

JORGE ALBERTO KINTOP

**CÁLCULO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA E POTENCIAIS DE  
IONIZAÇÃO DO ETANO ATRAVÉS DO MÉTODO  
CELULAR VARIACIONAL**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Paraná, como requisito à obtenção do grau de Mestre em Ciências.

CURITIBA

1986

Kintop, Jorge Alberto

Cálculo da estrutura eletrônica e potenciais de ionização do etano através do método celular vari  
cional. Curitiba, Univ. Fed. do Paraná, 1986.  
90p. ilustr.

Tese (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná  
Departamento de Física.

1.Estrutura eletrônica. 2.Energias de ionização  
3.Método de cálculo molecular. 4.Método celular va  
riacional.

CDD 539.12  
CDU 539.13



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E CULTURA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
**SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS**  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

ATA DA DEFESA DA TESE DE MESTRADO DO SR. JORGE ALBERTO KINTOP

Em sessão pública de defesa de tese iniciada às 14.00 horas, nesta data, após um seminário sobre o assunto da tese e arguição pela banca, esta decidiu atribuir Conceito A.

Curitiba, 20 de fevereiro de 1986

Banca Examinadora:

---

Prof. CRISTIANO J.F. GRAF  
Presidente - UFPR

---

Profa. WANDA V. M. MACHADO  
USP

---

Prof. LUIZ GUIMARÃES FERREIRA  
USP

## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Cristiano J. Graf pela orientação e assistência.

Aos Professores Luiz Guimarães Ferreira e Wanda Valle Marcondes Machado pelas sugestões.

A Universidade Federal do Paraná pelos recursos técnicos.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

Aos colegas e amigos Sérgio, Virginia, Tarcila e Karin, pelos estímulos.

## R E S U M O

O Método Celular Variacional (MCV) é utilizado para o cálculo da estrutura eletrônica e potenciais de ionização da molécula do etano-estrela,  $C_2H_6$ .

Os resultados obtidos são discutidos e comparados com outros resultados teóricos e com resultados experimentais.

Mostra-se que o Método Celular Variacional é aplicável para moléculas de estrutura espacial não compacta.

## A B S T R A C T

The electronic structure and ionization potentials of the ethane molecule ( $C_2H_6$ ) are determined through the Variational Cellular Method (VCM).

Results are discussed and compared with other theoretical and experimental works.

The Variational Cellular Method proves to be applicable to open structure molecules.

# Í N D I C E

	pg
INTRODUÇÃO-----	1
 <u>CAPÍTULO I - MÉTODO CELULAR VARIACIONAL</u>	
I.1 Introdução ao Método Celular Variacional-----	3
I.2 Partição do espaço molecular em células-----	5
I.3 Definição das células-----	6
I.4 Pontos das superfícies de integração-----	9
I.5 Funcional para a energia monoelétrica-----	10
 <u>CAPÍTULO II - ENERGIA TOTAL DE UM SISTEMA POLIATÔMICO</u>	
II.1 Funcional da energia total-----	14
II.2 Condição de extremo do funcional da energia total---	16
II.3 Potencial Coulombiano-----	18
II.4 Funcional da energia eletrostática-----	22
II.5 Termos não esféricos no potencial Coulombiano-----	25

CAPÍTULO III - ENERGIAS E DENSIDADES MONOELETRÔNICAS

III.1	Matriz secular para um estado monoeletrônico-----	28
III.2	Densidade eletrônica de um estado monoeletrônico----	33

CAPÍTULO IV - APLICAÇÃO DO MÉTODO CELULAR VARIACIONAL PARA A MO  
LÉCULA DO ETANO

IV.1	Introdução-----	36
IV.2	Geometria do etano-estrela-----	37
IV.3	Definição das células do etano-----	40
IV.4	Simetria dos orbitais-----	44
IV.5	Escolha dos pontos na superfície de integração e po- tenciais de partida-----	45
IV.6	Aplicação do Método Celular Variacional ao etano----	49
IV.7	Discussões-----	56
	CONCLUSÕES-----	57

## APÊNDICE A

1)	Definição de Funcional-----	59
2)	Campo de definição do Funcional-----	59
3)	Variação no Funcional-----	60
4)	Derivada Funcional-----	60

	pg
APÊNDICE B	
Simetria no Método Celular Variacional-----	61
APÊNDICE C	
Potencial Molecular de Partida-----	63
APÊNDICE D	
Energia de ionização das moléculas-----	66
APÊNDICE E	
IMPLANTAÇÃO DO PROGRAMA DO MÉTODO CELULAR VARIACIONAL (MCV)	
1) Reestruturação do programa-----	69
2) O programa no DEC-10-----	72
3) Função de cada programa-----	73
4) Execução dos programas-----	75
5) Entrada de dados-----	75
6) Descrição dos dados-----	76
7) Convergência do potencial no MCV-----	82
REFERÊNCIAS-----	89

## ÍNDICE DAS TABELAS

	pg
I - Posição atômica-----	39
II - Relação entre funções de base, representações e funções simetrizadas-----	46
III - Número de coeficientes de expansão-----	48
IV - Parâmetros para o potencial de partida-----	48
V - Definição das geometrias-----	49
VI - Áreas das superfícies entre as células-----	49
VII - Número de pontos e volume da região externa das células-----	50
VIII - Contribuição eletrônica-----	51
IX - Auto energia para os orbitais e energias totais	52
X - Distribuição de carga por orbitais, por átomo base (1,2,6)-----	52
XI - Energias de ionização-----	53

## ÍNDICE DAS FIGURAS

	pg
I.1 - Divisão do espaço molecular em células-----	5
I.2 - Construção das células atômicas-----	6
III.1 - Regiões celulares para expansão da função de onda-----	30
III.2 - Célula com esferas truncadas-----	33
IV.1 - Etano, configuração estrela-----	37
IV.2 - Etano, configuração eclipsada-----	37
IV.3 - Arranjo atômico do etano estrela-----	39
IV.4 - Esferas inscritas nas células-----	40
IV.5 - Definição do ângulo $\beta$ -----	42
IV.6 - Células atômicas da molécula do etano-estrela-	43
IV.7 - Eixos de simetria da molécula do etano-estrela	44
E.1 - Segmentos Funcionais S-----	69
E.2 - Configuração Núcleo-Ramos-----	70
E.3 - Convergência do potencial-----	84

## ÍNDICE DOS DIAGRAMAS

	pg
I - Potencial de ionização-----	54
II - Correlação orbital do método MCV-----	55

## I N T R O D U Ç Ã O

Este trabalho constitui-se em uma das primeiras verificações da aplicabilidade do Método Celular Variacional (MCV) para moléculas com estrutura espacial não compacta. Para moléculas com esta característica, como é o caso de moléculas orgânicas, não são aplicáveis outros métodos de cálculo de estrutura eletrônica, tal como o Método de Espalhamento Múltiplo (MS).

Embora o MS apresente um tempo de processamento menor e bons resultados para a resolução da estrutura eletrônica de sistemas poliatômicos suficientemente compactos, a aproximação "Muffin-Tin" que este utiliza para o potencial, introduz uma grande fonte de erros. O Método Celular Variacional desenvolvido por L.G. Ferreira, J.R. Leite, M.L. Siqueira [1, 3] e outros, torna-se uma boa aproximação para a resolução deste tipo de moléculas.

Neste trabalho, calculou-se a configuração eletrônica e energia de ionização da molécula do etano ( $C_2H_6$ ) na sua configuração espacial "estrela", obtendo-se a ordenação correta dos níveis de energia.

No Capítulo I, descreve-se as principais características do Método Celular Variacional e o funcional para a energia de um estado monoelétrônico. No Capítulo II, a energia total de um sistema poliatômico é discutida. No Capítulo III, descreve-se como é realizado o cálculo das energias e densidades monoelétrônicas no Método Celular Variacional. No Capítulo IV, o Método Celular Variacional é aplicado para a molécula do etano e os resultados obtidos são discutidos e comparados com resultados experimentais. Faz-se um correlacionamento com os resultados da molécula do metano ( $\text{CH}_4$ ). No Apêndice E encontra-se os critérios usados para implantar o programa, relativo ao Método Celular Variacional, no DEC-10.

## CAPÍTULO I

### MÉTODO CELULAR VARIACIONAL

#### I.1 INTRODUÇÃO AO MÉTODO CELULAR VARIACIONAL

O Método Celular Variacional (MCV) obtém soluções aproximadas da equação de Schrödinger monoelétrica utilizando-se do método celular [5,6] e do método variacional [7].

O método MCV possui grande arbitrariedade na partição do volume molecular em células, onde expande-se diferentemente as funções de onda. Os coeficientes desta expansão são escolhidos de modo a que a função de onda e sua derivada normal sejam contínuas nas fronteiras das células. O potencial molecular decorre da superposição de potenciais esféricamente simétricos centrados nos sítios atômicos, os quais estão contidos nas células.

O formalismo variacional atribui grandes vantagens ao método MCV, dentre os quais, o de que variações na energia total de sistemas poliatômicos implica em variações de segunda ordem nos pesos dos pontos para as integrações superficiais, e nos parâmetros: 1) da expansão das funções de onda; 2) do potencial

coulombiano; 3) da densidade de carga eletrônica; 4) do potencial usado nas equações de Schrödinger monoelétrônicas.

Além disto, a forma variacional escolhida para o funcional da energia monoelétrica é a que permite substituir as condições de contorno por condições variacionais para as funções tentativas. Essas condições são as que as funções devem satisfazer nas superfícies das células. As funções tentativas, empregadas para determinar a energia, são geradas a partir das soluções de problemas de campos centrais dentro de cada célula. As funções que minimizam a energia devem ser contínuas, com derivadas contínuas, em todas as superfícies de separação introduzidas no sistema.

O formalismo variacional também é utilizado para obter a energia total do sistema. Neste caso, parte-se do funcional proposto por Hohenberg-Kohn-Sham [4,8] dependente da densidade de carga.

O método MCV não utiliza potenciais e densidades de carga "muffin-tin" [1,3,11,12], utilizado no Método do Espalhamento Múltiplo (MS) [10]. Entretanto, o fato de não ser conhecido exatamente o funcional da energia de "Exchange" e correlação, contido no funcional da energia total, pode ser uma fonte de imprecisão principalmente para sistemas com baixa densidade eletrônica.

## I.2 PARTIÇÃO DO ESPAÇO MOLECULAR EM CÉLULAS

O Método Celular Variacional (MCV), na aproximação de Born-Oppenheimer, divide o espaço molecular em células, que envolvem cada sítio atômico. Observam-se, nesta aproximação, três regiões distintas para a distribuição de carga: a) próxima ao núcleo, uma distribuição aproximadamente esférica; b) afastada dos núcleos, influência dos íons vizinhos; c) uma região com distribuição intermediária entre as duas anteriores.

Na divisão do espaço molecular (exemplificada na Figura I.1), cada célula contém uma esfera, com raio  $R_i$ , centrada no sítio atômico. Define-se assim, duas regiões: a região  $i'$  dentro da esfera inscrita e a região  $i$  entre a esfera inscrita e o contorno da célula. Entretanto, nem sempre as células estão disjuntas, então, fica definida a superfície  $S_{ij}$  na sobreposição das células  $i$  e  $j$ . Além disto, todas as células são envolvidas por uma célula externa cuja região interna estende-se ao infinito, e a região externa contém: o espaço molecular circunscrito por uma esfera de raio  $R_0$  e as fronteiras das células.

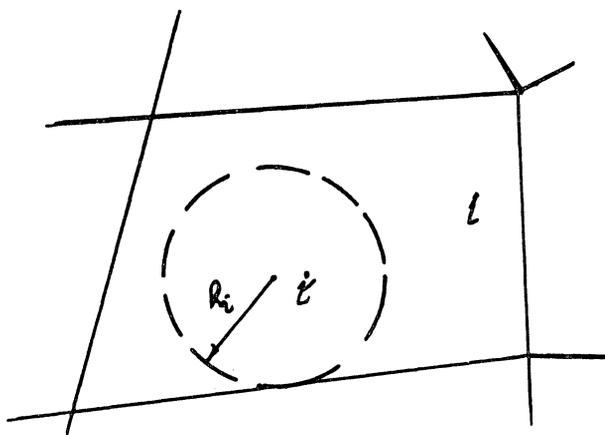


Figura I.1 - Divisão do espaço molecular em células

### 1.3 DEFINIÇÃO DAS CÉLULAS

As células devem ser definidas de forma a preencherem todo o espaço molecular [1]. Utilizam-se para isto os parâmetros  $R_i$  e  $\rho_i$ . Onde com  $R_i$ , raio centrado na posição atômica  $Q_i$ , obtém-se o tamanho das células; e junto com  $R_j$ , a definição da interface  $\rho_{ij}$ ; com  $\rho_i$  obtêm-se a forma das células (ver Figura I. 2).

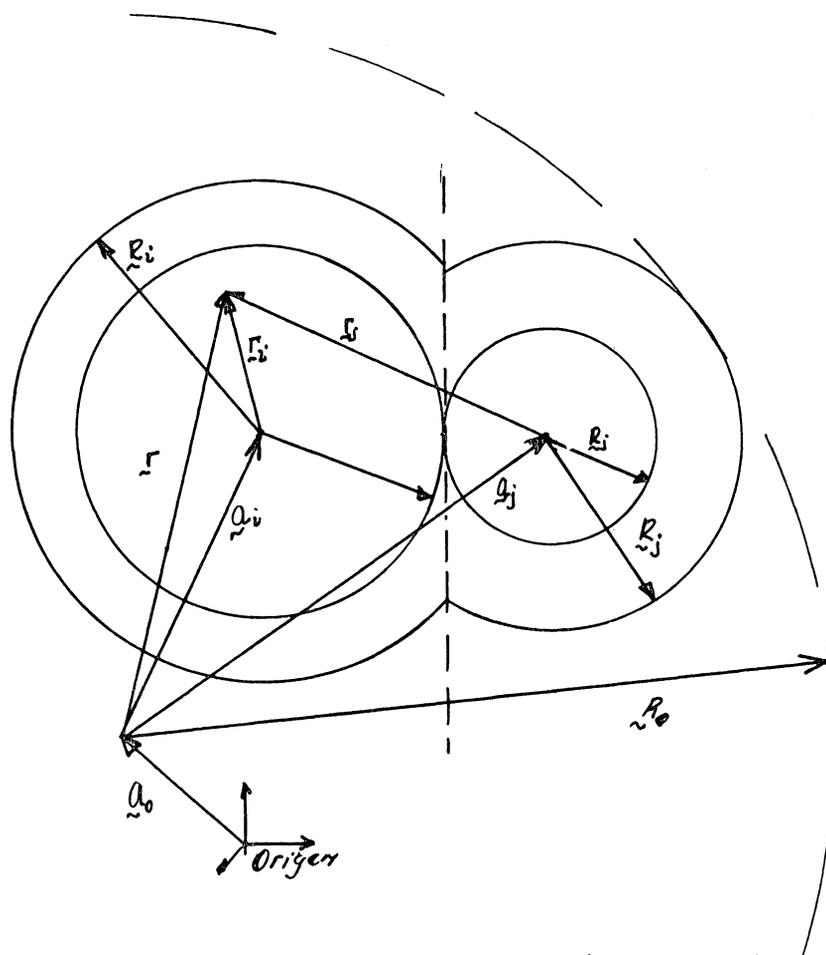


Figura I-2 - Construção das células atômicas.

Diz-se que um ponto P pertence a uma célula i se para  $i \neq j$  seja válida a relação

$$\mu_i (\tilde{r}_i^2 - R_i'^2) < (\tilde{r}_j - R_j'^2) \mu_j \quad (\text{I.1})$$

onde  $\tilde{r}_i = \tilde{r} - \underline{a}_i$

$\tilde{r}$  : vetor posição do ponto P

$\underline{a}_i$  : vetor posição do centro da célula i

$R_i', R_j'$  : parâmetros que definem o tamanho das células i e j

A relação:

$$R_i + R_j = |\underline{a}_j - \underline{a}_i| \quad (\text{I.2})$$

denota a condição que minimiza a região entre a esfera interna e o contorno da célula, sendo que

$R_i, R_j$  : raios das esferas internas

$|\underline{a}_j - \underline{a}_i|$  : distância interatômica

No caso em que  $R_i \equiv R_i'$  a fronteira entre as células i e j, não-disjuntas, fica definida por  $|\mathfrak{B}|$ :

$$\tilde{r}_i^2 - R_i^2 = \frac{\mu_i}{\mu} (\tilde{r}_i^2 - R_j^2) \quad (\text{I.3})$$

$$r_i^2 - R_i^2 < \gamma_k / \gamma_i (r_k^2 - R_k^2), \quad k \neq i, j \quad (\text{I.4})$$

Pode-se escrever a equação (I.3) como:

$$\begin{aligned} (\gamma_i - \gamma_j) r_i^2 - 2\gamma_j (a_i - a_j) \cdot \hat{u} r_i + \gamma_j R_j^2 + \\ - \gamma_j R_i^2 - \gamma_j (a_i - a_j)^2 = 0 \end{aligned} \quad (\text{I.5})$$

onde  $\hat{u}$  denota o vetor unitário na direção do raio vetor  $\vec{r}_i$ , i.é,

$$\vec{r}_i = r_i \hat{u} \quad (\text{I.6})$$

Sendo  $\gamma_i \neq \gamma_j$  na equação (I.5) tem-se a equação de uma esfera. Para  $\gamma_i = \gamma_j = 1$  e  $c \neq 0$  obtém-se a equação do plano

$$2 \vec{r}_i \cdot (a_i - a_j) = (a_i^2 - R_i^2) - (a_j^2 - R_j^2) \quad (\text{I.7})$$

Também, um ponto P pertence a célula externa 0 se:

$$\gamma_0 (r_0^2 - R_0^2) < (r_i^2 - R_i^2), \quad \rho / \gamma_0 < 0 \quad (\text{I.8})$$

A fronteira entre a célula i e a célula externa fica definida por:

$$\gamma_0 (r_0^2 - R_0^2) = r_i^2 - R_i^2 \quad (\text{I.9})$$

que são calotas esféricas dadas por

$$r^2 - 2r \frac{(a_i - \gamma_0 a_0)}{1 - \gamma_0} + \gamma_0 (R_0^2 - a_0^2) + (a_i^2 - R_i^2) = 0 \quad (\text{I.10})$$

centradas em

$$\underline{c}_{i,0} = \frac{a_i - \gamma_0 a_0}{1 - \gamma_0} \quad (\text{I.11})$$

e com raios

$$\underline{R}_{i,0}^2 = \frac{R_i^2 - \gamma_0 R_0^2}{1 - \gamma_0} + \gamma_0 \frac{(a_i - a_0)^2}{(1 - \gamma_0)^2} \quad (\text{I.12})$$

Escolhendo-se a origem do sistema de referência coincidente com o centro da célula externa, tem-se

$$\underline{c}_{i,0} = \frac{a_i}{1 - \gamma_0} \quad (\text{I.13})$$

$$\underline{R}_{i,0}^2 = \frac{R_i^2 - \gamma_0 R_0^2}{1 - \gamma_0} + \frac{\gamma_0 a_i^2}{(1 - \gamma_0)^2} \quad (\text{I.14})$$

onde os valores de  $\gamma_0$  variam a forma da célula externa. Assim,

para  $\gamma_0 \rightarrow -\infty$ ; a fronteira tende à esfera de raio  $R_0$

para  $\gamma_0 \rightarrow 0$ ; a fronteira tende à esfera de raio  $R_i$

#### I.4 PONTOS DAS SUPERFÍCIES DE INTEGRAÇÃO

Os pontos das superfícies para as integrações superficiais ficam definidos |1| escolhendo-se, para a célula  $i=1$ ,  $N_\theta$  valores de  $\cos \theta$  e  $N_\phi$  valores de  $\phi$ , tais que

$$\cos \theta_m = -1 + \frac{2}{N_\theta} (m-1 + \gamma_m) ; \quad \gamma_m = 1, 2, \dots, N_\theta \quad (\text{I.15})$$

$$\phi_n = -\pi + \frac{2\pi}{N_\phi} (n-1 + \gamma_n') ; \quad n = 1, 2, \dots, N_\phi \quad (\text{I.16})$$

onde  $\gamma_m$  e  $\gamma_n'$  são números aleatórios definidos entre zero e um. Os valores de  $\cos\theta$  e  $\phi$  determinam  $N_\theta N_\phi$  vetores unitários  $\hat{u}$  na célula  $i$ . Entretanto, os pontos com os quais as soluções das equações (I.4) e (I.5) tenham  $j < i$  são descartados.

Num ponto da superfície, o vetor normal será proporcional ao gradiente da parcela à esquerda da equação (I.5). Fazendo

$$\underline{y} = (V_i - V_j) \gamma_i \hat{u} - f_j (Q_i - Q_j) \quad (\text{I.17})$$

o elemento de superfície no ponto fica definido por

$$d\tilde{S}_{ij} = \frac{4\pi}{N_\theta N_\phi} \gamma_i^2 \frac{y}{y \cdot \hat{u}} \quad (\text{I.18})$$

## I.5 FUNCIONAL PARA A ENERGIA MONOELETRÔNICA

A partição do espaço molecular em células, contendo cada átomo, permite a utilização de potenciais esfericamente simétricos em todas as regiões da molécula. Em cada célula resolve-se o problema de campo central, e geram-se funções tentativas  $\psi_i$  relativas às regiões  $i$ ; e  $\psi_i'$  relativas às regiões  $i'$ .

Referente a esta decomposição, escreve-se para a energia monoelétrica  $\mathcal{E}$  a equação na qual as parcelas são hermitianas [1], isto é,

$$\begin{aligned}
& \varepsilon \left\{ \sum_i \int d\tau \psi_i^* \psi_i + \sum_i \int d\tau' \psi_i^* \psi_i \right\} = \sum_i \int d\tau \nabla \psi_i^* \nabla \psi_i \\
& + \sum_i \int d\tau \psi_i^* \nabla \psi_i + \sum_i \int d\tau' \nabla \psi_i^* \cdot \nabla \psi_i' + \sum_i \int d\tau \psi_i^* \nabla \psi_i' \\
& + \frac{1}{2} \sum_{ij} \int ds \left\{ (\psi_i - \psi_j) (\partial_n \psi_j^* - \partial_n \psi_i^*) + (\psi_i^* - \psi_j^*) (\partial_n \psi_j - \partial_n \psi_i) \right\} \\
& + \sum_i \int dr (\psi_i - \psi_i') \partial_n \psi_i^* + \sum_i \int dr (\psi_i^* - \psi_i'^*) \partial_n \psi_i' \quad (I.19)
\end{aligned}$$

Onde:

$d\tau', d\tau$ : elementos de volume na região interna)  $i'$  e na região (externa)  $i$  da célula, respectivamente.

$ds$  : elemento de superfície nas interfaces  $(i, j)$

$dr$  : elemento de superfície da esfera inscrita

$\partial_n$  : derivada normal segundo a normal externa à superfície.

Impondo-se variações arbitrárias  $\delta \psi_i^*$  em  $\psi_i^*$  e  $\delta \psi_i$  em  $\psi_i$ , na equação (I.19).

Obtém-se as seguintes condições de extremo para  $\mathcal{E}$ .

-Fora da esfera inscrita:

$$[-\nabla^2 + V] \psi_i = \varepsilon \psi_i \quad (I.20)$$

-Na superfície da célula:

$$\psi_i - \psi_j = 0 \quad (\text{I.21})$$

$$\partial_n \psi_i - \partial_n \psi_j = 0 \quad (\text{I.22})$$

-Na superfície da esfera inscrita:

$$\psi_i - \psi'_i = 0 \quad (\text{I.23})$$

$$\partial_n \psi_i - \partial_n \psi'_i = 0 \quad (\text{I.24})$$

-Dentro da esfera inscrita:

$$\left[ -\nabla^2 + V \right] \psi'_i = \epsilon \psi'_i \quad (\text{I.25})$$

Decorre disto que uma solução variacional para a função de onda monoelétrica será aquela que satisfaça a equação de Schrödinger, para um dado potencial  $V$  e energia  $\epsilon$ . Além disto, tanto as funções de onda quanto suas derivadas normais deverão ser contínuas nas fronteiras de separação das diversas regiões.

A continuidade da função de onda, nas superfícies de contorno das células, será forçada. Para isto, utiliza-se do funcional da energia monoelétrica e impõem-se, separadamente, que a descontinuidade seja nula através de um vínculo, tal como:

$$\oint ds \partial_n h_{i\lambda}^{(2)} (\psi_i - \psi_j) = 0 \quad (\text{I.26})$$

onde

$$h_{i\lambda}^{(2)} = r^{-(l+1)} Y_{\lambda}(\hat{r}_i)$$

Entretanto, este vínculo modifica a equação secular para a determinação dos autovalores  $\epsilon$ , mas não modifica o processo de determinação.

## CAPÍTULO II

### ENERGIA TOTAL DE UM SISTEMA POLIATÔMICO

#### II.1 FUNCIONAL DA ENERGIA TOTAL

No Método Celular Variacional (MCV), determina-se a energia total de um sistema poliatômico utilizando um funcional dependente da densidade de carga. Este funcional foi proposto por Hohenberg-Kohn-Sham [4,8] e no MCV também depende de uma densidade de carga modelo  $n(r)$  [3], ou seja:

$$E = \sum_{\alpha} K[\Psi_{\alpha}^*, \Psi_{\alpha}] + U[n-p, c] - S[p] + E_{xc}[n] + \int v(r)[n-p] d\bar{v} \quad (\text{II.1})$$

onde:

$\Psi_{\alpha}$  : função de onda monoelétrica no estado  $\alpha$

$n(r)$  : densidade de carga modelo

$p(r)$  : densidade de prótons, dada por

$$\rho(\underline{r}_i) = \sum_i \delta(\underline{r}_i) \quad (\text{II.2})$$

$c(\underline{r})$ : potencial coulombiano, escrito como:

$$c(\underline{r}) = 2 \int \frac{\rho(\underline{r}') - \rho(\underline{r})}{|\underline{r} - \underline{r}'|} d\underline{r}' \quad (\text{II.3})$$

$\rho(\underline{r})$ : densidade eletrônica real

$$\rho(\underline{r}) = \sum_{\alpha} \psi_{\alpha}^* \psi_{\alpha} \quad (\text{II.4})$$

$\theta(\underline{r})$ : função multiplicadora de Lagrange.

A energia cinética dos elétrons descrita pelo funcional, que no método celular apresenta integrais de superfície, será escrita da (II.1) como:

$$\sum_{\alpha} K [\psi_{\alpha}^*, \psi_{\alpha}] = - \sum_{\alpha} \int \psi_{\alpha}^* \nabla^2 \psi_{\alpha} d\tau \quad (\text{II.5})$$

onde o somatório estende-se sobre todos os estados ocupados  $\alpha$ .

O segundo e terceiro termo de (II.1) são funcionais da energia eletrostática de uma densidade de carga

$$q = n - p \quad (\text{II.6})$$

onde,  $U$  tem a forma

$$U = -\frac{1}{2} \int [\rho(\underline{r}) - p(\underline{r})] c(\underline{r}) d\underline{r} \quad (\text{II.7})$$

sendo que o funcional  $S[p]$  refere-se a auto-energia protônica, que

deve ser descontada da energia eletrostática da distribuição  $(n-p)$ .

O quarto termo  $E_X[n]$  deve-se a previsão feita por Hohenberg e Kohn [4], sendo o funcional de "exchange" e correlação, cuja forma exata não se conhece. Entretanto, para sistemas de densidade alta, tem-se boas aproximações deste funcional.

O último termo de (II.1) foi introduzido com o objetivo de se poder trabalhar com as duas densidades, a real  $\rho(r)$  e a modelo  $n(r)$ .

## II.2 CONDIÇÃO DE EXTREMO DO FUNCIONAL DA ENERGIA TOTAL

A energia total  $E$  será correta quando efetuadas variações arbitrárias em  $\psi_\alpha, \psi_\alpha^*, n(r), c(r), v(r)$  e estas grandezas permanecerem estacionárias.

Assim, fazendo uma variação  $\delta\psi_\alpha^*$  em  $\psi_\alpha^*$  o funcional  $E[\psi_\alpha, \psi_\alpha^*, n, v, c]$  deve ser estacionário, i.é,

$$\frac{\delta E[\psi_\alpha, \psi_\alpha^*, n, v, c]}{\delta \psi_\alpha^*} = 0 \quad (\text{II.8})$$

que leva à condição:

$$[-\nabla^2 + v(r)] \psi_\alpha = \epsilon_\alpha \psi_\alpha \quad (\text{II.9})$$

ou seja,  $\psi_\alpha$  deverá ser solução da equação de Schrödinger monoelétrica, onde o potencial  $v(r)$  será:

$$V(\underline{r}) = U(\underline{r}) = c(\underline{r}) + E_{xc}(\underline{r}) \quad (\text{II.10})$$

sendo  $E_{xc}(\underline{r})$  o potencial de "exchange". Portanto,  $v(\underline{r})$  fica sendo o potencial monocletrônico  $V(\underline{r})$ .

Impondo-se variações  $\Delta v$  no potencial  $U(\underline{r})$  no ponto  $\underline{r} = \underline{r}_0$ , obtém-se:

$$\frac{\delta E}{\delta U(\underline{r}_0)} = 0 \quad (\text{II.11})$$

Implicando em que  $\rho(\underline{r}_0) = n(\underline{r}_0)$ , i.é, a densidade modelo  $n(\underline{r}_0)$  será a densidade real  $\rho(\underline{r}_0)$  em  $\underline{r} = \underline{r}_0$ .

Variando de  $\Delta n$  a densidade modelo  $u(\underline{r})$  no ponto  $\underline{r} = \underline{r}_0$ , obtém-se:

$$\frac{\delta E}{\delta n(\underline{r}_0)} = 0 \quad (\text{II.12})$$

implicando em

$$\frac{\delta U}{\delta n} = c(\underline{r}) \quad (\text{II.13})$$

i.é, a energia  $E$  será estacionária com relação a variações na densidade modelo  $u(\underline{r})$ , caso obtenha-se o potencial coulombiano para  $\frac{\delta U}{\delta n}$ .

A variação  $\Delta c$  em  $c(\underline{r})$  no ponto  $\underline{r} = \underline{r}_0$  conduz a

$$\frac{\delta U}{\delta n} = c \quad e \quad \frac{\delta U}{\delta c} = 0 \quad (\text{II.14})$$

condições com as quais tem-se o funcional,  $U[n, c]$ , da energia eletrostática.

Agora, pode-se reescrever o funcional da energia total como:

$$E[\Psi_{\alpha}, \Psi_{\alpha}^*, n, v, c] = \sum_{\alpha} f_{\alpha} \epsilon_{\alpha} + E_{xc}[n] + U[n, p, c] + S[p] - \int d^3r V(r) u(r) \quad (\text{II.15})$$

sendo que, o grau de ocupação do estado de energia  $\epsilon_{\alpha}$  será dada por  $f_{\alpha}$ .

### II.3 POTENCIAL COULOMBIANO

Sendo  $Q(r)$  uma distribuição da carga esfericamente simétrica relativa a posição atômica, então, o potencial coulombiano apenas dependerá de  $r$ , isto é,

$$c(r) = 2 \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad (\text{II.16})$$

o qual satisfaz a equação de Poisson.

$$\nabla^2 c = -8\pi \rho(r) \quad (\text{II.17})$$

A equação (II.16) pode ser decomposta como:

$$c(r) = \frac{2Q(r)}{r} + 8\pi \int_0^{\infty} \rho(r') r' dr' \quad (\text{II.18})$$

onde:

$$Q(r) = \int_0^r [\eta_i(r) - Z_i \delta(\zeta)] d\zeta \quad (\text{II.19})$$

é a carga dentro de uma esfera de raio  $r$ . Entretanto, em cada região do espaço molecular escreve-se o potencial coulombiano de maneira distinta, ou seja:

a)  $r < R_i$  ; região (interna)  $i'$

$$\phi_i'(r) = \phi_i'(r) + D_{i0}' h_{i0}^{(1)}(\zeta) \quad (\text{II.20})$$

onde:

$$\phi_i'(r) = \frac{-2Z_i}{r} + \frac{8\pi}{r} \int_0^r \eta_i(r) r^2 dr - 8\pi \int_0^r r \eta_i(r) dr \quad (\text{II.21})$$

$$h_{i0}^I(\zeta) = r_i^{\ell(3-2I)+1-I} Y_\lambda^I(r_i); \quad p/ I=1,2 \quad (\text{II.22})$$

A expressão  $h_{i0}^I(r)$  corresponde às soluções, da equação de Laplace, regulares na origem ( $I=1$ ) e no infinito ( $I=2$ ). Os coeficientes  $D_{i0}'$  são parâmetros determinados variacionalmente.

b)  $r > R_0$  ; região (interna)  $0'$

$$\phi_0'(r) = \phi_0'(r) + D_{00}' h_{00}^{(2)}(r) \quad (\text{II.23})$$

onde:

$$\Phi'_0 = -8\pi \int_0^{\infty} \eta_0(r') r'^2 dr' + 8\pi \int_0^{\infty} r \eta_0(r') dr' \quad (\text{II.24})$$

$$D'_0 = 2 \sqrt{4\pi} Z_0 \quad (\text{II.25})$$

$$Z_0 = 4\pi \int_0^{\infty} r^2 \eta_0(r) dr - \sum_i Z_i \quad (\text{II.26})$$

sendo que,  $Z_0$  denota o excesso de cargas negativas na molécula.

c)  $R_i < r < (r_{ij})$  ; região (externa) i

$$\phi_i(r) = \phi_i(r) + \sum_{i=1}^2 D_{i0}^I \left| \frac{r}{r_{i0}} \right| \quad (\text{II.27})$$

onde:

$$\phi_i(r) = \sum_{k=1}^M A_{ik} r^k \quad (\text{II.28})$$

No caso da seguinte aproximação em série da distribuição de carga

$$\eta_i(r) = \sum_{k=1}^M \alpha_{ik} r^{k-2} \quad (\text{II.29})$$

a equação (II.27) satisfaz a equação de Poisson

$$\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r \phi_i) = -8\pi \eta_i(r) \quad (\text{II.30})$$

Os coeficientes  $A_{ik}$  e  $Q'_{ik}$  ficam relacionados por

$$A_{ik} = -8\pi \frac{Q'_{ik}}{k(k+1)} \quad (\text{II.31})$$

onde os coeficientes (para  $k=1,2$ ) são escolhidos objetivando manter a energia eletrostática estacionária e o potencial contínuo na superfície da esfera inscrita [2].

d)  $r=R_i$  ; superfície esférica de raio  $R_i$  .

O potencial fica

$$c'_i(R_i) = \frac{D'_{i0}}{\sqrt{4\pi}} \cdot \frac{2Q_i}{R_i} - 8\pi \int_0^{R_i} r \eta_i(r) dr \quad (\text{II.32})$$

e a derivada normal

$$\mathcal{L}_n c(R_i) = \frac{2Q_i}{R_i^2} \quad (\text{II.33})$$

onde:

$$Q_i = \mathcal{E}_i - 4\pi \int_0^{R_i} r^2 \eta_i(r) dr \quad (\text{II.34})$$

e)  $r=R_0$  ; superfície esférica de raio  $R_0$  .

O potencial fica:

$$c'_0(R_i) = \frac{2Q_0}{R_0} + 8\pi \int_{R_0}^{\infty} r \eta_0(r) dr \quad (\text{II.35})$$

e a derivada normal

$$\frac{\partial C_0}{\partial n} = 2Q_0/R_0 \quad (\text{II.36})$$

onde:

$$Q_0 = Z_0 - 4\pi \int_{R_0}^{\infty} n_0(r) r^2 dr \quad (\text{II.37})$$

#### II.4 FUNCIONAL DA ENERGIA ELETROSTÁTICA

Num espaço molecular não particionado, a expressão para o funcional da energia eletrostática da distribuição (n-p) será dada por

$$U[q, c] = \int d\tau q(\underline{r}) c(\underline{r}) - \frac{1}{16\pi} \int d\tau \nabla c \cdot \nabla c \quad (\text{II.38})$$

onde  $q(\underline{r}) = n(\underline{r}) - p(\underline{r})$ . Se o potencial coulombiano é definido pela equação variacional

$$\frac{\delta U[q, c]}{\delta c} = 0 \quad (\text{II.39})$$

obtem-se a equação de Poisson

$$\nabla^2 c = - 8\pi q \quad (\text{II.40})$$

Disto decorre que  $c(\underline{r})$  terá de ser solução de (II.40) de modo que

$$c(r) = 2 \int \frac{q(r')}{|r-r'|} dr' \quad (\text{II.41})$$

será solução por ser a única a convergir no infinito, e o funcional  $U[q, c]$  reduz-se a fórmula (II.7).

Com o espaço molecular particionado, utiliza-se a forma do funcional acrescida de integrais de superfície [3].

$$\begin{aligned} U[q, c, c'] &= \int d\tau q(r) c(r) - \frac{1}{16\pi} \int d\tau \nabla c \cdot \nabla c + \\ &+ \frac{1}{16\pi} \sum_{ij} \int dS (c_i - c_j) (\partial_n c_i - \partial_n c_j) + \\ &+ \frac{1}{8\pi} \sum_i \int d\tau (c_i - c_i) \partial_n c_i \end{aligned} \quad (\text{II.42})$$

onde:

$c'_i(r)$  : potencial coulombiano dentro da esfera inscrita.

$c_i(r)$  : potencial coulombiano fora da esfera inscrita.

Neste caso,  $U[q, c, c']$  deve ser estacionário tanto para variações  $\delta c$  do potencial real  $c(r)$  quanto para variações  $\delta c'$  do potencial real  $c'(r)$ . Isto conduz às equações:

i) na esfera inscrita:

$$\nabla^2 c'_i(r) = - 8\pi q(r) \quad (\text{II.43})$$

ii) fora da esfera inscrita:

$$\nabla^2 c_i(r) = -8\pi q_i(\underline{r}) \quad (\text{II.44})$$

iii) na superfície da esfera inscrita de raio  $R_i$ :

$$c_i'(R_i) - c_i(R_i) = 0 \quad (\text{II.45})$$

$$c_i - c_j = 0 \quad (\text{II.46})$$

$$\partial_n c_i + \partial_n c_i' = 0 \quad (\text{II.47})$$

$$\partial_n c_i + \partial_n c_j = 0 \quad (\text{II.48})$$

Assim a equação de Poisson fica satisfeita para soluções variacionais que sejam contínuas e com derivadas normais contínuas.

O funcional da energia eletrostática na forma (II.42) permite utilizar potenciais tentativos descontínuos nas superfícies de separação. Reagrupando os termos da (II.42) segundo as condições de contorno e no caso de satisfazer a (II.18) em toda a região molecular, obtém-se

$$\begin{aligned} U[u, p, c, c'] = & \frac{1}{2} \sum_i \int \frac{q_i}{r_i} (c_i) d\tau + \frac{1}{2} \sum_i \int \frac{q_i'}{r_i} c_i' d\tau' + \\ & - \frac{1}{16\pi} \sum_{ij} \int ds (c_i \partial_n c_j - c_j \partial_n c_i) + \frac{1}{16} \sum_i \int d\tau (c_i' - c_i) \partial_n c_i + \\ & - \frac{1}{16\pi} \sum_i \int d\tau c_i (\partial_n c_i + \partial_n c_i') \end{aligned} \quad (\text{II.49})$$

## II.5 TERMOS NÃO ESFÉRICOS NO POTENCIAL COULOMBIANO

As equações (II.20), (II.23) e (II.27), quando corrigidas com termos multipolares |2|, passam a ter a forma:

$$\zeta_i'(r) = \phi_i'(r) + L_i'(r) \quad (\text{II.50})$$

$$e_i'(r) = \phi_i(r) + L_i(r) \quad (\text{II.51})$$

onde, para  $i \neq 0$

$$L_i'(r) = \sum_{\lambda} D_{i\lambda}' h_{i\lambda}^{(1)'}(r) \quad (\text{II.52})$$

para  $i = 0$

$$L_0'(r) = \sum_{\lambda} D_{0\lambda}' h_{0\lambda}^{(2)'}(r) \quad (\text{II.53})$$

e

$$L_i(r) = \sum_{\lambda} D_{i\lambda}^I h_{i\lambda}^I(r) \quad (\text{II.54})$$

A continuidade do potencial na esfera inscrita requer, para  $i \neq 0$ , que

$$D_{i\lambda}' R_i^l = D_{i\lambda}^{(1)'} R_i^l + D_{i\lambda}^{(2)'} R_i^{-l-1} \quad (\text{II.55})$$

e, para  $i=0$

$$D_0' R_0^{-l-1} = D_{0\lambda}^{(1)'} R_0^{-l-1} + D_{0\lambda}^{(2)'} R_0^{-l-1} \quad (\text{II.56})$$

ou seja, os potenciais  $\zeta'$  e  $\zeta_0$  podem ser acrescidos de uma constante sem alterar a estabilidade do funcional  $U$ , já que

$$\frac{\partial U}{\partial \phi'_{i0}} = 0 \quad (\text{II.57})$$

$$\sum_i \frac{\partial U}{\partial \phi''_{i0}} = 0 \quad (\text{II.58})$$

A necessidade da continuidade dos potenciais  $\phi'_0$  e  $\phi_0$ , na superfície da esfera de raio  $R_0$ , implica no ajuste das constantes  $\phi''_{i0}$  e  $\phi'_{0i}$ . A constante  $\phi'_{00}$  fica definida como na (II.25). Agrupando as equações (II.55) e (II.56) obtém-se:

$$\phi'_{i\lambda} R_i^{l s_i + \frac{1}{2}(s_i - 1)} = \sum_i \phi'_{i\lambda} R_i^{I(l(3-2I)+1-I)} \quad (\text{II.59})$$

O termo de expansão  $h_{i\lambda}^I$  sendo escrito como

$$h_{i\lambda}^I = r^{l(3-2I)+1-I} Y_l^m(r) \quad (\text{II.60})$$

O funcional da energia eletrostática [9] tendo os potenciais com correção multipolar fica:

$$\begin{aligned} U[n-p, e, c'] - S[\gamma] &= \frac{Q_0 \epsilon_0}{R_0} + \int_{R_0}^{\infty} 4\pi r \rho_0(r) dr + \quad (\text{II.61}) \\ &+ \frac{1}{2} \int_{R_0}^{\infty} 4\pi r^2 \rho_2(r) \phi_2'(r) dr + \frac{1}{2} \sum_i Q_i \phi_i'(R_i) + \\ &- \sum_i \sum_{k=1}^M Q_i R_i^k A_{ik} - \sum_i \sum_j Q_i h_0^I(R_i) \phi_{i0}^I + \\ &+ \sum_i \sum_{k=1}^M \sum_j \sum_{l=1}^M A_{ik} \langle ik | j l \rangle A_{je} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_i \sum_{k=1}^M \sum_{j,\mu,J} D_{j\mu}^J \langle j\mu J | ik \rangle A_{ik} \\
& + \sum_{i\lambda I} \sum_{j\mu J} D_{i\lambda}^I \langle i\lambda I | j\mu J \rangle D_{j\mu}^J
\end{aligned}$$

onde:

$$\begin{aligned}
\langle ik | j\ell \rangle = & -\frac{1}{32\pi} \int ds_{ij} \left[ (\partial_n r_i^k) r_j^\ell + r_i^k (\partial_n r_j^\ell) \right] + \\
& - \delta_{ij} \frac{k(k+1) + \ell(\ell+1)}{32\pi} \int_{\text{FORA}} dr r^{k+\ell-2} + \delta_{ij} s_i \frac{k+\ell}{2} R_i^{k+\ell+1}
\end{aligned} \tag{II.62}$$

$$\begin{aligned}
\langle j\mu J | ik \rangle = & -\delta_{ij} \frac{1}{16\pi} \int ds \left[ (\partial_n r^k) h_\mu^J(r) - r^k (\partial_n h_\mu^J(r)) \right] + \\
& - \frac{1}{16\pi} \int ds \left[ (\partial_n r_i^k) h_{j\mu}^J + r_i^k (\partial_n h_{j\mu}^J) \right] + \\
& s_i \delta_{ij} \delta_{\mu 0} \frac{k+1}{2} R_i^{k+1} h_0^J(R_i)
\end{aligned} \tag{II.63}$$

$$\begin{aligned}
\langle i\lambda I | j\mu J \rangle = & \frac{\delta_{ij} \delta_{\mu 0} \delta_{\lambda 0}}{32\pi} (1-s_i) R_i^{3-I-J} + \\
& - \delta_{ij} \delta_{\lambda \mu} (2\ell+1) \left[ 1 - (3-I-J) s_i \right] R_i^{(2\ell+1)(3-I-J)} + \\
& - (1/32\pi) \int ds \left[ h_{i\lambda}^I \partial_n h_{j\mu}^J + (\partial_n h_{i\lambda}^I) h_{j\mu}^J \right]
\end{aligned} \tag{II.64}$$

## CAPITULO III

### ENERGIAS E DENSIDADES MONOELETRÔNICAS

#### III.1 MATRIZ SECULAR PARA UM ESTADO MONOELETRÔNICO

No Método Celular Variacional, expande-se a função de onda monoelétrica  $\Psi$ , de maneira diferente nas regiões  $i$ ,  $i'$  e  $\emptyset$  (ver Figura III.1).

Na região  $i'$ , dentro da esfera inscrita, a função de onda do estado monoelétrico será expandida como:

$$\Psi_{i'} = \sum_{\lambda} B_{i'\lambda} g_{i'\lambda}(r) \quad (\text{III.1})$$

onde  $\lambda$  corresponde ao par  $(l, m)$  de momento angular e

$$g_{i'\lambda} = R_{\ell}(r) Y_{\ell}^m(\hat{r}_i) \quad (\text{III.2})$$

sendo  $R_{\ell}(r)$  solução da equação radial de Schrödinger finita na origem.

Na região (externa)  $i$ , a função fica:

$$\psi_i = \sum_{I=1,2} A_{i\lambda}^{(I)} f_{i\lambda}^{(I)}(\underline{r}) \quad (\text{III.3})$$

Exluindo-se a origem da célula, existem duas soluções particulares para a equação radial de Schrödinger, as quais corresponde, a dois conjuntos de condições de contorno na superfície da esfera, indexados por (I), sendo os  $A_{i\lambda}^{(I)}$  coeficientes variacionais, determinados juntamente com os  $B_{i\lambda}$ , de modo a manter a estabilidade da energia  $\mathcal{E}$ . Sendo que

$$f_{i\lambda}^{(I)}(\underline{r}) = R_{\ell}^{(I)}(r_i) Y_{\lambda}(\hat{r}_i) \quad (\text{III.4})$$

onde

$$\underline{r}_i = \underline{r} - \underline{a}_i$$

e  $R_{\ell}^{(2)}$  satisfaz às condições:

$$R_{\ell}^{(1)}(R_i) = 1 \quad (\text{III.5})$$

$$\partial_n R_{\ell}^{(1)}(R_i) = 0 \quad (\text{III.6})$$

Sendo  $R_i$  raio da esfera inscrita, também

$$R_{\ell}^{(2)}(R_i) = 0 \quad (\text{III.7})$$

$$\partial_n R_{\ell}^{(2)}(R_i) = 1 \quad (\text{III.8})$$

Onde  $\partial_n$  denota a derivada normal na superfície da esfera inscrita.

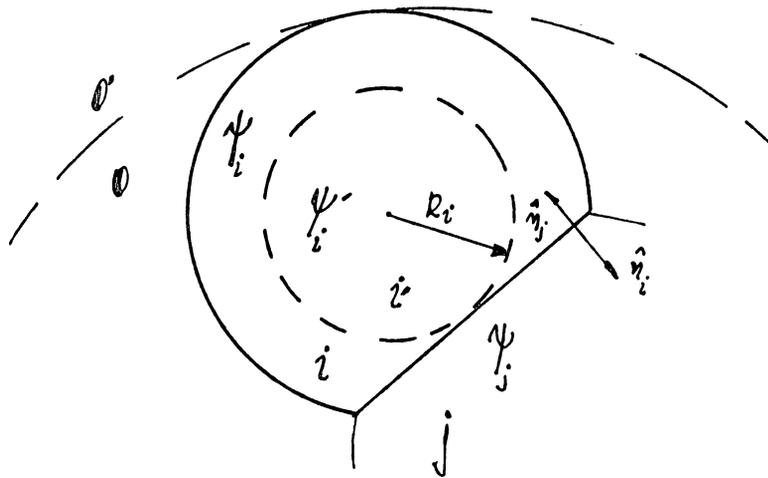


Figura III.1  
Regiões celulares para expansão da função de onda

Na região (externa)  $O'$  da célula externa, tem-se:

$$\psi^{(0)} = \sum_{\lambda} B_{0\lambda} g_{0\lambda}(\underline{r}) \quad (\text{III.9})$$

com

$$g_{0\lambda}(\underline{r}) = R_{\lambda}(r_0) Y_{\lambda}(r_0^{\wedge}) \quad (\text{III.10})$$

sendo  $R_{\lambda}(r_0)$  finita no infinito.

As funções  $\psi_i$  e  $\psi_i'$  devem satisfazer a

$$-\nabla^2 \psi_i + V \psi_i = \epsilon \psi_i \quad (\text{III.11a})$$

$$-\nabla^2 \psi_i' + V \psi_i' = \epsilon \psi_i' \quad (\text{III.11b})$$

reduzindo, assim, a equação (I.19) em

$$\epsilon \left\{ \sum_i \int d\tau \psi_i^* \psi_i + \sum_i \int d\tau' \psi_i'^* \psi_i' \right\} = \sum_i \int d\tau \psi_i^* (-\nabla^2 + V) \psi_i \quad (\text{III.12})$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_i \int d\tau \psi_i^* (-\sigma^2 + V) \psi_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \int dS [\psi_i \frac{\partial}{\partial n} \psi_j^* + \psi_j \frac{\partial}{\partial n} \psi_i^* + \\
& + \psi_i^* \frac{\partial}{\partial n} \psi_j + \psi_j^* \frac{\partial}{\partial n} \psi_i] + \sum_i \int d\tau (\psi_i - \psi_i') \frac{\partial}{\partial n} \psi_i^* + \\
& \frac{1}{2} \sum_i \int d\tau (2 \psi_i^* \frac{\partial}{\partial n} \psi_i' + \psi_i \frac{\partial}{\partial n} \psi_i^* + \psi_i^* \frac{\partial}{\partial n} \psi_i) \quad (III.12)
\end{aligned}$$

onde transformaram-se as integrais sobre a superfície da célula em integrais sobre a superfície da esfera inscrita [9].

O funcional da energia do elétron deve ser extremo com relação a variação  $\delta \psi_i^*$ , da função de onda  $\psi_i^*$ , dentro da esfera inscrita. Então

$$\sum_I A_{i\lambda}^I R_e^I(r_i) = B_{i\lambda} R_e(r_i) \quad (III.13)$$

Ou seja, a equação radial de Schrödinger deve ser resolvida para a energia  $\mathcal{E}$ , onde os coeficientes  $A_{i\lambda}^{(I)}$  e  $B_{i\lambda}$  ficam relacionados por (III.13).

Contudo, o funcional da energia do elétron deve, também, ser extremo em relação a variação  $\delta \psi_i^*$  na função  $\psi_i^*$ , correspondendo a região (externa)  $i$ ; disto chega-se a equação secular

$$\sum_{j\mu J} \langle i\lambda I | \mathcal{H} | j\mu J \rangle A_{j\mu}^J = 0 \quad (III.14)$$

com

$$\langle i\lambda I | \mathcal{H} | j\mu J \rangle = \delta_{ij} 2 (C_{j\mu}^J - \mathcal{E}) N_{j\mu}^{IJ} + \langle i\lambda I | \mathcal{H} | j\mu J \rangle \quad (III.15)$$

onde

$$N_{\mu}^{IJ} = \int d\tau \int_{i\lambda}^{I*} \int_{i\lambda}^J \quad (\text{III.16})$$

Os elementos  $i \neq j$  de  $\mathcal{H}$  entre células diferentes serão:

$$\langle i\lambda I | \mathcal{H} | j\mu J \rangle = \int dS \left[ f_{j\mu}^J \partial_n f_{i\lambda}^{I*} + f_{i\lambda}^{I*} \partial_n f_{j\mu}^J \right] \quad (\text{III.17})$$

e os elementos  $i=j$

$$\begin{aligned} \langle i\lambda I | \mathcal{H} | i\lambda J \rangle &= R_i^2 R_e^J(R_i) R_e^I(R_i) \partial_n R_e^I(R_i) / R_e^I(R_i) + \\ &+ \frac{1}{2} R_i^2 \left[ R_e^I \partial_n R_e^J + R_e^J \partial_n R_e^I \right] \end{aligned} \quad (\text{III.18})$$

que, juntamente com as condições de contorno sobre as funções radiais,  $R_e^I$ , ficam

$$\langle i\lambda 1 | \mathcal{H} | i\mu 1 \rangle = 2 R_e^2 \delta_{i\mu} \left[ \frac{1}{R_e} \frac{dR_e}{dr} \right] \quad (\text{III.19})$$

$$\langle i\lambda 1 | \mathcal{H} | i\mu 2 \rangle = R_e^2 \delta_{\mu\lambda} \quad (\text{III.20})$$

$$\langle i\lambda 2 | \mathcal{H} | i\mu 2 \rangle = 0 \quad (\text{III.21})$$

Com as funções  $R_e^I$ , soluções da equação radial de Schrödinger com potencial esfericamente simétrico, obtem-se as energias  $\epsilon_{i\mu}^I$ . Estas energias devem ser tais que minimizem o funcional, i.é., devem satisfazer a condição

$$\frac{\delta \epsilon}{\delta R_e^I} = 0 \quad (\text{III.22})$$

mas devido a pouca diferença em relação a  $\epsilon$ , autoenergia do elétron, a equação (III.15) pode ser resolvida para  $e^I_{i\lambda} = \epsilon$ .

### III.2 DENSIDADE ELETRÔNICA DE UM ESTADO MONOELETRÔNICO

Nas várias regiões da célula a densidade eletrônica média pode ser determinada de duas maneiras. Na primeira, usa-se a definição da densidade média em termos de funções de onda; neste caso sempre se obtém valores positivos. Na segunda, nem sempre se obtém valores positivos, relaciona-se a densidade eletrônica média com a derivada funcional da energia eletrônica média e a derivada funcional da energia eletrônica em relação a energia potencial, ou seja:

$$S_i(r_0) \rho_i(r_0) = \frac{\delta \epsilon}{\delta V_i(r_0)} \quad (\text{III.23})$$

onde:

$\rho_i(r_0)$ : densidade média, em relação ao centro da célula, ver figura (III.2)

$S_i(r_0)$ : área da superfície da esfera de raio truncada ou não pelo contorno da célula.

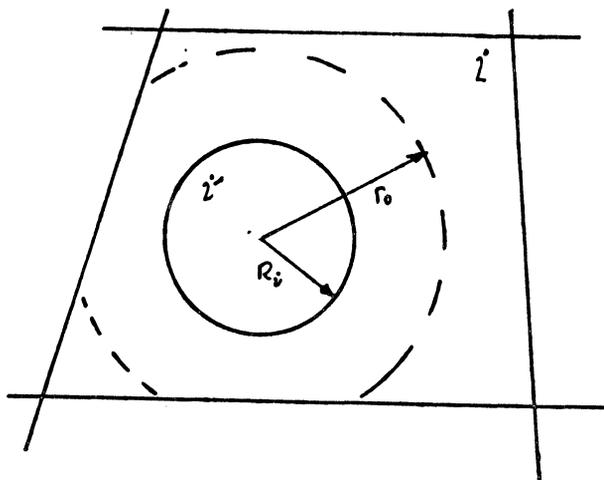


Figura III.2  
Célula com esferas truncadas

A densidade média fica definida por

$$S_i(r_0) \rho_i(r_0) = \int d\tau \delta(r-r_0) \psi_i^*(r) \psi_i(r) \quad (\text{III.24})$$

e a área em  $r_0$ , por:

$$S_i(r_0) = \int d\tau \delta(r-r_0) \quad (\text{III.25})$$

ou

$$S_i(r_0) = S_i r_0^2 \sum_{ij} \int dS_{ij} \frac{dn_{r_i}}{r_i^2} \theta \left[ S_i(r_i - r_0) \right] \quad (\text{III.26})$$

caso  $r_0 < r_i$  ou  $r_0 > R_0$  obtem-se:

$$S_i(r_0) = 4\pi r_0^2 \quad (\text{III.27})$$

onde a integração em (III.26) corresponde aos pontos sobre o contorno da célula.

A densidade eletrônica dentro da esfera inscrita será:

$$4\pi r_0^2 \rho_i(r_0) = \sum_{\lambda} A_{i\lambda}^{* (1)} A_{i\lambda}^{(1)} \left[ \frac{r_0 R_e(r_0)}{R_0(R_i)} \right]^2 \quad (\text{III.28})$$

Na região (externa) i, transforma-se a integral da equação(III.24) em integrais de superfície devido a não esfericidade desta região. Assim, sobre a superfície da célula i, tem-se:

$$S_i(r_0) \rho_i(r_0) = \sum_j \int dS \left[ \psi_i^* \frac{\partial \psi_i}{\partial V_i(r_0)} - \frac{\partial \psi_i^*}{\partial V_i(r_0)} \psi_i \right] \quad (\text{III.29})$$

Agora, em vez de determinar a densidade eletrônica em todos os pontos da região (externa)  $i$ , procura-se uma solução em série, como:

$$n_i(r_0) \approx \sum_{k=1}^M \alpha_{ik} r^{k-2} \quad (\text{III.30})$$

onde os coeficientes  $\alpha_{ik}$  são determinados pela condição de que

$$\varepsilon = \int_{\text{FORA}} dr S_i(r) \left[ n_i(r) - \sum_k \alpha_{ik} r^{k-2} \right]^2 \quad (\text{III.31})$$

seja um mínimo, i.é.,

$$\frac{d\varepsilon}{d\alpha_{ik}} = 0 \quad (\text{III.32})$$

então

$$\sum_i \alpha_{ik} \int_{\text{FORA}} dr S_i(r) r^{k+L-2} = \int dr S_i(r) \rho_i(r) r^{k-2} \quad (\text{III.33})$$

ou

$$\alpha_{ik} = \sum_K M_{ij;k,L}^{-1} \int dr S_i(r) \rho_i(r) r^{k-2} \quad (\text{III.34})$$

onde o fator de forma  $M_{ij;k,L}$  escrito como integral de superfície fica:

$$M_{ij;k,L} = \sum_j \int ds_j \frac{\partial \Gamma_i}{\partial \Gamma_j} \frac{\Gamma_i^{k+L-1} - R_j^{k+L-1}}{k+L-1}$$

## CAPÍTULO IV

### APLICAÇÃO DO MÉTODO CELULAR VARIACIONAL PARA A MOLÉCULA DO ETANO

#### IV.1 INTRODUÇÃO

A escolha da molécula do etano ( $C_2H_6$ ) para aplicação do Método Celular Variacional deve-se à sua característica de não ser compacta e à presença de divergências quanto à sua configuração eletrônica.

A molécula do etano presente, no estado fundamental, duas configurações de equilíbrio. O etano, na configuração estrela, tem o arranjo atômico mostrado na Figura (IV.1), onde os átomos de hidrogênio estão nos vértices dos triângulos e os carbonos no centro dos mesmos. A Figura (IV.2) apresenta o etano na configuração eclipsada. Existe a possibilidade do radical metil rotacional segundo o eixo Z. A barreira de potencial para a rotação interna é, experimentalmente, de 2,8 Kcal/mol, sendo que a configuração em estrela é a mais estável.

Existem duas hipóteses mais comuns para explicar a maior estabilidade do etano-estrela, ou seja: a) de que a barreira de

rotação interna do etano decorra, principalmente, de termos de "overlap" e repulsão de troca entre os elétrons dos hidrogênios [14,19], b) de que a barreira de rotação é devida à natureza ligante e antiligante dos átomos de hidrogênio vicinais no etano estrela [14-17,19].

Ocorrem também, divergências quanto à configuração eletrônica do etano na configuração estrela. As divergências restringem-se à ordenação da configuração eletrônica.

Este trabalho tem o objetivo de verificar a aplicabilidade do Método Celular Variacional para a obtenção da configuração eletrônica de moléculas não compactas calculando-se o espectro dos níveis de energia e potenciais de ionização da molécula do etano.

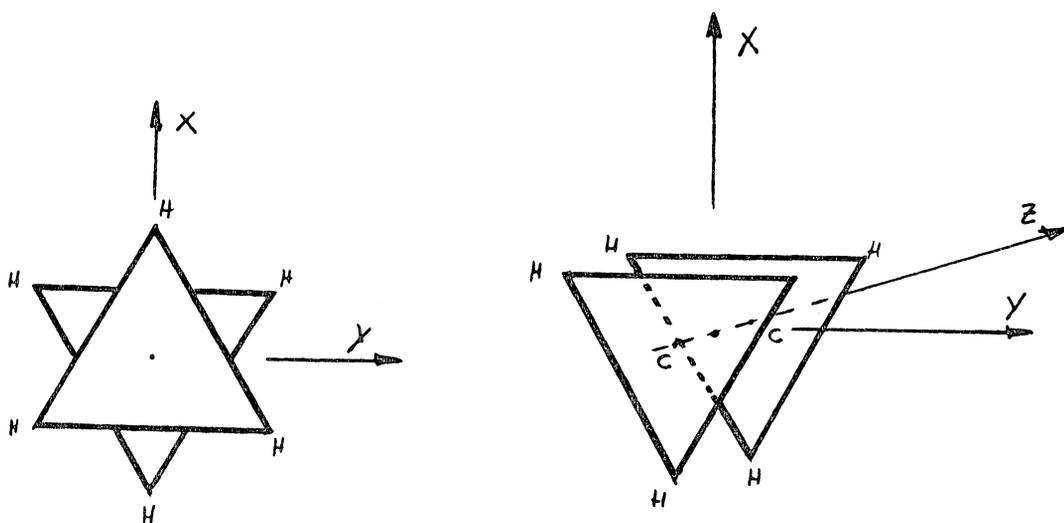


Figura IV.1 - etano configuração estrela

Figura IV.2 - etano configuração eclipsada

## IV.2 GEOMETRIA DO ETANO-ESTRELA

Os parâmetros moleculares para o etano são [18]:

.comprimento da ligação carbono-carbono

$$\bar{C}C = 1.543 \text{ \AA}$$

.comprimento da ligação carbono-hidrogênio

$$\bar{C}H = 1.102 \text{ \AA}$$

.ângulo da ligação carbono-hidrogênio

$$\alpha = 109.62^\circ$$

As posições atômicas são determinadas da seguinte maneira: o eixo Z contém os dois átomos de carbono e o centro do sistema de coordenadas que é equidistante aos carbonos. Os átomos de hidrogênio estão acima e abaixo do plano YZ, conforme a Figura (IV.3). Desta forma as posições atômicas ficam definidas pelas expressões:

$$a = \bar{C}H \cdot \sin(180 - \alpha)$$

$$b = \bar{C}H \cdot \cos(180 - \alpha) + d$$

$$c = \frac{\sqrt{3}}{2} a$$

$$d = \bar{C}C / 2$$

conforme a Tabela I.

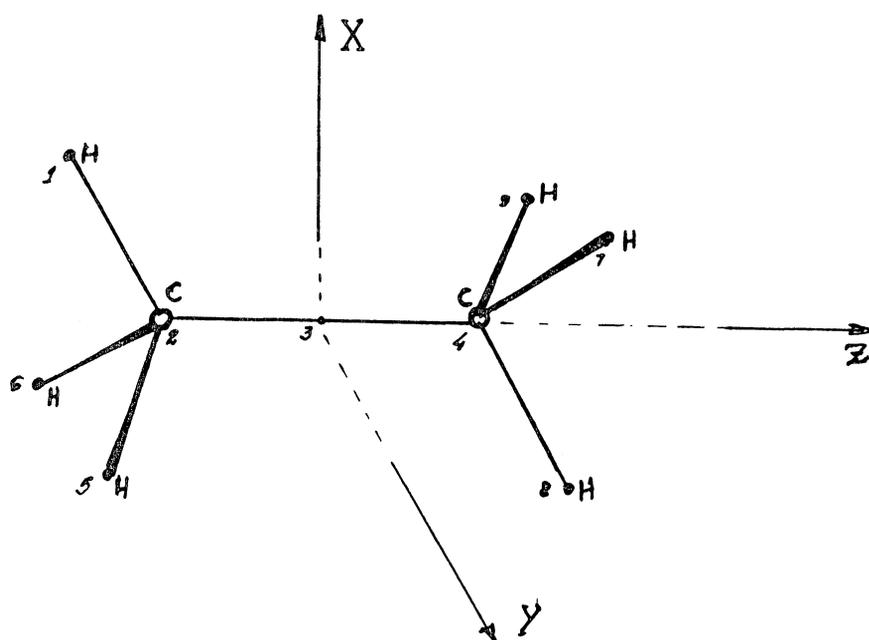


Figura IV.3 - Arranjo atômico do etano estrela

TABELA I - Posições Atômicas

E I X O S

Nº	ÁTOMO	X	Y	Z
1	H	a	0.	-b
2	C	0.	0.	-d
3	esfera externa	0.	0.	0.
4	C	0.	0.	d
5	H	-a/2	c	-b
6	H	-a/2	-c	-b
7	H	a/2	c	b
8	H	-a/2	0.	b
9	H	a/2	-c	b

### IV.3 DEFINIÇÃO DAS CÉLULAS DO ETANO

As formas das células são restritas pela condição de que as esferas internas das células dos carbonos e dos hidrogênios estejam se tangenciando, isto é, estejam o mais próximas possível, sem se recobrirem, conforme a Figura (IV.4). Isto fica satisfeito se  $R_C$  e  $R_H$  estiverem relacionados por:

$$R_C^2 = \bar{C}\bar{H} \left( \bar{C}\bar{C} - \bar{C}\bar{H} \right) + R_H^2 \quad (\text{IV.1})$$

onde:

$R_C$  : raio da calota esférica da célula do carbono

$R_H$  : raio da calota esférica da célula do hidrogênio,

sendo que  $R_H$  fica restrito ao intervalo:

$$\left( \bar{C}\bar{H} - \frac{\bar{C}\bar{C}}{2} \right) \leq R_H \leq \bar{C} \quad (\text{IV.2})$$

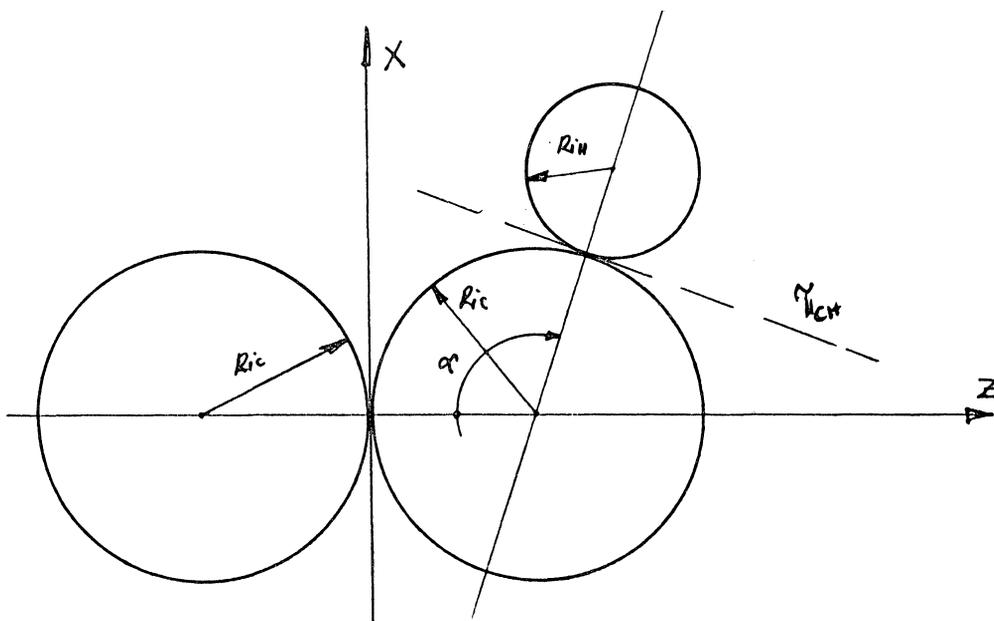


Figura (IV.4)-Esferas inscritas nas células

O conjunto de todas as células está inscrito numa célula externa, esférica, centrada na origem do sistema de coordenadas, definida pelo raio  $R_0$ , dado por:

$$R_0 \geq \left[ T^2 + R_H^2 + 1,2 (T \cdot R_H) \right] \quad (\text{IV.3})$$

onde

$$T = \left[ c\bar{H}^2 + \left( \frac{c\bar{c}}{2} \right)^2 - c\bar{c} \cdot c\bar{H} \cdot \cos \alpha \right]^{1/2}$$

Através do parâmetro  $\rho_0$  são controlados os tamanhos das superfícies sobre as quais são realizadas as integrações. As fronteiras entre átomos não ligantes são suprimidas com uma escolha conveniente de  $\rho_0$  juntamente com  $R_H$ .

Usando-se as equações (I.13) e (I.14) obtém-se a expressão:

$$\rho_0 \approx \left[ \frac{R_C^2 - B^2 - d^2}{R_0^2 - B^2} \right] (\tan \beta + 1) \quad (\text{IV.4})$$

onde

$$B = c + b \tan \beta - R_{iH} \left( \frac{\cos 2\beta}{\cos \beta} \right) \cos \lambda$$

$$\lambda = \arcsin \left( \frac{a}{2 \cdot c\bar{H}} \right)$$

$$\beta = \arctan \left( \frac{b-d}{c} \right)$$

sendo que  $R_C$  é dado pela equação (IV.1) e  $R_{iH}$ , o raio da esfera inscrita na célula do hidrogênio, está restrito ao mesmo inter-

valo de  $R_H$  dado na equação (IV.2). O ângulo  $\beta$  está definido na Figura (IV.5).

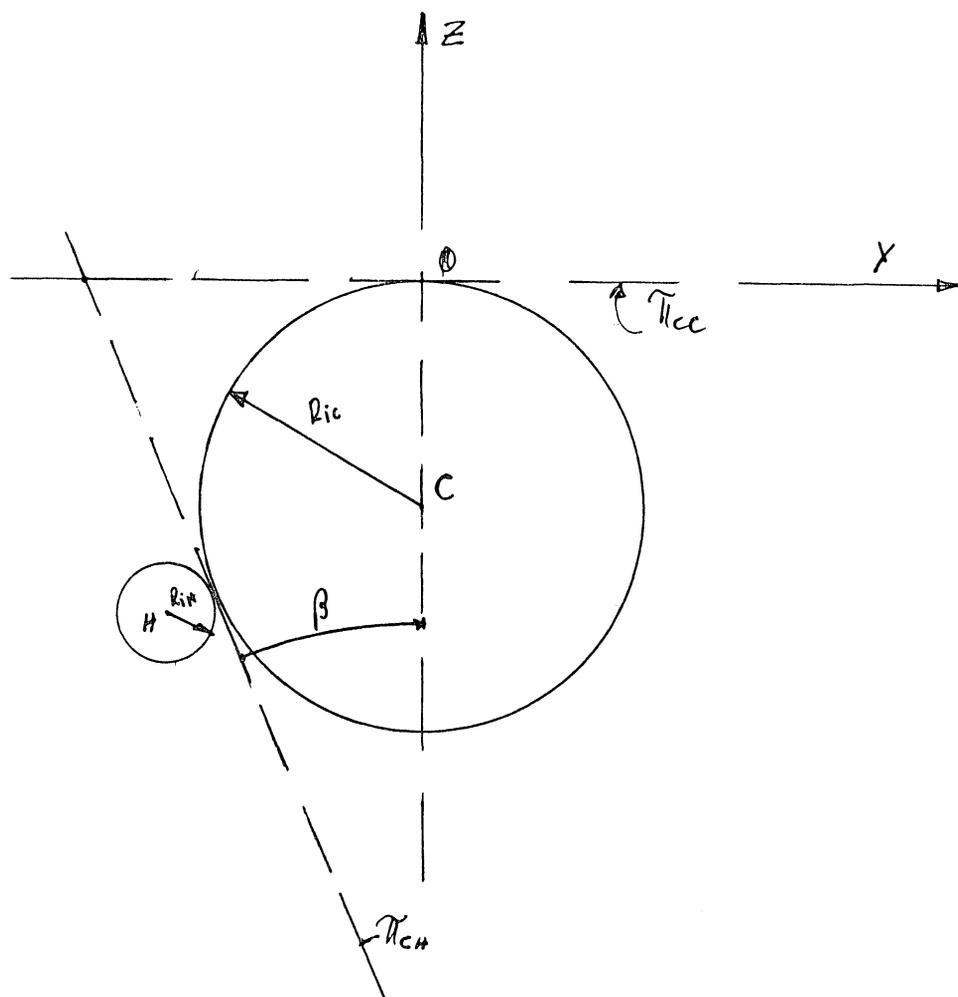


Figura IV.5 - Definição do ângulo  $\beta$

A expressão (IV.4) fornece um  $\rho_0$  máximo na condição de não ocorrência de fronteiras entre átomos não ligantes. A mesma expressão também pode ser utilizada para a configuração eclipsada da molécula do etano, desde que o termo em tangente na equação (IV.4) seja suprimido. Este termo é proveniente do fato de que as células dos hidrogênios, na configuração estrela, avançam além do plano XY, conforme mostra a Figura (IV.6). Quando  $\rho_0 \rightarrow 0$  e  $R_H$  tem o seu limite mínimo, dado pela equação (IV.2), as

células dos hidrogênios apresentam uma região externa,  $i$ , minimizada. Quando  $V_0 \rightarrow \infty$ , as fronteiras externas das células atômicas tendem a coincidir com a fronteira da célula externa e as regiões externas tendem a ter um volume máximo.

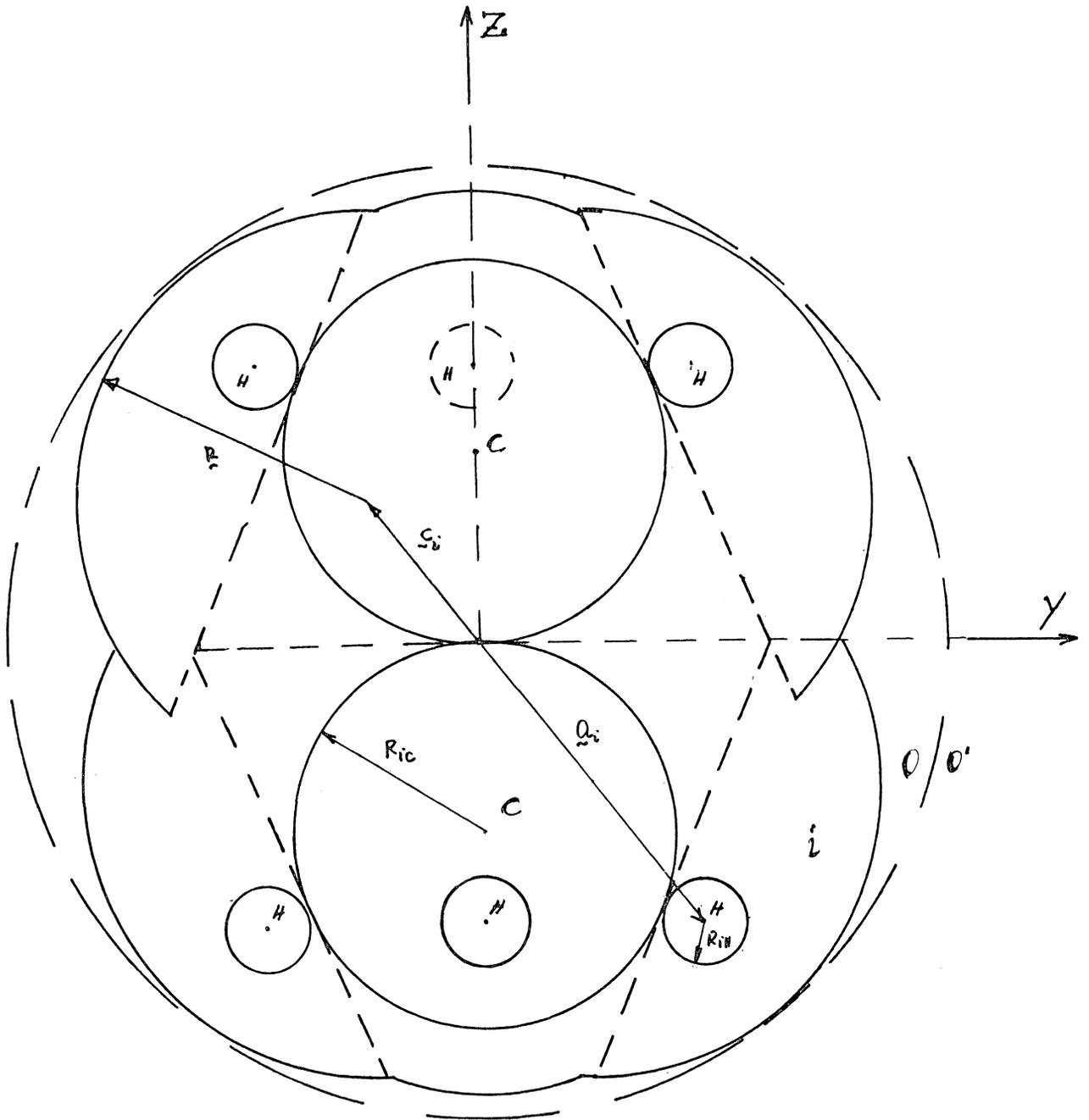


Figura IV.6 - Células atômicas da molécula do etano estrela

IV.4 SIMETRIA DOS ORBITAIS

A molécula do etano pertence ao grupo de simetria  $D_{3d}$ . Os elementos de simetria são duas rotações de  $\pi/3$  em torno do eixo Z,  $2C_3$ ; três rotações de  $\pi/2$  em torno dos eixos  $\gamma, \xi$  e  $\eta$ ,  $3C_2$ , conforme a Figura (IV.7) e a inversão,  $i$ .

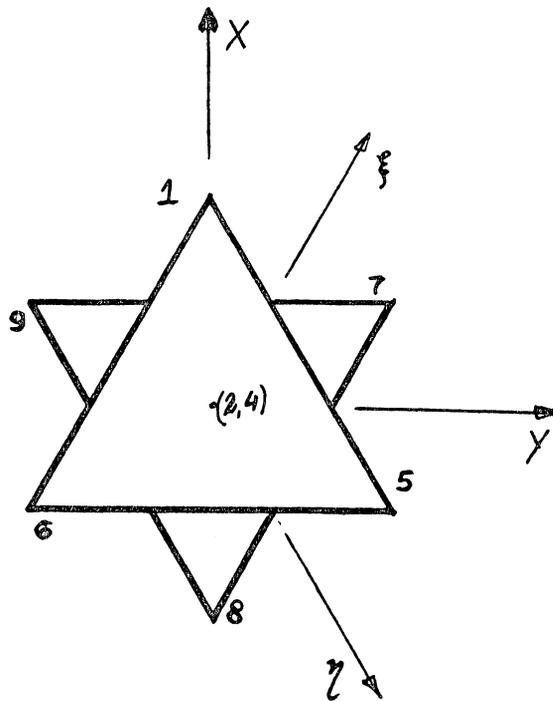


Figura IV.7 - Eixos de simetria da molécula do etano estrela.

As representações irredutíveis deste grupo são designadas por:  $A_{1g}$ ,  $A_{2g}$ ,  $E_g$ ,  $A_{1u}$ ,  $A_{2u}$ ,  $E_u$ . Os estados pertencentes à representação A não são degenerados, enquanto os representados por E são duplamente degenerados. Os sub-índices 1 e 2 classificam os orbitais segundo rotação de  $\pi/2$  e as letras g e u refe

rem-se a serem simétricos ou antissimétricos, sob inversão, respectivamente.

Quanto aos orbitais moleculares, existem duas ordenações previstas para as configurações orbitais do etano-estrela. A primeira sendo:

$$1a_{1g} < 1a_{2u} < 2a_{1g} < 2a_{2u} < 1e_u < 3a_{1g} < 1e_g$$

onde  $1a_{1g}$  e  $1a_{2u}$  pertencem ao "core" do átomo de carbono [18, 20-22]. Na segunda ordenação, o estado  $1e_g$  é menor que o estado  $3a_{1g}$  [25]. Experimentalmente alguns trabalhos confirmam a primeira ordenação [22], enquanto que outros não distinguem entre as duas [26]. Entretanto o trabalho de Murrell [25] apresenta a segunda ordenação.

#### IV.5 ESCOLHA DOS PONTOS NA SUPERFÍCIE DE INTEGRAÇÃO E POTENCIAIS DE PARTIDA

No cálculo da equação secular (III.14), algumas das integrações nas superfícies das células devem ser efetuadas numericamente.

Seja  $f(\underline{r})$  uma função genérica. A integral de  $f(\underline{r})$  sobre a superfície pode se aproximada por:

$$\int f(\underline{r}) ds = \sum_P W_P f(\underline{r}_P)$$

onde  $W_P$  é uma função peso. Os pontos  $\underline{r}_P$  são selecionados sobre

a superfície S. A escolha dos pontos ocorre segundo explicado no item (I.4), onde para cada elemento de superfície escolhe-se um ponto e procura-se o conjunto destes que forneça o melhor valor para a área da superfície de contorno da célula.

Quando aos coeficientes de expansão da função de onda, o seu número deve ser compatível com o número total de pontos em cada interface. Em cada célula, o total dos coeficientes depende do valor máximo do momentum angular ( $l_{\text{máx}}$ ) usado na expansão da função. Através da simetria da molécula obtem-se o número de funções simetrizadas em cada representação até o  $l_{\text{máx}}$  considerado.

No caso do grupo  $D_{3d}$ , a Tabela II fornece o número total de funções de base para cada espécie.

TABELA II - Relação entre funções de base, representação e funções simetrizadas

ESPÉCIE 1

	$l_{\text{máx}}$	
REP.	0	1
$A_{1g}$	1	2
$E_g$	1	2
$A_{2u}$	1	2
$E_u$	1	2

ESPÉCIE 2

	$l_{\max}$			
REP.	0	1	2	3
$A_{1g}$	1	2	3	4
$E_g$	0	1	2	3
$A_{2u}$	1	2	3	4
$E_u$	0	1	2	3

ESPÉCIE 3

	$l_{\max}$									
REP.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$A_{1g}$	1	1	2	2	3	3	4	4	5	5
$E_g$	0	0	1	1	2	2	3	3	4	4
$A_{2u}$	0	1	1	2	2	3	3	4	4	5
$E_u$	0	1	1	2	2	3	3	4	4	5

O superscripto da equação (III.3) implica em dois coeficientes de expansão para cada função simetrizada. A Tabela III relaciona, por representação, os coeficientes em função de  $l_{\max}$ . Assim, no caso da representação  $A_{1g}$ , nas superfícies entre as células do hidrogênio e carbono contribuem com 12 coeficientes, tendo  $l_{\max}$  1 e 3 respectivamente.

TABELA III - Número de coeficientes de expansão

ESP.	$P_{\text{ind}z}$	$A_{\text{ng}}$	$E_g$	$A_{2u}$	$E_u$
1	1	4	4	4	4
2	2	6	4	6	4
	3	8	6	8	6
3	6	8	6	6	6
	8	10	8	8	8
	9	10	8	10	10

Conforme o apêndice C, a densidade eletrônica utilizada nos potenciais de partida é aproximada pela expressão:

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

onde  $N_1$ ,  $N_2$ ,  $\delta_1$  e  $\delta_2$  são escolhidos segundo critérios variacionais. A Tabela IV apresenta estes valores. O termo de "exchange" e correlação é o de Gunnarson e Lundqvist [13].

TABELA IV - Parâmetros para Potencial de Partida

ÁTOMO	Z	$N_1 = Z/3$	$\delta_1$	$N_2$	$\delta_2$
H	1	1.0	2.0	0.0	1.0
C	6	2.0	5.8566	4.0	1.1329

## IV.6 APLICAÇÃO DO MÉTODO CELULAR VARIACIONAL AO ETANO

Na condição das esferas internas do carbono e do hidrogênio se tangenciarem, segundo a equação (IV.1), tem-se, no intervalo dado pela equação (IV.2), um número grande de opções para o tamanho das células. As geometrias escolhidas, pertencentes a este intervalo, são apresentadas na Tabela V.

TABELA V - Definição das Geometrias

GEOMETRIA	$R_H$	$R_C$	$\delta_0$
I	0.625	1.4581	-0.75
II	0.7367	1.5093	-0.20
III	1.6988	2.1497	0

Entende-se por espécie cada átomo segundo sua natureza e segundo, as operações de recobrimento de simetria. Assim, os átomos de hidrogênio, na molécula do etano, pertencem à espécie 1 e os átomos de carbono a espécie 2. A espécie 3 corresponde a célula externa a qual constitui-se numa espécie a parte. Cada espécie  $i$ , por sua vez, pertence a uma célula  $i$ , e entre as células  $i$  e  $j$  tem-se uma superfície  $S_{ij}$ . As áreas destas superfícies estão na Tabela VI relativas a cada Geometria.

TABELA VI - Áreas das Superfícies entre as células (ua)

(Espécie, espécie)	G E O M E T R I A		
	I	II	III
1,3	17.438	24.858	11.812
2,1	11.144	7.853	5.009
2,2	30.150	15.629	15.975
2,3	13.749	20.426	23.139

Usando a inequação:

$$N_p > 2(n_i + n_j) \quad (\text{IV.5})$$

onde,  $N_p$  corresponde a um número mínimo de pontos para a integração entre as superfícies das células  $i$  e  $j$ , sendo que,  $n_i$  e  $n_j$  representam o número de vetores simetrizados nas respectivas células que estão relacionadas na Tabela II. Assim, para cada Geometria o número de pontos estão representados na Tabela VII, juntamente com o volume da região externa de cada célula.

TABELA VII - Número de Pontos para integração e volume da região externa da célula.

GEOM.	SUPERFÍCIE (ESP.,ESP.)				VOLUME NA REGIAO EXTERNA DA CÉLULA (ua)		
	1,2	2,1	2,2	2,3	1	2	3
I	30	81	30	29	8.5323	21.2993	68.9183
II	38	75	18	40	4.3398	13.344	129.0376
III	31	78	19	46	18.3644	21.3485	230.1324

Com estes dados o programa entra no ciclo de auto-consistência conforme o ítem 7 do Apêndice E. Após a convergência obtém-se a contribuição eletrônica percentual, apresentada na Tabela VIII, por espécie, para cada Geometria.

TABELA VIII - Contribuição Eletrônica

ESPÉCIE	Contribuição (%)		
	GEOM. I	GEOM. II	GEOM. III
1	36.0	31.0	84.0
2	95.0	91.0	84.3
no volume molecular	81.0	85.6	92.3

Existe um compromisso entre o valor máximo do número quântico ( $l_{\text{máx}}$ ) e o tamanho da célula dada por:

$$l_{\text{máx}_i} \sim \sqrt{2} R_i \quad (\text{IV.6})$$

onde  $R_i$  é o parâmetro que define o tamanho da célula  $i$ . Quando é utilizada esta relação observa-se que a base mínima para a obtenção de convergência na Geometria I é (1,2,6). Isto é,  $l_{\text{máx}}$  para a espécie 1 (hidrogênio), espécie 2 (carbono) e espécie 3 (esfera externa) respectivamente. Por outro lado, as Geometrias II e III apresentam bases mínimas que implicam em um grande esforço computacional para sua convergência. Em função disto, descartou-se a possibilidade de um estudo exaustivo destas duas Geometrias apesar da Geometria III apresentar um ganho de carga mais favorável que as outras duas.

Na Tabela IX são relacionadas as autoenergias para os orbitais moleculares e energias totais para as diferentes bases usadas. Na Tabela X estão apresentadas, segundo a região celular, as distribuições de carga por orbitais na base (1,2,6).

TABELA IX - Autoenergia para os orbitais e energias totais ( $E_y$ )

ORBITAL	BASE 1,2,6	BASE 1,3,8
$2a_{1g}$	-1.5467	-1.4630
$2a_{2u}$	-1.1536	-0.7940
$1e_u$	-0.4278	-0.4279
$3a_{1g}$	-0.3721	-0.3552
$1e_g$	-0.3812	-0.2836

TABELA X - Distribuição de carga por orbital, por átomo

ÁTOMO	ORB.	REGIÃO CELULAR		TOTAL
		$i'$	$\hat{i}$	
H	$2a_{1g}$	0.1066	0.0366	0.1432
C		0.2768	0.4957	0.7725
H	$2a_{2u}$	0.1584	0.1364	0.2930
C		0.2366	0.3309	0.5675
H	$1e_u$	0.1041	0.0104	0.1145
C		0.0545	0.1465	0.2010
H	$3a_{1g}$	0.0491	0.0188	0.0679
C		0.1033	0.3966	0.4999
H	$1e_g$	0.1699	0.0112	0.1811
C		0.1369	0.7638	0.9007

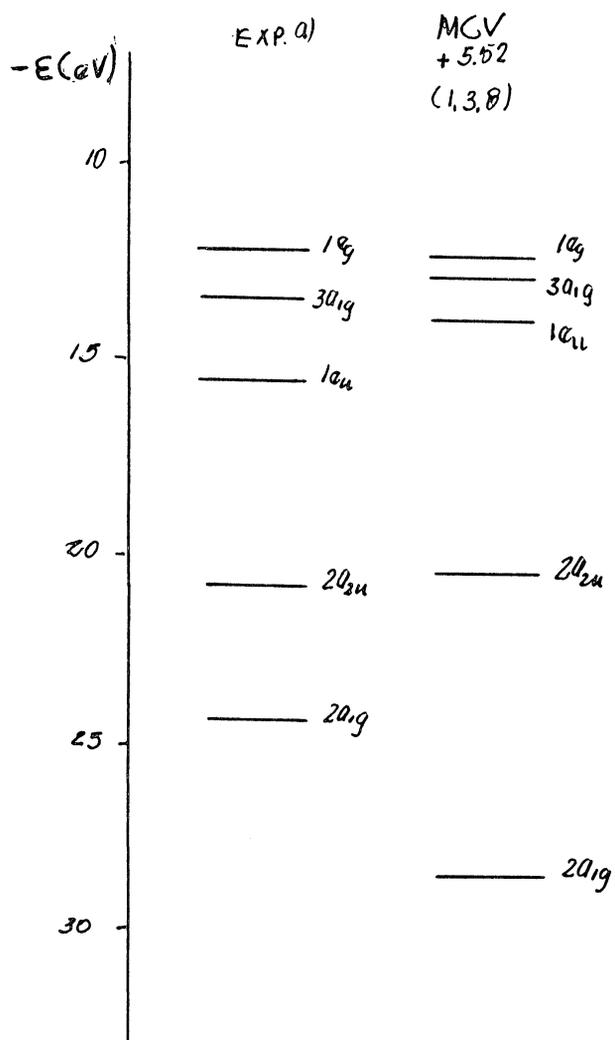
No cálculo das energias de ionização usou-se estados com ocupação  $(-1/2)$  segundo é explicado no Apêndice D. As energias de ionização estão apresentadas na Tabela XI juntamente com os valores obtidos experimentalmente. No Diagrama I são comparadas as energias de ionização, com "shifts", com os valores experimentais.

TABELA XI - Energias de ionização ( $R_y$ )

ORBITAL	BASE 1,2,6	BASE 1,3,8	EXP. *
<i>20<sub>ig</sub></i>	1.7889	1.6873	1.8012
<i>20<sub>2u</sub></i>	1.3818	1.0181	1.5439
<i>10<sub>a</sub></i>	0.6336	0.6113	1.1359
<i>30<sub>ig</sub></i>	0.6321	0.5457	0.9815
<i>10<sub>g</sub></i>	0.5755	0.4982	0.9006

\* Dey, S., et al.,

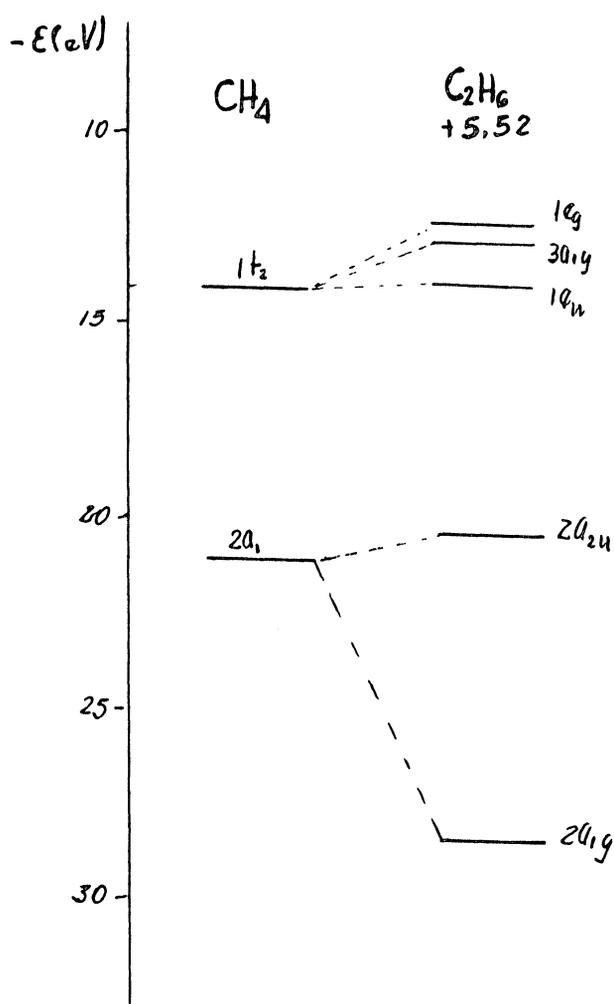
DIAGRAMA I - Potenciais de ionização



a) Dey, S.

Quando dois grupos metil unem-se para formar o etano, ocorre a remoção da degenerescência dos orbitais  $2a_1$  e  $1t_2$  do metano ( $\text{CH}_4$ ). Este desdobra-se em  $1e_g$ ,  $3a_{1g}$ ,  $1e_u$ , e o orbital  $2a_1$  do metano, em  $2a_{2u}$  e  $2a_{1g}$ . Assim, obtêm-se o Diagrama II, que mostra a correlação orbital entre o metano e o etano, ambos dados pelo MCV.

DIAGRAMA II - Correlação orbital do método MCV



## IV.7 DISCUSSÕES

Quando são utilizadas as Geometrias II e III com bases menores que as previstas pela relação (IV.6), observa-se uma inversão na ordem dos níveis. Esta inversão é tanto mais acentuada quanto maior for o volume celular. Com isto, confirma-se que estas geometrias implicam no uso de uma base muito grande para atingir a convergência do método e, portanto, num grande esforço computacional.

A Geometria I com base (1,2,6) apresenta o nível  $3a_{1g}$ , maior que  $1e_g$ . Isto ocorre pela baixa população eletrônica do nível  $3a_{1g}$ , conforme Tabela IX e X. Com o aumento da base para (1,3,8) obtem-se um ganho de carga de aproximadamente 10% para o nível  $3a_{1g}$ , e a situação se inverte. Assim, a molécula fica em uma configuração eletrônica que confirma a maioria dos cálculos teóricos [18,20-22] e os trabalhos experimentais [21,22], ainda que discordando do trabalho de Murrel e Schmidt [25].

As energias de ionização estão deslocadas de +5.52 eV das energias determinadas experimentalmente. Mesmo que se obtendo concordância na ordem destas energias com a ordem experimental, o espaçamento entre os níveis de ionização não concorda com o experimental devido os estados  $2a_{2u}$  e  $1e_u$  ainda apresentarem uma base insuficiente.

No Diagrama II, onde correlaciona-se o metano ( $CH_4$ ) e o etano ( $C_2H_6$ ) observa-se o desdobramento dos níveis  $2a_{2u}$  e  $1e_u$ . Onde, o nível  $1e_u$  está deslocado para valores positivos enquanto que o nível  $2a_{2u}$  está deslocado para valores negativos.

## C O N C L U S Õ E S

A aplicação do Método Celular Variacional para moléculas de estrutura espacial não compacta, como é o caso da molécula orgânica  $C_2H_6$ , mostrou-se efetiva para fornecer a ordem correta das auto-energias e dos potenciais de ionização, comparados com os resultados experimentais [21,22].

Os resultados apresentados podem ser ainda mais refinados pela inclusão de mais termos angulares na base utilizada para as expansões das funções de onda. Entretanto, tal inclusão ultrapassaria os objetivos deste trabalho.

As separações incorretas obtidas entre os níveis de energia de ionização bem como o deslocamento conjunto ("shift") de todos os níveis para valores mais positivos atribue-se, fundamentalmente, ao uso de uma aproximação local para o potencial de troca-correlação e ao fato da densidade de carga eletrônica modelo do método ter uma aproximação esféricamente simétrica.

No processo de se tomar a média esférica da densidade de carga eletrônica, parte da carga eletrônica que deveria, na realidade, estar situada entre os Carbonos e os Hidrogênios é

deslocada para regiões onde o potencial é mais alto. Também, neste processo, a energia total molecular é levantada.

## APÊNDICE A

### 1) FUNCIONAL

Definição: diz-se ser  $F$  um funcional da função  $u(r)$ , definida numa região  $R$ , se o valor de  $F$  depender do valor de  $u(r)$  em todos os pontos  $r$  da região de definição, então:

$$F[u] = \int g(r) u(r) dr$$

sendo  $g(r)$  uma função qualquer definida em  $R$ .

### 2) CAMPO DE DEFINIÇÃO DO FUNCIONAL

Definição: seja  $M$  uma classe de funções  $u(r)$ . Se a toda função  $u(r) \in M$  corresponde, segundo uma regra, um número determinado  $J$ , diz-se que na classe  $M$  está definida o funcional  $J$  e se escreve:

$$J = J[u(r)]$$

A classe  $M$  de funções  $u(r)$  na qual está definida o funcional denomina-se: Campo de definição do Funcional.

3) VARIAÇÃO NO FUNCIONAL

Seja  $F[u]$  o valor do funcional de  $u(x)$  e  $F[u + \Delta_n \delta(x-x_0)]$  o valor do mesmo funcional quando a função  $u(x)$  for variada de  $\Delta_n$  no ponto  $x=x_0$ , então a variação no funcional devido a esta variação na função  $u(x)$  será:

$$\delta F = F[u + \Delta_n \delta(x-x_0)] - F[u]$$

4) DERIVADA FUNCIONAL DE F

Definição: a derivada funcional de F em relação a  $u(x_0)$  no limite quando  $\Delta \rightarrow 0$  da razão  $\frac{\delta F}{\Delta_n}$ , será:

$$\frac{\delta F}{\delta u(x_0)} = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{\delta F}{\Delta}$$

então, no funcional tem-se:

$$F[u] = \int g(x) u(x) dx$$

$$\frac{\delta F}{\delta u(x_0)} = g(x_0)$$

## APÊNDICE B

### SIMETRIA NO M C V

Uma molécula possuindo alguma simetria, um átomo desta ficará especificado por dois números. Um correspondendo a espécie(e) e outro(b) referente ao número de átomo da espécie, assim:

$$i \equiv (e, b) \tag{B.1}$$

também:

$$l \equiv (l, m) \tag{B.2}$$

correspondendo ao par momento angular. Então o autovetor fica:

$$|i \lambda I \rangle = |e, b, l, m, I \rangle \tag{B.3}$$

Obtém-se o vetor simetrizado aplicando o operador de projeção no vetor, no caso do primeiro átomo da espécie (e), tem-se

$$\hat{P}_{pq}^{\uparrow} = \sum_R \Gamma(R)_{pq}^* \hat{R} \tag{B.4}$$

onde  $p, q$  implicam em linha e coluna. Então o vetor simetrizado será:

$$|eplm I \rangle\rangle = \hat{\rho}_{pq} |eplm I \rangle \quad (\text{B.5})$$

$$|eplm I \rangle\rangle = \sum_{b\mu} W(ebpq \ell_{\mu m}) |eb\ell_{\mu} I \rangle \quad (\text{B.6})$$

sendo que o fator  $W$  corresponde aos coeficientes devidos à teoria dos grupos. Assim, os elementos da matriz secular entre dois vetores simetrizados ficam, após multiplicado por:

$n_r$  = dimensão da representação irreduzível.

e dividido por:

$G$  = número de elementos do grupo.

Então:

$$n_r/G = \langle\langle epq \ell m I | \mathcal{H} | e'p' \ell' m' I' \rangle\rangle \quad (\text{B.7})$$

$$n_r/G = \delta_{pp'} \sum_{b,\mu} W(e'b'qq' \mu' m') \times (eplm I | \mathcal{H} | e'b'\ell_{\mu'} I) \quad (\text{B.8})$$

sendo necessário calcular-se os elementos tais que:

$$e' \Rightarrow e \quad (\text{B.9})$$

## APÊNDICE C

### POTENCIAL MOLECULAR DE PARTIDA

Os potenciais que darão início as iterações são escolhidos segundo expressões aproximadas para a densidade atômica  $n(r)$ , com um mínimo de parametrização. Para cada átomo a densidade será a superposição de dois termos de Yukawa, proposta por Lima e Ferreira [29].

$$n(r) = \frac{N_1 \delta_1^2}{4\pi r} e^{-\delta_1 r} + \frac{N_2 \delta_2^2}{4\pi r} e^{-\delta_2 r} \quad (\text{C.1})$$

onde o conjunto de parâmetros  $P_i: \{N_1, \delta_1, N_2, \delta_2\}$  são escolhidos segundo critérios variacionais. O número de parâmetros, será reduzido quando utiliza-se a teoria de Thomas-Fermi para átomos com muitos elétrons [30,31].

A densidade eletrônica  $n(r)$ , juntamente com a protônica  $p(r)$  localizada na origem, geram um potencial coulombiano esféricamente simétrico dado por:

$$c(r) = -\frac{2N_1}{r} e^{-\delta_1 r} - \frac{2N_2}{r} e^{-\delta_2 r} - \frac{2}{r} (Z - N_1 + N_2) \quad (\text{C.2})$$

sendo que a condição de neutralidade de carga irá impor

$$N_1 + N_2 = Z \quad (\text{C.3})$$

O conjunto  $P_i$  deve ser tal que minimize a funcional da energia total, equação (II.15), a qual irá depender dos parâmetros através dos termos que contenham a densidade modelo  $n(r)$  e o potencial de  $V(r)$ . Porém,  $\delta E / \delta n$  anula-se quando

$$V(r) = C(r) + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} \quad (\text{C.4})$$

então, o funcional será extremo quando

$$\frac{\delta E}{\delta P_i} = \int \frac{\delta E}{\delta V} \frac{\delta V}{\delta P_i} = 0 \quad (\text{C.5})$$

Utilizando os valores de  $\delta_1$ ,  $N_1$  e  $N_2$  provenientes da teoria de Thomas-Fermi e fixando  $\delta_2$  através de (C.5) se reduz o número de parâmetros  $P_i$ . O modelo de Thomas-Fermi fixa para o potencial coulombiano para átomos com muitos elétrons a forma

$$e(r) = \frac{2Z}{r} \chi \left[ \frac{Z^{1/3}}{b} r \right] \quad (\text{C.6})$$

onde  $b = \frac{1}{2} \left[ \frac{3}{4\pi} \right]^{2/3}$  e  $\chi$  é a função-universal solução de

$$\frac{d^2 \chi}{dx^2} = x^{-1/2} \chi^{3/2} \quad (\text{C.7})$$

e que satisfaz as condições de contorno

$$\chi(b) = 1 \quad \text{e} \quad \chi(\infty) = 0 \quad (\text{C.8})$$

As equações (C.2) e (C.7) sugerem para a forma

$$\chi(x) = \xi e^{-\mu_1 x} + \zeta e^{-\mu_2 x} \quad (\text{C.9})$$

as condições de contorno serão satisfeitas se

$$\xi_1 + \xi_2 = 1$$

Os valores para os parâmetros introduzidos serão obtidos pelo fato da expressão (C.7) para as funções  $\chi$  minimizar o funcional

$$F[\chi] = \int_0^{\infty} \left[ \left( \frac{d\chi}{dx} \right)^2 + \frac{4}{5} \left( x^{-1/2} \chi^{5/2} \right) \right] dx \quad (\text{C.10})$$

Variações do funcional  $F[\chi]$  com relação aos parâmetros  $\xi_1$ ,  $\xi_2$ ,  $\mu_1$  e  $\mu_2$  mostram que ele será extremo quando tivermos o seguinte conjunto de valores

$$\xi_1 = 1/3$$

$$\xi_2 = 2/3$$

$$\mu_1 = 0,8 \mu_2$$

$$\mu_2 = 0,4910325$$

(C.11)

com isto, o conjunto  $\mu_i$  no caso de Thomas-Fermi, terão os seguintes valores:

$$\delta_1 = 5.8\delta_2$$

$$\delta_2 = 0.55575455 Z^{1/3} \quad (\text{C.12})$$

$$N_1 = \frac{1}{3} Z$$

$$N_2 = \frac{2}{3} Z$$

Voltando ao funcional da energia total obtêm-se que as condições de extremo expressas para a equação (C.5) se reduzem a

$$\frac{\delta E}{\delta(\delta_2)} = 0 \quad (\text{C.13})$$

ou ainda

$$\int \left[ \frac{\delta \epsilon}{\delta(\delta_2)} - \beta/2 n^{-3/2} \frac{\delta n}{\delta(\delta_2)} \right] [\rho - n] = 0 \quad (\text{C.14})$$

em caso de utilizar a energia de "exchange" na aproximação de Kohn e Sham

$$E_x = -\frac{3}{4}\beta \int n^{4/3} d\tau \quad (\text{C.15})$$

Usando a equação de Schrödinger monoelétrica a equação (C.14) determina-se o parâmetro  $\delta_2$  variacionalmente. Assim, o potencial de partida é calculado a partir da densidade modelo  $n(r)$  com  $N_1 = \frac{N}{3}$ ;  $N_2 = \frac{2}{3} N$ ;  $d = 3.223 Z^{1/2}$  (a.u) e  $\delta_2$  variacional.

## APÊNDICE D

### ENERGIA DE IONIZAÇÃO DAS MOLÉCULAS

De acôrdo com o teorema de Koopmans [32] a energia monoelétrica pode ser subtraída da energia total da molécula neutra para dar a energia total do estado apropriado do cátion. Isto negligencia a redistribuição, no íon, de elétrons envolvidos entre orbitais ocupados e não ocupados da molécula neutra. Segundo Slater [33], se  $f_\alpha$  representar o número de ocupação do orbital  $\alpha$ , a energia de ionização poderá ser escrita como

$$I = -E(f_\alpha) + E(f_\alpha - 1) \quad (\text{D.1})$$

sendo  $E(f_\alpha)$  a energia total para um sistema com ocupação  $f_\alpha$  no orbital  $\alpha$ . A relação acima não é satisfeita para determinações com pouca precisão das energias totais. Neste caso, as energias de ionização poderão ser calculadas através do autovalor  $\epsilon_\alpha$  do orbital  $\alpha$ . Porém, deve ficar provado que o autovalor da equação monoelétrica possa ser interpretada como uma variação na energia total  $E$ , decorrente da remoção ou adição do elétron, isto é, que

$$\epsilon_\alpha = \frac{\delta E}{\delta f_\alpha} \quad (\text{D.2})$$

sendo que  $f_\alpha$  agora representa uma variável contínua que descreve a remoção ou adição do elétron.

A variação em  $f_\alpha$  do orbital  $\alpha$  implica uma variação na densidade eletrônica  $n(r)$ , nos autovalores e nos potenciais  $c$  e  $V$ , e estas perturbam a energia total em

$$\begin{aligned} \delta E = & \sum_{\alpha} (\delta f_{\alpha}) \epsilon_{\alpha} + \sum_{\alpha} f_{\alpha} \delta \epsilon_{\alpha} + \int \frac{\delta E_{xc}}{\delta u} \delta u + \int \frac{\delta U}{\delta u} \delta u + \\ & \int \frac{\delta U}{\delta c} \delta c - \int V \delta u - \int n \delta V \end{aligned} \quad (D.3)$$

onde as condições de extremo

$$\frac{\delta U}{\delta c} = 0 ; \quad \frac{\delta U}{\delta u} = c ; \quad V = c + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n}$$

implicam em que

$$\delta E = \sum_{\alpha} (\delta f_{\alpha}) \epsilon_{\alpha} + \int \delta V \left[ \sum_{\alpha} f_{\alpha} \frac{\delta \epsilon_{\alpha}}{\delta V} - n \right] \quad (D.4)$$

No caso da função de onda e a densidade serem contínuas nas superfícies de contorno das células, tem-se

$$\delta E = \sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha} \delta f_{\alpha} \quad (D.5)$$

então, o autovalor da equação monoelétrica de Schrödinger representa a variação da energia total e do sistema, decorrente da variação de  $f_{\alpha}$ .

Determina-se a energia de ionização integrando a equação (D.5) no intervalo  $[f_\alpha, f_{\alpha-1}]$ , isto é.,

$$I_\alpha = -E(0) + E(-1) = \int_{f_\alpha}^{f_{\alpha-1}} \epsilon_\alpha(f_\alpha) df_\alpha \quad (\text{D.6})$$

No caso de dependência linear de  $\epsilon_\alpha$  com  $f_\alpha$ , a energia de ionização coincidirá com o autovalor  $\epsilon_\alpha(-1/2)$  do estado  $\alpha$  com ocupação  $\alpha-1/2$ . Outra possibilidade, neste caso, é o de igualar a energia de ionização à média

$$I_\alpha = - \frac{\epsilon_\alpha(0) + \epsilon_\alpha(-1)}{2} = - \bar{\epsilon}_\alpha \quad (\text{D.7})$$

do autovalor  $\epsilon_\alpha(0)$  da molécula neutra e do autovalor  $\epsilon_\alpha(-1)$  da molécula ionizada do orbital  $\alpha$ .

Caso a dependência não seja linear, a energia de ionização será melhor representada por

$$I_\alpha = - \frac{\epsilon_\alpha(0) + 4\epsilon_\alpha(-1/2) + \epsilon_\alpha(-1)}{6}$$

ou seja, da média ponderada entre os valores  $\epsilon_\alpha$  e  $\epsilon_\alpha(-1/2)$

$$I_\alpha = - \left[ \frac{1}{3} \bar{\epsilon}_\alpha + \frac{2}{3} \epsilon_\alpha(-1/2) \right] \quad (\text{D.8})$$

## APÊNDICE E

### IMPLANTAÇÃO DO PROGRAMA COMPUTACIONAL DO MÉTODO CELULAR VARIACIONAL (MCV)

#### 1. Reestruturação do programa

O programa computacional decorrente do Método Celular Variacional (MCV), foi originalmente dimensionado e estruturado segundo as facilidades do sistema Bourroughs B6700. A sua implantação no sistema da Digital DEC-10, impõe modificações de ordem estrutural no programa para que este se torne operável num sistema de menor configuração.

O programa como um todo foi seccionado em segmentos funcionais  $S$ , interdependentes, com o objetivo de cobrir todas as etapas exigidas pelo MCV, conforme a Figura E.1. Estes segmentos são, porém, independentes na sua operacionalidade devido à disponibilidade de "hardware".

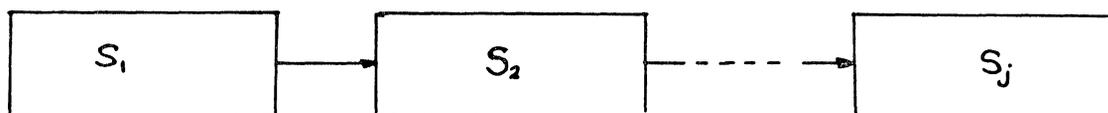


Figura E.1 - Segmentos Funcionais S

Cada segmento  $S$ , por sua vez, foi estruturado na configuração formal Núcleo-Ramos, i.é., um núcleo gerente  $S_j$  coligado a ramos funcionais  $R_{in}$ , conforme o esquema da Figura E.2,

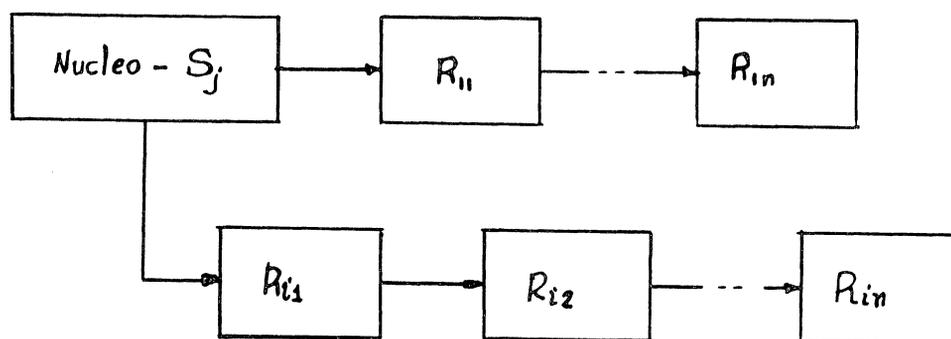


Figura E.2 - Configuração Núcleo-Ramos

onde, no Núcleo  $S_j$ , são colocados os procedimentos mais comuns e alocados os dados de procedimentos semelhantes. Na memória, cada ramo  $R_{in}$  ocupa o mesmo espaço físico, se assim for alocado, em tempo diferente. Entretanto, para alguns segmentos  $S_j$ , torna-se necessário um complemento virtual de memória para satisfazer as restrições da memória física.

Este complemento faz-se utilizando arquivos (working Files) que, em geral, unem os ramos  $R_{in}$ , permitindo o prosseguimento sequencial do processamento. A memória não fica sujeita a permuta (swapping) de ramos do mesmo segmento, mas cada ramo  $R_{in}$  está sujeito a permuta (swapping) com outros usuários do sistema, sem a perda de informação.

A sequência com que os ramos  $R_{in}$  são alocados, junto com

os respectivos endereços e dimensões, devem constar num mapa (mapping) onde estas informações estão detalhadas e são seguidas pelo "scheduling" do sistema.

Lembrando que num sistema de informação, tendo-se um número de itens de informação  $M$ , pode-se definir uma densidade de informação por:

$$D_I = I_t / M \quad (\text{E.1})$$

sendo que,  $I_t$  é a quantidade total de informação, expressa por:

$$I_t = -n \sum_{i=1}^n P_i \log_2 P_i \quad (\text{E.2})$$

onde,

$n$  : número de símbolos (mensagens)

$P_i$ : número de escolhas suscetíveis de definir o símbolo (mensagem) sem ambigüidades,

então, numa operação constituída de  $M$  itens de informação, a densidade de informação  $D_I$  pode ser aumentada gerando informações redundantes, pelo aumento de símbolos. Assim numa operação, o trâmite das informações está num ponto ótimo de estruturação quando for ocupado o menor espaço com o maior número de informações não redundantes.

Outro aspecto na estrutura do segmento  $S_j$  está em não se diluir a densidade de informação  $D_I$  em vários ramos  $R_{in}$ . Esta situação, impõe uma sobrecarga em operações de entrada e saída (input/output). Também, ocorre um aumento nas opera -

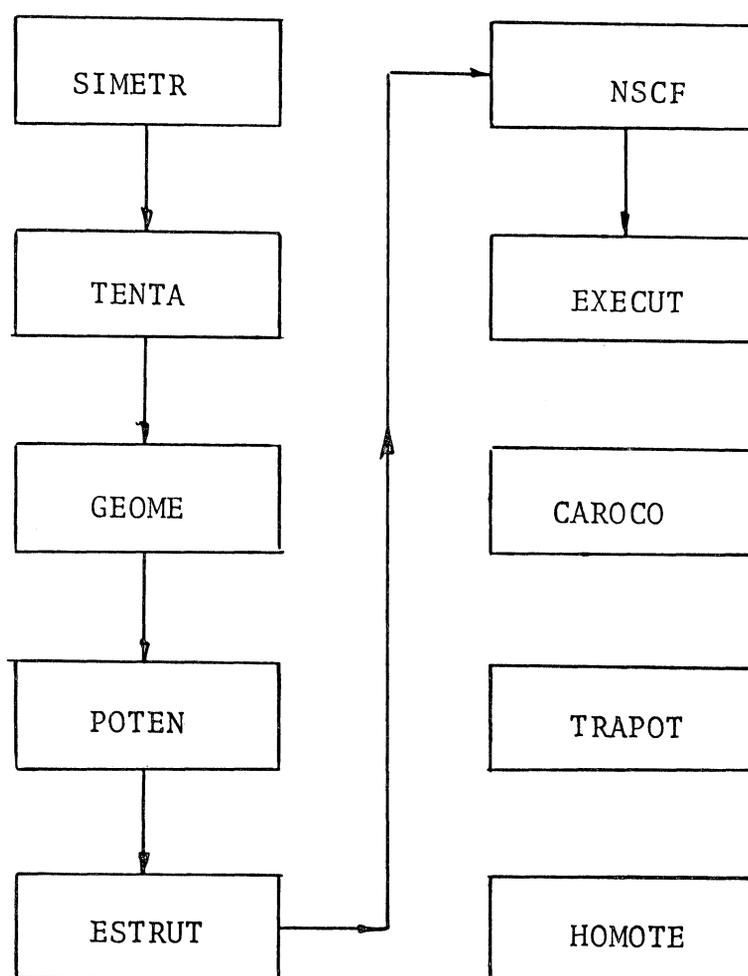
ções de carregamento (loading), conseqüentemente uma necessidade de maior número de endereços na memória e um maior mapa (mapping). Isto tudo implica num tempo de processamento maior. Então, um bom mapeamento diminui o esforço do sistema, reduzindo a fragmentação da memória e permitindo a ocorrência do "core shuffling".

Observando estes aspectos, quando da necessidade de fragmentar um programa, seguiu-se uma ordem de prioridades para as opções do rearranjo estrutural dos segmentos. Primeiro, quanto a funcionalidade, i.é., o de fazer a estrutura como um todo funcionar; segundo, quanto a operacionalidade, ou seja, que cada segmento não mesclasse ou tivesse operações redundantes; terceiro, quanto ao tempo de processamento, o que impõe ajustes constantes nas opções anteriores. Tudo isto, visando "não afogar" o compartilhamento do sistema.

Uma vez, atingido o melhor rearranjo para os fragmentos, o programa, como um todo, está disponível para o uso, sem que o usuário perceba ou tenha que repetir as decisões anteriores.

## 2. O Programa no DEC-10

O usuário do programa MCV no DEC-10 tem dez programas para utilizar, que no conjunto corresponde a estrutura do programa MCV no original. O fluxograma abaixo demonstra uma possível sequência de uso.



FLUXOGRAMA DO MCV NO DEC-10

### 3. Função de cada programa

SIMETR (CESI1R)

Programa que gera fatores de simetria relativos ao sistema poliatômico.

TENTA (CETE3R)

Calcula o melhor conjunto de pontos a ser utilizado nas integrações de superfície que definem as células atômicas.

## GEOME (CCEGE1R)

Calcula as áreas das superfícies; volume da região externa das células atômicas; ângulos sólidos; pontos nas superfícies celulares.

## POTEN (CEPO1R)

Calcula os potenciais moleculares de partida conforme Apêndice C.

## ESTRUT (CEES2R)

Calcula os fatores de estrutura; número de vetores simetrizados segundo uma expansão em harmônicos esféricos.

## NSCF (CENS2R)

Permite determinar as energias de partida para o primeiro ciclo do processo de autoconsistência, ou para qualquer potencial.

## EXECUT (CEEX2R)

Programa que executa o ciclo todo de autoconsistência, usando como energias de partida as energias calculadas no programa NSCF.

## CAROCO (CECA3R)

Congela estados profundos na estrutura poliatômica.

## TRAPOT (CETR3R)

Gera potencias de partida quando já se tem o potencial convergido do sistema poliatômico.

## HOMOTE (CEH03R)

Gera arquivos de geometria de um sistema poliatômico que sofreu expansão isotrópica.

4. Execução dos programas

Os programas têm o mesmo procedimento para serem executados. O usuário deve usar o comando seguido do programa, ou seja,

.DO "nome"

sendo que o "nome" corresponde ao nome do programa dado no item anterior. Este comando carrega (load) o programa liberando o terminal.

4. Entrada de dados

O usuário deve criar um arquivo com o nome:

CEDATA.CDR

Os dados necessários para executar cada programa devem constar neste arquivo. Todos os programas têm um padrão de abrir e fechar seu bloco de dados dentro deste arquivo, ou seja:

comentários

@(código do programa)

:dados  
:

@END: nome do sistema poliatômico

comentários

@(código do programa)

.  
dados

.

@END: nome do sistema poliatômico

.

etc.,

onde, cada programa tem um código de operação especificado no item 3. A disposição dos blocos de dados no arquivo não é importante. Entre cada bloco pode-se colocar comentários num número qualquer de linhas com 80 colunas. Lembrando, entretanto, que os comentários são acumulativos.

## 6. Descrição dos dados

### a) Programa SIMETR (CESI1R)

@ CESI1R

1) Número de operações de grupo a que pertence o sistema poliatômico.

2) Eixos de simetria; ângulos de rotação; inversão segundo as operações.

-repetir até a n-ésima operação do grupo.

3) Número de espécies; número de átomos.

4) Posição atômica da 1<sup>a</sup> espécie no sistema de referência; dois vetores ortogonais referente a cada átomo.

mo; número máximo de  $l$  para expansões  $l_{\text{máx}}$  para, es  
ta espécie.

-repetir até a última espécie.

5) Posição atômica do próximo átomo pertencente a espé-  
cie do item 3; dois versores ortogonais referente ao  
átomo; número de espécie ao qual este átomo pertenc-  
ce.

-repetir até o n-ésimo átomo.

6) PROJ

7) Representação irredutível do grupo; ordem da repre-  
sentação irredutível (campo fixo A4,I4).

8)  $l_{\text{máx}}$  para a espécie  $i$ ; repetir até  $i$ -ésima espécie,  
separando por vírgulas.

9) Matriz correspondente à representação irredutível(so  
mente os elementos da 1a. coluna).

-repetir os itens 6 a 9 até a n-ésima operação do  
grupo, conforme o item 1, ou segundo as operações  
significativas para o sistema poliatômico.

@END:

b) Programa TENTA (CETE3R)

@CETE3R

TENT n (campo fixo A4,I2)

(se  $n=\emptyset$  corresponde a pouca informação

$n \neq \emptyset$  corresponde a muita informação)

1) Número de centros.

- 2) Parâmetro que define o tamanho da célula da espécie  $i$ ;  $G_{i\alpha}$ .  
-repetir para todas as espécies, exceto a espécie que corresponde a célula externa.
- 3) Parâmetro que define o tamanho da célula externa;  $G_{\alpha}$   $m_{\alpha}$ .
- 4) Posições atômicas (seguir a seqüência usada no programa SIMETR).  
-repetir até o  $i$ -ésimo átomo.
- 5) Centro de tiros aleatórios (numeração da espécie) ; número de tiros; número máximo de tentativas.
- 6)  $l$ ; número de superfícies entre as células;  $N$  (número de pontos, se  $N=0$  corresponde ao número máximo de pontos).
- 7) Superfície  $S_{ij}$ , entre a célula da espécie  $i$  e a célula da espécie  $j$ ; número necessário de pontos para esta superfície.  
-satisfazer todas as superfícies.

@END:

c) Programa GEOMET (CEGE1R)

@CEGE1R

GEOM10

- 1) Expansão dos potenciais correspondente a cada espécie.

2) Repetir os itens 1 e 2 do programa TENTA.

3) Posição atômica; rede; passo.

-repetir até o i-ésimo átomo.

@END:

d) Programa POTEN (CEPO1R)

@CEPO1R

VINI n (campo fixo A4, I2)

se  $n=\emptyset$  corresponde a pouca informação

$n \neq \emptyset$  corresponde a muita informação

1) Número atômico da espécie  $i$  ;  $\frac{1}{3}Z$  ;  $d_1$  ;  $\frac{2}{3}Z$  ;  $d_2$  ;  
-1 ("exchange" de Lundqvist)

-repetir para todas as espécies com exceção da espécie correspondente a célula externa.

2) -1; carga de Watson; Raio de Watson

(célula externa)

@END:

e) Programa ESTRUT (CEES2R)

@CEES2R

ESTR n (campo fixo A4, I2)

$n=\emptyset$  corresponde a pouca informação

$n \neq \emptyset$  corresponde a muita informação

- 1) Número de estados;
- 2) Estado; representação irredutível (campo fixo A4, IX, A4).
- 3)  $\ell$  para a expansão da espécie i;  $\ell$  para a espécie j ;  
etc. (estes valores não devem ser superiores aos valores do item 8 do programa SIMETR)  
-repete-se o item 2 e 3 até o n-ésimo estado.

@ END:

f) Programa NSCF (CENS2R)

@ CENS2R

NSCF n (campo fixo A4, I2)  
(se n=0 corresponde a pouca informação  
n $\neq$ 0 corresponde a muita informação)

- 1) Número de estados a serem lidos; mistura de potenciais.
- 2) Estado (mesma denominação usado no programa ESTRUT).
- 3) Limite inferior da energia; limite superior da energia; passo.  
- repetir até o n-ésimo estado.

@ END:

g) Programa EXECUT (CEEX2R)

@ CEEX2R

EXEC n (campo fixo A4, I2)

(campo fixo A4,I2)

(se  $n=0$  corresponde a pouca informação  
 $n \neq 0$  corresponde a muita informação)

- 1) Número de estados a serem lidos; número de iterações; mistura para os potenciais; número máximo de tentativas; N (se  $N=0$  energias relocáveis, se  $N=1$  as energias são sustentadas no final das iterações).
- 2) Estado.
- 3) (espécie  $\times 10+1$ ); energia de partida; ocupação do estado; precisão da energia; precisão na função (se = 0 precisão de  $10^{-6}$ ); -(espécie  $\times 10+1$ ) quando ocorrer assíntota, caso contrário 0.  
 -repetir os itens 2 e 3 até o n-ésimo estado.

@ END:

h) Programa CAROCO (CECA3R)

@ CECA3R

- 1) Número de estados a serem congelados.
- 2) Nome do estado.
- 3) (espécie  $\times 10+1$ ); energia; ocupação; precisão na energia; precisão na função. (se = 0 precisão de  $10^{-6}$ ).  
 -repetir os itens 2 e 3 até o n-ésimo estado a se congelar.

@ END:

i) Programa TRAPOT (CETR3R)

@ CETR3R

- 1) Número de espécies do novo "cluster".
  - 2) Relacionar a espécie do "cluster" velho com a espécie do novo "cluster".
- repetir até a n-ésima espécie.

@END:

j) Programa HOMOTE (CEHO3R)

CEHO3R

- 1) Raio antigo; raio novo.

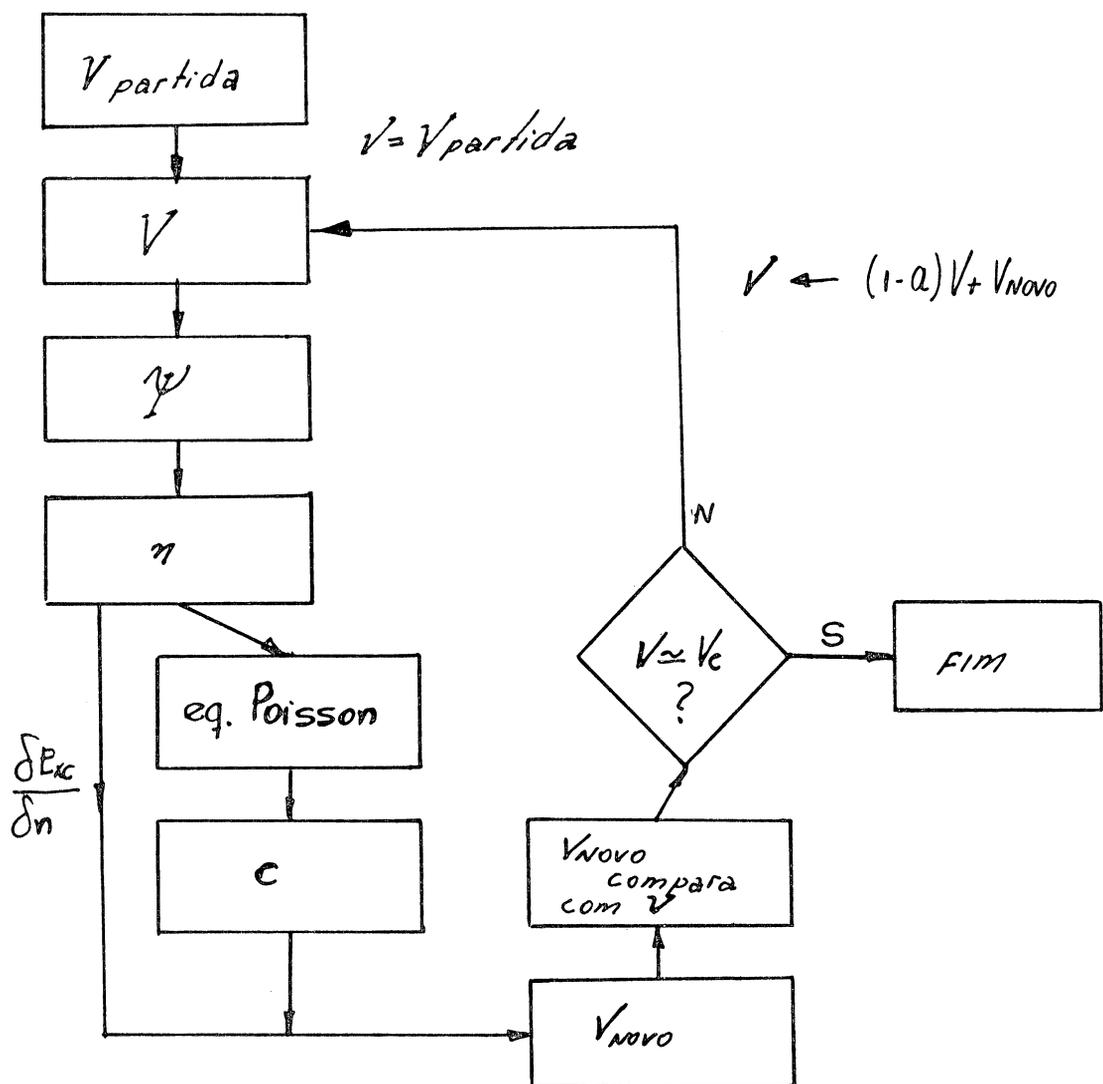
@END:

Para os dados que nos comentários não requerem campo fixo explicitamente, só é necessário ordená-los separando-os por vírgulas, ou espaço em branco. Entretanto, cada item deve ser iniciado na linha seguinte. Ver exemplo do arquivo CEDATA.CDR para o etano no final do Apêndice.

## 7. Convergência do Potencial no MCV

O programa EXECUT leva o potencial molecular a convergência segundo um ciclo, o qual inicia com o potencial de partida e calcula-se: a função de onda  $\Psi$ , a densidade de carga modelo  $\rho$  e com isto calcula o potencial coulombiano e o de troca e cor

relação. Tendo o novo potencial, compara este com o da iteração anterior. Caso a diferença entre os dois seja significativa, faz-se uma mistura dos potenciais e reinicia o ciclo até a convergência, conforme o fluxograma abaixo.



FLUXOGRAMA DO CICLO DE AUTOCONSISTÊNCIA DO POTENCIAL

este ciclo corresponde a um ajuste por aproximações sucessivas no potencial, conforme a Figura E.3.

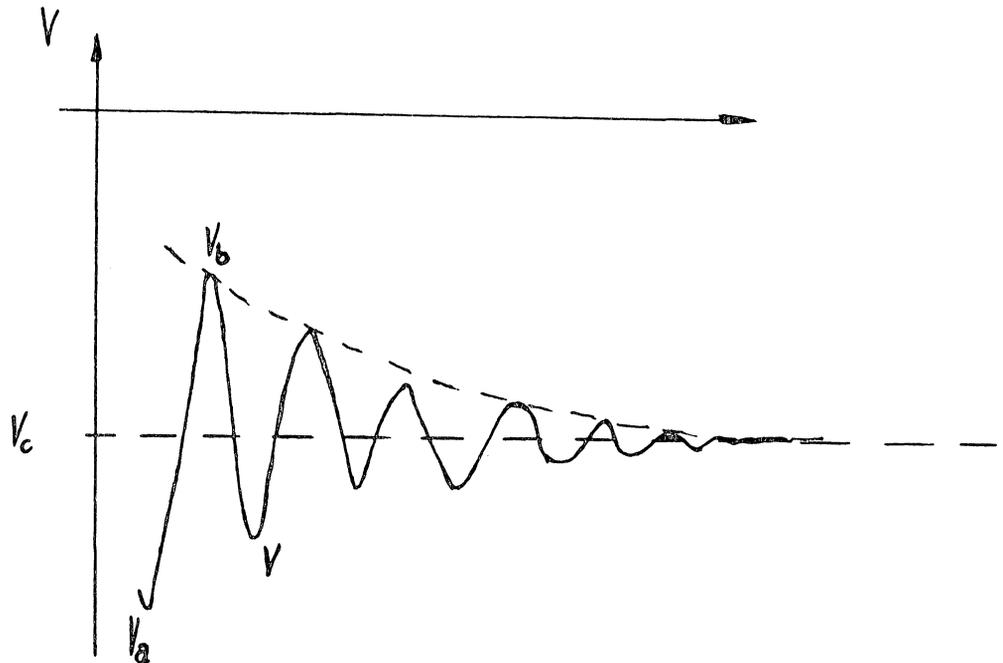


Figura E.3 - Convergência do potencial

onde:

$V_c$  = potencial convergido

$V_a$  = potencial de partida

$V_n$  = potencial calculado no ciclo:

$$V_n = V_{\text{Novo}} = C + E_{XC}$$

$V$  = potencial com mistura

$$V \leftarrow (1-a)V + aV_n$$

$a$  = percentagem de mistura entre  $V_a$  e  $V_b$

quando  $V_b - V_a \approx 0$  tem-se  $V_b \approx V_a \approx V_c$ , i.é., atinge-se a convergência do potencial.

A estimativa do tempo de CPU necessário para que o potencial atinja a convergência, é efetuado pela relação:

$$t_i \sim \frac{(1-a)^2}{C} \cdot \ln D_1/D_i \quad (\text{E.3})$$

onde,  $D_1$  corresponde a 1a. diferença de potencial que o programa EXECUT fornece na 1a. iteração.  $D_i$  corresponde a i-ésima iteração.  $C$  corresponde a constante de decaimento característico de cada sistema poliatômico e é calculado segundo duas iterações quaisquer.

Pela equação (E.3) observa-se que o ajuste final do potencial será aquele em que se consumirá o maior número de iterações, conseqüentemente do de tempo de CPU. Entretanto, a escolha da percentagem de mistura próxima de 1 ( $a \rightarrow 1.0$ ), diminuirá o tempo das iterações. Por outro lado, como existem restrições quanto às energias dos estados, isto limita a mistura no intervalo

$$0.05 \leq a \leq 0.2$$

onde, para valores de  $a$  0.2 a aproximação do potencial pode divergir. No caso de valores de  $a \lesssim 0.05$  a convergência torna-se muito lenta. O cálculo do valor ótimo da mistura envolve o funcional da energia monoelétrônica (I.19) e a precisão numérica da função de onde e da energia do estado.

Comentarios

```

*** GRUPO D3D --- 12 OPERACOES
*** C-C=1.543A
*** C-H=1.102A
*** C-C-H=109.62GRAUS
*** FASE 2/VERSAO 01
*** --- USANDO L(2,3,4)
*** CELULAS GRANDES
*** GAMA GRANDE/ESTRUTURA MAXIMA
***
***

```

ACESTIR

```

12,
0.,0.,1.,0.,1,
0.,0.,1.,120.,1,
0.,0.,1.,240.,1,
0.,1.,0.,180.,1,
0.8660254,0.5,0.,180.,1,
0.8660254,-0.5,0.,180.,1,
0.,0.,1.,0.,-1,
0.,0.,1.,120.,-1,
0.,0.,1.,240.,-1,
0.,1.,0.,180.,-1,
0.8660254,0.5,0.,180.,-1,
0.8660254,-0.5,0.,180.,-1,
3,9
1.96157036, 0.00000000,-2.15717929,
-0.9419403, 0.00000000, 0.3357803,-0.3357803, 0.00000000, 0.9419403,4,
0.00000000, 0.00000000,-1.45792387,
0.00000000, 0.00000000,-1.00000000, 1.00000000, 0.00000000, 0.00000000,6,
0.00000000, 0.00000000, 0.00000000,
0.00000000, 0.00000000, 1.00000000, 1.00000000, 0.00000000, 0.00000000,10,
0.00000000, 0.00000000,01.45792387,
0.00000000, 0.00000000, 1.00000000, 1.00000000, 0.00000000, 0.00000000,2,
-0.98078518, 1.69876976,-2.15717929,
0.4709703,-0.8157442, 0.3357803, 0.8821491, 0.00000000,-0.4709701,1,
-0.98078518,-1.69876976,-2.15717929,
0.4709703, 0.8157442, 0.3357803, 0.8821491, 0.00000000,-0.4709701,1,
0.98078518, 1.69876976, 2.15717929,
-0.4709703,-0.8157442,-0.3357803,-0.8821491, 0.00000000, 0.4709701,1,
-1.96157036, 0.00000000, 2.15717929,
0.9419403, 0.00000000,-0.3357803, 0.3358039, 0.00000000, 0.9419403,1,
0.98078518,-1.69876976, 2.15717929,
-0.4709793, 0.8157442,-0.3357803,-0.8821491, 0.00000000, 0.4709701,1,
PROJ
A1G 1
4,6,10,,
1.,1.,1.,1.,1.,1.,1.,1.,1.,1.,1.,1.,
PROJ
A2G 1
4,6,10,,
1.,1.,1.,-1.,-1.,-1.,1.,1.,1.,-1.,-1.,-1.,
PROJ
EG 2
4,6,10,,
1.,-0.5,-0.5,1.,-0.5,-0.5,1.,-0.5,-0.5,1.,-0.5,-0.5,
0., 0.8660254,-0.8660254,0.,-0.8660254, 0.8660254,0., 0.8660254,
-0.8660254,0.,-0.8660254, 0.8660254,
PROJ
A1U 1
4,6,10,,
1.,1.,1.,1.,1.,1.,-1.,-1.,-1.,-1.,-1.,-1.,
PROJ
A2U 1

```

←

1)

2)

3)

4)

5)

6)

4,6,10,,  
1.,1.,1.,-1.,-1.,-1.,-1.,-1.,1.,1.,1.,

PROJ  
EU 2  
4,6,10,,

1.,-0.5,-0.5, 1.,-0.5,-0.5,-1., 0.5,0.5,-1.,0.5,0.5,  
0.,-0.8660254, 0.8660254,0.,0.8660254,-0.8660254,0., 0.8660254,  
-0.8660254,0.,-0.8660254,0.8660254,

@END:ETANO ← encerramento do bloco de dados  
@CFEGR ← abertura programa TENTA

TENT 0  
2,0, ← 1)  
1.6988,1.0, } 2)  
2.1497,1.0,  
4.741,-0.1, ← 3)  
1.96157036,0.,-2.15717929,  
0.,0.,-1.45792387,  
0.,0.,0.,  
0.,0., 1.45792387,  
-0.98078518,1.69876976,-2.15717929,  
-0.98078518,-1.69876976,-2.15717929,  
0.98078518,1.69876976, 2.15717929,  
-1.96157036,0., 2.15717929,  
0.98078518,-1.69876976, 2.15717929,  
1,120,100, } 5)  
2,120,100,  
1,5,0, ← 6)  
1,1,15,  
1,2,70, } 7)  
1,3,20,  
2,2,16,  
2,3,20,

@END:ETANO ————— comentários  
@CFEGR

GEOM10  
1,2,6, ← 1)  
1.6988,1.0, } 2)  
2.1497,1.0,  
4.741,-0.000001,  
1.96157036,0.,-2.15717929,  
20,40,60,80,100,120,140,160,180,200,2,0.001,  
0.,0.,-1.45792387,  
20,40,60,80,100,120,140,160,180,200,2,0.001,  
0.,0.,0.,  
20,40,60,80,100,120,140,160,180,200,2,0.004,  
0.,0., 1.45792387,  
-0.98078518,1.69876976,-2.15717929,  
-0.98078518,-1.69876976,-2.15717929,  
0.98078518,1.69876976, 2.15717929,  
-1.96157036,0., 2.15717929,  
0.98078518,-1.69876976, 2.15717929,

@END:ETANO ————— comentários  
@CFEGR

VINI 1  
1.,1.,2.,0.,1.,-1., } 1)  
6.,2.0,5.8566,3.60,1.1329,-1., } 2)  
-1.,0.,0., ←

@END:ETANO ————— comentários  
@CFEGR

FSTR 1  
4, ← 1)  
AIG AIG ← 2)  
1,2,6, ← 3)

```

EG EG
1,2,6,
A2U A2U
1,2,6,
FU EU
1,2,6,
@END:ETANO
@CFNS2R
NSCF 1
4,0,0,
A1G
-2.5,-0.300,0.1,
EG
-2.5,-0.300,0.1,
A2U
-2.5,-0.300,0.1,
EU
-2.5,-0.300,0.1,

```

*comentarios*

← 1) ← 2) ← 3)

```

@END:ETANO
@CEEX2R
FXFC 1
6,20,0.1,15,1,
C=1S
70,-21.402000000,2.,0.0001,0.,0.,
A1G
0,-2.100000000,2.,0.0001,0.,0.,
A2U
0,-1.800000000,2.,0.0001,0.,0.,
FU
0,-0.900000000,4.,0.0001,0.,0.,
A1G
0,-0.700000000,2.,0.0001,0.,0.,
EG
0,-1.200000000,4.,0.0001,0.,0.,
@END:ETANO

```

*comentarios*

← 1) ← 2) ← 3)

## REFERÊNCIAS

- |01| FERREIRA, L.G. e DE SIQUEIRA, M.L., J. Phys., B 16, 3111 (1983)
- |02| KINOSHITA, D.L., FERREIRA, L.G. e DE SIQUEIRA, M.L. Int. J. Quantum Chem., 28, 85 (1985)
- |03| FERREIRA, L.G. e LEITE, J.R. Phys. Rev., A20, 689 (1979)
- |04| HOHEMBERG, P. e KOHN, W. Phys. Rev. 1360, 864 (1964)
- |05| WIGNER, E. e SEITZ, F. Phys. Rev. 43, 804 (1933)
- |06| SLATER, J.C. Phys. Rev. 45, 794 (1934)
- |07| SCHLOSSER, H. e MARCUS, P.M. Phys. Rev., 131, 529 (1963)
- |08| KOHN, W. e SHAM, J.L. Phys. Rev., 140A, 1133 (1964)
- |09| MACHADO, W.V.M. Tese de Doutorado, USP (1985)
- |10| JOHNSON, K.H. Ann. Rev. Phys. Chem., 26, 39 (1975)
- |11| FERREIRA, L.G. e LEITE, J.R. Phys. Rev. Lett., 40, 49 (1978)
- |12| FERREIRA, L.G. e LEITE, J.R. Phys. Rev., A18, 335 (1978)
- |13| GUNNARSON, O. e LUNDQVIST, B.I. Phys. Rev., B13, 4274 (1976)
- |14| MOROKUMA, K. e UMEYAMA, A., Chem. Phys. Lett., 49, 333 (1977)
- |15| LOWE, J.P. J. Amer. Chem. Soc., 96, 3759 (1974)
- |16| GORDON, M. J. Amer. Chem. Soc. 91, 3122 (1969)
- |17| POPLE, J.A. e SANTRY, D.P. Mol. Phys., 9 301 (1965)
- |18| PITZEI, K.M. e LISCOMP, W.N. J. Chem. Phys., 39, 1995 (1963)

- [19] UMEYAMA, H. e MATSUZAKI, T. Chem. Pharm. Bull., 27(7) , 1626 (1979)
- [20] LATHAN, W.A., CURTISS, L.A. e POPLE, J.A. Mol. Phys.,22, 1081 (1971)
- [21] RABALAIS, W.J. e KATRIB, A. Mol. Phys., 27(4),923 (1974)
- [22] DEY, S., DIXON, A.J., MACARTHY, I.E. e WEIGOLD, E. J. Electron. Spect. and Rel. Phenom., 9, 397 (1976)
- [23] PITZER, K.S. Discussions Faraday Soc. 10, 66 (1951)
- [24] LIDE, D.R. J. Chem. Phys., 29, 1426 (1958)
- [25] MURREL, J.M. e SCHMIDT, W. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 68, 1709 (1972)
- [26] HAMRIN, K., JOHNNSSON, G., GELINS, V., FAHLMAN, A., NORDHING, C. e SIEGBAHN, K. Chem. Phys. Lett., 1, 613 , (1968)
- [27] CEMENTI, R. e POPKIE, H. J. Chem. Phys.,57,4870 (1972)
- [28] MACHADO, W.V., FERREIRA, L.G. e DE SIQUEIRA, M.L. J. Phys. B, 19, 33 (1986).
- [29] LIMA, M.A.P., e FERREIRA, L.G., Phys. Rev. A22;343(1980)
- [30] THOMAS, L.H., Proc. Camb. Phil. Soc. 23, 542 (1962)
- [31] FERMI, E., Zeits. Für. Physik, 48, 73 (1928)
- [32] KOOPMANS, T., Physica 1, 104 (1933)
- [33] SLATER, J.C., Int. J. Quant. Chem. 4, 3(1971);5,403(1971)