

*Este exemplar corresponde
à redação final da tese
defendida pelo aluno LUIS
ANTONIO BRASCA ANNES
e aprovada pela Comissão
Julgadora.*

*Armando F. Silva Moreira
30/09/85*

COESÃO EM SÓLIDOS BIDIMENSIONAIS

Luis Antonio Brasca Annes

Orientador: Prof. Dr. Armando Fernandes da Silva Moreira

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas para a obtenção do título de Mestre - em Ciências.

Julho/1985

Aos meus pais

Luiz e Pierina

À minha irmã

Silvia Aparecida

dedico

AGRADECIMENTOS

Ao Professor e amigo Dr. Armando Fernandes da Silva Moreira, pela dedicada orientação e apoio na realização deste trabalho.

Aos meus pais e à minha irmã, pelo incentivo e apoio constantes.

Ao Prof. Dr. José Antonio Roversi pelas sugestões e discussões durante todo o trabalho.

A todos os meus amigos que brindaram-me com apoio e compreensão, tornando agradável minha estadia nesta Universidade.

Agradecimentos especiais aos amigos Mauricio Antonio Algatti e Sérgio Querino Brunetto que souberam me ouvir e compreender nos momentos mais difíceis. A eles muito obrigado.

Ao Rinaldo Dias Gressoni que ensinou-me a linguagem "wordstar", editor de textos do micro-computador, na qual este trabalho foi feito.

Ao CNPq e à CAPES pelo auxílio financeiro.

Eu não poderia deixar de citar o gigante da tecnologia moderna. O computador VAX 11 que em questão de segundos executou meus programas. Se eu fosse fazer todos os cálculos, esta tese levaria ainda mais alguns anos e os resultados não seriam satisfatórios.

Finalmente agradeço a todos que direta
ou indiretamente contribuíram para a minha formação.

...Um filósofo, uma cientista e um crítico em busca de um mamancial da vida cujas águas tinham um efeito vitalizador e purificador. O acesso extremamente difícil, quase impossível, era favorecido cada setenta e três anos em determinada hora do dia. Tal informação fora conseguida após anos de pesquisa e trabalho.

Não sem dificuldades, chegaram ao local e conseguiram uma ânfora cheia dessa água límpida.

No caminho de volta, longe do nascente que só poderia ser alcançada após outros setenta e três anos, notaram que a água começava a escoar por um minúsculo furo. Seguiu-se um ardoroso debate enquanto caminhavam, ao par de tentativas pouco eficientes para tapar o furo com as mãos.

O filósofo discorria sobre a impermanência da matéria, a finitude do absoluto, a possibilidade de conter a essência divina, a pequenez do homem diante do universo; a cientista observava o ritmo do escoamento calculando a densidade da água, levantava hipóteses sobre a causa do furo e resistência do material, perguntava-se sobre a propriedade dessa água e como poderia ser produzida, sobre as origens da nascente e assim por diante; o crítico desdenhosamente apontava os vãos desejos dos homens, os atos heróicos fracassados, o sentido da procura, a limitação de tudo que é humanamente produzido.

Como nenhum deles atinou em achar ou construir outro recipiente, a água acabou escorrendo

totalmente quando chegaram ao ponto de partida.

No plano divino, Logos, o pai, observava-os entre orgulhoso e penalizado. Belos filhos eu tenho, disse, inteligentes, fortes, bonitos e corajosos; às vezes um pouco tolos, porém Sabedoria, que passava perto respondeu: sim eles tem a palavra, tem o significado; falta-lhes talvez desapego...

Liberté

Sur mes cahiers d'écologiste
Sur mon pupitre et les arbres
Sur le sable, sur la neige
J'écris ton nom
Sur toutes les pages blanches
Pirré, sang, papier ou cendre
J'écris ton nom
Sur la jungle et le désert
Sur les nids, sur les genêts
Sur l'écho de mon enfance
J'écris ton nom
Sur les images dorées
Sur les armes des guerriers
Sur la couronne des rois
J'écris ton nom
Sur la santé revenesse
Sur L'espoir sans souvenir
J'écris ton nom
Et par le pouvoir d'un mot
Je recommence ma vie
Je suis naï pour te connaître
Pour te nommer: liberté

Paul Eduard.

ABSTRACT

The cohesion of a crystal results from the electrostatic interaction among the atoms which make up the crystal .

For rare-gas crystals (Ne, Ar, Kr and Xe) the electrostatic interaction is practically the same as the interaction among isolated atoms. The (6 - 12) Lennard-Jones potential is used as the starting point for calculating the cohesion energy.

For these rare-gas crystals Bernardes³ used a variational method to determine their cohesion energy as well as their equation of state at 0 K.

The wave function is a superposition of the ground state and first excited state wave functions of a point particle moving freely in a spherical "box". The variational parameters are the radius a of the "box" and the amplitude b of the first excited state .

We utilize the same ideas to study rare gas monolayers (Ne, Ar, Kr and Xe).

The potential energy constants were calculated for a triangular lattice, because we assumed that the rare gas atoms are distributed on the substrate forming equilateral triangles, the atoms occupying their vertices.

Calculation of the cohesion energy of the

monolayers, making use of the (6 - 12) Lennard-Jones potential, yields satisfactory results despite the simplicity of the model.

In the case of the Xe-monolayer, we obtained a theoretical value of 1,4 kcal/mole for the cohesion energy, close to the experimental value of 1,1 kcal/mole¹¹.

We also varied the parameters σ and ϵ of the Lennard-Jones potential (at first we utilized the gas-phase values), as well as the powers m and n of repulsive and attractive parts respectively. The best result was obtained when we used the (7 - 12) Lennard-Jones potential and the σ and ϵ values for the gas phase. In this case the theoretical and experimental values of the cohesion energy are identical.

A coesão de um cristal tem origem na interação eletrostática entre os átomos de que o cristal é composto.

No caso dos cristais de gases nobres (Ne, Ar, Kr e Xe) essa interação é praticamente a mesma que a interação entre átomos isolados. O potencial Lennard-Jones (6 - 12) é utilizado como ponto de partida para o cálculo da energia de coesão.

Para esses cristais de gases nobres, Bernardes³ utilizou o método variacional para determinar sua energia de coesão, assim como a equação de estado a 0 K.

A função de onda é construída através da superposição das funções de onda do estado fundamental e a do primeiro estado excitado de átomos individuais confinados em uma "caixa" esférica. Os parâmetros variacionais são: o raio da "caixa" a e a amplitude do primeiro estado excitado b .

Utilizamos as mesmas idéias para estudar as monocamadas de gases nobres (Ne, Ar, Kr e Xe).

As constantes de energia potencial foram calculadas para uma rede triangular, pois estamos supondo que os átomos de gases nobres se disponham na superfície dos substratos, formando triângulos equiláteros onde eles ocupam os vértices.

Calculando a energia de coesão para as monocamadas usando o potencial de Lennard-Jones (6 - 12), notamos que apesar da simplicidade do modelo, os resultados são satisfatórios.

No caso das monocamadas formadas por átomos de xenônio (Xe) obtivemos teóricamente um valor de 1,4 Kcal/mol para a energia de coesão, comparável portanto com o valor experimental 1,1 Kcal/mol¹¹.

Também variamos os parâmetros σ e ϵ (a princípio utilizamos os mesmos da fase gasosa) do potencial de Lennard-Jones, assim como as potências m e n das partes repulsivas e atrativas respectivamente. O melhor resultado encontrado ocorreu quando tomamos o potencial de Lennard-Jones (7 - 12) mantendo os parâmetros σ e ϵ da fase gasosa. Nesse caso os valores teórico e experimental da energia de coesão são idênticos.

ÍNDICE

Capítulo I - Introdução.....	1
Capítulo II - Função de Onda.....	11
Capítulo III - Energia Total.....	17
1.- Energia Total.....	17
2.- Energia Cinética.....	18
3.- Energia Potencial.....	19
Capítulo IV - Resultados.....	30
1.- Energia Total.....	30
2.- Energia de Coesão para a Monocamada de Xe.....	44
2.1 - Variação de σ e ϵ	45
2.2 - Variação das Potências m e n do Potencial de Lennard-jones.....	50
3.- Equação de Estado.....	54
Apendice A - Elementos de Matriz de Energia Potencial.....	59
Apendice B - Constantes C_s de Energia Potencial.....	67
Apendice C - Técnicas Computacionais.....	78
Bibliografia.....	93

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O estudo de monocamadas de moléculas (sobretudo monoatômicas) adsorvidas em substrato de Grafoil (material feito de grafite, cuja principal característica é sua homogeneidade) já se prolonga por mais de dez anos.

Vários grupos de pesquisa tem se empenhado em colher e analisar dados sobre as monocamadas ou filmes. Esta pesquisa tem por finalidade descrever a termodinâmica completa de tais sistemas, assim como as transições de fases em duas dimensões.

Os dados termodinâmicos consistem de medidas de capacidade calorífica e da pressão de vapor para várias temperaturas e densidades e uma das grandezas físicas que podem ser deduzidas da análise termodinâmica é a energia de ligação entre um átomo e o substrato.

A análise termodinâmica completa do sistema He-Grafoil foi feita por Elgin e Goodstein¹, usando o seguinte aparato experimental: uma pilha de folhas de Grafoil foi colocada em uma célula de cobre suspensa numa câmara de vácuo imersa em hélio líquido. A temperatura foi medida através de um termopar e regulada por um fio que pode ser aquecido fora da célula enquanto determinadas quantidades de hélio gasoso são introduzidas na célula através de um tubo que também permitia medir a pressão.

Trata-se portanto de um calorímetro, podendo-se variar a temperatura, a quantidade de gás introduzida na célula e a pressão.

Em princípio o conhecimento da pressão como função da temperatura e densidade é suficiente para dar a descrição termodinâmica completa do filme. Esta pode ser usada para deduzir o potencial químico como uma função da temperatura e densidade, e a partir dele todas as outras grandezas termodinâmicas podem ser obtidas.

Na prática, entretanto, a pressão é muito baixa para ser medida em todo intervalo de temperatura e densidade. Por outro lado, a capacidade calorífica (que também pode ser medida) por si só não é suficiente para descrever termodinamicamente o filme. Assim Elgin e Goodstein combinaram esses dois tipos de dados (pressão e capacidade calorífica) para descrever toda a termodinâmica do filme.

O estudo de monocamadas de hélio revelou a existência de fases gasosas, líquidas e sólidas, em analogia direta com as fases tridimensionais conhecidas, além de novas fases devido ao fato de se estar lidando com uma camada de átomos depositados sobre um substrato.

No regime de baixas densidades, muitas experiências revelaram calores específicos adimensionais (C_v/Nk) que se aproximam de 1 à medida que a temperatura era elevada (para o hélio, $T \leq 15$ K), exatamente o que se esperaria de um gás bidimensional, isso porque um gás nas condições de altas temperaturas e

baixas densidades se comporta como um gás ideal.

Uma análise efetuada por Siddon e Schick², levando em conta efeitos quânticos através da expansão de virial, revelou que numa certa região do plano densidade - temperatura, a monocamada se comporta como um gás de virial bidimensional.

Quando a densidade se eleva a valores intermediários, tem-se a formação de uma fase líquida e no regime de altas densidades dados experimentais revelam a existência de fases sólidas^{1,2}.

Para identificar um meio bidimensional como sólido é necessário mostrar que os dois modos de vibração, longitudinal e transversal, estão presentes. Elgin e Goodstein mostraram que esses modos estão presentes, medindo as velocidades longitudinal (945 m/s) e transversal (420 m/s) do som no meio bidimensional. Existindo o modo transversal, isso traduz o fato do meio bidimensional resistir ao cisalhamento.

A baixas temperaturas, descobriu-se que essas fases sólidas bidimensionais apresentam um calor específico que varia com o quadrado da temperatura, fato esse comprovado experimentalmente por Bretz e outros², revelando assim a existência de um "sólido de Debye".

Outra evidência de que a monocamada possa ser um sólido bidimensional está baseada na similaridade entre certas propriedades da monocamada e as propriedades correspondentes do hélio tridimensional para as mesmas distâncias interatômicas. É o caso, por exemplo, da

temperatura de Debye, propriedade essa muito importante, pois está diretamente relacionada com as propriedades elásticas do material.

O gráfico mostrado na figura - 1, obtido por Bretz e outros², mostra a temperatura de Debye das monocamadas de He (.) e do He (+) hcp. Os dados foram obtidos a uma temperatura $T = 1$ K. Comparando, pelo gráfico da figura - 1, as temperaturas de Debye em duas e três dimensões vemos que as discrepâncias são pequenas.

Outro exemplo para indicar as semelhanças entre as propriedades bidimensionais e tridimensionais é a transição de fase chamada *fusão* .

As temperaturas de fusão correspondentes às mesmas distâncias interatômicas em duas e três dimensões estão representadas na figura - 2.

Em duas dimensões, duas fases não coexistem a densidades diferentes como ocorre em três dimensões. Entretanto, os picos de capacidade calorífica (círculos do gráfico para as monocamadas e quadrados no caso tridimensional) são encontrados às mesmas densidades como o diagrama de fase mostrado para três dimensões. Mas essa evidência ainda não é suficiente para dizermos que o fenômeno em duas dimensões é uma transição de fase.

Elgin e Goodstein, partindo da descrição termodinâmica completa do sistema feita por eles mesmos, puderam comparar a equação de estado do He^4 em duas dimensões com a equação de estado do He^4 em três

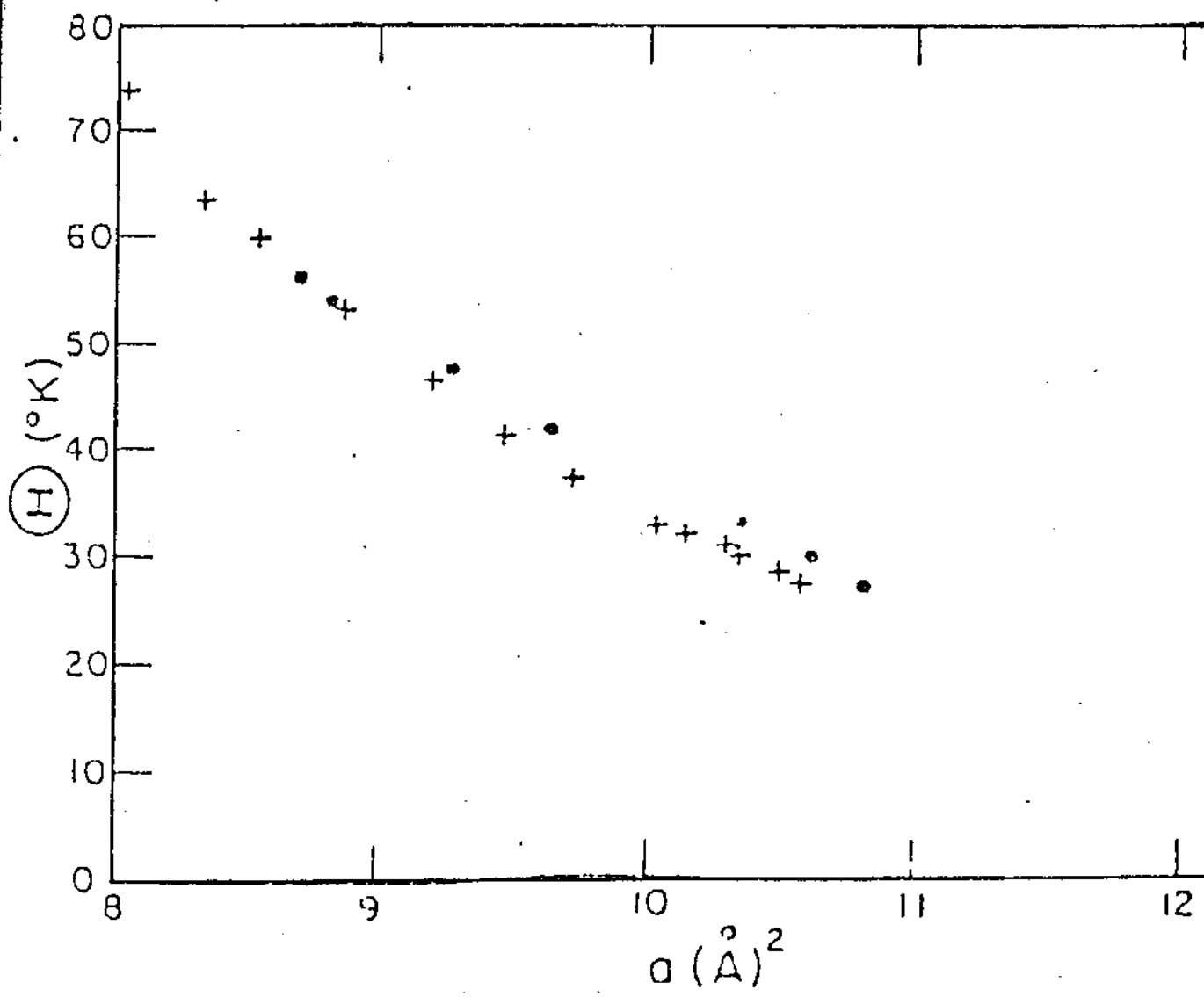


Figura 1 - 1 Temperatura de Debye das monocamadas de He⁴ (.) e o He⁴ (+) sólido (hcp). A escala das abcissas foi determinada levando em conta que o hélio em três dimensões tem um empacotamento hexagonal² a 0 K.

A estrutura do empacotamento em duas dimensões é triangular (tcp). A área atômica que corresponde ao mesmo espaço interatômico a um dado volume para esses cristais é $a = 1,09 v^{2/3}$.

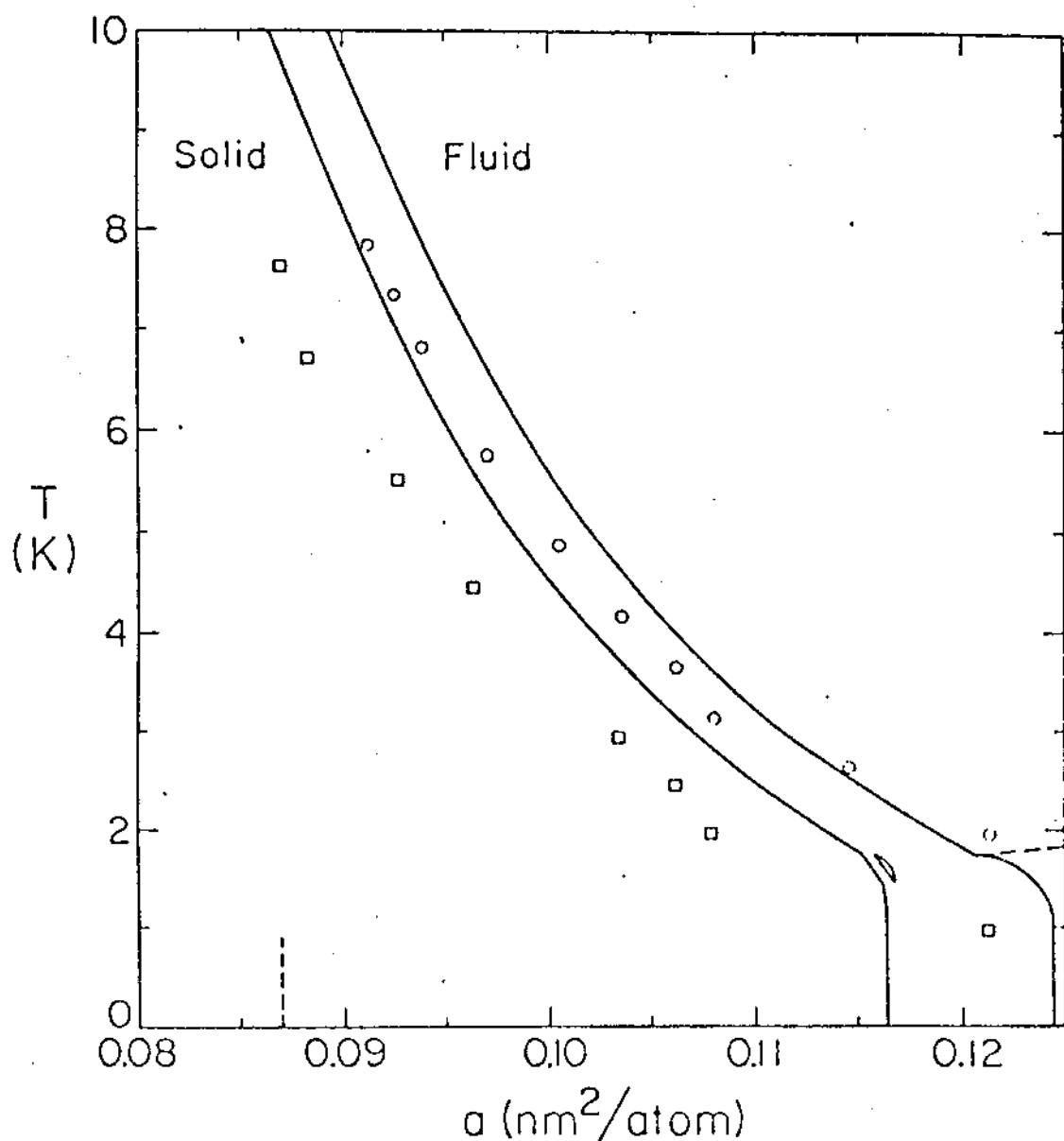


Figura 1 - 2 Curvas de fusão.

Os círculos mostram as posições dos picos de fusão das monocamadas adsorvidas como função da densidade. Os quadrados mostram os picos de fusão para o hélio tridimensional (hcp).

As linhas sólidas mostram o diagrama de fase do ⁴He em três dimensões. O mesmo método da figura-1 foi utilizado para fazer a escala no eixo das abcissas.

dimensões como mostram os gráficos da figura 1-3.

Examinando essas curvas, vemos certa similaridade entre o comportamento do sistema bidimensional com a fusão em três dimensões. Isso nos leva a identificar esse fenômeno como uma *fusão em duas dimensões*.

Quanto à disposição dos átomos na fase sólida das monocamadas, estes ocupam os centros dos hexágonos formados pelos átomos de carbono do substrato de grafite, formando assim, como argumentam Bretz e outros,¹ uma rede *triangular*.

Esta tese terá como finalidade calcular a *energia de coesão e a equação de estado da fase sólida bidimensional*, utilizando os trabalhos já existentes sobre os gases nobres tridimensionais.

No presente trabalho usaremos as mesmas idéias de Bernardes³ para tentar descrever a energia de coesão em monocamadas de gases nobres.

Em três dimensões, é bem conhecido que os átomos de gases nobres se empacotam formando uma estrutura densa. É possível, portanto, estudar os sistemas físicos constituídos de átomos de uma única espécie química (Ne, Ar, Kr e Xe). No caso bidimensional isso não é possível, pois as monocamadas devem se formar sobre um substrato, cuja constituição é diferente da constituição das monocamadas.

É evidente que o substrato é fundamental na formação das monocamadas; contudo em nosso trabalho

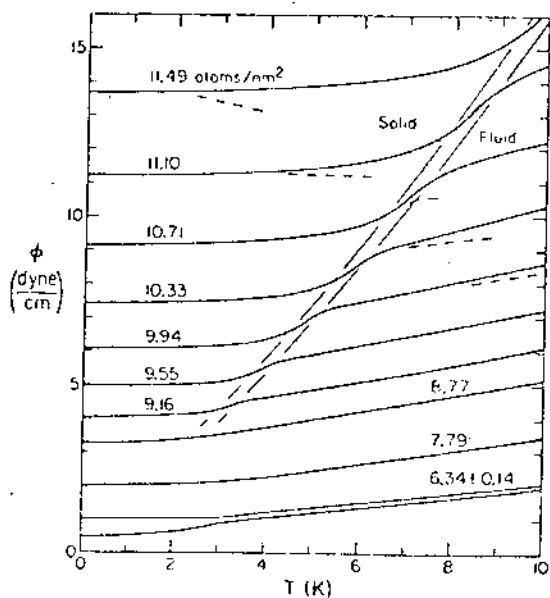
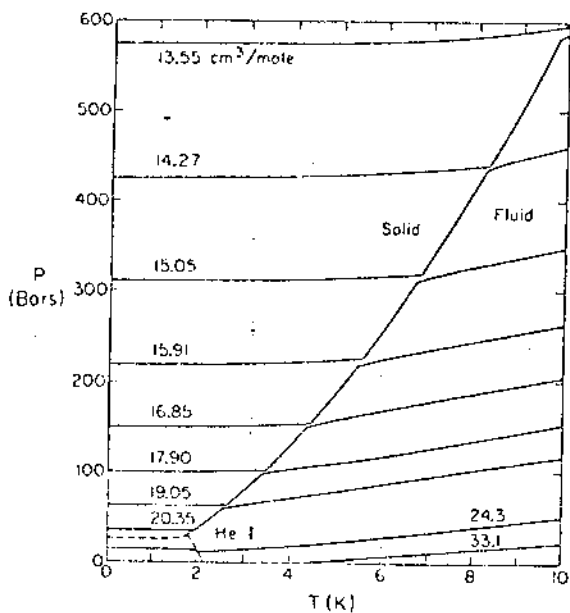


Figura 1 - 3 O gráfico da esquerda mostra o comportamento do ${}^4\text{He}$ tridimensional com isocóricas a densidades comparáveis àquelas graficadas à direita que corresponde ao ${}^4\text{He}$ bidimensional.

estudaremos as monocamadas como se elas se formassem *sem* o substrato. Em outras palavras, *não* levaremos em conta a influência do substrato nas monocamadas.

Isso, cremos nós, não resultará num trabalho fora da realidade física, pois veremos que a diferença entre a energia de coesão por nós calculada e a energia de coesão medida experimentalmente para o átomo de Xe depositado num substrato de Pt (111) é bem pequena.

É inegável, contudo, que esta é uma hipótese de trabalho, consistente com os resultados experimentais¹, mas passível de revisão à medida que o estudo de sistemas bidimensionais se tornar mais sofisticado com a introdução de novas técnicas experimentais.

Para o caso *tridimensional* Bernardes³ propõe um modelo que apesar de simples, explica muito bem a energia de coesão das fases sólidas, exceto para o hélio. Esse trabalho, base do nosso, tem como fundamento três hipóteses :

1 - A função de onda do sólido como um todo pode ser construída a partir de funções de onda de átomos individuais;

2 - Os efeitos de "overlap" são desprezados;

3 - Somente interações de dois corpos são relevantes.

A função de onda variacional é uma superposição das funções de onda do estado fundamental e do primeiro estado excitado de uma partícula puntual que se move em uma caixa esférica de raio a .

Os parâmetros variacionais são:

1 - a - o raio da esfera.

2 - b - é a amplitude do primeiro estado excitado, ou seja, mede a "quantidade" do primeiro estado excitado na função de onda proposta.

O cálculo leva em conta uma correção à energia potencial estática, uma vez que os átomos não estão fixados em suas posições e também a energia cinética resultante de tal movimento.

O grande mérito do trabalho de Bernardes está em fixar uma ordem de grandeza para a energia de coesão dos sólidos de gases nobres em três dimensões.

Esta foi a nossa motivação básica para adaptar o método de Bernardes³ ao estudo de sistemas bidimensionais.

É de se esperar que o modelo de Bernardes seja de maior confiabilidade a baixas temperaturas, pois com o aumento da mesma os efeitos de "overlap" são mais significativos. Tal é o nosso caso, pois as experiências com sistemas bidimensionais são feitas a baixas temperaturas ($T < 15$ K).

CAPÍTULO II

FUNÇÃO DE ONDA

Antes de passar para o cálculo da função de onda do cristal propriamente dito³, vamos definir alguns termos:

$\psi(\vec{r}_i)$ - função de onda do i -ésimo átomo da rede cristalina.

$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ - função de onda do sólido como um todo.

Como estamos supondo que as funções de onda $\psi(\vec{r}_i)$ são independentes, podemos escrever Ψ como:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \psi(\vec{r}_i)$$

Para construirmos as funções $\psi(\vec{r}_i)$, tomaremos a superposição das funções de onda do estado fundamental e do primeiro estado excitado de uma partícula movendo-se em uma *caixa esférica* de raio $a < R/2$, onde R é a distância entre o átomo considerado e seus vizinhos mais próximos.

Temos que resolver a equação de Schrödinger independente do tempo:

$$[\hbar^2/2m \nabla^2 + V(\vec{r})]\phi(\vec{r}) = E\phi(\vec{r}) \quad (2 - 1)$$

com
$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \infty & \text{para } |\vec{r}| = a \\ 0 & \text{para } |\vec{r}| < a \end{cases}$$

Supondo simetria esférica, é mais conveniente escrever a equação (2 - 1) em coordenadas esféricas ignorando a sua parte angular.

Assim:

$$-(\hbar^2/2m) \left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\phi(r)}{dr} \right) \right] + V(r)\phi(r) = E\phi(r)$$

Quando $|r| < a \Rightarrow V(r) = 0$ portanto:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\phi(r)}{dr} \right) = -(2mE/\hbar^2)\phi(r) \quad (2 - 2)$$

Definindo $k^2 = 2mE/\hbar^2$, a equação (2 - 2)

fica:

$$\frac{d^2\phi(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\phi(r)}{dr} + k^2\phi(r) = 0 \quad (2 - 3)$$

Definindo a variável $\rho \equiv kr$, a equação (2 - 3) se transforma em :

$$\frac{d^2\phi}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{d\phi}{d\rho} + \phi = 0 \quad (2 - 4)$$

Consideremos a equação de Bessel:

$$\frac{d^2 \phi}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{d\phi}{d\rho} - \frac{\ell(\ell + 1)}{\rho^2} \phi + \phi = 0$$

As soluções desta equação são⁶:

a) Solução regular:

$$J_{\ell}(\rho) = (-\rho)^{\ell} \left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right)^{\ell} \left(\frac{\text{sen} \rho}{\rho} \right)$$

b) Solução irregular:

$$N_{\ell}(\rho) = -(-\rho)^{\ell} \left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right)^{\ell} \left(\frac{\text{cos} \rho}{\rho} \right)$$

Se $\ell = 0$ a equação de Bessel se reduz à equação (2 - 4), cujas soluções regulares e irregulares são portanto

$$J_0(\rho) = \frac{\text{sen} \rho}{\rho} \quad \text{e} \quad N_0(\rho) = \frac{\text{cos} \rho}{\rho}$$

Uma combinação linear dessas funções fornecerá as funções $\phi(r)$ desejadas:

$$\phi(r) = \frac{A \text{sen}(k r)}{k r} + \frac{B \text{cos}(k r)}{k r} \quad (2 - 5)$$

A e B são constantes, que podem ser calculadas quando impomos que para $r = a$ $V(r) \rightarrow \infty$. Isso exige que $\phi(a) = 0$.

Por outro lado $\phi(0)$ deve ser finita.

Assim da seguinte relação:

$$\phi(r) = \frac{A \operatorname{sen}(k r)}{k r} + \frac{B \operatorname{cos}(k r)}{k r} \quad (2 - 6)$$

No segundo termo da direita

$$\frac{B \operatorname{cos}(k r)}{k r} \quad (2 - 7)$$

devemos tomar $B = 0$. Isso satisfaz a condição de $\phi(r)$

ser finita para $r = 0$.

Então:

$$\phi(r) = \frac{A \operatorname{sen}(k r)}{k r} \quad (2 - 8)$$

Trabalharemos portanto com a solução, relação (2 - 8), pois ela produz uma função de onda bem comportada quando $r \rightarrow 0$.

A restrição imposta é $\operatorname{sen}(ka) = 0$ e portanto $ka = n \pi$.

As funções de onda desejadas tem portanto a seguinte forma:

$$\phi_n(r) = \frac{a A_n \operatorname{sen}\left(\frac{n \pi r}{a}\right)}{n \pi r}$$

Faremos a hipótese de que a função de onda do i -ésimo átomo é a superposição da função de onda

do estado fundamental (ϕ_1) e a do primeiro estado excitado (ϕ_2), ou seja:

$$\psi(r) = \phi_1(r) + b\phi_2(r)$$

Colocando $\phi_1(r)$ e $\phi_2(r)$ em suas formas explícitas, temos para $|r| < a$

$$\psi(r) = \frac{A}{\pi} \frac{a}{r} \cdot \left\{ \text{sen}\left(\frac{\pi r}{a}\right) + b \cdot \text{sen}\left(\frac{2\pi r}{a}\right) \right\} \quad (2 - 9)$$

Para $|r| \geq a$ a função deve ser necessariamente nula.

Normalização da Função de Onda.

O parâmetro A é determinado através da normalização da função $\psi(r)$, ou seja:

$$\int_{\Omega} \psi^*(r) \psi(r) d\vec{r} = 1$$

Assim:

$$\gamma \int_0^a \left[\text{sen}^2\left(\frac{\pi r}{a}\right) + 2b \text{sen}\left(\frac{\pi r}{a}\right) \text{sen}\left(\frac{2\pi r}{a}\right) + b^2 \text{sen}^2\left(\frac{2\pi r}{a}\right) \right] dr = 1$$

onde $\gamma = 4\pi A^2 \left(\frac{a}{\pi}\right)^2$

As integrais:

$$\int_0^a \text{sen}^2 (\pi r/a) dr$$

$$\int_0^a \text{sen}^2 (2 \pi r/a) dr$$

tem como valor $a/2$ e a integral

$$\int_0^a \text{sen}(\pi r/a) \text{sen}(2 \pi r/a) dr$$

é igual a zero.

Então:

$$\gamma \{ a/2 + b^2 a/2 \} = 1$$

Evidenciando A:

$$A^2 = \pi^2 / 2\pi a^3 (1 + b^2) \quad (2 - 10)$$

A equação (2 - 9) contém os parâmetros a e b, que serão ajustados para minimizar a energia do estado fundamental.

CAPÍTULO III

ENERGIA TOTAL

Neste capítulo calcularemos a *energia total* da monocamada (tcp), utilizando as funções de onda obtidas no capítulo II.

1) Energia Total

A energia total do sistema é dada por:

$$E(a,b) = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

Claramente essa expressão vai incluir os parâmetros variacionais a e b, que serão escolhidos de modo a *minimizar* E.

O denominador $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$ porque a função de onda está normalizada.

Em notação menos concisa:

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \int \Psi^* H \Psi d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad (3 - 1)$$

onde

$$H = - \frac{\hbar^2}{2M} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N v(r_{ij}) \quad (3 - 2)$$

Colocando as equações (2 - 9) e (3 - 2) em (3 - 1) temos:

$$E(a,b) = - \frac{N A^2 \hbar^2}{2M} \int_{\Omega} \psi^*(\vec{r}_i) \nabla_i^2 \psi(\vec{r}_i) d\vec{r}_i +$$

$$+ A^2 \sum_{\substack{i=1 \\ i>j}}^N \sum_{j=1}^N \int |\psi(\vec{r}_i)|^2 |\psi(\vec{r}_j)|^2 v(r_{ij}) d\vec{r}_i d\vec{r}_j \quad (3 - 3)$$

O primeiro termo da equação (3 - 3) é a contribuição da energia cinética e o segundo é a contribuição da energia potencial.

Vamos tratá-los separadamente.

2) Energia Cinética

Da equação (3 - 3)

$$E_c = - \frac{N A^2 h^2}{2M} \int_{\Omega} \psi^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3 - 4)$$

O laplaciano em coordenadas esféricas independente da parte angular é:

$$\nabla^2 \psi(r) = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi(r)}{dr} \right) \quad (3 - 5)$$

levando as equações (2 - 9) e (3 - 5) em (3 - 4) temos:

$$E_c = \frac{4 \pi N A^2 h^2}{2 M} \left\{ \int_0^a \sin^2 \left(\frac{\pi r}{a} \right) dr + 4 b^2 \int_0^a \sin \left(\frac{2 \pi r}{a} \right) dr \right\}$$

Usando o valor da constante de normalização A dado pela equação (2 - 10), obtemos:

$$E_c = \frac{N h^2}{2 M} \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 \left(\frac{1 + 4 b^2}{1 + b^2}\right) \quad (3 - 6)$$

3) Energia Potencial

Consideremos a segunda parte da relação (3 - 3):

$$E_P/A^2 = \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i>j}}^N \int |\psi(\vec{r}_i)|^2 |\psi(\vec{r}_j)|^2 v(\vec{r}_{ij}) d\vec{r}_i d\vec{r}_j$$

A integral é calculada no Apêndice A - relação (B - 10).

Portanto:

$$E_P/A^2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{s=0}^{\infty} \sum_{t=0}^{\infty} \frac{\alpha_s(a) \alpha_t(a)}{R_{ij} (2s+1)! (2t+1)!} \omega^{[2(s+t)]}(R_{ij}) \quad (3 - 7)$$

onde $R_{ij} = |\vec{R}_i - \vec{R}_j|$

$$\omega(x) = x v(x) \quad (3 - 8)$$

$$\omega^{[k]}(y) = \left. \frac{d^k \omega(x)}{dx^k} \right|_{x=y} \quad (3 - 9)$$

$$\alpha_p = \int x^{2p} |\psi(x)|^2 d^3x \quad |x| \leq a \quad (3 - 10)$$

A equação (3 - 7) ainda pode ser escrita

COMO:

$$\frac{E_p}{A^2} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \{v(R_{ij})[1 + \Gamma]\} \quad (3 - 11)$$

onde

$$\Gamma = \sum_{s=0}^{\infty} \sum_{t=0}^{\infty} \frac{\alpha_s(a)\alpha_t(a)}{(2s+1)!(2t+1)!} \frac{\omega[2(s+t)](R_{ij})}{\omega(R_{ij})}$$

Temos agora que escolher o potencial de interação $v(r_{ij})$ entre as moléculas. Veremos a seguir que o mais adequado é o potencial (6 - 12) de Lennard - Jones.

É de amplo conhecimento que duas moléculas se atraem quando distantes e se repelem quando próximas.

Para grandes distâncias, é possível mostrar através de um modelo simples⁷ que o termo atrativo (no caso de moléculas apolares) deve ser negativo e proporcional ao inverso da sexta potência da distância intermolecular. Este comportamento resulta da interação entre os momentos de dipolo que as moléculas induzem mutuamente. Em outras palavras, trata-se da *interação de London* ($v \sim R^{-6}$).

Para pequenas distâncias as experiências¹⁰ mostram que o termo repulsivo deve ser positivo e proporcional à décima segunda potência da distância intermolecular ($v \sim R^{-12}$).

Assim sendo, é frequente o uso do potencial (6 - 12) de Lennard - Jones para descrever a interação entre duas moléculas esféricas e apolares, interação esta que depende apenas da distância

intermolecular r :

$$v(r) = 4\epsilon [(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6] \quad (3 - 12)$$

Os parâmetros σ e ϵ (com dimensões de comprimento e energia respectivamente) são constantes que variam de acordo com os átomos de que o material é composto.

Quando $r = \sigma$ a energia potencial é zero e portanto σ é a mínima distância que duas moléculas podem se aproximar ao colidir, com energia cinética relativa nula.

O parâmetro ϵ é a energia máxima de atração entre duas moléculas e ocorre para uma separação de $r = 2^{1/6} \sigma$.

Muitas propriedades dos gases, líquidos e sólidos foram calculadas a partir do potencial de Lennard-Jones⁸. Exemplos são a coesão de sólidos constituídos de gases nobres³ e a interação entre as moléculas de um gás real.

O potencial de Lennard - Jones pode ainda dar informações sobre a fase líquida, desde que os parâmetros e as potências dos inversos das distâncias intermoleculares sejam ajustados de maneira conveniente¹⁰.

Como estamos, no presente trabalho, tratando com moléculas de gases nobres, que são apolares e

esféricas, o potencial (6 - 12) de Lennard - Jones é adequado. Está implícita, é claro, a hipótese já mencionada anteriormente de que a presença do substrato não será levada em conta.

Assim, levando a equação (3 - 12) em (3 - 11) vem :

$$\frac{E_p}{A^2} = 4\epsilon \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} (\sigma/R_{ij})^{12} [1 + \Gamma_R] -$$

$$4\epsilon \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} (\sigma/R_{ij})^6 [1 + \Gamma_A] \quad (3 - 13)$$

Vamos trabalhar primeiramente com o termo *repulsivo* da equação (3 - 13).

Através das relações (3 - 8), (3 - 9) e (3 - 10) com $v(r_{ij}) = (\sigma/R_{ij})^{12}$ temos:

$$\omega^{[2]}(R_{ij}) = \frac{132}{R_{ij}} (\sigma/R_{ij})^{12} \quad (3 - 14)$$

$$\omega^{[4]}(R_{ij}) = \frac{24024}{R_{ij}^3} (\sigma/R_{ij})^{12} \quad (3 - 15)$$

$$\omega^{[6]}(R_{ij}) = \frac{5765760}{R_{ij}^5} (\sigma/R_{ij})^{12} \quad (3 - 16)$$

$$\omega^{[8]}(R_{ij}) = \frac{1764322560}{R_{ij}^7} (\sigma/R_{ij})^{12} \quad (3 - 17)$$

$$\alpha_0 = 1$$

$$\alpha_1(a) = \frac{(2a)^2}{8(1+b^2)} \int_0^a x^2 \operatorname{sen}^2(\pi x/a) dx +$$

$$+ 2b \int_0^a x^2 \operatorname{sen}(\pi x/a) \operatorname{sen}(2\pi x/a) dx + b^2 \int_0^a x^2 \operatorname{sen}^2(2\pi x/a) dx$$

Solucionando as integrais^{13,14}:

$$\int_0^a x^2 \operatorname{sen}^2(\pi x/a) dx = \pi^3/6 - \pi/4$$

$$\int_0^a x^2 \operatorname{sen}(\pi x/a) \operatorname{sen}(2\pi x/a) dx = \pi/9 - \pi$$

Temos:

$$\alpha_1(a) = \frac{(2a)^2}{2(1+b^2)} \{0,141 - 0,180 b - 0,160 b^2\} \quad (3 - 18)$$

Para $\alpha_2(a)$

$$\alpha_2(a) = \frac{(2a)^2}{2(1+b^2)} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^a [x^4 \operatorname{sen}^2(\pi x/a) + 2b \operatorname{sen}(\pi x/a) \operatorname{sen}(2\pi x/a) +$$

$$+ \operatorname{sen}^2(2\pi x/a)] dx d\theta d\varphi$$

As integrais acima tem os valores:

$$\int_0^a x^4 \operatorname{sen}^2(\pi x/a) dx = \pi^5/10 - \pi^3/2 - 3\pi/4$$

$$\int_0^a x^4 \text{sen}(\pi x/a) \text{sen}(2\pi x/a) dx = 320\pi/27 - 16\pi^3/9$$

Assim

$$\alpha_2(a) = \frac{(2a)^4}{8(1+b^2)} \{0,057 - 0,117 b + 0,088 b^2\} \quad (3 - 19)$$

Para $\alpha_3(a)$

$$\begin{aligned} \alpha_3(a) = & \frac{(2a)^7}{2(1+b^2)} \left\{ (1/\pi^7) \int_0^a x^6 \text{sen}(\pi x/a) dx + \right. \\ & + (2b/\pi^7) \int_0^a x^6 \text{sen}(\pi x/a) \text{sen}(2\pi x/a) dx + \\ & \left. + (1/2\pi)^7 \int_0^a x^6 \text{sen}(2\pi x/a) dx \right\} \end{aligned}$$

ou

$$\alpha_3(a) = \frac{(2a)^6}{(1+b^2)} \{0,000877 - 0,0022 b + 0,0019 b^2\} \quad (3 - 20)$$

Analogamente para $\alpha_4(a)$ temos:

$$\alpha_4(a) = \frac{(2a)^8}{(1+b^2)} \{1,194 - 3,443 b + 2,745 b^2\} \quad (3 - 21)$$

Desenvolvendo o termo Γ da equação
(3 - 11)

$$\Gamma = \frac{2}{3!} \alpha_1(a) \frac{\omega^{[2]}(R)}{\omega(R)} + \left(\frac{2}{5!} \alpha_2(a) + \frac{1}{36} \alpha_1^2(a) \right) \frac{\omega^{[4]}(R)}{\omega(R)} +$$

$$\begin{aligned}
& + \left(\frac{2}{3! 5!} \alpha_1(a) \alpha_2(a) + \frac{2}{7!} \alpha_3(a) \right) \frac{\omega^{[6]}(R)}{\omega(R)} + \\
& + \left(\frac{1}{(5!)^2} \alpha_2^2(a) + \frac{2}{3! 7!} \alpha_1(a) \alpha_2(a) + \frac{2}{9!} \alpha_4(a) \right) \frac{\omega^{[8]}(R)}{\omega(R)} + \dots
\end{aligned}
\tag{3 - 22}$$

Substituindo as equações (3 - 14) ,
(3 - 15) , (3 - 16) , (3 - 17) , (3 - 18) , (3 - 19) ,
(3 - 20) e (3 - 21) em (3 - 22) obtemos :

$$\Gamma_R = \alpha (2a/R_{ij})^2 + \beta (2a/R_{ij})^4 + \gamma (2a/R_{ij})^6 + \delta (2a/R_{ij})^8 + \dots$$

onde

$$\alpha = \frac{1}{(1+b^2)} \{ 3,109 - 3,962 b + 3,527 b^2 \}$$

$$\beta = \frac{1}{(1+b^2)^2} \{ 6,187 - 14,344 b + 20,224 b^2 - 15,486 b^3 + 8,8684 b^4 \}$$

$$\gamma = \frac{1}{(1+b^2)^2} \{ 10,077 - 31,938 b + 48,576 b^2 - 39,709 b^3 + 18,007 b^4 \}$$

$$\delta = \frac{1}{(1+b^2)^2} \{ 14,657 - 56,632 b + 95,094 b^2 - 81,644 b^3 + 33,512 b^4 \}$$

De maneira completamente análoga ao que
foi feito para a parte repulsiva do potencial da equação
(3 - 13), temos para a parte *atractiva*:

$$\Gamma_A = \lambda (2a/R_{ij})^2 + \mu (2a/R_{ij})^4 + \nu (2a/R_{ij})^6 + \xi (2a/R_{ij})^8 + \dots$$

onde

$$\lambda = \frac{1}{(1+b^2)} \{ 0,770 - 0,900 b + 0,802 b^2 \}$$

$$\mu = \frac{1}{(1+b^2)^2} \{ 0,433 - 1,003 b + 1,414 b^2 - 1,082 b^3 + 0,607 b^4 \}$$

$$v = \frac{1}{(1+b^2)^2} \{ 0,264 - 0,837 b + 1,274 b^2 - 1,007 b^3 + 0,472 b^4 \}$$

$$\xi = \frac{1}{(1+b^2)^2} \{ 0,165 - 0,640 b + 1,075 b^2 - 0,923 b^3 + 0,379 b^4 \}$$

Agora podemos, através das relações (3 - 6) e (3 - 13), escrever a expressão da energia total que nada mais é que a soma dessas duas relações:

$$\begin{aligned} \frac{E(a,b)}{N} &= \frac{h^2}{2M} \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 \left(\frac{1+4b^2}{1+b^2}\right) + 4\epsilon \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(\frac{\sigma}{R_{ij}}\right)^{12} \\ & [1 + \alpha(2a/R_{ij})^2 + \beta(2a/R_{ij})^4 + \gamma(2a/R_{ij})^6 + \delta(2a/R_{ij})^8 + \dots] \\ & - 4\epsilon \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(\frac{\sigma}{R_{ij}}\right)^6 [1 + \lambda(2a/R_{ij})^2 + \mu(2a/R_{ij})^4 + \\ & + \nu(2a/R_{ij})^6 + \xi(2a/R_{ij})^8 + \dots] \end{aligned} \quad (3 - 23)$$

Voltando à relação (3 - 6), multiplicando-a e dividindo-a por $4\epsilon \sigma^2 R^2$, obtemos

$$\frac{E_c}{N} = 4\epsilon \left(\frac{1+4b^2}{1+b^2}\right) \left(\frac{h^2 \pi^2}{2 M \cdot \sigma \epsilon}\right) \left(\frac{\sigma}{R}\right)^2 x^{-2} \quad (3 - 24)$$

onde

$$x \equiv 2a/R$$

e R é a distância entre um átomo e seus vizinhos mais próximos.

Com o auxílio das idéias introduzidas no Apêndice B podemos efetuar as somas, indicadas na equação (3 - 23), sobre todos os pares de átomos da rede cristalina. As somas envolvem as *constantes de energia potencial* C_j lá definidas. Efetuando as somas em (3 - 23) e somando o resultado a (3 - 24), obtemos:

$$\frac{E(a,b)}{4\epsilon N} = \left(\frac{1+4b^2}{1+b^2}\right) \left(\frac{\hbar^2 \pi^2}{2 M \epsilon \sigma^2}\right) \left(\frac{\sigma}{R}\right)^2 x^{-2} + \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} x$$

$$[C_{12} + C_{14} \alpha x^2 + C_{16} \beta x^4 + C_{18} \gamma x^6 + C_{20} \delta x^8 + \dots] -$$

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\sigma}{R}\right)^6 [C_6 + C_8 \lambda x^2 + C_{10} \mu x^4 + C_{12} \nu x^6 + C_{14} \xi x^8 + \dots] \quad (3 - 25)$$

Vale ressaltar que as constantes de energia potencial são agora *diferentes* daquelas usadas por Bernardes,⁴ pois estamos considerando uma rede *bidimensional*.

Usaremos os valores de C_s por nós calculados no Apêndice B para a rede bidimensional triangular.

$$\text{Definindo } \zeta = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2 M \epsilon \sigma^2} ,$$

a energia cinética total passa ser

$$T(a,b) = \left(\frac{1+4b^2}{1+b^2}\right) \zeta \left(\frac{\sigma}{R}\right) x^{-2}$$

A energia potencial *estática* é dada

por:

$$U_{est} = 4\epsilon \frac{N}{2} [C_{12}(\sigma/R)^{12} - C_6(\sigma/R)^6]$$

Podemos então escrever a *energia total* do sistema como: $\frac{E(a,b)}{4\epsilon N} = \{T(a,b) + U_{est} + \Delta U(a,b)\} \frac{1}{4\epsilon N}$

O último termo $\Delta U(a,b)$ representa as contribuições quânticas, devido ao fato dos átomos não estarem fixos em seus sítios na rede cristalina.

Utilizando as grandezas P e Q definidas por:

$$P_n = (1/2) C_{12+2n} \alpha_n$$

$$Q_n = (1/2) C_{6+2n} \lambda_n$$

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$\alpha_1 = \alpha; \alpha_2 = \beta; \alpha_3 = \gamma; \alpha_4 = \delta$$

$$\lambda_1 = \lambda; \lambda_2 = \mu; \lambda_3 = \nu; \lambda_4 = \xi$$

a relação (3 - 25) se transforma em:

$$\begin{aligned} \frac{E}{4\epsilon N} &= \frac{U_{est}}{4\epsilon N} + \left(\frac{1+4b^2}{1+b^2}\right) \zeta \left(\frac{\sigma}{R}\right) x^{-2} + \\ &\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} [P_1 x^2 + P_2 x^4 + P_3 x^6 + P_4 x^8 + \dots] - \\ &\left(\frac{\sigma}{R}\right)^6 [Q_1 x^2 + Q_2 x^4 + Q_3 x^6 + Q_4 x^8 + \dots] \end{aligned}$$

onde

$$P_1 = \frac{1}{(1+b^2)} \{9,332 - 11,894 b + 10,587 b^2\}$$

$$P_2 = \frac{1}{(1+b^2)^2} \{18,566 - 43,047 b + 60,689 b^2 - 46,474 b^3 + 26,059 b^4\}$$

$$P_3 = \frac{1}{(1+b^2)^2} \{ 30,237 - 95,829 b + 145,752 b^2 - 119,149 b^3 + 54,030 b^4 \}$$

$$P_4 = \frac{1}{(1+b^2)^2} \{ 43,975 - 169,914 b + 285,309 b^2 - 244,956 b^3 + 100,547 b^4 \}$$

$$Q_1 = \frac{1}{(1+b^2)^2} \{ 2,352 - 2,749 b + 2,447 b^2 \}$$

$$Q_2 = \frac{1}{(1+b^2)^2} \{ 1,310 - 3,038 b + 4,283 b^2 - 3,279 b^3 + 1,839 b^4 \}$$

$$Q_3 = \frac{1}{(1+b^2)^2} \{ 0,796 - 2,526 b + 3,841 b^2 - 3,037 b^3 + 1,424 b^4 \}$$

$$Q_4 = \frac{1}{(1+b^2)^2} \{ 0,498 - 1,926 b + 3,236 b^2 - 2,778 b^3 + 1,142 b^4 \}$$

(3 - 26)

CAPÍTULO IV

RESULTADOS

1) Energia Total

A princípio vamos utilizar os parâmetros das fases *gasosas* (tabela 4-1) no potencial de Lennard - Jones⁷.

	σ (Å)	ϵ (10^{-16} erg)
Ne	2,74	50
Ar	3,40	167
Kr	3,65	225
Xe	3,90	320

Tabela 4 - 1

Com esses dados ,vamos R na equação (3 - 26). Para cada valor de R os parâmetros a e b são escolhidos de forma a minimizá-la.

Para os átomos de Ne, Ar, Kr e Xe temos as tabelas (4 - 2), (4 - 3), (4 - 4) e (4 - 5), fornecendo os valores da energia adimensional $E/4\epsilon N$, assim como os valores dos parâmetros variacionais a e b em função da variável R.

Para uma melhor visualização do comportamento da relação (3 - 26) as tabelas são acompanhadas dos gráficos ($E/4\epsilon N = f(R)$) para cada átomo.

Analisando os gráficos (4 - 1), (4 - 2), (4 - 3) e (4 - 4) vemos que todas as curvas apresentam um ponto ($R = R_0$) onde a energia é mínima.

Os resultados quando usamos $R = R_0$ são dados pelas tabelas (4 - 6), (4 - 7), (4 - 8), (4 - 9).

Nessas tabelas:

a - parâmetro variacional (raio da "caixa esférica").

b - parâmetro variacional (amplitude do primeiro estado excitado).

σ e ϵ - parâmetros do potencial de Lennard-Jones.

R_0 - valor mínimo de R (curvas (4 - 1) a (4 - 4)).

M - massa atômica.

U_{est} - energia potencial estática.

$\Delta U/4\epsilon N$ - correção quântica na energia potencial.

T - energia cinética total, devida à correção quântica.

$\bar{E}/4\epsilon N$ - energia de coesão adimensional.

E - energia de coesão (Kcal).

A_0 - área ocupada por N átomos depositados no substrato quando $R = R_0$ ($A_0 = N(\sqrt{3} R_0^2/2)$).

ÁTOMO DE NEÔNIO

$R/10 \text{ (Å)}$	$\bar{E}/4\epsilon N$	$(R/2a)^2$	b
0.3000	-0.2980	5.8921	0.4138
0.3020	-0.2980	5.6958	0.4151
0.3040	-0.2993	5.4981	0.4174
0.3060	-0.2836	5.3137	0.4187
0.3080	-0.4042	5.1269	0.4184
0.3100	-0.4216	4.9644	0.4217
0.3120	-0.4360	4.8022	0.4231
0.3140	-0.4478	4.6370	0.4253
0.3160	-0.4573	4.4810	0.4271
0.3180	-0.4648	4.3391	0.4287
0.3200	-0.4703	4.2042	0.4309
0.3220	-0.4743	4.0537	0.4323
0.3240	-0.4768	3.9257	0.4348
0.3260	-0.4780	3.8190	0.4367
0.3280	-0.4780	3.6716	0.4394
0.3300	-0.4771	3.5485	0.4413
0.3320	-0.4753	3.4415	0.4452
0.3340	-0.4727	3.3319	0.4473
0.3360	-0.4694	3.2276	0.4497
0.3380	-0.4655	3.1248	0.4521
0.3400	-0.4610	3.0241	0.4486
0.3420	-0.4562	2.9250	0.4530
0.3440	-0.4510	2.8537	0.4612
0.3460	-0.4455	2.7477	0.4621
0.3480	-0.4396	2.6649	0.4604
0.3500	-0.4336	2.5914	0.4705
0.3520	-0.4273	2.5081	0.4701
0.3540	-0.4210	2.4367	0.4767
0.3560	-0.4145	2.3700	0.4796
0.3580	-0.4079	2.2977	0.4832
0.3600	-0.4012	2.2265	0.4858
0.3620	-0.3945	2.1893	0.4882
0.3640	-0.3878	2.1413	0.4895
0.3660	-0.3811	2.0379	0.4948
0.3680	-0.3744	1.9820	0.4980
0.3700	-0.3678	1.9245	0.5001
0.3720	-0.3612	1.8756	0.5043
0.3740	-0.3546	1.8220	0.5073
0.3760	-0.3481	1.7731	0.5107
0.3780	-0.3417	1.7253	0.5140
0.3800	-0.3353	1.6791	0.5173
0.3820	-0.3291	1.6328	0.5191
0.3840	-0.3229	1.5938	0.5223
0.3860	-0.3168	1.5548	0.5256
0.3880	-0.3108	1.5131	0.5284
0.3900	-0.3050	1.4838	0.5302
0.3920	-0.2992	1.4509	0.5331
0.3940	-0.2936	1.3979	0.5346
0.3960	-0.2879	1.4319	0.5162
0.3980	-0.2825	1.3541	0.5405

Tabela 4 - 2

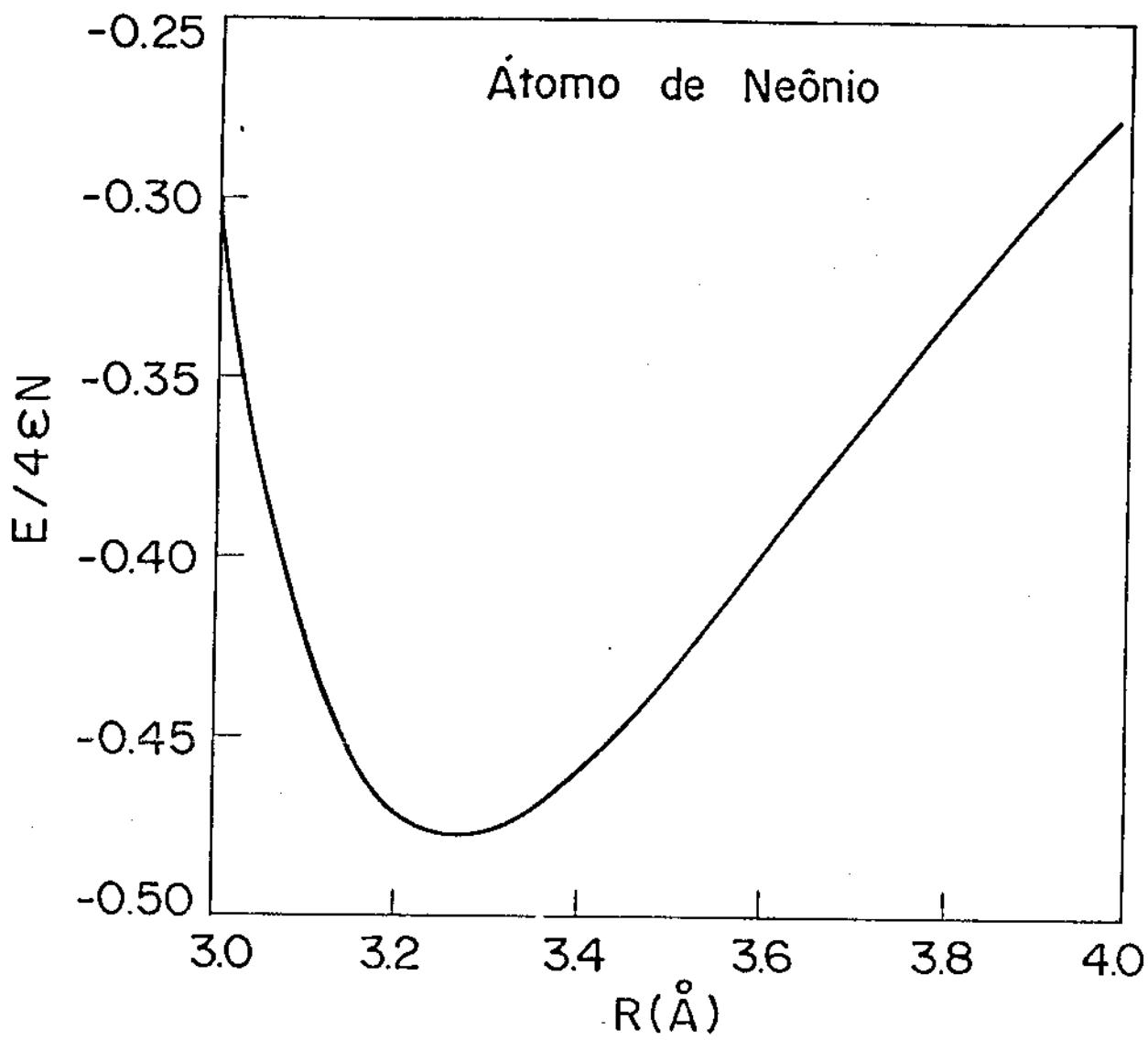


Figura 4 - 1

ÁTOMO DE ARGÔNIO

R/10 (Å)	E/4eN	(R/2a) ²	b
0.3500	-0.3030	22.9573	0.4024
0.3520	-0.3646	22.1324	0.4034
0.3540	-0.4193	21.4016	0.4043
0.3560	-0.4674	20.6611	0.4055
0.3580	-0.5101	19.9560	0.4062
0.3600	-0.5474	19.2900	0.4074
0.3620	-0.5800	18.6092	0.4070
0.3640	-0.6081	18.0013	0.4086
0.3660	-0.6324	17.4041	0.4106
0.3680	-0.6531	16.8008	0.4102
0.3700	-0.6705	16.3037	0.4118
0.3720	-0.6850	15.6637	0.4133
0.3740	-0.6969	15.1041	0.4137
0.3760	-0.7063	14.5695	0.4157
0.3780	-0.7136	14.0124	0.4155
0.3800	-0.7189	13.6264	0.4190
0.3820	-0.7224	13.0801	0.4207
0.3840	-0.7244	12.6199	0.4226
0.3860	-0.7249	12.1619	0.4240
0.3880	-0.7241	11.6695	0.4234
0.3900	-0.7232	11.2478	0.4258
0.3920	-0.7193	10.8420	0.4289
0.3940	-0.7154	10.4784	0.4328
0.3960	-0.7107	10.0629	0.4336
0.3980	-0.7054	9.6724	0.4355
0.4000	-0.6993	9.3181	0.4398
0.4020	-0.6927	8.9951	0.4422
0.4040	-0.6856	8.6144	0.4442
0.4060	-0.6781	8.2644	0.4477
0.4080	-0.6703	7.9448	0.4508
0.4100	-0.6621	7.6335	0.4539
0.4120	-0.6536	7.5193	0.4535
0.4140	-0.6449	7.0012	0.4611
0.4160	-0.6361	6.7261	0.4632
0.4180	-0.6271	6.4396	0.4670
0.4200	-0.6180	6.1891	0.4714
0.4220	-0.6088	5.9129	0.4750
0.4240	-0.5995	5.7034	0.4784
0.4260	-0.5902	5.4227	0.4834
0.4280	-0.5809	5.2047	0.4872
0.4300	-0.5716	4.9819	0.4934
0.4320	-0.5624	4.7883	0.4954
0.4340	-0.5532	4.6039	0.5013
0.4360	-0.5440	4.3694	0.5046
0.4380	-0.5349	4.1809	0.5088
0.4400	-0.5259	4.0472	0.5130
0.4420	-0.5170	3.8345	0.5175
0.4440	-0.5081	3.6861	0.5215
0.4460	-0.4994	3.5377	0.5254
0.4480	-0.4908	3.3929	0.5299

Tabela 4 - 3

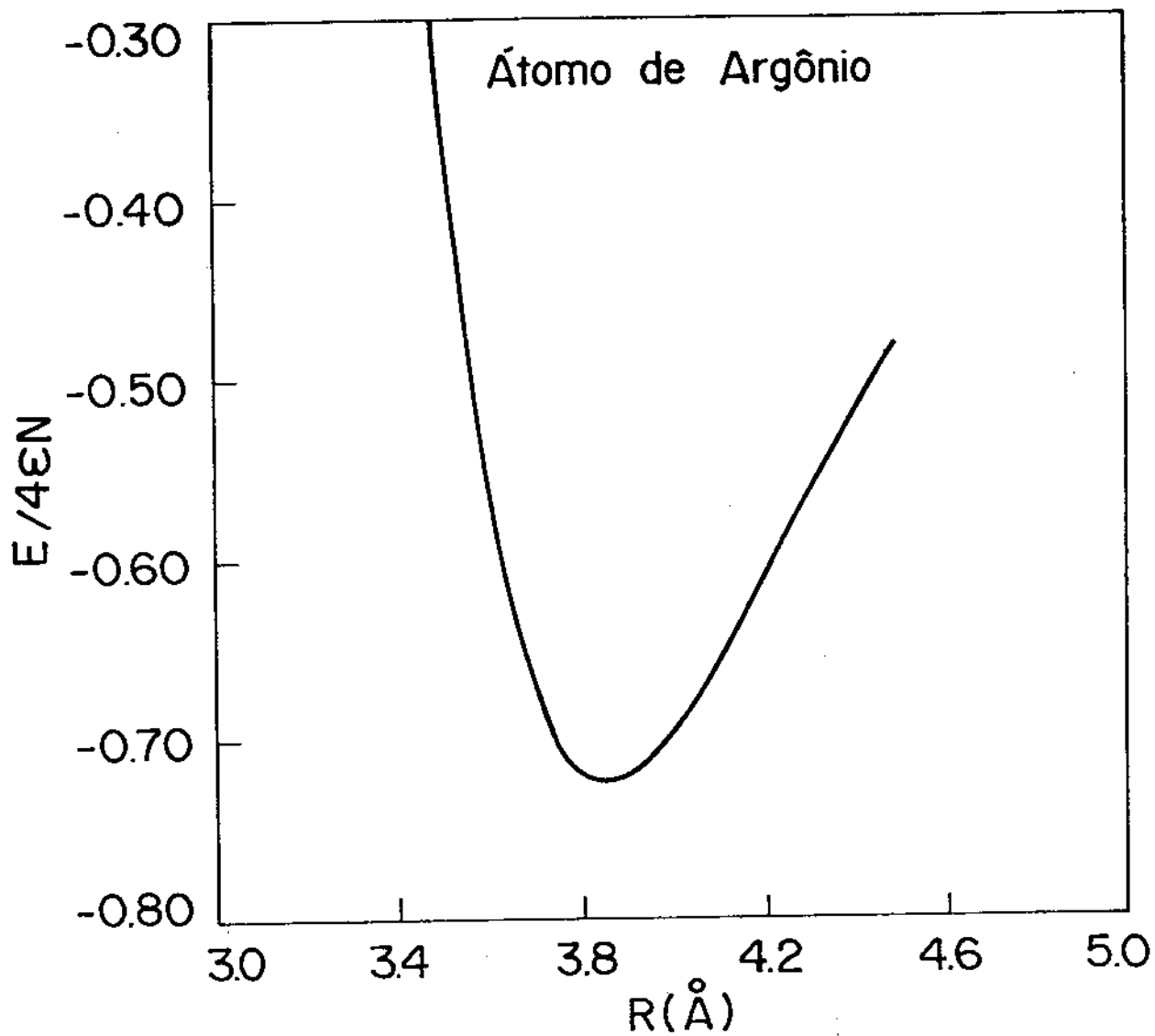


Figura 4 - 2

ÁTOMO DE KRIPTÔNIO

R/10 (Å)	E/4eN	(R/2a) ²	b
0. 3700	-0. 2288	44. 1045	0. 4003
0. 3716	-0. 2879	42. 9692	0. 4004
0. 3732	-0. 3420	41. 8754	0. 4014
0. 3748	-0. 3915	40. 7812	0. 4020
0. 3764	-0. 4367	39. 6705	0. 4028
0. 3780	-0. 4778	38. 6999	0. 4024
0. 3796	-0. 5153	37. 6639	0. 4046
0. 3812	-0. 5493	36. 7362	0. 4043
0. 3828	-0. 5800	35. 6665	0. 4056
0. 3844	-0. 6077	34. 8232	0. 4057
0. 3860	-0. 6327	33. 6213	0. 4069
0. 3876	-0. 6550	32. 9239	0. 4073
0. 3892	-0. 6749	32. 0215	0. 4080
0. 3908	-0. 6926	31. 1645	0. 4091
0. 3924	-0. 7082	30. 2967	0. 4105
0. 3940	-0. 7218	29. 5028	0. 4110
0. 3956	-0. 7337	28. 6913	0. 4114
0. 3972	-0. 7439	27. 9398	0. 4128
0. 3988	-0. 7525	27. 1649	0. 4142
0. 4004	-0. 7597	26. 4143	0. 4151
0. 4020	-0. 7655	25. 6772	0. 4164
0. 4036	-0. 7702	24. 9693	0. 4171
0. 4052	-0. 7737	24. 2582	0. 4183
0. 4068	-0. 7761	23. 5162	0. 4194
0. 4084	-0. 7776	22. 8024	0. 4206
0. 4100	-0. 7781	22. 1535	0. 4224
0. 4116	-0. 7779	21. 4777	0. 4235
0. 4132	-0. 7769	20. 7977	0. 4255
0. 4148	-0. 7751	20. 2268	0. 4250
0. 4164	-0. 7728	19. 6656	0. 4274
0. 4180	-0. 7698	19. 1420	0. 4274
0. 4196	-0. 7663	18. 5561	0. 4297
0. 4212	-0. 7624	17. 0670	0. 4325
0. 4228	-0. 7579	17. 3886	0. 4346
0. 4244	-0. 7531	16. 7359	0. 4354
0. 4260	-0. 7479	16. 2456	0. 4385
0. 4276	-0. 7423	15. 8855	0. 4380
0. 4292	-0. 7364	15. 1886	0. 4434
0. 4308	-0. 7303	14. 7236	0. 4440
0. 4324	-0. 7239	14. 2060	0. 4474
0. 4340	-0. 7173	13. 6502	0. 4484
0. 4356	-0. 7105	13. 1349	0. 4521
0. 4372	-0. 7036	12. 6678	0. 4543
0. 4388	-0. 6965	12. 2001	0. 4583
0. 4404	-0. 6892	11. 8051	0. 4617
0. 4420	-0. 6819	11. 3248	0. 4640
0. 4436	-0. 6744	10. 9044	0. 4670
0. 4452	-0. 6669	10. 5334	0. 4691
0. 4468	-0. 6593	10. 1327	0. 4738
0. 4484	-0. 6517	9. 6251	0. 4773

Tabela 4 - 4

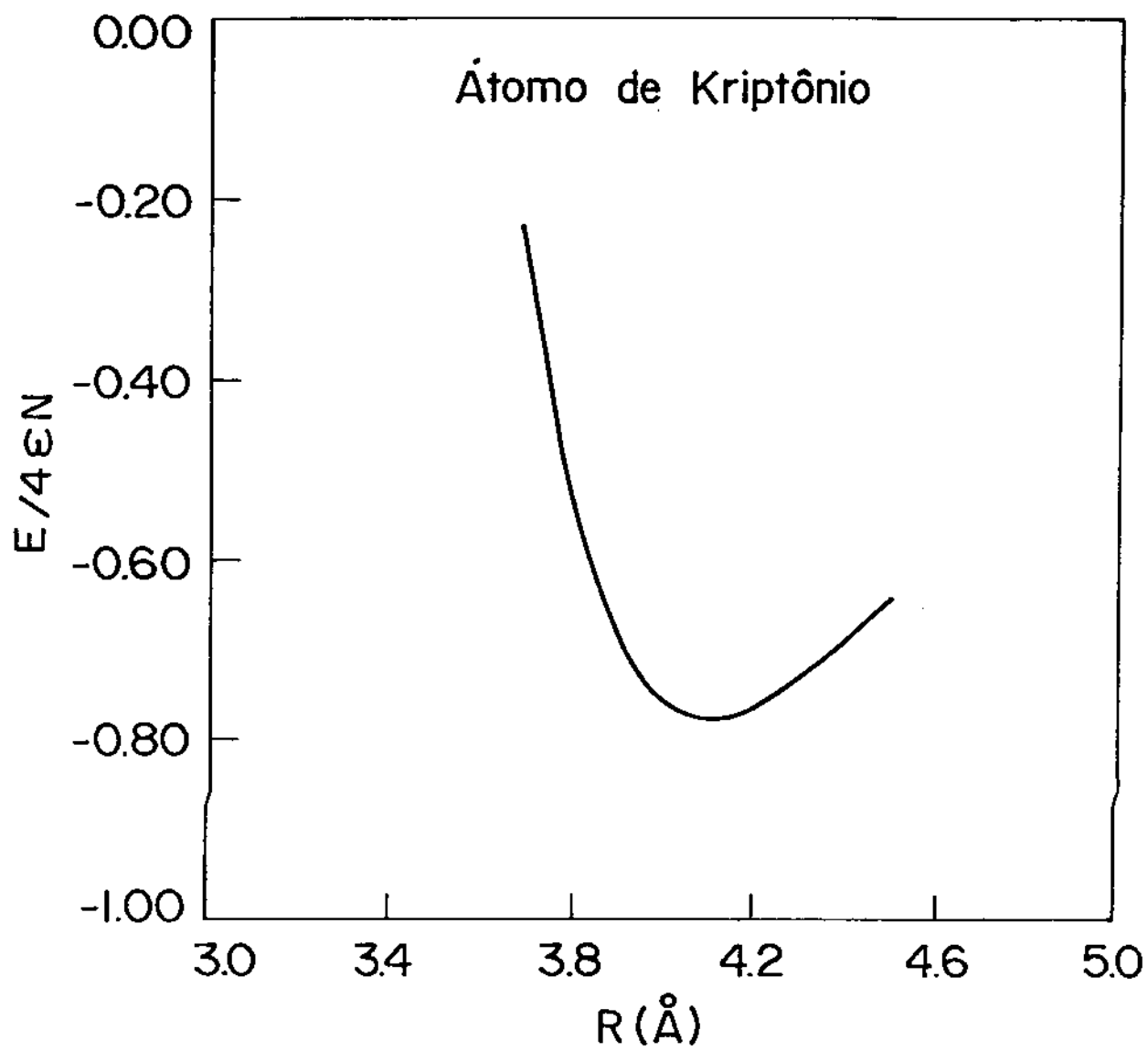


Figura 4 - 3

ÁTOMO DE XENÔNIO

$R/10$ (Å)	$\bar{E}/4eN$	$(R/2a)^2$	b
0. 4100	-0. 4797	64. 0742	0. 4015
0. 4114	-0. 5123	62. 1204	0. 4012
0. 4128	-0. 5425	62. 6836	0. 4007
0. 4142	-0. 5705	59. 9504	0. 4045
0. 4156	-0. 5962	58. 6840	0. 4043
0. 4170	-0. 6199	57. 4632	0. 4047
0. 4184	-0. 6416	55. 7345	0. 4035
0. 4198	-0. 6616	54. 9665	0. 4063
0. 4212	-0. 6798	53. 7693	0. 4069
0. 4226	-0. 6964	52. 5714	0. 4073
0. 4240	-0. 7114	51. 1781	0. 4074
0. 4254	-0. 7251	50. 1304	0. 4093
0. 4268	-0. 7373	49. 3693	0. 4092
0. 4282	-0. 7483	47. 3306	0. 4066
0. 4296	-0. 7581	46. 8672	0. 4115
0. 4310	-0. 7667	45. 9246	0. 4114
0. 4324	-0. 7743	44. 8568	0. 4127
0. 4338	-0. 7808	46. 6442	0. 4026
0. 4352	-0. 7865	43. 9639	0. 4112
0. 4366	-0. 7913	41. 6494	0. 4135
0. 4380	-0. 7952	40. 4141	0. 4164
0. 4394	-0. 7983	39. 8638	0. 4167
0. 4408	-0. 8007	38. 8336	0. 4179
0. 4422	-0. 8024	38. 3606	0. 4179
0. 4436	-0. 8034	39. 3669	0. 4099
0. 4450	-0. 8040	36. 0944	0. 4203
0. 4464	-0. 8038	35. 2292	0. 4229
0. 4478	-0. 8031	38. 3460	0. 3985
0. 4492	-0. 8019	37. 5272	0. 3991
0. 4506	-0. 8005	32. 6888	0. 4248
0. 4520	-0. 7983	36. 2351	0. 3956
0. 4534	-0. 7960	31. 0327	0. 4275
0. 4548	-0. 7932	30. 2216	0. 4282
0. 4562	-0. 7900	29. 4744	0. 4298
0. 4576	-0. 7865	28. 5820	0. 4327
0. 4590	-0. 7827	27. 8357	0. 4341
0. 4604	-0. 7787	27. 0344	0. 4356
0. 4618	-0. 7743	26. 4241	0. 4358
0. 4632	-0. 7693	25. 6736	0. 4380
0. 4646	-0. 7650	24. 9962	0. 4411
0. 4660	-0. 7600	24. 3033	0. 4418
0. 4674	-0. 7548	23. 5996	0. 4439
0. 4688	-0. 7495	22. 9208	0. 4453
0. 4702	-0. 7440	22. 0296	0. 4471
0. 4716	-0. 7383	21. 3425	0. 4500
0. 4730	-0. 7325	20. 6791	0. 4519
0. 4744	-0. 7266	20. 0845	0. 4531
0. 4758	-0. 7206	19. 3195	0. 4577
0. 4772	-0. 7146	18. 6881	0. 4606
0. 4786	-0. 7084	18. 1198	0. 4625

Tabela 4 - 5

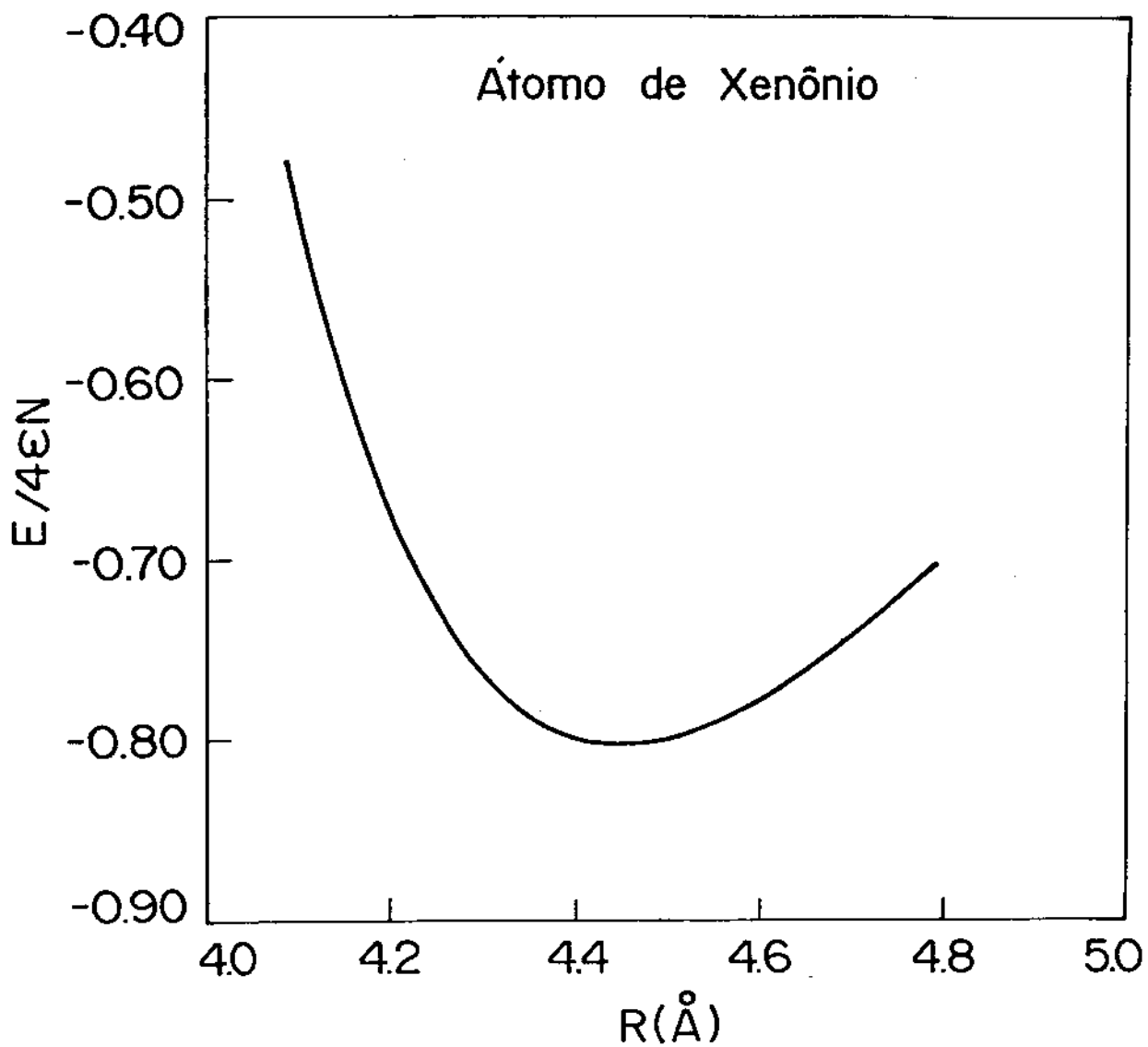


Figura 4 - 4

ÁTOMO DE NEÔNIO (Ne)

	DUAS DIMENSÕES	TRÊS DIMENSÕES
b	0,4380	0,11
$(R_0/2a)^2$	3,7670	9,75
σ/R_0	0,8388	0,875
$- U_{est}(R_0)/4\epsilon N$	0,7457	2,022
$T(R_0)/4\epsilon N$	0,1714	0,331
$\Delta U/4\epsilon N$	0,0962	0,233
$- \bar{E}/4\epsilon N$	0,4781	1,458
A_0 (cm ² /mol)	0,556x10 ⁹	-----
V_0 (cm ³ /mol)	-----	13,1
- E (Kcal)	0,1375	0,420

$$\sigma = 2,74 \text{ \AA}$$

$$\epsilon = 50 \times 10^{-16} \text{ erg}$$

Tabela 4 - 6

ÁTOMO DE ARGÔNIO (Ar)

	DUAS DIMENSÕES	TRES DIMENSÕES
b	0,4534	0,14
$(R_0/2a)^2$	7,6916	30,2
σ/R_0	0,8813	0,905
$- U_{est}(R_0)/4\epsilon N$	0,8342	2,140
$T(R_0)/4\epsilon N$	0,0387	0,113
$\Delta U/4\epsilon N$	0,0842	0,103
$- \bar{E}/4\epsilon N$	0,7110	1,924
A_0 (cm ² /mol)	0,776x10 ⁹	-----
V_0 (cm ³ /mol)	-----	22,6
$- E$ (Kcal)	0,6831	1,852

$$\sigma = 3,40 \text{ \AA}$$

$$\epsilon = 167 \times 10^{-16} \text{ erg}$$

Tabela 4 - 7

ÁTOMO DE CRIPTÔNIO (Kr)

	DUAS DIMENSÕES	TRES DIMENSÕES
b	0,4210	0,15
$(R_0/2a)^2$	22,1045	53,9
σ/R_0	0,8897	0,910
$- U_{est}(R_0)/4\epsilon N$	0,8419	2,148
$T(R_0)/4\epsilon N$	0,0334	0,0616
$\Delta U/4\epsilon N$	0,0303	0,0583
$-\bar{E}/4\epsilon N$	0,7781	2,028
A_0 (cm ² /mol)	$0,8775 \times 10^9$	-----
V_0 (cm ³ /mol)	-----	27,5
$- E$ (Kcal)	1,007	2,630

$$\sigma = 3,65 \text{ \AA}$$

$$\epsilon = 225 \times 10^{-16} \text{ erg}$$

Tabela 4 - 8

ÁTOMO DE XENÔNIO (Xe)

	DUAS DIMENSÕES	TRÊS DIMENSÕES
b	0,4203	0,14
$(R_0/2a)^2$	36,0944	90,2
σ/R_0	0,8944	0,915
$- U_{est}(R_0)/4\epsilon N$	0,8445	2,152
$T(R_0)/4\epsilon N$	0,0208	0,0401
$\Delta U/4\epsilon N$	0,0197	0,0390
$- \bar{E}/4\epsilon N$	0,8039	2,073
A_0 (cm ² /mol)	$0,1032 \times 10^{10}$	-----
V_0 (cm ³ /mol)	-----	35,1
$- E$ (Kcal)	1,4899	3,824

$$\sigma = 3,90 \text{ \AA}$$

$$\epsilon = 320 \times 10^{-16} \text{ erg}$$

Tabela 4 - 9

Comparando os resultados obtidos por Bernardes³ (segunda coluna das tabelas 4 - 6, 4 - 7, 4 - 8 e 4 - 9) com os resultados por nós obtidos (primeira coluna das tabelas mencionadas acima), vemos que a energia de coesão no caso bidimensional para cada um dos átomos considerados é menor que a obtida para o caso tridimensional. Em ambos os casos, contudo, a energia aumenta com o aumento da massa atômica.

Não podemos comparar as nossas previsões teóricas da energia de coesão para todas as monocamadas que estudamos, pois as mais estudadas até agora são as de *hél*io depositadas em vários substratos. Nosso modelo, assim como o modelo tridimensional, *n*ão pode prever a energia de coesão para essas monocamadas de *hél*io.

2) Energia de Coesão para a Monocamada de Xe

Apesar de não haver muitos dados experimentais sobre a energia de coesão de todas as monocamadas de gases nobres, Poelsema, Verheij e Comsa¹¹ fizeram um experimento para estudar a transição de fase sólido-gás de monocamadas de *xenônio* (Xe) depositadas em um substrato de *platina* (Pt 111). Através do espalhamento de átomos de *hél*io de baixa energia (63 meV), foi possível obter informações sobre a monocamada de *xenônio* (Xe) depositada sobre um substrato livre de defeitos e também sobre um substrato contendo defeitos.

Por esse método experimental eles mediram pela primeira vez a energia de coesão desta fase sólida bidimensional.

O valor experimental encontrado foi $1,1 \pm 0,1$ Kcal/mol, sendo portanto da mesma ordem de grandeza, além de estar próximo daquele por nós previsto teoricamente, $1,4$ Kcal/mol, desprezando os efeitos do substrato sobre monocamada.

Como veremos a seguir, quando variamos σ e ϵ do potencial de Lennard-Jones, o valor teórico se aproxima cada vez mais do experimental, principalmente quando diminuimos a profundidade do poço de potencial, ou seja, quando diminuimos ϵ .

2.1) Variação de σ e ϵ

Já mencionamos que potencial de Lennard-Jones descreve de maneira aceitável as fases sólidas, líquidas e gasosas, dependendo de uma escolha conveniente dos parâmetros σ e ϵ .

Até agora usamos os parâmetros σ e ϵ da fase gasosa. Em três dimensões os resultados são bons³, e ainda que os resultados teóricos sejam compatíveis com experimentais no caso da monocamada de xenônio (Xe), cabe indagar se pequenas variações de σ e ϵ não aproximariam ainda mais a nossa previsão teórica do resultado experimental.

As tabelas (4 - 10) e (4 - 11) resumem a influência sobre a energia de coesão das variações de σ (para ϵ fixo da fase gasosa) e ϵ (para σ fixo da fase gasosa).

Observando as tabelas 4 - 10 e 4 - 11 notamos que o valor da energia de coesão se aproxima mais rapidamente do valor experimental quando variamos o parametro ϵ com σ fixo (fase gasosa), mais precisamente quando o valor de ϵ é 25% *menor* que da fase gasosa. Já quando variamos σ com ϵ fixo (fase gasosa), as mudanças no valor da energia de coesão são pouco notadas, mas mesmo assim quando o parâmetro é 14% *maior* do que seu valor da fase gasosa, o valor da energia de coesão também se aproxima do valor obtido experimentalmente.

Usando os valores de $\sigma = 4,53 \text{ \AA}$
 $\epsilon = 240 \times 10^{-16} \text{ erg}$, obtemos um valor teórico para a energia de coesão *igual* ao obtido experimentalmente (tabela 4 - 12).

Sigma (Å)	Desvio da fase gasosa (%)	E (σ) (Kcal/mol.)	E - E exp
4,59	15	-0,890	0,210
4,53	14	-1,081	0,019
4,48	13	-1,224	0,124
4,43	12	-1,329	0,229
4,38	11	-1,402	0,302
4,33	10	-1,449	0,349
4,29	9	-1,475	0,375
4,24	8	-1,484	0,384
4,19	7	-1,481	0,381
4,15	6	-1,482	0,382
4,11	5	-1,482	0,382
4,06	4	-1,480	0,380
4,02	3	-1,480	0,380
3,98	2	-1,480	0,380
3,94	1	-1,477	0,377
3,90	0	-1,477	0,377
3,86	- 1	-1,477	0,377
3,82	- 2	-1,477	0,377
3,78	- 3	-1,473	0,373
3,74	- 4	-1,474	0,374
3,71	- 5	-1,474	0,374

Tabela 4 - 10

Valores da energia de coesão E (σ) para a monocamada de Xe quando variamos σ, mantendo ε fixo (320 x 10¹⁶ erg) .

Epsilon	Desvio da fase	$E(\epsilon)$	$E_{exp} - E$
$\times 10^{-16}$ erg)	gasosa (%)	(Kcal/mol)	
640	50	-3,005	1,905
582	45	-2,727	1,627
533	40	-2,495	1,395
492	35	-2,299	1,199
457	30	-2,132	1,032
427	25	-1,987	0,887
400	20	-1,860	0,760
376	15	-1,748	0,648
356	10	-1,649	0,549
337	5	-1,560	0,460
320	0	-1,480	0,380
304	- 5	-1,404	0,304
288	- 10	-1,328	0,228
272	- 15	-1,253	0,153
256	- 20	-1,177	0,077
240	- 25	-1,101	0,001
224	- 30	-1,026	0,074
208	- 35	-0,950	0,150
192	- 40	-0,875	0,225
176	- 45	-0,799	0,301
160	- 50	-0,724	0,376

Tabela 4 - 11

Valores da energia de coesão $E(\epsilon)$ para a monocamada de Xe quando variamos o parâmetro ϵ , mantendo fixo $\sigma(3,90 \text{ \AA})$.

ÁTOMO DE XENÔNIO (Xe)

	DUAS DIMENSÕES	TRÊS DIMENSÕES
b	0,4211	0,14
$(R_0/2a)^2$	32,8472	90,2
σ/R_0	0,8932	0,915
$-U_{est}(R_0)/4eN$	0,8440	2,152
$T(R_0)/4eN$	0,0226	0,0401
$\Delta U/4eN$	0,0213	0,0390
$-\bar{E}/4eN$	0,8001	2,073
A_0 (cm ² /mol)	$0,1105 \times 10^{10}$	-----
V_0 (cm ³ /mol)	-----	35,1
$-E$ (Kcal)	1,1046	3,824

$$\sigma = 4,53 \text{ \AA}$$

$$e = 240 \times 10^{-16} \text{ erg}$$

Tabela 4 - 12

2.2) Variação das potências m e n

Fazendo uma análise mais detalhada dos resultados obtidos nas tabelas 6 - 10 e 6 - 11, vemos que para chegar ao mesmo resultado experimental da energia de coesão da monocamada de Xe, é necessário variar muito os parâmetros σ e ϵ .

A princípio esperaríamos que para pequenas variações de σ e ϵ da fase gasosa (átomo de Xe) os resultados teóricos se aproximassem dos experimentais, mas o que observamos é uma variação de 25% no parâmetro ϵ , isso é equivalente a tomar o valor de ϵ da fase gasosa da monocamada de Kr. Também a variação do parâmetro σ é grande (14%). Vemos, portanto, que a variação a ser feita nos parâmetros é além das expectativas.

Podemos, entretanto, manter os parâmetros σ e ϵ da fase gasosa e variar as potências m e n da relação abaixo (potencial de Lennard-Jones)

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^m - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^n \right]$$

uma vez que os valores de m e n são ajustáveis³.

Até agora trabalhamos com $m = 12$ e $n = 6$, como é feito usualmente; porém tomando $n = 7$ e $m = 12$, ou seja aumentando uma unidade na parte atrativa do potencial de Lennard-Jones o resultado teórico da energia de coesão da monocamada de Xe é o mesmo que o obtido experimentalmente, como mostra a tabela 4 - 13. O mesmo ocorre quando diminuimos de duas unidades a potência da parte repulsiva do potencial. Tomando $m = 10$ o resultado

teórico da energia de coesão da monocamada de Xe também se aproxima do resultado experimental (tabela 4 - 14), mas o melhor resultado é obtido quando tomamos $m = 12$ e $n = 7$ com os parâmetros σ e ϵ da fase gasosa.

ÁTOMO DE XENÔNIO (Xe)

	DUAS DIMENSÕES	TRÊS DIMENSÕES
b	0,4210	0,14
$(R_0/2a)^2$	32,0424	90,2
σ/R_0	0,8728	0,915
$- U_{est}(R_0)/4\epsilon N$	0,6429	2,152
$T(R_0)/4\epsilon N$	0,0176	0,0401
$\Delta U/4\epsilon N$	0,0154	0,0390
$- \bar{E}/4\epsilon N$	0,6088	2,073
A_0 (cm ² /mol)	0,1021x10 ¹⁰	-----
V_0 (cm ³ /mol)	-----	35,1
$- E$ (Kcal)	1,1207	3,824

$$\sigma = 3,90 \text{ \AA}$$

$$\epsilon = 320 \times 10^{-16} \text{ erg}$$

Tabela 4 - 13

Valores da energia de coesão quando usamos o potencial de Lennard-Jones (7 - 12).

ÁTOMO DE XENÔNIO (Xe)

	DUAS DIMENSÕES	TRÊS DIMENSÕES
b	0,3930	0,14
$(R_0/2a)^2$	36,3437	90,2
σ/R_0	0,8448	0,915
$- U_{est}(R_0)/4\epsilon N$	0,6024	2,152
$T(R_0)/4\epsilon N$	0,0180	0,0401
$\Delta U/4\epsilon N$	0,0154	0,0390
$- \bar{E}/4\epsilon N$	0,5700	2,073
A_0 (cm ² /mol)	0,1157x10 ¹⁰	-----
V_0 (cm ³ /mol)	-----	35,1
$- E$ (Kcal)	1,0494	3,824

$$\sigma = 3,90 \text{ \AA}$$

$$\epsilon = 320 \times 10^{-16} \text{ erg}$$

Tabela 4 - 14

Valores da energia de coesão quando usamos o potencial de Lennard-Jones (6 - 10).

3) Equação de estado

A equação de estado de um sistema relaciona parâmetros termodinâmicos que pode ser medidos experimentalmente.

No caso de sólidos *tridimensionais*, podemos encontrar as curvas $P = f(V)$, onde os parâmetros P (pressão = $-\frac{dE}{dV}$) e V (volume) são mensuráveis. Bernardes³ determinou estas curvas - que representam a equação de estado do sistema - para sólidos tridimensionais de Ne, Ar, Kr e Xe (figura 7 - 2).

Em nosso trabalho vamos encontrar as curvas análogas para sistemas *bidimensionais*, ou seja, $\tau = g(A)$ onde A é a área coberta pela monocamada $\tau = -\frac{dE}{dA}$ é a pressão lateral ("spreading pressure").

Para calcular $-\frac{dE}{dA}$ usamos

$$-\frac{dE}{dA} = -\left(\frac{dE}{dR}\right) \left(\frac{dR}{dA}\right)$$

A derivada $\left(\frac{dE}{dR}\right)$ é calculada a partir da equação (3 - 26). Como $E = E(R, a, b)$, onde \underline{a} e \underline{b} são os nossos parâmetros variacionais, calcularemos a derivada para os valores de \underline{a} e \underline{b} que *minimizam* a energia para cada valor de R ; denotaremos a energia mínima assim calculada por \bar{E} e a derivada correspondente por $\frac{d\bar{E}}{dR}$.

Calculamos a derivada $\left(\frac{dR}{dA}\right)$ supondo que a área ocupada pelos N átomos que constituem a monocamada é igual a N vezes a área ocupada por um átomo

da rede tcp (Apêndice B), ou seja,

$$A = N(\sqrt{3}R^2/2)$$

onde R é a distância entre o átomo em questão e o seus primeiros vizinhos.

Ao calcularmos \bar{E} como função de R , notamos que as curvas para as monocamadas de Ne, Ar, Kr e Xe (figuras (4 - 1) - (4 - 4)) exibem um mínimo, isto é, $dE/dR = 0$ quando $R = R_0$. O ponto de mínimo é evidente em todas elas, o mesmo não ocorrendo contudo no caso da curva que representa a energia como função de R do átomo de *hélío*.

Esta não exibe o ponto de mínimo nos limites $R_m < R < R_M$. Esses limites se fazem necessários, pois quando tomamos um intervalo muito grande $|R_m - R_M| > 1 \text{ \AA}$ a série começa apresentar problemas de convergência: converge muito lentamente, diverge, ou ainda é possível obter a convergência em um intervalo maior. Porém nesse último caso os valores da energia são *positivos*, não havendo portanto estados ligados.

Quanto ao átomo de *hélío* é possível determinar um intervalo onde há estados ligados, mas a curva não exibe um ponto de mínimo. Se tentarmos aumentar o intervalo, os valores da energia que eram menores que zero passam rapidamente para valores positivos, apresentando um ponto de descontinuidade.

Quando o intervalo é aumentado

sensivelmente a série converge, mas os valores de \underline{a} e \underline{b} , assim como os valores da energia, são completamente fora da realidade. Por exemplo: como estamos supondo átomos individuais de camadas fechadas, não é de se esperar o "overlap" das funções de onda. O parâmetro \underline{b} "mede" a "quantidade" do primeiro estado excitado na função de onda total do sistema estudado e como não há "overlap" por hipótese, \underline{b} deve ser pequeno ($b \ll 1$). Entretanto no caso do He \underline{b} passa a ser da ordem de 10^3 .

Conhecidos os valores de R (tabelas (4 - 2) - (4 - 5)), podemos calcular a área A_0 da monocamada,

$$A_0 = N(\sqrt{3}R^2/2)$$

e obter as curvas $\tau = -d\bar{E}/dA = f(A/A_0)$ representadas na figura 7 - 2.

Comparando as curvas da equação de estado em três dimensões (fig 7 - 1) e em duas dimensões (fig 7 - 2) notamos que o comportamento dos sólidos de gases nobres e suas monocamadas são semelhantes. Por exemplo, em ambos os casos as curvas mostram que quanto mais pesado é o elemento, mais difícil torna-se sua compressão. Além disso, nota-se que curvas são decrescentes à medida que se aumenta a pressão no caso tridimensional ou a pressão lateral ("spreading pressure") em duas dimensões, em consistência com a intuição física de que quanto maior a pressão (pressão lateral) menor o volume (área).

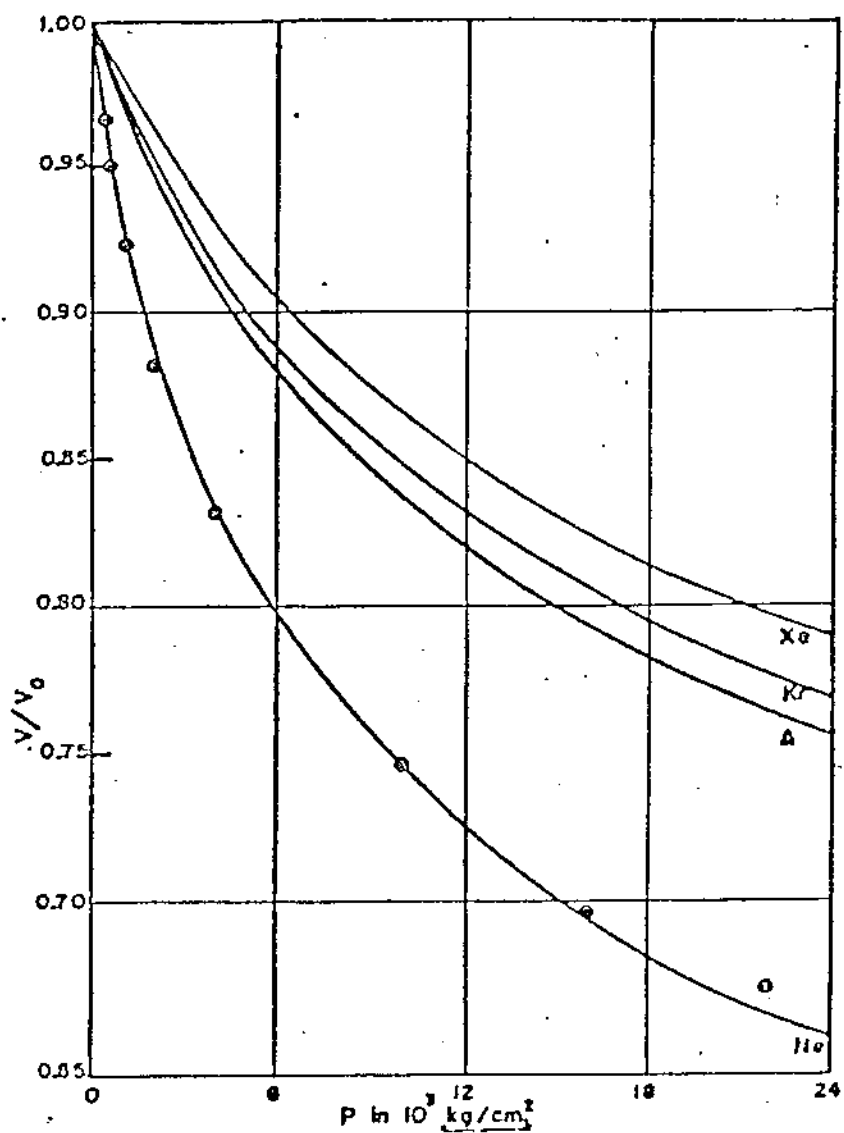


Figura 7 - 1.

Pressão como função do volume para os sólidos tridimensionais de Ne, Ar, Kr e Xe. Os σ e ϵ são da fase gasosa.

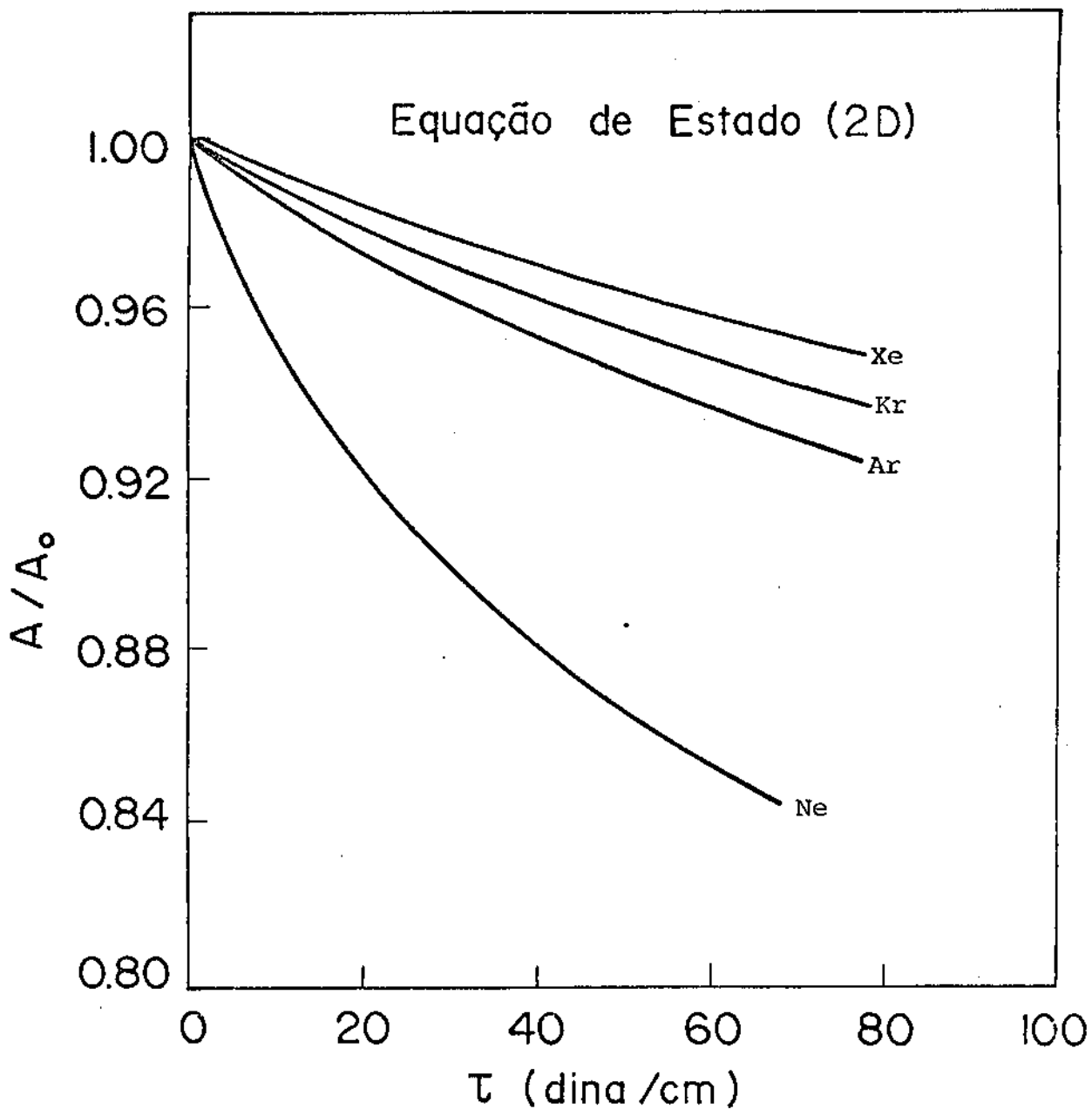


Figura 7 - 2

Pressão lateral como função da área para os sólidos bidimensionais de Ne, Ar, Kr e Xe. Os σ e ϵ são da fase gasosa.

APÊNDICE A

Elementos de Matriz da Energia Potencial

Detalhamos, em seguida, uma parte das manipulações algébricas de Bernardes⁴.

Vamos supor duas funções de onda esfericamente simétricas, centradas nas proximidades dos pontos \vec{P} e \vec{Q} e não justapostas, ψ_α e ψ_β .

Os elementos de matriz de energia potencial $V_{\alpha\beta}$ entre as funções de onda ψ_α e ψ_β são:

$$V_{\alpha\beta}(\vec{P}, \vec{Q}) = \iint \psi_\alpha^*(\vec{x}_1 - \vec{P}) \psi_\beta^*(\vec{x}_2 - \vec{Q}) v(\vec{x}_1, \vec{x}_2) \times \\ \psi_\alpha(\vec{x}_1 - \vec{P}) \psi_\beta(\vec{x}_2 - \vec{Q}) d^3\vec{x}_1 d^3\vec{x}_2 \quad (A - 1)$$

Os ψ_s^* são os complexos conjugados das ψ_s ,

$d^3\vec{x}$ significa integração no espaço e $v(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$ é a função energia potencial.

Em muitos casos de interesse, $v(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$ depende somente da grandeza escalar $|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|$. Isto é razoável, por exemplo, quando as funções de onda não estão justapostas, como estamos supondo.

Utilizando também a hipótese de que as funções de onda ψ_α e ψ_β são esfericamente simétricas, podemos reescrever a relação (A - 1) em coordenadas esféricas:

$$V_{\alpha\beta}(\vec{P}, \vec{Q}) = \int_{\Omega_1} \int_{\Omega_2} f_\alpha(r_1) f_\beta(r_2) v(r) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \quad (A - 2)$$

onde

$$r_1 = |\vec{x}_1 - \vec{P}|$$

$$r_2 = |\vec{x}_2 - \vec{Q}|$$

$$r = |\vec{x}_1 - \vec{x}_2|$$

e as densidades de probabilidade

$$f_\alpha(r_1) = \psi_\alpha^*(r_1) \psi_\alpha(r_1)$$

$$f_\beta(r_2) = \psi_\beta^*(r_2) \psi_\beta(r_2)$$

Impondo que:

$$f_\alpha(r_1) = 0 \quad \text{para} \quad r_1 > a$$

$$f_\beta(r_2) = 0 \quad \text{para} \quad r_2 > b$$

$$(a + b) < |\vec{P} - \vec{Q}| \equiv R \quad ,$$

garantimos que as funções de onda estão "confinadas" nas esferas de raios a e b e que não há "overlap" entre elas.

Podemos escrever a equação (A - 2) da seguinte forma:

$$V_{\alpha\beta}(R, a, b) = \int_{\Omega_2} f_\beta(r_2) V_1(Z, a) d^3r_2$$

onde

$$V_1(Z, a) \equiv \int_{\Omega_1} f_\alpha(r_1) v(r) d^3r_1 \quad (A - 3)$$

A figura A - 2 esclarece os novos símbolos introduzidos:

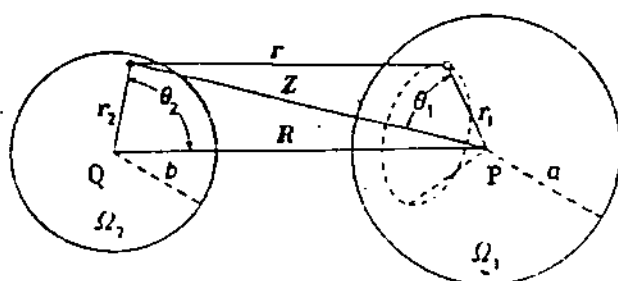


Figura A - 1

O elemento de volume em coordenadas esféricas é :

$$d^3 r_1 = r_1^2 \operatorname{sen} \theta_1 d\theta_1 dr_1 d\phi_1$$

Integrando (A - 3) nas bordas do cone assinalado com linhas pontilhadas na figura A - 1, onde r_1 e θ são constantes, obtemos

$$V_1(Z, a) = 2 \pi \int_0^a \int_0^\pi f_\alpha(r_1) v(r) r_1^2 \operatorname{sen} \theta_1 d\theta_1 dr_1 \quad (A - 4)$$

Mudando a variável θ_1 para r_1 através da lei dos cossenos

$$r^2 = Z^2 + r_1^2 - 2 Z r_1 \cos \theta_1 \quad ,$$

temos

$$d\theta_1 = r dr / Z r_1 \operatorname{sen} \theta_1$$

$$\theta_1 = 0 \Rightarrow r = Z - r_1$$

$$\theta_1 = \pi \Rightarrow r = Z + r_1$$

Definindo

$$\omega(r) \equiv r v(r)$$

a relação (A - 4) passa a ser :

$$V_1(Z, a) = \frac{2 \pi}{Z} \int_0^a r_1 f(r_1) dr_1 \int_{Z - r_1}^{Z + r_1} \omega(r) dr \quad (A - 5)$$

Mas a última integral pode ser escrita como:

$$\int_{Z - r_1}^{Z + r_1} \omega(r) dr = W(Z + r_1) - W(Z - r_1)$$

Então a relação (A - 5) se transforma em:

$$V_1(Z, a) = \frac{2 \pi}{Z} \int_0^a [W(Z + r_1) - W(Z - r_1)] \cdot r_1 f_\alpha(r_1) dr_1 \quad (A - 6)$$

onde

$$W(x) = \int_t^x \omega(r) dr = \int_t^x r v(r) dr$$

t é um número arbitrário ($t \neq x$) cujo valor não acarreta mudanças na função $V_1(Z, a)$.

Escolhendo uma função $v(r)$ tal que $W(x)$ possa ser expandida em uma série de potências que convirja uniformemente, podemos expandir $W(Z + r)$ e $W(Z - r)$ da relação (A - 6), numa série de potências e

fazer a integração termo a termo:

$$W(Z + r_1) = W(Z) + \frac{dW(Z)}{dZ} r_1 + \frac{1}{2!} \frac{d^2W(Z)}{dZ^2} r_1^2 + \dots$$

$$W(Z - r_1) = W(Z) - \frac{dW(Z)}{dZ} r_1 + \frac{1}{2!} \frac{d^2W(Z)}{dZ^2} r_1^2 + \dots$$

$$W(Z + r) - W(Z - r) = 2 \left\{ \frac{dW(Z)}{dZ} r + \frac{1}{3!} \frac{d^3W(Z)}{dZ^3} r^3 + \dots \right\} \quad (A - 7)$$

Levando (A - 7) em (A - 6)

$$V_1(Z, a) = \frac{4\pi}{Z} \left[\int_0^a \frac{dW(Z)}{dZ} r_1^2 f_\alpha(r_1) dr_1 + \frac{1}{3!} \int_0^a \frac{d^3W(Z)}{dZ^3} r_1^4 f_\alpha(r_1) dr_1 + \dots \right] \quad (A - 8)$$

Usando a definição de $W(x)$ (relação 4 - 6) vamos efetuar as operações $dW(Z)/dZ$, para isso usaremos a fórmula geral⁹:

$$\frac{d}{d\alpha} \left[\int_{a(\alpha)}^{b(\alpha)} f(x, \alpha) dx \right] = \int_{a(\alpha)}^{b(\alpha)} \frac{\partial f(x, \alpha)}{\partial \alpha} d\alpha + \frac{db(\alpha)}{d\alpha} f[b(\alpha), \alpha] - \frac{da(\alpha)}{d\alpha} f[a(\alpha), \alpha]$$

$$\frac{da(\alpha)}{d\alpha} f[a(\alpha), \alpha]$$

De forma que:

$$\frac{dW(Z)}{dZ} = Z v(Z) = \omega(Z)$$

$$\frac{d^3 W(Z)}{dZ^3} = \frac{d^2 \omega(Z)}{dZ^2}$$

Substituindo essas duas relações em (A-8)

temos:

$$V_1(Z, a) = \frac{1}{Z} \left\{ 4\pi \omega(Z) \int_0^a r_1^2 f_\alpha(r_1) dr_1 + \frac{4\pi}{3!} \frac{d^2 \omega(Z)}{dZ^2} \cdot x \right. \\ \left. \times \int_0^a r_1^4 f_\alpha(r_1) dr_1 + \dots \right\}$$

Mas

$$4\pi \int_0^a r_1^2 f_\alpha(r_1) dr_1 = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^a f_\alpha(r_1) r_1^2 \sin\theta dr_1 d\theta d\varphi \\ = \int_{\Omega_1} f_\alpha(r_1) d^3 r_1 = 1$$

e

$$4\pi \int_0^a r_1^4 f_\alpha(r_1) dr_1 = \int_{\Omega_1} r_1^2 f_\alpha(r_1) d^3 r_1$$

Com isso

$$V_1(Z, a) = \frac{1}{Z} \left\{ \omega(Z) + \frac{1}{3!} \frac{d^2 \omega(Z)}{dZ^2} \int_{\Omega_1} r_1^2 f_\alpha(r_1) d^3 r_1 + \dots \right\} \quad (A-9)$$

Definindo:

$$\omega^{[2n]}(Z) = \left. \frac{d^{2n} \omega(y)}{dy^{2n}} \right|_{y=Z}$$

$$\omega^{[0]}(Z) = \omega(Z)$$

$$\lambda^{(2n)}(a) = \int_{\Omega_1} r_1^{2n} f_\alpha(r_1) d^3r_1$$

$$\lambda^{(0)}(a) = 1$$

Assim a expressão (A - 9) se transforma em:

$$V_1(Z, a) = \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^{(2n)}(a) \omega^{[2n]}(Z)}{(2n + 1)!}$$

Essa expressão representa a energia potencial, num ponto Z exterior à esfera Ω_2 , de uma partícula cuja função de onda ψ_α está efetivamente confinada na esfera Ω_1 .

O elemento de matriz procurado é portanto:

$$V_{\alpha\beta}(R, a, b) = \frac{1}{R} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\lambda_\alpha^{(2n)}(a) \lambda_\beta^{(2m)}(a)}{(2n + 1)! (2m + 1)!} \omega^{[2(n+m)]}(R) \quad (A - 10)$$

O primeiro termo dessa série nada mais é que a energia potencial de interação entre as duas fontes pontuais \vec{P} e \vec{Q} .

À medida que os raios das esferas Ω_1 e Ω_2 aumentam, $0 < R < a$, os demais termos da série deixam de ser nulos e dão origem a um polinômio que corrige a

energia potencial de interação entre as moléculas
descritas pelas funções de onda ψ_α e ψ_β .

$$\frac{1}{2} \frac{\lambda}{a^s} C_s = \frac{1}{2} \frac{\lambda}{a^s} \sum_{i=1}^{\infty} n_{ci} \left(\frac{a}{r_{ci}}\right)^s \quad (B - 1)$$

Escolhendo uma molécula \underline{c} da rede cristalina (descrita a seguir)

a - distância entre a molécula \underline{c} e seus vizinhos mais próximos.

r_{ci} - distância entre \underline{c} e seus i -ésimos vizinhos mais próximos.

n_{ci} - número de vizinhos à distância r_{ci} (número de coordenação).

C_s - constantes de energia potencial

Podemos ainda escrever a equação (B - 1) da seguinte forma:

$$\frac{1}{2} \frac{\lambda}{a^s} C_s = \frac{1}{2} \frac{\lambda}{a^s} \sum_{i=1}^{\theta} n_{ci} \left(\frac{a}{r_{ci}}\right)^s + \frac{\lambda}{2} \sum_{i=\theta+1}^{\infty} n_{ci} \left(\frac{1}{r_{ci}}\right)^s \quad (B - 2)$$

onde θ é um número inteiro.

Vamos considerar uma rede cristalina bidimensional onde as moléculas ocupam os vértices de triângulos equiláteros, figura B - 1

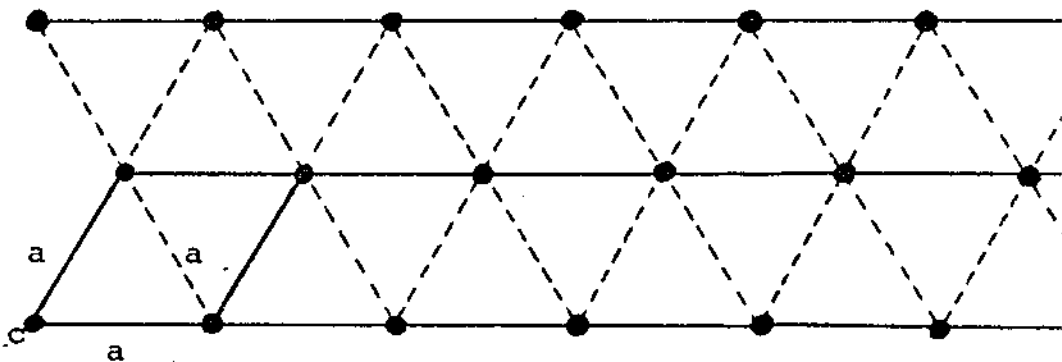


figura B - 1

A rede de Bravais é o losango destacado na figura B - 1, cuja área é:

$$A = \frac{a^2 \sqrt{3}}{2}$$

e

$$N = 4 \times (1/4) = 1$$

onde N é o número de pontos da rede por célula unitária.

Definindo ainda outra grandeza ρ_c , a densidade de pontos:

$$\rho_c = \frac{N}{A},$$

temos nesse caso:

$$\rho_c = \frac{2\sqrt{3}}{3a^2} \quad (B - 3)$$

Na expressão (B - 2) podemos transformar a segunda soma em uma integral e obter um valor aproximado para C_s . Denotaremos este valor por \tilde{C}_s .

Essa aproximação é razoável, pois a uma distância r_{ci} grande, o átomo c vai "ver" seus vizinhos mais distantes como uma distribuição "praticamente" contínua.

Assim, utilizando a relação (B - 3) temos:

$$\sum_{i=\theta+1}^{\infty} n_{ci} \left(\frac{1}{r_{ci}}\right)^s = \int_0^{2\pi} \int_{aA_\theta}^{\infty} \rho_c r^{-s} r dr d\theta$$

onde o parâmetro A_θ é definido da seguinte forma: fixando o átomo c no centro de uma região circular de raio $A_\theta a$, o número de átomos contidos nessa área é a soma de todos os átomos vizinhos de c mais ele próprio; em outras palavras:

$$\pi(A_\theta a)^2 \rho_c = 1 + \sum_{i=1}^{\theta} n_{ci} \quad (B - 4)$$

Levando a expressão (B - 3) em (B - 4) e evidenciando A_θ temos:

$$A_\theta = \left[\frac{\sqrt{3}}{2\pi} \left(1 + \sum_{i=1}^{\theta} n_{ci} \right) \right]^{1/2}$$

Resolvendo a integral:

$$\sum_{i=\theta+1}^{\infty} n_{ci} \left(\frac{1}{r_{ci}} \right)^s = 2 \pi \rho_c \int_{A_\theta a}^{\infty} r^{-s+1} dr = 2 \pi \rho_c \left(\frac{A_\theta a}{2-s} \right)^{2-s} \quad (B - 5)$$

(para $s > 2$)

Levando o resultado (B - 5) na expressão (B - 2):

$$\check{C}_s \frac{1}{2} \frac{\lambda}{a^s} = \frac{1}{2} \frac{\lambda}{a^s} \sum_{i=1}^{\theta} n_{ci} \left(\frac{a}{r_{ci}} \right)^s + \lambda \pi \rho_c \frac{(A_\theta a)^{2-s}}{2-s}$$

Efetuando os cálculos temos:

$$\check{C}_s = \sum_{i=1}^{\theta} n_{ci} \left(\frac{a}{r_{ci}} \right)^s + \frac{4 \pi \sqrt{3}}{3} \frac{(A_\theta)^{2-s}}{2-s} \quad (B - 6)$$

A tabela (B - 1) fornece os valores de n_{ci} e $\sum n_{ci}$ para $1 \leq (r/a)^2 \leq 48$.

Utilizando esses dados, é possível calcular os valores de A_θ e a partir da relação (B - 6) temos os valores para as constantes de energia potencial C_s que estão na tabela (B - 2).

Esses valores de C_s não dependem de parâmetro θ . Na realidade, θ nos mostra quantas camadas de átomos a várias distâncias do átomo de referência \underline{c} temos que tomar para que a relação (B - 6) tenha um valor constante para cada valor de s .

Pelas tabelas (B - 3) e (B - 4) podemos ver que a partir de $\theta = 10$ os valores mudam muito pouco com o aumento do número de camadas. Mesmo para $\theta = 5$ comparado com $\theta = 10$ as diferenças entre as constantes de energia potencial são pequenas. Portanto não há grandes diferenças nos valores de C_s depois que θ alcança certo valor. Isso vem a comprovar a nossa suspeita de que para distâncias grandes o átomo de referência \underline{c} "vê" uma distribuição contínua.

O erro mostrado nas tabelas (B - 2) e (B - 3) foi calculado da seguinte forma:

$$\text{ERRO} = |C_1 - C_2|$$

onde C_1 são os valores da segunda coluna e C_2 são os valores da terceira.

$$\begin{array}{ccc} (r/a)^2 & n_{ci} & \Sigma n_{ci} \\ 1 & 6 & 6 \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} (r/a)^2 & n_{ci} & \Sigma n_{ci} \\ 1 & 6 & 6 \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} (r/a)^2 & n_{ci} & \Sigma n_{ci} \\ 1 & 6 & 6 \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} (r/a)^2 & n_{ci} & \Sigma n_{ci} \\ 1 & 6 & 6 \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} (r/a)^2 & n_{ci} & \Sigma n_{ci} \\ 1 & 6 & 6 \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} (r/a)^2 & n_{ci} & \Sigma n_{ci} \\ 1 & 6 & 6 \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} (r/a)^2 & n_{ci} & \Sigma n_{ci} \\ 1 & 6 & 6 \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} (r/a)^2 & n_{ci} & \Sigma n_{ci} \\ 1 & 6 & 6 \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} (r/a)^2 & n_{ci} & \Sigma n_{ci} \\ 1 & 6 & 6 \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} (r/a)^2 & n_{ci} & \Sigma n_{ci} \\ 1 & 6 & 6 \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} (r/a)^2 & n_{ci} & \Sigma n_{ci} \\ 1 & 6 & 6 \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} (r/a)^2 & n_{ci} & \Sigma n_{ci} \\ 1 & 6 & 6 \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} (r/a)^2 & n_{ci} & \Sigma n_{ci} \\ 1 & 6 & 6 \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} (r/a)^2 & n_{ci} & \Sigma n_{ci} \\ 1 & 6 & 6 \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} (r/a)^2 & n_{ci} & \Sigma n_{ci} \end{array}$$

s	C _s
3.	11.034182
4.	7.711148
5.	6.761902
6.	6.375878
7.	6.195240
8.	6.104468
9.	6.056952
10.	6.031438
11.	6.017508
12.	6.009814
13.	6.005527
14.	6.003126
15.	6.001773
16.	6.001008
17.	6.000575
18.	6.000328
19.	6.000187
20.	6.000107
21.	6.000062
22.	6.000035
23.	6.000020
24.	6.000012
25.	6.000007
26.	6.000004
27.	6.000002
28.	6.000001
29.	6.000001
30.	6.000000

Tabela B - 2

S	C(S)	C(S)	ERRO
	TETA = 5	TETA = 10	
5	6.7618	6.7617	0.0001
6	6.3758	6.3758	0.0000
7	6.1952	6.1952	0.0000
8	6.1044	6.1045	0.0000
9	6.0569	6.0570	0.0000
10	6.0314	6.0314	0.0000
11	6.0175	6.0175	0.0000
12	6.0098	6.0098	0.0000
13	6.0055	6.0055	0.0000
14	6.0031	6.0031	0.0000
15	6.0018	6.0018	0.0000
16	6.0010	6.0010	0.0000
17	6.0006	6.0006	0.0000
18	6.0003	6.0003	0.0000
19	6.0002	6.0002	0.0000
20	6.0001	6.0001	0.0000
21	6.0001	6.0001	0.0000
22	6.0000	6.0000	0.0000
23	6.0000	6.0000	0.0000
24	6.0000	6.0000	0.0000
25	6.0000	6.0000	0.0000
26	6.0000	6.0000	0.0000
27	6.0000	6.0000	0.0000
28	6.0000	6.0000	0.0000
29	6.0000	6.0000	0.0000
30	6.0000	6.0000	0.0000
31	6.0000	6.0000	0.0000
32	6.0000	6.0000	0.0000
33	6.0000	6.0000	0.0000
34	6.0000	6.0000	0.0000
35	6.0000	6.0000	0.0000
36	6.0000	6.0000	0.0000
37	6.0000	6.0000	0.0000
38	6.0000	6.0000	0.0000
39	6.0000	6.0000	0.0000
40	6.0000	6.0000	0.0000

Tabela B - 3

S	C(S)		ERRO
	TETA = 20	TETA = 50	
5	6.7619	6.7619	0.0000
6	6.3759	6.3759	0.0000
7	6.1952	6.1952	0.0000
8	6.1045	6.1045	0.0000
9	6.0570	6.0570	0.0000
10	6.0314	6.0314	0.0000
11	6.0175	6.0175	0.0000
12	6.0098	6.0098	0.0000
13	6.0055	6.0055	0.0000
14	6.0031	6.0031	0.0000
15	6.0018	6.0018	0.0500
16	6.0010	6.0010	0.0000
17	6.0006	6.0006	0.0000
18	6.0003	6.0003	0.0000
19	6.0002	6.0002	0.0000
20	6.0001	6.0001	0.0000
21	6.0001	6.0001	0.0000
22	6.0000	6.0000	0.0000
23	6.0000	6.0000	0.0000
24	6.0000	6.0000	0.0000
25	6.0000	6.0000	0.0000
26	6.0000	6.0000	0.0000
27	6.0000	6.0000	0.0000
28	6.0000	6.0000	0.0000
29	6.0000	6.0000	0.0000
30	6.0000	6.0000	0.0000
31	6.0000	6.0000	0.0000
32	6.0000	6.0000	0.0000
33	6.0000	6.0000	0.0000
34	6.0000	6.0000	0.0000
35	6.0000	6.0000	0.0000
36	6.0000	6.0000	0.0000
37	6.0000	6.0000	0.0000
38	6.0000	6.0000	0.0000
39	6.0000	6.0000	0.0000
40	6.0000	6.0000	0.0000

Tabela B - 4

Apesar dos valores de C_s calculados pela relação (B - 6) convergirem para valores pequenos de (no caso $\theta = 10$), a tabela (B - 2) exhibe os valores das constantes de energia potencial com $\theta = 185$

A tabela B - 5 mostra os valores das constantes de energia potencial para um sólido *tridimensional*¹⁰.

s	C_s
6	14,45392
7	13,35939
8	12,80194
9	12,49255
10	12,31125
12	12,13188
14	12,05899
16	12,02736
18	12,01300

Tabela B - 5

Comparando os resultados em três dimensões (tabela B - 5) com os resultados em duas dimensões, vemos valores totalmente diferentes. Isso era de se esperar, pois as constantes de energia potencial dependem da *geometria* do problema.

O que deve ser salientado é que tanto em

três dimensões como em duas, os valores de C_s convergem para um valor fixo à medida que aumenta a potência (s) do inverso das distâncias intermoleculares.

Técnicas Computacionais Utilizadas.

Na relação (3 - 26) do capítulo III temos que escolher os valores de \underline{a} e \underline{b} que tornam a energia mínima. Na verdade temos também que variar R para obtermos a equação de estado (capítulo IV).

Para efetuar esses cálculos foram utilizados vários programas de computador, inclusive para fazer gráficos. Nos gráficos apresentados no capítulo IV foram calculados os valores de \underline{a} e \underline{b} que minimizam a energia para cada valor de R. Esses se fazem necessários, pois temos que saber se há um determinado valor de R, \underline{a} e \underline{b} que tornam a função (relação 3 - 26) mínima.

Como já foi visto as curvas exibem um ponto de mínimo para todas as monocamadas de gases nobres com exceção das monocamadas de hélio.

Passaremos agora para alguns detalhes sobre a programação.

A subrotina utilizada para a obtenção dos valores ótimos de \underline{a} , \underline{b} e R, faz parte de uma biblioteca contendo um vasto número de subprogramas em linguagem FORTRAN IV. Em particular usamos a subrotina E04CGF¹⁶.

Além do programa principal "MIN.FOR" e da subrotina interna¹⁶ que vai minimizar a função, foi necessário também uma outra subrotina externa "SUB.FOR"

que contém somente a função a ser minimizada. O função da subrotina interna é: a partir de um valor inicial fornecido, gera uma série de outros valores armazenados no vetor (array) X. Supostamente esses valores convergem para um ponto de mínimo local da função $E(a,b,R)$ (relação 3 - 26). Esses pontos são gerados através do uso de gradiente e, curvatura da função. Finalmente uma última tentativa é feita pelo computador, para verificar se o último valor armazenado no vetor X é realmente um ponto de mínimo local.

Para ficar mais claro como funcionam os programas, anexamos a listagem do programa principal, da subrotina externa e do programa de comandos utilizado para executar a operação para todas as monocamadas de gases nobres.

A linha 6800 do programa principal¹⁶ "MIN.FOR" mostra como a subrotina interna é chamada.

Faremos uma breve descrição dos seus parâmetros. Os valores de entrada são:

N - número de variáveis da função. Em nosso caso esse número é 2 (a e b). Apesar do parâmetro R variar, para cada valor de R a subrotina procura os melhores valores de a e b que minimizam a função.

X(1) e X(2) - contém os valores de partida introduzidos por nós. Na verdade X(1) e X(2) são os parâmetros a e b respectivamente. Esses valores são alterados automaticamente durante a execução do programa.

F - contém os valores de $E(a,b,R)$ depois

de encontrados os valores de a e b que minimizam a função

Os parâmetros IW, LIW, W, LW são usados somente para dimensionar o espaço que estamos trabalhando na memória do computador.

IFAIL - é um indicador de erros. Se o ponto de mínimo é encontrado, esse parâmetro que a princípio tem valor 1 deve conter o valor 0 no final da execução do programa. Se IFAIL = 5, 6, 7, 8, isso significa que ha dúvidas sobre o ponto de mínimo calculado pela subrotina, ou seja, o ponto encontrado está perto do ponto de mínimo, mas isso não e certo, há uma margem de erro. O grau de confiança no resultado fornecido decresce quando IFAIL cresce.

Em nosso caso não houve esse tipo de problema, apesar das inumeras vezes que a subrotina foi chamada. Se observarmos a listagem do programa principal MIN.FOR, na linha 6000há um comando "do loop" de 1 a NN , NN = 300 em nosso caso, uma vez que cada gráfico possui 300 pontos. Assim sendo a subrotina e chamada 300 vezes, sendo que internamente são utilizadas mais 12 subrotinas auxiliares fazendo com que o tempo de CPU aumentasse consideravelmente.

Os demais passos do programa principal MIM.FOR (a partir da linha 9600) servem para calcular as derivadas dE/dR ponto a ponto que vai nos fornecer a equação de estado mostrado na figura 5 - 1 do capítulo IV.

A dificuldade maior em se operar com essa subrotina do NAG ¹⁶, foi em fixar os intervalos para a

variação de R. Vemos nas linhas 2800, 2900, 3000 e 3100 do programa de procedimentos "EXE.COM" em DCL (Digital Computer Language) que os intervalos de variação de R são diferentes para cada átomo.

Essa escolha é importante, pois para um intervalo não conveniente, a série (relação 3 - 26) apresenta problemas de convergência, ou seja o indicador de erros IFAIL é diferente de zero no final de execução. portanto foi necessário fazer programas de "busca", variar lentamente R até que o indicador de erros IFAIL apresentasse o valor zero no final do programa.

Os valores mostrados nas linhas 2800 até 3100 correspondem aos intervalos de variação de R para os átomos de Ne, Ar, Kr e Xe respectivamente.

Além desse subprograma da biblioteca NAG ¹⁶, foi também utilizado um subprograma do JPL (Jet Propulsion Laboratories) ZPMIN.FOR, que faz basicamente a mesma operação já citada. Isso foi feito para efeito de testes, entretanto os resultados foram idênticos, excluindo portanto a possibilidade de erros numéricos gerados pela própria limitação da máquina.

```

100 REAL*4 F, VETY(500), DEL, VETY4(500), DUTX(500), DUTY(500)
150 C
175 C
187 C
200 REAL*4 R(39), X(2), VNTY(500), VETY(500), VETX1(500), VETX2(500)
300 REAL*4 P(35), VETX(500)
400 INTRN=4, IR(4)
500 INTRN=4, I, J, FAIL, L10, L11, IATOM
600 COM=0, P, B, S, U, E, U, A5, B3, T5
700 READ(10, 5) (P(LL), LL=1, 35)
800 NF=0
900 TYPE=1, TYPE=1 IF YOU WANT # HE # ATOM OR 2 IF YOU DO NOT
1000 ACCEPT=1, IAT
1100 TYPE=1, NUMBER OF POINTS
1200 ACCEPT=1, PFI
1300 DO IATOM=1, 5
1400 DO TO(70, 71, 72, 73, 74) IATOM
1500 70 S=2, 74E-08
1600 NA=0, 374407E-02
1700 E=0, 2240E-14
1800 TYPE=1, INSERT THE INITIAL AND FINAL VALUES, FOR START THE
1900 ACCEPT=1, BB, BBR
2000 DO TO 75
2100 71 NA=3, 351E-23
2200 S=2, 74E-08
2300 E=50, 0E-16
2400 DO TO 75
2500 72 NA=6, 6331E-23
2600 S=2, 4E-02
2700 E=10, 0E-16
2800 DO TO 75
2900 73 NA=1, 351E-23
3000 S=2, 4E-02
3100 E=25, 0E-16
3200 DO TO 75
3300 74 NA=2, 180E-22
3400 S=2, 6E-02
3500 E=20, 0E-16
3600 TYPE=2
3700 ACCEPT=1, VI, VF
3800 I=1, IATOM, 50, 70, 100 TO 55
3900 BE=0, 1
4000 DZ=0, 5
4100 55 NP=5, 1
4200 DEL=1
4300 P=0, 1
4400 PAS=0=(VF-VI)/DEL
4500 DO 3 1=1, NN
4600 IF(I-1) 4, 5, 4
4700 4 VETX(1)=V1*1, 0E-08
4800 DO TO 7
4900 5 A=PA+P(1), 1
5000 DUTX(1)=DUTX(1)+1, 0E-02
5100 CONTINUE
5200 DO 1=1, NN
5300 P=0, 1
5400 DUTY(1)=DUTY(1)+1, 0E-02
5500 CONTINUE
5600 DO 1=1, NN
5700 DUTX(1)=DUTX(1)+1, 0E-02
5800 CONTINUE

```

```

6700          IFAIL=0
6800          CALL R00090(0, X, Y, Z, D, L, W, R, L, W, I, P, L, L)
6900          C      A(1) = A(1) + 1 BEFORE ENTERING R00090, IT I
7000          C      R00090(10) = 1 IF I(1) IS NOT ZERO ON EXIT
7100          IF (I(1) .NE. 0) GO TO 7200
7200          IFAIL = IFAIL + 1
7300          RETURN
7400          CALL R00090(1, X, Y, Z, D, L, W, R, L, W, I, P, L, L)
7500          C      A(1) = A(1) + 1
7600          C      A(1) = A(1) + 1
7700          C      A(1) = A(1) + 1
7800          CALL R00090(0, X, Y, Z, D, L, W, R, L, W, I, P, L, L)
7900          C      A(1) = A(1) + 1
8000          C      A(1) = A(1) + 1
8100          C      A(1) = A(1) + 1
8200          CALL R00090(1, X, Y, Z, D, L, W, R, L, W, I, P, L, L)
8300          C      A(1) = A(1) + 1
8400          C      A(1) = A(1) + 1
8500          C      A(1) = A(1) + 1
8600          C      A(1) = A(1) + 1
8700          C      A(1) = A(1) + 1
8800          C      A(1) = A(1) + 1
8900          C      A(1) = A(1) + 1
9000          C      A(1) = A(1) + 1
9100          C      A(1) = A(1) + 1
9200          C      A(1) = A(1) + 1
9300          C      A(1) = A(1) + 1
9400          C      A(1) = A(1) + 1
9500          C      A(1) = A(1) + 1
9600          C      A(1) = A(1) + 1
9700          C      A(1) = A(1) + 1
9800          C      A(1) = A(1) + 1
9900          C      A(1) = A(1) + 1
10000         C      A(1) = A(1) + 1
10100        CALL R00090(1, X, Y, Z, D, L, W, R, L, W, I, P, L, L)
10200        C      A(1) = A(1) + 1
10300        C      A(1) = A(1) + 1
10400        C      A(1) = A(1) + 1
10500        C      A(1) = A(1) + 1
10600        C      A(1) = A(1) + 1
10700        C      A(1) = A(1) + 1
10800        C      A(1) = A(1) + 1
10900        C      A(1) = A(1) + 1
11000        C      A(1) = A(1) + 1
11100        C      A(1) = A(1) + 1
11200        C      A(1) = A(1) + 1
11300        C      A(1) = A(1) + 1
11400        C      A(1) = A(1) + 1
11500        C      A(1) = A(1) + 1
11600        C      A(1) = A(1) + 1
11700        C      A(1) = A(1) + 1
11800        C      A(1) = A(1) + 1
11900        C      A(1) = A(1) + 1
12000        C      A(1) = A(1) + 1
12100        C      A(1) = A(1) + 1
12200        C      A(1) = A(1) + 1
12300        C      A(1) = A(1) + 1
12400        C      A(1) = A(1) + 1
12500        C      A(1) = A(1) + 1
12600        C      A(1) = A(1) + 1
12700        C      A(1) = A(1) + 1

```


18700 1 , F15. 7, 77, 5X, 'S10MA
19000 1/R = ', F18. 7, 77, 5X, 'UST/4EN = ', F19. 7, 77, 5X, 'DU/4EN = ',
19100 1F19. 7, 77, 5X, 'T/4EN = ', F20. 7, 77, 5X, 'E/4EN = ', F20. 7, 77, 5
19200 1, 'EN = ', E24. 7, 77, 5X, 'E(ERG) = ', E23. 7, 77, 5X, 'E(CAL)
19300 1, 77, 5X, 'A9(CM)*2/20') =', E17. 7)
19400 END

```

100 C SUB FOR
200 C
300 C EXTERNAL SUBROUTINES.
400 C
500 C *****
600 C
700 SUBROUTINE FUN(X1, X2, S, R, WA, E, U, AS, BS, T5, F)
800 REAL*4 P(36)
900 COMMON P
1000 C6=6.375878
1100 C12=6.009914
1200 H=1.0549E-27
1300 PI=3.1415927
1400 C POWER OF (S/R)**6
1500 NN=6
1600 C POWER OF (S/R)**12
1700 MM=12
1800 D=0.5*(C12*(S/R)**MM-C6*(S/R)**NN)
1900 R1=H/WA
2000 N2=H/E
2100 M3=(PI**2.)/(S**2.)
2200 T=0.5*R1*M2*M3
2300 T1=(1./((1.+X2**2))*Y1**2
2400 T2=(1./((1.+X2**2)**2))*X1**4
2500 T3=(1./((1.-Y2**2)**2))*X1**6
2600 T4=(1./((1.+X2**2)**2))*X1**8
2700 C KINETIC ENERGY
2800 T5=(1.+4.*X2**2)/(1.+(2.+2)*T*(S/R)**2*(1./X1)**2
2900 A1=T1*(P(1)+P(2)*X2+P(3)*X2**2)
3000 A2=T2*(P(4)+P(5)*X2+P(6)*X2**2+P(7)*X2**3+P(8)*X2**4)
3100 A3=T3*(P(9)+P(10)*X2+P(11)*X2**2+P(12)*X2**3+P(13)*X2**4)
3200 A4=T4*(P(14)+P(15)*X2+P(16)*X2**2+P(17)*X2**3+P(18)*X2**4)
3300 A5=(S/R)**MM*(A1+A2+A3+A4)
3400 B1=T1*(P(19)+P(20)*X2+P(21)*X2**2)
3500 B2=T2*(P(22)+P(23)*X2+P(24)*X2**2+P(25)*X2**3+P(26)*X2**4)
3600 B3=T3*(P(27)+P(28)*X2+P(29)*X2**2+P(30)*X2**3+P(31)*X2**4)
3700 B4=T4*(P(32)+P(33)*X2+P(34)*X2**2+P(35)*X2**3+P(36)*X2**4)
3800 B5=(S/R)**NN*(B1+B2+B3+B4)
3900 F=U+T5+A5-B5
4000 RETURN
4100 END
4200 C
4300 C *****
4400 C
4500 SUBROUTINE FUNCT1(N, XC, FC)
4600 C THIS ROUTINE MUSTBE CALLED FUNCT1
4700 REAL*4 XC(N)
4800 REAL*4 X1, X2
4900 REAL*4 FC
5000 REAL*4 P(36)
5100 INTEGER*4 N, IATOM
5200 COMMON P, S, WA, E, U, AS, BS, T5
5300 X1=XC(1)
5400 X2=XC(2)
5500 C6=6.375878
5600 C12=6.009914
5700 H=1.0549E-27
5800 PI=3.1415927
5900 C POWER OF (S/R)**6
6000 NN=6
6100 C POWER OF (S/R)**12

```

```

6200      MM=12
6300      U=0. 3*(C12*(S/R)**MM-C6*(S/R)**NN)
6400      W1=H/WA
6500      W2=H/E
6600      W3=((PI**2.)/(S**2.))
6700      T=0. 5*W1*W2*W3
6800      T1=(1./(1.+X2**2))*X1**2
6900      T2=(1./(1.+X2**2)**2)*X1**4
7000      T3=(1./(1.+X2**2)**2)*X1**6
7100      T4=(1./(1.+X2**2)**2)*X1**8
7200      C      KINETIC ENERGY
7300      T5=(1.+4.*X2**2)/(1.+X2**2)*T*(S/R)**2*(1./X1)**2
7400      A1=T1*(P(1)+P(2)*X2+P(3)*X2**2)
7500      A2=T2*(P(4)+P(5)*X2+P(6)*X2**2+P(7)*X2**3+P(8)*X2**4)
7600      A3=T3*(P(9)+P(10)*X2+P(11)*X2**2+P(12)*X2**3+P(13)*X2**4)
7700      A4=T4*(P(14)+P(15)*X2+P(16)*X2**2+P(17)*X2**3+P(18)*X2**4)
7800      A5=(S/R)**MM*(A1+A2+A3+A4)
7900      B1=T1*(P(19)+P(20)*X2+P(21)*X2**2)
8000      B2=T2*(P(22)+P(23)*X2+P(24)*X2**2+P(25)*X2**3+P(26)*X2**4)
8100      B3=T3*(P(27)+P(28)*X2+P(29)*X2**2+P(30)*X2**3+P(31)*X2**4)
8200      B4=T4*(P(32)+P(33)*X2+P(34)*X2**2+P(35)*X2**3+P(36)*X2**4)
8300      B5=(S/R)**NN*(B1+B2+B3+B4)
8400      FC=U+T5+A5-B5
8500      RETURN
8600      END
8700      C
8800      C*****
8900      C
9000      SUBROUTINE FUNCT11(X1, X2, R, S, WA, E, FC)
9100      REAL*4 P(36)
9200      COMMON P
9300      C6=6. 378878
9400      C12=6. 098814
9500      H=1. 0548E-27
9600      PI=3. 1415927
9700      C      POWER OF (S/R)**6
9800      NN=6
9900      C      POWER OF (S/R)**12
10000     MM=12
10100     C      STATIC ENERGY
10200     U=(1./R)*(3.+C6*(S/R)**NN-6.*C12*(S/R)**MM)
10300     W1=H/WA
10400     W2=H/E
10500     W3=((PI**2.)/(S**2.))
10600     T=0. 5*W1*W2*W3
10700     T1=(1./(1.+X2**2))*X1**2
10800     T2=(1./(1.+X2**2)**2)*X1**4
10900     T3=(1./(1.+X2**2)**2)*X1**6
11000     T4=(1./(1.+X2**2)**2)*X1**8
11100     C      KINETIC ENERGY
11200     T5=(1.+4.*X2**2)/(1.+X2**2)*T*(S/R)**2*(1./X1)**2
11300     A1=14.*T1*(P(1)+P(2)*X2+P(3)*X2**2)
11400     A2=16.*T2*(P(4)+P(5)*X2+P(6)*X2**2+P(7)*X2**3+P(8)*X2**4)
11500     A3=18.*T3*(P(9)+P(10)*X2+P(11)*X2**2+P(12)*X2**3+P(13)*X2**4)
11600     A4=20.*T4*(P(14)+P(15)*X2+P(16)*X2**2+P(17)*X2**3+P(18)*X2**4)
11700     A5=(S/R)**MM*(1./R)*(A1+A2+A3+A4)
11800     B1=R.*T1*(P(19)+P(20)*X2+P(21)*X2**2)
11900     B2=10.*T2*(P(22)+P(23)*X2+P(24)*X2**2+P(25)*X2**3+P(26)*X2**4)
12000     B3=12.*T3*(P(27)+P(28)*X2+P(29)*X2**2+P(30)*X2**3+P(31)*X2**4)
12100     B4=14.*T4*(P(32)+P(33)*X2+P(34)*X2**2+P(35)*X2**3+P(36)*X2**4)
12200     B5=(S/R)**NN*(1./R)*(B1+B2+B3+B4)

```

```
12300      FC=U+T5+B5-A5
12400      FC=-FC*((4.*E)/(SQRT(3.)*R))
12500      RETURN
12600      END
```

```

100 $ ON WARNING THEN $ WRITE SYS$OUTPUT "SOMETHING IS WRONG !"
200 $ ON CONTROL_U THEN GOTO U10
300 $ INQUIRE U4 "DO YOU WANT TO CHANGE SIGMA AND EPSILON FOR XE ATOM ?"
400 $ IF "/L4/" EGS. "NO" THEN GOTO U4
500 $ SET VERIFY
600 $ FOR XE+SUB
700 $ LINK XE, SYS$LIBRARY:NAG0/LIB
800 $ DELO
900 $ WRITE SYS$OUTPUT "READY ! THE COMPILATION IS DONE  RUN THE ROUTINE
1000 $ EXIT
1100 $ U4:
1200 $ INQUIRE L12 " %%% DO YOU ALREADY HAVE THE  & TED.EXE & FILE ?"
1300 $ IF "/L12/" EGS "YES" THEN GOTO U8
1400 $ SET VERIFY
1500 $ FOR TED+SUB
1600 $ LINK TED, SYS$LIBRARY:NAG0/LIB
1700 $ DELO
1800 $ SET NOVERIFY
1900 $ U8:
2000 $ INQUIRE L15 " %%% HAVE YOU ALL THE DATA FILES ?"
2100 $ IF "/L15/" EGS "YES" THEN GOTO U10
2200 $ WRITE SYS$OUTPUT " %%% THE COMPILATION IS READY ! "
2300 $ WRITE SYS$OUTPUT " %%% ROUTINE STARTS RUNNING"
2400 $ ! THE NUMBER 1EN (10.) IS THE ACCOUNT OF POINTS IN THE GRAPH.
2500 $ RUN TED
2600 2
2700 300.
2800 3 4.
2900 3 5 4.5
3000 3.7 4.5
3100 4.1 4.8
3200 $ U10:
3300 $ WRITE SYS$OUTPUT " %%% NOW YOU, YOU HAVE THE FOLLOWING DATA FILE:"
3400 $ DIR *.DAT*/SIZE
3500 $ INQUIRE L1 " %%% DO YOU WANT TO SEE ANY FILE ?"
3600 $ IF "/L1/" EGS. "NO" THEN GOTO U1
3700 $ U7:
3800 $ WRITE SYS$OUTPUT " %%% ALL-TO SEE RADII, ENERGY, 'A' AND 'S'"
3900 $ WRITE SYS$OUTPUT " %%% PLOT1-TO SEE ONLY RADII AND ENERGY"
4000 $ WRITE SYS$OUTPUT " %%% PLOT2-TO SEE ONLY THE STATE EQUATION"
4100 $ WRITE SYS$OUTPUT " %%% RESULTS-TO SEE THE FINAL VALUES"
4200 $ INQUIRE L2 " "
4300 $ IF "/L2/" EGS. "ALL" THEN GOTO U3
4400 $ IF "/L2/" EGS. "PLOT1" THEN GOTO U4
4500 $ IF "/L2/" EGS. "PLOT2" THEN GOTO U5
4600 $ IF "/L2/" EGS. "RESULTS" THEN GOTO U6
4700 $ U3:
4800 $ INQUIRE L3 " %%% WHAT ATOM ?"
4900 $ IF "/L3/" EGS "HE" THEN $ T FOR051.DAT
5000 $ IF "/L3/" EGS "AR" THEN $ T FOR052.DAT
5100 $ IF "/L3/" EGS "FR" THEN $ T FOR053.DAT
5200 $ IF "/L3/" EGS "Xe" THEN $ T FOR054.DAT
5300 $ INQUIRE L11 " %%% DO YOU WANT TO SEE OTHERS FILES ?"
5400 $ IF "/L11/" EGS. "YES" THEN GOTO U7
5500 $ GOTO U1
5600 $ U4:
5700 $ INQUIRE L4 " %%% WHAT ATOM ?"
5800 $ IF "/L4/" EGS "NE" THEN $ T FOR091.DAT
5900 $ IF "/L4/" EGS "AF" THEN $ T FOR092.DAT
6000 $ IF "/L4/" EGS "KR" THEN $ T FOR093.DAT
6100 $ IF "/L4/" EGS "Xe" THEN $ T FOR094.DAT

```

```

6200 $ INQUIRE L11 " &%% DO YOU WANT TO SEE OTHERS FILES ?"
6300 $ IF "'(L11'" .EQS. "YES" THEN GOTO U7
6400 $ GOTO U1
6500 $ U5:
6600 $ INQUIRE L5 " &%% WHAT ATOM ?"
6700 $ IF "'(L5'" .EQS. "NE" THEN $ T FOR051.DAT
6800 $ IF "'(L5'" .EQS. "AR" THEN $ T FOR052.DAT
6900 $ IF "'(L5'" .EQS. "KR" THEN $ T FOR053.DAT
7000 $ IF "'(L5'" .EQS. "XE" THEN $ T FOR054.DAT
7100 $ INQUIRE L11 " &%% DO YOU WANT TO SEE OTHERS FILES ?"
7200 $ IF "'(L11'" .EQS. "YES" THEN GOTO U7
7300 $ GOTO U1
7400 $ U6:
7500 $ INQUIRE L6 " &%% WHAT ATOM ?"
7600 $ IF "'(L6'" .EQS. "NE" THEN $ T FOR061.DAT
7700 $ IF "'(L6'" .EQS. "AR" THEN $ T FOR062.DAT
7800 $ IF "'(L6'" .EQS. "KR" THEN $ T FOR063.DAT
7900 $ IF "'(L6'" .EQS. "XE" THEN $ T FOR064.DAT
8000 $ INQUIRE L11 " &%% DO YOU WANT TO SEE OTHERS FILES ?"
8100 $ IF "'(L11'" .EQS. "YES" THEN GOTO U7
8200 $ U1:
8300 $ INQUIRE L7 " &%% IS IT OKAY ?"
8400 $ IF "'(L7'" .EQS. "NO" THEN EXIT
8500 $ INQUIRE LU1 " &%% DO YOU WANT TO SEE THE FINAL TESIS TABLE ?"
8600 $ IF "'(LU1'" .EQS. "NO" THEN GOTO U2
8700 $ U3:
8800 $ INQUIRE LU2 " &%% WHAT ATOM ?"
8900 $ IF "'(LU2'" .EQS. "NE" THEN $ T FOR086.DAT
9000 $ IF "'(LU2'" .EQS. "AR" THEN $ T FOR087.DAT
9100 $ IF "'(LU2'" .EQS. "KR" THEN $ T FOR088.DAT
9200 $ IF "'(LU2'" .EQS. "XE" THEN $ T FOR089.DAT
9300 $ U2:
9400 $ INQUIRE LU3 " &%% OTHERS ATOMS ?"
9500 $ IF "'(LU3'" .EQS. "YES" THEN GOTO U3
9600 $ INQUIRE L8 " &%% DO YOU WANT PLOT ?"
9700 $ IF "'(L8'" .EQS. "NO" THEN GOTO U22
9800 $ SET VERIFY
9900 $ FOR PLOT+DBA1: <MOREIRA, LUI5-DGRA+ARGOS
10000 $ LINK PLOT, SYS$LIBRARY:VPLOT/LIB
10100 $ DELD
10200 $ SET NOVERIFY
10300 $ RUN PLOT
10400 1
10500 300
10600 1
10700 91
10800 1.0
10900 'E/4EN' 'R'
11000 'ATOMS DE ----- NE -----'
11100 ''
11200 ''
11300 0
11400 $ RE FOR020.DAT NE DAT
11500 $ RUN PLOT
11600 1
11700 300
11800 1
11900 92
12000 1.0
12100 'E/4EN' 'R'
12200 'ATOMS DE ----- AR -----'

```

```

12300  ' '
12400  ' '
12500  0
12600  $ RE FORO20.DAT AR.DAT
12700  $ RUN PLOT
12800  1
12900  300
13000  1
13100  93
13200  1.0
13300  'E/4EN' 'R'
13400  'ATOMO DE ----> KR <-----'
13500  ' '
13600  ' '
13700  0
13800  $ RE FORO20.DAT KR.DAT
13900  $ RUN PLOT
14000  1
14100  300
14200  1
14300  94
14400  1.0
14500  'E/4EN' 'R'
14600  'ATOMO DE ----> XE <-----'
14700  ' '
14800  ' '
14900  0
15000  $ RE FORO20.DAT XE.DAT
15100  $ RUN PLOT
15200  4
15300  10
15400  2
15500  1.0
15600  'A/40' 'DE/DA (DINA/UM)'
15700  'CADES NOBRE ----> EQUACAO DE ESTADO (ED) <-----'
15800  ' '
15900  ' '
16000  0
16100  0
16200  0
16300  0
16400  $ RE FORO20.DAT EG.DAT
16500  $ SGA
16600  $ INQUIRE L16 " 322 DO YOU WANT PRINT OUT OF FINAL RESULT"
16700  $ IF "Y/N".EQS."NO" THEN GO TO U02
16800  $ PA NE DAT
16900  $ PA AR DAT/NOFLAG
17000  $ PA KR DAT/NOFLAG
17100  $ PA XE DAT/NOFLAG
17200  $ PA EG DAT/NOFLAG
17300  $ SGA
17400  $ U02:
17500  $ INQUIRE L16 " 322 DO YOU WANT PRINT OUT OF FINAL RESULT"
17600  $ IF "Y/N".EQS."NO" THEN GO TO U12
17700  $ INQUIRE L17 " 322 PRINTED : LPA0 OR LPRO"
17800  $ IF "Y/N".EQS."LPA0" THEN GO TO U11
17900  $ PRINT FORO20.DAT
18000  $ PRINT FORO20.DAT/NOFLAG
18100  $ PRINT FORO20.DAT/NOFLAG
18200  $ PRINT FORO20.DAT/NOFLAG
18300  $ SGA

```

```

18400 $ GOTO U2
18500 $ U11:
18600 $ PAP FOR031.DAT
18700 $ PAP FOR032.DAT/NOFLAG
18800 $ PAP FOR033.DAT/NOFLAG
18900 $ PAP FOR034.DAT/NOFLAG
19000 $ U12:
19100 $ SQA
19200 $ INQUIRE L18 " %%% DO YOU WANT TO PRINT PLOTS AND RESULTS-LPA0- ?
19300 $ IF "'L18'" EGS. "NO" THEN GOTO U2
19400 $ PA NE.DAT
19500 $ PAP FOR031.DAT/NOFLAG
19600 $ PA AR.DAT/NOFLAG
19700 $ PAP FOR032.DAT/NOFLAG
19800 $ PA KR.DAT/NOFLAG
19900 $ PAP FOR033.DAT/NOFLAG
20000 $ PA XE.DAT/NOFLAG
20100 $ PAP FOR034.DAT/NOFLAG
20200 $ PA EG.DAT/NOFLAG
20300 $ SQA
20400 $ U2:
20500 $ INQUIRE L13 " %%% DO YOU WANT TO RETURN THE PROCESS ?"
20600 $ IF "'L13'" EGS "YES" THEN GOTO U8
20700 $ INQUIRE L14 " %%% DO YOU WANT TO DELETE THE FILE DATA ?"
20800 $ IF "'L14'" EGS. "NO" THEN GOTO U9
20900 $ DEL FOR091.DAT;*/LOG
21000 $ DEL FOR092.DAT;*/LOG
21100 $ DEL FOR093.DAT;*/LOG
21200 $ DEL FOR094.DAT;*/LOG
21300 $ DEL FOR051.DAT;*/LOG
21400 $ DEL FOR052.DAT;*/LOG
21500 $ DEL FOR053.DAT;*/LOG
21600 $ DEL FOR054.DAT;*/LOG
21700 $ DEL FOR091.DAT;*/LOG
21800 $ DEL FOR092.DAT;*/LOG
21900 $ DEL FOR093.DAT;*/LOG
22000 $ DEL FOR094.DAT;*/LOG
22100 $ DEL FOR031.DAT;*/LOG
22200 $ DEL FOR032.DAT;*/LOG
22300 $ DEL FOR033.DAT;*/LOG
22400 $ DEL FOR034.DAT;*/LOG
22500 $ U9:
22600 $ WRITE SYS$OUTPUT " %%% OK I HOPE YOU HAVE HAD GOOD RESULTS"
22700 $ WRITE SYS$OUTPUT " %%% I'M GOING OUT, GOOD LUCKE "
22800 $ INQUIRE L10 " %%% BY THE WAY ARE YOU GOING TO DO OTHERS THINGS ?"
22900 $ IF "'L10'" EGS. "NO" THEN EXIT
23000 $ WRITE SYS$OUTPUT " %%% SO LONG "
23100 $ 0
23200 $ EXIT

```


BIBLIOGRAFIA

- ¹R.L. Elgin e D.L. Goodstein, *Phys. Rev.* 9 , 2657 (1974).
- ²M. Bretz, J.G. Dash, D.C. Hickernell, E.O. McLean e O.E. Vilches, *Phys. Rev.* 8 , 1589 (1973).
- ³N. Bernardes, *Phys. Rev.* 112 , 1534 (1958).
- ⁴N. Bernardes, *Il Nuovo Cimento* XI , 628 (1959).
- ⁵T. Kihara e S. Koba, *J. Phys. Soc. Jpn.* 7 , 348 (1952).
- ⁶S. Gasiorowicz - *Física Quântica* (Guanabara Dois, 1974) - pág 172.
- ⁷C. Kittel - *Introduction to Solid State Physics* (Wiley, 1976) - pág 78 - 80.
- ⁸F. Reif - *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics* (Mc Graw - Hill, 1965) - pág 418.
- ⁹G. Arfken - *Mathematical Methods for Physicists* (Academic Press, 1970).
- ¹⁰ Hirschfelder, Curtis, Bird - *Molecular Theory of Gases and Liquids* (Wiley, 1954).
- ¹¹B. Poelsema, L.K. Verheij, G. Comsa, *Phys. Rev. Lett.* 51 2410 (1983).
- ¹²G. Vidali e M.W. Cole, *Phys. Rev.* 28 , 3064 (1983).
- ¹³I.S. Gradshteyn, I.M. Ryskik - *Tables of Integrals, Series and Products* (Academic Press, 1965).
- ¹⁴H.B. Dwight - *Tables of Integrals and other Mathematical Data* (MacMillan, 1967).
- ¹⁵*Introduction to TECO (Text Editor and Corrector)* - 1972 - Digital Equipment Corporation - Maynard Massachusetts.
- ¹⁶*NAG FORTRAN* - Library Routine Document.
- ¹⁷*SUBPROGRAM Directory Edition 5* (1975) - Caltech.