2} \right) = 13.60 \text{ e. V.} = 1 \text{ Rydberg}$$

o termo  $V(r)$  de (31) será

$$(34) \quad V(r) = -2Z/r - 2/r \int_0^r \sigma(t) dt - 2 \int_r^\infty \frac{\sigma(t)}{t} dt +$$

{

L.G.Ferreira (29) e (30)

+ expressão de

ou

Robinson et al (22)

$$(35) \quad \sigma(r) = \sum (nl) \omega_{nl} [P_{nl}(r)]^2$$

$$(35') \quad \rho(r) = \sigma(r)/4\pi r^2$$

$\omega_{nl}$  = número de ocupação do orbital ( ambos os spins )

Os processos de cálculo auto consistente são iterativos. As equações (31) são então resolvidas segundo o seguinte esquema : escolhe-se um po-

tencial  $V(r)$  e níveis de energia injetando-os na equação ; a mesma é resolvida por métodos numéricos padronizados ajustando-se os valores da energia por interpolação. A partir das orbitais obtidas,  $P_{nl}(r)$ , calcula-se a densidade de carga e através de (34) calcula-se o novo  $V(r)$ . Compara-se o potencial inicial e final através de um critério de auto consistência pré estabelecido. Se este critério é satisfeito, as equações (31) estão resolvidas, se não, torna-se necessário modificar o potencial e reiniciar o processo.

A prática tem mostrado que um bom critério de auto consistência é

$$0.001 \geq \max | r V^i(r) - r V^f(r) |$$

onde  $i$  e  $f$  indicam início e final da iteração respectivamente.

Se, ao fim de uma  $k$  ésima iteração, este critério não é satisfeito, devemos construir um novo potencial para reiniciar o ciclo. Pode-se então fazer :

$$V_{K+1}^i(r) = V_K^f(r)$$

ou

$$V_{K+1}^i(r) = \frac{1}{2} ( V_K^f(r) + V_K^i(r) )$$

No primeiro caso, usar diretamente o potencial calculado na  $k$  ésima iteração para iniciar a  $(k+1)$ ésima, ou tomando uma média no segundo caso, temos dois inconvenientes : o sistema oscila no primeiro caso e a convergência pode ser lenta no segundo. Para evitar estes problemas Pratt ( ref. 4 ) sugere que  $V_{K+1}^i(r)$  seja dado por:

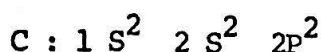
$$V_{K+1}^i(r) = \frac{V_{K-1}^i(r) V_K^f(r) - V_K^i(r) V_{K-1}^f(r)}{V_{K-1}^i(r) + V_K^f(r) - V_K^i(r) - V_{K-1}^f(r)}$$

Adotaremos tal procedimento neste trabalho.

É evidente que uma boa escolha do potencial e energias de partícula favorece uma convergência rápida.



Para o átomo de carbono temos a configuração :



e

$$Z = 12$$

Teremos dentro da aproximação (5'), três orbitais :

$$P_{10} \rightarrow n = 1, \ell = 0 \quad (2 \text{ elétrons}) ; \quad \omega_{10} = 2$$

$$P_{20} \rightarrow n = 2, \ell = 0 \quad (2 \text{ elétrons}) ; \quad \omega_{20} = 2$$

$$P_{21} \rightarrow n = 2, \ell = 1 \quad (2 \text{ elétrons}) ; \quad \omega_{21} = 2$$

Para a obtenção das orbitais, dos níveis de energia e potencial auto consistente do átomo de carbono via tratamento de Robinson et al, iniciamos os cálculos com os resultados apresentados por Herman e Skillman (ref.4).

Tais resultados foram obtidos através do exchange de Slater. Para a utilização das expressões de L.G. Ferreira efetuamos uma correção nos potenciais auto consistentes de Robinson et al e de Slater. Nas considerações sobre os resultados obtidos e no apêndice daremos as razões e os detalhes deste procedimento.

No próximo item deste relatório daremos os resultados obtidos para os diferentes tratamentos. Apresentaremos também os níveis de energia obtidos através do exchange de Slater para comparações.

II - 2 - Resultados obtidos : Níveis de energia, diferença entre os níveis, raios de máxima densidade de carga, potencial auto consistente e orbitais para o átomo de carbono.

TABELA I : Níveis de energia ( em Rydbergs )

NÍVEIS	1S	2S	2P
EXPERIMENTAL	- 21,6	- 1.43	- 0.79
SLATER	-21.378	- 1.2895	- 0.6603
ROBINSON ET AL	- 19.649	- 0.8575	- 0.3621
CORREÇÃO EM SLATER	- 22.483	- 1.9862	- 1.2441
CORREÇÃO EM ROBINSON ET AL	- 24.393	- 2.7212	- 2.0926

TABELA II : Diferenças de energias

	1S - 2S	2S - 2P
EXPERIMENTAL	- 20.17	- 0.64
SLATER	- 20.0885	- 0.6292
ROBINSON ET AL	- 18.7915	- 0.4954
CORREÇÃO EM SLATER	- 20.4968	- 0.7421
CORREÇÃO EM ROBINSON ET AL	- 21.6718	- 0.6286

TABELA III : Raios correspondentes à máxima densidade  
de carga para as orbitais do átomo de car-  
bono. ( Distâncias em unidades de Bohr ).

	1S	2S	2P
SLATER	0.16566	1.19857	1.12061
SCHRIEFFER	0.18514	1.27652	1.97812
CORREÇÃO EM SLATER	0.16566	1.27652	1.82221
CORREÇÃO EM SCHRIEFFER	0.16566	1.35448	2.44586

TABELA IV : Potencial auto consistente de Robinson et al  
na forma

$$U(r) = -r V(r) / 2Z$$

para  $r = 0$ ,  $-r V(r) = 2Z \Rightarrow U(r) = 1$

para  $r$  grande,  $V(r) = -2/r \Rightarrow U(r) = 1/Z$

r	U(r)	r	U(r)
0.00000	1.00000	0.02923	0.95105
0.00487	0.99206	0.03411	0.94274
0.00974	0.98400	0.03898	0.93446
0.01462	0.97584	0.04385	0.92621
0.01949	0.96761	0.04872	0.91799
0.02436	0.95934	0.05847	0.90175
0.06821	0.88582	0.53594	0.48582
0.07796	0.87026	0.57492	0.47061
0.08770	0.85512	0.61390	0.42364
0.09744	0.84041	0.55288	0.40804
0.10719	0.82617	0.69186	0.39310

r	U(r)	r	U(r) - 24 -
0.11693	0.81242	0.73083	0.48582
0.12668	0.79913	0.80879	0.35126
0.13642	0.78632	0.88674	0.32542
0.14617	0.77399	0.96470	0.30109
0.16566	0.75069	1.04266	0.27825
0.18514	0.72912	1.12061	0.25687
0.20463	0.70916	1.19857	0.23694
0.22412	0.69067	1.27652	0.21843
0.24361	0.66096	1.35448	0.20128
0.26310	0.64398	1.43243	0.18545
0.28259	0.62810	1.51039	0.17087
0.30208	0.61321	1.66630	0.16667
0.32157	0.59920	1.82221	0.16667
0.34106	0.58601	1.97812	0.16667
0.38003	0.56175	2.13403	0.16667
0.41901	0.53994	2.28994	0.16667
0.45799	0.52024	-----	-----
0.49697	0.50228	-----	-----

TABELA V : Orbital 1s na forma  $P_{nl}(r)$

r	$P_{10}(r)$ [Robinson et al]	$P_{10}(r)$ [L.G.Ferreira]	
		Schrieffer	Slater
0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
0.00487	0.12962	0.13200	0.13115
0.00974	0.25178	0.25647	0.25483
0.01462	0.36682	0.37377	0.37141
0.01949	0.47505	0.48425	0.48123
0.02436	0.57678	0.58824	0.58462
0.02923	0.67231	0.68605	0.68189
0.03411	0.76192	0.77799	0.77334

r	$P_{10}(r)$	$P_{10}(r)$ [L.G.Ferreira]	
	[Robinson et al]	Schrieffer	Slater
0.03898	0.84589	0.86434	0.85925
0.04385	0.92447	0.94536	0.93988
0.04872	0.99792	1.02131	1.01548
0.05847	1.13039	1.15900	1.15263
0.06821	1.24508	1.27924	1.27246
0.07796	1.34366	1.38311	1.37591
0.08770	1.42764	1.47174	1.46426
0.09744	1.49842	1.54648	1.53884
0.10719	1.55726	1.60860	1.60091
0.11693	1.60532	1.65927	1.65160
0.12668	1.64365	1.69954	1.69199
0.13642	1.67323	1.73042	1.72304
0.14617	1.69494	1.75280	1.74565
0.16566	1.71789	1.77540	1.76887
0.18514	1.71809	1.77323	1.76746
0.20463	1.70021	1.75124	1.74630
0.22412	1.66812	1.71358	1.70945
0.24361	1.62500	1.66347	1.66036
0.26310	1.57372	1.60386	1.60186
0.28259	1.51660	1.53732	1.53632
0.30208	1.45541	1.46582	1.46572
0.32157	1.39159	1.39101	1.39165
0.34106	1.32632	1.31419	1.31543
0.38003	1.19503	1.16019	1.16376
0.41901	1.06725	1.01644	1.02214
0.45799	0.94620	0.88522	0.89239
0.49697	0.83373	0.76710	0.77515
0.53594	0.73073	0.66209	0.67049
0.57492	0.63742	0.56951	0.57794
0.61390	0.55372	0.48812	0.49669



r	$P_{10}(r)$	$P_{10}(r)$ [L.G.Ferreira]	
	[Robinson et al]	Schrieffer	Slater
0.65288	0.47954	0.41726	0.42578
0.69186	0.41420	0.35589	0.36418
0.73083	0.35693	0.30294	0.31089
0.80879	0.26348	0.21839	0.22550
0.88674	0.19322	0.15656	0.16274
0.96470	0.14094	0.11172	0.11698
1.04266	0.10235	0.07942	0.08383
1.12061	0.07406	0.05629	0.05992
1.19857	0.05343	0.03980	0.04274
1.27652	0.03844	0.02807	0.03044
1.35448	0.02761	0.01977	0.02166
1.43243	0.01979	0.01391	0.01539
1.51039	0.01417	0.00977	0.01093
1.66630	0.00725	0.00481	0.00550
1.82221	0.00370	0.00237	0.00277
1.97812	0.00188	0.00116	0.00139
2.13403	0.00096	0.00057	0.00070
2.28994	0.00048	0.00028	0.00035
2.44586	0.00024	0.00014	0.00017
2.60177	0.00012	0.00007	0.00008
2.75768	0.00006	0.00003	0.00004
2.91359	0.00000	0.00000	0.00000

TABELA VI : Orbital 2S na forma  $P_{nl}(r)$

r	$P_{20}(r)$	$P_{20}(r)$ [L.G.Ferreira]	
	[Robinson et al]	Schrieffer	Slater
0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
0.00487	0.02589	0.02306	0.02599

r	$P_{20}(r)$	$P_{20}(r)$ [ L.G.Ferreira ] - 27 -	
	[ Robinson et al ]	Schrieffer	Slater
0.00974	0.05028	0.04480	0.05049
0.01462	0.07322	0.06526	0.07356
0.01949	0.09478	0.08449	0.09526
0.02436	0.11499	0.10255	0.11564
0.02933	0.13392	0.11949	0.13475
0.03411	0.15161	0.13533	0.15265
0.03898	0.16811	0.15014	0.16937
0.04385	0.18346	0.16394	0.18498
0.04872	0.19771	0.17678	0.19951
0.05847	0.22308	0.19974	0.22551
0.06821	0.24455	0.21928	0.24771
0.07796	0.26242	0.23568	0.26639
0.08770	0.27697	0.24912	0.28181
0.09744	0.28847	0.25985	0.29406
0.10719	0.29715	0.26788	0.30336
0.11693	0.30324	0.27367	0.30993
0.12668	0.30698	0.27681	0.31398
0.13642	0.30850	0.27806	0.31571
0.14617	0.30803	0.27740	0.31530
0.16566	0.30174	0.27093	0.30874
0.18514	0.28931	0.25853	0.29558
0.20463	0.27177	0.24127	0.27689
0.22412	0.25002	0.21979	0.25364
0.24361	0.22482	0.19505	0.22668
0.26310	0.19689	0.16765	0.19674
0.28259	0.16682	0.13820	0.16446
0.30208	0.13511	0.10722	0.13053
0.32157	0.10219	0.07526	0.09556
0.34106	0.06843	0.04274	0.05990
0.38003	- 0.00035	- 0.02295	- 0.01233

r	$P_{20}(r)$	$P_{20}(r)$ [L.G.Ferreira]	
	[Robinson et al]	Schrieffer	Slater
0.41901	- 0.06918	- 0.08817	- 0.08435
0.45799	- 0.13651	- 0.15174	- 0.15488
0.49697	- 0.20122	- 0.21287	- 0.22309
0.53594	- 0.26251	- 0.27107	- 0.28845
0.57492	- 0.31980	- 0.32600	- 0.35065
0.61390	- 0.37282	- 0.37734	- 0.40959
0.65288	- 0.42162	- 0.42530	- 0.46526
0.69186	- 0.46618	- 0.46997	- 0.51775
0.73083	- 0.50652	- 0.51150	- 0.56722
0.80879	- 0.57497	- 0.58591	- 0.65802
0.88674	- 0.62825	- 0.65034	- 0.73961
0.96470	- 0.66799	- 0.70685	- 0.81303
1.04266	- 0.69602	- 0.75752	- 0.86922
1.12061	- 0.71411	- 0.80355	- 0.90678
1.19857	- 0.72398	- 0.83717	- 0.92734
1.27652	- 0.72716	- 0.85746	- 0.93263
1.35448	- 0.72505	- 0.86660	- 0.92444
1.43243	- 0.71885	- 0.86458	- 0.90447
1.51039	- 0.70959	- 0.85457	- 0.87439
1.66630	- 0.68497	- 0.81422	- 0.78967
1.82221	- 0.65461	- 0.75266	- 0.68076
1.97812	- 0.62039	- 0.67576	- 0.56239
2.13403	- 0.58383	- 0.58857	- 0.46182
2.28994	- 0.54612	- 0.49516	- 0.37891
2.44586	- 0.50823	- 0.40277	- 0.31093
2.60177	- 0.47081	- 0.32695	- 0.25523
2.75768	- 0.43440	- 0.26652	- 0.20963
2.91359	- 0.39938	- 0.21914	- 0.17229
3.06950	- 0.36601	- 0.18143	- 0.14173
3.38132	- 0.30485	- 0.12330	- 0.09612

r	$P_{20}(r)$	$P_{20}(r)$ [L.G.Ferreira]		- 29 -
	[Robinson et al]	Schrieffer	Slater	
3.69314	- 0.25151	- 0.08293	- 0.06543	
4.00497	- 0.20587	- 0.05530	- 0.04473	
4.31679	- 0.16739	- 0.03661	- 0.03077	
4.62861	- 0.13532	- 0.02409	- 0.02123	
4.94043	- 0.10884	- 0.01577	- 0.01475	
5.25225	- 0.08716	- 0.01028	- 0.01030	
5.56408	- 0.06953	- 0.00668	- 0.00723	
5.87590	- 0.05528	- 0.00433	- 0.00511	
6.18772	- 0.04381	- 0.00280	- 0.00362	
6.81137	- 0.02729	- 0.00117	- 0.00185	
7.4350	- 0.01685	- 0.00048	- 0.00096	
8.0587	- 0.01032	- 0.00020	- 0.00050	
8.6823	- 0.00628	- 0.00008	- 0.00027	
9.3059	- 0.00380	- 0.00004	- 0.00014	
9.9296	- 0.00228	- 0.00002	- 0.00008	
10.5532	- 0.00136	0.00000	- 0.00004	
11.1769	- 0.00081		- 0.00002	
11.8005	- 0.00047		- 0.00000	
12.4242	- 0.00027			
13.6715	- 0.00012			

TABELA VII - Orbital 2P na forma  $P_{nl}(r)$

r	$P_{2-}(r)$	$P_{21}(r)$ [L.G.Ferreira]	
	[Robinson et al]	Schrieffer	Slater
0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
0.00487	0.00009	0.00005	0.00008
0.00974	0.00039	0.00023	0.00032
0.01462	0.00087	0.00052	0.00071
0.01949	0.00153	0.00091	0.00125
0.02436	0.00235	0.00140	0.00192
0.02923	0.00334	0.00198	0.00273
0.03411	0.00449	0.00266	0.00367
0.03898	0.00578	0.00344	0.00473
0.04385	0.00722	0.00429	0.00591
0.04872	0.00879	0.00522	0.00720
0.05347	0.01231	0.00732	0.01009
0.06821	0.01629	0.00970	0.01337
0.07796	0.02071	0.01230	0.01701
0.08770	0.02550	0.01520	0.02096
0.09744	0.03065	0.01827	0.02520
0.10719	0.03611	0.02152	0.02970
0.11693	0.04184	0.02493	0.03441
0.12668	0.04784	0.02847	0.03932
0.13642	0.05405	0.03215	0.04440
0.14617	0.06046	0.03592	0.04963
0.16566	0.07379	0.04373	0.06047
0.18514	0.08765	0.05178	0.07167
0.20463	0.10189	0.05998	0.08311
0.22412	0.11639	0.05826	0.09468
0.24361	0.13103	0.07652	0.10638
0.26310	0.14573	0.08471	0.17839



r	$P_{21}(r)$	$P_{21}(r)$	$P_{21}(r)$	31 -
	[Robinson et al]	Schrieffer	[L.G.Ferreira] Slater	
0.28259	0.16043	0.09279	0.12926	
0.30208	0.17505	0.10074	0.14072	
0.32157	0.18953	0.10867	0.15222	
0.34106	0.20383	0.11657	0.16371	
0.38003	0.23166	0.13220	0.18660	
0.41901	0.25827	0.14753	0.20926	
0.45799	0.28342	0.16250	0.23159	
0.49697	0.30697	0.17707	0.25356	
0.53594	0.32881	0.19125	0.27518	
0.57492	0.34887	0.20500	0.29646	
0.61390	0.36720	0.21824	0.31744	
0.69186	0.38406	0.23111	0.33817	
0.73083	0.39948	0.24369	0.35872	
0.80879	0.41352	0.25602	0.37914	
0.88674	0.43770	0.28012	0.41999	
0.96470	0.45711	0.30389	0.46135	
1.04266	0.47237	0.32781	0.50384	
1.12061	0.48408	0.35241	0.54811	
1.19857	0.49284	0.37825	0.59478	
1.27652	0.49921	0.40589	0.63799	
1.35448	0.50371	0.43587	0.67401	
1.43243	0.50678	0.46455	0.70311	
1.51039	0.50882	0.48966	0.72564	
1.66630	0.51020	0.51153	0.74198	
1.82221	0.51183	0.54679	0.75777	
1.97812	0.51202	0.57162	0.75395	
2.13403	0.51056	0.58718	0.73406	
2.28994	0.50740	0.59492	0.70142	
2.44586	0.50257	0.59649	0.65899	
2.60177	0.49615	0.59360	0.60899	

r	$P_{21}(r)$	$P_{21}(r)$ [L.G.Ferreira]		- 32 -
	[Robinson et al]	Schrieffer	Slater	
2.75768	0.48827	0.58796	0.55289	
2.91359	0.47908	0.58121	0.49205	
3.06950	0.46872	0.57493	0.42768	
3.38132	0.45735	0.56649	0.36175	
3.69314	0.43217	0.52876	0.25557	
4.00497	0.40470	0.47225	0.18112	
4.31679	0.37593	0.40647	0.12870	
4.62861	0.34680	0.33828	0.09169	
4.94043	0.31823	0.27180	0.06550	
5.25225	0.29037	0.21088	0.04695	
5.56408	0.26360	0.15664	0.03378	
5.87590	0.23821	0.10906	0.02442	
6.18772	0.21437	0.07324	0.01774	
6.81137	0.19219	0.04900	0.01295	
7.4350	0.15292	0.02170	0.0700	
8.0587	0.12026	0.00952	0.00385	
8.6823	0.09363	0.00414	0.00216	
9.3059	0.07227	0.00179	0.00122	
9.9296	0.05536	0.00077	0.00070	
10.5532	0.04213	0.00033	0.00041	
11.1769	0.03187	0.00014	0.00024	
11.8005	0.02398	0.00006	0.00014	
12.4242	0.01796	0.00000	0.00008	
13.6715	0.01340	0.00000	0.00005	
14.9187	0.00737		0.00000	
16.1660	0.00400			
17.4133	0.00215			
18.6606	0.00114			
19.9079	0.00060			
21.1552	0.00031			

$P_{21}(r)$

$r$

Robinson et al

22.4025

0.00016

23.6498

0.00008

24.8971

0.00000

### PARTE III - ANÁLISE DOS RESULTADOS OBTIDOS

Do ponto de vista prático, como já salientamos antes, nada de novo se apresenta na utilização do potencial de exchange de Schrieffer e seu grupo. À semelhança do que ocorre com o exchange de Slater, este potencial é único e o método auto consistente se aplica da mesma maneira. Mesmo partindo do potencial auto consistente de Slater, consideravelmente longe da região de convergência, o critério de auto consistência é rapidamente estabelecido.

Quanto aos resultados, obtivemos o que prevíamos: a influência do fator de blindagem coulombiana se faz sentir através de uma correção no potencial, que se reflete de uma maneira coerente nos níveis de energia e orbitais. O potencial auto consistente de Robinson et al é menor ( em módulo ), as orbitais de Slater estão mais concentradas em torno do núcleo que aquelas de Robinson et al.

Poderíamos salientar a possibilidade de os resultados de Robinson et al revelarem uma correção demasiadamente severa, de tal maneira que o potencial auto consistente obtido seja muito pequeno ( em módulo ). Esses autores admitem a possibilidade de seu exchange ser passível de uma correção a partir de dados empíricos, visto que, em densidades muito baixas, a blindagem de Tomas Fermi é muito forte.

A utilização das novas expressões de L.G.Ferreira como exchange das equações de Hartree-Fock, pelo menos a partir do esquema de cálculo descrito em Herman e Skillman, se revela bastante difícil. Embora tais expressões sejam facilmente injetadas no processo de cálculo, a convergência não se verifica. Partimos de vários conjuntos de potenciais e níveis de energia, os mais próximos que pudemos estimar. Entretanto, as oscilações se repetem sempre, só acidentalmente teríamos atingido a auto consistência. Só uma alteração apreciável nos métodos descritos por Herman e Skillman permite que utilizemos as expressões de L.G.Ferreira para auto consistência do potencial. Entretanto utilizamos nossas expressões do exchange dependente da energia cinética dos elétrons através de uma correção no potencial auto consistente de Slater e Robinson et al.

Praticamente o que fazemos é tentar a convergência do potencial via exchange de Robinson et al, por exemplo; imediatamente antes do critério de auto consistência ser estabelecido, interrompemos a iteração corrigindo o potencial, substituindo o termo de exchange único pelas expressões de L.G.Ferreira. Praticamente isto pode ser feito sem dificuldades conforme mostramos no apêndice deste trabalho. A iteração em que se dá tal correção passa a ser a última e as orbitais e níveis de energia calculados aceitos como solução.

Para uma análise final dos resultados concentraremos, a princípio, nossa atenção nas orbitais. A partir delas (Referência 13), podemos, embora sem muito significado, analisar o tamanho das "camadas", ou do átomo de carbono para os diferentes tratamentos. Uma medida razoável do tamanho das camadas de elétrons é dada pelo raio  $\underline{r}$  onde  $P_{nl}(r)$  é máximo (máxima densidade de carga). ( Tabela III ). Uma análise destes raios fornece informação a respeito do campo central.

Estes resultados são bastante significativos. A camada 1S de Slater, de Robinson et al corrigido, e de Slater corrigido, tem aproximadamente o mesmo tamanho. O campo central para o elétron 1S é aproximadamente o mesmo com o exchange de Slater e de L.G.Ferreira. Este campo é mais fraco em módulo que o de Robinson et al. O exchange menor de Robinson et al implica em um espalhamento maior de elétrons 1S. Quanto aos elétrons 2S e 2P, estão sujeitos a um campo maior ( em módulo ) com o exchange de Slater. O exchange único de Schrieffer amplia o raio de todas as orbitais ( em relação às de Slater ). O comportamento de um exchange que depende da energia cinética produz para elétrons 1S uma redução do raio de densidade máxima e para elétrons 2P uma ampliação deste raio ( em relação aos resultados de Schrieffer ). Observamos que os resultados para a correção efetuada sobre o potencial de Slater e aqueles de Schrieffer são razoavelmente próximos.

As modificações produzidas na orbital 2P, através das correções introduzidas, deverão produzir em cálculos futuros, onde tal orbital for usada, resultados bastante diferentes dos já conseguidos. Com nossa correção, o espalhamento marcante da orbital 2P certamente produzirá efeitos consideráveis.



Quanto aos níveis de energia ( Tabela I ), devemos lembrar que, teoricamente estamos tratando de diferenças de energia entre sistemas com  $N + 1 - N$  e  $N - (N - 1)$  elétrons e os resultados experimentais se referem a diferenças de energia entre sistemas de  $N - (N - 1)$  elétrons.

Por outro lado, para os resultados experimentais o nível zero é indeterminado. ( Referências 7 e 13 ). Estes fatos justificam as diferenças entre os níveis teóricos e os resultados experimentais. Uma análise das diferenças de energias ( Tabela II ) é mais significativa. Esta análise revela que nossos resultados são bons.

É importante notar que Herman e Skillman, ( Referência 4 ), conseguiram um esquema de cálculo que permite uma coincidência razoável entre os auto valores teóricos e os números experimentais.

Entretanto este fato não tem grande significado.

Esperamos utilizar as orbitais obtidas em nossos cálculos para a obtenção dos níveis de energia do diamante, quando então uma comparação com as experiências fornecerá um teste definitivo.

Finalizando este relatório, devemos observar que atualmente, tem sido feito cálculos de átomos através de um exchange dependente da energia cinética dos elétrons ( Referência 14 ). Este exchange entretanto, não inclui o fenômeno de correlação coulombiana.

# APÊNDICE

## DETALHES SÔBRE OS CÁLCULOS

Referência 4 → Atomic Structure Calculations - Herman e Skillman

### 1) Utilização do Fator de Robinson et al,

Hartree-Fock-Slater Self Consistent Atomic Field Program.

```

Do 37  I = 1, MESH                                222
36  RSATOM (I) = RSCORE (I) + RSVALE (I)           223
    RUEXCH (I) = - 6.0 * ( (3.0 * R(I) * RSATOM (I) )**
                          ** (1.0/3.0)              224
    ECF = (2.36 * RSATOM (I) / ( R(I)R(I) ) ** (1.0/3.0 )
    ECT = ( 1.273 * ECF ) ** (1.0/2.0)
    ALFA = ECT/ECF → α = KFT/KF
    .....
    F ALFA = F(α) = expressão de Robinson et al
    .....
37  RUEXCH (I) = F ALFA * RUEXCH (I)

```

### 2) Utilização das expressões de L.G.Ferreira.

Schrodinger Equation Subroutine

```

Do 502  I = 4, MESH                                85
QQ (I) = V(I) + B/ (R (I) * R(I) ) - E           86
IF (NITER - N0) 281, 283, 281  (N0 = iteração onde se dá a
                                convergência de Robin
                                son te al ou de Slater).

281  TT = 0.0
    RUEXCH (I) = 0.0
    GO TO 355

```

APÊNDICE - CONT.

283  $EFC = (2.36 * RSATOM(I) / (R(I) * R(I))) ** (1.0/3.0)$

.....  
.....

$ECNN = E - V(I)$  ( energia cinética )

.....  
.....

TT = expressões de L.G.Ferreira

355  $QQ(I) = QQ(I) + TT - RUEXCH(I) / R(I).$

REFERÊNCIAS

- (1) Landau et Lifchitz - "Mécanique Quantique " - Editions Mir - Moscou 1966
- (2) L.I. Schiff - "Quantum Mechanics" - Mc Graw-Hill Book Company -  
New York - Toronto - London - 1955
- (3) J.M.Ziman - "Principles of the Theory of Solids - Cambridges at the  
University Press - 1965
- (4) F.Herman and S. Skillman - "Atomic Structure Calculations" - Prentice-Hall  
New Jersey - 1962
- (5) C. Kittel - "Introduction to Solid State Physics" - John Wiley and Sons -  
New York and London - 2nd edition - 1960
- (6) J.C.Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- (7) C. Kittel, "Quantum Theory of Solids" - John Wiley and Sons, Inc. 1963.
- (8) A.S.Davydov - "Quantum Mechanics" - Neo Press, Box 525, Ann Arbor,  
Michigan 48107
- (9) K. Huang - "Statistical Mechanics" - John Wiley & Sons, Inc. New York -  
London - Sydney - 1965
- (10) J.E. Robinson, F.Bassani, R.S.Knox and J.R.Schrieffer, Phys,Rev.Letters9,  
215 (1962)
- (11) Artigo a ser publicado por L.G.Ferreira.
- (12) V.L. Bonch - Bruevich and S.V. Tyablikov - "The Green Function Method in  
Statistical Mechanics", North-Holland Publishing Company - 1962.
- (13) J.C. Slater, "Quantum Theory of Atomic Structure - Mc Graw-Hill Book Co.  
Inc. New York - 1960 Vol. 1
- (14) David A. Liberman, Phys. Rev. 171, 1, (1968)