UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

"SOLUÇÃO POR DISCRETIZAÇÃO INTE-
GRAL DE EQUAÇÕES DE GRIFFIN-
HILL-WHEELER MONOELETRÔNICAS"

José Rachid Mohallem

Tese apresentada ao Instituto de
Física e Química de São Carlos
para obtenção do título de DOU-
TOR em Ciências (Física Básica)

Orientador: Prof. Dr. Milan Trsic

São Carlos
1987

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - 515
FÍSICA

12/1

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE _____

José Rachid Mohallem

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 13 DE março DE 19 87.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. Milan Trsic - Orientador

Dr. Rogério C. Trajano da Costa

Dr. Antonio Fernando Ribeiro de Toledo Piza

Dr. Sylvio R.A. Canuto

Dr. José Luiz Aarestrup Alves

"...porque nenhum homem poderá
revelar-vos nada senão o que já está meio
adormecido na aurora do vosso entendimento
to".

Gibran Khalil Gibran

de "O Profeta"

Aos meus filhos

Tárik e Samir.

AGRADECIMENTOS

Desejo agradecer ao meu orientador , Dr. **Milan Trsic**, especialmente por seu contínuo interesse pela minha formação, ao **Dr. Antonio Fernando Ribeiro de Toledo Piza** por várias discussões sobre os temas dos Capítulos II e III e ao **Valdeci Massaro** por seu auxílio nos trabalhos de computação.

Agradeço à **Nelcy**, ao Sr. **Cyro Nelson** e à D. **Geraldina** pelo apoio que me foi dado nos últimos três anos. Por razões diversas agradeço também aos **colegas do grupo de Química Quântica** e à **Dra. Regina Helena Porto Francisco**.

Este trabalho foi patrocinado por CNPq, CAPES (PICD) e UFMG. Foram utilizados recursos computacionais do DFCM-IFQSC-USP.

ÍNDICE

LISTA DE TABELAS	i
LISTA DE FIGURAS	ii
RESUMO	iii
ABSTRACT	iv
INTRODUÇÃO	1
<u>CAPÍTULO I.</u> INTRODUÇÃO AO MÉTODO DA COORDENADA GERADORA	6
1.1. HISTÓRICO	6
1.2. A FORMULAÇÃO DO MCG	8
1.3. SOLUÇÃO DA EQUAÇÃO GHW: ABORDAGENS ANALÍTICAS	11
1.3.1. A Aproximação do Recobrimento Gaussiano ...	11
1.3.2. Construção de uma base ortonormal para H_{cg}	14
1.4. SOLUÇÃO DA EQUAÇÃO GHW: A DISCRETIZAÇÃO	16
1.4.1. Efeitos da Dependência Linear Aproximada ..	18
1.4.2. A escolha dos pontos de discretização	20
1.5. PROPRIEDADES ESPECIAIS DE H_{cg} . UMA CRÍTICA À DISCRETIZAÇÃO	22
1.6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	27
<u>CAPÍTULO II.</u> UMA FUNDAMENTAÇÃO PARA A DISCRETIZAÇÃO IN- TEGRAL NO MCG	28

2.1. TEORIA	29
2.2. ASPECTOS TÉCNICOS. UMA PROPOSTA PARA A DISCRETI- ZAÇÃO INTEGRAL	32
2.3. APLICAÇÃO DA DISCRETIZAÇÃO INTEGRAL	36
2.3.1. Aplicação ao Oscilador Harmônico com Gaus- sianas Transladadas	36
2.4. CONCLUSÕES	42
 <u>CAPÍTULO III.</u> APLICAÇÃO A UM PROBLEMA MODÉLO: O ÁTOMO DE HIDROGÊNIO COM UMA FUNÇÃO GERADORA GAUSSIANA	 44
3.1. UM EXEMPLO DE INTEGRAÇÃO ANALÍTICA DA EQUAÇÃO GHW	45
3.2. APLICAÇÃO DA DISCRETIZAÇÃO INTEGRAL	49
3.2.1. A troca de rótulos	51
3.3. A FUNÇÃO DE ONDA	55
3.4. EFEITOS DE UMA PERTURBAÇÃO	63
3.5. CONCLUSÕES	67
 <u>CAPÍTULO IV.</u> UMA FORMULAÇÃO PARA PROBLEMAS MULTIELE- TRÔNICOS	 70
4.1. O MÉTODO GRIFFIN-HILL-WHEELER-HARTREE-FOCK	70
4.2. A SOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES GHW-HF	73
4.3. A APROXIMAÇÃO NUMÉRICA	74
4.4. APLICAÇÕES PRELIMINARES	76

4.4.1. O átomo de Hélio com STOs	77
4.4.2. Os átomos de Hélio e Berílio com GTOs....	79
4.5. ALGUMAS CONCLUSÕES	85
4.6. CONSTRUÇÃO DE UMA ROTINA GHW-HF	86
4.7. UMA BASE UNIVERSAL PARA ÁTOMOS DA PRIMEIRA FILA	88
4.7.1. Os cálculos	89
4.8. COMENTÁRIOS FINAIS	92
DISCUSSÃO FINAL	93
APÊNDICE A	95
APÊNDICE B	96
APÊNDICE C	104
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	112

LISTA DE TABELAS

TABELA I . Vários cálculos DI para o Oscilador Harmônico.

TABELA II . Vários cálculos DV e DI para o átomo de Hidrogênio.

TABELA III . Performance de vários tipos de funções de onda expandidas em Gaussianas.

TABELA IV . O átomo de Hidrogênio radialmente perturbado , para diferentes valores de ϵ .

TABELA V . O átomo de Hidrogênio radialmente perturbado , com N crescente.

TABELA VI . Cálculos HFR e GHW-HF para o estado fundamental do átomo de Hélio com STOs.

TABELA VII . Cálculos HFR e GHW-HF para o estado fundamental do átomo de Hélio com GTOs.

TABELA VIII . Cálculos HFR e GHW-HF para o estado fundamental do átomo de Berílio com GTOs.

TABELA IX . Energia total HF para átomos da primeira fila em vários cálculos.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Funções peso do estado fundamental do Oscilador Harmônico para vários valores de γ .

Figura 2. Duas aproximações para a função delta no problema do Oscilador Harmônico.

Figura 3. Funções peso de alguns estados do átomo de Hidrogênio.

Figura 4. Funções peso do estado fundamental do átomo de Hidrogênio radiamente perturbado, para vários valores de ϵ .

Figura 5. Função peso do orbital $1s$ do átomo de Hélio.

Figura 6. Funções peso dos orbitais do átomo de Berílio.

RESUMO

Propõe-se e discute-se em detalhes a técnica de **discretização integral** para o Método da Coordenada Geradora, através de argumentação formal e exemplos práticos. Nos exemplos, esta técnica é aplicada aos problemas modelo do Oscilador Harmônico e átomo de Hidrogênio usando como funções geradoras respectivamente Gaussianas transladadas e orbitais Gaussianos. Usa-se o último caso para fornecer um exemplo de integração analítica da equação de Griffin-Hill-Wheeler, discutir a qualidade da função de onda gerada e também os efeitos de uma perturbação.

Na seqüência desenvolve-se um método para sistemas multieletrônicos com base no modelo de partículas independentes: o método **Griffin-Hill-Wheeler-Hartree-Fock**. As equações monoelétrônicas de autovalores são deduzidas e resolvidas por discretização integral para os átomos de Hélio e Berílio. Com esses fundamentos, constrói-se uma rotina para átomos maiores, a qual permite a obtenção de uma base universal de Gaussianas para os átomos da primeira fila da tabela periódica.

ABSTRACT

On the basis of formal argumentation and practical examples, the **integral discretization** technique for the Generator Coordinate Method is proposed and discussed in detail. In the examples this technique is applied to the model problems of the Harmonic Oscillator and the Hydrogen atom using translated Gaussians and Gaussian orbitals as generator functions, respectively. The last case is used to provide an example of analytical integration of the Griffin-Hill-Wheeler equation, to discuss the quality of the generated wave function and also the effects of a perturbation.

Pursuing further, a method for multielectronic systems based on the independent particle model is developed: the **Griffin-Hill-Wheeler-Hartree-Fock** method. The monoelectronic eigenvalue equations are derived and solved by integral discretization for the Helium and Beryllium atoms. Based on these foundations, a routine for larger atoms is built, allowing the obtention of an universal Gaussian basis set for the first row atoms of the periodic table.

INTRODUÇÃO

Desde que foram realizadas as primeiras aplicações da Mecânica Quântica a átomos e moléculas, tornou-se claro que, apesar de bem estabelecidos os fundamentos teóricos, os cálculos com sistemas multieletrônicos em uma abordagem *ab initio* estariam sujeitos a enormes obstáculos.

O primeiro desses obstáculos, a não-separabilidade da equação de Schrödinger devida à interação eletrônica, foi evitado com o desenvolvimento de um modelo de partículas independentes, o método de Hartree e Fock (HF) [1].

As dificuldades passaram a existir a nível matemático. As equações integro-diferenciais de Hartree-Fock são passíveis de solução numérica para átomos mas não para moléculas.

Um grande passo no sentido da concretização de cálculos *ab initio* em sistemas moleculares foi dado por Roothaan [2], na sua formulação matricial para as equações de Hartree-Fock. Na formulação Hartree-Fock-Roothaan (HFR) as funções orbitais são expandidas em termos de um número finito de funções de base, e o problema matemático reduzido à solução de equações matriciais de autovalores.

Em relação aos cálculos moleculares, o novo "gargalo" passou a ser o cálculo das integrais de multicen -

tros para os elementos de matriz. Esse problema foi bem resolvido [3] com o uso dos chamados orbitais tipo Slater (Slater type orbitals, STOs), mas foi após a proposta de Boys [4], de uso de orbitais tipo Gaussianos (Gaussian type orbitals, GTOs) que os cálculos moleculares ganharam rapidez.

A partir desse ponto os esforços se dirigiram para as aplicações a moléculas poliatômicas, que envolvem a diagonalização de matrizes de grande dimensão ou ainda para ir além da aproximação orbital, tentando-se obter a energia de correlação [5]. Para esse último objetivo, desenvolveu-se, por exemplo, o método de Interação de Configurações, onde a aproximação orbital é usada como um meio de gerar uma base de funções ortonormais multieletrônicas (as configurações) para a expansão da função de onda. Invariavelmente, a aplicação dessas técnicas se caracteriza por um enorme esforço computacional. Em um simpósio recente [6] noticiou-se a realização de um cálculo molecular com 28 milhões de configurações!

Evidentemente, quanto maior o caráter de "força bruta" da solução (como no exemplo acima) menos apropriada ela é para a visualização das propriedades físicas do sistema estudado.

Em contraposição à rudeza desse tipo de cálculo,

parece razoável que se deva dispender esforços no desenvolvimento de métodos novos que sejam conceitualmente mais sofisticados e, em consequência, tecnicamente mais simples. As tentativas nesse sentido devem passar pela criação de formalismos matemáticos poderosos.

O principal ferramental matemático para os cálculos de estrutura eletrônica têm sido os **métodos variacionais**, com destaque para o método Rayleigh-Ritz (RR), no qual as funções de onda são tomadas como combinações lineares de funções de base mono ou multieletrônicas, com os coeficientes de expansão determinados pela solução de uma equação secular. Abrindo mão da ortogonalidade das funções de base em favor de uma convergência mais rápida, costuma-se usar expansões nas quais essas funções têm a mesma forma analítica, diferindo entre si por valores de parâmetros não-lineares. Este tem sido o procedimento na resolução [7] das equações de Hartree-Fock-Roothaan, onde os parâmetros não-lineares são em geral expoentes de STOs ou GTOs.

O Método da Coordenada Geradora (MCG), que surgiu na literatura da Física Nuclear inventado por Wheeler e colaboradores [8,9], representa um avanço em relação a essa última técnica. O *ansatz* MCG é formado por uma superposição linear contínua (integral) de funções rotuladas por uma (ou várias) **coordenada geradora** (CG). A equação de

autovalores é uma equação integral e sua solução exata deve fornecer como resultados os **limites** para o método RR correspondente.

Esta expectativa no entanto diluiu-se com as primeiras aplicações. Sendo em geral inviável o trabalho analítico no MCG, a opção pela discretização **não** tem se orientado pela formulação integral de origem, ao contrário, costuma-se aceitar a equivalência entre o MCG discreto e o método RR. Os valores discretos da CG têm sido otimizados, isto é, escolhidos por critérios variacionais (discretização variacional, DV) ignorando-se qualquer critério de integração numérica.

Essa equivalência entre o MCG e o método RR evidentemente acrescenta muito pouco às técnicas de cálculo em uso, praticamente só refinamentos formais.

No entanto, muito pouco esforço foi dispendido no sentido de se apoiar na formulação integral do MCG para a discretização, provavelmente devido a dificuldades formais que surgiram em conexão com o método. Indo em sentido contrário à tendência generalizada, isto é, à opção por RR, pretende-se no presente trabalho estabelecer as bases de uma **discretização integral** (DI) no MCG. Essa pretensão demanda tanto o estabelecimento de uma base teórica para a DI quanto a proposição de técnicas para a integração numérica.

O primeiro objetivo é alcançado no Capítulo II, onde se mostra que as dificuldades formais inerentes ao método podem ser superadas. Nesse mesmo capítulo se discutem procedimentos para a efetivação da DI, com aplicação a um problema clássico simples.

No Capítulo III, estuda-se a aplicação a um problema modelo que faz a conexão entre os pontos estudados no capítulo anterior, que são de caráter geral, e os cálculos atômicos e moleculares na aproximação orbital. Uma nova técnica de integração é proposta, a qual mostra grande potencial para cálculos de estrutura eletrônica.

Finalmente, no Capítulo IV, propõe-se um método para sistemas multieletrônicos mantendo-se a aproximação orbital através do *ansatz* do MCG, numa abordagem completamente oposta às aplicações anteriores do método. As equações monoeletrônicas de autovalores são deduzidas e um algoritmo para a sua solução é implementado, incluindo a DI. As aplicações são feitas a átomos indo do Hélio ao Neônio.

Conclui-se com uma discussão dos resultados obtidos e com propostas para trabalhos futuros, na mesma linha.

CAPÍTULO I. INTRODUÇÃO AO MÉTODO DA COORDENADA GERADORA

1.1. HISTÓRICO

A maior parte da literatura sobre o Método da Coordenada Geradora se refere à discussão de aspectos coletivos de núcleos atômicos. Realmente, o método foi introduzido em 1953 por Hill e Wheeler [8] com o objetivo de relacionar o movimento coletivo com o das partículas individuais no problema da fissão. A formulação variacional do método e sua aplicação direta a um problema de estado ligado foram apresentadas em seguida, respectivamente, por Griffin e Wheeler [9] e Griffin [10], em 1957. Deve-se citar também a importante discussão feita por Peierls e Yoccoz [11] no mesmo ano. As primeiras aplicações envolveram a chamada Aproximação do Recobrimento Gaussiano (Gaussian Overlap Approximation, GOA) [9,10]. Mais recentemente, alguma atenção foi dada à aplicação do MCG a problemas de espalhamento [12] e reações nucleares [13,14]. Foram publicados Anais de simpósios realizados na área nuclear por Mihailovic e Rosina [13] (1973) e Bouten e van Leuven [14] (1975). Revisões da literatura até então foram publicadas por Giraud, Le Tourneux e Osnes [15] e por Wong [16], ambas em 1975.

Wong [17], em 1970, identificou a aplicação do MCG com a solução da equação de Schrödinger em um espaço

truncado, tornando assim a sua abrangência bastante maior , isto é, o método deixou de se limitar a problemas de movimento coletivo.

As aplicações na área de Física Atômica e Molecular sucederam a referência 17 , com destaque para: cálculos de estrutura eletrônica em átomos pequenos envolvendo correlação explícita (" r_{ij} ") na função de onda, Winkler e Porter [18] (1974) e Takkar e Smith [19] (1977); cálculos de estrutura eletrônica em moléculas explorando a conexão MCG-Interação de Configurações, Laskowski *et al.* [20] (1976, 1978); teoria não-adiabática de moléculas, em vários trabalhos de Lathouwers e Van Leuven [21] (1977-1984) e cálculos não-adiabáticos, Tostes e Toledo Piza [22] (1983) e Deumens *et al.* [23] (1984); finalmente, átomos em campos elétricos, Chattopadhyay *et al.* [24] (1981). Existe também um trabalho de Mehringer [25] (1970), sobre *plasmons* moleculares, no qual o MCG é aplicado no seu contexto original (oscilações coletivas).

As seguintes aplicações em Física da Matéria Condensada foram encontradas na literatura: uma combinação do MCG com o Método de Orbitais Moleculares Alternantes aplicada ao gás de elétrons, visando estados coletivos, por Laskowski *et al.* [26] (1975); a exploração da conexão da GOA com a Aproximação de Fases Aleatórias (já anteriormente

estudada por Brink e Weiguny [27] , em 1968) aplicada ao mesmo sistema, por Johansson e da Providência [28] (1978) ; e também uma aplicação envolvendo sistemas periódicos modelo, por Kauder *et al.* [29] , em 1983.

Foi realizado um seminário sobre aplicações em Física Atômica e Molecular com publicação dos respectivos Anais [30] por Lathouwers e van Leuven, em 1980.

Outros trabalhos que tratam principalmente dos fundamentos do método são citados nos itens seguintes desse capítulo.

1.2. A FORMULAÇÃO DO MCG

Considere-se o problema de resolver variacionalmente a equação de Schrödinger independente do tempo para um sistema cujas variáveis dinâmicas são representadas por $\vec{x}$. Seja $\phi(\vec{x}, \alpha)$ uma função definida para qualquer valor real (eventualmente complexo) do rótulo α e que possui a simetria adequada ao problema. Formam-se as superposições

$$|\Psi(\vec{x})\rangle = \int f(\alpha) |\phi(\vec{x}, \alpha)\rangle d\alpha \quad (1)$$

onde os vetores $|\phi(\vec{x}, \alpha)\rangle$ e suas combinações lineares preenchem um espaço linear métrico H_{cg} , um subespaço do

espaço de Hilbert completo H . Escolhe-se a função tentativa para o método variacional na forma (1), onde α é a coordenada geradora (ou um conjunto delas) e $\phi(\vec{x}, \alpha)$ é chamada **função geradora**; $f(\alpha)$ é chamada **função peso** e deve ser determinada de modo a minimizar a energia total do sistema para cada estado*.

Escrevendo o funcional

$$E[f(\alpha)] = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}, \quad (2)$$

a condição $\partial E / \partial f = 0$ leva à **equação integral de autovaleores de Griffin-Hill-Wheeler** (equação GHW):

$$\int [H(\alpha, \beta) - E S(\alpha, \beta)] f(\beta) d\beta = 0 \quad (3)$$

onde os núcleos (*kernels*) Hamiltoniano $H(\alpha, \beta)$ e de recobrimento $S(\alpha, \beta)$ são definidos como:

$$H(\alpha, \beta) = \langle \phi(\alpha) | \hat{H} | \phi(\beta) \rangle \quad (4)$$

e

* Nesse trabalho usa-se indistintamente os termos **função** ou **vetor de estado** com o mesmo significado. A notação vetorial é usada por conveniência. A partir desse ponto, o símbolo $\vec{x}$ será omitido, voltando a ser escrito onde for necessário.

$$S(\alpha, \beta) = \langle \phi(\alpha) | \phi(\beta) \rangle, \quad (5)$$

e são claramente Hermitianos, isto é,

$$H^*(\alpha, \beta) = H(\beta, \alpha) \text{ e } S^*(\alpha, \beta) = S(\beta, \alpha). \quad (6)$$

A equação GHW é uma equação integral não trivial, com dois núcleos, devido à não-ortogonalidade da base. Suplementada com as condições de contorno apropriadas, ela define um problema de autovalores. A condição de contorno para problemas de estado ligado é simplesmente a exigência de que ψ seja de quadrado integrável, o que leva a

$$\left[\int f^*(\alpha) S(\alpha, \beta) f(\beta) d\alpha d\beta \right]^{1/2} < +\infty, \quad (7)$$

equivalendo a dizer que a função peso deve possuir norma finita na métrica não-diagonal $S(\alpha, \beta)$. A solução de (3) produz os autovalores E , as energias do sistema nos seus estados estacionários de mesma simetria de $\phi(\alpha)$, e as autofunções $f(\alpha)$, com as quais se chega às funções de estado através de (1).

A ortogonalidade das funções de estado é expressa por

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \int f_i^*(\alpha) S(\alpha, \beta) f_j(\beta) d\alpha d\beta = \delta_{ij} \quad (8)$$

Obviamente, como a base $\{|\phi(\alpha)\rangle\}$ não é ortogonal, não se pode interpretar $|f(\alpha)|^2$ como a probabilidade de encontrar o sistema descrito por Ψ no estado $\phi(\alpha)$. Essa questão das amplitudes de probabilidade fica esclarecida com a introdução de uma base ortonormal para H_{cg} (item seguinte).

1.3. SOLUÇÃO DA EQUAÇÃO DE GHW: ABORDAGENS ANALÍTICAS

A equação GHW não é evidentemente acessível, em geral, ao trabalho analítico. A não-ortogonalidade da base faz com que ela se distancie das equações integrais clássicas tratadas nos livros texto.

No entanto, algumas abordagens analíticas são de central importância para o MCG, como se mostra em seguida.

1.3.1. A Aproximação do Recobrimento Gaussiano

Na formulação original de Griffin e Wheeler [9] foi proposto que a função geradora para o movimento coletivo seria um determinante de Slater formado com as soluções do

problema de um só corpo com um potencial fictício rotulado por um "parâmetro de deformação" α . Para o estudo de vibrações coletivas considerou-se as seguintes aproximações para os núcleos:

$$S(\alpha, \beta) = \exp[-s(\beta - \alpha)^2] \quad (9)$$

e

$$\frac{H(\alpha, \beta)}{S(\alpha, \beta)} = \frac{(m\omega)^2}{16s} + \frac{\hbar}{2m} [2s - 4s^2(\beta - \alpha)^2] + \frac{1}{2} m\omega \left(\frac{\beta + \alpha}{2} \right)^2 \quad (10)$$

as conhecidas GOA e Aproximação Quadrática (Quadratic Approximation, QA). Nas fórmulas (9) e (10), s é um parâmetro que controla a largura do núcleo Gaussiano, m é a massa efetiva e ω a frequência, ambas associadas à vibração coletiva.

A forma do núcleo $S(\alpha, \beta)$ é justificada para o caso de um número grande de partículas com a função geradora escrita como a função determinantal descrita acima. Argumentou-se também que a razão $H(\alpha, \beta)/S(\alpha, \beta)$ deve nesse caso ter um ponto de sela para as "coordenadas de deformação" $(\beta - \alpha)$ e $(\beta + \alpha)/2$ iguais a zero. Essa razão foi então expandida em série de Taylor em torno desse ponto, a qual foi então truncada após os termos quadráticos, dando origem a (10).

Com os núcleos (9) e (10) encontrou-se na mesma referência a primeira solução analítica de (3), usando a

função peso tentativa para o estado fundamental

$$f_0(\alpha) = \exp\left(-\frac{1}{2} \alpha^2/a^2\right), \quad a^2 = \frac{\hbar}{m\omega} - \frac{1}{4s} \quad (11)$$

com a constante a determinada na solução, que foi feita inserindo (11) em (3) e integrando em β . Resolvendo (3) para os demais estados encontrou-se os níveis de energia igualmente espaçados o que levou, devido também à forma de $H(\alpha, \beta)$, à identificação do sistema com o Oscilador Harmônico.

Posteriormente, foi mostrado em vários trabalhos (ver, por exemplo, referência 17), que a solução $f_0(\alpha)$ para a GOA era bem mais geral, podendo ser escrita na forma

$$f_0(\alpha) = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{4\hbar s}{k}\right)^{1/4} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-i\lambda\alpha) \exp\left[-\frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{\hbar}{k} - \frac{1}{2s}\right)\right] d\lambda. \quad \dots (12)$$

Considerando a constante $\gamma = k/2s$, ($\hbar = 1$), onde $k = m\omega/2$, a solução (11) de Griffin e Wheeler corresponde apenas ao caso $\gamma < 1$. Por outro lado, para $\gamma \geq 1$, $f_0(\alpha)$ diverge e esse fato leva a considerações fundamentais sobre o espaço H_{cg} , discutidas no item 1.5.

No Capítulo III dessa tese será apresentada uma outra solução analítica da equação GHW análoga à exposta acima. No entanto, esse procedimento não representa uma maneira

sistemática de se resolver (3) pois a forma da solução $f(\alpha)$ deve ser imaginada. Além disso, pode levar a soluções restritas como o caso citado acima.

1.3.2. Construção de uma Base Ortonormal para H_{cg}

Uma solução sistemática (mas nem por isso de viabilidade analítica geral) é obtida ao se ortonormalizar a base $\{|\phi(\alpha)\rangle\}$ e diagonalizar $\hat{H}$ na nova base [31,32].

Assume-se que o núcleo $S(\alpha, \beta)$ seja do tipo Hilbert-Schmidt, isto é, de quadrado integrável

$$\int |S(\alpha, \beta)|^2 d\alpha d\beta < +\infty \quad (13)$$

(em caso contrário isso pode ser conseguido por renormalização da função geradora [31]). Resolve-se a equação de Fredholm do 2º tipo

$$\int S(\alpha, \beta) u_n(\beta) d\beta = \lambda_n u_n(\alpha) \quad (14)$$

para a qual existem métodos conhecidos de solução, obtendo-se os autovalores λ_n e autovetores $u_n(\alpha)$. Constrói-se então a base ortonormal para H_{cg} formada pelos vetores

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{\lambda_n}} \int d\alpha u_n(\alpha) |\phi(\alpha)\rangle, \quad \lambda_n \neq 0. \quad (15)$$

Finalmente, o Hamiltoniano é diagonalizado nessa base, obtendo-se de forma trivial

$$\sum_m H_{nm} C_m = E C_n, \quad |\psi\rangle = \sum_n C_n |n\rangle, \quad (16)$$

onde os $|C_n|^2$ representam agora a probabilidade de encontrar o sistema representado por ψ no estado $|n\rangle$.

A solução de (16) proporciona os autovalores E e os coeficientes C_n com os quais se obtém $f(\alpha)$ por

$$f(\alpha) = \sum_{n, \lambda_n \neq 0}^{\infty} \frac{C_n u_n(\alpha)}{\sqrt{\lambda_n}} \quad (17)$$

Um exemplo de solução analítica usando esse procedimento aparece na referência 31 para o oscilador harmônico com uma Gaussiana transladada como função geradora. Esse problema acaba por ser o mesmo resolvido por Griffin e Wheeler [9] usando a GOA e a QA. Outra aplicação usando o modelo de Lipkin para um sistema de férmions pode ser vista na referência 32.

Cedo atentou-se para a impossibilidade geral de se realizar soluções analíticas, exatas ou com aproximações acuradas, optando-se então pela discretização, tratada em seguida.

1.4. SOLUÇÃO DA EQUAÇÃO DE GHW: A DISCRETIZAÇÃO

A discretização como opção para se resolver (3) foi logo introduzida nas aplicações em Física Nuclear (ver por exemplo, referência 33). Já um estudo sistemático de suas características em aplicações a problemas modelo foi feita mais recentemente por Chattopadhyay *et al.* [34]. Devido a algumas propriedades especiais de H_{cg} existem problemas formais envolvidos com o processo de discretização . Nesse item limita-se a descrever esse processo, deixando os aspectos formais e suas consequências para o próximo item . O algoritmo descrito em seguida para a discretização de (3) é o mesmo de [34]:

Considerando inicialmente, por simplicidade, que os N pontos de discretização $\{\alpha_k\}$ são escolhidos igualmente espaçados, com um incremento $\Delta\alpha$, e redefinindo a função peso no ponto α_k como

$$f(\alpha_k) \leftarrow f(\alpha_k) \Delta\alpha \quad (18)$$

então (3) se reduz à equação secular standard para uma base não-ortogonal discreta

$$\sum_{\ell=1}^N [H(\alpha_k, \alpha_\ell) - E S(\alpha_k, \alpha_\ell)] \bar{f}(\alpha_\ell) = 0 \quad (19)$$

correspondendo à função de onda dada por

$$|\Psi\rangle = \sum_{k=1}^N \bar{f}(\alpha_k) |\phi(\alpha_k)\rangle. \quad (20)$$

O primeiro passo para a solução de (19) consiste em resolver a equação

$$\sum_{\ell=1}^N S(\alpha_k, \alpha_\ell) \bar{u}_n(\alpha_\ell) = \bar{\lambda}_n \bar{u}_n(\alpha_k) \quad (21)$$

(onde a barra simplesmente indica que se trata de resultado obtido pela discretização) por diagonalização trivial da matriz **S**. Forma-se então, por ortonormalização canônica [35], a base de vetores ortonormais

$$|\bar{n}\rangle = \frac{1}{\sqrt{\bar{\lambda}_n}} \sum_{k=1}^N \bar{u}_n(\alpha_k) |\phi(\alpha_k)\rangle. \quad (22)$$

O Hamiltoniano é diagonalizado nessa base, resolvendo-se

$$\sum_{m=1}^N H_{nm} \bar{C}_m = E \bar{C}_n \quad (23)$$

e os valores discretos $f(\alpha_k)$ da função peso são recuperados por

$$f(\alpha_k) = \sum_{n=1}^N \frac{\bar{C}_n \bar{u}_n(\alpha_k)}{\sqrt{\bar{\lambda}_n}} \quad (24)$$

Como se vê, o processo é inteiramente análogo ao descrito no item anterior, isto é, é a sua versão discreta. As equações matriciais correspondentes a esse processo podem ser vistas na referência 34.

N pontos (ou vetores) devem produzir, em princípio, aproximações para N estados de igual simetria, caso existam.

1.4.1. Efeitos da Dependência Linear Aproximada

Um sério problema técnico que se apresenta no processo de discretização é o da dependência linear aproximada (DLA), o qual sempre surge em maior ou menor grau quando se aumenta N. Primeiramente deve-se definir o aumento de

$N (N + \infty)$ não só como o aumento do intervalo de integração para $\Delta\alpha$ fixo, mas também da densidade de pontos, o que se consegue diminuindo $\Delta\alpha$. À medida que isso é feito, os vetores se tornam mais e mais linearmente dependentes (LD), com $S(\alpha_k, \alpha_{k+1})$ tendendo a 1 (caso ϕ seja normalizada). A matriz S tende a se tornar singular ($\det S \approx 0$) e esta é a razão pela qual a equação (19) não é resolvida pelos métodos tradicionais de inversão de matrizes. Esse problema é evitado ao se usar o procedimento representado pelas equações (21-24).

No entanto persistem problemas numéricos na diagonalização de $\hat{H}$. As propriedades do espectro de autovalores de S são bem conhecidas: os λ_n são positivos, sua soma é finita e têm um único ponto de acumulação em zero. Esta última propriedade é concomitante com a dependência linear e à medida que a malha vai se adensando, podem surgir valores muito pequenos de λ . Como os elementos de matriz de $\hat{H}$ são obtidos por

$$H_{mn} = \sum_{k, \ell} \frac{\bar{u}_m^*(\alpha_k)}{\sqrt{\lambda_m}} H(\alpha_k, \alpha_\ell) \frac{\bar{u}_n(\alpha_\ell)}{\sqrt{\lambda_n}} \quad (25)$$

a origem dos problemas fica clara: os denominadores muito pequenos de (25). Como consequência, a propriedade de aproximação superior para a energia vai se perdendo progressivamente

te.

A solução encontrada, utilizada em várias aplicações anteriores do MCG, tem sido a de truncar a matriz H pela eliminação dos vetores $|\bar{n}\rangle$ correspondentes a autovalores $\bar{\lambda}_n$ de S que são menores que um limite aceitável λ_c (o índice vem de *cut-off*). Como se verá adiante o estabelecimento desse λ_c pode ser de crucial importância para o cálculo. Se N_c for o número de vetores removidos no truncamento, então o Hamiltoniano será diagonalizado num espaço de dimensão $N' = N - N_c$, fornecendo aproximações para N' estados. Esse procedimento é mais eficiente do que simplesmente espaçar os pontos ou diminuir o seu número, pois permite aproveitar as componentes linearmente independentes (LI) de vetores quase LD, o que pode ser de grande importância para a solução [36], como se verá no item seguinte.

1.4.2. A escolha dos pontos de discretização

Em conexão com o MCG surgiram na literatura os seguintes critérios para escolha da malha $\{\alpha_k\}$:

a) determinado o ponto α_0 que minimiza

$E(\alpha) = H(\alpha, \alpha)/S(\alpha, \alpha)$, toma-se a malha de pontos igualmente espaçados em torno dele (usado, por exem-

plo, na referência 34. .

b) selecciona-se $\{\alpha_k\}$ com base em alguma regra de quadratura (usado na referência 19);

c) usa-se o método iterativo de Caurier [37] : após de terminar $\alpha_1, \dots, \alpha_{k-1}$, o próximo ponto α_k é determinado de modo a minimizar E.

É notável o fato de que apenas o critério b parece privilegiar a idéia de integração numérica da equação GHW para qualquer forma possível de $f(\alpha)$. No presente trabalho, será proposto um novo critério para escolha de pontos.

Em cálculos que não fazem menção explícita ao MCG e onde se usam expansões do tipo

$$\psi = \sum_k C_k \phi(\alpha_k), \quad (26)$$

por exemplo, cálculos Químico-Quânticos, normalmente se escolhe algum algoritmo para a otimização do conjunto dos α_k de modo a minimizar a energia total E. Essa otimização tipo "força-bruta" tem como base o método variacional RR e se considera que não existe relação entre os coeficientes C_k e os "parâmetros não-lineares" α_k . O uso desse tipo de expansão, aparentemente, se deve principalmente ao fato de

que as expansões em bases ortonormais de autovetores de algum operador (de certa forma sugeridas pela Mecânica Quântica básica) convergem muito lentamente. Uma comparação da convergência nos dois tipos de expansão para um modelo simples pode ser vista na referência 38 .

1.5. PROPRIEDADES ESPECIAIS DE H_{cg} . UMA CRÍTICA À DISCRETIZAÇÃO

Como se viu no item 1.3, já nas aplicações da GOA algumas dificuldades foram encontradas em relação ao espaço H_{cg} . Nos casos em que $\gamma \geq 1$, a função peso (12) não é uma função regular, não podendo ser obtida por solução da equação GHW. Como o vetor $|\Psi\rangle$ correspondente existe em H_{cg} , haveria então uma diferença entre H_{cg} e o espaço preenchido pelos vetores da forma (1) com $f(\alpha)$ regular.

Esse comportamento problemático de $f(\alpha)$ foi explicado no caso geral por Toledo Piza *et al.* [32]:

Restringe-se às conclusões aos casos em que $S(\alpha, \beta)$ é um núcleo de Hilbert-Schmidt. Uma importante propriedade desse tipo de núcleo é que se as autofunções de autovalores diferentes de zero preenchem um subespaço (L_1) de

dimensão infinita, os autovalores λ_n têm um ponto limite (único) para $\lambda = 0$ (o subespaço complementar, preenchido pelas autofunções de autovalores iguais a zero, é L_0).

Já foi visto que os vetores $|n\rangle$ de (15) formam uma base ortonormal para H_{cg} , tal que qualquer vetor $|\psi\rangle$ desse espaço pode ser escrito como

$$|\psi\rangle = \sum_{n, \lambda_n \neq 0}^{\infty} C_n |n\rangle, \quad \sum_{n, \lambda_n \neq 0}^{\infty} |C_n|^2 = 1. \quad (27)$$

Introduzindo a seqüência de vetores

$$|\psi^N\rangle = \sum_{n, \lambda_n \neq 0}^N C_n |n\rangle \quad (28)$$

é fácil verificar que qualquer $|\psi^N\rangle$ dessa seqüência pode ser gerado através do *ansatz* (1) por

$$|\psi^N\rangle = \int f_N(\alpha) |\phi(\alpha)\rangle d\alpha, \quad (29)$$

com

$$f_N(\alpha) = \sum_{n, \lambda_n \neq 0}^N \frac{C_n u_n(\alpha)}{\sqrt{\lambda_n}}, \quad (30)$$

as quais têm norma finita (quadrado integrável, L^2_α), uma vez que

$$\int |f_N(\alpha)|^2 d\alpha = \sum_{n, \lambda_n \neq 0}^N \frac{|C_n|^2}{\lambda_n} < +\infty \quad (31)$$

onde se usou a propriedade de ortonormalidade das $u_n(\alpha)$

$$\int u_n^*(\alpha) u_{n'}(\alpha) d\alpha = \delta_{nn'}. \quad (32)$$

Mas quando $N \rightarrow \infty$ a convergência da série (31) não fica garantida, pois depende do decréscimo relativo de $|C_n|^2$ (fator dinâmico) e λ_n (fator geométrico), e então $f(\alpha)$ pode ou não ser L^2_α . Nos casos negativos, existirão vetores de H_{cg} que não poderão ser obtidos pela solução direta da equação GHW, ou equivalentemente, não poderão ser escritos na forma (1). Na referência 32 comenta-se também que:

- 1) o espaço preenchido pelos vetores $|n\rangle$, isto é, H_{cg} , é o fecho do espaço, em geral aberto, dos vetores que podem ser escritos na forma (1);
- ii) nos casos em que L_1 possui dimensão finita esses espaços coincidem (ver exemplo na mesma referência) e
- iii) se $f(\alpha)$ é regular ou não é um fato que só pode ser conhecido com o uso explícito de $\hat{H}$, isto é, não se pode saber *a priori*.

Essas propriedades de H_{cg} têm implicações no processo de discretização da equação GHW. A primeira se refere ao truncamento dos autovalores de $S(\alpha, \beta)$ e foi estudada por Galetti e Toledo Piza [36]. Nos casos em que $|C_n|^2$ decresce mais lentamente que λ_n (não- L^2_α) a escolha de um valor arbitrário para λ_c pode remover vetores que são importantes para o problema, cuja existência é concomitante com o alto grau de dependência linear dos vetores correspondentes da base não-ortogonal. Estudou-se na referência 36 como varia o erro na energia para diferentes valores de λ_c concluindo pela sua escolha cuidadosa, com o menor valor possível compatível com o nível de ruído numérico.

Como uma segunda implicação, uma crítica mais séria que pôs em dúvida a validade das técnicas de discretização foi feita por Broeckhove e Deumens [39]: argumentou-se que para que as fórmulas (19) e (20) fossem aplicáveis, seria sempre necessária uma $f(\alpha)$ do tipo L^2_α e que mesmo essa condição não seria suficiente, necessitando-se também de uma técnica de integração sofisticada. A impossibilidade de se conhecer previamente o caráter da função peso certamente representava um obstáculo à discretização como foi inicialmente proposta e os critérios de escolha de pontos já mostravam desde as primeiras aplicações uma evidente opção variacional (critérios a e c, sub-item 1.4.2). Na referên-

cia 39 os autores explicaram o "paradoxo" gerado pelos bons resultados obtidos com a discretização (ref. 34) usando uma prova de que a expansão em uma base discreta (não única) dada por (26) converge, e sugerindo então que a equação que estaria sendo resolvida na referência 34 seria a equação secular trivial

$$\sum_k (H_{kl} - ES_{kl}) C_l = 0 \quad (33)$$

com os coeficientes de expansão funcionalmente independentes dos α_k . O MCG discreto seria então equivalente ao método do RR. Além disso, foi proposta a otimização do conjunto $\{\alpha_k\}$ visando uma convergência mais rápida para E e ψ , tendo sido introduzida a técnica chamada **discretização variacional** para a escolha de pontos, como uma variação da técnica de Caurier [37], na qual a determinação do k -ésimo ponto necessitaria da diagonalização de uma matriz secular 2×2 e não $k \times k$. A DV foi aplicada ao Oscilador Harmônico usando Gaussianas transladadas [39] e ao átomo de Hidrogênio usando orbitais Gaussianos [40].

Para os propósitos do presente trabalho serão consideradas DV todas as aplicações que envolvem otimização do conjunto $\{\alpha_k\}$. Deve-se atentar para a diferença fundamental entre a convergência pela base discreta e a técnica DV de escolha de pontos.

1.6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O MCG foi desenvolvido com o objetivo de tratar o movimento coletivo em núcleos atômicos, tendo nesse objetivo, no entanto, sucesso limitado [41]. As suas melhores aplicações se referem ao seu uso como alternativa variacional para a equação de Schrödinger.

Por outro lado, se na discretização ele corresponde à técnica RR, as vantagens do seu uso são quase que apenas formais, a não ser no que respeita à introdução do λ_c (não se têm notícia da utilização de tal controle em outros cálculos RR).

Um possível avanço seria a exploração do caráter contínuo do método mesmo na sua versão discreta, após um estudo formal mais aprofundado da discretização no que diz respeito à convergência dos coeficientes de expansão para $f(\alpha)$. O restante desse trabalho trata desse objetivo e de aplicações a cálculos atômicos.

CAPÍTULO II. UMA FUNDAMENTAÇÃO PARA A DISCRETIZAÇÃO INTEGRAL NO MCG [42]

Como se viu no capítulo anterior, argumentou - se na literatura, com base em propriedades de H_{cg} , que o MCG discreto corresponderia ao método RR. Essa proposição foi levada ao extremo de se aplicar a DV a um problema que envol_{ve} sabidamente uma função peso regular [40]. No entanto, existem pelo menos duas razões para que se procure recuperar a idéia de discretização integral no MCG:

1. Em casos L^2_α a equação (19) é claramente a versão discreta da equação GHW. O problema de se efetivar a DI é somente técnico e sua solução deve ser procurada, comparando-se então, na eficiência, DV e DI.
2. Nos casos não- L^2_α pode-se apelar para a argumentação [32] de que se L_1 possui dimensão finita então $f(\alpha)$ é regular. Ora, esse é justamente o caso da discretização, onde L_1 é obviamente finito. Aumentando N a dimensão de L_1 aumenta mas permanece finita. Parece então que uma aplicação da discretização deve envolver sempre uma função peso L^2_α , mesmo que a solução não seja estável para N crescente.

Em vista destes argumentos, um estudo formal da

discretização, além dos já existentes, se faz necessário, tendo em vista a possibilidade de se realizar a DI, seja $f(\alpha)$ regular ou não. Isso é feito nesse capítulo, com aplicação a um problema simples, mas ilustrativo.

2.1. TEORIA

No que segue, usa-se o índice superior N para indicar "discretização com N pontos". Por exemplo, a aproximação $|\Psi^N\rangle$ de $|\Psi\rangle$ é escrita como

$$|\Psi^N\rangle = \sum_{k=1}^N F_K^N |\phi(\alpha_k)\rangle \quad (34)$$

onde os F_K^N são coeficientes de expansão que podem ou não convergir para uma função regular. Evidentemente há uma grande arbitrariedade nessa definição de $|\Psi^N\rangle$ pois existem infinitos conjuntos diferentes de N pontos. No entanto, esse fato não é relevante para as conclusões a que se pretende chegar, isto é, não é importante saber qual é o conjunto de pontos usado em (34).

Passando para a base ortonormal dos vetores $|\bar{n}\rangle$ de (22), obtem-se

$$|\psi^N\rangle = \sum_{n=1}^N \bar{C}_n |\bar{n}\rangle, \quad \sum_{n=1}^N |\bar{C}_n|^2 = 1. \quad (35)$$

O ponto de partida consiste em verificar que (14) é uma equação de Fredholm com um núcleo de quadrado integrável, a qual admite trivialmente uma solução numérica [43] que pode ser escrita como (21). Em vista disso, pode-se admitir que os vetores $|n\rangle$ e $|\bar{n}\rangle$ se tornem arbitrariamente próximos com o aumento de N , ou, equivalentemente, que se possa sempre encontrar um número positivo ϵ tal que a condição "forte" (ver Apêndice A) seja satisfeita:

$$\| |n\rangle - |\bar{n}\rangle \| < \epsilon / N^2. \quad (36)$$

Então,

$$\begin{aligned} \left\| \sum_{n=1}^N \bar{C}_n (|n\rangle - |\bar{n}\rangle) \right\| &\leq \sum_{n=1}^N \left\| \bar{C}_n (|n\rangle - |\bar{n}\rangle) \right\| = \\ &= \sum_{n=1}^N |\bar{C}_n| \| |n\rangle - |\bar{n}\rangle \| < \sum_{n=1}^N \| |n\rangle - |\bar{n}\rangle \| < \epsilon / N \end{aligned}$$

... (37)

onde usa-se (35) e a desigualdade triangular generalizada. O resultado acima implica que o primeiro termo da desigualdade (37) deve se tornar muito pequeno ao se aumentar N .

Desenvolvendo esse termo, com o uso de (15) e (22) chega-se a

$$\int \sum_{n=1}^N \frac{\bar{C}_n u_n(\alpha)}{\sqrt{\lambda_n}} |\phi(\alpha)\rangle d\alpha \approx \sum_{k=1}^N \left[\sum_{n=1}^N \frac{\bar{C}_n \bar{u}_n(\alpha_k)}{\sqrt{\lambda_n}} \right] |\phi(\alpha_k)\rangle \quad \dots(38)$$

Tomando agora (24) para definir os coeficientes de expansão, chega-se a

$$\int f_N(\alpha) |\phi(\alpha)\rangle d\alpha \approx \sum_{k=1}^N F_K^N |\phi(\alpha_k)\rangle \quad (39)$$

onde as funções

$$f_N(\alpha) = \sum_{n=1}^N \frac{\bar{C}_n u_n(\alpha)}{\sqrt{\lambda_n}} \quad (40)$$

são L^2_α . Realmente,

$$\int |f_N(\alpha)|^2 d\alpha = \sum_{n=1}^N \frac{|\bar{C}_n|^2}{\lambda_n} < +\infty \quad (41)$$

já que N é sempre finito. Essa equação é semelhante a (31) e as conclusões sobre a convergência da série são as mesmas.

A convergência das funções $f_N(\alpha)$ para $f(\alpha)$ não pode ser escrita em geral como

$$f(\alpha) = \lim_{N \rightarrow \infty} f_N(\alpha) , \quad (42)$$

mas sim na forma

$$|\psi\rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \int f_N(\alpha) |\phi(\alpha)\rangle d\alpha , \quad (43)$$

onde a tomada do limite e a integral comutam ou não, dependendo do decréscimo relativo de $|C_N|^2$ e λ_n na soma (41).

2.2. ASPECTOS TÉCNICOS: UMA PROPOSTA PARA A DISCRETIZAÇÃO INTEGRAL

A equação (39) é fundamental. Primeiramente, deve-se observar que o seu lado direito **não representa necessariamente** a discretização da integral do lado esquerdo mas que ambos meramente geram aproximações para o mesmo vetor $|\psi\rangle$. Se os F_k^N convergirem para $f_N(\alpha)$ ter-se-á conseguido a DI. Caso contrário, simplesmente RR (base discreta). Existem dois tipos de situação a se considerar:

i) Em casos favoráveis, quando $|C_n|^2$ decresce mais rapidamente que λ_n , $f(\alpha)$ é $\frac{1}{\lambda_n}$ e a equação

GHW tem (19) como sua real versão discreta, com uma solução estável para a função peso. No entanto, para uma integração pobre, os coeficientes F_k^N podem não convergir para $f(\alpha)$ sendo então os resultados piores que os DV, ao menos para a energia.

Uma boa integração não é determinada somente e necessariamente por uma técnica sofisticada mas principalmente por um conhecimento qualitativo prévio da forma da função peso [44], com base em argumentos físicos. Eventualmente, uma simples mudança de rótulos (ver capítulo seguinte) na função geradora pode ser eficiente para tornar a função peso passível de discretização com pontos igualmente espaçados.

Uma vez atingida a convergência, um primeiro cálculo deve servir para a visualização da forma da função peso e conseqüentemente de um intervalo de integração truncado onde ela seja relevante. Pode-se então ajustar a malha para esse intervalo e realizar um cálculo definitivo para um dado N .

ii) Nos casos opostos, se λ_n decresce mais rapidamente que $|C_n|^2$, a norma da função peso deve crescer sem limite com o aumento de N . Aumentando a densidade de pontos na malha, os vetores vão apresentar DLA, freqüentemente irrelevante no caso anterior mas muito importante no

presente [36] , causando problemas numéricos. Para se evitar tais problemas deve-se usar o procedimento usual de truncamento, fixando λ_c . A versão discreta da equação GHW passa a ser

$$\sum_{\ell=1}^N [H(\alpha_k, \alpha_\ell) - E S(\alpha_k, \alpha_\ell)] \bar{f}_{N'}(\alpha_\ell) = 0 \quad (44)$$

com $N' = N - N_c$. De acordo com os argumentos apresentados em [36] , a malha deve ser a mais densa possível e λ_c o menor possível. Preenchendo o intervalo de integração apropriado, a solução para a função peso tenderá a se estabilizar em alguma $f_{N'}(\alpha)$ de quadrado integrável, concordando com a referência 36 , onde se prevê a estabilização de E em uma aproximação superior, ao se fixar λ_c . Essa aproximação será tanto pior quanto maior for λ_c .

Um ponto a ser considerado é que devido aos ruídos numéricos a DV é tão inábil quanto a DI para obter os estados que podem ser importantes para a solução mas que correspondem a um alto grau de DLA.

É conveniente lembrar aqui que, como já foi citado no final do Capítulo I, a aplicação da DV não implica necessariamente a expansão em uma base discreta. Eventualmente, a DV pode levar à função peso, principalmente em casos L^2 . A comparação com a DI em um caso em que isso po

de acontecer é feita no Capítulo III. Ainda assim, a convergência para $f(\alpha)$, e conseqüentemente para Ψ , deve ser mais lenta que com a DI, pois é bem conhecido que a otimização de E não leva necessariamente a uma boa função de onda.

Concluindo a comparação, em ambos os casos i e ii, um procedimento tipo DV mesmo levado aos últimos termos (otimização por "força bruta") parece ter a única vantagem de uma possível convergência mais rápida para um certo estado visado, e.g., o estado fundamental. Já os melhoramentos esperados com a DI são:

- 1) economia de tempo computacional, ao se evitar a otimização de parâmetros não-lineares (ou valores discretos da CG);
- 2) uma representação adequada de vários estados excitados em uma única diagonalização (obviamente quando eles existirem com a mesma simetria da função geradora), enquanto na DV os pontos são escolhidos visando um só estado e o procedimento deve ser repetido para cada um deles;
- 3) a construção de uma melhor função de onda, ao se preencher de forma mais efetiva o intervalo de integração, evitando a otimização do valor médio de um determinado operador em detrimento dos demais.

2.3. APLICAÇÃO DA DISCRETIZAÇÃO INTEGRAL

No exemplo seguinte, assim como nos demais capítulos dessa tese, será tentada a DI para as aplicações do MCG, procurando-se usar um critério de integração numérica para a escolha dos pontos de discretização. A escolha mais simples consiste em uma malha de pontos igualmente espaçados numa região onde a função peso tenha maior relevância. Para se encontrar essa região, uma primeira tentativa pode ser centrar a malha em α_0 . Mas em certos casos esse procedimento pode ser danoso (ver Capítulo III), deixando de fora vários estados relevantes de H_{cg} . Isso deve acontecer, por exemplo, quando a função peso não for simétrica em relação a α_0 , o que decorre da simetria do problema. Nesses casos, deve-se recorrer a argumentos físicos para inferir uma forma aproximada da função peso (como na referência 44c) como um guia para se encontrar a malha adequada.

2.3.1. Aplicação ao Oscilador Harmônico com Gaussianas Transladadas

Esse problema é conveniente para ilustrar os re

sultados do ítem 2.2 , já que a função peso será $L\alpha^2$ ou não- $L\alpha^2$ conforme a largura da função geradora for respectivamente menor ou maior (igual) que a da função de onda. Ele foi usado na referência 39 para ilustrar a DV e pode-se então comparar os resultados.

A função geradora é (não normalizada)

$$\phi(x, \alpha) = \exp[-2s(x-\alpha)^2] , \quad (45)$$

onde o parâmetro s controla a sua largura. Como é bem sabido, a largura da função de onda do estado fundamental do oscilador é controlada por $k = m\omega/2$, onde m e ω são sua massa e frequência angular respectivamente. Para gerar $\Psi(x)$ através de (1) , deve-se considerar o valor do parâmetro $\gamma = k/2s$. Para $\gamma < 1$, $f(\alpha)$ é dada por (11); para $\gamma = 1$ é uma distribuição delta e para $\gamma > 1$ uma distribuição ainda "pior".

Com a função geradora dada por (45), esse problema é totalmente equivalente à aplicação da GOA e da QA [31]. Então os núcleos são (9) e (10) , com $\hbar=m=1$ e onde k é feito igual a 0,5 para reproduzir o espectro do oscilador.

A simetria do problema mostra que $\alpha_0 = 0$ e que a função peso deve ser simétrica em relação a ele. Optou

se então por uma malha de pontos igualmente espaçados centrada em α_0 . Os resultados obtidos para a função peso são:

- i) $\gamma < 1$, os coeficientes convergem rapidamente para $f(\alpha)$; aumentando γ a função peso se estreita, apresentando oscilações para α crescente (Figura 1);
- ii) $\gamma = 1$, os coeficientes caem sobre elementos de uma sequência delta que se estreitam à medida que N cresce ou λ_c decresce (Figura 2); para λ_c fixo a solução é estável;
- iii) $\gamma > 1$, os coeficientes caem sobre uma função que mostra comportamento similar à anterior (sugerindo uma singularidade na origem), a qual oscila e se alarga mais e mais à medida que γ cresce; fixando-se λ_c a solução também tende a se estabilizar, como prevê a equação (44).

A Tabela I mostra os resultados para o espectro do oscilador em vários cálculos. Como se pode ver, a qualidade da DI cresce à medida que γ diminui, enquanto $\gamma \geq 1$. Esse fato deve ocorrer também com a DV pois se deve à natureza do problema e não à técnica. Para $\gamma < 1$ a DI trabalha otimamente. Outra observação é que, como foi previsto no início deste item, a DI fornece aproximações para N' esta -

Figura 1 . Funções peso do estado fundamental do Oscilador Harmônico para vários valores de γ .

(a) $\gamma = 0,50$, (b) $\gamma = 0,90$, (c) $\gamma = 0,99$. As funções foram ajustadas de modo que $f_{\max}(\alpha) = 1,0$.

Figura 2. Duas aproximações para a função delta ($\gamma = 1,0$)
no problema do Oscilador Harmônico. $N = 11$,
 (a) $\lambda_c = 10^{-7}$ e (b) $\lambda_c = 10^{-8}$.

TABELA I. Vários cálculos DI para o Oscilador Harmônico. As energias estão em unidades de $h\nu$. O conjunto de pontos inclui $\alpha_0 = 0$ e é simétrico em relação a ele. Para todos os cálculos $k = 0,5$ e $N_C = 0$ exceto para $c(N_C = 5, \lambda_C = 10^{-7})$, $d(N_C = 4, \lambda_C = 10^{-8})$ e $g(N_C = 1, \lambda_C = 10^{-12})$.

Calc.	N	γ	$\Delta\alpha$	E_0	E_1	E_2	E_3	E_4
(a)	7	5/8	0,5	0,5000002	1,50002	2,5002	3,506	4,53
(b)	11	5/8	0,5	0,5*	1,5*	2,5*	3,5*	4,500001
(c)	11 ($N' = 6$)	1,0	0,2	0,50000008	1,5000001	2,5002	3,502	4,54
(d)	11 ($N' = 7$)	1,0	0,2	0,5*	1,5000001	2,5000002	3,5002	4,5002
(e)	11	5/4	0,2	0,5*	1,5*	2,500002	3,5003	4,5004
(f)	11	5/3	0,5	0,500002	1,5002	2,5009	3,52	4,5
(g)	15 ($N' = 14$)	3,0	0,6	0,5008	1,507	2,57	3,7	5,0
	Exato			0,5	1,5	2,5	3,5	4,5

* Exato até oito decimais.

dos em cada diagonalização.

Pode-se agora comparar o cálculo DV de Broeckhove e Deumens [39] e o cálculo (g) da Tabela I, ambos com $\gamma = 3$. A energia do estado fundamental obtida na referência 39 após 8 interações foi $E = 0,50008$. Embora não conste explicitamente desta referência, o seguinte processo parece ter sido usado: na primeira interação foi determinado α_0 ; nas demais foram determinados, em cada uma, dois pontos variacionais simétricos $\pm \alpha_k$, de modo que se pode concluir que a matriz diagonalizada na última interação tinha dimensão 15×15 . No cálculo (g) da Tabela I obteve-se uma energia um pouco pior para o mesmo estado mas uma boa descrição do espectro do oscilador. Quando ao tempo computacional, ele é evidentemente muito menor que o do cálculo iterativo DV [39]. Infelizmente os pontos variacionais não foram listados nessa referência e então não foi possível comparar as funções de onda obtidas.

2.4. CONCLUSÕES

Argumentou-se nesse capítulo que, como a discretização trabalha em espaços truncados de dimensão finita N , as soluções aproximadas da equação GHW, $f_N(\alpha)$, são L^α

e não existem obstáculos formais ao uso geral da DI, contra
riamente ao que se tem proposto na literatura [39,40].

Nas aplicações do método RR, a escolha dos parâmetros não lineares é independente do processo de solução da equação de autovalores. Em contraposição, a DI pode ser apresentada como a técnica na qual esses processos são acoplados, através da função peso $f(\alpha)$.

Se $f(\alpha)$ é regular, a DI deve superar outras técnicas existentes. Caso contrário, se $f(\alpha)$ é singular, ela se mostra competitiva, mesmo que a DV seja mais efetiva para a energia de um determinado estado.

A representação integral do MCG envolve elegância formal e conveniência prática. A possibilidade de manter tal representação mesmo na aproximação numérica é certamente a principal conclusão desse capítulo.

CAPÍTULO III. APLICAÇÃO A UM PROBLEMA MODELO: O ÁTOMO DE HIDROGÊNIO COM UMA FUNÇÃO GERADORA GAUSSIANA.

Um dos objetivos desse trabalho é o de estudar como o MCG pode contribuir nos cálculos atômicos e moleculares, principalmente no que diz respeito ao refinamento de técnicas de cálculo que mantêm a aproximação orbital. É interessante testar a DI em um problema simples mas que mantenha algumas características de problemas mais trabalhosos.

Como se viu no capítulo anterior, o MCG e a DI devem apresentar sua melhor performance em casos que envolvam uma função peso L_α^2 . Afortunadamente, o problema de representar os orbitais do Hidrogênio usando Gaussianas esféricas como funções geradoras mantém essa característica.

Tal problema foi tomado como ponto de partida nos testes, realizados principalmente na década de 60 [45] mas que seguem até os dias atuais [45d], para o uso de orbitais Gaussianos em cálculos que envolvem sistemas multieletrônicos (principalmente moléculas). A idéia em princípio era a de substituir STOs, com os quais se pode gerar aproximações acuradas de orbitais atômicos, por combinações lineares de Gaussianas, com base na fórmula (49).

Explicitamente no contexto do MCG, ele foi aplicado como um primeiro teste para a discretização [34] e

no uso da DV [40]. A maioria dos exemplos citados, incluindo os da referência 45, corresponde à DV com diferentes algoritmos de otimização de parâmetros não-lineares, sendo então um caso ótimo para comparação com a DI.

Outro ponto a se destacar é que nesse caso H_{cg} coincide com H , isto é, a solução exata da equação GHW deve fornecer resultados exatos. Um exemplo de integração analítica é então fornecido no primeiro item. Já a discretização, tratada nos demais itens, deve ter os resultados exatos como limite.

3.1. UM EXEMPLO DE INTEGRAÇÃO ANALÍTICA DA EQUAÇÃO GHW [46]

Aqui, atenta-se para o estado fundamental do átomo de Hidrogênio com a função geradora dada por (não normalizada)

$$\phi(r, \alpha) = \exp(-\alpha r^2) \quad (46)$$

com os correspondentes núcleos

$$H(\alpha, \beta) = 3\pi^{3/2} \alpha \beta (\alpha + \beta)^{-5/2} - 2\pi (\alpha + \beta)^{-1} \quad (47)$$

e

$$S(\alpha, \beta) = \pi^{3/2} (\alpha + \beta)^{-3/2} \quad (48)$$

Lathouwers e van Leuven [21c] consideraram o mesmo problema e verificaram que uma conhecida transformada integral entre exponenciais e Gaussianas fornecia a função peso exata:

$$\exp(-\sigma r) = \frac{\sigma}{2\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \exp(-\alpha r^2) \alpha^{-3/2} \exp(-\sigma/4\alpha) d\alpha \quad (49)$$

isto é, para $\sigma = 1$

$$f_0(\alpha) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \alpha^{-3/2} \exp(-1/4\alpha). \quad (50)$$

Verificaram também que a derivação de (49) relativa a σ com as correspondentes combinações lineares gera todos os estados ns do Hidrogênio, através de um *ansatz* do tipo (1) (é interessante observar que os nodos das funções de onda ficam por conta das funções peso).

No entanto, os mesmos autores [21c] julgaram impossível a integração analítica da equação GHW para esse caso. Hurley [47], através da formulação integral do teorema de Hellmann-Feynman, chegou a uma equação similar à (3) com os núcleos (47) e (48) mas recorreu a um esquema numérico para a sua solução.

A integração analítica é efetivamente realiza-

da agora. Embora a pretensão no caso seja de apenas integrar a equação GHW, pode-se optar por um caminho mais geral que exemplifique a solução por tentativa da mesma, como se segue.

Nos seus cálculos baseados em transformadas Gaussianas para os orbitais de sistemas tipo He, Bishop e Somorjai [44c] empregaram, com base em argumentos físicos a função peso tentativa

$$G(\alpha) = \exp(-q^2/4\alpha) \alpha^{-(u+1)} \quad (51)$$

onde q e u eram parâmetros variacionais. Como se verá no próximo capítulo, essa escolha parece boa para qualquer orbital tipo $1s$ de átomos multieletrônicos. A família de funções (51) inclui a função peso exata e os parâmetros devem ser determinados na integração.

Usando a forma (51) para a função peso obtem-se:

$$\begin{aligned} \int H(\alpha, \beta) f(\beta) d\beta &= \frac{3\pi}{2} \int_0^\infty \beta^{-u} (\alpha+\beta)^{-5/2} \exp(-q^2/4\beta) d\beta \\ &- \pi^{1/2} \int_0^\infty \beta^{-(u+1)} (\alpha+\beta)^{-1} \exp(-q^2/4\beta) d\beta \end{aligned} \quad (52)$$

e

$$\int S(\alpha, \beta) f(\beta) d\beta = \frac{\pi}{2} \int_0^\infty \beta^{-(u+1)} (\alpha+\beta)^{-3/2} \exp(-q^2/4\beta) d\beta$$

.... (53)

Com a mudança de variáveis

$$\beta = \alpha/y \quad (54)$$

a equação GHW se torna

$$3\alpha \int_0^\infty y^{u+1/2} (y+1)^{-5/2} \exp(-q^2 y/4\alpha) dy - 2(\alpha/\pi)^{1/2} \int_0^\infty y^u (y+1)^{-1} \cdot \exp(-q^2 y/4\alpha) dy = E \int_0^\infty y^{u+1/2} (y+1)^{-3/2} \exp(-q^2 y/4\alpha) dy. \quad (55)$$

A equação (55) para E pode agora ser resolvida com as fórmulas das integrais definidas [48]

$$\begin{aligned} \int_0^\infty X^{v-1} (X+\xi)^{-v+1/2} \exp(-\mu X) dX &= \\ &= 2^{v-1/2} \Gamma(v) \mu^{-1/2} \exp(\xi\mu/2) D_{1-2v}(\sqrt{2\xi\mu}) \end{aligned} \quad (56)$$

e

$$\int_0^\infty X^{v-1} (X+\xi)^{-v-1/2} \exp(-\mu X) dX = 2^v \Gamma(v) \xi^{-1/2} \exp(\xi\mu/2) D_{-2v}(\sqrt{2\xi\mu})$$

.... (57)

$$(|\arg \xi| < \pi, \operatorname{Re} v > 0 \text{ e } \operatorname{Re} \mu > 0)$$

As $D_p(z)$ são funções parabólico- cilíndricas e obedecem à relação de recorrência

$$D_{p+1}(z) - z D_p(z) + p D_{p-1}(z) = 0 \quad (58)$$

Agora, na equação (55) u pode possuir valores diferentes conforme se use (56) ou (57), mas só a aplicação, na sequência, de (57), (56) e (56) fornece um valor único, $u = 1/2$. Prosseguindo encontra-se

$$3qD_{-4}(\sqrt{q^2/2\alpha}) - D_{-2}(\sqrt{q^2/2\alpha}) - E\sqrt{2/\alpha} D_{-3}(\sqrt{q^2/2\alpha}) = 0 \quad (59)$$

a qual, comparada com (58), fixa $q=1$ e $E = -1/2$ (u.a.), isto é, a energia é exata e independente de α como deve acontecer quando a equação GHW é resolvida exatamente.

Embora tenha sido dispendido pouco esforço nesse sentido, não parece fácil estender esse procedimento aos demais estados do Hidrogênio.

3.2. APLICAÇÃO DA DISCRETIZAÇÃO INTEGRAL [42]

Existe um grande número de cálculos de E e ψ para o Hidrogênio com funções Gaussianas [45], praticamente todos variacionais (DV). O mais trivial envolve um único termo na expansão, com otimização do parâmetro não-linear, levando a $E_0 = -0,4243$ (u.a.). Até quatro termos

na expansão a otimização continua trivial (ref. 45a , $E_0 = -0,49901$), mas à medida que N aumenta, deve-se inventar um algoritmo computacional para otimizar os α_k . Um fato a se destacar é que, para diferentes algoritmos, existem diferentes conjuntos $\{\alpha_k\}$ fornecendo resultados equivalentes de E_0 com um mesmo N , como era esperado.

O primeiro cálculo onde foi usado explicitamente o MCG foi o de Chattopadhyay *et al.* [34]. Com base no conhecimento da forma de $f(\alpha)$ é possível concluir que a limitação dos resultados desse cálculo ($E_0 = -0,4994$ para $N = 50$) não deve ser imputada à DI como foi feito na referência 39 , mas sim à escolha da malha centrada em α_0 (método a, sub-item 1.4.2). Esse procedimento restringe o intervalo de integração a $[0, 2\alpha_0]$, eliminando assim muitos vetores relevantes de H_{cg} , rotulados por $\alpha > 2\alpha_0$. Também a escolha de um valor alto para λ_c ($= 10^{-8}$) [49] foi prejudicial ao cálculo. Simplesmente diminuindo λ_c ($= 10^{-15}$) e, principalmente, aumentando o intervalo de integração com o uso de diferentes $\Delta\alpha_k$ ($\alpha_{\min} = 0.01$, $\Delta\alpha_k = 10^{k-3}$, $N_k = 10$, $k = 1, 5$) foram encontrados excelentes resultados para as energias E_0 e E_1 , respectivamente $-0,4999998$ e $-0,12499996$ (u.a.), com $N = 50$.

Por outro lado, esse procedimento não permite que se obtenha a função peso discreta. Ao contrário, os coe-

ficientes oscilam entre valores positivos e negativos, sem um padrão definido. Isso indica que ele corresponde ao método RR (base discreta), mas sem otimização de parâmetros não-lineares e conseqüentemente pior que a DV. A forma de $f(\alpha)$, que cresce subitamente próxima de $\alpha = 0$, atinge um máximo e cai de modo extremamente lento para α crescente, explica a ineficácia do procedimento descrito para conseguir a DI.

3.2.1. A troca de rótulos

O tipo de dificuldade citado acima pode ser evitado ao se trocar o rótulo da função geradora ou, equivalentemente, de H_{cg} . Particularmente nesse caso, escolhe-se

$$\Omega = \frac{\log \alpha}{A}, \quad A > 1 \quad (60)$$

onde um bom (não ótimo) valor encontrado para A é 8,0. Apesar do novo intervalo de integração passar a ser $[-\infty, +\infty]$ a função peso se torna mais estreita e suave, isto é, "discretizável" com pontos igualmente espaçados. Isso é facilmente explicado: à esquerda do pico o intervalo de integração passa de finito a infinito, à direita, se $\Delta\Omega$ é fixo, o in -

cremento $\Delta \alpha_k = \alpha_{k+1} - \alpha_k$ é

$$\Delta \alpha_k = \alpha_k [\exp(A \Delta \Omega) - 1] \quad (61)$$

isto é, $\Delta \alpha_k$ aumenta juntamente com α_k , o que é muito conveniente em vista de $f(\alpha)$ ser quase horizontal para α grandes. No capítulo seguinte se verá que essas características da função peso se mantêm para quaisquer orbitais atômicos Gaussianos.

Com esse procedimento a DI é conseguida. Os coeficientes de expansão passam a convergir para a função peso. Isso acontece para vários estados de simetria s obtidos em uma mesma diagonalização (ver Figura 3 para os estados $1s$ e $2s$). Outra vantagem desse procedimento é que ele praticamente elimina o problema da DLA, devido à propriedade (61). Excelentes resultados são conseguidos com conjuntos de vetores que apresentam pequeno grau de dependência linear. O número de pontos N pode então ser aumentado bem acima do que é usual, mesmo com $\lambda_c = 0$.

A Tabela II mostra os resultados de vários cálculos DI para o Hidrogênio, comparando-os com alguns cálculos DV. Esses resultados formam o mais forte argumento em favor da DI. A descrição do espectro do Hidrogênio no cálculo com $N = 50$ parece não ter precedentes na literatura (

Figura 3. Funções peso de alguns estados do átomo de Hidrogênio. (a) 1s, (b) 2s.

TABELA II. Vários cálculos DV e DI para o átomo de Hidrogênio. As energias estão em u.a..

Nos cálculos DI: (a) $\Omega_{\min} = -0,9$, $\Delta\Omega = 0,15$; (b) $\Omega_{\min} = -0,4$, $\Delta\Omega = 0,08$; (c) $\Omega_{\min} = -1,1$, $\Delta\Omega = 0,05$. Em todos $A = 8,0$.

	DV Ref. 45b N = 10	DV Ref. 40 N = 30	DI N = 10 ^a	DI N = 30 ^b	DI N = 50 ^c	Exato
$-E_0$	0,499999	0,49999999	0,4998	0,4999999994	0,4999999989	0,5
$-E_1$	0,123 [*]	**	0,1249	0,1197	0,1249999999	0,125
$-E_2$	—	—	0,05517	—	0,0555555555	0,0555...
$-E_3$	—	—	0,03052	—	0,03124999998	0,03125
$-E_4$	—	—	0,01974	—	0,01999999998	0,02
$-E_5$	—	—	—	—	0,01388888885	0,013888...
$-E_6$	—	—	—	—	0,010204080	0,010204082

* Calculado nesse trabalho.

** Os dados da referência [40] não permitiram obter os demais estados.

as energias são incluídas até E_6 mas a mesma diagonalização provê resultados até E_{12} com no mínimo cinco decimais exatas). Já o cálculo com $N = 30$ visa somente o estado fundamental, o que é possível simplesmente com a escolha apropriada de $\Omega_{\min}$ e não corresponde a qualquer tipo de otimização. Ele leva à energia mais baixa encontrada até agora para esse problema, ultrapassando mesmo o resultado DV de Arickx *et al.* [40] com o mesmo número de pontos. Isso, apesar de algo surpreendente, é facilmente explicado desde que o último [40] não é completamente otimizado. O tempo computacional gasto na DI é obviamente menor do que o que é dispendido em todo o processo de otimização e iteração na DV. Infelizmente, a lista de valores discretos da coordenada geradora na referência 40 parece em erro (nem mesmo E_0 pode ser reproduzida) e não foi possível consequentemente repetir os cálculos daquele trabalho para obter os estados excitados porventura produzidos. Para este fim, a Tabela II inclui também um cálculo de Huzinaga [45b] com 10 pontos e otimização completa, onde se pode ver que a DV não fornece boas aproximações para os estados excitados.

3.3. A FUNÇÃO DE ONDA [50]

É um fato bem conhecido que as expansões em Gaussianas, obtidas por um critério de otimização de todos os parâmetros com o objetivo de minimizar E , não levam a funções de onda acuradas [51]. Um teste crucial para a qualidade dessas funções tem sido o cálculo de aproximações inferiores para as energias do átomo de Hidrogênio, usando fórmulas clássicas que contêm $\langle \hat{H}^2 \rangle$. Schwartz [52] calculou essas aproximações inferiores para o estado fundamental do Hidrogênio usando a expansão em 10 termos totalmente otimizada de Sambe [45c], com resultados desapontadores. A razão para isso é a má avaliação de $\langle \hat{H}^2 \rangle$, que por sua vez é consequência do comportamento pobre da expansão para $r \rightarrow 0$, como foi mostrado pelo mesmo autor [51].

Johnson e Poshusta [53] introduziram a minimização da quantidade $\langle \Psi | (\hat{H} - E)^2 | \Psi \rangle$ como um critério para adaptar as expansões ao cálculo de aproximações inferiores. Os seus resultados são realmente muito bons e a melhora no cálculo de $\langle \hat{H}^2 \rangle$ poderia levar à conclusão de que uma função de onda muito melhor foi obtida. No entanto, os valores de E são piores, o mesmo acontecendo com os valores médios $\langle r \rangle$, $\langle r^{-1} \rangle$ e $\langle r^{-2} \rangle$, o que se conclui repetindo os cálculos com a função de Sambe [45c]. O defeito parece estar na otimização da função de onda para o cálculo de alguma quantidade específica.

No ítem 2.2 argumentou-se que o uso de um critério de integração para o MCG discreto poderia levar a uma melhor função de onda. Essa suposição parece ser válida mesmo no caso atual que envolve uma função peso l_α^2 , a qual pode ser determinada mesmo com a DV. O argumento é de que a integração numérica substitui a otimização de parâmetros para uma quantidade específica, devendo então a função de onda ser adequada para quaisquer valores médios.

A formulação do MCG é apropriada para uma visão simples e objetiva dos problemas envolvidos. Seja $\hat{V}$ um operador genérico. Com o núcleo $V(\alpha, \beta)$ definido por

$$V(\alpha, \beta) = \langle \phi(\alpha) | \hat{V} | \phi(\beta) \rangle \quad (62)$$

o valor médio $\langle \hat{V} \rangle$ é calculado por

$$\begin{aligned} \langle \hat{V} \rangle &= \iint d\alpha d\beta f(\alpha) f(\beta) V(\alpha, \beta) \simeq \\ &\sum_{k=1}^N \sum_{\ell=1}^N \bar{f}(\alpha_k) \bar{f}(\alpha_\ell) V(\alpha_k, \alpha_\ell). \end{aligned} \quad (63)$$

A fórmula (63) mostra que, pelo menos na aproximação numérica, $\langle \hat{V} \rangle$ depende não só da função peso mas também da forma do núcleo, isto é, da sua dependência com a CG. Lembrando a forma de $H(\alpha, \beta)$ dada por (47) e notando que, ainda para o presente problema,

$$r^n(\alpha, \beta) = 4\pi T[(n+3)/2]/(\alpha+\beta)^{(n+3)/2} \quad (64)$$

e

$$H^2(\alpha, \beta) = 2 \left\{ \left(\frac{\pi}{\alpha + \beta} \right)^{1/2} \left[1 + \frac{9\alpha\beta}{2(\alpha + \beta)} + \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{9(\alpha\beta^2 + \beta\alpha^2)}{2(\alpha + \beta)^2} - \frac{15\alpha^2\beta^2}{2(\alpha + \beta)^3} \right] - 3 + \frac{2(\alpha^2 + \beta^2)}{(\alpha + \beta)^2} \right\} \quad (65)$$

é fácil concluir que

$$\lim_{\alpha \rightarrow \infty} H(\alpha, \alpha) = \lim_{\alpha \rightarrow \infty} r^n(\alpha, \alpha) = 0, \quad n = -2, -1, \dots \quad (66)$$

mas

$$\lim_{\alpha \rightarrow \infty} H^2(\alpha, \alpha) = +\infty$$

isto é, a energia e os $\langle r^n \rangle$ são pouco sensíveis a valores grandes de α mas não o $\langle H^2 \rangle$.

O exemplo acima mostra porque a otimização dos pontos para a energia não é um bom critério para a função de onda e também sugere que o intervalo de integração relevante deve ser "democraticamente" preenchido.

Com esse último ponto em mente, parece ser conveniente escolher a malha de modo a calcular a quantidade local

$$\psi(0) = \int_0^\infty f(\alpha) d\alpha \quad (67)$$

usando a seguinte receita: iniciando-se com um $\Omega_{\min}$ abaixo do qual a função peso é desprezível (o que só pode ser estabelecido após um cálculo prévio para teste e que também depende da precisão desejada para os resultados), escolhe-se $\Delta\Omega$ de modo a preencher totalmente o intervalo (truncado) de integração para um dado N . Isso deve produzir valores médios com aproximadamente a mesma qualidade para diferentes operadores. O aumento de N deve melhorar todos eles.

Para o cálculo de aproximações inferiores à energia do estado fundamental, usou-se a fórmula de Temple [54]

$$E_T = \langle H \rangle - \frac{\langle \hat{H}^2 \rangle - \langle \hat{H} \rangle^2}{E_1 - \langle \hat{H} \rangle} \quad (68)$$

a qual é a melhor entre as fórmulas clássicas [55] para aproximações inferiores, como foi mostrado por Delves [56]. Nessa fórmula, E_1 deve ser o valor exato ou uma aproximação inferior à energia do próximo estado superior de mesma simetria. Nas referências [52] e [53] usou-se a energia exata do estado $2s$, um procedimento obviamente não realista, pois nas aplicações práticas esse valor exato não é disponível. Como a DI fornece boas aproximações para vários estados, a solução para esse problema poderia ser a seguinte: numa mesma diagonalização calcula-se aproximações superiores para E_0 e E_1 ; calcula-se então uma aproxima-

ção inferior para E_1 usando-se a fórmula de Weinstein [55], que não contém E_2 ; esse valor é então usado na fórmula de Temple (68).

Para efeito de comparação, no entanto, usa-se aqui também o valor exato de E_1 , isto é, $-0,125$ (u.a.). A Tabela III mostra os resultados de vários cálculos com N crescente para E_0 , E_T , $\langle r \rangle$, $\langle r^{-1} \rangle$, $\langle r^{-2} \rangle$ e $\psi(0)$, os quais podem ser comparados com os valores das referências 45c, 52 e 53 onde foram usadas a minimização de E (método a) ou de $\langle (\hat{H} - E)^2 \rangle$ (método b). Inclui-se também na tabela os intervalos de variação dos expoentes usados nessas referências para efeito de orientação.

Pode-se concluir da Tabela III que o método a não é realmente conveniente para o cálculo de aproximações inferiores, ou melhor, fornece uma função de onda de qualidade muito pior que a energia. Já o método b calcula ótimos valores para $\psi(0)$ e E_T sem comprometer em grande extensão os outros valores médios. Pode-se concluir que ele produz mesmo uma função de onda melhor do que o método a. Realmente a otimização de $\langle \hat{H}^2 \rangle$ obriga a que se use valores grandes de α o que leva a uma melhor integração de (67).

A aproximação presente, no entanto, parece ser melhor porque fornece valores intermediários (pelo menos) pa

TABELA III. Performance de vários tipos de funções de onda expandidas em Gaussianas. Todas as quantidades estão em u.a. Em todos os cálculos DI , A = 8,0.

N	$\Omega_{\min} \mid \Delta\Omega \mid \Omega_{\max}$	$-E_O$	$-E_T$	$\langle r \rangle$	$\langle r^{-1} \rangle$	$\langle r^{-2} \rangle$	$\Psi(0)$	Método/Referência
10	-0,35 0,16 1,25	0,499840	0,520553	1,501915	1,000159	2,000843	0,5621327	DI/Este trabalho
10	-0,377 + 0,932	0,499999	0,535899	1,500013*	0,999995	1,999739*	0,5603410	a/45c, 53
10	-0,249 - 1,563	0,499627	0,505801	1,489072	1,000693	1,997413	0,5654989	b/53
20	-0,35 0,13 2,25	0,499990	0,500375	1,500305	1,000006	2,000058	0,5641646	DI/Este trabalho
20	- - -	0,49999999	0,508572	-	-	-	-	a/53
20	- - -	0,499977	0,500276	1,499194	1,000196	2,000539	-	b/53
30	-0,35 0,11 2,95	0,4999996	0,500021	1,500037	0,999998	1,999999	0,5641876	DI/Este trabalho
30	- - -	0,49999999	0,501706	-	-	-	-	a/53
30	- - -	0,4999989	0,500016	1,499982	1,000008	2,000022	-	b/53
35	-0,40 0,10 3,0	0,4999996	0,500010	1,500003	1,000000	2,000001	0,5641889	DI/Este trabalho
Ex.		0,5	0,5	1,5	1,0	2,0	0,5641896	

Método a: minimização de $\langle \hat{H} \rangle$

Método b: minimização de $\langle (\hat{H} - E)^2 \rangle$

- : não disponível

+ : não existe

* : calculado neste trabalho

ra todas as quantidades calculadas. Mostra também uma maneira de aumentar N de modo que esses valores médios possam beirar seus limites exatos.

Essa última consideração conduz a um interessante resultado. Como a otimização de expoentes torna-se logo impraticável com N crescente, na referência 53 usou-se os chamados orbitais "bem temperados", cujos expoentes são dados por

$$\xi_k = a b^{k-1}, \quad k = 1, 2, \dots, N \quad (69)$$

onde a e b são constantes arbitrárias. É simples verificar que

$$\Delta \xi_k = \xi_k (b-1) \quad (70)$$

Comparando (70) com (61) verifica-se uma analogia com a troca de rótulos do presente trabalho, fazendo-se a identificação

$$\Delta \Omega = \frac{\log b}{A} \cdot \quad (71)$$

Obviamente, como no caso citado não se atentava para a solução do problema contínuo, a escolha dos parâmetros a e b de (69) não poderia estar correlacionada com a atual, sendo na realidade feita por tentativa e, consequentemente, menos efetiva.

3.4. EFEITOS DE UMA PERTURBAÇÃO

Para avaliar o comportamento da DI com um Hamiltoniano levemente modificado em relação ao do Hidrogênio, escolheu-se

$$\hat{H} = - \frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r} + \epsilon r \quad (72)$$

o qual foi tomado na literatura como um modelo algo inverossímil de um átomo de Hidrogênio perturbado por um campo elétrico radial [57]. Em termos mais realistas esse Hamiltoniano tem aparecido recentemente em conexão com o problema do *charmonium* (par quark-antiquark ligado) [58].

Para evitar dúvidas sobre a validade do método variacional que podem surgir ao se tratar esse tipo de problema [59], usou-se somente $\epsilon > 0$. Nos cálculos preliminares notou-se que já com valores muito pequenos de ϵ , a aproximação inferior para a energia E_1 se torna indisponível, invalidando qualquer tentativa do uso da fórmula de Temple (68) para aproximações inferiores (outras fórmulas clássicas ou usam E_1 ou são pouco exatas [56]).

Assim, como um critério para avaliar a qualidade da função de onda deve-se usar $\Psi(0)$. Não existe um "princípio variacional" para essa quantidade mas pode-se assumir que

a integração de (62) pela regra de Simpson implica a estabilidade (erros decrescentes) para N crescente.

O núcleo $H(\alpha, \beta)$ é o mesmo de (47) acrescido do termo perturbativo

$$H'(\alpha, \beta) = \frac{2\pi \epsilon}{(\alpha - \beta)^2} \quad (73)$$

Nos cálculos, inicia-se com os valores da energia para diferentes valores de ϵ , mostrados na Tabela IV. Alguns podem ser comparados com os de Austin [57], exatos até a 6ª casa decimal, o qual usou uma relação recursiva para a equação de Schrödinger radial. Foi escolhido um conjunto fixo de parâmetros de discretização: $N = 21$; $\Omega_{\min} = -1,0$; $\Delta\Omega = 0,1$ e $A = 8,0$. A concordância com os resultados exatos é muito boa, sendo que o erro parece independender do valor de ϵ .

Por sua vez, a função peso mostra qualitativamente como varia a densidade de probabilidade eletrônica com a variação de ϵ . Isso está ilustrado na Figura 4. À medida que ϵ aumenta, a função peso se desloca para a direita e aumenta a sua área, o que indica que o elétron se aproxima do núcleo. É claro que essa observação pode ser tirada diretamente dos valores de $\Psi(0)$ e $\langle r \rangle$, também na Tabela IV. Uma observação mais importante é a que indica a manutenção do caráter L^2 de $f(\alpha)$.

TABELA IV. O átomo de Hidrogênio radialmente perturbado, para diferentes valores de ϵ .

Todas as quantidades estão em u.a. Em todos os cálculos

$\Omega_{\min} = -1,0$, $\Delta\Omega = 0,1$, $N = 21$ e $A = 8,0$.

ϵ	E_0	$\Psi(0)$	$\langle r \rangle$	E_0 ref. 57
0,05	-0,428120	0,597975	1,384802	-
0,1	-0,360900	0,628073	1,308182	-
0,2	-0,235646	0,677601	1,204621	-0,235647
0,3	-0,118918	0,718785	1,133649	-0,118923
0,4	-0,00834838	0,754766	1,079942	-
0,45	0,0450745	0,771320	1,057370	-
0,6	0,199287	0,816675	1,001295	0,199284
0,8	0,393601	0,869759	0,944517	0,393599
1,0	0,577931	0,916910	0,900441	0,577921
2,0	1,403161	1,103050	0,766486	-
3,0	2,129767	1,245621	0,692392	-

Figura 4. Funções peso do estado fundamental do átomo de Hidrogênio radialmente perturbado, para vários valores de ϵ . (a) $\epsilon = 3,0$, (b) $\epsilon = 1,0$ e (c) $\epsilon = 0,05$.

Prosseguindo, realiza-se cálculos para vários N com um valor fixo para ϵ , para se verificar a estabilidade dos resultados. Esses estão na Tabela V, onde ΔE_0 significa a diferença entre a energia de um cálculo e a do cálculo anterior e $|\Delta \psi(0)|$ a mesma diferença em módulo para $\psi(0)$. Os resultados obtidos sugerem a confiabilidade da técnica DI.

3.5. CONCLUSÕES

Argumentou-se nesse capítulo favoravelmente à DI, em um caso no qual a função peso é L^2_α , especificamente na obtenção dos orbitais esféricos do Hidrogênio através de Gaussianas. Encontrou-se que a DV é amplamente superada tanto no cálculo da energia, quanto no da função de onda.

Felizmente esse parece não ser um caso particular como mostram as aplicações do último item, isto é, mesmo que não se tenha uma expressão analítica explícita como (50) a função peso pode existir e ser obtida na discretização.

Esses últimos resultados merecem outros comentários. Foi feita uma modificação na dinâmica do problema ao se introduzir uma perturbação, mas não na geometria pois a

TABELA V. O átomo de Hidrogênio perturbado radialmente, com N crescente. Todas as quantidades estão em u.a. Em todos os cálculos $\varepsilon = 0,3$ e $A = 8,0$. Valor exato da energia: $E_0 = -0,118923$ [57]

N	Parâmetros de discretização			E_0	ΔE_0	$\Psi(0)$	$ \Delta \Psi(0) $
	$\Omega_{\min}$	$\Delta\Omega$	$\Omega_{\max}$				
10	-0,5	0,2	1,30	-0,116333	-	0,724588	-
20	-0,5	0,12	1,78	-0,118912	0,0026	0,722519	0,0021
30	-0,5	0,08	1,82	-0,118923	0,000011	0,722546	0,000027
40	-0,5	0,06	1,84	-0,118923	0,0	0,722566	0,000020

função geradora permaneceu a mesma. Na fórmula (41) deve-se considerar que modificou-se a taxa de diminuição de $|c_n|^2$ mas não de λ_n .

Seria sempre possível escrever um orbital esférico qualquer como uma transformada Gaussiana com uma função peso de quadrado integrável ? Parece não haver prova formal disso, mas o último item desse capítulo fornece uma pista favorável.

Para outras simetrias é fácil verificar que as conclusões se mantêm. Por exemplo, para o orbital $2p_z$ do Hidrogênio,

$$\begin{aligned}\psi_{2p_z} &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} r \cos\theta \exp(-r/2) = \\ &= \frac{1}{16\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty z \exp(-\alpha r^2) \alpha^{-3/2} \exp(-1/8\alpha) d\alpha \quad (74)\end{aligned}$$

onde se usou (49). Basta então escolher convenientemente a função geradora.

Como se verá no próximo capítulo, todas essas conclusões terão importantes conseqüências.

CAPÍTULO IV. UMA FORMULAÇÃO PARA PROBLEMAS MULTIELETRÔNICOS

Nesse último capítulo, procura-se explorar as características da DI, principalmente o que foi estudado no capítulo III, para aplicações a problemas multieletrônicos.

Com esse objetivo, tornou-se conveniente desenvolver uma formulação baseada no modelo de partículas independentes, as equações monoeletrônicas de autovalores sendo então discretizadas com o uso da DI.

Esse objetivo é perseguido usando (1) como função tentativa para os orbitais espaciais, dentro da aproximação Hartree-Fock, o que é feito em seguida.

4.1. O MÉTODO GRIFFIN-HILL-WHEELER-HARTREE-FOCK [60]

Apresenta-se a formulação para um átomo de $2M$ elétrons com camadas fechadas. A literatura mostra que essa abordagem inclui os pontos fundamentais da aproximação HF e que extensões a camadas abertas podem ser facilmente formuladas [61]. Já para incluir moléculas, basta modificar convenientemente o Hamiltoniano.

Escolhe-se as funções espaciais de um elétron

(orbitais espaciais) como

$$|\psi_i(1)\rangle = \int |\phi_i(1,\alpha)\rangle f_i(\alpha) d\alpha; i = 1, \dots, M \quad (75)$$

onde as $\phi_i(1,\alpha)$, que são normalmente STOs ou GTOs, dependem da coordenada geradora α e as $f_i(\alpha)$ são funções peso desconhecidas. A função tentativa para o método variacional é escrita como um determinante de Slater no qual os spin-orbitais têm (75) como parte espacial, isto é, em notação convencional

$$\Psi(1,2,\dots,2M) = |\psi_1(1) \bar{\psi}_1(2) \dots \psi_M(2M-1) \bar{\psi}_M(2M)|. \quad (76)$$

Escreve-se o funcional

$$E[f_i(\alpha)] = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}, \quad (77)$$

minimizando (77) em relação às $f_i(\alpha)$, o que leva às equações de Griffin-Hill-Wheeler-Hartree-Fock (equações GHW-HF):

$$\int [F(\alpha, \beta) - \epsilon_i S(\alpha, \beta)] f_i(\beta) d\beta = 0; i=1, \dots, M. \quad (78)$$

Com os operadores $\hat{h}(1)$, $\hat{J}_j(1)$ e $\hat{K}_j(1)$ mantendo suas definições usuais [62]:

com os super-núcleos

$$V(\alpha, \alpha'; \beta, \beta') = \langle \phi_i(1, \alpha) \phi_j(2, \alpha') | r_{12}^{-1} | \phi_j(2, \beta') \phi_i(1, \beta) \rangle \quad (87)$$

e

$$V(\alpha, \alpha'; \beta, \beta') = \langle \phi_i(1, \alpha) \phi_j(2, \alpha') | r_{12}^{-1} | \phi_i(2, \beta) \phi_j(1, \beta') \rangle \quad (88)$$

4.2. A SOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES GHW-HF

As soluções das equações (78) fornecem as energias orbitais ϵ_i e as funções peso $f_i(\alpha)$. Essas soluções são feitas, para cada i , por um procedimento iterativo, partindo de uma $f_i(\alpha)$ inicial (por exemplo, $f_i(\alpha) = 0$, ou a solução de (78) sem os termos de interação eletrônica), com um critério numérico arbitrário para convergência após várias iterações. Em cada iteração as integrais são feitas por discretização. Em contraste com os procedimentos RR usuais, os quais levam na prática às equações HFR, propõe-se explorar a representação contínua do MCG como nos capítulos anteriores, isto é, tenta-se obter uma integração numérica acurada de (78) o que, além de refinamentos formais, deve evitar a otimização de parâmetros não-lineares.

Com o uso de STOs, a regra de escolher pontos

de discretização igualmente espaçados é suficiente para cobrir a região realmente significativa do intervalo, mas para GTOs encontra-se um comportamento das funções peso idêntico ao caso do Hidrogênio, isto é, elas são suficientemente espalhadas para que se necessite a troca de rótulos.

Nas aplicações comuns do método de Roothaan, os pontos são escolhidos de modo a minimizar a energia total. Isso força a que eles sejam otimizados praticamente para uma melhor obtenção do orbital 1s, energeticamente mais importante, em detrimento dos demais. Com isso, os valores médios orbitais são prejudicados, com exceção dos 1s. A presente aproximação sugere a escolha de pontos de modo a preencher de maneira aproximadamente igual os intervalos de integração onde as diferentes $f_i(\alpha)$ são importantes.

4.3 A APROXIMAÇÃO NUMÉRICA [60]

Evidentemente, as equações (78) não devem ser passíveis de solução analítica. Recorre-se então à discretização.

A versão discreta das equações GHW-HF é

$$\sum_{\ell}^N [F(\alpha_K, \alpha_{\ell}) - \varepsilon_i S(\alpha_K, \alpha_{\ell})] \bar{f}_i(\alpha_{\ell}) = 0 \quad (89)$$

Os elementos de matriz $h(\alpha_k, \alpha_l)$ e $S(\alpha_k, \alpha_l)$ têm definições óbvias. Os $J_j(\alpha_k, \alpha_l)$ e $K_j(\alpha_k, \alpha_l)$ são discretizados nos mesmos pontos:

$$J_j(\alpha_k, \alpha_l) = \sum_p^N \sum_q^N \bar{f}_j(\alpha_p) \bar{f}_j(\alpha_q) V(\alpha_k, \alpha_p; \alpha_q, \alpha_l) \quad (90)$$

e

$$K_j(\alpha_k, \alpha_l) = \sum_p^N \sum_q^N \bar{f}_j(\alpha_p) \bar{f}_j(\alpha_q) V(\alpha_k, \alpha_p; \alpha_l, \alpha_q). \quad (91)$$

Os super-núcleos V devem em princípio ser calculados analiticamente.

Os elementos de matriz de F são formados e a diagonalização é feita pelo método descrito no item 1.4. A energia total é calculada por ambas as fórmulas

$$E = \sum_i^M (\epsilon_i + h_{ii}) \quad (92)$$

$$E = 2 \sum_i^M h_{ii} + \sum_i^M \sum_j^M (2J_{ij} - K_{ij}), \quad (93)$$

sendo os valores encontrados nos cálculos iguais em todos os dígitos, com

$$h_{ii} = \sum_k^N \sum_l^N \bar{f}_i(\alpha_k) \bar{f}_i(\alpha_l) h(\alpha_k, \alpha_l), \quad (94)$$

e

$$\begin{bmatrix} J_{ij} \\ K_{ij} \end{bmatrix} = \sum_k^N \sum_l^N \bar{f}_i(\alpha_k) \bar{f}_i(\alpha_l) \begin{bmatrix} J_j(\alpha_k, \alpha_l) \\ K_j(\alpha_k, \alpha_l) \end{bmatrix} \quad (95)$$

Os valores médios $\langle r_i^n \rangle$, para o orbital i , são avaliados por

$$\langle r_i^n \rangle = \sum_k^N \sum_l^N \bar{f}_i(\alpha_k) \bar{f}_i(\alpha_l) r_i^n(\alpha_k, \alpha_l) \quad (96)$$

onde

$$r_i^n(\alpha, \beta) = \langle \phi_i(i, \alpha) | r_i^n | \phi_i(i, \beta) \rangle. \quad (97)$$

4.4. APLICAÇÕES PRELIMINARES [60]

Foi desenvolvido um programa de computador (Apêndice B) que implementa a solução de (79) para orbitais de uma mesma simetria, no caso, simetria s , com aplicação ao átomo de Hélio usando orbitais de Slater, e ao Hélio e ao Berílio com orbitais Gaussianos. Mostra-se agora em detalhes como esses cálculos foram realizados, incluindo resultados para a energia total, energias orbitais, raios médios orbitais e funções peso. Os valores obtidos são comparados com

cálculos prévios.

4.4.1. O átomo de Hélio com STOs

A função geradora para o orbital 1s é (não normalizada)

$$\phi(r, \alpha) = \exp(-\alpha r) \quad (98)$$

com a qual se calculam os núcleos:

$$S(\alpha, \beta) = 8\pi/(\alpha + \beta)^3, \quad (99)$$

$$h(\alpha, \beta) = [S(\alpha, \beta)/2] [\alpha\beta - Z(\alpha + \beta)]. \quad (100)$$

Os super-núcleos (87) e (88) são ambos dados por:

$$V(a,b; c,d) = \frac{96 \pi^2}{(u+v)^4} \left[\frac{1}{u} + \frac{u+v}{3u^2} + \frac{1}{v} + \frac{u+v}{3v^2} \right] \quad (101)$$

onde $u = a + d$ e $v = b + c$.

Os resultados estão na Tabela VI. O limite HF [63] é atingido com somente um ponto a mais que os cálculos da referência 64, sendo então o aumento do número de pontos obviamente irrelevante. Como a função peso, nesse

TABELA VI. Cálculos HFR a GHW-HF para o estado fundamental do átomo de Hélio com STOs. Todos os valores estão em unidades atômicas. Em todos os cálculos GHW-HF $\lambda_c = 10^{-13a}$ e $A = 6,0$ onde é necessário.

N	$\alpha_{\min}$	$\Omega_{\min}$	$\Delta\alpha$	$\Delta\Omega$	-E	$-\epsilon$	$\langle r \rangle$	Ref.
12	0,4	—	0,5	—	2,861679995596	0,917955561517	0,927273396524	Este trabalho
13	0,4	—	0,5	—	2,861679995606	0,917955562936	0,927273403071	Este trabalho
15	0,2	—	0,5	—	2,861679995611	0,917955562740	0,927273404093	Este trabalho
12	—	-0,15	—	0,04	2,861679994742	0,917955561658	0,927273405496	Este trabalho
13	—	-0,15	—	0,04	2,861679995612	0,917955562863	0,927273404750	Este trabalho
12 ^b	—	—	—	—	2,861679995612	0,917955562856	0,927273404732	[64b]

a. Com esse valor de λ_c nenhum vetor é eliminado em todos os casos.

b. Com expoentes assintóticos.

caso, é bastante estreita, a troca de rótulos fornece resultados pouco melhores que a discretização simples no espaço α , como mostra a tabela.

No atual nível de sofisticação, não foi possível visualizar um comportamento claro da função peso nesse caso, a qual mostra um comportamento irregular quando sujeita a variações na malha. O alto grau de dependência linear de vetores importantes sugere um possível comportamento não $l\alpha^2$, mas isto não está garantido até o momento.

4.4.2. Os átomos de Hélio e Berílio com GTOs

De acordo com a representação integral do MCG, emprega-se a mesma função geradora e os mesmos pontos de discretização para os orbitais 1s e 2s, deixando para as funções peso a responsabilidade de gerar diferentes orbitais, isto é:

$$\psi_{1s} = \int_0^\infty f_1(\alpha) \exp(-\alpha r^2) d\alpha$$

e

(102)

$$\psi_{2s} = \int_0^\infty f_2(\alpha) \exp(-\alpha r^2) d\alpha .$$

Os núcleos são

$$S(\alpha, \beta) = [\pi/(\alpha + \beta)]^{3/2} \quad (103)$$

e

$$h(\alpha, \beta) = 3\pi^{3/2} \alpha\beta/(\alpha + \beta)^{5/2} - (2\pi Z)/(\alpha + \beta) \quad (104)$$

e os super-núcleos são dados por

$$V(a, b; c, d) = (2\pi^{5/2})/[(a+d)(b+c)(a+b+c+d)^{1/2}]. \quad (105)$$

A mesma diagonalização fornece as soluções de (89) para ambos os orbitais 1s e 2s, no caso do Berílio. Os resultados são mostrados nas Tabelas VII e VIII. Pode-se ver que mesmo a diagonalização trivial de matrizes 13 x 13 para ambos Hélio e Berílio, produz valores de E menores que os de Huzinaga [45b], em cujos cálculos todos os 10 expoentes são otimizados. As funções peso têm um comportamento claro como mostra a Figura 5 para o orbital 1s do Hélio e a Figura 6 para os orbitais 1s e 2s do Berílio. É interessante notar a similaridade entre a função peso tentativa do Bishop e Somorjai [44c] e a obtida nesse trabalho para o Hélio.

O acréscimo de N, nesse caso, é útil sendo que os melhores resultados para o Berílio se aproximam dos de Davis *et al.* [64b] onde se empregou expoentes assintóticos. A Tabe

TABELA VII. Cálculos HFR e GHW-HF para o estado fundamental do átomo de Hélio com GTOs.

Todos os valores estão em unidades atômicas. Em todos os cálculos GHW-HF

$\lambda_c = 0,0$ e $A = 6,0$.

N	$\Omega_{\min}$	$\Delta\Omega$	-E	- ϵ	$\langle r \rangle$	Ref.
13	-0,50	0,16	2,86167219	0,91795397	0,92728818	Este trabalho
14	-0,50	0,15	2,86167645	0,91795483	0,92727866	Este trabalho
16	-0,65	0,15	2,86167807	0,91795561	0,92727731	Este trabalho
24	-0,70	0,10	2,86167957	0,91795542	0,92727353	Este trabalho
10 ^a	—	—	2,8616692	0,917952	0,927276 *	[45b]

a. com GTOs otimizados.

*. calculado neste trabalho.

TABELA VIII. Cálculos HF e GHW-HF para o estado fundamental do átomo de Berílio com GTOs.

Todos os valores estão em unidades atômicas. Em todos os cálculos, GHW-HF $\lambda_c = 0,0$ e $A = 6,0$

N	$\Omega_{\min}$	$\Delta\Omega$	-E	$-\epsilon_1$	$-\epsilon_2$	$\langle r_1 \rangle$	$\langle r_2 \rangle$	Ref.
12	-0,6	0,20	14,571477	4,732486	0,309294	0,415246	2,651337	Este trabalho
13	-0,6	0,18	14,572714	4,732689	0,309273	0,415030	2,650027	Este trabalho
15	-0,6	0,15	14,572959	4,732651	0,309271	0,414999	2,649490	Este trabalho
16	-0,75	0,15	14,572959	4,732656	0,309272	0,414999	2,649481	Este trabalho
18	-0,6	0,13	14,573005	4,732665	0,309270	0,414995	2,649434	Este trabalho
10 ^a	—	—	14,572579	4,73223	0,30919	0,415006*	2,647995*	[45b]
14 ^b	—	—	14,573023	4,732670	0,309270	0,414994	2,649414	[64b]

a. com GTOs otimizados.

b. com expoentes assintóticos.

* calculados neste trabalho.

Figura 5. Função peso do orbital 1s do átomo de Hélio.

Figura 6. Funções peso dos orbitais do átomo de Berílio

(a) 1s e (b) 2s.

la VIII ilustra também o fato de que a escolha de pontos pela DI fornece melhores resultados para o orbital $2s$ do que a otimização de E , como foi previsto no item 4.2.

4.5. ALGUMAS CONCLUSÕES

Os dois exemplos anteriores levam às seguintes considerações:

A convergência mais rápida dos STOs em relação aos GTOs já era esperada. No entanto, para os primeiros a função peso não mostra um comportamento claro L_α^2 ou não L_α^2 . Como se argumentou nos últimos capítulos, é justamente pela exploração de um possível comportamento L_α^2 da função peso que o MCG discreto pode superar amplamente o método RR.

A desvantagem na convergência dos GTOs tem, no entanto, a sua contrapartida no cálculo de integrais moleculares de vários centros, onde esse tipo de orbitais leva a grandes vantagens em relação aos STOs. Então, tendo em mente futuras aplicações a moléculas, resolveu-se restringir os cálculos seguintes aos orbitais Gaussianos.

Os resultados até agora são animadores por vá-

rias razões. Primeiramente, a possibilidade de aumentar quase que indefinidamente o número de pontos N , pode ser de utilidade para se evitar os problemas gerados pela "in - completeza" da base [65]. Esse ponto é deixado para ser considerado futuramente.

Por sua vez, a possibilidade de se usar uma mesma malha para diferentes orbitais de um mesmo átomo sugere que isso seja possível também para diferentes átomos, isto é, sugere que se retome o conceito de **base universal** [66].

Finalmente, deve-se lembrar que existem inúmeras rotinas computacionais para cálculos atômicos e moleculares baseadas no método HRF que podem ser modificadas de modo a se tornarem equivalentes a uma rotina GHW-HF. As principais modificações seriam a introdução de um controle para os λ pequenos, que é característico do MCG, e principalmente a eliminação de sub-rotinas (geralmente dispendiosas de CPU), destinadas à otimização de parâmetros não-lineares o que traria a vantagem adicional da simplificação dos programas.

Esse dois últimos pontos são considerados em seguida.

4.6. CONSTRUÇÃO DE UMA ROTINA GHW-HF

Com o objetivo de realizar aplicações a sistemas maiores optou-se por modificar o programa ATOMIC, desenvolvido pelo Dr. Enrico Clementi e colaboradores [67] na IBM. Ele se baseia na formulação HFR e usa ambos STOs e GTOs na expansão de orbitais atômicos. Seu objetivo principal é a construção de orbitais atômicos adaptados para cálculos moleculares, fornecendo os coeficientes e expoentes das respectivas expansões, além da energia total, energia orbital e outros resultados.

As modificações seriam as consideradas no final do item anterior. No entanto, a introdução do λ_c exigiria modificações estruturais de grande porte no programa, o que pareceu não ser necessário, pelo menos para os presentes objetivos. De qualquer modo, como a intenção atual é de usar somente GTOs, pode-se sempre supor que se usa $\lambda_c = 0$ (foi feito um cálculo para o Hélio com $N = 56$ sem problemas com a DLA).

As modificações fundamentais dizem respeito à escolha dos expoentes, agora pontos de discretização. Apagou-se do programa original a parte destinada à otimização dos mesmos. No *in-put* passou-se a ler, no lugar das primeiras tentativas para os expoentes, os parâmetros de discretização N , $\Omega_{\min}$ e $\Delta\Omega$, para cada orbital. A troca de rótulos foi feita com a leitura de A e um comando referente à equação (60) para cada orbital (algumas linhas no

programa principal).

A rotina resultante foi chamada GERATOM. Foram feitos cálculos para o Hélio e o Berílio que mostraram a sua equivalência ao programa anterior. Em seguida, mostra-se como esse novo programa foi utilizado na última aplicação desse trabalho.

4.7. UMA BASE UNIVERSAL PARA ÁTOMOS DA PRIMEIRA FILA [68]

Como uma aplicação mais sofisticada do método GHW-HF, procurou-se construir uma base universal, isto é, um conjunto único de orbitais, para vários sistemas. Esse conceito foi introduzido nos trabalhos de Silver *et al.* [66], com o objetivo de transferir integrais de um cálculo molecular para outro. Obviamente esta não é a única vantagem de uma base universal, devendo ser destacada também a compacidade do conjunto de dados a ser armazenado no caso do uso de bases desse tipo.

Como nesse caso a otimização de expoentes se torna mesmo impraticável, já que não deve existir um conjunto único de orbitais que torne mínimas as energias de vários sistemas, usou-se em [66] STOs "bem-temperados". No entanto, como se comentou no item 3.3, essa técnica care-

ce de maior fundamento. Já a DI sugere que se use os mesmos pontos de integração para diferentes orbitais. Aqui pode-se aliar os fatos de que a DI trabalha melhor com GTOs e de que estes são apropriados para cálculos moleculares. Apostando na melhor qualidade da DI em relação à técnica de orbitais "bem-temperados", pretende-se então conseguir uma base universal de Gaussianas que proporcione resultados equivalentes aos da referência 66 com uma relação n° GTOs/ n° STOs bem menor que a que se encontra normalmente na literatura [69].

Apesar das equações GHW-HF terem sido obtidas para o caso de um sistema de 2M elétrons com camada fechada, a sua extensão para sistemas de camadas abertas deve ser direta, seguindo as mesmas linhas dos trabalhos de Roothaan, Huzinaga e outros [61] nesse sentido. No caso presente, considera-se a formulação para apenas uma camada aberta [61a] , procurando incluir os termos espectroscópicos da configuração de estado fundamental dos átomos da primeira fila da tabela periódica.

4.7.1. Os cálculos

Buscou-se uma base universal para átomos indo de Berílio até o Neônio, usando 15 GTOs tipo 1s e 9

tipo 2p, base (15s, 9p). As funções peso para os orbitais 2p, não consideradas no item 4.4, são também obtidas. Os resultados para a energia estão na Tabela IX. Pode-se notar que todos ultrapassam os resultados de Huzinaga [45b], com bases (10s, 6p) de GTOs, diferentes e otimizadas para cada átomo e se aproximam dos resultados de Clementi e Roetti [7] com bases [2(1s), 4(2s), 4(2p)] de STOs totalmente otimizadas e também diferentes para cada átomo. Comparando com a base universal (9s,6p) de STOs de Silver e Nieuwpoort [66b] observa-se praticamente a equivalência para a energia total, com as diferenças oscilando entre 0,002 e 0,0003%. Adicionando um termo na expansão para cada simetria esses resultados são ultrapassados. Para o átomo de Boro isso acontece mesmo com a base atual enquanto que para o Lítio a base da referência 66 provavelmente não é efetiva devido à camada 2s aberta.

Assim, pode-se considerar as seguintes relações entre os números de GTOs e de STOs para cada simetria:

simetria s: 1,67 simetria p: 1,5

as quais são realmente pequenas, comparando com as que são geralmente aceitas [69], que variam entre 2 e 5.

Os coeficientes de expansão e os parâmetros de discretização estão listados no Apêndice C. Eles

TABELA IX. Energia total HF para átomos da primeira fila em vários cálculos.

Os valores estão em unidades atômicas. Nos cálculos desse trabalho $\lambda_c = 0,0$ e $A = 6,0$.

Átomo	Termos	Base Gaussiana uni- versal (15s, 9p) (este trabalho)	Base Slater universal (9s, 6p) [66b]	Base Gaussiana indivi- dual otimizada (10s, 6p) [45b]	Base Slater individual otimizada [2(1s), 4(2s), 4(2p)] [7]
Li	2_S	-7,4325513	—	-7,4325033	-7,4327257
Be	1_S	-14,572967	-14,57301	-14,572579	-14,573021
B	2_P	-24,528942	-24,52892	-24,528282	-24,529057
C	3_P	-37,688406	-37,68854	-37,687324	-37,688612
	1_D	-37,631122	—	—	-37,631325
	1_S	-37,549404	—	—	-37,549582
N	4_S	-54,400498	-54,40084	-54,398909	-54,400924
	2_D	-54,295738	—	—	-54,296158
	2_P	-54,227673	—	—	-54,228089
O	3_P	-74,808613	-74,80933	-74,806295	-74,809370
	1_D	-74,728482	—	—	-74,729223
	1_S	-74,610242	—	—	-74,610978
F	2_P	-99,407863	-99,40915	-99,404870	-99,409300
N	1_S	-128,54417	-128,54681	-128,54094	-128,54705

são importantes para a realização de cálculos moleculares com o uso dessa base universal. A realização desse tipo de cálculo seria, aliás, uma consequência lógica do presente trabalho.

4.8. COMENTÁRIOS FINAIS

Apresentou-se nesse capítulo a formulação GHW-HF, incluindo um algoritmo para a solução das equações mono eletrônicas de autovalores, por discretização. Essa formulação, que se fundamenta na versão integral do MCG, serve como base para a introdução da DI a esse tipo de problema, a qual apresenta novamente vantagens sobre as aplicações RR comuns, levando inclusive à obtenção de uma base universal para vários átomos com GTOs.

Não se encontrou na literatura uma tal base que fosse formada com orbitais Gaussianos. Isso deve ser reflexo das dificuldades geradas por funções peso bastante espalhadas no espaço. A obtenção aqui desta base é consequência direta da DI e é sem dúvida, o melhor resultado prático do presente trabalho.

DISCUSSÃO FINAL

Na introdução desse trabalho chamou-se a atenção para a necessidade do desenvolvimento de técnicas matemáticas que contribuíssem para amenizar o caráter de "força bruta" dos cálculos de estrutura eletrônica.

A discretização integral para o Método da Coordenada Geradora, aqui proposta, representa um passo nesse sentido, pois, além de refinamentos formais, sugere uma forma de se evitar a otimização de parâmetros não-lineares das funções de onda.

Abordando somente problemas que envolvem a aproximação de partículas independentes, mostrou-se que a técnica proposta leva a vários avanços como a diminuição de tempo computacional dos cálculos, obtenção de estados excitados, de melhores funções de onda e construção de bases universais para átomos.

Nesse ponto, deve-se citar uma outra justificativa para a realização, ainda por dias atuais, de cálculos Hartree-Fock em átomos: a forte dependência sobre a qualidade das bases atômicas, dos resultados de cálculos que visam a correlação eletrônica nos quais a aproximação Hartree-Fock é tomada como aproximação de ordem zero (teoria de perturbações de muitos corpos, por exemplo).

Para dar continuidade a esse trabalho, pode-se sugerir as seguintes linhas de pesquisa:

1. Estender a base universal (usando também STOs) a outros átomos maiores, usando o método GHW-HF. Obter expansões mais compactas individuais para átomos grandes. Usar essas bases em cálculos moleculares.
2. Explorar a discretização integral em problemas polieletrônicos, incluindo a correlação na função geradora, com uma ou várias coordenadas geradoras.
3. Desenvolver uma versão molecular do método GHW-HF, visando gerar orbitais adaptados às moléculas e não aos átomos.

Pretende-se desenvolver essas linhas de pesquisa em colaboração com o grupo de Química Quântica do Instituto de Física e Química de São Carlos - USP.

APÊNDICE A. A CONDIÇÃO "FRACA"

A condição (36) implica uma correspondência direta, um a um, entre os vetores $|n\rangle$ e $|\bar{n}\rangle$ (condição "forte"). No entanto, pode-se assumir sem problemas que uma base esteja rodada em relação à outra, e partir de uma condição "fraca":

$$\sum_{n=1}^N |n\rangle \langle n|\Psi^N\rangle = \sum_{n=1}^N |\bar{n}\rangle \langle \bar{n}|\Psi^N\rangle \quad (\text{A.1})$$

a qual diz apenas que ambas as bases geram aproximações para o mesmo vetor.

Fazendo as identificações

$$C_n = \langle n|\Psi^N\rangle \quad \text{e} \quad \bar{C}_n = \langle \bar{n}|\Psi^N\rangle \quad (\text{A.2})$$

e usando as equações (14) e (21) chega-se a uma relação análoga à (37):

$$\int \sum_{n=1}^N \frac{C_n u_n(\alpha)}{\sqrt{\lambda_n}} |\phi(\alpha)\rangle d\alpha \approx \sum_{k=1}^N \left[\sum_{n=1}^N \frac{\bar{C}_n \bar{u}_{nk}}{\sqrt{\bar{\lambda}_n}} \right] |\phi(\alpha_k)\rangle \quad (\text{A.3})$$

sem modificações nas conclusões principais.

APÊNDICE B. PROGRAMA GHW-HF PARA O ÁTOMO DE HÉLIO COM ORBI-
TAIS GAUSSIANOS.

```

IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
DIMENSION ALPH(60),F(60,60),A(60,60),AA(60,60),V(60,60)
DIMENSION H(60,60),S(60,60),D(60,60),C(60),RAIL1(60,60)
DIMENSION PSI(60,60),H1(60,60),VJ(60,60),VX(60,60),T(60,60)
DIMENSION RAIM1(60,60),RAIM2(60,60)

```

```

*   PROGRAMA GHWHF
*   ATOMO DE HELIO - ORBITAIS GAUSSIANOS

```

```

*   MODULO 1: LEITURA, DECLARACAO E IMPRESSAO DE DADOS

```

```

DATA ONE,TWO,THREE,FOUR,FIVE,SIX,SEVEN,EIGHT,NINE /1.D0,
&2.D0,3.D0,4.D0,5.D0,6.D0,7.D0,8.D0,9.D0/

```

```

*   NP E O NUMERO DE PONTOS DE DISCRETIZACAO
*   AMIN E O VALOR INICIAL DE ALFA, DELA E O INCREMENTO
*   CC E O CRITERIO DE CONVERGENCIA
*   NITR E O NUMERO MAX. DE ITERACOES,NDUMMY E RESERVA

```

```

READ(5,*)NP,AN
READ(5,*)AMIN,DELA,CC
READ(5,*)NITR,NDUMMY,SLMT
IT2=1
CONTRL=500.D0
AMAX=AMIN+DFLOAT(NP-1)*DELA
WRITE(20,880)
WRITE(20,890)
WRITE(20,900)AMIN,DELA,AMAX,NP

```

```

880  FORMAT (/////////)
890  FORMAT (1H , '*****')
900  FORMAT (1H , 'AMIN=',F10.5,5X,'DELA=',F10.5,5X,'AMAX=',F10.5,
&5X,3HNP=,I5)
PI=3.1415926535897932D0

```

* MODULO 2: GERACAO DOS PONTOS DE DISCRETIZACAO

```
DO I=1,NP
ALPH(I)=AMIN+DFLOAT(I-1)*DELA
END DO
DO I=1,NP
ALPH(I)=DEXP(AN*ALPH(I))
END DO
```

* MODULO 3: CONSTRUCAO DA FUNCAO PESO PARA ITERACAO 1

```
DO 3000 J=1,NP
F(J,1)=0.D0
3000 CONTINUE
```

* MODULO 4: CONSTRUCAO DOS KERNELS S(ALFA,BETA) E H1(ALFA,BETA)

```
DO 1000 II=1,NP
DO 1000 JJ=1,NP
AI=ALPH(II)
AJ=ALPH(JJ)
AT=AI+AJ
S(II,JJ)=(PI/AT)**1.5
1000 H1(II,JJ)=3.D0*AI*AJ*PI**1.5*AT**-2.5-4.D0*PI/AT
DO 1061 I=1,NP
DO 1061 J=1,NP
C(I)=1.D0/DSQRT(S(I,I))
1061 CONTINUE

DO 1100 I=1,NP
DO 1100 J=1,NP
1100 H1(I,J)=H1(I,J)*C(I)*C(J)
```

* MODULO 5: FORMACAO DOS KERNELS DE FOCK E ITERACAO

* LOOP DAS ITERACOES
2600 CONTINUE

```
DO 5000 II=1,NP
DO 5000 JJ=1,NP
VFJ=0.D0
VFX=0.D0
RAL1=0.D0
RAM1=0.D0
RAM2=0.D0
```

* AI,AJ,AT,BI,BJ,B,APB,AB E BA SAO RESP. IGUAIS A ALFA,BETA
* A=ALFA+BETA,ALFA'.BETA',B=ALFA'+BETA',A+B,AA=ALFA+BETA' E
* BB=BETA+ALFA'.

```

AI=ALPH(II)
AJ=ALPH(JJ)
AT=AI+AJ
DO 5001 I=1,NP
DO 5001 J=1,NP
BI=ALPH(I)
BJ=ALPH(J)
B=BI+BJ
APB=AT+B
AB=AI+BJ
BA=AJ+BI
FACTOR=TWO*PI**2.5*C(I)*C(J)
FACRL1=FACTOR
FACRM1=FACTOR
FACRM2=1.5D0*PI**3*C(I)*C(J)

*          VC E VEX SAO OS KERNELS GRANDES V; VFJ E VFX SAO OS
*          KERNELS J(ALFA,BETA) E K(ALFA,BETA). VJ E VX SAO OS
*          MESMOS NORMALISADOS. H E O KERNEL DE FOCK F(ALFA,BETA).
VC=FACTOR/(AT*B*DSQRT(APB))
VEX=FACTOR/(AB*BA*DSQRT(APB))
RL1=FACRL1/(AT*B**1.5)
RM1=FACRM1/(AT**2*B**1.5)
RM2=FACRM2/(AT**2.5*B**1.5)
VFJ=VFJ+F(I,1)*F(J,1)*VC
VFX=VFX+F(I,1)*F(J,1)*VEX
RAL1=RAL1+F(I,1)*F(J,1)*RL1
RAM1=RAM1+F(I,1)*F(J,1)*RM1
RAM2=RAM2+F(I,1)*F(J,1)*RM2
5001  CONTINUE
RAIL1(II,JJ)=RAL1*C(II)*C(JJ)
RAIM1(II,JJ)=RAM1*C(II)*C(JJ)
RAIM2(II,JJ)=RAM2*C(II)*C(JJ)
VJ(II,JJ)=VFJ*C(II)*C(JJ)
VX(II,JJ)=VFX*C(II)*C(JJ)
V(II,JJ)=TWO*VJ(II,JJ)-VX(II,JJ)
5000  H(II,JJ)=H1(II,JJ)+V(II,JJ)
WRITE (20,890)
1001  CONTINUE
IF(IT2.GT.1) GO TO 777
DO 7000 I=1,NP
DO 7000 J=1,NP
S(I,J)=S(I,J)*C(I)*C(J)
7000  CONTINUE

*          MODULO 6: DIAGONALIZACAO DA MATRIZ S

CALL DIAG(S,D,NP)
WRITE(20,104)SLMT
104   FORMAT(' ',///' ', 'AUTOVALORES DE S          CUTOFF=',E14.5)

```

WRITE(20,*) (S(I,I),I=1,NP)

* MODULO 7: DISCRETIZACAO DA EQUACAO GHW

```
DO 770 J=1,NP
IF(S(J,J).GT.SLMT) GO TO 705
S(J,J)=0.D0
DO 707 I=1,NP
707 D(I,J)=0.D0
GO TO 770
705 CONTINUE
Q=DSQRT(S(J,J))
S(J,J)=1.D0
DO 706 I=1,NP
706 D(I,J)=D(I,J)/Q
770 CONTINUE
777 CONTINUE
303 CONTINUE
DO 720 J1=1,NP
DO 720 J2=1,NP
A(J1,J2)=0.D0
DO 720 I1=1,NP
DO 720 I2=1,NP
A(J1,J2)=A(J1,J2)+D(I1,J1)*H(I1,I2)*D(I2,J2)
720 CONTINUE
CALL DIAG(A,AA,NP)
WRITE(20,725)IT2
725 FORMAT(' ',///' ', 'AUTOVALORES DE ENERGIA PARA A ITERACAO',I10)
WRITE(20,*) (A(I,I),I=1,NP)
DO 723 J2=1,NP
DO 723 J1=1,NP
F(J1,J2)=0.D0
DO 723 I=1,NP
F(J1,J2)=F(J1,J2)+D(J1,I)*AA(I,J2)
723 CONTINUE
```

* MODULO 8: CALCULO DA ENERGIA TOTAL DO EST. FUNDAMENTAL

```
AH=0.D0
AJ=0.D0
AK=0.D0
RAIOL1=0.D0
RAIOM1=0.D0
RAIOM2=0.D0
DO 2620 I=1,NP
DO 2620 L=1,NP
AH=AH+F(I,1)*F(L,1)*H1(I,L)
AJ=AJ+F(I,1)*F(L,1)*VJ(I,L)
AK=AK+F(I,1)*F(L,1)*VX(I,L)
```

```

RAIOL1=RAIOL1+F(I,1)*F(L,1)*RAIL1(I,L)
RAIOM1=RAIOM1+F(I,1)*F(L,1)*RAIM1(I,L)
RAIOM2=RAIOM2+F(I,1)*F(L,1)*RAIM2(I,L)
2620 CONTINUE
CE=AH+A(1,1)
DE=TWO*(AH+AJ)-AK
WRITE (20,2605) AJ
2605 FORMAT(' ',///' ', 'A INTEGRAL DE COULOMB E',D20.8)
WRITE (20,2610) AK
2610 FORMAT(' ',///' ', 'A INTEGRAL DE TROCA E',D20.8)
WRITE(20,2630)CE
2630 FORMAT(' ',///' ', 'ENERGIA EST. FUND. P/ ESTA ITERACAO,
&P/H1+E', D26.13)
WRITE(20,2640)DE
2640 FORMAT(' ',///' ', 'ENERGIA EST. FUND. P/ ESTA ITERACAO,
&P/ 2(H1+J)-K', D26.13)
WRITE(20,2657) RAIOL1
2657 FORMAT(' ',///' ', ' R**-1 MEDIO E',D26.13)
WRITE (20,2658) RAIOM1
2658 FORMAT(' ',///' ', ' R**1 MEDIO E',D26.13)
WRITE (20,2659) RAIOM2
2659 FORMAT(' ',///' ', ' R**2 MEDIO E',D26.13)
WRITE (20,801)
801 FORMAT(' ',///, 'FUNCAO PESO P/ ESTADO FUNDAMENTAL')
WRITE (20,803) (F(I,1),I=1,NP)
803 FORMAT (' ',6E20.12)

```

* MODULO 9: CRITERIO DE CONVERGENCIA PARA O MENOR AUTOVALOR

```

ATEST=CONTRL-A(1,1)
IF(DABS(ATEST).LT.CC) GO TO 2500
CONTINUE
IT2=IT2+1
CONTRL=A(1,1)

```

* MODULO 10: CONTROLE DO NUMERO DE ITERACOES

```

IF(IT2-NITR) 2600,2501,2501
2501 WRITE(20,890)
WRITE(20,2505)
WRITE(20,890)
2505 FORMAT(' ', 'NUMERO MAXIMO DE ITERACOES ATINGIDO')
2500 CONTINUE

PSI0=0.D0
DO I=1,NP
PSI0=PSI0+F(I,1)
END DO
WRITE(20,5433)PSI0
5433 FORMAT(' ',///, ' ', 'CUSP=',F10.5)

```

* MODULO 11: IMPRESSAO DAS FUNCOES PESO

```

DO 713 J=1,7
WRITE(20,711)J
711  FORMAT(' ',///' ','FUNCAO PESO P/ O ESTADO',I3)
WRITE(20,712) (F(I,J),I=1,NP)
712  FORMAT(' ',6E20.8)

```

* MODULO 12: CALCULO DAS FUNCOES DE ONDA

```

713  CONTINUE
WRITE(20,725)IT2
WRITE(20,*) (A(I,I),I=1,NP)
WRITE(20,2630)CE
WRITE(20,201)
NRMAX=51
DO 1005 NR=1,NRMAX
RR=DFLOAT(NR-1)*0.1D0
PSI(NR,1)=0.D0
DO 1005 IP=1,NP
PSI(NR,1)=PSI(NR,1)+F(IP,1)*C(IP)*DEXP(-ALPH(IP)*RR**2)
1005 CONTINUE
WRITE(20,*) (PSI(NR,1),NR=1,50)

```

* MODULO 13: "CHEK" PELO TEOREMA DO VIRIAL

```

WRITE(20,50)
50  FORMAT(' ',///' ','CHEK VIRIAL')
EK=0.D0
DO 51 I=1,NP
DO 51 J=1,NP
AI=ALPH(I)
AJ=ALPH(J)
AT=AI+AJ
T(I,J)=3.D0*PI**1.5*AI*AJ*C(I)*C(J)/AT**2.5
51  EK=EK+T(I,J)*F(I,1)*F(J,1)
EK=FOUR*EK
WRITE(20,103)EK
103  FORMAT(' ',///' ','2T VALUE IS',D20.10)
VTEST=0.D0
DO 52 I=1,NP
DO 52 J=1,NP
AI=ALPH(I)
AJ=ALPH(J)
T(I,J)=-FOUR*PI*TWO*C(I)*C(J)/(AI+AJ)+V(I,J)
52  VTEST=VTEST+T(I,J)*F(I,1)*F(J,1)

```

```

VTEST=-VTEST
WRITE(20,107)VTEST
107  FORMAT(' ',///' ', '-V VALUE IS',D20.10)
      ADB=EK/VTEST
      WRITE(20,105)ADB
      AMB=EK-VTEST
      WRITE(20,106)AMB
105  FORMAT(' ',///' ', '2T/(-V) IS',D20.10)
106  FORMAT(' ',///' ', '2T-(-V) IS',D20.10)
201  FORMAT(' ',///' ', 'WAVE FUNCT. FOR STATE',I5)
100  FORMAT(      )
102  FORMAT(      )
200  FORMAT(      )
      STOP
      END

```

* MODULO 14: SUBROTINA DE DIAGONALIZACAO

```

      SUBROUTINE DIAG(A,P,MAX)
      IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
      DIMENSION A(60,60),P(60,60),G(60,60),Q(60,60)
      DO 20 I=1,MAX
      DO 20 J=1,MAX
      P(I,J)=0.D0
      IF(I-J) 20,15,20
15    P(I,J)=1.D0
20    CONTINUE
211   BIG=0.D0
      DO 220 J=2,MAX
      JL=J-1
      DO 220 I=1,JL
      IF(DABS(A(I,J))-BIG) 220,215,215
215   BIG=DABS(A(I,J))
      M=I
      N=J
220   CONTINUE
      IF(BIG-1.D-11) 300,230,230
230   AMU=5.D-1*(A(M,M)-A(N,N))
      ALA=-A(M,N)
      Z=ALA*DSIGN(1.D0,AMU)/DSQRT(ALA**2+AMU**2)
      SN=Z/DSQRT(2.D0*(1.D0+DSQRT(1.D0-Z**2)))
      CS=DSQRT(1.D0-SN**2)
240   G(M,M)=A(M,M)*CS**2+A(N,N)*SN**2-2.D0*A(M,N)*SN*CS
      G(N,N)=A(M,M)*SN**2+A(N,N)*CS**2+2.D0*A(M,N)*SN*CS
      G(M,N)=0.D0
      DO 260 J=1,MAX
      IF((J.NE.M).AND.(J.NE.N)) GOTO 250
      GOTO 260
250   G(M,J)=A(M,J)*CS-A(N,J)*SN
      G(N,J)=A(M,J)*SN+A(N,J)*CS
260   CONTINUE
      DO 270 J=1,MAX
      Q(J,M)=P(J,M)*CS-P(J,N)*SN

```



```

270   Q(J,N)=P(J,M)*SN+P(J,N)*CS
      A(M,M)=G(M,M)
      A(N,N)=G(N,N)
      A(M,N)=G(M,N)
      A(N,M)=A(M,N)
      DO 280 J=1,MAX
      IF((J.NE.M).AND.(J.NE.N)) GOTO 275
      GOTO 280
275   A(M,J)=G(M,J)
      A(N,J)=G(N,J)
      A(J,M)=A(M,J)
      A(J,N)=A(N,J)
280   CONTINUE
      DO 290 J=1,MAX
      P(J,M)=Q(J,M)
290   P(J,N)=Q(J,N)
      GOTO 211
300   CONTINUE
      DO 285 I=1,MAX
      DO 285 J=I,MAX
      IF(A(I,I)-A(J,J)) 285,285,170
170   X=A(I,I)
      A(I,I)=A(J,J)
      A(J,J)=X
      DO 180 K=1,MAX
      Y=P(K,I)
      P(K,I)=P(K,J)
180   P(K,J)=Y
285   CONTINUE
      RETURN
      END

```

APÊNDICE C. COEFICIENTES DE EXPANSÃO

Apresenta-se aqui as energias orbitais e os coeficientes de expansão na base universal para os átomos do Li até Ne . A primeira linha mostra o símbolo atômico e o estado espectroscópico; a segunda linha o símbolo dos orbitais e a energia orbital; as demais linhas apresentam os coeficientes segundo a ordem crescente dos valores da coordenada geradora, isto é, $\Omega_{\min}$, $\Omega_{\min} + \Delta\Omega$, $\Omega_{\min} + 2 \Delta\Omega$, etc.

Os parâmetros de discretização para ambas as simetrias, **s** e **p**, são:

$$\mathbf{s}: N = 15 \quad \Omega_{\min} = -0,55 \quad \Delta\Omega = 0,16 \quad A = 6,0$$

$$\mathbf{p}: N = 9 \quad \Omega_{\min} = -0,50 \quad \Delta\Omega = 0,16 \quad A = 6,0$$

Li (²S)

1s	-2,47595	2s	-0,19617
	-0,000105		-0,758515
	0,001449		-0,346226
	0,030283		0,043338
	0,302350		0,132167
	0,413865		0,082695
	0,251482		0,044781
	0,108611		0,017445
	0,037724		0,006156
	0,012128		0,001872
	0,003684		0,000596
	0,001143		0,000174
	0,000327		0,000053
	0,000115		0,000017
	0,000020		0,000003
	0,000018		0,000003

Be (¹S)

1s	-4,73269	2s	-0,30928
	-0,000320		-0,221361
	0,001261		-0,625038
	-0,003063		-0,298712
	0,089462		0,071353
	0,386871		0,144083
	0,379347		0,085648
	0,193284		0,038899
	0,075210		0,014088
	0,024754		0,004624
	0,007793		0,001412
	0,002377		0,000440
	0,000700		0,000126
	0,000239		0,000044
	0,000043		0,000008
	0,000037		0,000007

B (2P)

1s	-7,69534	2s	-0,49472	2p	-0,30987
	0,000770		0,030205		-0,147866
	-0,002413		0,429063		-0,420007
	0,005239		0,557981		-0,382490
	0,005941		0,135900		-0,194414
	0,239961		-0,144345		-0,065705
	0,436397		-0,135035		-0,018918
	0,285634		-0,066805		-0,004953
	0,122484		-0,026432		-0,000962
	0,042793		-0,008819		-0,000282
	0,013600		-0,002786		0,000000
	0,004227		-0,000852		0,000000
	0,001232		-0,000251		0,000000
	0,000427		-0,000086		0,000000
	0,000075		-0,000015		0,000000
	0,000066		-0,000013		0,000000

C (3P)

1s	-11,21552	2s	-0,70564	2p	-0,43334
	0,000262		-0,002465		-0,042042
	-0,000862		0,212288		-0,296894
	0,002569		0,584392		-0,429813
	-0,002378		0,354824		-0,298619
	0,108727		-0,059709		-0,125877
	0,405143		-0,168332		-0,037695
	0,368779		-0,098453		-0,010278
	0,176489		-0,041633		-0,002061
	0,066034		-0,014484		-0,000623
	0,021236		-0,004635		0,000000
	0,006749		-0,001431		0,000000
	0,001944		-0,000420		0,000000
	0,000685		-0,000144		0,000000
	0,000118		-0,000026		0,000000
	0,000105		-0,000022		0,000000

C (¹D)

1s	-11,35149	2s	-0,71868	2p	-0,38134
	0,000264		-0,002176		-0,063116
	-0,000856		0,206546		-0,315738
	0,002568		0,584435		-0,412201
	-0,002476		0,360809		-0,289789
	0,108601		-0,059925		-0,124449
	0,405225		-0,169378		-0,037216
	0,368826		-0,099003		-0,010121
	0,176501		-0,041845		-0,002027
	0,066039		-0,014559		-0,000613
	0,021237		-0,004658		0,000000
	0,006750		-0,001438		0,000000
	0,001944		-0,000422		0,000000
	0,000685		-0,000145		0,000000
	0,000118		-0,000026		0,000000
	0,000105		-0,000022		0,000000

C (¹S)

1s	-11,39158	2s	-0,73968	2p	-0,31006
	0,000267		-0,001391		-0,106613
	-0,000846		0,197166		-0,331733
	0,002559		0,584632		-0,386296
	-0,002612		0,370192		-0,278111
	0,108418		-0,060379		-0,122057
	0,405342		-0,170957		-0,036494
	0,368895		-0,099862		-0,009873
	0,176517		-0,042169		-0,001978
	0,066047		-0,014677		-0,000597
	0,021239		-0,004693		0,000000
	0,006750		-0,001450		0,000000
	0,001944		-0,000425		0,000000
	0,000685		-0,000146		0,000000
	0,000118		-0,000026		0,000000
	0,000105		-0,000023		0,000000

N (⁴S)

1s	2s	2p
-15,62904	-0,94535	-0,56760
-0,000332	-0,002115	0,009229
0,001109	0,083383	0,181888
-0,001761	0,490183	0,406053
0,003987	0,501239	0,369641
0,034384	0,073900	0,193515
0,320742	-0,169257	0,064726
0,423373	-0,131062	0,018031
0,235103	-0,059082	0,003794
0,093396	-0,021672	0,001160
0,030976	-0,006977	0,000000
0,009912	-0,002199	0,000000
0,002878	-0,000637	0,000000
0,001012	-0,000223	0,000000
0,000175	-0,000039	0,000000
0,000155	-0,000034	0,000000

N (²D)

1s	2s	2p
-15,66637	-0,96369	-0,50867
-0,000333	-0,001825	0,016497
0,001116	0,080338	0,205816
-0,001757	0,485846	0,399463
0,003939	0,507322	0,358319
0,034212	0,075695	0,191397
0,320769	-0,170454	0,064303
0,423454	-0,131779	0,017856
0,235120	-0,059396	0,003752
0,093405	-0,021779	0,001147
0,030978	-0,007013	0,000000
0,009913	-0,002209	0,000000
0,002878	-0,000640	0,000000
0,001012	-0,000224	0,000000
0,000175	-0,000039	0,000000
0,000155	-0,000034	0,000000

N (²P)

1s	-15,69157	2s	-0,97636	2p	-0,47131
-0,000333		-0,001585		0,023087	
0,001121		0,078296		0,220410	
-0,001755		0,482808		0,393846	
0,003907		0,511517		0,351385	
0,034102		0,076872		0,189964	
0,320785		-0,171255		0,064016	
0,423507		-0,132265		0,017735	
0,235131		-0,059607		0,003725	
0,093411		-0,021851		0,001138	
0,030979		-0,007037		0,000000	
0,009913		-0,002217		0,000000	
0,002878		-0,000643		0,000000	
0,001012		-0,000225		0,000000	
0,000175		-0,000039		0,000000	
0,000155		-0,000034		0,000000	

O (³P)

1s	-20,66864	2s	-1,24436	2p	-0,63191
-0,000452		0,001268		0,003364	
0,001528		0,021384		0,127206	
-0,002911		0,356301		0,352779	
0,006302		0,570846		0,391616	
0,004583		0,220849		0,253349	
0,223964		-0,135843		0,098477	
0,440756		-0,160385		0,028420	
0,294318		-0,079000		0,006196	
0,124099		-0,030385		0,001927	
0,042872		-0,009935		0,000000	
0,013735		-0,003172		0,000000	
0,004056		-0,000916		0,000000	
0,001409		-0,000323		0,000000	
0,000249		-0,000056		0,000000	
0,000217		-0,000049		0,000000	

O (¹D)

1s	-20,69315	2s	-1,25651	2p	-0,60070
	-0,000453		0,001298		0,004997
	0,001531		0,020976		0,136903
	-0,002909		0,353244		0,353041
	0,006294		0,572810		0,386309
	0,004508		0,222744		0,251729
	0,223939		-0,136311		0,098268
	0,440804		-0,160819		0,028328
	0,294331		-0,079205		0,006172
	0,124104		-0,030457		0,001918
	0,042873		-0,009960		0,000000
	0,013736		-0,003179		0,000000
	0,004056		-0,000919		0,000000
	0,001410		-0,000324		0,000000
	0,000249		-0,000056		0,000000
	0,000217		-0,000050		0,000000

O (¹S)

1s	-20,73019	2s	-1,27515	2p	-0,55551
	-0,000453		0,001353		0,008268
	0,001536		0,020414		0,151625
	-0,002908		0,348527		0,352350
	0,006282		0,575827		0,378672
	0,004397		0,225598		0,249360
	0,223903		-0,137023		0,097941
	0,440875		-0,161473		0,028189
	0,294350		-0,079514		0,006135
	0,124112		-0,030564		0,001906
	0,042876		-0,009997		0,000000
	0,013737		-0,003190		0,000000
	0,004056		-0,000922		0,000000
	0,001410		-0,000325		0,000000
	0,000249		-0,000056		0,000000
	0,000217		-0,000050		0,000000

F (²P)

1s	-26,38285	2s	-1,57263	2p	-0,73001
	-0,000251		0,002170		0,000422
	0,000859		0,000172		0,081876
	-0,001685		0,236215		0,299985
	0,004227		0,569635		0,395053
	-0,001497		0,351362		0,302298
	0,139833		-0,072109		0,136819
	0,423688		-0,179785		0,042145
	0,348622		-0,100346		0,009402
	0,157670		-0,040246		0,003005
	0,056741		-0,013499		0,000000
	0,018291		-0,004331		0,000000
	0,005475		-0,001261		0,000000
	0,001889		-0,000443		0,000000
	0,000338		-0,000077		0,000000
	0,000292		-0,000068		0,000000

Ne (¹S)

1s	-32,77276	2s	-1,93060	2p	-0,85038
	0,000018		0,001520		-0,000213
	-0,000047		-0,003803		0,049013
	0,000136		0,144992		0,248797
	0,000823		0,524804		0,385317
	0,001114		0,451484		0,338970
	0,077746		0,010908		0,176419
	0,381664		-0,185703		0,059238
	0,392900		-0,122142		0,013485
	0,193596		-0,051116		0,004447
	0,072329		-0,017671		0,000000
	0,023652		-0,005683		0,000000
	0,007126		-0,001674		0,000000
	0,002462		-0,000583		0,000000
	0,000441		-0,000103		0,000000
	0,000381		-0,000090		0,000000

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. a) HARTREE, D.R.: Proc. Cambridge Phyl. Soc. 24 (1928) 89; b) FOCK, V.: Z. Physik 61 (1930) 126; c) SLATER, J.C.: Phys. Rev. 35 (1930) 210.
- [2]. ROOHTAAN, C.C.J.: Rev. Mod. Phys. 23 (1951) 69.
- [3]. a) ROOHTAAN, C.C.J.: J. Chem. Phys. 19 (1951) 116; b) RUEDEBERG, K.: J. Chem. Phys. 19 (1951) 130.
- [4]. BOYS, S.F.: Proc. Roy. Soc. (London) A200 (1950) 542.
- [5]. Ver definição em LÖWDIN, P.O.: Adv. Chem. Phys. 2 (1959) 207.
- [6]. BAUSCHLICHER, C.: Palestra proferida durante o "Sani-bel Symposia", Universidade da Flórida (1986).
- [7]. CLEMENTI, E. e ROETTI, C.: At. Data Nucl. Data Tables 14 (1974) 183.
- [8]. HILL, D.L. e WHEELER, J.A.: Phys. Rev. 89 (1953) 1102.
- [9]. GRIFFIN, J.J. e WHEELER, J.A.: Phys. Rev. 108 (1957) 311.
- [10]. GRIFFIN, J.J.: Phys. Rev. 108 (1957) 328.
- [11]. PEIERLS, R.E. e YOCCOZ, J.: Proc. Phys. Soc. A70 (1957) 381.

- [12]. TAKACSY, N.B. de: Phys. Rev. C5 (1972) 1883.
- [13]. MIHAILOVICH, M.V. e ROSINA, M. (ed.): Seminar on the
Generator Coordinate Method for Nuclear Bound States
and Reactions, Ljubljana, Fisika 5 (1973) suplemento.
- [14]. BOUTEN, M. e Van LEUVEN, P. (ed.): Proc. 2nd. International Seminar on the Generator Coordinate Method
for Nuclear Bound States and Reactions (Mol, 1975)
Bruxelas.
- [15]. GIRAUD, B., LE TOURNEUX, J. e OSNES, E.: Annals of
Physics 89 (1975) 359.
- [16]. WONG, C.W.: Phys. Rep. 15 (1975) 283.
- [17]. WONG, C.W.: Nucl. Phys. A147 (1970) 545.
- [18]. WINKLER, P. e PORTER, R.N.: J. Chem. Phys. 61 (1974)
2038.
- [19]. TAKKAR, A.J. e SMITH, Jr. V.H.: Phys. Rev. A15 (1977)
1,16.
- [20]. LASKOWSKI, B., DIAMOND, J., WALEH, A. e HUDSON, B.: J.
Chem. Phys. 69 (1978) 6222.
- [21]. a) LATHOUWERS, L.: Phys. Rev. A18 (1978) 2150; b)
LATHOUWERS, L. e Van LEUVEN, P.: Chem. Phys. Lett.
52 (1977) 439; c) ibid: Adv. Chem. Phys. 49 (1982)
115.

- [22]. TOSTES, J.G.R. e TOLEDO PIZA, A.F.R. de: Phys. Rev. A28 (1983) 538.
- [23]. DEUMENS, E., LATHOUWERS, L., Van LEUVEN, P. e ÖHRN, Y.: Int. J. Quantum Chem. Symp. 18 (1984) 339.
- [24]. CHATTOPADHYAY, P., DREIZLER, R.M. e TRSIC, M.: J. Phys. B14 (1981) 3849.
- [25]. MEHRINGER, W.: Z. Physik 231 (1970) 357.
- [26]. LASKOWSKI, B., Van LEUVEN, P. e CALAIS, J.L.: Physica A80 (1975) 561.
- [27]. BRINK, D.M. e WEIGUNY, A.: Phys. Lett. A80 (1968) 497.
- [28]. JOHANSSON, B. e PROVIDÊNCIA, J. da: Physica B94 (1978) 152.
- [29]. KAUDER, L.R., RAY, A.K. e TRICKEY, S.B.: Int. J. Quantum Chem. 23 (1983) 1355.
- [30]. LATHOUWERS, L. e Van LEUVEN, P. (ed.): Proc. International Seminar on the Generator Coordinate Method in Molecular Physics (Mol., 1980) Bruxelas.
- [31]. LATHOUWERS, L.: Ann. Phys. 102 (1975) 347.
- [32]. TOLEDO PIZA, A.F.R. de, PASSOS, E.J.V. de, GALETTI, D. e WATANABE, M.C.: Phys. Rev. C15 (1977) 1477.

- [33]. JUSTIN, D., MIHAILOVIC, M.V. e ROSINA, M.: Phys. Lett. B29 (1969) 458.
- [34]. CHATTOPADHYAY, P., DREIZLER, R.M., TRSIC, M. e FINK, M.: Z. Physik A285 (1978) 7.
- [35]. a) LÖWDIN, P.O.: Adv. in Phys. 5 (1956) 1; b) LATHOUWERS, L.: Int. J. Quantum Chem. 10 (1976) 413.
- [36] GALETTI, D. e TOLEDO PIZA, A.F.R. de: Phys. Rev. C17 (1978) 774.
- [37]. CAURIER, E.: referência 14, pg. 200.
- [38]. CHEN, H.T. e TOLEDO PIZA, A.F.R. de: Am. J. Phys. 47 (1979) 1063.
- [39]. BROECKHOVE, J. e DEUMENS, E.: Z. Physik A292 (1979) 243.
- [40]. ARICKX, F., BROECKHOVE, J., DEUMENS, E. e Van LEUVEN, P.: J. Comp. Phys. 39 (1981) 272.
- [41]. THOULESS, D.J.: The Quantum Mechanics of Many-Body Systems, p. 82, New York: Academic Press (1961).
- [42]. MOHALLEM, J.R.: Z. Physik D3 (1986) 339.
- [43]. Ver, por exemplo, HILDEBRAND, F.B.: Methods of Applied Mathematics, Capítulo 3, Englewood Cliffs: Prentice-Hall (1965).

- [44]. a) SOMORJAI, R.L.: Chem. Phys. Lett. 2 (1968) 399; b)
ibid.: Chem. Phys. Lett. 3 (1969) 395; c) BISHOP,
D.M. e SOMORJAI, R.L.: J. Math. Phys. 11 (1970) 1150.
- [45]. a) WHITTEN, J.L.: J. Chem. Phys. 39 (1963) 349; b)
HUZINAGA, S.: J. Chem. Phys. 42 (1965) 1293; c)
SAMBE, H.: J. Chem. Phys. 42 (1965) 1732; d) KLOPPER,
W. e KUTZELNIGG, W.: J. Mol. Struc. (THEOCHEM) 135
(1986) 339.
- [46]. MOHALLEM, J.R. e TRSIC, M.: Z. Physik A322 (1985) 535.
- [47]. HURLEY, A.C.: Int. J. Quantum Chem. Symp. (1967) 677.
- [48]. GRADSHTEYN, I.S. e RYZHIK, I.M.: Tables of Integrals,
Series and Products. New York: Academic Press(1965).
- [49]. TRSIC, M.: Comunicação pessoal.
- [50]. MOHALLEM, J.R.: a ser publicado.
- [51]. SCHWARTZ, M.E.: Chem. Phys. Lett. 1 (1967) 269.
- [52]. SCHWARTZ, M.E.: Proc. Phys. Soc. 90 (1967) 51.
- [53]. JOHNSON, J.W. e POSHUSTA, R.D.: Int. J. Quantum Chem.
7 (1973) 951.
- [54]. TEMPLE, G.: Proc. Roy. Soc. A119 (1928) 276.
- [55]. CALDOW, G.L. e COULSON, C.A.: Proc. Camb. Phil. Soc.

57 (1961) 341.

[56]. DELVES, L.M.: J. Phys. A5 (1972) 1123.

[57]. AUSTIN, E.J.: Mol. Phys. 42 (1981) 1391.

[58]. a) KILLINGBECK, J.: J. Phys. A10 (1977) L99, b)

KILLINGBECK, J. e GALICIA, S.: J. Phys. A13 (1980)
3419.

[59]. MACÍAS, A. e RIERA, A.: J. Phys. B11 (1978) 3827.

[60]. MOHALLEM, J.R., DREIZLER, R.M. e TRSIC, M.: Int. J.
Quantum Chem. Symp. 20 (1986), 45.

[61]. a) ROTHHAAN, C.C.J.: Rev. Mod. Phys. 32 (1960) 179; b)

HUZINAGA, S.: Phys. Rev. 122 (1961) 131; c)

ROTHHAAN, C.C.J. e BAGUS, P.: Methods in Computational Physics, Vol. 2, New York: Academic Press (1963).

[62]. Ver, por exemplo, PILAR, F.L.: Elementary Quantum

Chemistry, páginas 187 e 342, New York: Mc Graw-Hill
(1968).

[63]. SZALEWICZ, K. e MONKHORST, H.: J. Chem. Phys. 75 (1981)
5785.

[64]. a) RAFFENETTI, R.C.: J. Chem. Phys. 59 (1973) 5936;

b) DAVIS, C.L., JENSEN, H.J.A. e MONKHORST, H.: J.
Chem. Phys. 80 (1984) 840.

[65]. McDOWELL, K.: J. Chem. Phys. 68 (1968) 4151.

[66]. a) SILVER, D.M., WILSON, S. e NIEUWPOORT, W.C.: Int. J. Quantum Chem. 14 (1978) 635; b) SILVER, D.M. e NIEUWPOORT, W.C.: Chem. Phys. Lett. 57 (1978) 421; c) WILSON, S. e SILVER, D.M.: Chem. Phys. Lett. 63 (1979) 367.

[67]. PAVANI, R., LIE, G.C. e CLEMENTI, E.: Atomic Self-Consistent-Field Program, Tech. Rep. RJ 518 IBM Research (1968).

[68]. MOHALLEM, J.R. e TRSIC, M.: J. Chem. Phys., no prelo.

[69]. Ver, por exemplo, STEINER, E.: The Determination and Interpretation of Molecular Wave Functions, pag. 91, Cambridge: Cambridge University Press (1976).