

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE FÍSICA

CBI-FUSP



305M810T0665

APLICAÇÃO DO MÉTODO CELULAR VARIACIONAL POLIATÔMICO  
AS MOLÉCULAS LINEARES DE CO E CO<sub>2</sub>

TEODORO MENDES NETO

DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO  
INSTITUTO DE FÍSICA DA UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO, PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO  
DE MESTRE EM CIÊNCIAS.

*Adolpho Senigaglia*

*Leiteiro*

*R. F. F. F.*



SÃO PAULO

1984

539.6

M 538a

M

ex. 1

## FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do  
Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Mendes Neto, Teodoro

Aplicação do Método Celular Variacional  
Poliatômico às Moléculas Lineares de CO e  
CO<sub>2</sub>. São Paulo, 1984.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de  
São Paulo. Instituto de Física. Departamen  
to de Física dos Materiais e Mecânica.

Área de Concentração: Física do Estado  
Sólido.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Guimarães Fer  
reira.

Unitermos: 1. Física molecular; 2. Méto-  
do de cálculo; 3. CO; 4. CO<sub>2</sub>; 5. Método ce-  
lular variacional.

USP/IF - B52/84

A meus pais, minha esposa e meus irmãos...  
pela dedicação, pelo carinho.

A quem está vindo, quase chegando... com  
toda dedicação e carinho que queremos dar-  
lhe.

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Luiz Guimarães Ferreira, pela segura orientação, pelas inúmeras conversas e comunicações por escrito, verdadeiros subsídios para a elaboração deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Manoel Lopes de Siqueira, pelo incentivo e apoio nas diversas oportunidades, que ele mesmo ajudou a criar, nas suas vindas a São Paulo.

À Profa. Wanda Valle Marcondes Machado, pelas muitas horas de atenção e esclarecimentos.

À Sra. Dayse Duarte Caliô, pelo esmero com que tratou este trabalho.

Ao Sr. Carlos Medeiros Pepe, pelos desenhos.

A todos os colegas e amigos, professores e funcionários do Instituto de Física, especialmente do Departamento de Física dos Materiais e Mecânica, pelo ambiente cordial, apoio e estímulo.

## Í N D I C E

RESUMO .....	i
ABSTRACT .....	ii
I. INTRODUÇÃO .....	1
II. O MÉTODO CELULAR VARIACIONAL	
II-1. Breve Histórico .....	3
II-2. Principais Diferenças da Versão Anterior .....	3
II-3. Divisão do Espaço Molecular e a Matriz Secular ..	5
II-4. A Densidade Eletrônica, o Potencial e a Energia Total .....	10
II-5. O Ciclo de Autoconsistência .....	12
II-6. A Escolha das Células .....	14
III. APLICAÇÃO E RESULTADOS	
III-1. Para a Molécula de CO .....	17
a. Escolha da geometria das células .....	17
b. Cálculo do $\gamma$ conveniente para a célula exter- na .....	20
c. Parâmetros das células e a simetria utilizada	21
d. Resultados obtidos .....	21
III-2. Para a Molécula de CO <sub>2</sub> .....	25
a. Escolha da geometria das células .....	25
b. Parâmetros das células e a simetria utilizada	26
c. Cálculo exato das superfícies entre as célu- las .....	27
d. Resultados obtidos .....	30

IV. COMPARAÇÃO COM RESULTADOS ANTERIORES E EXPERIMENTAIS	
IV-1. Para a Molécula de CO .....	36
IV-2. Para a Molécula de CO <sub>2</sub> .....	38
IV-3. O Problema do Potencial .....	39
V. CONCLUSÕES .....	44
APÊNDICES	
A. Cálculo da Densidade Eletrônica .....	45
B. Cálculo da Energia Total e do Potencial .....	52
C. Uso das Simetrias C <sub>12v</sub> e D <sub>12h</sub> .....	58
REFERÊNCIAS .....	66

## R E S U M O

Utilizamos o Método Celular Variacional, em uma nova versão, para as moléculas lineares de CO e CO<sub>2</sub>. O objetivo deste trabalho é testar o novo programa computacional (XII/83) e conseqüentemente os novos aspectos da teoria envolvida. Por um lado, estamos estudando o caso de moléculas lineares e exploramos por isto a sua simetria. Por outro, não nos detivemos somente em moléculas diatômicas (como o CO) mas usamos para o CO e o CO<sub>2</sub> a teoria e o programa de moléculas poliatômicas. Comparamos nossos resultados com alguns obtidos anteriormente e com os resultados experimentais.

A B S T R A C T

We have used the Variational Cellular Method, in a new version, for the linear molecules of CO and CO<sub>2</sub>. The aim of this work is to apply the new computational program (XII/83) and consequently the new aspects of the theory. We have studied the case of linear molecules and explored their symmetries. On the other hand, we have not studied only diatomic molecules (as the CO), but the theory and the program for polyatomic molecules were used for the CO and CO<sub>2</sub>. Our results are compared with some obtained previously and with the experimental ones.

- 1 -

## INTRODUÇÃO

Uma nova versão do método celular variacional de Ferreira e Leite [1-3] foi apresentada por Ferreira e De Siqueira [4] para o cálculo da estrutura eletrônica de sistemas poliatômicos. Esta nova versão, que tem sido considerada simples de usar, utiliza potenciais e densidades de carga não "muffin-tin". Foram desenvolvidos procedimentos analíticos e programáveis para a definição das células e escolha dos pontos para as integrações de superfície de estruturas poliatômicas.

Depois de alguns testes do Método Celular Variacional Para Sistemas Poliatômicos (MCVP) [4-7], aos quais se acrescenta este nosso trabalho, confirma-se a grande eficiência deste método, proporcionando cálculos precisos e relativamente rápidos da estrutura eletrônica de moléculas.

Recomendamos estas referências mais recentes [4-7], tanto aos que conhecem a versão antiga [1-3], para se familiarizarem com a nova, como aos que não conhecendo o método, desejam estudá-lo. Estes últimos encontrarão, nestas publicações mais recentes, as referências necessárias às antigas: ou por aquele aspecto não ter sido alterado ou por estar baseado na versão anterior.

Fazemos no Capítulo II uma descrição do MCVP que nos parece útil a quem pretende conhecer seus fundamentos. Depois de um breve histórico, comparamos com a versão anterior e descrevemos aspectos da nova formulação variacional. Nas referências citadas po

dem ser encontrados mais pormenores de uma ou outra passagem. No Capítulo III estão as aplicações que fizemos do MCVP às moléculas de CO e CO<sub>2</sub>, com os dados e simetrias utilizados e os resultados obtidos. A comparação com resultados anteriores e experimentais é feita no Capítulo IV. No seu final chamamos a atenção para a principal fonte de desvio: o problema do potencial. Resumimos no Capítulo V as nossas conclusões.

Nos Apêndices A e B acrescentamos o que tornaria, talvez, menos claro e mais longo o Capítulo II. No Apêndice C justificamos a simetria C<sub>12V</sub> utilizada para o CO e a D<sub>12H</sub> para o CO<sub>2</sub>, através do estudo do grupo C<sub>nV</sub>.

## - II -

O MÉTODO CELULAR VARIACIONALII-1. BREVE HISTÓRICO

O Método Celular foi proposto originalmente por Slater em 1934 [8]. A idéia básica é dividir o espaço molecular em células onde expandimos as funções de onda e escolhemos os coeficientes da expansão de modo que a função de onda e sua derivada normal sejam contínuas nas fronteiras da célula. Altman (1974) [9] explorou esta idéia simples usando um grande número de pontos de continuidade distribuídos nas fronteiras da célula. Antoci (1975) [10] e Ferreira e Leite (1978) [1] substituíram o problema da continuidade por uma expressão variacional para a energia, mas fizeram usos bem diferentes da expressão. Mais tarde Ferreira e Leite (1979) [3] usaram a mesma idéia para resolver a equação de Poisson no espaço dividido em células, dando assim o passo final para a solução autoconsistente do problema de vários elétrons.

II-2. PRINCIPAIS DIFERENÇAS DA VERSÃO ANTERIOR

A versão do Método Celular Variacional que utilizamos é um aperfeiçoamento da versão antiga (Ferreira e Leite 1979) em quatro aspectos:

- a) A densidade eletrônica não é mais "muffin-tin".
- b) Foi desenvolvido um procedimento simples e programável tanto para a definição das células de uma estrutura poliatômica

ca como para a escolha dos pontos para as integrações de superfície.

c) Na versão anterior do método celular frequentemente ocorria o seguinte problema. Dentro de uma célula as funções de base eram a solução da equação de Schroedinger convergindo no núcleo. Na integração desta equação a partir do núcleo para as fronteiras da célula a função de base crescia exponencialmente. O crescimento exponencial criava dificuldades no casamento da função com as das células vizinhas nas fronteiras das células. Acompanhando esse crescimento exponencial, o determinante da matriz secular frequentemente possuía um comportamento bem crítico nas proximidades do autovalor da energia. Todos estes problemas parecem estar resolvidos na atual versão, aumentando o número de coeficientes variacionais da função de onda. Isto é conseguido dividindo cada célula em duas regiões, uma interna e outra externa a uma esfera inscrita na célula.

d) Na versão anterior haviam restrições para os conjuntos de base através de desigualdades que eram impostas ((16) de Ferreira e Leite 1979). Aquelas desigualdades restringindo o número de coeficientes variacionais nas células vizinhas demonstrou ser uma inconveniência no uso do método. Esta inconveniência também foi solucionada.

Esta versão do MCVP que utilizamos está publicada nas referências [4] e [5].

### II-3. DIVISÃO DO ESPAÇO MOLECULAR E A MATRIZ SECULAR

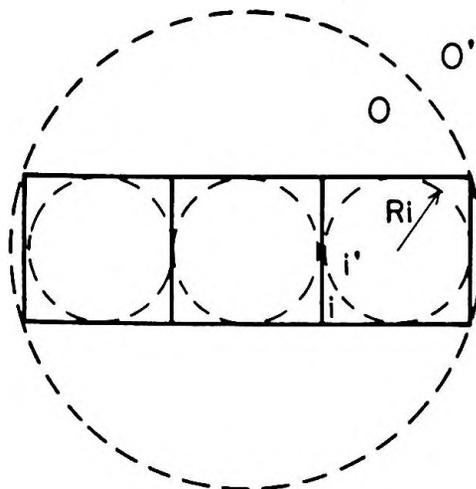


FIGURA 1.

*Divisão do espaço em quatro células e suas esferas inscritas.*

O espaço molecular é dividido em células. No caso da Figura 1 temos 4 células. Cada célula  $i$  é dividida por uma esfera inscrita de raio  $R_i$  em duas regiões: a externa que chamamos  $i$  e a interna que chamamos  $i'$ . As correspondentes funções de onda nessas regiões chamaremos de  $\psi_i$  e  $\psi_{i'}$ . A célula externa, que contém o infinito, é dividida também em duas regiões por uma esfera de raio  $R_0$  envolvendo todas as outras células: São elas: uma região interna  $O'$ , que contém o infinito, e uma região externa que chamamos de  $O$ .

Na versão antiga (1979) uma divisão como esta era usada na solução da equação de Poisson. A novidade do método celular variacional apresentado por Ferreira e De Siqueira (1983) é que a mesma divisão também é usada na solução da equação de Schroedinger. Em cada célula o potencial é esfericamente simétrico.

Na região  $i'$ , dentro da esfera inscrita da célula  $i$ , a função de onda de um elétron precisa ser convergente no núcleo. As

sim, ela pode ser expandida em uma série

$$\psi_i = \sum_{\lambda} B_{i\lambda} g_{i\lambda}(\vec{r}_i) \quad (1)$$

onde  $\lambda$  é o par  $(\ell, m)$  de momentos angulares,  $B_{i\lambda}$  é um coeficiente de expansão e

$$g_{i\lambda}(\vec{r}) = R_{\ell}(r_i) Y_{\lambda}(\hat{r}_i) \quad (2)$$

Na equação (2)  $R_{\ell}(r_i)$  é a solução da equação radial de Schroedinger que é finita na origem,  $Y_{\lambda}(\hat{r}_i)$  são harmônicos esféricos e

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

onde  $\vec{a}_i$  é o centro da célula  $i$ ,  $r_i$  e  $\hat{r}_i$  são o módulo e o vetor na direção de  $\vec{r}_i$ .

Para a região externa  $i$ , que não contém nem a origem nem o infinito, podemos expandir a função de onda do seguinte modo:

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

isto é, uma combinação linear de duas soluções linearmente independentes, onde

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

Analogamente,  $\lambda$  é o par  $(\ell, m)$ ,  $A_{i\lambda}^{(I)}$  são coeficientes variacionais,  $Y_{\lambda}(\hat{r}_i)$  são harmônicos esféricos e  $R_{\ell}^{(I)}(r_i)$  é uma solução da equação radial de Schroedinger na região  $r_i > R_i$  com uma das seguintes condições de contorno

$$R_{\ell}^{(1)}(R_i) = 1 \quad (5a)$$

$$\partial_n R_{\ell}^{(1)}(R_i) = 0 \quad (5b)$$

ou

$$R_{\ell}^{(2)}(R_i) = 0 \quad (6a)$$

$$\partial_n R_{\ell}^{(2)}(R_i) = 1 \quad (6b)$$

onde  $\partial_n$  é a derivada normal à superfície da região  $i$  dirigida para fora.

Para a célula externa, região  $O'$ , a função  $R_{\ell}(r_o)$  é finita no infinito.

A novidade nesta versão do método celular (1983) em relação à antiga é o surgimento do superscrito I na equação (4) referente ao comportamento na superfície da esfera inscrita.

De modo análogo à expressão variacional para a energia eletrostática (equação (9) de Ferreira e Leite, 1979 [3]) completamos a expressão variacional (equação (1) de Ferreira e Leite, 1978 [1]) de modo a incluir termos de superfície nas esferas inscritas.

$$\begin{aligned} & \epsilon \sum_i \int d\Omega \psi_i^* \psi_i + \epsilon \sum_i \int d\Omega' \psi_i'^* \psi_i' = \\ & = \sum_i \int d\Omega \psi_i^* (-\nabla^2 + v) \psi_i + \sum_i \int d\Omega' \psi_i'^* (-\nabla^2 + v) \psi_i' + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{S_{ij}} \int dS (\psi_i - \psi_j) (\partial_n \psi_j^* - \partial_n \psi_i^*) + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{S_{ij}} \int dS (\psi_i^* + \psi_j^*) (\partial_n \psi_i + \partial_n \psi_j) + \end{aligned}$$

$$+ \sum_i \int d\sigma (\psi_i - \psi_i') \partial_n \psi_i'^* + \sum_i \int d\sigma \psi_i^* (\partial_n \psi_i' + \partial_n \psi_i) \quad (7)$$

Para melhor compreender a equação acima:

- as integrais em  $d\Omega$  e  $d\Omega'$  são integrais de volume fora e dentro da esfera inscrita da célula,

- as integrais em  $dS$  são integrais de superfície nas fronteiras da célula e

- as integrais em  $d\sigma$  são integrais de superfície nas esferas inscritas.

Convém comentar que estamos usando o sistema atômico de unidades baseado em Rydbergs. Nele temos:

carga eletrônica  $e = \sqrt{2}$

constante de Planck  $\hbar = 1$

massa eletrônica  $m = 0.5$

unidade de distância = raio de Bohr:

$$a_0 = 5.2917706 \times 10^{-11} \text{ m}$$

unidade de energia = Rydberg:  $1 \text{ Ry} = 13.605803 \text{ eV}$

Assim, esta expressão variacional (eq. 7) publicada em 1983 difere da publicada anteriormente pelos termos nas superfícies das esferas inscritas. Podemos notar que esta expressão variacional é simétrica na troca dos índices  $i$  e  $j$ , mas esta simetria não é mantida na troca das funções de onda  $\psi_i$  e  $\psi_i'$ . Não há uma maneira única de escrever uma expressão variacional com termos de superfície [11]. A equação (7) foi escrita, como dissemos, em analogia à expressão variacional para a equação de Poisson e os ter

mos de superfície nas esferas inscritas foram escolhidos de modo a obter a continuidade de  $\psi_i$  e  $\psi'_i$  na esfera.

Fazendo com que as funções de onda  $\psi_i$  e  $\psi'_i$ , dentro e fora da esfera inscrita respectivamente, satisfaçam a equação de Schroedinger temos:

$$-\nabla^2 \psi_i + V \psi_i = \epsilon \psi_i \quad (8a)$$

$$-\nabla^2 \psi'_i + V \psi'_i = \epsilon \psi'_i \quad (8b)$$

Então a expressão variacional (7) se reduz a

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \sum_{ij} \int dS (\psi_i \partial_n \psi_j^* + \psi_j \partial_n \psi_i^* + \psi_i^* \partial_n \psi_j + \psi_j^* \partial_n \psi_i) + \\ & + \sum_i \int d\sigma (\psi_i - \psi'_i) \partial_n \psi_i^* + \\ & + \frac{1}{2} \sum_i \int d\sigma (2\psi_i^* \partial_n \psi'_i + \psi_i^* \partial_n \psi_i + \psi_i \partial_n \psi_i^*) = 0 \end{aligned} \quad (9)$$

Igualando a zero a derivada desta expressão em relação a  $B_{i\lambda}^*$  obtemos:

$$B_{i\lambda} R_\ell(R_i) = A_{i\lambda}^{(1)} \quad (10)$$

e fazendo o mesmo em relação a  $A_{i\lambda}^{(I)*}$  obtemos:

$$\sum_{i'\lambda'I'} \langle i\lambda I | H | i'\lambda'I' \rangle A_{i'\lambda'}^{(I')} = 0 \quad (11)$$

onde os elementos da matriz  $H$  são dados por

$$\langle i\lambda I | H | i'\lambda'I' \rangle = \int dS_{ii'} \left[ \partial_n f_{i\lambda}^{(I)*} f_{i'\lambda'}^{(I')} + f_{i\lambda}^{(I)*} \partial_n f_{i'\lambda'}^{(I')} \right] \quad (12)$$

para  $i \neq i'$

$$\langle i\lambda 1 | H | i\lambda' 1 \rangle = 2 R_i^2 \frac{\partial_n R_\lambda(R_i)}{R_\lambda(R_i)} \delta_{\lambda\lambda'} \quad (13)$$

$$\langle i\lambda 1 | H | i\lambda' 2 \rangle = R_i^2 \delta_{\lambda\lambda'} \quad (14)$$

$$\langle i\lambda 2 | H | i\lambda' 2 \rangle = 0 \quad (15)$$

As equações (8a), (8b) e (10 - 15) são básicas para o método celular variacional poliatômico, pois elas permitem obter os autovalores  $\epsilon_i$  e as autofunções  $\psi_i$  a partir do potencial efetivo.

#### II-4. A DENSIDADE ELETRÔNICA, O POTENCIAL E A ENERGIA TOTAL

Nesta altura, para não nos alongarmos, vamos omitir passagens intermediárias. Elas encontram-se com mais detalhes nos Apêndices A e B e nas referências ali citadas.

De momento não vamos mostrar, por exemplo, como proceder para normalizar os estados de um elétron (ver Apêndice A). Diremos somente que é possível escrever a densidade eletrônica na região entre a esfera inscrita e as fronteiras da célula como uma série de potências

$$n_i(r) = \sum_{k=1}^M \alpha_{ik} r^{k-2} \quad (16)$$

Assim sendo, o potencial coulombiano nesta região é

$$c_i(r) = \sum_{k=1}^{M+2} A_{ik} r^{k-2} \quad (17)$$

onde

$$A_{i,k+2} = - \frac{8\pi \alpha_{ik}}{k(k+1)} \quad (18)$$

e  $A_{i1}$  e  $A_{i2}$  são determinados de modo que a expressão abaixo, para a energia molecular total, seja estacionária

$$E = \sum_j E_j + E_x[n] - \int Vn \, d\Omega + U[n-p,c] - S[p] \quad (19)$$

Nesta expressão

$E_j$  = autovalor

$E_x[n]$  = alguma expressão para a energia de "exchange"-correlação. Temos usado a expressão de Gunnarsson e Lundqvist [12]

$S[p]$  = autoenergia eletrostática dos núcleos

$U[n-p,c]$  = equação (9) de [3]

$c$  = são as soluções da Equação Radial de Poisson com constantes escolhidas de tal maneira que  $U$  seja mínimo. Na região  $i$  estas constantes são  $A_{i1}$  e  $A_{i2}$ . Na região  $i'$ , só há uma constante aditiva que é escolhida de modo a fazer  $c$  contínuo na esfera inscrita.

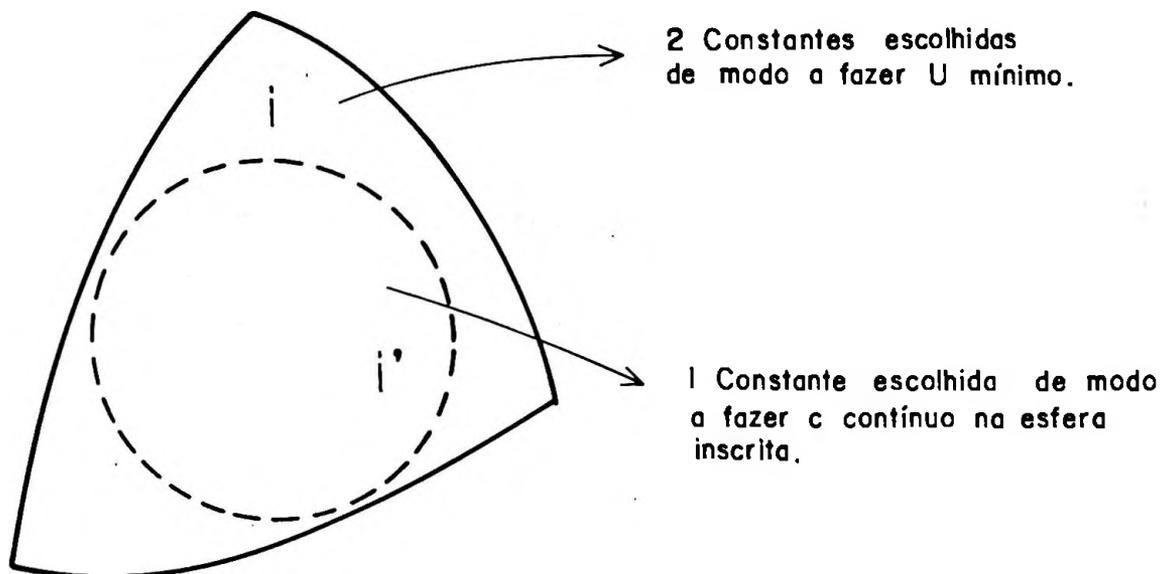


FIGURA 2. Célula com esfera inscrita.

## II-5. O CICLO DE AUTOCONSISTÊNCIA

O MCV é baseado num ciclo de autoconsistência. Partimos de um potencial  $V(\vec{r})$  não convergido. Com ele, através das equações e condições do item II-3, calculamos os autovalores  $\epsilon_i$  e autovetores  $\psi_i$ . Dos  $\psi_i$  obtemos a densidade esférico-simétrica  $n$ , usando o processo de normalização. Com  $n$ , pelas equações da energia total, que equivalem à equação de Poisson, obtemos o potencial escalar  $c$ . A este somamos o potencial de "exchange" para obter o novo potencial  $V(\vec{r})$ .

E assim fechamos o ciclo, que será repetido o número de vezes necessário para que obtenhamos a autoconsistência. Ela será determinada por uma comparação entre o valor obtido para um dos parâmetros do método (por exemplo  $E$  ou  $V(\vec{r})$ ) na última iteração rea-

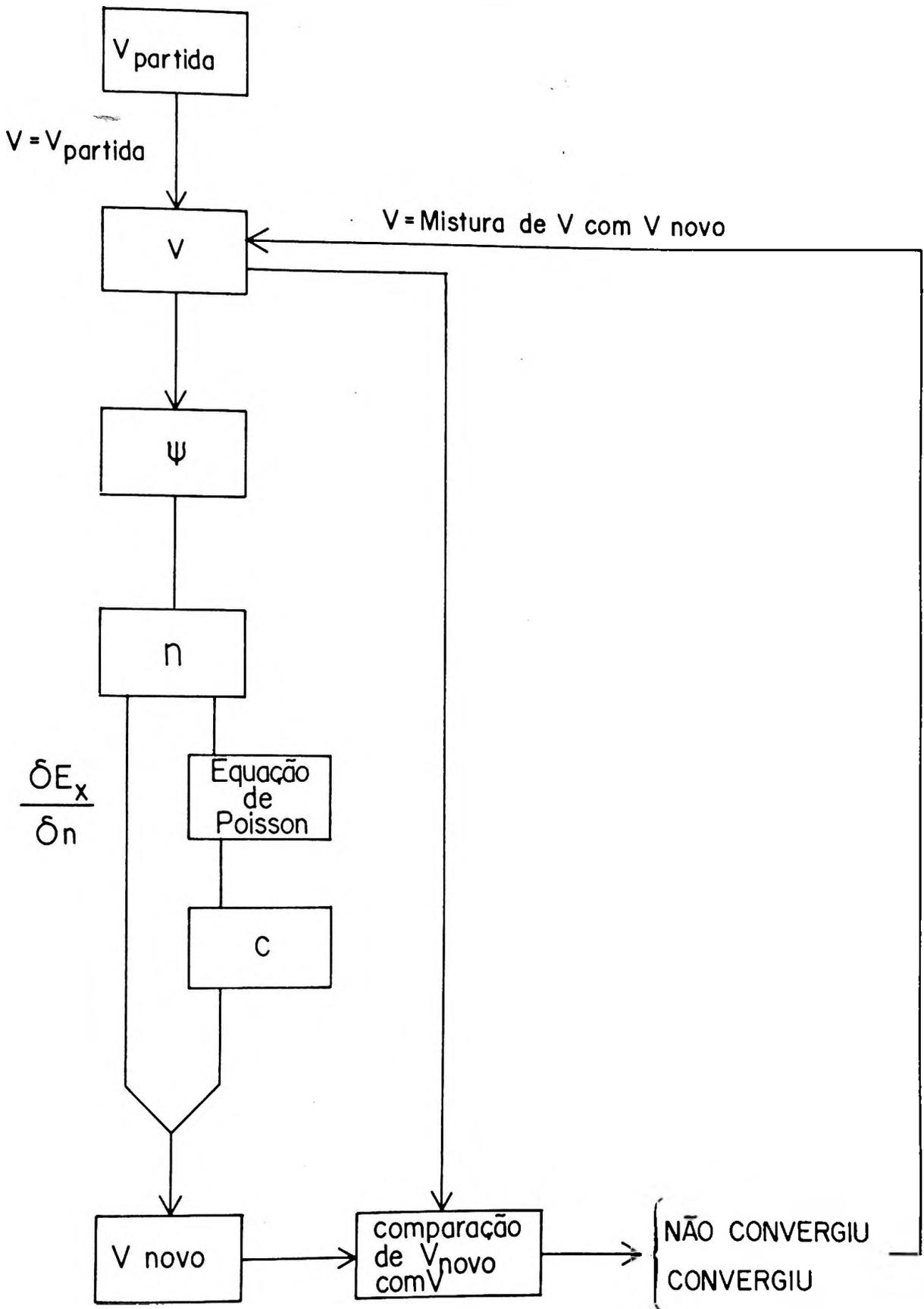


FIGURA 3. O ciclo de autoconsistência.

lizada e na imediatamente anterior. De acordo com uma precisão que tenhamos estabelecido, diremos que, por exemplo, o potencial convergiu.

## II-6. A ESCOLHA DAS CÉLULAS

Como afirmamos no item 2 deste Capítulo, foi desenvolvido um procedimento exprimível em formas analíticas para definir as células de uma estrutura poliatômica. Dentre as diversas soluções possíveis para dividir o espaço molecular em células, a solução que tem sido utilizada pois simplifica sua aplicação e satisfaz as condições descritas no item 3 é a seguinte: um ponto  $\vec{r}$  pertence à célula  $i$  se satisfaz à equação

$$\gamma_i (r_i^2 - R_i^2) < \gamma_j (r_j^2 - R_j^2) \quad (20)$$

para qualquer  $j \neq i$ . Nesta equação  $R_i$  e  $R_j$  são os raios das esferas inscritas e  $\gamma_i$  são números tais que

para as células internas ( $i \neq 0$ ):  $\gamma_i > 0$

para a célula externa ( $i = 0$ ):  $\gamma_0 < 0$

Escolhendo-se os raios das esferas inscritas de modo que não haja intersecção entre elas e o raio  $R_0$ , da esfera externa, de modo que ela circunscreva todas as esferas inscritas podemos afirmar que

para  $r_i < R_i$  o ponto pertence à célula  $i$  e

para  $r_0 > R_0$  o ponto pertence à célula externa.

As fronteiras da célula serão determinadas pelas equações

$$\gamma_i (r_i^2 - R_i^2) = \gamma_j (r_j^2 - R_j^2) \quad (21)$$

$$\gamma_i (r_i^2 - R_i^2) < \gamma_k (r_k^2 - R_k^2) \quad k \neq i, j \quad (22)$$

Sendo  $\vec{r}_i = r_i \hat{u}$  ( $\hat{u}$  versor de  $\vec{r}_i$ )

$\vec{a}_i$  e  $\vec{a}_j$  posições dos centros das células  $i$  e  $j$

como  $\vec{r}_j = \vec{r}_i + \vec{a}_i - \vec{a}_j$

podemos escrever assim a equação (21):

$$(\gamma_i - \gamma_j) r_i^2 - 2\gamma_j (\vec{a}_i - \vec{a}_j) \cdot \hat{u} r_i + \gamma_j R_j^2 - \gamma_i R_i^2 - \gamma_j (\vec{a}_i - \vec{a}_j)^2 = 0 \quad (23)$$

Observando a equação acima vemos que:

para  $\gamma_i = \gamma_j$  ela é uma equação de um plano,

para  $\gamma_i \neq \gamma_j$  ela é uma equação de uma esfera.

Assim, a fronteira entre células é composta de seções de planos e esferas. Analiticamente, pode-se notar que a variação no  $|\gamma_i|$  altera a forma da célula.

Entretanto, como é feito na Ref. [6], vale ressaltar que, embora a escolha dos  $R_i$  e dos  $\gamma_i$  não seja a princípio um fator essencial para se obter bons resultados com o método CVP, deve-se tomar algum cuidado na escolha destes valores, tendo-se em vista a aproximação de média esférica adotada no método. Mais especificamente, a escolha de células nas quais a densidade de carga e/ou o

potencial escalar "verdadeiros" difiram muito da média esférica poderia levar, hipoteticamente, a soluções pouco realísticas pelo método CVP. Em alguns casos, torna-se aconselhável o uso de células vazias (que não contêm átomos) para uma melhor simulação do potencial ou para evitar-se células muito "alongadas".

No caso da molécula de CO que estudamos, usamos para o oxigênio e o carbono  $\gamma = 1$  e para a célula externa  $\gamma_0 = -0.33$ . No Capítulo seguinte, o item III-1.b e as Figuras, podem esclarecer mais a relação entre a variação no  $|\gamma_i|$  e a forma que adquire a célula correspondente.

Resumidamente podemos notar que o aumento de  $|\gamma_i|$  para uma célula (ou, o que é equivalente, a diminuição dos  $|\gamma_i|$  adjacentes) reduz o volume de sua parte externa.

- III -

### APLICAÇÃO E RESULTADOS

Utilizamos o Método Celular Variacional Poliatômico para duas moléculas lineares: uma diatômica e outra triatômica.

A molécula linear diatômica que estudamos - CO - já foi calculada anteriormente, inclusive pela antiga versão do método celular variacional para moléculas diatômicas [3].

A molécula linear triatômica que estudamos - CO<sub>2</sub> - tem resultados conhecidos que não são do método celular pois a antiga versão deste, entre outras diferenças, não servia para moléculas com mais de 2 átomos [13].

Transcrevemos a seguir os principais resultados que obtivemos para essas duas moléculas. No Capítulo seguinte comparamos nossos resultados com os obtidos anteriormente, com resultados de outros métodos e com os resultados experimentais.

#### III-1. PARA A MOLÉCULA DE CO

De acordo com a nomenclatura utilizada no método celular, temos para o CO, que possui 2 átomos por molécula, três espécies e três células a saber: a do oxigênio, a do carbono e a célula externa.

##### a. Escolha da Geometria das Células

A partir da distância interatômica C-O de  $2.13 a_0$  [14]

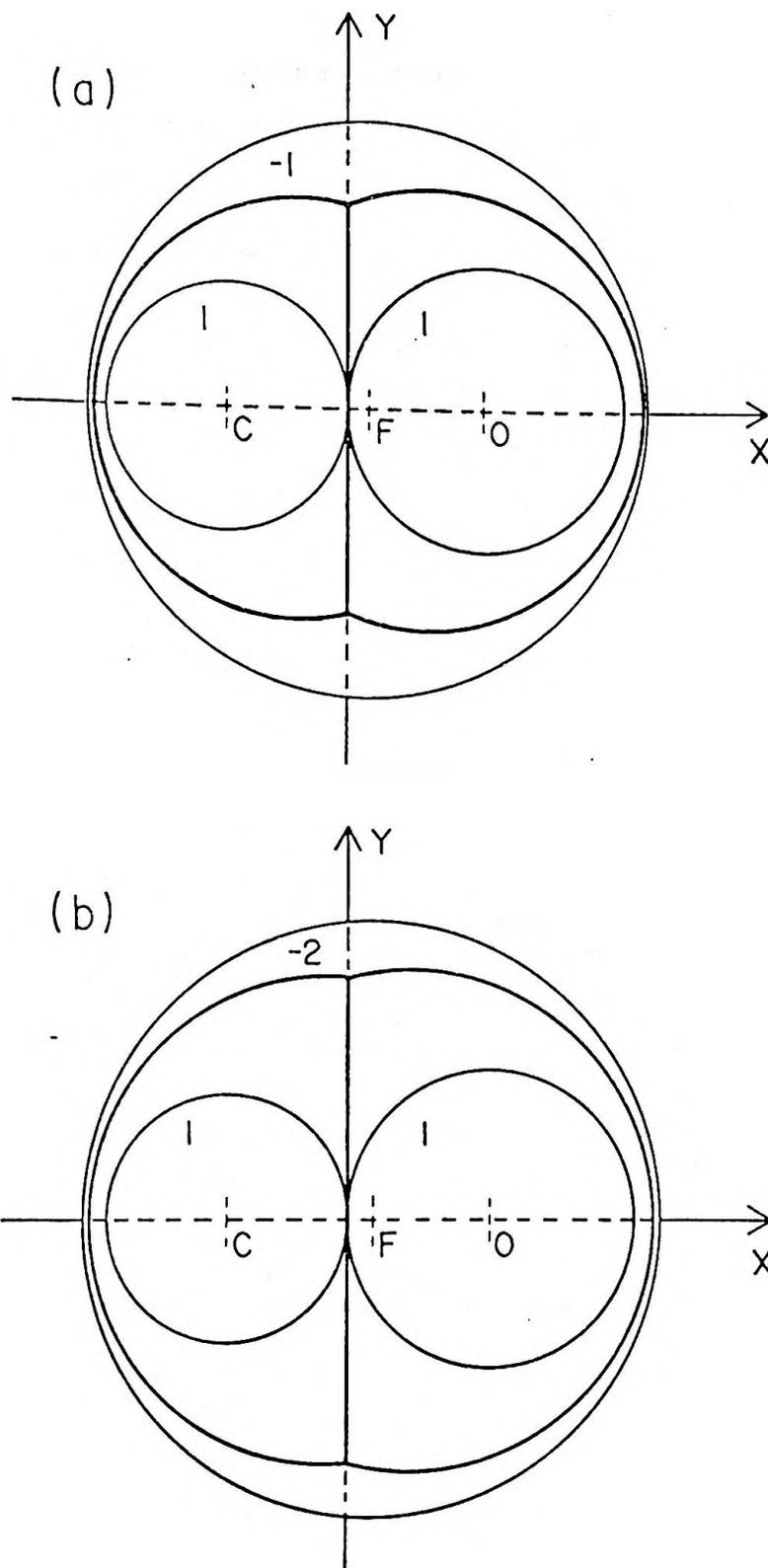


FIGURA 4. Dois exemplos de possíveis células para uma molécula de CO, de acordo com a definição no MCVP. Escolhemos:  $(R_C/R_O) = 5/6$ ;  $\gamma_C = \gamma_O = 1$ ; (a)  $\gamma_F = -1$ ; (b)  $\gamma_F = -2$ .

julgamos que, por ser o oxigênio mais eletronegativo que o carbono, deveríamos escolher para a célula do oxigênio um raio um pouco maior que para a do carbono. Escolhemos uma proporção de 5/6. Depois de iniciar testes com as 3 células esféricas decidimos que ao invés de usarmos  $\gamma = 1$  para as células do oxigênio e carbono e  $\gamma = -1$  para a célula externa deveríamos obter o valor conveniente de  $\gamma$  para a célula externa de tal modo que ela ficasse um pouco "achatada". Com isto diminuimos a imprecisão nos "bicos" das regiões entre as células (conforme Figuras 4 e 5).

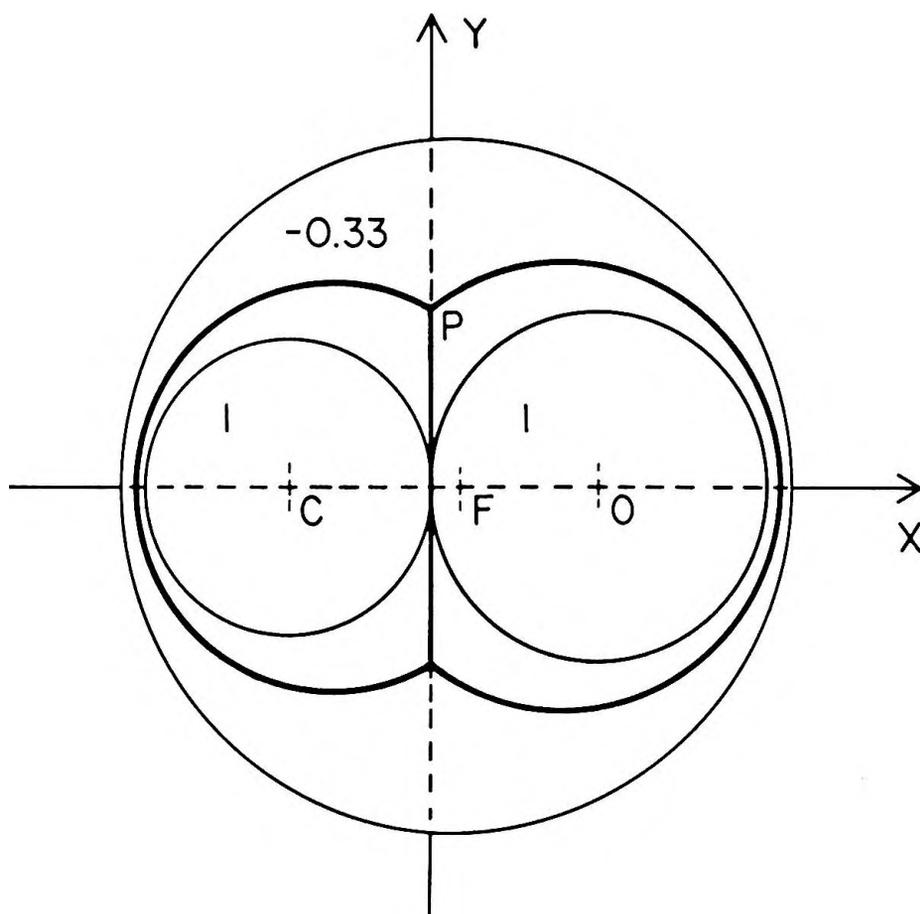


FIGURA 5. Células que utilizamos para a molécula de CO:  $(R_C/R_O) = 5/6$ ;  $\gamma_C = \gamma_O = 1$ ;  $\gamma_F = -0.33$ .

b. Cálculo do  $\gamma$  Conveniente para a Célula Externa

O = centro da célula do oxigênio

C = centro da célula do carbono

F = centro da célula de fora (externa)

$$\vec{a}_O = \begin{pmatrix} R_O \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\vec{a}_C = \begin{pmatrix} -R_C \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\vec{a}_F = \begin{pmatrix} R_O - R_C \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\vec{r} = \begin{pmatrix} 0 \\ R_O \end{pmatrix} \quad \text{define o ponto P}$$

$$R_F = R_O + R_C + 0.2$$

Fazendo  $g = -\gamma$ , da equação (21) temos que:

$$g = \frac{(\vec{r} - \vec{a}_O)^2 - R_O^2}{R_F^2 - (\vec{r} - \vec{a}_F)^2} \quad (24)$$

Como

$$\vec{r} - \vec{a}_O = \begin{pmatrix} -R_O \\ R_O \end{pmatrix} \quad (\vec{r} - \vec{a}_O)^2 = R_O^2 + R_O^2$$

$$\vec{r} - \vec{a}_F = \begin{pmatrix} R_C - R_O \\ R_O \end{pmatrix} \quad (\vec{r} - \vec{a}_F)^2 = (R_C - R_O)^2 + R_O^2$$

temos de (24) que

$$g = \frac{R_O^2}{R_F^2 - R_O^2 - (R_O - R_C)^2}$$

Substituindo os valores de  $R_O$ ,  $R_C$  e  $R_F$  obtemos  $g = 0.33$ , isto é,  $\gamma = -0.33$ .

### c. Parâmetros das Células e a Simetria Utilizada

distância interatômica C-O:  $2.13 a_O$

Raios das células:  $(R_C/R_O = 5/6)$

oxigênio:  $R_O = 1.16 a_O$

carbono:  $R_C = 0.97 a_O$

fora:  $R_F = 2.33 a_O$

$$\gamma_O = \gamma_C = 1$$

$$\gamma_F = -0.33$$

$l_{\max}$  para as 3 espécies = 4 (notação:  $l_{\max} = 4, 4, 4$ )

A simetria da molécula linear diatômica CO é  $C_{\infty v}$ . Utilizamos em nosso estudo o grupo  $C_{12v}$  (conforme Apêndice C).

Neste grupo,  $C_{12v}$ , temos 24 operações de simetria.

### d. Resultados Obtidos

Com a simetria  $C_{12v}$  (conforme item anterior e Apêndice C) e os parâmetros das células que usamos (item c), usando a distância experimental C-O de  $2.13 a_O$ , obtivemos uma tabela para as áreas das superfícies entre as células como função do sorteio

dos pontos de integração. Usamos  $\gamma = 1, 1, -0.33$  (onde a ordem corresponde às espécies 1, 2 e 3, isto é, oxigênio, carbono e externa, respectivamente).

CO: distância interatômica experimental ( $2.13 a_0$ ),  $\gamma = 1, 1, -0.33$ ,  
 $l_{\max} = 4, 4, 4$

NUSORT	$S_{12}$	$S_{13}$	$S_{23}$
1	4.202 (17)	22.257 (56)	17.081 (55)
11	4.204 (16)	22.251 (60)	17.087 (52)
101	4.204 (18)	22.254 (57)	17.089 (53)
202	4.205 (14)	22.259 (55)	17.075 (59)
404	4.204 (16)	22.258 (57)	17.083 (55)
505	4.202 (17)	22.249 (56)	17.087 (55)
1000	4.202 (16)	22.246 (56)	17.095 (56)
1117	4.201 (18)	22.254 (58)	17.083 (52)
	$\bar{S}_{12} = 4.203$	$\bar{S}_{13} = 22.254$	$\bar{S}_{23} = 17.085$

Obs. Entre parêntesis estão os números de pontos para cada superfície. Número total de pontos de superfície = 128.

Nesta tabela, NUSORT é o ponto inicial na sequência de números aleatórios usados para determinar os pontos de integração nas superfícies das células. Diferentes valores de NUSORT acarretam diferentes valores para as integrais de superfície. Esta tabela mostra a dispersão das áreas devida a diferentes NUSORT.

Escolhendo  $\gamma = -0.33$  para a célula externa (item b), dentre os 8 números de sorteio NUSORT que usamos escolhemos o que deu

resultado melhor em média, NUSORT = 11, e com esses resultados de simetria e geometria começamos o estudo do potencial.

A partir de um potencial inicial, nós usamos  $l_{\max} = 3$ ,  $l_{\max} = 4$  e  $l_{\max} = 5$  para os possíveis níveis  $\sigma$  e  $\pi$  tirados da simetria da molécula.

Chamamos esses níveis da seguinte forma:

$\sigma$	$l_{\max} = 3$ : SP3	$\pi$	$l_{\max} = 3$ : PP3
	$l_{\max} = 4$ : SP4		$l_{\max} = 4$ : PP4
	$l_{\max} = 5$ : SP5		$l_{\max} = 5$ : PP5

e desta forma nos referiremos a eles daqui para a frente. Estes são, naturalmente, os possíveis níveis de valência da molécula.

Procurando estes níveis no potencial inicial encontramos (em Ry)

<u>SP3</u>	<u>PP3</u>
-3.207427 (+1)	-2.176476 (+1)
-1.973873 (-1)	-0.783948 (-1)
-1.026547 (+1)	
<u>SP4</u>	<u>PP4</u>
-3.208323 (+1)	-2.073505 (+1)
-2.019822 (-1)	-0.812824 (-1)
-1.065118 (+1)	
<u>SP5</u>	<u>PP5</u>
-3.208564 (+1)	-2.085405 (+1)
-2.025575 (-1)	-0.811530 (-1)
-1.047532 (+1)	

Então, como esperamos a presença de 3  $\sigma$  e 1  $\pi$ , escolhemos os três níveis SP4 e o nível PP4 mais profundo.

Convergemos o potencial, com as iterações autoconsistentes do método, para a distância experimental ( $2.13 a_0$ ).

Para determinar a distância de equilíbrio da molécula de CO fizemos a convergência para distâncias diferentes, obtendo os seguintes resultados:

Distância (a.u.)	Energia total (Ry)	$\Delta V$ (Ry)
2.13	-225.52598	0.0191
2.23	-225.59363	0.0150
2.33	-225.60819	0.0188
2.43	-225.58904	0.0143
2.53	-225.54728	0.0147
2.63	-225.49305	0.0138
2.73	-225.43101	0.0153

Nesta tabela,  $\Delta V$  é a máxima diferença entre o potencial de partida da última iteração e o potencial nela calculado.

Destes valores da energia molecular podemos ver que a distância de equilíbrio é  $2.33 a_0$ . Nesta distância calculamos as energias de ionização partindo para a convergência dos íons e fazendo a diferença entre as energias totais moleculares dos íons moleculares e da molécula neutra. Obtivemos para os dois níveis de "caroço" (O1S e C1S) e para os quatro de valência os seguintes

resultados:

<u>ÍONS</u>	<u>Energia do Íon (Ry)</u>	<u>Energia de Ionização</u>	
O-1S	-185.50	40.11 (Ry)	545.596 (eV)
C-1S	-203.56	22.05	299.880
1SP4	-222.98	2.63	35.768
2SP4	-224.09	1.52	20.672
PP4	-224.13	1.48	20.128
3SP4	-224.90	0.71	9.656

que comparamos com os resultados experimentais e outros resultados calculados no próximo Capítulo.

### III-2. PARA A MOLÉCULA DE CO<sub>2</sub>

Temos na molécula de CO<sub>2</sub> 3 átomos por molécula: dois de oxigênio e um de carbono. Assim, para cada molécula, temos três espécies (oxigênio, carbono e externa) e quatro células.

Denominamos espécie 1 o oxigênio, espécie 2 o carbono e espécie 3 a externa.

#### a. Escolha da Geometria das Células

A partir da distância interatômica experimental C-O de  $2.2 a_0$  para a molécula de CO<sub>2</sub> [15] escolhemos raios iguais para as células de oxigênio e de carbono e para a célula externa escolhemos raio de  $3.3 a_0$ . Assim, usando  $\gamma = 1$  para as espécies 1 e 2 e  $\gamma = -1$  para a espécie 3 temos, de acordo com a Figura, 3

células iguais e todas tangentes.

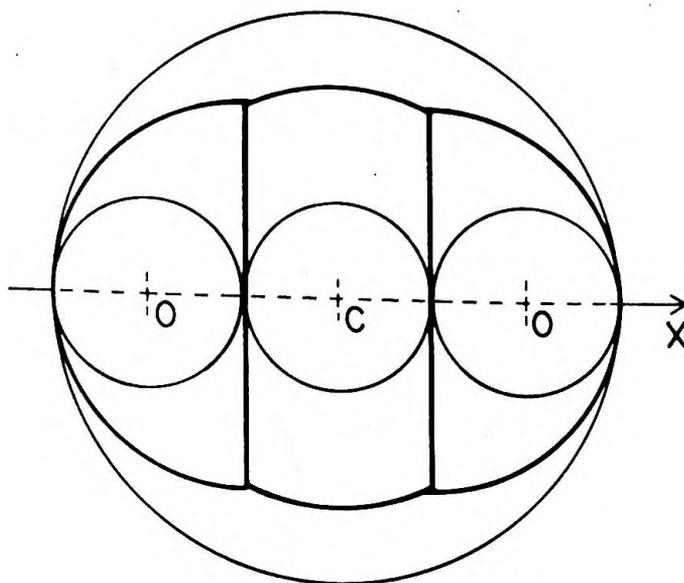


FIGURA 6. Células que utilizamos para a molécula de  $\text{CO}_2$ :  $R_O = R_C$ ;  $R_F = 3 R_O$ ;  $\gamma_O = \gamma_C = 1$ ;  $\gamma_F = -1$ .

b. Parâmetros das Células e a Simetria Utilizada

distância interatômica C-O =  $2.2 a_o$

Raios das células:

oxigênio:  $R_O = 1.1 a_o$

carbono:  $R_C = 1.1 a_o$

externa:  $R_F = 3.3 a_o$

$\gamma_O = \gamma_C = 1$

$\gamma_F = -1$

$l_{\text{máximo}}$  para as 3 espécies = 4 (notação:  $l_{\text{max}} = 4,4,4$ )

A simetria da molécula linear triatômica  $\text{CO}_2$  é  $D_{\infty H}$ . Utilizamos em nosso estudo o grupo  $D_{12H}$  (conforme Apêndice C).

Neste grupo,  $D_{12H}$ , temos 48 operações de simetria, pois:

$$D_{12H} = C_{12v} \times J.$$

Assim, temos as 24 operações de simetria do  $C_{12v}$ , mais as inversões correspondentes totalizando 48 operações de simetria.

c. Cálculo Exato das Superfícies entre as Células

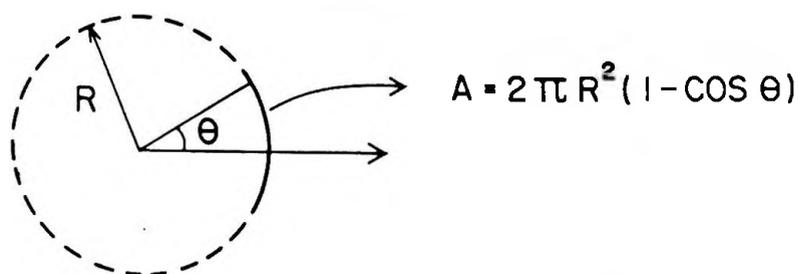


FIGURA 7. Área de uma calota esférica.

Sabendo que a área de uma calota esférica, de acordo com a Figura 7, é dada por

$$A = 2\pi R^2 (1 - \cos\theta) \quad (25)$$

podemos calcular com facilidade e exatamente as áreas das superfícies entre as células para algumas moléculas mais simples como é o caso do  $CO_2$ .

Vamos calcular exatamente, servindo-nos das Figuras 8 e 9 a seguir, as áreas

$$\begin{aligned} S_{12} &\equiv \text{superfície entre as células 1 e 2} \\ S_{13} &\equiv \text{superfície entre as células 1 e 3} \\ S_{23} &\equiv \text{superfície entre as células 2 e 3} \end{aligned}$$

As outras áreas são obviamente equivalentes:  $S_{24} = S_{12}$ ,

$$S_{43} = S_{13}.$$

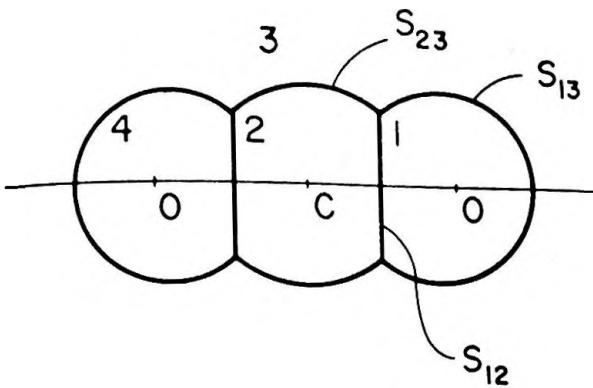


FIGURA 8.

Esboço das superfícies entre as células.

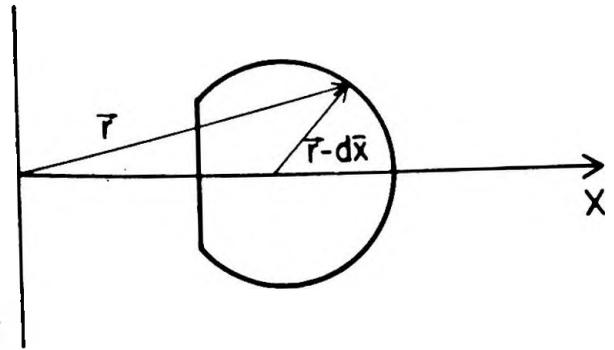


FIGURA 9.

Notação fronteira 1-3.

Pela equação (23), seguindo a notação das Figuras 8 e 9, para a fronteira 1-3 que é esférica temos:

$$|\vec{r} - d\hat{x}|^2 - R_1^2 = -(r^2 - R_3^2) \quad (\gamma_1 = 1 \text{ e } \gamma_3 = -1)$$

$$r^2 - 2dx + d^2 - R_1^2 = -r^2 + R_3^2$$

$$2r^2 - 2dx + d^2 - R_1^2 - R_3^2 = 0$$

$$r^2 - dx + \frac{d^2 - R_1^2 - R_3^2}{2} = 0$$

Com  $\vec{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$ , temos:

$$\left(x - \frac{d}{2}\right)^2 + y^2 - \frac{d^2}{4} + \frac{d^2 - R_1^2 - R_3^2}{2} = 0$$

$$\left(x - \frac{d}{2}\right)^2 + y^2 = \frac{2R_1^2 + 2R_3^2 - d^2}{4} \quad (26)$$

Para a fronteira 1-2, que é plana, temos:

$$r^2 - R_2^2 = (\hat{r} - d\hat{x})^2 - R_1^2 \quad (\gamma_1 = \gamma_2 = 1)$$

$$r^2 - R_2^2 = r^2 - 2dx + d^2 - R_1^2$$

$$x = \frac{d^2 + R_2^2 - R_1^2}{2d} \quad (27)$$

Substituindo os valores de

$$d = 2.2$$

$$R_1 = 1.1$$

$$R_2 = 1.1$$

$$R_3 = 3.3$$

em (26):  $(x - 1.1)^2 + y^2 = 2.2^2$

em (27):  $x = 1.1$

Portanto  $y = 2.2$

Então temos para as áreas:

$S_{12}$  é um plano circular:

$$S_{12} = \pi y^2 \quad S_{12} = 15.205$$

$S_{13}$ , que é esférica, por (25) fica:

$$S_{13} = 2\pi y^2 \left[ 1 - \cos \frac{\pi}{2} \right]$$

$$S_{13} = 2\pi (2.2)^2 \quad S_{13} = 30.411$$

$S_{23}$ , que também é esférica, fica:

$$S_{23} = 4\pi R_2^2 - 2\pi R_2^2 (1 - \cos\theta).2$$

$$S_{23} = 4\pi \cdot 6.05 \left[ 1 - 1 + \frac{1.1}{\sqrt{6.05}} \right]$$

$$S_{23} = 34.000$$

#### d. Resultados Obtidos

Com a simetria  $D_{12H}$  e os parâmetros das células que usamos (item b), usando a distância interatômica experimental C-O de  $2.2 a_0$  fizemos algumas tentativas para determinar a superfície entre as células. Variamos, por exemplo, o número de pontos de superfície e o  $l_{\text{máximo}}$  para as espécies. Fizemos para diferentes NUSORT (conforme item 1.d para o CO). Obtivemos, entre resultados bem ruins e outros razoáveis, um resultado muito bom:

$$S_{12} = 15.208$$

$$S_{13} = 30.416$$

$$S_{23} = 33.993$$

para NUSORT = 1,  $l_{\text{max}} = 4,4,4$ , usando 113 pontos de superfície.

Se compararmos esses resultados com o cálculo exato feito no item anterior:

	<u>resultado obtido</u>	<u>resultado exato calculado</u>
$S_{12}$	15.208	15.205
$S_{13}$	30.416	30.411
$S_{23}$	33.993	34.000

vemos que realmente estamos com uma boa geometria.

Com esta simetria e com esta geometria, a partir de um potencial inicial, procuramos os possíveis níveis  $\sigma$  e  $\pi$  tirados da simetria da molécula. Para o  $CO_2$  podemos ter  $\sigma^+$  e  $\sigma^-$ ,  $\pi^+$  e  $\pi^-$  e para facilitar a notação chamamos os níveis da seguinte forma:

$\sigma^+$	$l_{\max} = 3$ : SP3	$\pi^+$	$l_{\max} = 3$ : PP3
	$l_{\max} = 4$ SP4		$l_{\max} = 4$ PP4
	$l_{\max} = 5$ SP5		$l_{\max} = 5$ PP5
$\sigma^-$	$l_{\max} = 3$ : SM3	$\pi^-$	$l_{\max} = 3$ : PM3
	$l_{\max} = 4$ SM4		$l_{\max} = 4$ PM4
	$l_{\max} = 5$ SM5		$l_{\max} = 5$ PM5

Para procurar os possíveis níveis de valência da molécula de  $\text{CO}_2$  usamos uma opção que não existia no antigo programa do método celular. Esta opção é um parâmetro denominado IMPORTÂNCIA. Com ele podemos mudar a fórmula variacional utilizada. Assim, por exemplo, se temos 3 espécies numa determinada molécula, para atribuir importâncias iguais às 3 espécies podemos usar 0,0,0 ou 1,1,1 ou 2,2,2, etc. Se usamos, por exemplo, 2,2,1 estamos dando importâncias iguais para a espécie 1 e espécie 2 e menor importância para a espécie 3.

Usamos para o  $\text{CO}_2$  duas opções

diferentes: 1ª importâncias iguais (0,0,0)

2ª importâncias diferentes (3,2,1)

Esta 2ª opção corresponde a dar maior importância para a espécie 1 (no nosso caso o oxigênio), menor para a espécie 2 (o carbono) e menor ainda para a espécie 3 (externa).

Transcrevemos a seguir os resultados obtidos na procura de níveis no potencial inicial do  $\text{CO}_2$  (em Ry):

CO<sub>2</sub>: 113 pontos;  $l_{\max} = 4,4,4$ ; importância 0,0,0

<u>SP3</u>	<u>SP4</u>	<u>SP5</u>
-2.7217	-2.8906	-2.7961
-0.9094	-1.7033	-1.5005
	-0.9382	-0.9463
<u>SM3</u>	<u>SM4</u>	<u>SM5</u>
-2.5984	-2.6061	-2.5842
-0.9383	-1.3745	-1.2895
<u>PP3</u>	<u>PP4</u>	<u>PP5</u>
-0.8153		-1.2379
<u>PM3</u>	<u>PM4</u>	<u>PM5</u>
-1.9063	-1.8861	-3.3981
-0.6130		-1.9235

CO<sub>2</sub>: 113 pontos;  $l_{\max} = 4,4,4$ ; importância 3,2,1

<u>SP3</u>	<u>SP4</u>	<u>SP5</u>
-2.8809	-2.9000	-2.9010
-1.6343	-1.7786	-1.7789
	-0.9765	-0.9772
<u>SM3</u>	<u>SM4</u>	<u>SM5</u>
	-2.6248	-2.6741
-1.4119	-1.4084	-1.5329
<u>PP3</u>	<u>PP4</u>	<u>PP5</u>
-1.1000	-1.2115	-1.2118
<u>PM3</u>	<u>PM4</u>	<u>PM5</u>
-2.0523	-2.0000	-1.9393
-0.8345	-0.8327	-0.9218

Vemos assim que usando importância 3,2,1 temos melhores resultados para os níveis de valência. Na molécula de  $\text{CO}_2$  temos 20 elétrons. Desses, 4 estão nos níveis de caroço:  $01S(2)$  e  $C1S(2)$ . Os outros 16 estão distribuídos nos níveis de valência da seguinte maneira:

$$\sigma^+(2)$$

$$\sigma^-(2)$$

$$\pi^-(4)$$

$$\sigma^+(2)$$

$$\sigma^-(2)$$

$$\pi^+(4)$$

Então, a partir da tabela obtida para a importância 3, 2,1, escolhemos os  $l_{\text{max}}$  de acordo com esses níveis e iniciamos a convergência na distância  $\text{C-O} = 2.2 a_0$  com os seguintes dados:

	<u>Nível</u>	<u>Energia (Ry)</u>	<u>Ocupação</u>
caroço	O1S	-37.361	2
	C1S	-19.916	2
valência	SP3	-2.9	2
	SM4	-2.6	2
	PM4	-2.0	4
	SP4	-1.8	2
	SM3	-1.4	2
	PP4	-1.2	4

Fizemos a convergência, através das iterações autoconsistentes do método, para essa distância  $\text{C-O} = 2.2 a_0$ , que é a experimental.

Para determinar a distância interatômica de equilíbrio da molécula de  $\text{CO}_2$  fizemos a convergência para distâncias diferen

tes da experimental, obtendo os seguintes resultados:

<u>Distância</u> <u>(a.u.)</u>	<u>Energia total</u> <u>(Ry)</u>	<u><math>\Delta V</math></u> <u>(Ry)</u>
2.2 (exp.)	-372.50380	0.0195
2.3	-373.56087	0.0370
2.4	-373.63093	0.0357
2.5	-373.65007	0.0183
2.6	-373.67075	0.0174
2.7	-373.67783	0.0515
2.8	-373.60356	0.2172

Nesta tabela  $\Delta V$  tem o mesmo significado que na tabela semelhante feita para o CO.

Destes valores da energia molecular total podemos ver que a distância interatômica de equilíbrio que obtivemos é 2.7  $a_0$ .

Nesta distância calculamos as energias de ionização do mesmo modo que fizemos para a molécula de CO: fizemos as convergências dos íons e calculamos a diferença entre as energias totais moleculares dos íons moleculares e da molécula neutra.

Obtivemos para os dois níveis de caroço ( $01S$  e  $C1S$ ) e para os seis de valência ( $2\sigma^+$ ,  $2\sigma^-$ ,  $1\pi^+$  e  $1\pi^-$ ) os resultados que tabelamos a seguir:

<u>ÍONS</u>	<u>Energia do íon</u> (Ry)	<u>Energia de Ionização</u>	
		(Ry)	(eV)
O1S	-334.6089	39.0689	531.34
C1S	-351.8948	21.7830	296.25
1SP4	-371.4782	2.1996	29.91
1SM3	-371.5860	2.0918	28.45
2SP4	-372.3262	1.3516	18.38
PM4	-372.6213	1.0565	14.37
2SM3	-372.6572	1.0206	13.88
PP4	-372.7308	0.9470	12.88

Note-se que usamos para a elaboração desta tabela a energia total da molécula neutra de  $\text{CO}_2$  com a distância interatômica C-O de  $2.7 a_0$  que obtivemos, isto é:  $-373.6778304 \text{ Ry}$  (vide tabela anterior).

Comentamos estes resultados comparando-os com resultados experimentais e de outros cálculos no próximo Capítulo.

- IV -

COMPARAÇÃO COM RESULTADOS ANTERIORES E EXPERIMENTAISIV-1. PARA A MOLÉCULA DE CO


---

	Energia total (Ry)	Distância interatômica C-O de equilíbrio (a.u.)
Neste trabalho	-225.6082	D = 2.33
Experimental [16]	-226.7540	D = 2.132
Outros cálculos:		
MCV Ref. [3]	-225.667	D = 2.27
MCV Ref. [17]	-226.0243	D = 2.132
MCV Ref. [17]	-225.9879	D = 2.132
LCAO Ref. [16]	-224.6872	D = 2.132
HF Ref. [18]	-224.996	

---

Como obtivemos uma distância interatômica C-O de equilíbrio um pouco maior que a experimental, a nossa energia total obtida fica um pouco diferente da experimental.

COMPARAÇÃO DAS ENERGIAS DE IONIZAÇÃO DO ESTADO FUNDAMENTAL DO CO (em eV)  
 D é a distância interatômica (C-O)

Orbital	Nomenclatura Experimental <sup>a</sup> deste trabalho D = 2.13 a <sub>O</sub>	MCVP <sup>b</sup> D = 2.33 a <sub>O</sub>	MCV <sup>c</sup> D = 2.132 a <sub>O</sub>	RHF <sup>d</sup> D = 2.132 a <sub>O</sub>	MS <sup>e</sup> D = 2.132 a <sub>O</sub>
1σ	O1S	542.1	509.86	562.2	516.1
2σ	C1S	295.9	274.99	309.1	276.1
3σ	1SP4	38.3	26.11	41.4	27.2
4σ	2SP4	20.1	12.65	21.9	13.5
1π	PP4	17.2	11.69	17.4	12.8
5σ	3SP4	14.5	7.21	15.1	8.1

a Referência [19]

b Este trabalho

c Referência [3]

d Referência [20]

e Referência [21]

IV-2. PARA A MOLÉCULA DE CO<sub>2</sub>

	Energia total (Ry)	Distância interatômica C-O de equilíbrio (a.u.)
Neste trabalho	-373.6778	D = 2.7
Experimental Ref. [15]		D = 2.196
Outros cálculos:		
HF Ref. [22]		D = 2.180
MTO Ref. [23]		D = 2.205

COMPARAÇÃO DAS ENERGIAS DE IONIZAÇÃO DO ESTADO  
FUNDAMENTAL DO CO<sub>2</sub> (em eV)

D é a distância interatômica (C-O)

Orbital	Nomenclatura neste trabalho	Experimental <sup>a</sup>	MCVP <sup>b</sup>	SCF-X $\alpha$ -MS <sup>c</sup>
			D = 2.7 a <sub>O</sub>	D = 2.17 a <sub>O</sub>
1 $\sigma_g$ , 1 $\sigma_u$	O-1S	541.3	531.34	548.6
2 $\sigma_g$	C-1S	297.7	296.25	307.7
3 $\sigma_g$	1SP4		29.91	34.8
2 $\sigma_u$	1SM3		28.45	35.1
4 $\sigma_g$	2SP4	19.4	18.38	21.5
1 $\pi_u$	PM4	17.6	14.37	18.1
3 $\sigma_u$	2SM3	18.1	13.88	21.1
1 $\pi_g$	PP4	13.8	12.88	15.5

a Referências [24,25]

b Neste trabalho

c Referência [26]



Se colocarmos um próton na posição do oxigênio, ou na posição do carbono, podemos facilmente calcular o valor exato do potencial gerado por ele numa posição determinada.

Calculemos primeiramente, de acordo com a Figura 10a, o potencial gerado por um próton, localizado na posição do átomo de oxigênio na molécula de CO.

Seja  $V_1(r)$  o potencial a uma distância  $r$  da posição do átomo de oxigênio, no primeiro ponto da rede considerada. Seja  $V_2(r)$  o potencial na posição do átomo de carbono

$$V_1(r) = -\frac{2}{r}$$

$$V_2(r) = -\frac{2}{d}$$

No caso que testamos:

$$r = 0.001$$

$$d = 2.33$$

Deste modo  $V_1(r) = -2000.000$

$$V_2(r) = -0.8584$$

Porém, os valores obtidos para esses potenciais foram:

$$V_1'(r) = -1999.7041$$

$$V_2'(r) = -1.3030$$

Analogamente, da Figura 10b, o potencial gerado por um próton localizado na posição do carbono pode ser calculado nessa vizinhança

$V_3(r)$ , e na posição do oxigênio  $V_4(r)$ :

$$V_3(r) = -\frac{2}{r}$$

$$V_3(r) = -2000.000$$

$$V_4(r) = -\frac{2}{d}$$

$$V_4(r) = -0.8584$$

Os valores correspondentes que obtivemos foram:

$$V_3'(r) = -1999.7041$$

$$V_4'(r) = -1.3030$$

Resumindo: para o CO

	potencial teórico (V)	valor obtido (V')	desvio  V - V'
1	-2000.0000	-1999.7041	0.2959
2	-0.8584	-1.3030	0.4446
3	-2000.0000	-1999.7041	0.2959
4	-0.8584	-1.3030	0.4446

Desta comparação vemos que não estamos reproduzindo bem o potencial teórico esperado. Isto era esperado porque usamos só  $l = 0$  na Eq. (29).

Teste do próton para o  $\text{CO}_2$ :

Primeiramente calculemos, de acordo com a Figura 11a, os potenciais gerados por 2 prótons, localizados um em cada posição de um átomo de oxigênio na molécula de  $\text{CO}_2$ . Seja  $V_1(r)$  o potencial a uma distância  $r$  da posição do átomo de oxigênio, no primeiro ponto da rede considerada. Seja  $V_2(r)$  o potencial na posição do átomo de carbono.

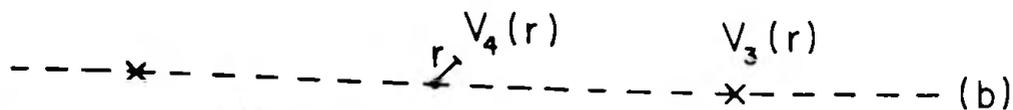
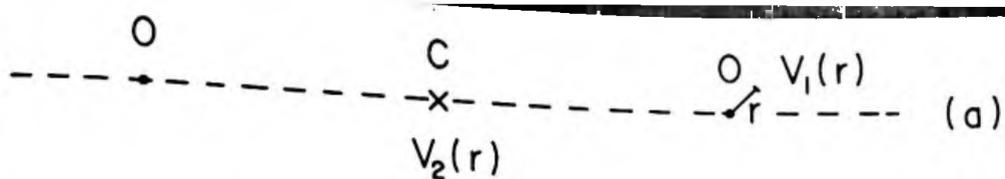


FIGURA 11. Um próton: (a) em cada oxigênio, (b) no carbono.

Temos que:

$$V_1(r) = -\frac{2}{r} - \frac{2}{d_1}$$

$$V_2(r) = 2 \times \left[ -\frac{2}{d_2} \right]$$

No caso que testamos:

$$r = 0.001 \times \frac{2.5}{2.2} = 0.0011$$

$$d_1 = 2d_{CO} = 5.0 \quad d_2 = d_{CO} = 2.5$$

Assim  $V_1(r) = -1760.0 - 0.4 = -1760.4$

$$V_2(r) = 2 \times \left[ -\frac{2}{2.5} \right] = -1.6$$

Entretanto os valores obtidos para esses potenciais foram:

$$V_1'(r) = -1760.065$$

$$V_2'(r) = -1.628$$

De acordo com a Figura 11b, o potencial gerado na posição do oxigênio  $V_3(r)$  e o potencial gerado a uma distância  $r$  da posição do carbono  $V_4(r)$  são dados por:

$$V_3(r) = - \frac{2}{d}$$

$$V_4(r) = - \frac{2}{r}$$

que calculados dão

$$V_3(r) = - 0.8$$

$$V_4(r) = -1760.0$$

Entretanto os valores obtidos para esses potenciais foram:

$$V'_3(r) = - 0.814$$

$$V'_4(r) = -1759.862$$

Resumindo: para o  $\text{CO}_2$

	potencial teórico (V)	valor obtido (V')	desvio $ V - V' $
1	-1760.4	-1760.065	0.335
2	- 1.6	- 1.628	0.028
3	- 0.8	- 0.814	0.014
4	-1760.0	-1759.862	0.138

Vemos que em 2 e 3 o desvio é pequeno, entretanto, em 4 e, principalmente, em 1, é considerável. Isto significa que não estamos reproduzindo bem o potencial teórico esperado na vizinhança do oxigênio devido a suas cargas ( $V_1$ ) e o potencial teórico esperado na vizinhança do carbono, devido a suas cargas ( $V_4$ ). Esta diferença era esperada pois usamos só  $\lambda = 0$  na equação (29).

- V -

C O N C L U S Õ E S

É muito gratificante trabalhar num tema, ou área, onde se pode ir avançando com segurança, pelos trabalhos já desenvolvidos e pelas perspectivas futuras do que estamos estudando. Se por um lado os temas totalmente originais podem ser muito interessantes, nem sempre - ou quase nunca - sua dificuldade é maior que o aprofundamento e exploração dos temas básicos da Física, onde já muta coisa foi feita. Assim nos sentimos, concluindo este trabalho.

A utilização para estas duas moléculas lineares das simetrias  $C_{12v}$  e  $D_{12H}$  em substituição a  $C_{\infty v}$  e  $D_{\infty H}$  simplificou seu estudo e os cálculos computacionais. São bons os resultados obtidos para o CO: são melhores que os publicados, usando a versão antiga do MCV. Os resultados para o  $CO_2$  são comparáveis aos obtidos por outros métodos: esta molécula ainda não havia sido calculada pelo método celular, pois a antiga versão do MCV era aplicável somente a moléculas diatômicas.

O estudo do problema do potencial, comentado em IV-3, já está desenvolvido e sua aplicação para outras moléculas foi aprovada. Sabemos assim que, essa complementação na expansão do potencial, poderá dar resultados melhores ainda [7].

Desse modo, fica concluído este trabalho. Fica também aberta a possibilidade de usar essa correção do potencial, para serem obtidos resultados ainda mais satisfatórios.

## - APÊNDICE A -

CÁLCULO DA DENSIDADE ELETRÔNICA

Na antiga versão do método celular [2,13], a densidade eletrônica era calculada de uma maneira diferente da atual [27,4], embora lá esta também fosse discutida. Este modo atual pode ser bem compreendido através da Figura 12, notando que serão usados métodos diferentes para a região dentro da esfera inscrita ( $r_0 < R_i$ ) e para a região dentro da célula  $i$ , mas fora da esfera inscrita ( $r_0 > R_i$ ).

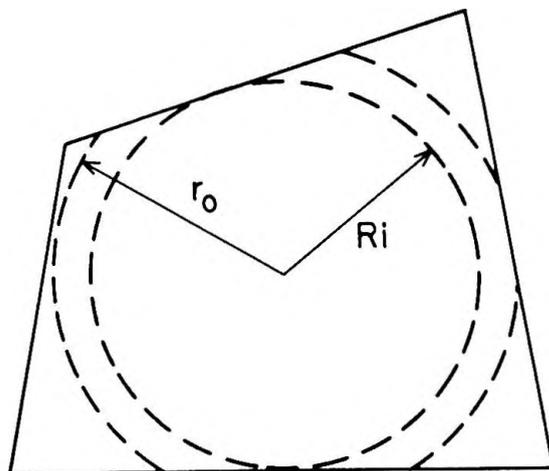


FIGURA 12.

Célula  $i$ , esfera inscrita de raio  $R_i$  e partes da esfera de raio  $r_0$ .

Definindo:  $n_i(r_0)$  = média da densidade eletrônica na esfera de raio  $r_0$  (se  $r_0 < R_i$ ) ou nas seções de cascas esféricas (se  $r_0 > R_i$ );  $S_i(r_0)$  = área dessa esfera ou das seções de cascas esféricas. No caso da função ser contínua, com derivada contínua na superfície da célula, temos

$$S_i(r_0) n_i(r_0) = \int d\tau \delta(r - r_0) \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) \quad (A1)$$

(a) Dentro da esfera inscrita

Para  $r_0 < R_i$ , temos simplesmente

$$4\pi r_0^2 n_i(r_0) = \int d\tau' \delta(r-r_0) \psi_i'^*(\vec{r}') \psi_i'(\vec{r}') \quad (A2)$$

onde  $S_i(r_0) = 4\pi r_0^2$  é a superfície da esfera de raio  $r_0$  e o lado direito da igualdade corresponde à média de  $\psi_i'^* \psi_i'$  sobre essa esfera.

Usando em (A2) as equações (1) e (2), temos

$$4\pi r_0^2 n_i(r_0) = r_0^2 \int d(\cos\theta) d\phi \sum_{\lambda\lambda'} B_{i\lambda}^* R_\ell(r_0) B_{i\lambda'} R_{\ell'}(r_0) Y_\lambda(\hat{r}) Y_{\lambda'}(\hat{r}) \quad (A3)$$

que desenvolvida, utilizando-se as condições de contorno do item II-3, fornece:

$$4\pi r_0^2 n_i(r_0) = \sum_{\lambda} A_{i\lambda}^{(1)*} A_{i\lambda}^{(1)} \frac{r_0^2 R_\ell(r_0)^2}{R_\ell(R_i)^2} \quad (A4)$$

Assim, dentro da esfera inscrita, podemos tirar de (A3)

$$n_i(r_0) = \frac{1}{4\pi} \sum_{\lambda} B_{i\lambda}^* B_{i\lambda} R_\ell(r_0)^2 \quad (A5)$$

ou, de (A4), o que é o mesmo

$$n_i(r_0) = \frac{1}{4\pi} \sum_{\lambda} A_{i\lambda}^{(1)*} A_{i\lambda}^{(1)} \frac{R_\ell(r_0)^2}{R_\ell(R_i)^2} \quad (A6)$$

(b) Fora da esfera inscrita

Para  $r_0 > R_i$ , isto é, a região entre a esfera inscrita

e as fronteiras da célula  $i$ , a dedução é bem mais trabalhosa pois envolve médias sobre seções de cascas esféricas que não são fáceis de definir analiticamente. Seguiremos o procedimento de W.V.M. Machado [28], explicitando Ferreira e De Siqueira [4].

Quando  $r_0 > R_i$

$$S_i(r_0) n_i(r_0) = \sum_{\substack{II' \\ \lambda\lambda'}} A_{i\lambda}^{I*} A_{i\lambda'}^{I'} \int d\tau \delta(r-r_0) f_{i\lambda}^{*I} f_{i\lambda'}^{I'} \quad (A7)$$

A referência [4] sugere, para resolver essa integral, que consideremos a equação diferencial para a função definida pela equação (4)

$$\left[ -\nabla^2 + V(r) \right] f_{i\lambda}^I = \epsilon f_{i\lambda}^I \quad (A8)$$

e outra equação semelhante obtida quando o potencial é variado de uma função delta em  $r_0$

$$\left[ -\nabla^2 + V(r) + \Delta\delta(r-r_0) \right] f_{i\lambda,\Delta}^I = \epsilon f_{i\lambda,\Delta}^I \quad (A9)$$

De (A8) e (A9) podemos escrever

$$f_{i\lambda}^{I*} \nabla^2 f_{i\lambda',\Delta}^{I'} - f_{i\lambda',\Delta}^{I'} \nabla^2 f_{i\lambda}^{I*} = \Delta\delta(r-r_0) f_{i\lambda',\Delta}^{I'} f_{i\lambda}^{I*}$$

e integrando no volume (região fora) e usando o teorema de Green, temos

$$\oint_{S_{ii'+\sigma_i}} \left[ f_{i\lambda}^{I*} \partial_n f_{i\lambda',\Delta}^{I'} - f_{i\lambda',\Delta}^{I'} \partial_n f_{i\lambda}^{I*} \right] dS = \Delta \int d\tau \delta(r-r_0) f_{i\lambda}^I f_{i\lambda',\Delta}^{I'} \quad (A10)$$

Repetindo o raciocínio para  $\Delta = 0$

$$\oint_{S_{ii'+\sigma_i}} \left( f_{i\lambda}^{I*} \partial_n f_{i\lambda}^{I'} - f_{i\lambda}^{I'} \partial_n f_{i\lambda}^{I*} \right) dS = 0 \quad (A11)$$

Definindo a derivada funcional como

$$\frac{\delta f_{i\lambda}^I}{\delta V(r_0)} = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{f_{i\lambda, \Delta}^I - f_{i\lambda}^I}{\Delta} \quad (A12)$$

obtemos de (A10) e (A11)

$$\begin{aligned} \oint_{S_{ii'+\sigma_i}} \left( f_{i\lambda}^{I*} \partial_n \frac{\delta f_{i\lambda}^{I'}}{\delta V(r_0)} - \frac{\delta f_{i\lambda}^{I'}}{\delta V(r_0)} \partial_n f_{i\lambda}^{I*} \right) dS = \\ = \int f_{i\lambda}^{I*} f_{i\lambda}^{I'} \delta(r - r_0) d\tau \end{aligned} \quad (A13)$$

Como uma perturbação no potencial em pontos  $r_0 > R_i$  não modificará a solução do problema em pontos internos a  $r_0$ , na superfície  $\sigma$  (onde  $r = R_i$ ) teremos a derivada funcional de  $f_{i\lambda}^I$  nula, isto é

$$\left. \frac{\delta f_{i\lambda}^I(\vec{r})}{\delta V(r_0)} \right|_{r=R_i} = 0 \quad \text{se } r_0 > R_i$$

então temos

$$\begin{aligned} \sum_j \int_{S_{ij}} dS_{ij} \left( f_{i\lambda}^{I*} \partial_n \frac{\delta f_{i\lambda}^{I'}}{\delta V(r_0)} - \frac{\delta f_{i\lambda}^{I'}}{\delta V(r_0)} \partial_n f_{i\lambda}^{I*} \right) = \\ = \int \delta(r - r_0) f_{i\lambda}^{I*} f_{i\lambda}^{I'} d\tau \end{aligned} \quad (A14)$$

sendo a integração feita somente na superfície da célula.

Das equações (3) e (4), para  $\psi_i(\vec{r})$  em função de  $f_{i\lambda}^I(\vec{r})$ , podemos escrever

$$\sum_j \int_{S_{ij}} dS_{ij} \left( \psi_i^* \partial_n \frac{\delta\psi_i}{\delta V(r_0)} - \frac{\delta\psi_i}{\delta V(r_0)} \partial_n \psi_i^* \right) =$$

$$= \int \delta(r-r_0) \psi_i^* \psi_i d\tau \quad (A15)$$

De (A1) com (A15), temos

$$S_i(r_0) n_i(r_0) = \sum_j \int_{S_{ij}} dS_{ij} \left( \psi_i^* \partial_n \frac{\delta\psi_i}{\delta V(r_0)} - \partial_n \psi_i^* \frac{\delta\psi_i}{\delta V(r_0)} \right) \quad (A16)$$

que é a equação (22) da referência [4].

Nesta altura, em vez de determinar diretamente a densidade de  $n_i(r_0)$  em cada ponto  $r_0$  a partir de (A16), podemos aproximá-la através de uma série de potências em  $r$ :

$$n_i(r) \approx \sum_{k=1}^M \alpha_{ik} r^{k-2} \quad (A17)$$

A esta expansão nos referimos no item II-4. Para determinar os coeficientes  $\alpha_{ik}$  de (A17) impomos a condição

$$\int_{\text{fora da esfera inscrita (f.e.i.)}} dr S_i(r) \left( n_i(r) - \sum_{k=1}^M \alpha_{ik} r^{k-2} \right)^2 = \text{mínimo}$$

ou

$$\int_{\text{f.e.i.}} dr S_i(r) \frac{d}{d\alpha_{i\ell}} \left( n_i(r) - \sum_{k=1}^M \alpha_{ik} r^{k-2} \right)^2 = 0$$

que leva a

$$\int_{\text{f.e.i.}} dr S_i(r) \left( n_i(r) - \sum_{k=1}^M \alpha_{ik} r^{k-2} \right) r^{\ell-3} = 0$$

ou, o que é o mesmo

$$\int_{\text{f.e.i.}} dr S_i(r) n_i(r) r^{\ell-3} = \sum_k \int dr S_i(r) \alpha_{ik} r^{k-2+\ell-3}$$

ou

$$\sum_i \alpha_{i\ell} \int_{\text{f.e.i.}} S_i(r) r^{k+\ell-4} dr = \int_{\text{f.e.i.}} S_i(r) n_i(r) r^{k-2} dr \quad (\text{A18})$$

Essa é a equação (25) na referência [4]. As duas integrais, que nela aparecem, são ali calculadas. A integral do lado esquerdo, que é composta de fatores geométricos, desenvolvida com as correspondentes condições de contorno, fica

$$\int_{\text{f.e.i.}} S_i(r) r^k dr = \sum_j \int dS_{ij} \frac{\partial n_i}{r_i^2} \frac{r_i^{k+3} - R_i^{k+3}}{k+3} \quad (\text{A19})$$

A integral do lado direito é calculada assim:

$$\int S_i(r) n_i(r) r^{k-2} dr = \sum_j \int dS_{ij} \left( \psi_i^* \partial_n \psi_{i,k} - \partial_n \psi_i^* \psi_{i,k} \right) \quad (\text{A20})$$

onde

$$\psi_{i,k} = \int_{\text{f.e.i.}} r^{k-2} \frac{\delta \psi_i}{\delta V(r)} dr = \sum_{I=1,2} \sum_{\lambda} A_{i\lambda}^{(I)} f_{i\lambda,k}^{(I)}(\vec{r})$$

onde  $f_{i\lambda,k}^{(I)}(\vec{r}) = R_{\ell,k}^{(I)}(r_i) Y_{\lambda}(\hat{r}_i)$



e onde  $R_{\ell,k}^{(I)}$  é tal que fazendo

$$P_{\ell,k}^{(I)}(r) = r R_{\ell,k}^{(I)}(r)$$

ele satisfaz a equação de Schroedinger radial não homogênea

$$-\frac{d^2 P_{\ell,k}^{(I)}}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} P_{\ell,k}^{(I)} + V(r) P_{\ell,k}^{(I)} + r^{k-2} P_{\ell,k}^{(I)} = \epsilon P_{\ell,k}^{(I)}$$

com as seguintes condições de contorno:

$$P_{\ell,k}^{(I)}(R_i) = 0$$

$$\partial_n P_{\ell,k}^{(I)} = 0$$

Assim, se calculamos as duas integrais de (A18), determinamos os coeficientes  $\alpha_{i\ell}$ . Estes, por sua vez, na expansão em série de potências (A17) fornecem a aproximação escolhida para a densidade eletrônica  $n_i(r)$ .

## - APÊNDICE B -

CÁLCULO DA ENERGIA TOTAL E DO POTENCIAL

Pretendemos neste Apêndice explicitar um pouco mais o que foi dito no Capítulo II. Em referências citadas, especialmente em [3,4,7 e 27], podem ser encontrados maiores detalhes. Utilizamos também algumas passagens de [28], neste desenvolvimento.

Estes dois cálculos abordados por este Apêndice: definir o potencial e calcular a energia total, são, de fato, um único problema. Realmente, a energia total será calculada de acordo com uma expressão variacional cujo extremo define o potencial [3]. Por isto, nesta referência, parte-se de uma expressão variacional para a energia. Não há uma resposta única para este problema: a expressão variacional escolhida por Ferreira e Leite [3] foi

$$E = \sum_i K[\psi_i, \psi_i^*] + E_x[n] + U[n-p, c] - S[p] + \int V(\rho-n) d\tau \quad (B1)$$

Verifica-se que essa expressão para a energia total é estacionária para variações arbitrárias em  $\psi_i$ ,  $\psi_i^*$ ,  $n$ ,  $V$  e  $c$  [3].

Como é comentado na referência [6], se nós pensarmos em termos da aproximação de Born-Oppenheimer [29] para a energia total de um sistema de  $N$  elétrons, submetidos a um potencial eletrostático devido à presença de  $M$  núcleos fixos, teríamos para essa energia total um funcional do tipo de (B1):

$$E[\rho, p] = K[\rho] + U[\rho-p] - S[p] + E_{xc}[\rho] \quad (B2)$$

- onde  $\rho(\vec{r})$  = densidade eletrônica  
 $p(\vec{r})$  = densidade de núcleos  
 $K[\rho]$  = energia cinética dos elétrons  
 $U[\rho-p]$  = energia eletrostática da densidade de carga  
 $- e \left[ \rho(\vec{r}) - p(\vec{r}) \right]$   
 $S[p]$  = autoenergia dos núcleos (contida em  $U$ )  
 $E_{xc}[\rho]$  = energia de "exchange"-correlação dos elétrons (que também deve anular a autoenergia dos elétrons).

Notamos que (B1) tem um termo a mais que (B2):

$$\int V(\rho-n) d\tau.$$

Vamos falar dele a seguir, ao comentarmos brevemente cada um dos termos da expressão variacional (B1) escolhida.

O primeiro termo de (B1)

$$\sum_i K[\psi_i, \psi_i^*] \quad \text{ou} \quad K[\psi] \quad \text{ou} \quad K[\rho]$$

é o funcional da energia cinética dos elétrons que depende das funções de onda  $\psi$ , ou de  $\rho$ , pois

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i \psi_i^* \psi_i \quad (B3)$$

é a densidade eletrônica de carga real.

O segundo termo de (B1)

$$E_x[n]$$

é a energia de "exchange"-correlação. A existência deste funcional foi provada por Hohenberg e Kohn [30]. Embora a expressão exata para esse funcional seja desconhecida, algumas aproximações for

necem resultados notavelmente precisos, especialmente para sistemas com altas densidades eletrônicas [4,12,31]. Como já dissemos no Capítulo II, temos usado a expressão de Gunnarsson e Lundqvist [12].

O terceiro termo de (B1)

$$U[n-p,c]$$

é um funcional energia coulombiana eletrostática.

O potencial coulombiano,  $c$ , pode ser escrito

$$c(\vec{r}) = 2 \int \frac{q(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (B4)$$

onde  $q(\vec{r}) = n(\vec{r}) - p(\vec{r}) \quad (B5)$

sendo  $n(\vec{r})$  a densidade eletrônica de carga assumida pelo modelo  
 $p(\vec{r}) =$  densidade de prótons.

Nos métodos de cálculo da estrutura eletrônica, ao integrarmos a equação de Poisson, não podemos deixar de aproximar a densidade de carga. Esta é a razão pela qual estamos considerando uma densidade de carga  $n(\vec{r})$  possivelmente diferente da densidade de cargas reais  $\rho(\vec{r})$  (Eq. (B3)).

O funcional energia eletrostática pode ser escrito como

$$U[n-p,c] = \frac{1}{2} \int [n(\vec{r}) - p(\vec{r})] c(\vec{r}) d\vec{r} \quad (B6)$$

Entretanto, será tomado um funcional diferente de (B6) e que contém termos superficiais convenientemente escolhidos a fim de que sejam satisfeitas as condições de contorno peculiares ao método celular. Logo adiante voltaremos a ele.

O quarto termo de (B1)

$$S[p]$$

é a autoenergia dos núcleos, que deve ser descontada da energia eletrostática da distribuição n-p

$$S[p] = \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (B7)$$

O quinto e último termo de (B1)

$$\int V(\rho-n) d\tau \quad (B8)$$

é introduzido para tornar possível trabalharmos com duas densidades diferentes: a real  $\rho(\vec{r})$  e a assumida pelo modelo  $n(\vec{r})$ . Em vez de satisfazer

$$n(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) \quad (B9)$$

em todos os pontos, introduzimos o multiplicador de Lagrange  $V(\vec{r})$  e incluímos o termo (B8) na expressão da energia total.

Vale notar que, ao verificar que (B1) é estacionária para arbitrárias variações em  $\psi_i$ , chegamos à equação de Schroedinger, isto é: em cada célula a função de onda que torna E estacionária  $\left[ \frac{\delta E}{\delta \psi_i^*} = 0 \right]$  deve satisfazer  $-\nabla^2 \psi_i + V(r) \psi_i = \epsilon_i \psi_i$ . Em outras palavras, o multiplicador de Lagrange  $V(\vec{r})$  é o potencial do modelo de um elétron usado na equação de Schroedinger.

Este último termo de (B1) parece ter sido incluído pela primeira vez no funcional da energia por Ferreira e outros na referência [32].

Em relação ao potencial escalar pretendemos destacar algumas considerações da referência [7]. No funcional  $U[n-p,c]$  de

(B1), correspondente à energia eletrostática,  $c$  é o potencial de Coulomb definido pelas equações diferenciais

$$\frac{\delta U}{\delta q} = c \quad (B10)$$

$$\frac{\delta U}{\delta c} = 0 \quad (B11)$$

No espaço não dividido por células, o funcional  $U$  teria a seguinte forma

$$U[q, c] = \int d\Omega \, qc - \frac{1}{16\pi} \int d\Omega \, \nabla_c \cdot \nabla_c \quad (B12)$$

e a equação (B11) levaria a

$$\nabla^2 c = -8\pi q \quad (B13)$$

que é a equação de Poisson. No espaço dividido em células, o funcional (B12) deve ser completado com integrais de superfície [3]. A forma que (B12) assume com estas integrais e que está sendo usada é a seguinte:

$$\begin{aligned} U[q, c] = & \sum_i \int d\Omega \, q c_i + \sum_i \int d\Omega' \, q c'_i + \\ & - \frac{1}{16\pi} \sum_i \int d\Omega \, \nabla_{c_i} \cdot \nabla_{c_i} - \frac{1}{16\pi} \sum_i \int d\Omega' \, \nabla_{c'_i} \cdot \nabla_{c'_i} + \\ & + \frac{1}{16\pi} \sum_{ij} \int dS \, (c_i - c_j) (\partial_n c_i - \partial_n c_j) + \\ & + \frac{1}{8\pi} \sum_i \int d\sigma \, (c'_i - c_i) \partial_n c'_i \end{aligned} \quad (B14)$$

onde  $c'_i$  é o potencial dentro da esfera inscrita da célula  $i$  e

$c_i$  é o potencial no espaço entre a esfera inscrita e a fronteira da célula.

Assim sendo, a equação (B11) implica derivadas funcionais em relação a ambos,  $c'_i$  e  $c_i$ , isto é:  $\frac{\delta U}{\delta c_i} = 0$  e  $\frac{\delta U}{\delta c'_i} = 0$ .

Efetuada essas derivadas, obtemos:

$$\nabla^2 c_i = -8\pi q \quad (B15)$$

$$\nabla^2 c'_i = -8\pi q \quad (B16)$$

$$c_i - c'_i = 0 \quad (\text{na superfície da esfera inscrita}) \quad (B17)$$

$$\partial_n c_i + \partial_n c'_i = 0 \quad (\text{na superfície da esfera inscrita}) \quad (B18)$$

$$c_i - c_j = 0 \quad (\text{na superfície da célula}) \quad (B19)$$

$$\partial_n c_i + \partial_n c_j = 0 \quad (\text{na superfície da célula}) \quad (B20)$$

o que significa que a solução variacional satisfaz a equação de Poisson em todos os pontos, é contínua e possui derivada normal contínua.

Voltemos ao funcional para a energia total (B1). Se igualamos a zero, as derivadas funcionais em relação a  $c$ , obtemos (B11); em relação a  $n$ , obtemos

$$c + \frac{\delta E_x}{\delta n} - v = 0 \quad (B21);$$

em relação a  $v$ , obtemos (B9); e em relação a  $\psi_i$ , como vimos anteriormente, chegamos à equação de Schroedinger. Assim sendo, vemos que o funcional para a energia total (B1) é estacionário para variações nas funções de onda  $\psi_i$ , potencial coulombiano  $c$ , densidade eletrônica admitida  $n$ , e potencial  $v$  usado na equação de Schroedinger. Deste modo, pequenos erros nestas funções produzem erros de segunda ordem na energia [7].

- APÊNDICE C -  
USO DAS SIMETRIAS  $C_{12V}$  E  $D_{12H}$

Para justificar o uso dessas simetrias, em vez de  $C_{\infty v}$  e  $D_{\infty H}$ , para as moléculas de CO e  $CO_2$ , respectivamente, seguimos o desenvolvimento e a conclusão de Ferreira [33].

No grupo  $C_{nv}$  temos operações de

$$\text{rotação: } c_i \quad \text{rotações de } \frac{2\pi}{n} i \quad 0 \leq i \leq n-1 \quad (C1)$$

planos de espelho:

$$\sigma_i \quad \text{planos de espelho formando ângulos } \phi = i \frac{\pi}{n} \quad (C2)$$

Por exemplo, para  $n = 4$ :

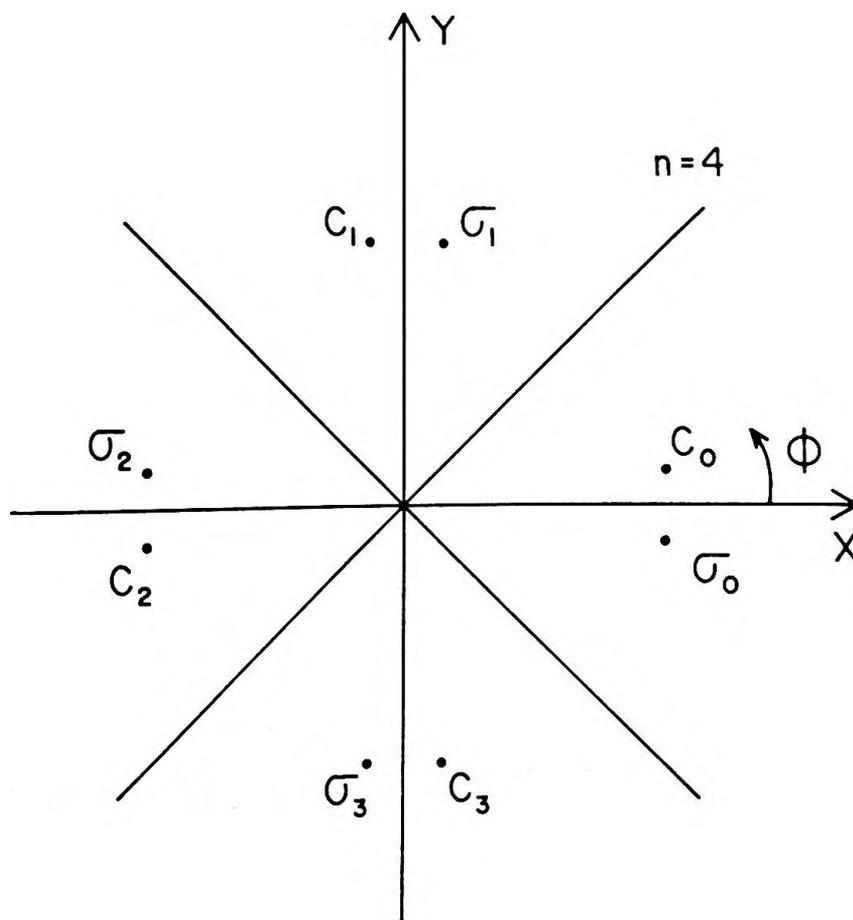


FIGURA 13.  
Exemplo  $C_{4v}$ .

Se queremos aplicar uma rotação  $c_i$  num par de funções  $(\cos m \phi ; \text{sen } m \phi)$ , fazemos:

$$c_i (\cos m \phi ; \text{sen } m \phi) = \left[ \cos m \left( \phi - i \frac{2\pi}{n} \right) ; \text{sen } m \left( \phi - i \frac{2\pi}{n} \right) \right] \quad (C3)$$

Pois rodar uma função de ponto é a mesma coisa que "rodar o ponto para traz":

$$\hat{R} f(\vec{r}) = f(\hat{R}^{-1} \vec{r}) \quad (C4)$$

Por isto,

$$c_i f(\phi) = f\left(\phi - i \frac{2\pi}{n}\right) \quad (C5)$$

$$e \quad \sigma_i f(\phi) = f\left[i \frac{\pi}{n} - \left(\phi - i \frac{\pi}{n}\right)\right] = f\left(i \frac{2\pi}{n} - \phi\right) \quad (C6)$$

De (C3) temos:

$$\begin{aligned} c_i (\cos m \phi ; \text{sen } m \phi) &= \\ &= \left[ \cos m \phi \cos \frac{mi}{n} 2\pi + \text{sen } m \phi \text{sen } \frac{mi}{n} 2\pi ; \text{sen } m \phi \cos \frac{mi2\pi}{n} - \cos m \phi \text{sen } \frac{mi2\pi}{n} \right] \\ &= \left[ \cos m \phi ; \text{sen } m \phi \right] \begin{bmatrix} \cos \frac{mi2\pi}{n} & - \text{sen } \frac{mi2\pi}{n} \\ \text{sen } \frac{mi2\pi}{n} & \cos \frac{mi2\pi}{n} \end{bmatrix} \quad (C7) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sigma_i (\cos m \phi ; \text{sen } m \phi) &= \\ &= \left[ \cos m \left[ i \frac{\pi}{n} - \left( \phi - i \frac{\pi}{n} \right) \right] ; \text{sen } m \left[ i \frac{\pi}{n} - \left( \phi - i \frac{\pi}{n} \right) \right] \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \left[ \cos \left( \frac{mi}{n} 2\pi - m\phi \right) \quad ; \quad \text{sen} \left( \frac{mi}{n} 2\pi - m\phi \right) \right] \\
&= \left[ \cos m\phi \ ; \ \text{sen } m\phi \right] \begin{bmatrix} \cos \frac{mi}{n} 2\pi & \text{sen} \frac{mi2\pi}{n} \\ \text{sen} \frac{mi}{n} 2\pi & -\cos \frac{mi2\pi}{n} \end{bmatrix} \quad (C8)
\end{aligned}$$

Do chamado Grande Teorema da Ortogonalidade [34]

$$\sum_R \left[ \Gamma_i^{(R)}{}_{mn} \right] \left[ \Gamma_j^{(R)}{}_{m'n'} \right]^* = \frac{h}{\sqrt{\ell_i \ell_j}} \delta_{ij} \delta_{mm'} \delta_{nn'} \quad (C9)$$

onde  $h$  é a ordem do grupo, uma de suas consequências, que é bem conhecida, é a seguinte: "a soma dos quadrados dos caracteres em qualquer representação irredutível é igual a  $h$ ", isto é

$$\sum_R [\chi_i(R)]^2 = h \quad (C10)$$

A demonstração do teorema (C9), que não é trivial, pode ser encontrada, por exemplo, na referência [35]. A demonstração de (C10) é feita em [34].

No caso do grupo  $C_{nv}$  temos  $h = 2n$ .

Vamos calcular, a partir de (C7) e (C8),  $\chi^{(m)}[c_i]$ ,  $\chi^{(m)}[\sigma_i]$  e  $\sum_R \chi^{(m)}(R)^2$  para usar depois a afirmativa (C10).

Assim, temos

$$\chi^{(m)}[c_i] = 2 \cos \frac{mi}{n} 2\pi \quad (C11)$$

$$\chi^{(m)}[\sigma_i] = 0 \quad (C12)$$

então

$$\sum_R \chi^{(m)}(R)^2 = 4 \sum_{k=0}^{n-1} \cos^2 \frac{mk}{n} 2\pi \quad (C13)$$

Mas

$$\begin{aligned} & \sum_{k=0}^{n-1} \cos \frac{mk}{n} 2\pi \cos \frac{m'k}{n} 2\pi = \\ & = \frac{1}{4} \sum_{k=0}^{n-1} \left[ e^{i \frac{2\pi}{n} (m+m')k} + \exp(m-m') + \exp(-m+m') + \exp(-m-m') \right] \\ & = \frac{1}{4} \frac{1 - e^{i 2\pi (m+m')}}{1 - e^{+i \frac{2\pi}{n} (m+m')}} + \text{Termo}(m-m') + T(-m+m') + T(-m-m') \\ & = \frac{1}{2} \frac{\text{sen } \pi (m+m')}{\text{sen } \frac{\pi}{n} (m+m')} + \frac{1}{2} \frac{\text{sen } \pi (m-m')}{\text{sen } \frac{\pi}{n} (m-m')} \end{aligned}$$

então

$$\sum_{k=0}^{n-1} \cos^2 \frac{mk}{n} 2\pi = \frac{1}{2} \frac{\text{sen } 2\pi m}{\text{sen } \frac{2\pi m}{n}} + \frac{n}{2}$$

e (C13) fica

$$\sum_R \chi^{(m)}(R)^2 = 2 \left( \frac{\text{sen } 2\pi m}{\text{sen } \frac{2\pi m}{n}} + n \right) \quad (C14)$$

Se  $m \neq 0$

1)  $2m \neq in$

$$\sum_R \chi^{(m)}(R)^2 = 2n$$

ou seja,  $\underline{m}$  é uma representação irredutível.

2)  $2m = in$

Neste caso

$$\sum_R \chi^{(m)}(R)^2 = 4n$$

e há duas representações irredutíveis.

Se  $m \neq m'$  e  $m+m' < n$

$$\sum_R \chi^{(m)}(R) \chi^{(m')}(R) = 0$$

e as representações irredutíveis são diferentes.

Quanto ao número de classes temos

$$c_i c_j c_i^{-1} = c_j$$

$$\sigma_i c_j \sigma_i^{-1} f(\phi) = \sigma_i c_j f \left[ i \frac{\pi}{n} - \left( \phi - i \frac{\pi}{n} \right) \right]$$

$$= \sigma_i c_j f \left[ i \frac{2\pi}{n} - \phi \right]$$

$$= \sigma_i f \left[ i \frac{2\pi}{n} - \left( \phi - j \frac{2\pi}{n} \right) \right]$$

$$= \sigma_i f \left[ (i+j) \frac{2\pi}{n} - \phi \right]$$

$$= f \left[ (i+j) \frac{2\pi}{n} - i \frac{2\pi}{n} + \phi \right]$$

$$= c_j^{-1} f(\phi)$$

Assim  $c_j$  e  $c_j^{-1}$  pertencem à mesma classe

$$c_i \sigma_j c_i^{-1} f(\phi) = c_i \sigma_j f \left( \phi + i \frac{2\pi}{n} \right)$$

$$= c_i f \left( j \frac{2\pi}{n} + i \frac{2\pi}{n} - \phi \right) = f \left( j \frac{2\pi}{n} + i \frac{4\pi}{n} - \phi \right)$$

$$= \sigma_{j+2i} f(\phi)$$

Assim  $\sigma_j$  e  $\sigma_{j+2i}$  pertencem à mesma classe

$$\begin{aligned} \sigma_i \sigma_j \sigma_i^{-1} f(\phi) &= \sigma_i \sigma_j f\left(i \frac{2\pi}{n} - \phi\right) \\ &= \sigma_i f\left(i \frac{2\pi}{n} - j \frac{2\pi}{n} + \phi\right) = f\left(-j \frac{2\pi}{n} + i \frac{4\pi}{n} - \phi\right) \\ &= \sigma_{2i-j} f(\phi) \end{aligned}$$

e  $\sigma_j$  e  $\sigma_{-j}$  pertencem à mesma classe.

Assim sendo, se  $n$  é par temos as seguintes classes:

$$\left. \begin{array}{l} c_0 \\ c_1, c_{n-1} \\ c_2, c_{n-2} \\ \vdots \\ c_{n/2} \end{array} \right\} \frac{n}{2} + 1 \text{ classes}$$

$$\sigma_0, \sigma_2, \sigma_4, \dots, \sigma_{n-2}$$

$$\sigma_1, \sigma_3, \dots, \sigma_{n-1}$$

Um total  $\frac{n}{2} + 3$  classes.

As representações são

$$m = 0^+ \quad \chi^{(0^+)}(R) = 1$$

$$m = 0^- \quad \begin{cases} \chi^{(0^-)}(c_i) = 1 \\ \chi^{(0^-)}(\sigma_i) = -1 \end{cases}$$

$$\left. \begin{aligned}
 m &= 1 \\
 m &= 2 \\
 m &= \frac{n}{2} - 1 \\
 m &= \frac{n^+}{2} \\
 m &= \frac{n^-}{2}
 \end{aligned} \right\} \text{duplamente degeneradas}$$

Se  $n$  é ímpar, temos as seguintes classes:

$$\left. \begin{aligned}
 c_0 \\
 c_1, c_{n-1} \\
 \vdots \\
 c_{[\frac{n}{2}]}, c_{n-[\frac{n}{2}]}
 \end{aligned} \right\} \frac{n-1}{2} + 1 \text{ classes}$$

$\sigma_0, \sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n \rightarrow$  todos os  $\sigma$  pertencem a uma classe

O total é de  $\frac{n-1}{2} + 2$  classes.

As representações são

$$\left. \begin{aligned}
 m &= 0^+ \\
 m &= 0^- \\
 m &= 1 \\
 m &= 2 \\
 \vdots \\
 m &= \frac{n-1}{2}
 \end{aligned} \right\} \text{duplamente degeneradas}$$

Conclusão - Se queremos usar  $C_{nv}$  em vez de  $C_{\infty v}$  e não queremos misturar  $m$ , sendo  $\ell_{\max}$  o máximo  $\ell$ , devemos usar

$$n > 2 \ell_{\max} + 1$$

(C15)

Por isto, de acordo com esta conclusão, no caso da molécula de CO, que tem simetria  $C_{\infty v}$ , como fomos até  $\ell = 5$  de acordo com (C15)

$$2 \ell_{\max} + 1 = 11$$

e assim usamos  $n = 12$ : usamos por isto a simetria  $C_{12v}$ . Ela já é suficiente, com  $\ell_{\max} = 5$ , para não misturarmos  $m$ . É fácil notar que neste caso as rotações são de múltiplos de  $\pi/6$  e os planos de espelho formam um ângulo  $\phi$  múltiplo de  $\pi/12$ .

Para a molécula de  $CO_2$ , que tem simetria  $D_{\infty h}$ , usamos  $D_{12h}$  pois também usamos  $\ell_{\max} = 5$  e

$$D_{12h} = C_{12v} \times J$$

onde  $J$  é o operador de inversão.

REFERÊNCIAS

1. L.G. FERREIRA e J.R. LEITE, Phys. Rev. Lett. 40, 49 (1978).
2. L.G. FERREIRA e J.R. LEITE, Phys. Rev. A 18, 335 (1978).
3. L.G. FERREIRA e J.R. LEITE, Phys. Rev. A 20, 689 (1979).
4. L.G. FERREIRA e M.L. DE SIQUEIRA, J. Phys. B: At. Mol. Phys. 16, 3111 (1983).
5. W.V.M. MACHADO, L.G. FERREIRA e M.L. DE SIQUEIRA, J. Chem. Phys. 79, 4392 (1983).
6. H. CHACHAM, "Estudo de Propriedades Eletrônicas do íon  $BH_4^-$  pelo Método Celular Variacional", Dissertação de Mestrado, UFMG (1984).
7. D.L. KINOSHITA, L.G. FERREIRA e M.L. DE SIQUEIRA, Int. J. Quant. Chem. (a ser publicado).
8. J.C. SLATER, Phys. Rev. 45, 794 (1934).
9. S.L. ALTMAN, "Orbital Theories of Molecules and Solids" (Clarendon, Oxford, 1974).
10. S. ANTOCI, J. Chem. Phys. 63, 697 (1975).
11. R.S. LEIGH, Proc. Phys. Soc. London Sect. A 69, 388 (1956).
12. O. GUNNARSSON e B.I. LUNDQVIST, Phys. Rev. B 13, 4274 (1976), citado em [4].
13. L.G. FERREIRA, "Método Celular Autoconsistente para Moléculas Diatômicas". Apostila de circulação interna, USP, 1979.
14. D.H. RANK, J. Opt. Soc. Am. 47, 686 (1957), citado em [3].
15. G. HERZBERG, "Molecular Spectra and Molecular Structure. III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules" (Van Nostrand Reinhold, N. York, 1966).

16. B.J. RANSIL, *Rev. Mod. Phys.* 32, 239 (1960), citado em [17].
17. A. ROSATO, *Revista Brasileira de Física* 13, 551 (1983).
18. E. CLEMENTI, *IBM J. Res. Dev.* 9, 2 (1965), citado em [3].
19. K. SIEGBAHN, C. NORDLING, G. JOHANSSON, J. HEDMAN, P.F. HEDEN, K. HAMRIN, U. GELIUS, T. BERGMARK, L.O. WERME, R. MANNE, Y. BAER, "Esca Applied to Free Molecules" (North-Holland Publishing Co. - Amsterdam, 1971).
20. D.B. NEUMANN e J.W. MOSKOWITZ, *J. Chem. Phys.* 49, 2056 (1968), citado em [3].
21. J.W.D. CONNOLLY, H. SIEGBAHN, U. GELIUS e C. NORDLING, *J. Chem. Phys.* 58, 4265 (1973).
22. J. PACANSKY, U. WAHLGREN e P.S. BAGUS, *J. Chem. Phys.* 62, 2740 (1975).
23. J.E. MÜLLER, R.O. JONES e J. HARRIS, *J. Chem. Phys.* 79, 1874 (1983).
24. T.D. THOMAS e R.W. SHAW JR., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 5, 1081 (1974).
25. D.T. CLARK e J. MILLER, *Chem. Phys.* 23, 429 (1977).
26. G.E. LARAMORE, *Phys. Rev. A* 29, 23 (1984).
27. L.G. FERREIRA, "Teoria e Programa do Método Celular Variacional para Moléculas Poliatômicas". Apostila de circulação interna, USP, 1982.
28. W.V.M. MACHADO, Comunicação particular.
29. M. TINKHAM, "Group Theory and Quantum Mechanics". McGraw-Hill, 1978.
30. P. HOHENBERG e W. KOHN, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964), citado em [3].

31. K. SCHWARZ, Phys. Rev. B 5, 2466 (1972), citado em [4].
32. L.G. FERREIRA, A. FAZZIO, H. CLOSS e L.M. BRESCANSIN, Int. J. Quantum Chem. 16, 1021 (1979), citado em [7].
33. L.G. FERREIRA, Comunicação particular.
34. F.A. COTTON, "Chemical Applications of Group Theory". Wiley-Interscience, N. York, 2ª edição (1963).
35. H. EYRING, J. WALTER e G.E. KIMBALL, "Quantum Chemistry". John Wiley, N. York (1944), citado em [34].